

# 公告本

申請日期	87.09.23
案 號	87115826
類 別	G03F7/004

年 月 日 修正  
A4 2004.11.26 補充

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正頁(90年11月)

## 發 明 專 利 說 明 書 486606

一、發明名稱	中 文	製造形成薄膜的酚醛清漆樹脂之方法及使用其製造陽性光阻組合物或半導體裝置之方法
	英 文	METHOD FOR PRODUCING FILM FORMING NOVOLAK RESIN AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION OR SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME
二、發明人	姓 名	1.M. 戴利 雷門 2.史坦利 F. 威那 3.米榭 M. 庫克 4.道格拉斯 S. 邁肯席 5.桑尼 S. 狄西特 均美國
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1.美國紐澤西州弗萊明頓市康可脊路62號 2.美國紐澤西州史考布蘭市法蘭西斯路3號 3.美國紐澤西州薩莫維爾市第5H公寓伊弗斯路776號 4.美國賓州伊斯頓市丹伯瑞道4003號 5.美國紐澤西州弗萊明頓市庫柏潘寧路50號
	姓 名 (名稱)	瑞士商克來里恩國際公司
三、申請人	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士慕坦茲市路陶斯街61號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1.詹 迪黑摩 2.赫伯特 霍爾曼

裂 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

美國 1997年9月29日 08/939,451 有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明背景

本發明係關於一種方法，用於製造形成薄膜之分餚酚醛清漆樹脂共聚物，此樹脂在光敏感的組合物表現出快的光導速度是有用的光阻劑，以及關於使用此酚醛清漆樹脂於光敏感性的正性作用光阻劑中之方法。而且本發明係關於一種方法，以這些光敏感組合物塗佈基材，以及一種將這些光敏感混合物在此基材上塗佈、映像、顯像的方法。

光阻組合物用微石版印刷的方法來製造小型化的電子元件，如電腦晶片和積體電路的製造。一般，在這些方法中，首先將光阻組合物薄膜塗覆在基材物質上，如用來製造積體電路的矽晶圓片上。再將此塗覆的基材烘烤蒸去所有光阻組合物中的溶劑，並將塗膜固定在基材上。再將基材烘烤的塗覆表面以鏡像的方法曝光。

此輻射曝曬在塗覆表面的曝曬區域會引起化學轉化。可見光、紫外線(UV)、電子束和 X-光的輻射能為普遍用於微石版印刷方法中的輻射種類。在此種鏡像方法的曝光後，將塗覆的基材以顯影溶液處理，而將基材塗覆表面曝露輻射或是未曝露區域溶化並去除。

酚醛清漆樹脂經常用為液態光阻組合物中的聚合黏著劑。這些樹脂典型的製造方法為，在酸催化劑存在下，如草酸、順丁烯二酸、或順丁烯二酸酐，藉著將甲醛和一種或多種的多取代基酚之間進行縮合反應。

在製造先進的半導體設計時，提供形成薄膜的酚醛清漆樹脂具有優越的品質，即較快的光導速度和抗熱性，以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

其他保護塗膜的功能性質變得越來越重要。

光阻組合物有兩類，陰性作用和陽性作用。當陰性作用的光阻組合物以映像方式暴露於輻射時，光阻劑成分的區域變得較不溶於顯像液(如實例發生交聯反應)，而相對地光阻劑塗膜未暴露的區域較溶於此種溶液。以一種顯像劑處理暴露的陰性作用光阻劑，能去除光阻劑塗膜的未暴露區域，且使塗膜產生陰性的映像，藉此暴露在基材表面下所需的區域，即為光阻組合物沈積之處。

另一方面，當陽性作用光阻組合物以映像的方式暴露於輻射時，使暴露於輻射的區域變得更溶於顯像溶液(如實例發生重排反應)，而相對地未暴露的區域較不溶於顯像溶液。因此，以一種顯像劑處理暴露的陽性作用光阻劑，能去除光阻劑塗膜的暴露區域，且使光阻劑塗膜產生陽性的映像。再而基材表面下所需要的區域即為光阻組合物未覆蓋之區域。

在此類顯影作業後，部分未保護的基材可以用一種基材蝕刻劑溶液或電漿氣體及其相似物處理。此蝕刻劑溶液或電漿氣體會蝕刻基材的部分，其光阻劑塗膜在顯影時被除去。基材區域中保留光阻劑塗膜的地方仍有保護，因此在基材上產生蝕刻的圖樣與以光罩曝光於輻射之映像相同。稍後可將剩下光阻劑塗膜的地方剝去，留下乾淨蝕刻後的基材表面。在某些實例中需要將剩餘的光阻劑層以熱處理，在顯影的步驟後且在蝕刻的步驟前，以增加其對下層基材的接著性及其對蝕刻溶液的抵抗性。在此步驟中抗熱是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

### 五、發明說明 ( 3 )

很重要的，因為任何塗膜的軟化會引起在塗覆保護的晶片上之映像區域有不想要的變形。

陽性作用的光阻劑組合物目前較陰性作用的光阻劑組合物受歡迎，因為前者一般具有較佳解析力和圖像轉換特性。光阻劑解析度定義為，光阻組合物能夠以高度映像銳利度在曝光和顯影後，由光罩轉換至基材上的最小部份。今天許多製造上的應用，光阻劑的解析度需要到一微米以下的等級。此外，顯影的光阻劑壁側與基材接近垂直總是較理想的。此種分界，在光阻劑塗膜經光罩轉換為精確的圖樣之顯像與未顯影的區域，會映像在基材上。

#### 先前技藝說明

近年來在酚醛清漆樹脂的合成和分餾上有明顯的進步。已有報告，在激烈的條件下酚醛清漆樹脂的結構可能會改變，特別是在高濃度的酸催化劑和高溫下，拉曼(Rahman)等在 1994 年的 SPIE(國際光學工程學會)會議中已提出"酚醛清漆樹脂的重排"；卡哈定(Khadim)等亦在 1993 的 SPIE 會議中提出"酚醛清漆以碳-13 NMR 光譜所得的性質和取代程度"。典型的酚醛清漆反應中，在反應槽中裝入酚化合物、酸催化劑如草酸、馬來酸、對甲苯磺酸或任何礦物性的酸，並加熱至約 95 至 100 °C。將甲醛慢慢加入，然後將混合物加熱回流約 6 小時。在縮合反應的終了時段，將反應槽改為蒸餾，並將溫升至約 200 °C。在此點時慢慢抽真空，溫度再上升至約 220 °C，且將壓力降至約 20 毫米汞柱以下。在揮發物蒸發光後，解除真空收集融化的酚醛清

