

申請日期	90 年 11 月 19 日
案 號	90128609
類 別	G03F7/04 . 7/26

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用以形成具有穿孔圖案之光阻層的方法
	英 文	Method for forming a hole-patterned photoresist layer
二、發明 創作人	姓 名	(1) 新田和行 (2) 嶋谷聰 (3) 佐藤和史
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國神奈川縣海老名市国分南四丁目四-二二
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣横浜市港南區港南台四丁目五-一〇 (3) 日本國神奈川縣相模原市上溝二三八二-一〇
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) 日本國神奈川縣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) 橫田晃

裝

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

日本 2000年11月20日 2000-353509 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

五、發明說明(1)

發明背景

本發明有關一種在基板上形成具有微小穿孔圖案光阻層的方法，或者更明確地說，本發明有關一種應用照相片版印刷術，藉由使用照相銅版相移光罩以及藉由應用所謂熱流處理，形成具有穿孔圖案之光阻層的方法。

如眾所周知，使用光似射線在光阻層形成圖案的照相片版印刷術廣泛用以製造使用精密電子裝置，諸如半導體裝置，例如 IC 與 LSI，以及液晶裝置，例如 LCD 等。亦已習知照相片版印刷製圖法的圖案解析度受到用以形成圖案之曝光所使用的輻射波長與投光曝光機中之光學系統的數值孔徑(NA)的影響很大。

隨著近年來電子技術朝向愈來愈精密電子裝置的趨勢發展，注意到一種明顯的改變——伴隨著設計具有數值孔徑增加之光學系統的投射曝光機的發展，形成圖案的曝光波長愈來愈短，自波長為 365 nm 的傳統 i 線光變成波長為 248 nm 的 KrF 激元雷射光束，進一步變成波長為 193 nm 的 ArF 激元雷射。不過，由於光學系統的數值孔徑增加必然會伴隨發生聚焦深度減少，因而導致圖案解析度降低，所以數值孔徑增加之光學系統的設計並不是沒有任何問題。

所謂相移法係先前技藝中習知用以改善圖案解析度，但是不改變該光學投射系統之數值孔徑的方法之一。例如，日本專利特許公開公報第 11-15151 號中已提出一種形成接觸孔圖案的方法，作為該相移法的應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

在該相移法中，在光罩局部區域上形成一種透明材料薄膜，其用以使該曝光相移，下文稱為相移器，並且使用通過該相移器之相移光與不通過該相移器光的干擾改善該圖案解析度。在迄今提出的種種相移光罩當中，由實際應用觀點來看，一般認為所謂照相銅版相移光罩最有希望。

不過，使用照相銅版相移光罩形成具有穿孔圖案之光阻層時，有時主圖案周圍會造成光的次圖案(稱之為旁波瓣)之情況，此情況會導致光阻孔周圍產生凹陷(稱為小凹)，而降低形成圖案的保真度。另一方面，至於進一步達成該照相片版印刷術之光阻圖案的精密度之方法，近年來熱流法非常醒目。在該方法中，對光阻層進行同圖案曝光與顯影處理，並對如此製得之光阻圖案進行熱處理，以產生熱流，如此製得之光阻圖案尺寸比剛顯影時之尺寸小。

雖然熱流法具有所使用光阻組成物為易取得產物的優點，但本方法原則係必須使用習用光阻組成物精確地控制該溫度每單位改變所造成該圖案尺寸縮小程度，以進行藉由加熱顯影之光阻圖案流。此意指，該光阻組成物必須具有符合該需求的性質，因此在習用化學大光阻組成物當中，更難獲得最佳光阻組成物。

發明總結

因此，本發明目的係在使用照相銅版相移光罩照相片版印刷形成光阻穿孔圖案時，提供一種方法，該方法可以抑制使用上述照相銅版相移光罩所造成的小凹，而且可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

精確控制應用熱流法時，每單位溫度改變的圖案尺寸縮小程度。

因此，本發明提供一種於使用照相銅版相移光罩進行光阻穿孔圖案照相片版印刷術時，供形成微小光阻穿孔圖案的方法，該方法包括下列步驟：

- (1)使用正型光阻組成物，在該基板表面上形成光阻層，該正型光阻組成物包含：(A)一種樹脂化合物，其可與酸交互作用，提高於鹼中的溶解度，(B)一種化合物，其可藉由照射一種輻射而產生酸，(C)一種化合物，其分子中具有至少兩個與組份(A)反應之乙烯氧基，以形成交聯，以及(D)一種有機胺化合物；
- (2)經由照相銅版相移光罩，使光阻層同圖案曝光；
- (3)使該光阻層顯影，形成具有圖案之光阻層；以及
- (4)加熱該具有圖案之光阻層，以縮小該光阻圖案的尺寸。

