

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/022 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03123145.4

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1243283C

[22] 申请日 2003.4.17 [21] 申请号 03123145.4

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 22 [33] JP [31] 2002 - 119501

[32] 2002. 5. 16 [33] JP [31] 2002 - 141597

[71] 专利权人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 大西启之 中川裕介 土井宏介

审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

酚醛清漆树脂溶液、正型光致抗蚀剂组合物
及其调制方法

[57] 摘要

本发明提供一种调制的抗蚀剂组合物具有保存稳定性且没有批间特性差异抗蚀剂组合物及其调制方法，即，将酚醛清漆树脂溶解在有机溶剂中而成的酚醛清漆树脂溶液中配合苯醌所形成的酚醛清漆树脂溶液；含所述酚醛清漆树脂溶液和感光性成分而成的正型光致抗蚀剂组合物；含所述酚醛清漆树脂溶液、感光性成分、氢醌而成的正型光致抗蚀剂组合物；及混合所述酚醛清漆树脂溶液和感光性成分的正型光致抗蚀剂组合物的调制方法。

1. 一种酚醛清漆树脂溶液，其特征在于，在酚醛清漆树脂的有机溶剂溶液中配合有苯醌，所述苯醌的配合量为，每 1000g 所述酚醛清漆树脂配合 1～
5 20g。
2. 根据权利要求 1 所述的酚醛清漆树脂溶液，其特征在于，所述酚醛清漆树脂为碱溶性。
3. 一种正型光致抗蚀剂组合物，其特征在于，含有权利要求 1 或 2 所述的酚醛清漆树脂溶液及感光性成分。
- 10 4. 根据权利要求 3 所述的正型光致抗蚀剂组合物，其特征在于，所述感光性成分为醌二迭氮基酯化物。
5. 根据权利要求 3 所述的正型光致抗蚀剂组合物，其特征在于，还含有分子量在 1000 以下的具有苯酚性羟基的碱溶性低分子化合物。
6. 一种正型光致抗蚀剂组合物的调制方法，其特征在于，包括混合权利要求
15 1 或 2 所述的酚醛清漆树脂溶液和感光性成分的步骤。
7. 根据权利要求 6 所述的正型光致抗蚀剂组合物的调制方法，其特征在于，所述感光性成分为醌二迭氮基酯化物。
8. 根据权利要求 6 所述的正型光致抗蚀剂组合物的调制方法，其特征在于，还包括混合分子量在 1000 以下的具有苯酚性羟基的碱溶性低分子化合物的
20 步骤。
9. 根据权利要求 7 所述的正型光致抗蚀剂组合物的调制方法，其特征在于，还包括混合分子量在 1000 以下的具有苯酚性羟基的碱溶性低分子化合物的步骤。

酚醛清漆树脂溶液、正型光致抗蚀剂组合物及其调制方法

5

技术领域

本发明涉及一种酚醛清漆树脂溶液、正型光致抗蚀剂组合物及其调制方法。

10 背景技术

迄今为止，在采用 i 线（365nm）的光刻法技术中，含有碱溶性树脂和含醌二迭氮基化合物的光致抗蚀剂由于其解象性、感度、耐蚀刻性及耐热性等性能优异，因此被广泛应用于半导体元件和液晶元件的制造上。

15 然而，含有以酚醛清漆树脂为代表的碱溶性树脂和以醌二迭氮基酯化合物为代表的含醌二迭氮基化合物的正型光致抗蚀剂在调制之后容易发生经时变化，有可能导致感度和解象性等抗蚀剂特性的变化。为了防止这种经时变化，目前采取的是添加防老化剂或者将抗蚀剂组合物在惰性气氛下保存在阴冷处等的处理。

20 另外，在特开平 7-248619 号公报中，通过在抗蚀剂组合物中配合对甲苯磺酸、乙酸等酸性化合物，提出了不存在随时间推移而产生的异物且保存稳定性优异的正型光致抗蚀剂组合物。

此外，在特开平 10-232489 号公报中，提出了通过在抗蚀剂组合物中配合苯醌、萘醌等防止还原剂，防止由醌二迭氮基类感光剂的还原所
25 引起的抗蚀剂组合物的品质变化的方法。