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 4 )

漆樹脂任其冷卻。在此樹脂合成的順序中，在各種溫度取樣並以 GPC(膠體滲透層析)檢查。會發現聚合物的重量平均分子量降低，特別為溫度範圍在約 160-190°C 之間(拉曼等在 1994 年的 Ellenville 會議中提出"路易士鹼在酚醛清漆樹脂分子量上的效應")。此種分子量降低的現象(部份去聚合化)除非在酚化合物極純時否則見不到。如果酚化合物含有微量的路易士鹼如氮鹼，則觀察不到分子量降低的現象。在美國專利第 5,476,750 號中，歸類為相同委託人的應用主題，且併於此供參考，其中揭示一種控制分子量的改善方法(避免實質上的去聚合化作用)，其藉著在縮合反應前或後調整酚化合物中路易士鹼的量而達成。其中揭示在此酚化合物純化過程中使用離子交換樹脂、蒸餾、和/或溶劑萃取的方法，以除去金屬離子，亦除去少量存在的鹼。由於缺乏此鹼會使酚醛清漆樹脂在製造過程中部分去聚合化。樹脂由於分解的關係使做為光阻組合物的物質不安定而變質。此問題可在酚醛清漆樹脂製造過程的縮合步驟前或後，藉著調整路易士鹼的量而實質上避免掉。

在 1994 年 12 月 30 日歸檔的共同申請專利的美國專利申請案第 366,634 號(世界公開專利第 96/21211 號，1996 年 7 月 11 日出版)，歸類為同受託人的應用主題，且併於此供參考，其中揭示一種單離酚醛清漆的方法，其為在溫度低於約 140°C 時，使用表面強迫蒸氣蒸餾，以避免高溫時樹脂分子量崩裂。(拉曼等在 1996 年的 SPIE 會議中提出"低溫時單離酚醛清漆樹脂")。已知形成酚醛清漆樹脂的膜，可

## 五、發明說明 ( 5 )

藉著將酚的單體與甲醛混合物縮合反應製得。此種酚醛清漆樹脂的合成方法揭示於美國專利第 5,346,799 號中，併於此供參考。

發明摘述

本發明酚醛清漆樹脂合成的方法提供酚醛清漆樹脂的分餾是藉著樹脂的加入而形成，此樹脂是由多羥取代的苯與醛或酮縮合製得，取代酚和甲醛的縮合反應時在酸的條件下(典型為酚/甲醛反應條件形成酚醛清漆樹脂)。一種含多羥的苯，如連苯三酚、苯間二酚、2-甲基苯間二酚、5-甲基苯間二酚或 2,5-二甲基苯間二酚在酸的條件下先與酮縮合，如丙酮或甲乙酮，或與醛縮合，如甲醛或乙醛。所得的酚醛清漆樹脂共聚物再分餾除去低分子量的物質和單體，從稀釋的極性有機溶劑之溶液與去離子水(DI)做選擇性的沈澱。將形成的樹脂共聚物單離出固體，如已高溫蒸餾的方法。再將此單離的固體樹脂共聚物溶於水溶性有機極性溶劑，如丙酮、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、四氫呋喃(THF)、乙二醇或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基醇，如乙醇、丙醇或較佳為甲醇。然後在加入去離子(DI)水，較佳為以水溶性有機極性溶劑：去離子水為約 1：10 至約 10：1；藉此沈澱酚醛清漆樹脂共聚物。再由沈澱物中分離出剩餘的溶液，如以吸取或虹吸的方法吸出剩餘的溶液，其中含有低分子量的酚醛清漆樹脂，和無用的單體及寡聚體。在酚醛清漆樹脂共聚物沈澱中加入水溶性有機極性溶劑，以溶解固態的共聚物，然後加入去離子水，較佳為以水溶性有機

## 五、發明說明(6)

極性溶劑對去離子水的比例為約 1 : 10 至約 10 : 1，以沈澱出共聚物，藉此更除去低分子量的酚醛清漆樹脂。將剩餘的低分子量樹脂、酚、和寡聚物及浮在上層液相中的單體等分離，例如用吸取或虹吸的方法將其自剩餘溶液中分離。再將高分子量的酚醛清漆樹脂共聚物沈澱溶解於光阻溶劑中，然後將任何剩下的水和有機極性溶劑除去，例如在低溫真空下蒸餾。

光阻溶劑可含有丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)、3-甲氧基-3-甲基丁醇(MMB)、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚醋酸酯、乙二醇單甲基醚醋酸酯、2-庚酮、甲乙酮或單氧基單羧酸酯，如氧基醋酸甲酯、氧基醋酸乙酯、氧基醋酸丁酯、甲氧基醋酸甲酯、甲氧基醋酸乙酯、甲氧基醋酸丁酯、乙氧基醋酸甲酯、乙氧基醋酸乙酯、乙氧基乙基丙酸酯、3-氧基丙酸甲酯、3-氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-羥基丙酸乙酯(乳酸乙酯-"EL")、3-羥基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸丙酯和2-庚酮或這些溶劑的一種或多種混合物。

在本發明的方法中得到一種形成薄膜之分餾的酚醛清漆樹脂共聚物，其在感光性的光阻組合物中表現出快的光導速度。本發明提供一種製造此分餾之形成薄膜的酚醛清漆樹脂共聚物，其方法包括：

a) 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰



## 五、發明說明(7)

酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯與酮或醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；

- b) 除去未反應的醛或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來，例如將未反應的單體蒸餾出；
- c) 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種約 15 至約 40 重量百分率的共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後加入去離子水，以水溶性有機性溶劑：去離子水為約 1：10 至約 10：1 的比例，較佳為約 2：8 至約 8：2，更佳為約 3：7 至約 7：3，而最佳為約 4：6 至約 6：4，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱並得到剩餘未反應的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；
- d) 將 c) 中剩餘的溶液除去，例如將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法；
- e) 在 c) 中將水溶性有機極性溶劑加入沈澱的酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到約 15 至約 40 重量百分率之共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為約 1：10 至約 10：1 的比例，較佳為約 2：8 至約 8：2，更佳為約 3：7 至約 7：3，而最佳為約 4：6 至約 6：4，藉此再一次將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱，然後將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 8 )

沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法將剩餘的溶液除去；

- f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的去離子水和水溶性有機極性溶劑，如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液。

本發明更提供一種製造陽性作用的光阻組合物，其具有優越的石版印刷性能。主要的方法包括：

- a) 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯/酮或醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；
- b) 除去未反應的醛或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來，例如將未反應的單體蒸餾出；
- c) 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種約 15 至約 40 重量百分率的共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後加入去離子 (DI) 水，以水溶性有機極性溶劑、去離子水為 1 : 10 至 10 : 1 的比例，較佳為 2 : 8 至 8 : 2，更佳為 3 : 7 至 7 : 3，而最佳為 4 : 6 至 6 : 4，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱並得到剩餘的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 9 )

- d) 將 c) 中剩餘的溶液除去，例如將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法；
- e) 將水溶性有機極性溶劑加入 c) 中的沈澱酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到約 15 至約 40 重量百分率之共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為約 1：10 至約 10：1 的比例，較佳為約 2：8 至約 8：2，更佳為約 3：7 至約 7：3，而最佳為約 4：6 至約 6：4，藉此再一次將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱，然後將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法將剩餘的溶液除去；
- f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的去離子水和水溶性有機極性溶劑，如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液；
- g) 預備一種混合物：1) 一種感光性成份，其量足以將光阻組合物光敏感化；2) 由 f) 所得之形成薄膜的分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液；和 3) 另外的光阻溶劑，而藉此形成光阻組合物。

本發明更供一種製造半導體裝置的方法，其藉由以陽性作用的光阻組合物塗佈在適當的底材上，然後在底材上產生光映像。主要的方法包括：

- a) 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯/酮或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

不

## 五、發明說明 ( 10 )

醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；

- b) 除去未反應的醛和/或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來，例如用蒸餾的方法；
- c) 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種約 15 至約 40 重量百分率的共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後將去離子 (DI) 水加入酚醛清漆樹脂共聚物溶液中，以水溶性有機極性溶劑、去離子水為約 1 : 10 至約 10 : 1 的比例，較佳為約 2 : 8 至約 8 : 2，更佳為約 3 : 7 至約 7 : 3，而最佳為約 4 : 6 至約 6 : 4，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱而得到剩餘未反應的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；
- d) 將 c) 中剩餘的溶液除去，例如將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法；
- e) 將水溶性有機極性溶劑加入 c) 中的沈澱酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到約 15 至約 40 重量百分率之共聚物溶液，較佳為約 20 至約 30 重量百分率；然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為約 1 : 10 至約 10 : 1 的比例，較佳為約 2 : 8 至約 8 : 2，更佳為約 3 : 7 至約 7 : 3，而最佳為約 4 : 6 至約 6 : 4，藉此再一次將酚醛清漆樹脂聚合的縮合產物沈澱，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

- 然後將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法將剩餘的溶液除去；
- f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的水和水溶性有機極性溶劑，如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液；
- g) 預備一種混合物：1) 一種感光性成份，其量足以將光阻組合物光敏化；2) 由 f) 所得之形成薄膜的分餾酚醛清漆樹脂溶液；和 3) 另外的光阻溶劑，並藉此形成光阻組合物；
- h) 以 g) 之光阻組合物塗佈一種適當的底材；
- i) 將 h) 之塗覆的基材熱處理，直到實質上除去所有的光阻溶劑；以映像的方式將光阻組合物曝曬，然後以適當的顯影劑，例如用水性鹼的顯影劑將此組合物映像曝曬區域除去。亦可選擇性地在去除步驟前或後立即將基材進行烘烤。

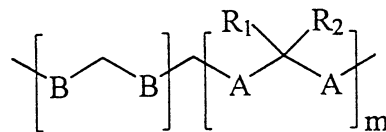
較佳具體實例說明

酚醛清漆樹脂已經普遍地用在光阻劑製造的技藝上，如例證，Knop A. 和 Scheib W. 所著 1979 年紐約州 Springer Verlag "酚醛樹脂的化學和應用" 中之第四章。類似地鄰奎寧酮二偶氮化物亦為熟於此藝者所熟知，如 1965 年紐約州 John Wiley & Sons 出版 Kosar, J. 所著之 "感光系統" 中第 7.4 章。技藝中已知光阻劑的特性可以藉著控制分子量的分佈而改善。低聚合分散性會得到較佳的結果，而這可以藉著

## 五、發明說明 ( 12 )

將酚醛清漆樹脂分餾去除低分子量而達到(揭示於日本專利申請案第 60-97347, 60-189739 號, 和日本專利申請案第 60-45238 號)。美國專利第 5,340,686 號敘述了使用 2 至 30 重量%的酚醛清漆樹脂之低分子量化合物, 其具有碳原子總數為 12 至 50 和每莫耳 2 至 8 個酚系羥基, 而能達到較佳的解析度和安全曝光時限。低分子量的羥基化合物用於加速溶解速率。然而卻發現添加此一低分子量的羥基化合物會增加未曝曬區域薄膜的傷害, 亦會使光阻劑的熱性質惡化, 產生渣滓和降低焦距的深度。沒有這些低分子量化合物光導速度會非常快, 而使光阻劑無用。

本發明發現使用特別低分子量的樹脂如丙酮/連苯三酚共聚物或丙酮/2-甲基間苯二酚共聚物做為成份, 與甲酚一起製造酚醛清漆樹脂嵌段共聚物(如下所示), 和先前技藝中所教導的相反, 所產生的光阻劑具有優越的解析性和深的焦距, 及更快的光導速度與更高的熱性質。此種共聚物具有下列結構:



其中:

A = 連苯三酚、間二酚、2-甲基間二酚、5-甲基間二酚、  
2,5-二甲基間二酚

R<sub>1</sub> = H

## 五、發明說明 ( 13 )

$R_2 = H, C_1-C_3$  烷基

B = 酚醛清漆樹脂，由甲醛和甲酚如間甲酚、對甲酚、鄰甲酚、2,4-、2,5-、2,3-或 2,6-、3,5-、3,4-二甲基酚、2,3,5-、3,4,5-三甲基酚與一種或多種多羥基苯如間二酚、2-甲基間二酚、5-甲基間二酚、2,5-二甲基間二酚或連苯三酚縮合反應製得。