此外，本發明所提供之正型光阻組成物包含下列各成份，在一種有機溶劑中形成均勻溶液；

- (A)100重量份數樹脂化合物，其可藉由與酸交互作用而提高在鹼性水溶液中之溶解度；
- (B)自1至20重量份數可藉由照射一種輻射而產生酸之化合物；
- (C)自0.1至25重量份數分子中具有至少兩個乙烯氧基之化合物，此等乙烯氧基可與組份(A)反應形成交聯；以及
- (D)自0.01至1重量份數之有機胺化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

較佳具體實施例之詳細說明

如上述，本發明方法步驟(1)中所使用的正型光阻組成物包含(A)一種樹脂化合物，其可與酸交互作用，提高於鹼中的溶解度，(B)一種化合物，其可藉由照射一種輻射而產生酸，(C)一種化合物，其分子中具有至少兩個乙烯基醚基團，即乙烯氧基，其與組份(A)反應以形成交聯，以及(D)一種有機胺化合物。

作為組份(A)之可藉由與酸交互作用，而提高於鹼中之溶解度的樹脂化合物實例，包括羥基苯乙烯為底質共聚物，其包含以可酸解離降低溶解度基團取代該羥基中氫原子的羥基苯乙烯單位，以及包括(甲基)丙烯酸單位與羥基苯乙烯單位的共聚物，此等(甲基)丙烯酸單位使以可酸解離基團取代羧基中之氫原子，其係目前習知用以作為以KrF激元雷射光束曝光之正型光阻組成物中的樹脂成份；以及沒有芳香度(其具有可酸解離基團之多環羥基)的樹脂，已習知其為ArF激元雷射光束曝光之正型光阻組成物，其中作為適用於低溫烘烤之KrF激元雷射光束曝光的光阻組成物的特佳樹脂化合物係一種羥基苯乙烯為底質化合物，其中該羥基苯乙烯單位(其可為羥基- α -甲基苯乙烯單位)之羥基氫原子部分被可酸解離基團取代。

上述羥基之氫原子被可酸解離基團取代的羥基苯乙烯單位或羥基- α -甲基苯乙烯單位的效果係，當以一種輻射照射該時，藉由解離作用去除該可酸解離基團，再次產生酚式羥基，如此藉由曝光作用使得曝光前不溶解於鹼中之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

樹脂可被鹼溶解。該苯環上的羥基之異構位置可為鄰位、間位與對位，其中以相對應羥基苯乙烯單體之良好效用性來看，以對位為佳。

上述可酸解離降低溶解性基團並無特定限制，而且可為以 KrF 或 ArF 激元雷射曝光之化學放大光阻組成物之樹脂成份中基團的任一者，其較佳實例包括第三烷基氧羰基、第三烷基氧羰基烷基、第三烷基、環醚基、烷氧基烷基、1-烷基一環烷基與 2-烷基多環烷基。

該第三烷基氧羰基實例係第三丁基氧羰基與第三戊基氧羰基。該第三烷基氧羰基烷基之實例係第三丁基氧羰基甲基、第三丁基氧羰基乙基、羰基戊基氧羰基甲基與第三戊基氧羰基乙基。該第三烷基實例係第三丁基與第三戊基。該環醚基實例係四氫吡喃基與四氫呋喃基，該烷氧基烷基實例係 1-乙氧基乙基與 1-甲氧基丙基。該 1-烷基一環烷基實例係 1-(低級烷基)環己基，其具有藉由結合兩個與同一個碳原子鍵結之烷基所形成的環狀基團，諸如 1-甲基環己基與 1-乙基環己基。該 2-烷基多環烷基實例係 2-(低級烷基)金剛烷基，其具有藉由結合兩個與同一第三碳原子鍵結之烷基所形成的多環烴基，諸如 2-甲基金剛烷基與 2-乙基金剛烷基。

作為組份(A)之特佳樹脂化合物係聚羥基苯乙烯或羥基苯乙烯為底質共聚物，其重量平均分子量為 2000 至 30000，分子量分散度不超過 6.0，其中 10 至 60%之羥基氫原子被可酸解離基團取代，該可酸解離基團係選自第三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