但是，本发明人经研究确认有时无法防止适用特开平 7-248619 号公报或特开平 10-232489 号公报上所记载的方法的抗蚀剂组合物的品质变化。即，明确了即使是同样的产品，在各批产品之间也存在特性差异。

30 发明内容

因此，本发明的目的在于提供具有调制后的抗蚀剂组合物的保存稳定性的同时在各批之间不存在特性差异的抗蚀剂组合物的调制方法。

经精心研究，本发明人发现虽然在特开平 7-248619 号公报或特开平 10-232489 号公报上所记载的方法中，被认为会引起光致抗蚀剂组合物的劣化的原因只有感光剂的劣化，但是被保存为抗蚀剂调制用的酚醛清漆树脂溶液的经时劣化会成为导致所述各批之间的特性差异的原因。

至今，以酚醛清漆树脂溶液的状态保存酚醛清漆树脂会发生劣化并非已知。

另外，对所述每批的品质劣化，以往也并非已知。

10 即，本发明酚醛清漆树脂溶液的特征在于，在酚醛清漆树脂的有机溶液中配合有苯醌。

另外，本发明正型光致抗蚀剂组合物的特征在于，含有所述酚醛清漆树脂溶液及感光性成分。

此外，本发明正型光致抗蚀剂组合物的特征在于，含有将酚醛清漆树脂溶解于有机溶剂中而成的酚醛清漆树脂溶液、感光性成分和氢醌。

还有，本发明正型光致抗蚀剂组合物的调制方法的特征在于，混合所述本发明的酚醛清漆树脂溶液和感光性成分。

具体实施方式

20 对用于本发明的酚醛清漆树脂并没有特殊的限制，可使用在正型光致抗蚀剂组合物中，通常被用作被膜形成物质的酚醛清漆树脂。其中，优选不发生膨润、易溶解于碱水溶液中且显影性优异的酚醛清漆树脂。

酚醛清漆树脂通常是通过在酸催化剂的存在下缩合苯酚类和醛类或 / 和酮类而得到。

25 作为形成所述酚醛清漆树脂的苯酚类，可列举如苯酚、间甲酚、对甲酚、邻甲酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚等二甲苯酚类；间乙基苯酚、对乙基苯酚、邻乙基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,5-三乙基苯酚、4-叔丁基苯酚、3-叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚等烷基苯酚类；对甲氧基苯酚、间甲氧基苯酚、对乙氧基苯酚、间

30

乙氧基苯酚、对丙氧基苯酚、间丙氧基苯酚等烷氧基苯酚类；邻异丙烯基苯酚、对异丙烯基苯酚、2-甲基-4-异丙烯基苯酚、2-乙基-4-异丙烯基苯酚等异丙烯基苯酚类；苯基苯酚等芳基苯酚类；4,4'-二羟基联苯、双酚 A、间苯二酚、氢醌、焦赈酚等聚羟基苯酚类等。这些
5 可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。在这些苯酚类中优选间甲酚、对甲酚、2,5-二苯甲酚、3,5-二苯甲酚、2,3,5-三甲基苯酚。

作为所述醛类，可列举如甲醛、仲甲醛、三噁烷、乙醛、丙醛、丁醛、三甲基乙醛、丙烯醛、丁烯醛、环己醛、糠醛、呋喃基丙烯醛、苯甲醛、对苯二甲醛、苯基乙醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、邻羟基苯甲醛、
10 间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、邻氯苯甲醛、间氯苯甲醛、对氯苯甲醛、肉桂醛等。这些可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。在这些醛类中，从易于得到的方面考虑，优选甲醛，在若要特别提高耐热性，则优选组合使用羟基苯甲醛类和甲醛。

15 作为所述酮类，可列举如丙酮、丁酮、二乙酮、二苯基酮等。这些可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。在苯酚类和酮类的组合中，特别优选焦赈酚和丙酮的组合。