"m"的部份，其為多羥基苯/酮或醛的縮合物，包含約 1 至約 50 重量百分率的酚醛清漆樹脂嵌段共聚物，較佳為約 2 至約 30 百分率，更佳為約 2 至約 20 百分率，而最佳為約 2 至約 10 百分率。

本發明光阻組合物的選用成份包括著色劑、染料、抗條痕劑、平坦劑、可塑劑、接著促進劑、加速劑、溶劑和可以加入酚醛清漆樹脂的溶液中的這類界面活性劑如非離子界面活性劑，另外在光阻組合物塗覆在基材上前還有感光劑和溶劑。可與本發明光阻組合物一起使用的染料添加劑之實例包括甲基紫 2B (C.I. No. 42535)、水晶紫(C.I. No. 42555)、孔雀石綠(C.I. No. 42000)、維多利亞藍 B (C.I. No. 44045)和淡灰紅(C.I.No. 50040)添加量為一比十，以酚醛清漆和感光劑組合的重量計。染料添加劑藉著抑制從基材上散射回來的光，有助於提供解析度的提昇。

抗條痕劑，以酚醛清漆感光劑組合的重量計可以使用高至約五個百分率。可用的可塑劑包括如實例磷酸三-( $\beta$ -氯乙基)酯、硬脂酸、二苧酮、聚丙烯、乙縮醛樹脂、苯氧基樹脂、如醇酸樹脂、以酚醛清漆和感光劑的組合重量計約

## 五、發明說明 ( 14 )

一至十個百分率。可塑劑添加物增進物質的塗佈性質，及使應用的薄膜在基材上更為光滑且厚度均勻。

可使用的接著促進劑實例包括， $\beta$ -(3,4-環氧基-環己基)-乙基三甲氧基矽烷、對甲基-二矽烷-甲基甲基丙烯酸酯、乙烯基三氯矽烷、和  $\gamma$ -胺基-丙基三乙氧基矽烷，以酚醛清漆和感光劑的組合重量計可高至約四個百分率。顯影加速劑可包括如實例苦味酸、尼古丁酸或硝基肉桂酸，以酚醛清漆和感光劑的組合重量計可高至 20 重量百分率。這些加速劑使光阻劑塗膜的溶解度在曝光及未曝光的區域都增加，因而當顯影的速度為重要考量時則使用它們，即使可能犧牲某些比度，即當光阻劑塗膜的曝光區域會因顯影劑溶解更快時，加速劑亦會使光阻劑塗膜在未曝光區域損失更多。

溶劑亦可存在整體的組合物中，其量可高至組合物中固體重量比的 95%。當然在光阻劑溶液塗佈在基材上後，實際上要將溶劑除去並接著乾燥。可使用的非離子界面活性劑包括如實例，壬基苯氧基聚(乙氧基)乙醇、辛基苯氧基乙醇，以酚醛清漆和感光劑的組合重量計可高至約 10% 重量百分率。

製備好的光阻劑溶液，可用任何在光阻劑技藝中的傳統方法塗在基材上，包括浸漬、噴塗、迴轉和旋轉塗覆。當旋轉塗覆時如實例，阻劑溶液可調整其對固含量的百分比，使其提供所需塗膜的厚度，利用旋轉型式的設備並調整所需的時間為旋轉方法所用。適當的基材包括矽、鋁、聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明 ( 15 )

合的樹脂、二氧化矽、可吸取的二氧化矽、氮化矽、鈮、銅、聚合矽、陶瓷、鋁/銅混合物、砷化鎵和其他如 III/V 族的化合物。

由所述步驟製造的光阻劑塗膜特別適於用在熱增型塗佈的矽/二氧化矽晶圓上，例如用於製造微處理器和最小化的積體電路元件。亦可使用一種鋁/氧化鋁的晶圓片。基材亦可含有各種聚合的樹脂，特別為透明的聚合物如聚酯。基材可含有適當組合物的接著促進層，如一種含有六烷基二矽胺烷者，較佳為六甲基二矽胺烷(HMDS)。

然後將光阻劑組合物溶液塗覆在基材上，再將基材在約 70 °C 至約 110 °C 的溫度下，在熱盤上處理約 30 秒至約 180 秒，或在對流的烘箱中約 15 至約 90 分鐘。選擇此溫度處理是為降低光阻劑中殘留溶劑的濃度，而不引起感光劑實質上的熱降解。一般，要使溶劑的濃度最少，而進行此第一次溫度處理直到實質上所有的溶劑都蒸發，而得到留在基材上的光阻劑組合物之塗膜，厚度上為一微米。較佳的具體實例中溫度為約 85 °C 至約 95 °C。此處理一直進行到溶劑去除的變化速率相當微小。溫度和時間的選擇視使用者所需的光阻劑性質，及使用的設備和商業上所需的塗覆時間而定。塗膜後的基材可曝光於化學輻射，如實例紫外線，波長為約 300 毫微米至約 450 毫微米、X-射線、電子束、離子束或雷射，任何所需的光譜，藉著使用適當的光罩、負電片板、鏤花型板、模板等來製造。

再將光阻劑選擇性地使其在顯影前或後到一個後曝光的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 16 )

第二次烘乾或熱處理。此加熱溫度範圍可從約 90 °C 至約 120 °C，更佳為約 100 °C 至約 110 °C。在熱盤上加熱可進行約 30 秒至約 2 分鐘，更佳為約 60 秒至約 90 秒，或在對流的烘箱中可進行約 30 分鐘至約 45 分鐘。

將曝光塗覆光阻劑的基材顯影，以浸泡在顯影鹼液中，或以噴射顯影的方法顯影，以除去以映像方式曝光的區域。較佳為攪拌此溶液，如實例以充氮氣攪拌。讓基材留在顯影劑中直到，或實質上所有的光阻劑塗膜由曝光的區域溶解。顯影劑可包括銨或鹼金屬氫氧化物的水溶液。一種較佳的氫氧化物為四甲基銨氫氧化物。在由顯影溶液中去除塗膜的晶圓片後，可進行後顯影的熱處理或烘乾，以增加塗膜的接著和對蝕刻溶液和其他物質的抗化學性。後顯影熱處理可以包括塗膜和基材在塗膜的軟化點下的烘箱烘烤。工業上的應用特別對於在矽/二氧化矽型式的基材上製造微型電路元件，顯影的基材可以用一種以氫氟酸為基礎緩衝的蝕刻溶液處理。本發明的光阻組合物可抵抗以酸為基礎的蝕刻溶液，並提供對基材上未曝光的光阻劑塗膜區域有效保護。