丁基氧羰基、第三丁基氧羰基甲基、第三丁基、四氫吡喃、四氫呋喃、1-乙氧基乙基與1-甲氧基丙基。

有關該具有圖案之光阻層的圖案解析度與橫剖面輪廓方面，特別適於作為組份(A)之樹脂成份係下列構份的組合物：(a1)一種羥基苯乙烯為底質共聚物，其包含10至60莫耳%之第三丁基氧羰基苯乙烯單位，以10至50莫耳%為佳，而且重量平均分子量為2000至30000，或者以5000至25000為佳，重量平均分子量分散度不超過6.0，不超過4.0為佳，以及(a2)一種羥基苯乙烯為底質共聚物，其包含10至60莫耳%之烷氧基烷基氧苯乙烯單位，以10至50莫耳%為佳，而且重量平均分子量為2000至30000，或者以5000至25000為佳，重量平均分子量分散度不超過6.0，不超過4.0為佳，(a1)：(a2)的重量比例為10：90至90：10，或者10：90至50：50為佳。

亦適於作為組份(A)三其他樹脂成份係下列構份的組合物：(a3)一種羥基苯乙烯為底質共聚物，其包含10至60莫耳%之第三丁基氧羰基苯乙烯單位，以10至50莫耳%為佳，而且重量平均分子量為2000至30000，或者以5000至25000為佳，重量平均分子量分散度不超過6.0，不超過4.0為佳，以及上述共聚物(a2)，(a3)：(a2)的重量比例為10：90至90：10，或是10：90至50：50為佳。

亦適於作為組份(A)的其他樹脂成份係下列構份的組合物：(a4)一種羥基苯乙烯為底質共聚物，其包含10至60莫耳%之第三丁基氧羰基苯乙烯單位，以10至50莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

後烘烤(PEB)處理的組成物，該烘烤溫度各為 90 至 120°C，以 90 至 110°C 為佳，該高溫烘烤光阻組成物係預烘烤處理與曝光後烘烤處理各在 110 至 150°C 溫度，以 120 至 140°C 為佳進行的組成物。

該光阻組成物中包含的組份(B)係一種對輻射敏感產生酸化合物，以諸如紫外線照射時，其可以釋放一種酸，可選自先前技藝中化學放大正型光阻組成物中的酸產生劑，並無特別限制，其實例為重氮甲烷、硝基苄基化合物、磺酸酯類、鎘鹽化合物、甲苯磺酸苯偶姻化合物、含鹵素三嗪化合物與含氰基肟磺酸鹽化合物，其中以重氮甲烷以及陰離子抗衡部分是具有 1 至 15 個碳原子之產生鹵素烷基磺酸的鎘鹽化合物特佳。

上述重氮甲烷化合物包括雙(對甲苯磺醯)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基-乙基磺醯)重氮甲烷、雙(環己基磺醯)重氮甲烷與雙(2,4-二甲基苯基磺醯)重氮甲烷。陰離子抗衡部分是 C1 至 C15 之產生鹵素烷基磺酸的鎘鹽化合物包括三氟甲烷磺酸二苯基鎘與九氟丁烷磺酸二苯基鎘、三氟甲烷磺酸雙(4-甲氧基苯基)鎘與九氟丁烷磺酸雙(4-甲氧基苯基)鎘、三氟甲烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鎘與九氟丁烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鎘、三氟甲烷磺酸三苯基鎘與九氟丁烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸(4-甲氧基苯基)二苯基鎘與九氟丁烷磺酸(4-甲氧基苯基)二苯基鎘，以及三氟甲烷磺酸(4-第三丁基苯基)二苯基鎘與九氟丁烷磺酸(4-第三丁基苯基)二苯基鎘。此等作為組份(B)之酸產生化合物可單

(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)

然後乾燥之，在該基板表面上形成一層光阻層。步驟(2)中，經由照相銅版相移光罩使該形成的光阻層同圖案曝光，然後進行曝光後處理，形成該光阻層中的圖案潛像。步驟(3)中，使用一種鹼性顯影水溶液，諸如 0.1 至 10 重量 % 之氫氧化四甲銨的水溶液，對該光阻層進行顯影處理，製得具有圖案之光阻層。步驟(4)中，對該具有圖案之光阻層進行熱處理，造成該光阻層熱流，使其圖案尺寸比剛顯影時之圖案尺寸小。此種熱流熱處理係於控制下進行，使每單位溫度的光阻圖案縮小不超過 15 nm，或者，在 2 至 10 nm 範圍內為佳。