作为用于苯酚类和醛类的缩合反应的酸性催化剂，可以使用盐酸、硫酸、甲酸、草酸、对甲苯磺酸等。

20 用于本发明的酚醛清漆树脂的聚苯乙烯换算重均分子量以 2000~20000 为宜。

作为本发明的酚醛清漆树脂溶液，当该酚醛清漆树脂经溶液聚合被合成时，可以采用从溶液聚合后的反应液除去未反应物和催化剂等杂质，并根据情况再通过分步操作除去低分子量体后的溶液。当酚醛清漆树脂
25 为由本体聚合合成的固态时，可使用将该酚醛清漆树脂溶解于溶剂而成的溶液。根据情况，可使用从该溶液中通过分步操作进一步除去低分子量体的溶液。

作为在此使用的有机溶剂，只要能溶解酚醛清漆树脂的溶剂，都可以使用。

30 作为有机溶剂的例子，可列举丙酮、丁酮、环己酮、甲基异戊基酮、

2-庚酮等酮类；乙二醇、丙二醇、二甘醇、乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、二甘醇单乙酸酯、或它们的单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚、单丁基醚或单苯基醚等多元醇及其衍生物；二噁烷等环醚类；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸乙酯等酯类。这些可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

对最终得到的酚醛清漆树脂溶液的树脂浓度没有特别的限制，但是为了用于抗蚀剂的调制，通常是20~60重量%，特别优选35~55重量%的树脂浓度。

本发明的酚醛清漆树脂溶液可通过对如上调制的酚醛清漆树脂溶液配合苯醌而制得，而为了避免在调制抗蚀剂后产生颗粒的问题发生，优选采用如下的方法进行配合。

1. 在室温（20~25℃）下，将苯醌配合于与用于酚醛清漆树脂溶液的溶剂相同的有机溶剂中，使其浓度在10~20重量%，并搅拌10分钟以上，制成完全溶解的溶液。

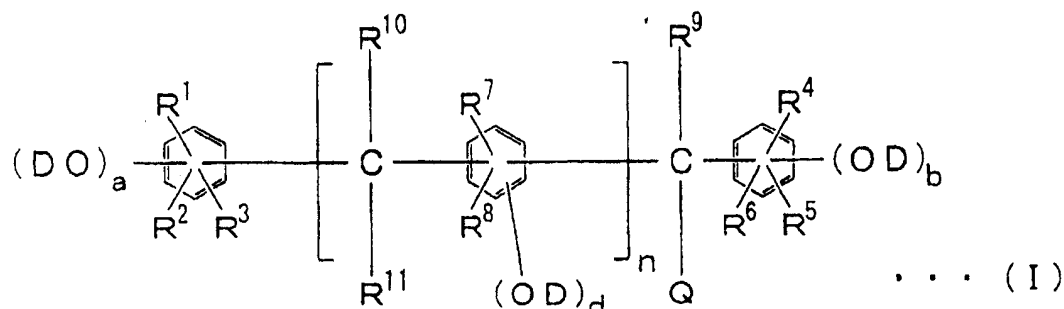
2. 将所述溶液以少量分批添加到酚醛清漆树脂中。

相对于1000g酚醛清漆树脂，苯醌的配合量以1~20g为宜，更优选3~10g。

如果少于该范围，则无法得到酚醛清漆树脂溶液的充分的保存稳定效果，而如果多于该范围，则会导致抗蚀剂组合物的诸特性的劣化。

本发明的正型光致抗蚀剂组合物含有所述酚醛清漆树脂溶液及感光性成分。对用于此处的感光性成分没有特殊的限制，当以调整化学增幅型抗蚀剂组合物为目的时，可举出公知的PAG（光致酸产生剂），若为非化学增幅型，则可举出醌二迭氮基化物等。在本发明的正型光致抗蚀剂组合物中，优选非化学增幅型的醌二迭氮基酯化物。

作为醌二迭氮基酯，可列举用下述通式（I）表示的化合物。



在式(I)中, $R^1 \sim R^8$ 分别单独表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、或者碳原子数 3~6 的环烷基, $R^9 \sim R^{11}$ 分别单独表示氢原子、碳原子数 1~6 的烷基, Q 表示氢原子或碳原子数 1~6 的烷基、与 R^9 相结合的碳原子数 3~6 的环烷基、或者由下述化学式(II)所表示的基团, a、b 表示 1~3 的整数, d、n 表示 0~3 的整数, D 单独表示氢原子或 1, 2-萘醌二迭氮基-5-磺酰基, D 中的至少一个是 1, 2-萘醌二迭氮基-5-磺酰基。