下列具體的實例提供製造方法和利用本發明組合物的詳細說明。然而這些實例並非要限制或限定本發明涵蓋的範圍，且不應該解釋為提供條件、參數或值，其應該專門使用以學習本發明。

### 實例 1

在 1 升的圓底燒瓶中置入攪拌轉子和溫度計與一個恆溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 17 )

觀察裝置，將 183.3 克電子級的丙酮與 200 克的連苯三酚 (1,2,3-三羥基苯) 混合。將混合物在室溫下攪拌 15 分鐘以溶解固態的連苯三酚。加入 4.4 克的濃氫氯酸於溶液中，然後將溶液溫和升溫至約 50 °C，在此點會輕微地放熱使溫度上升至約 77 °C。一旦溫度持穩，將恆溫觀察裝置設定於 90 °C 切斷，然後繼續加熱迴流 3 小時。在反應過程中溫度的範圍為 77 °C 至約 88 °C。反應混合物變得相當黏且有些大而不溶解的跡象。將 400 克另外的丙酮加入以完全溶解樹脂，而使溶液較不黏稠。將此溶液冷卻至 30 °C 以下，然後藉著將丙酮溶液浸在 10 °C 4000 毫升的去離子水中 2 小時使樹脂沈澱。將沈澱過濾並以去離子水清洗，然後將此溼餅在真空乾燥機中烘乾。

沈澱的重量平均分子量以膠體滲透層析 (GPC) 測量為 1442，而溶解速率而為 857.6 埃/秒。

實例 2

由 217.04 克的間甲酚、173.6 克的對甲酚、109.3 克的 2,3,5-三甲基酚、和實例 1 所得的丙酮/連苯三酚共聚物 5.06 克所組成的酚系化合物混合物，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和滴落用的漏斗之四頸燒瓶中。將 1.5 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95 °C。將 245.7 克的甲醛 (酚系化合物/甲醛之莫耳分率：1/0.685) 以超過一小時的時間一滴滴加入。讓反應在 95 °C 下連續進行 6 個小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下，然後在真空下以達到最後為 200 °C 的溫度而壓力為 30 毫米汞柱。將熔融

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 18 )

的酚醛清漆樹脂收集於盤中，得到 395.9 克的固態酚醛清漆樹脂，GPC-MW<sub>w</sub> 為 2193。

將 150 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 475 克的甲醇中，得到 24%(重量)的溶液。將 173.75 克的去離子水(此批次為 27.8 重量%)加入其中並攪拌超過十分鐘。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄。將白色沈澱物溶解於 237.5 克的甲醇中，然後將 86.88 克的去離子水加入並攪拌。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄，然後將白色沈澱物溶解於乳酸乙酯中。在 75 °C 20 毫米汞柱的壓力下以真空蒸餾除去殘留的甲醇和水。測量 GPC-MW<sub>w</sub> 和 PD(聚合分佈性)將所得的結果示於下表 1 中。

實例 3

由 217.00 克的間甲酚、174.00 克的對甲酚、109.00 克的 2,3,5-三甲基酚、和實例 1 所得的丙酮/連苯三酚共聚物 25.00 克所組成的酚系化合物混合物，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和滴落用的漏斗之四頸燒瓶中。將 1.6 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95 °C。將 255.7 克的甲醛(酚系化合物/甲醛之莫耳分率：1/0.69)以超過一小時的時間一滴滴加入。讓反應在 95 °C 下連續進行 3 個小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下，然後在真空下以達到最後為 200 °C 的溫度而壓力為 30 毫米汞柱。將熔融的酚醛清漆樹脂收集於盤中，GPC-MW<sub>w</sub> 為 2769。

將 150 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 475 克的甲醇中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

## 五、發明說明 ( 19 )

得到 24%(重量)的溶液。將 173.75 克的去離子水(此批次為 27.8 重量%)加入其中並攪拌超過十分鐘。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄。將白色沈澱物溶解於 237.5 克的甲醇中，然後將 86.88 克的去離子水加入並攪拌。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄，然後將白色沈澱物溶解於乳酸乙酯中。在 75°C 20 毫米汞柱的壓力下以真空蒸餾除去殘留的甲醇和水。測量 GPC-MW<sub>w</sub> 和 PD(聚合分佈性)將所得的結果示於下表 1 中。

## 實例 4

由 217.00 克的間甲酚、174.00 克的對甲酚、109.00 克的 2,3,5-三甲基酚、和實例 1 所得的丙酮/連苯三酚共聚物 12.45 克所組成的酚系化合物混合物，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和滴落用的漏斗之四頸燒瓶中。將 1.6 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95°C。將 255.7 克的甲醛(酚系化合物/甲醛之莫耳分率：1/0.69)以超過一小時的時間一滴滴加入。讓反應在 95°C 下連續進行 3 個小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下，然後在真空下以達到最後為 200°C 的溫度而壓力為 30 毫米汞柱。將熔融的酚醛清漆樹脂收集於盤中。

將 150 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 475 克的甲醇中，得到 24%(重量)的溶液。將 173.75 克的去離子水(此批次為 27.8 重量%)加入其中並攪拌超過十分鐘。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄。將

## 五、發明說明 ( 20 )

白色沈澱物溶解於 237.5 克的甲醇中，然後將 86.88 克的去離子水加入並攪拌。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄，然後將白色沈澱物溶解於乳酸乙酯中。在 75 °C 20 毫米汞柱的壓力下以真空蒸餾除去殘留的甲醇和水。測量 GPC-MW<sub>w</sub> 和 PD(聚合分佈性) 將所得的結果示於下表 1 中。