為了完成上述具有圖案之光阻層的受控制熱流，在 80 至 150°C 範圍內之溫度下加熱 30 至 120 秒，乾燥該光阻溶液之塗層為佳，以形成乾燥光阻層。該經同圖案曝光光阻層的曝光後烘烤處理係於一片 90 至 150°C 之熱板上加熱 30 至 120 秒進行為佳。於顯影後造成具有圖案之光阻層尺寸縮小熱流的熱處理係於一片熱板上以 110 至 180 °C 進行 30 至 180 秒。

使用本發明照相銅版相移光罩之照相片版印刷術形成光阻層的具有穿孔圖案時，藉由適當控制因光阻層熱流所致之圖案尺寸縮小，可以大幅抑制使用照相銅版相移光罩無法避免的小凹產生。

接下來，將以實施例方式更詳細描述本發明，其中「份數」一辭係指「重量份數」。在下述實施例中，分別以所給定的試驗製程進行下列項目的評估試驗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (13)

(1)光阻組成物的敏感度

在一 minifying projection exposure 機 (FPA-3000EX3 型, 由 Canon Co.製)上, 經由照相銅版相移光罩, 將基板表面上形成的 $0.5 \mu\text{m}$ 厚正型光阻層曝光於 KrF 激元雷射光束下, 以增加 $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 之增率逐步提高曝光劑量, 於 110°C 曝光後烘烤處理 90 秒, 在 23°C 下, 以 2.38% 之氫氧化四甲銨水溶液中進行顯影處理 60 秒, 然後以水清洗 30 秒, 並乾燥之。測定藉由顯影所形成之光阻層厚度, 將該經顯影之光阻層完全溶解掉的最小曝光劑量記錄為該光阻組成物的敏感度。

(2)光阻圖案輪廓

在一掃描電子顯微相片上檢查以上述(1)相同製程所製得之直徑為 $0.25 \mu\text{m}$ 光阻穿孔圖案的穿孔圖案輪廓與小凹發生率。當該孔直接穿透該基板表面時與該孔向基板表面明顯呈錐形變窄時, 結果分別記錄成 A 與 B 兩個等級。

(3)圖案解析度

測定具有圖案之光阻層的臨界圖案解析度。

(4)熱流特徵

對孔直徑 $0.2 \mu\text{m}$ 之具有圖案之光阻層進行熱處理, 直到該孔直徑縮小到 $0.15 \mu\text{m}$ 為佳, 並計算該流率, 即每

(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)

以上述試驗製程對所形成的光阻層進行敏感度、橫剖面輪廓與圖案解析度進行評估試驗，獲得下表 1 所示之結果。該基板表面上形成的光阻層分別在曝光機(上述)上，經由照相銅版相移光罩曝光於 KrF 激元雷射光束下，然後於 110°C 進行曝光後烘烤處理 90 秒，於 23°C 下以 2.38% 氫氧化四甲銨之水溶液進行顯影處理 60 秒，然後以水清洗 30 秒，並乾燥製得直徑為 0.20 μm 的具有圖案之光阻層。

將具有如此形成之直徑為 0.20 μm 的具有圖案之光阻層的矽晶圓安裝於一熱板上，並於 145°C 加熱 90 秒，直到該穿孔圖案的直徑縮小到 0.15 μm 為止，製得一種尺寸縮小的光阻穿孔圖案，其中該熱流處理的評估試驗結果示於下表 1。

實施例 2

除了分別 75 份數與 25 份數之第一與第二聚羥基二烯樹脂之組成物被 100 份數第一聚羥基苯乙烯取代，該熱流處理的溫度以 135°C 代替 145°C 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。下表 1 顯示評估試驗結果。

實施例 3

除了分別 75 份數與 25 份數之第一與第二聚羥基二烯樹脂之組成物分別被 70 份數第一聚羥基苯乙烯與 30 份數第三聚羥基苯乙烯(其重量平均分子量為 10000，分子量分

(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)