(II)

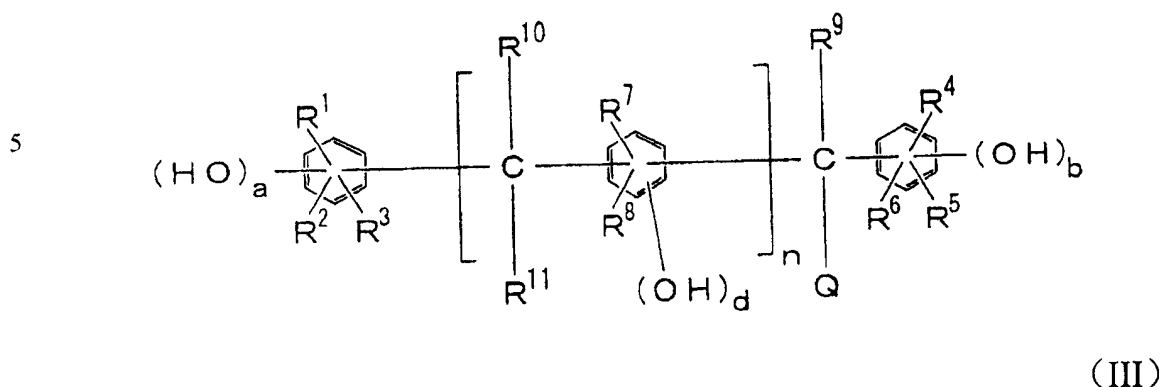
在式(II)中, $R^{12} \sim R^{13}$ 分别单独表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、或者碳原子数 3~6 的环烷基, c 表示 1~3 的整数, D 所表示的意义与上相同。

相对于所述酚醛清漆树脂和下述增感剂的总量, 感光性成分的配合量以 5~30 重量%为宜, 优选 10~70 重量%范围。如果不足 5 重量%, 则无法得到忠于图案的图像, 转录性也下降。另一方面, 如果超出 80 重量%, 则所得的光致抗蚀剂组合物的感度会发生劣化, 且所形成的抗蚀剂膜的均质性会下降, 解象性也会发生劣化。

作为可提高光致抗蚀剂组合物感度的成分, 可以配合分子量在 1000 以下的具有苯酚性羟基的碱溶性低分子化合物。下面将这种低分子化合物称为增感剂。

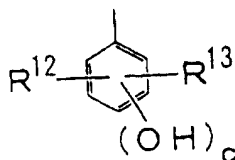
当配合该增感剂时, 可以实现高感度, 可贡献于生产能力的提高。另外, 通过配合该增感剂, 可在抗蚀剂膜上形成表面难溶层, 因此在显影时可以减少未曝光部分的抗蚀剂膜的膜减量, 从而可以抑制由显影时间的差异而出现的显影不均现象发生, 因此比较理想。

作为该增感剂, 可列举由下述通式(III)所表示的苯酚化合物等。



10 在式 (III) 中, $R^1 \sim R^8$ 分别单独表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、或者碳原子数 3~6 的环烷基, $R^9 \sim R^{11}$ 分别单独表示氢原子、碳原子数 1~6 的烷基。Q 表示氢原子或碳原子数 1~6 的烷基、与 R^9 相结合的碳原子数 3~6 的环烷基、或者由下述化学式 (IV) 所表示的基团, a、b 表示 1~3 的整数, d、n 表示 0~3 的整数。

15



(IV)

25 在式 (IV) 中, R^{12} 、 R^{13} 分别单独表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、或者碳原子数 3~6 的环烷基, c 表示 1~3 的整数。

作为由式 (III) 所表示的苯酚化合物的具体例, 可列举三 (4-羟基苯基) 甲烷、双 (4-羟基-3-甲基苯基) -2-羟基苯基甲烷、双 (4-羟基-2, 3, 5-三甲基苯基) -2-羟基苯基甲烷、双 (4-羟基-3, 5-二甲基苯基) -2-羟基苯基甲烷、双 (4-羟基-3, 5-二甲基苯基) -3-羟基苯基甲烷、双 (4-羟基-3, 5-二甲基苯基) -4-羟基苯基