實例 5

重複實例 4 且將所得的樹脂分析分子量。結果示於下表 1 中。

實例 6

由 217.00 克的間甲酚、174.00 克的對甲酚、109.00 克的 2,3,5-三甲基酚、和實例 1 所得的丙酮/連苯三酚共聚物 25.00 克所組成的酚系化合物混合物，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和滴落用的漏斗之四頸燒瓶中。將 1.6 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95 °C。將 240.9 克的甲醛(酚系化合物/甲醛之莫耳分率：1/0.65)以超過一小時的時間一滴滴加入。讓反應在 95 °C 下連續進行 3 個小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下，然後在真空下以達到最後為 200 °C 的溫度而壓力為 30 毫米汞柱。將熔融的酚醛清漆樹脂收集於盤中。

將 150 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 475 克的甲醇中，得到 24%(重量)的溶液。將 173.75 克的去離子水(此批次為 27.8 重量%)加入其中並攪拌超過十分鐘。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄。將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明 ( 21 )

白色沈澱物溶解於 237.5 克的甲醇中，然後將 86.88 克的去離子水加入並攪拌。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄，然後將白色沈澱物溶解於乳酸乙酯中。在 75 °C 20 毫米汞柱的壓力下以真空蒸餾除去殘留的甲醇和水。測量 GPC-MW<sub>w</sub> 和 PD(聚合分佈性) 將所得的結果示於下表 1 中。

## 實例 7

由 217.00 克的間甲酚、174.00 克的對甲酚、109.00 克的 2,3,5-三甲基酚、和實例 1 所得的丙酮/連苯三酚共聚物 12.45 克所組成的酚系化合物混合物，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和滴落用的漏斗之四頸燒瓶中。將 1.6 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95 °C。將 261.2 克的甲醛(酚系化合物/甲醛之莫耳分率：1/0.705)以超過一小時的時間一滴滴加入。讓反應在 95 °C 下連續進行 3 個小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下，然後在真空下以達到最後為 200 °C 的溫度而壓力為 30 毫米汞柱。將熔融的酚醛清漆樹脂收集於盤中。

將 250 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 825 克的甲醇中，得到 24%(重量)的溶液。將 296 克的去離子水(此批次為 27.8 重量%)加入其中並攪拌超過十分鐘。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄。將白色沈澱物溶解於 410 克的甲醇中，然後將 148 克的去離子水加入並攪拌。停止攪拌而有白色沈澱物沈於燒瓶底部。將上面的液體層吸出並拋棄，然後將白色沈澱物溶解於乳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

## 五、發明說明 ( 22 )

乙酯中。在 75 °C 20 毫米汞柱的壓力下以真空蒸餾除去殘留的甲醇和水。測量 GPC-MW<sub>w</sub> 和 PD(聚合分佈性)將所得的結果示於下表 1 中。

表 1

實例編號	樹脂	GPC MW	PD	溶解速率
2	母體樹脂	2193	2.2	
2	分餾的樹脂	3331	1.9	110
3	母體樹脂	2769	2.9	
3	分餾的樹脂	4154	2.2	67.0
4	母體樹脂	3366	2.1	
4	分餾的樹脂	5401	2.1	126.0
5	母體樹脂	2516	3.6	
5	分餾的樹脂	3979	1.8	132.6
6	母體樹脂	2016	2.0	
6	分餾的樹脂	3150	2.4	174.0
7	母體樹脂	2918	2.4	
7	分餾的樹脂	4590	1.9	71.8

## 實例 8

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：  
 NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮苯醌磺醯氯化  
 物為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co. 供應) 4.04 克



## 五、發明說明 ( 23 )

NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	1.68 克
由實例 2 所得之酚醛清漆樹脂 (29.6%的乳酸乙酯溶液)	40.56 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341，一種無條痕狀的界面活性劑，由 Shinetsue Chem. Co.供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.6 克
乳酸乙酯	38.96 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了六甲基二矽胺烷(HMDS)的矽晶圓片上，至 0.974 微米的膜厚，在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON®解析度十字線，將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110 °C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%)顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP)，此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF)，示於下表 2 中。

實例 9

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：

NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	4.04 克
---	--------

## 五、發明說明 ( 24 )

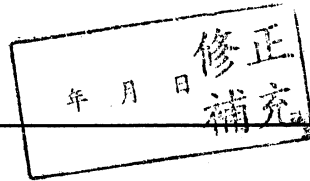
NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	1.68 克
由實例 3 所得之酚醛清漆樹脂 (30.3%的乳酸乙酯溶液)	46.69 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341，一種無條痕狀的界面活性劑，由 Shinetsue Chem. Co.供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.40 克
乳酸乙酯	33.10 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了 HMDS 的矽晶圓片上，至 0.974 微米的膜厚，在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON® 解析度十字線，將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110°C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%) 顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP)，此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF)，示於下表 2 中。

實例 10

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：

NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	4.04 克
---	--------



## 五、發明說明 ( 25 )

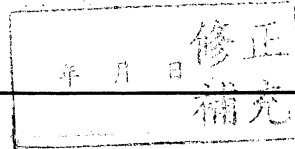
NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	1.68 克
由實例 4 所得之酚醛清漆樹脂 (30.3%的乳酸乙酯溶液)	45.69 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341，一種無條痕狀的界面活性劑，由 Shinetsue Chem. Co.供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.60 克
乳酸乙酯	33.84 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了 HMDS 的矽晶圓片上，至 0.974 微米的膜厚，在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON® 解析度十字線，將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110°C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%) 顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP)，此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF)，示於下表 2 中。

實例 11

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：

NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	4.04 克
---	--------



## 五、發明說明 ( 26 )

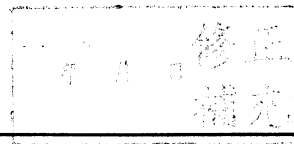
NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	1.68 克
由實例 5 所得之酚醛清漆樹脂 (30.3%的乳酸乙酯溶液)	46.69 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341，一種無條痕狀的界面活性劑，由 Shinetsue Chem. Co. 供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.60 克
乳酸乙酯	33.84 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了 HMDS 的矽晶圓片上，至 0.974 微米的膜厚，在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON® 解析度十字線，將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110°C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%) 顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP)，此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF)，示於下表 2 中。

實例 12

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：

NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	4.04 克
--	--------



## 五、發明說明 ( 27 )

NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	1.68 克
由實例 6 所得之酚醛清漆樹脂 (29.7%的乳酸乙酯溶液)	46.56 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑，由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341，一種無條痕狀的界面活性劑，由 Shinetsue Chem. Co.供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.40 克
乳酸乙酯	33.16 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了 HMDS 的矽晶圓片上，至 0.974 微米的膜厚，在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON® 解析度十字線，將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110°C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%) 顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP)，此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF)，示於下表 2 中。