表 1

	敏感度 mJ/cm ²	光阻圖 案輪廓	小凹	圖案解析度 μm	熱流 特徵
實施例 1	40	A	無	0.18	A
實施例 2	35	A	無	0.17	B
實施例 3	42	A	無	0.18	A
實施例 4	44	A	無	0.18	A
實施例 5	30	A	無	0.18	A
實施例 6	37	B	少許 但可接受	0.18	B
對照實例 1	35	A	無	0.18	C

(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：

用以形成具有穿孔圖案之光阻層的方法

本發明揭示一種光阻層的照相片版印刷形成圖案方法，其用於在具有微小穿孔圖案的基板表面上形成具有圖案之光阻層。本發明方法包括下列步驟：使用特定化學放大正作用光阻組成物，其與一或多乙烯基氧化合物，例如環己烷二甲醇二乙烯醚混合，作為該樹脂成份的交聯劑，並對該基板上之具有圖案的光阻層熱處理，進行所謂熱流動處理，以利於縮小該光阻圖案的圖案尺寸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR FORMING A HOLE-PATTERNED PHOTORESIST LAYER)

訂

The invention discloses a photolithographic patterning method of a photoresist layer for the formation of a patterned resist layer on a substrate surface having a fine hole pattern. The inventive method comprises the steps of forming a patterned resist layer by using a specific chemical-amplification positive-working photoresist composition compounded with a di- or polyvinyl ether compound such as cyclohexanedimethanol divinyl ether as a crosslinking agent of the resinous ingredient and subjecting the patterned resist layer on the substrate to a heat treatment for the so-called thermal flow treatment to effect pattern size reduction of the resist pattern.

五、發明說明(7)

% 為佳，而且重量平均分子量為 2000 至 30000，或者以 5000 至 25000 為佳，重量平均分子量分散度不超過 6.0，不超過 4.0 為佳，以及上述共聚物(a2)，(a4)：(a2)的重量比例為 10：90 至 90：10，或是 10：90 至 50：50 為佳。

當該光阻組成物係以 KrF 激元雷射光束形成圖案曝光之高溫烘烤型組成物時，其中作為成份(A)的樹脂化合物係包含(甲基)丙烯酸單位(其羧基氫原子被可酸解離基團取代)與羥基苯乙烯單位之共聚物為佳。該可酸解離基團可選自上述給定實例，其中以第三烷基，例如第三丁基、1-(低級烷基)環己基，諸如 1-甲基環己基與 1-乙基環己基，以及 2-(低級烷基)多環烷基，諸如 2-甲基金剛烷基與 2-乙基金剛烷基特佳。在圖案解析度與橫剖面輪廓與該具有圖案之光阻層抗蝕刻性方面，特別適於作為組份(A)之樹脂成份實例係一種共聚物，其重量平均分子量為 2000 至 30000，或者以 5000 至 25000 為佳，重量平均分子量分散度不超過 6.0，不超過 4.0 為佳，而且包含 40 至 80 莫耳%之羥基苯乙烯單位，包含 50 至 70 莫耳%為佳，包含 10 至 40 莫耳%之苯乙烯單位，包含 15 至 30 莫耳%為佳，以及包含 2 至 30 莫耳%被可酸解離基團取代之(甲基)丙烯酸單位，以 5 至 20 莫耳%為佳。此處之羥基苯乙烯與苯乙烯單位可分別為羥基- α -甲基苯乙烯單位與 α -甲基苯乙烯單位。

上述低溫烘烤光阻組成物係一種該光阻層於形成圖案曝光之前與形成圖案曝光之後必須進行預烘烤處理與曝光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

獨使用或是兩種以上併用。

相對於 100 重量份數組份(A)，該光阻組成物中之組份(B)數量在 1 至 20 重量份數範圍內。當組份(B)數量太少時，無法藉由同圖案曝光形成影像，然而當該數量太大時，由於該化合物可互混性有限之故，該組成物很難呈均勻溶液形式，或者，即使製得均勻溶液，該光阻溶液之貯存安定性低。

本發明方法中所使用之光阻組成物中的組份(C)係一種作為組份(A)交聯劑的化合物，因此該化合物分子中必須具有至少兩個乙烯醚基團或是乙烯氧基，以作為交聯位置。換言之，以該光阻組成物塗覆一基板，然後加熱，在該基板表面上製得一層乾燥光阻層時，該交聯劑與作為組份(A)之樹脂化合物之間發生熱交聯反應。作為組份(C)之交聯化合物實例係多元醇類，例如烷二醇類、聚氧烷基二醇類，例如二烷二醇類與三烷二醇類、三羥甲基丙烷、季戊四醇與戊醇，其分子中至少兩個羥基被乙烯氧基取代。此等化合物可單獨使用或是併用兩種以上。