30

甲烷、双(4-羟基-2, 5-二甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷、双(4-羟基-2, 5-二甲基苯基)-3-羟基苯基甲烷、双(4-羟基-2, 5-二甲基苯基)-4-羟基苯基甲烷、双(4-羟基-3, 5-二甲基苯基)-3, 4-二羟基苯基甲烷、双(4-羟基-2, 5-二甲基苯基)-3, 4-二羟基苯基甲烷、双(4-羟基-2, 5-二甲基苯基)-2, 4-二羟基苯基甲烷、双(4-羟基苯基)-3-甲氧基-4-羟基苯基甲烷、双(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-羟基苯基甲烷、双(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷、双(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-羟基苯基甲烷、双(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-羟基苯基甲烷、双(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-3, 4-二羟基苯基甲烷、1-[1-(4-羟基苯基)异丙基]-4-[1, 1-双(4-羟基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羟基苯基)异丙基]-4-[1, 1-双(3-甲基-4-羟基苯基)乙基]苯、2-(4-羟基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷、2-(2, 4-二羟基苯基)-2-(2', 4'-二羟基苯基)丙烷、2-(2, 3, 4-三羟基苯基)-2-(2', 3', 4'-三羟基苯基)丙烷、2-(3-氟-4-羟基苯基)-2-(3'-氟-4'-羟基苯基)丙烷、2-(2, 4-二羟基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷、2-(2, 3, 4-三羟基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷、2-(2, 3, 4-三羟基苯基)-2-(4'-羟基-3', 5'-二甲基苯基)丙烷、双(2, 4-二羟基苯基)甲烷、双(2, 3, 4-三羟基苯基)甲烷、2, 3, 4-三羟基苯基-4'-羟基苯基甲烷、1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷、2, 4-双[1-(4-羟基苯基)异丙基]5-羟基苯酚等。

其中, 从感度提高效果优异的角度考虑, 优选双(4-羟基-3-甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷、双(4-羟基-2, 3, 5-三甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷、2, 4-双[1-(4-羟基苯基)异丙基]5-羟基苯酚、1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷、1-[1-(4-羟基苯基)异丙基]-4-[1, 1-双(4-羟基苯基)乙基]苯等, 特别是从感度、残膜率、直线性提高效果优异的角度考虑, 优选1-[1-(4-羟基苯基)异丙基]-4-[1, 1-双(4-羟基苯基)乙基]苯和双(4-羟基-2, 3, 5-

三甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷。

相对于所述酚醛清漆树脂，增感剂的配合量以 5~50 重量%为宜，优选 10~40 重量%的范围。

本发明的正型光致抗蚀剂组合物，最好以所述酚醛清漆树脂溶液中添加感光性成分，优选为增感剂且根据需要再添加各种添加成分溶液的形式使用。

在本发明的正型光致抗蚀剂组合物中，在不损害本发明目的的范围内可以配合用于防止光晕的紫外线吸收剂、用于防止条纹的表面活性剂等。

作为紫外线吸收剂，可列举如 2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮、4-二甲胺基-2', 4'-二羟基二苯甲酮、5-氨基-3-甲基-1-苯基-4-(4-羟基苯基偶氮基)吡唑、4-二甲胺基-4'-羟基偶氮基苯、4-二乙胺基偶氮基苯、4-二乙胺基-4'-乙氧基偶氮基苯、姜黄素 (curcumin) 等。作为表面活性剂，可列举フロラ ド FC430、同 FC431 (商品名，住友 3M 社制)、エフトップ EF122A、同 EF122B、同 EF122C、同 EF126 (商品名，トーケムプロダクツ社制) 等氟类表面活性剂。