實例 13

根據下列的調配方法製備 100 克的光阻劑試驗樣品：

NK-280 (一種專利的以 2,1,5-疊氮萘醌磺醯氯化物 為主的感光劑，由 Nippon Zeon Co.供應)	4.04 克
---	--------

## 五、發明說明 ( 28 )

NK-240 (一種專利的以 2,1,4-疊氮苯醌磺醯氯化物 為主的感光劑, 由 Nippon Zeon Co. 供應)	1.68 克
由實例 7 所得之酚醛清漆樹脂 (29.7%的乳酸乙酯溶液)	50.45 克
BI26X-SA (一種專利的增速劑, 由 Nippon Zeon Co. 供應)	2.46 克
KP-341, 一種無條痕狀的界面活性劑, 由 Shinetsue Chem. Co. 供應(2%的乳酸乙酯溶液)	0.60 克
乳酸乙酯	29.07 克
醋酸正丁酯	11.70 克

將光阻劑樣品塗佈在塗上了 HMDS 的矽晶圓片上, 至 0.974 微米的膜厚, 在 SVG® 8100 I 線上的熱盤上以 90°C 溫和的烘烤 90 秒。使用 0.54 NA NIKON® i-線步進機和 NIKON® 解析度十字線, 將曝光後的母體印射在塗膜的晶圓片上。將曝光的晶圓片在線上的熱盤上 110°C 下進行曝光後烘烤 70 秒。然後將晶圓片以 AZ® 300 MIF TMAH (2.38%) 顯影劑顯影。顯影後的晶圓片以 HITACHI® S-400 SEM 檢查。在最佳的焦距下測量些微的劑量(DTP), 此劑量要能精確地複製指定的部份。測量解析度和焦點的深度(DOF), 示於下表 2 中。

除非另有所指, 否則所有的部份和百分率均為重量比, 所有的百子量均為重量平均分子量, 所有的部份和百分率均為重量比, 而所有的溫度均為°C。

## 五、發明說明 ( 29 )

比較實例

由甲酚比例 5/4/2 所組成的酚系化合物 300 克，使用 130.26 克間甲酚、104.9 克對甲酚、6509 克的 2,3,5-三甲基酚、和 54.46 克的多聚甲醛(酚系化合物/多聚甲醛的莫耳比為 1/0.70)，將其轉移至一個裝配有冷凝管、溫度計和含 100 克去離子的滴落用漏斗之四頸燒瓶中。將 0.9 克的草酸加入其中，然後將燒瓶加熱至 95 °C。其會放熱至 120 °C，而將 40 克去離子水加入抵擋其放熱。反應縮合進行 2 小時。然後將反應混合物蒸餾，起初在大氣壓下到 175 °C，然後在真空下反應蒸餾 15 分鐘到 200 °C 的溫度而壓力為 10 毫米汞柱。在真空蒸餾後將熔融的酚醛清漆樹脂收集於盤中，得到約 250 克的固態酚醛清漆樹脂，GPC MW<sub>w</sub> 為 2733。

將 200 克的固態酚醛清漆樹脂溶解於 634.6 克的甲醇中，得到 24%(重量)的溶液。將去離子水(232 克)在攪拌下加入此溶液中，27.8%(w/w)，以形成乳脂糖般的沈澱。讓沈澱沈下來，將上面的液體層虹吸掉(全部的 834 克/78.3%)。將原來甲醇量的二分之一(317.3 克)在攪拌下加入以溶解沈澱。然後原來水量的一半(116 克)在攪拌下加入將樹脂再沈澱。讓沈澱再沈下來後，將上層的液體虹吸掉(全部的 458 克/68.9%)。將乳酸乙酯加入樹脂中以將其溶解，然後將最後的溶液在 75 °C 25 毫米汞柱的壓力下真空蒸餾以除去殘留的水、甲醇、而得到一個 30%固態的樹脂溶液，具有 GPC-MW<sub>w</sub> 為 4934，且溶解速率為 22.1 埃/秒。此樹脂調配如實例 8。石版印刷的結果示於下表 2 中以比較。

## 五、發明說明 ( 30 )

表 2

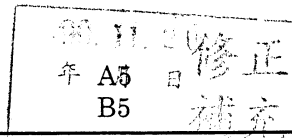
實例#	樹脂來自：	DTP	解析度 ( $\mu\text{m}$ )	DOF ( $\mu\text{m}$ )
8	實例 2	150	0.34	-0.6/0.8
9	實例 3	180	0.32	-0.8/0.2
10	實例 4	125	0.36	-0.8/0.2
11	實例 5	115	0.34	-0.8/0.2
12	實例 6	110	0.34	-0.8/0.2
13	實例 7	165	0.34	-0.6/0.4
比較	比較實例	275	0.32	-0.6/0.4

(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：製造形成薄膜的酚醛清漆樹脂之方法及使用其製造陽性光阻組合物或半導體裝置之方法)

本發明係提供一種方法，用於製造形成薄膜之分餾的酚醛清漆樹脂共聚物，此樹脂在光阻組合物中表現出快的光導速度且有較佳的性能。本發明亦提供由此分餾之酚醛清漆樹脂共聚物製造光阻組合物，以及使用此光阻組合物製造半導體裝置。

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD FOR PRODUCING FILM FORMING NOVOLAK RESIN AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION OR SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME)

The present invention provides a method for producing a film forming, fractionated novolak resin copolymer exhibiting fast photospeed and superior performance in a photoresist composition. A method is also provided for producing photoresist composition from such a fractionated novolak resin copolymer and for producing semiconductor devices using such a photoresist composition.