適於作為組份(C)之特定化合物包括乙二醇二乙烯醚、二甘醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、四甲二醇二乙烯醚、四乙二醇二乙烯醚、新戊基二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、三羥甲基乙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、季戊四醇二乙烯醚、季戊四醇三乙烯醚與環己烷二甲醇二乙烯醚，其中以具有脂環基之烷二醇二乙烯醚為佳，諸如環己烷

五、發明說明（10）

二甲醇二乙醚。

相對於 100 重量份數組份(A)，該光阻組成物中之組份(C)數量在 0.1 至 25 重量份數範圍內，自 1 至 15 重量份數為佳。

本發明方法中所使用之光阻組成物中的組份(D)係一種有機胺化合物，由於組份(C)之交聯性會導致光阻溶液的不安定性，該組份(D)係作為一種鹼性化合物，以改善該光阻溶液的安定性。作為組份(D)之胺化合物係一種二元或三元脂族胺化合物為佳，其實例係二甲胺、三甲胺、二乙胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-第三-丁胺、三戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺與三丁醇胺，其中以二-與三醇胺類，諸如二乙醇胺、三乙醇胺與三丁醇胺特佳，惟可單獨使用此等胺化合物任一者或是兩種以上之組合物。

相對於 100 重量份數組份(A)，該光阻組成物中作為組份(D)之胺化合物數量在 0.1 至 1 重量份數內，自 0.05 至 0.7 重量份數為佳。

本發明中使用之正型光阻組成物呈均勻溶液形式，其係將上述基本組份與其他選擇性成份溶解於適用有機溶劑中所製備。適用有機溶劑實例包括酮類，諸如丙酮、甲基乙酮、環己酮、甲基異戊酮與 2-庚酮、多元醇類與其衍生物，諸如乙二醇、一醋酸乙二醇酯、二甘醇、一醋酸二甘醇酯、丙二醇、一醋酸丙二醇酯、二丙二醇與一醋酸二丙二醇酯，以及其一甲醚、一乙醚、一丙醚、一丁醚及一

五、發明說明(11)

戊醚、環醚類，諸如二噁烷與酯類，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯與乙氧基丙酸乙酯，其可單獨使用或作為兩種以上之混合物。

可以根據需要，於該光阻組成物中再摻入各種習知添加劑，諸如改善該光阻層性質的輔助樹脂、增塑劑、安定劑、著色劑、表面活性劑與目前作為習用光阻組成物中添加劑的其他添加劑。

進行本發明方法時，可以選擇性於步驟(1)之前，在該基板表面上提供一層無機或有機抗反射化合物的抗反射塗膜，其介於該基板表面與其上形成的光阻層之間。該抗反射塗膜具有改善該光阻圖案之圖案解析度，以及抑制所謂光阻圖案的基板依存度之效果，其中光阻圖案的基板依存度係該基板表面上形成 SiN、TiN、BPSG 等各種薄膜而影響該基板表面性質，結果對該具有圖案之光阻層橫剖面輪廓造成不良影響的現象。該無機抗反射材料實例係 SiON，而有機抗反射塗覆組成物的數種市售產物包括 SWK 系列產品(其係 Tokyo Ohka Kogyo Co.的產物)、DUV 系列產品(其為 Brewer Science Co.之產物)以及 AR 系列產品(其為 Shipley Co.之產物)。

本發明方法之步驟係在該基板表面上形成一層正型光阻層，而且可以根據先前技藝之習知製程進行。換言之，使用適用塗覆機器，諸如旋轉塗覆器，在一諸如半導體矽晶圓(其上可具有抗反射塗膜)之基板上塗覆該光阻溶液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（14）

攝氏度數縮小的光阻圖案尺寸。將流率不超過 5 nm/°C、在 5 至 15 nm/°C 以及超過 15 nm/°C 的結果分別記錄成 A、B 與 C 三個等級。

該光阻層的厚度對於此試驗結果的影響很小，因此該厚度必須小於 1.0 μm ，或者在 0.4 至 0.85 μm 範圍內為佳。當該厚度夠小時，可以改善圖案解析度，而且以 2 至 15 nm/°C 之熱流率成為趨勢。