进而，在不影响本发明目的的范围内，根据需要可以添加附加树脂、增塑剂、稳定剂、提高反差剂等贯用的添加剂。

本发明正型光致抗蚀剂组合物的调制方法，是在所述本发明酚醛清漆树脂溶液中添加感光性成分，并根据需要添加增感剂、及紫外线吸收剂、表面活性剂等，根据需要再加入溶剂并调节浓度制成均匀溶液的调制方法。该溶剂可以使用作为酚醛清漆树脂溶液的溶剂前面所提到的溶剂。所添加的溶剂的种类也可以相同或不同于用在酚醛清漆树脂溶液中的溶剂。另外，可以用膜滤器进一步过滤所得的溶液。

本发明的酚醛清漆树脂溶液中的苯醌，在保存于酚醛清漆树脂溶液的过程中发生自我还原，逐渐转为氢醌。

但是，令人吃惊的是只要添加保持酚醛清漆树脂溶液的稳定性所需的量的苯醌，调制酚醛清漆树脂溶液，并用该酚醛清漆树脂溶液调制正型光致抗蚀剂组合物，即可得到稳定的正型光致抗蚀剂组合物。即，对于新添加的感光性成分，没有必要重新追加苯醌等。

这样，得到了可维持酚醛清漆树脂溶液的保存稳定性的效果，从而也

保证了使用它的正型光致抗蚀剂组合物的保存稳定性，这一点是本发明所取得的较大的效果。

因而，在采用本发明的酚醛清漆树脂溶液所调制成的正型光致抗蚀剂组合物中，大多含有可由苯醌的还原产生的氢醌。没有理由将氢醌积极地
5 地向正型光致抗蚀剂组合物中。因此，可以说，含有氢醌的正型光致抗蚀剂组合物是采用本发明的酚醛清漆树脂溶液而得到的，是本发明的正型光致抗蚀剂组合物，由本发明的正型光致抗蚀剂组合物的调制方法所制成。

实施例

10 下面用实施例进一步详细说明本发明。

还有，酚醛清漆树脂溶液及抗蚀剂组合物的经时变化是经下述处理求出的。

(1) 酚醛清漆树脂溶液的经时变化评价

将由下述合成例合成及调制出的刚调制后的酚醛清漆树脂溶液涂布
15 在基板上，并在 110°C 下干燥 90 秒钟，形成 $1\mu\text{m}$ 厚的被膜，求出该被膜对 23°C 、2.38 重量%的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液的完全溶解时间 $[T_0(\text{s})]$ 。

接着，将该酚醛清漆树脂溶液投入到装有惰性气体 (氮气) 的容器中，在暗室内 40°C 下保管 90 天之后，再把它在 110°C 干燥 90 秒钟，形
20 成 $1\mu\text{m}$ 厚的被膜，求出该被膜对 23°C 、2.38 重量%的 TMAH 水溶液的完全溶解时间 $[T_n(\text{s})]$ ，并将 $T_0(\text{s})$ 和 $T_n(\text{s})$ 之差值的绝对值 $|T_n - T_0|$ 作为酚醛清漆树脂溶液的经时变化度表示。

(2) 抗蚀剂组合物的经时变化评价

求出用刚调制出的酚醛清漆树脂溶液调成的抗蚀剂组合物的感度
25 $[Eop_0(\text{ms})]$ 。

接着，求出将该抗蚀剂组合物投入到装有惰性气体 (氮气) 的容器中，在暗室内 40°C 下保管 90 天之后的抗蚀剂组合物的感度 $[Eop_p(\text{ms})]$ ，并将 $Eop_0(\text{ms})$ 和 $Eop_p(\text{ms})$ 之差值的绝对值 $|Eop_p - Eop_0|$ 作为抗蚀剂组合物的经时变化度表示。

30 还有，上述感度是按以下方法求出的。

将抗蚀剂组合用旋转涂布器涂布在硅基板上,并把它在电热板上以 90℃干燥 90 秒钟,得到了膜厚为 $1.05\mu\text{m}$ 的抗蚀剂膜。通过对应于线/空间(line and space)为 1:1 的 $0.35\mu\text{m}$ 抗蚀剂图案的掩膜(reticule),用缩小投影曝光装置 NSR-2005i10D(尼康社制, $\text{NA}=0.57$),以 0.1 至 0.01 秒的间隔对该膜进行曝光之后,在 110℃下进行 90 秒钟的 PEB(曝光后加热)处理,用 2.38 重量%的 TMAH 水溶液在 23℃下进行 60 秒钟的显影,水洗 30 秒钟后进行干燥,此时将使 $0.35\mu\text{m}$ 抗蚀剂图案的线/空间宽度形成为 1:1 的最佳曝光时间(E_{op})作为感度,并用毫秒(ms)单位表示。