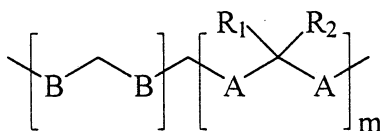
## 六、申請專利範圍

1. 一種製造形成薄膜的酚醛清漆樹脂之方法，其中包括：
  - a) 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯與酮或醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；
  - b) 除去未反應的醛或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來；
  - c) 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種 15 至 40 重量百分率的共聚物溶液，然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為 1：10 至 10：1 的比例，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱並得到剩餘未反應的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；
  - d) 將 c) 中剩餘的溶液除去；
  - e) 在 c) 中將水溶性有機極性溶劑加入沈澱的酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到 15 至 40 重量百分率之共聚物溶液，然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為 1：10 至 10：1 的比例，藉此再一次將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱，然後將剩餘的溶液除去；
  - f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物沈澱溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的去離子水和水溶性有機極性

## 六、申請專利範圍

溶劑，例如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酸催化劑為草酸、馬林酸、馬林酸酐、硫酸或對甲苯磺酸。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中水溶性有機極性溶劑為丙酮或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基醇。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑溶劑為單氧基單羧酸酯。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中多羥基苯/酮或醛的量為酚醛清漆樹脂共聚物的 1 到 50%。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a) 中，該多羥基苯為間二酚、2-甲基間二酚、5-甲基間二酚、2,5-二甲基間二酚或連苯三酚。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中步驟 a) 中，該一或多種酚系化合物為一或多種間甲酚、對甲酚、鄰甲酚、2,4-二甲基酚、2,5-二甲基酚、2,3-二甲基酚、2,6-二甲基酚、3,5-二甲基酚、3,4-二甲基酚、2,3,5-三甲基酚或 3,4,5-三甲基酚。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中由步驟 a) 製得之酚醛清漆樹脂共聚物具有下列結構：



其中：

A = 連苯三酚、間二酚、2-甲基間二酚、5-甲基間二酚、

## 六、申請專利範圍

2,5-二甲基間二酚，

$R_1 = H$ ，

$R_2 = H、C_1-C_3$  烷基，

B = 酚醛清漆樹脂，由甲醛和一或多種選自間甲酚、對甲酚、鄰甲酚、2,4-、2,5-、2,3-、2,6-、3,5-或3,4-二甲基酚、2,3,5-或3,4,5-三甲基酚之甲酚與一或多種多羥基苯如間二酚、2-甲基間二酚、5-甲基間二酚、2,5-二甲基間二酚或連苯三酚縮合反應製得。

9. 一種製造具有優越石版印刷性能的陽性光阻劑組合物之方法，其中包括：
- 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯/酮或醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；
  - 除去未反應的醛或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來；
  - 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種 15 至 40 重量百分率的共聚物溶液，然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為 1：10 至 10：1 的比例，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱並得到剩餘未反應的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；

## 六、申請專利範圍

- d) 將 c) 中剩餘的溶液除去；
- e) 在 c) 中將水溶性有機極性溶劑加入沈澱的酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到 15 至 40 重量百分率之共聚物溶液，然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為 1：10 至 10：1 的比例，藉此再一次將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱，然後將剩餘的溶液除去；
- f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物沈澱溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的去離子水和水溶性有機極性溶劑，如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液。
- g) 預備一種混合物：1) 一種感光性成份，其量足以將光阻組合物光敏感化；2) 由 f) 所得之形成薄膜的分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液；和 3) 另外的光阻溶劑，而藉此形成光阻組合物。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該酸催化劑為草酸、馬林酸、馬林酸酐、硫酸或對甲苯磺酸。
11. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中水溶性有機極性溶劑為丙酮或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基醇。
12. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中反應溶劑為單氧基單羧酸酯。
13. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中多羥基苯/酮或醛的量為酚醛清漆樹脂共聚物的 1 到 50%。
14. 一種製造半導體裝置之方法，其係藉著以陽性作用的光

## 六、申請專利範圍

阻組合物塗佈在適當的基材上，產生光映像在基材上，其中包括：

- a) 在酸催化劑及反應溶劑存在下，將甲醛與一種或多種酚系化合物進行縮合反應，然後加入將多羥基苯/酮或醛預先合成的聚合物，再藉此製造酚醛清漆樹脂共聚物，其具有多羥基苯/酮或醛的部份併入嵌段共聚物的部份；
- b) 除去未反應的醛和/或酚系化合物單體，將酚醛清漆樹脂共聚物由 a) 中單離出來，例如用蒸餾的方法；
- c) 將水溶性有機極性溶劑加入 b) 的酚醛清漆樹脂共聚物中，以提供一種 15 至 40 重量百分率的共聚物溶液，然後將去離子(DI)水加入酚醛清漆樹脂共聚物溶液中，以水溶性有機極性溶劑、去離子水為 1:10 至 10:1 的比例，然後藉此將酚醛清漆樹脂共聚物沈澱而得到剩餘未反應的酚系化合物、低分子量酚醛清漆樹脂、和沒有用的單體及寡聚體之溶液；
- d) 將 c) 中剩餘的溶液除去，例如將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法；
- e) 將水溶性有機極性溶劑加入 c) 中的沈澱酚醛清漆樹脂共聚物中，藉此得到 15 至 40 重量百分率之共聚物溶液；然後加入去離子水，以水溶性有機極性溶劑：去離子水為 1:10 至 10:1 的比例，藉此再一次將酚醛清漆樹脂聚合的縮合產物沈澱，然後將沈澱物上的液體輕輕倒出，或用吸取的方法將剩餘的溶液除去；

## 六、申請專利範圍

- f) 將 e) 中的酚醛清漆樹脂共聚物溶解於光阻溶劑中，然後除去其他剩餘的水和水溶性有機極性溶劑，如在真空和低溫下蒸餾，而藉此在該光阻溶劑中製造形成薄膜之分餾酚醛清漆樹脂共聚物溶液；
- g) 預備一種混合物：1) 一種感光性成份，其量足以將光阻組合物光敏感化；2) 由 f) 所得之形成薄膜的分餾酚醛清漆樹脂溶液；和 3) 另外的光阻溶劑，並藉此形成光阻組合物；
- h) 以 g) 之光阻組合物塗佈一種適當的底材；
- i) 將 h) 之塗覆的基材熱處理，直到實質上除去所有的光阻溶劑；以映像的方式將光阻組合物曝曬，然後以適當的顯影劑，例如用水性鹼的顯影劑將此組合物映像曝曬區域除去，亦可選擇性地在去除步驟前或後立即將基材進行烘烤。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中該酸催化劑為草酸、馬林酸、馬林酸酐、硫酸或對甲苯磺酸。
16. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中水溶性有機極性溶劑為丙酮或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基醇。
17. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中反應溶劑為單氧基單羧酸酯。
18. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中多羥基苯/酮或醛的量為酚醛清漆樹脂共聚物的 1 到 50%。