實施例 1

將 75 份數第一聚羥基苯乙烯樹脂，其重量平均分子量為 10000，而且分子量分散度為 1.2，其中 39% 羥基氫原子被 1-乙氧基乙基取代，與 25 份數第二聚羥基苯乙烯樹脂，其重量平均分子量為 10000，而且分子量分散度為 1.2，其中 36% 羥基氫原子被第三丁基氧羰基取代、5 份數雙(環己基磺醯)重氮甲烷、5 份數 1,4-環己烷二甲醇二乙稀醚、0.2 份數三乙醇胺以及 0.05 份數氟矽氧烷為底質表面活性劑之組成物，溶解於 490 份數醋酸丙二醇一甲醚酯中，製得一種溶液，其經過孔直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，製備正型光阻組成物。

事先使用一種抗反射塗覆溶液 (SWK-EX2, Tokyo Ohka Kogyo Co. 之產物)，在直徑 200 mm 厚度 0.72 mm 之半導體晶圓上提供一層厚 0.12 μm 之抗反射塗膜，然後使用旋轉塗覆器塗覆上述製備之光阻溶液，然後在 90°C 之熱板上加熱 90 秒，形成厚度為 0.5 μm 之乾燥光阻層。

五、發明說明 (16)

散度為 1.2，其中 30%該羥基氫原子被四羥基吡喃基取代)之組成物取代，該熱流處理的加熱溫度係以 140℃ 代替 145℃ 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。評估試驗之結果示於下表 1。

實施例 4

除了分別 75 份數與 25 份數之第一與第二聚羥基二烯樹脂之組成物分別被 75 份數第一聚羥基苯乙烯與 25 份數第四聚羥基苯乙烯(其重量平均分子量為 10000，分子量分散度為 1.2，其中 30%該羥基氫原子被第三丁基取代)之組成物取代，該熱流處理的加熱溫度係以 150℃ 代替 145℃ 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。評估試驗之結果示於下表 1。

實施例 5

除了分別 75 份數與 25 份數之第一與第二聚羥基二烯樹脂之組成物分別被 60 份數第一共聚樹脂(其為 65 莫耳%羥基苯乙烯、20 莫耳%苯乙烯與 15 莫耳%丙烯酸第三丁酯，重量平均分子量為 10000)與 40 份數第二共聚樹脂(其為 75 莫耳%羥基苯乙烯、20 莫耳%苯乙烯與 5 莫耳%丙烯酸第三丁酯，重量平均分子量為 10000)之組成物取代，該熱流處理的加熱溫度係以 170℃ 代替 145℃ 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。評估試驗之結果示於下表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

實施例 6

除了形成正型光阻溶液時，以等量三丁胺取代三乙醇胺，並將 1,4-環己烷二甲醇乙烯醚的數量自 5 份數減少為 2.5 份數，該熱流處理的加熱溫度係以 135°C 代替 145°C 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。評估試驗之結果示於下表 1。

對照實例 1

除了省略該 1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚製備該正型光阻溶液，該熱流處理的加熱溫度係以 130°C 代替 145°C 之外，該實驗製程基本上與實施例 1 相同。評估試驗之結果示於下表 1，其顯示該光阻穿孔圖案中完全沒有尺寸縮小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍¹

第 90128609 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 94 年 12 月 6 日修正

1. 一種在基板表面上形成精密光阻穿孔圖案之方法，其係以一種照相片版印刷形成圖案法，使用照相銅版相移光罩形成，該方法包括下列步驟：

(1) 使用一種正型光阻組成物在該基板表面上形成一光阻層，該光阻組成物包含：

(A) 100 重量份數之樹脂化合物，其可藉由與酸交互作用而提高在鹼性水溶液中之溶解度，且其為一種聚羥基苯乙烯、以羥基苯乙烯為底質之共聚物、或由一種以上以羥基苯乙烯為底質之共聚物所構成的混合物；(B) 自 1 至 20 重量份數之可藉由照射一種輻射而產生酸之化合物；(C) 自 0.1 至 25 重量份數之在分子中具有至少兩個乙烯氧基之化合物，此等乙烯氧基可與組份(A)反應形成交聯；以及(D) 自 0.01 至 1 重量份數之有機胺化合物；

(2) 經由一照相銅版相移光罩使該光阻層同圖案曝光；

(3) 顯影該光阻層，形成具有圖案之光阻層；以及

(4) 在 110 至 180℃ 之溫度範圍中對該具有圖案之光阻層進行熱處理，藉由熱流使該光阻圖案縮小。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(4)中之熱處理係於 110℃ 至 180℃ 範圍內之溫度下進行 30 至 180 秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍²

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中組份(C)係選自多元醇之化合物，該多元醇在一分子中有經至少兩個乙烯氧基取代。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中組份(C)係環己烷二甲醇二乙烯醚。

5.一種正型光阻組成物，其包含下列各構份，在一種有機溶劑中形成均勻溶液：

(A)100 重量份數之可藉由與酸交互作用而提高在鹼性水溶液中之溶解度的樹脂化合物，其為一種聚羥基苯乙烯、以羥基苯乙烯為底質之共聚物、或由一種以上以羥基苯乙烯為底質之共聚物所構成的混合物；

(B)自 1 至 20 重量份數之可藉由照射一種輻射而產生酸之化合物；

(C)自 0.1 至 25 重量份數之在分子中具有至少兩個乙烯氧基之化合物，此等乙烯氧基可與組份(A)反應形成交聯；以及

(D)自 0.01 至 1 重量份數之有機胺化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項中之組成物，其中組份(A)係一種聚羥基苯乙烯樹脂，其重量平均分子量在 2000 至 30000 範圍內，分子量分散度不超過 6.0，其中 10 至 60% 羥基之氫原子被可酸解離基團取代，該可酸解離基團選自第三丁基氧羰基、第三丁基氧羰基甲基、第三丁基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、1-乙氧基乙基與 1-甲氧基丙基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍³

7.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(A)係一種由下列組份所構成的混合物：(a1)一種以羥基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之第三丁基氧羰基苯乙烯單位，而且重量平均分子量為 2000 至 30000 重量平均分子量分散度不超過 6.0，以及(a2)一種以羥基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為該單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之烷氧基烷基氧苯乙烯單位，而且重量平均分子量為 2000 至 30000，重量平均分子量分散度不超過 6.0，(a1)：(a2)的重量比例為 10：90 至 90：10。

8.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(A)係一種由下列組份所構成的混合物：(a3)一種以羥基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之四氫吡喃基氧苯乙烯單位，而且重量平均分子量為 2000 至 30000 重量平均分子量分散度不超過 6.0，以及(a2)一種以羥基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為該單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之烷氧基烷基氧苯乙烯單位，而且重量平均分子量為 2000 至 30000，重量平均分子量分散度不超過 6.0，(a3)：(a2)的重量比例為 10：90 至 90：10。

9.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(A)係一種由下列組份所構成的混合物：(a4)一種以羥基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之第三丁基氧苯乙烯單位，而且重量平均分子量為

六、申請專利範圍⁴

2000 至 30000 重量平均分子量分散度不超過 6.0，以及 (a2) 一種以經基苯乙烯為底質之共聚物，其包含作為該單體單位部分之 10 至 60 莫耳%之烷氧基烷基氧苯乙烯單位，而且重量平均分子量為 2000 至 30000，重量平均分子量分散度不超過 6.0，(a4)：(a2) 的重量比例為 10：90 至 90：10。

10. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(A)係一種由經基苯乙烯單位與丙烯酸或甲基丙烯酸單位組成之共聚物，其中該丙烯酸或甲基丙烯酸單位中的羧基之氫原子被可酸解離基團取代，該可酸解離基團選自第三烷基、1-烷基環己基、2-烷基環己基與 2-烷基多環烷基。

11. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(A)係重量平均分子量在 2000 至 30000 範圍內，由 40 至 80 莫耳%經基苯乙烯單位、10 至 40 莫耳%苯乙烯單位與 2 至 30 莫耳%其中羧基之氫原子被可酸解離基團取代的丙烯酸或甲基丙烯酸單位所組成之共聚物。

12. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(C)係選自多元醇之化合物，該多元醇在一分子中有經至少兩個乙烯氧基取代。

13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中組份(C)係一種烷二醇之二乙烯醚，其分子中具有一個脂環結構。

14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中組份(C)係環己烷二甲醇二乙烯醚。

15. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組份(D)係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍⁵

係一種胺化合物，其係選自二元脂族胺類與三元脂族胺類。

16.如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中組份(D)係選自二甲胺、三甲胺、二乙胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-第三-丁胺、三戊胺、二乙醇永、三乙醇胺與三丁醇胺。

17.如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中組份(D)係二乙醇胺、三乙醇胺或三丁醇胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