10 (3) 抗蚀剂组合物的批间差异评价

求出用刚调制出的酚醛清漆树脂溶液调成的抗蚀剂组合物的感度 [$E_{op_0}(\text{ms})$]。

接着,求出采用投入到装有惰性气体(氮气)的容器中,在暗室内 40℃下保管 90 天之后的酚醛清漆树脂溶液调成的抗蚀剂组合物的感度 [$E_{op_n}(\text{ms})$],并将 $E_{op_0}(\text{ms})$ 和 $E_{op_n}(\text{ms})$ 之差值的绝对值 $|E_{op_n} - E_{op_0}|$ 作为抗蚀剂组合物的批间差异度表示。

还有,上述感度是按照在上述(2)的评价项目中所述的方法求出的。

<合成例 1> (酚醛清漆树脂 1 的合成)

20 以 4:4:2 的摩尔比例混合间甲酚、对甲酚及 2,5-二甲苯酚,接着作为酸催化剂使用草酸,作为缩合剂采用甲醛及水杨醛,按照常用法进行缩合反应,合成出酚醛清漆树脂。

除去所得酚醛清漆树脂中的低分子量组份,得到聚苯乙烯换算重均分子量(M_w)为 7000 的碱溶性酚醛清漆树脂。

25 接着,将所得酚醛清漆树脂溶解于丁酮(以下称为 MAK),调制树脂浓度为 50 重量%的酚醛清漆树脂溶液 1a。

另外,相对于 1000g 该酚醛清漆树脂溶液 1a,配合 2g 苯醌,得到酚醛清漆树脂溶液 1b。

30 <合成例 2> (酚醛清漆树脂 2 的合成)

将 2, 6-二羟甲基-对甲酚溶解于 4 / 1 (质量比) 的 γ -丁内酯 / 甲醇混合溶剂中, 调制浓度为 6.5 重量% 的溶液 A。

另外, 以 4: 1 的摩尔比例混合 2, 5-二甲苯酚和氢氧化钠, 并作为缩合剂采用甲醛使之进行缩合反应, 反应结束之后经再析出, 得到双(2, 5-二甲基-4-羟基苯基) 甲烷的结晶。

将所述双(2, 5-二甲基-4-羟基苯基) 甲烷的结晶溶解于 γ -丁内酯, 调制浓度为 30 重量% 的溶液 B。

作为催化剂将 5g 对甲苯磺酸配合于 1000g 所述溶液 B 中, 其中再滴入 40g 的上述溶液 A, 进行缩合反应。

分析结果确认出在结束反应的溶液中可得到 $M_w=1456$ 的酚醛清漆树脂的低分子量体。

在上述的结束反应后的溶液中配合 2.5 摩尔的间甲酚, 接着作为缩合剂采用甲醛, 按照常用法进行缩合反应, 合成出酚醛清漆树脂。

除去所得酚醛清漆树脂中的低分子量组份, 得到了 $M_w=7700$ 、邻位-邻位(ortho-ortho) 键的含有率为 53% 的高邻位的碱溶性酚醛清漆树脂。

接着, 将所得酚醛清漆树脂溶解于 MAK 中, 调制树脂浓度为 50 重量% 的酚醛清漆树脂溶液 2a。

另外, 相对于 1000g 该酚醛清漆树脂溶液 2a, 配合 2g 苯醌, 得到酚醛清漆树脂溶液 2b。

<合成例 3> (酚醛清漆树脂 3 的合成)

以 4: 1 的摩尔比例混合间甲酚及 3, 4-二甲苯酚, 接着作为酸催化剂采用对甲苯磺酸, 作为缩合剂采用甲醛, 并按照常用法进行缩合反应, 得到 $M_w=2900$ 的碱溶性酚醛清漆树脂。

接着, 将所得酚醛清漆树脂溶解于 MAK 中, 调制树脂浓度为 50 重量% 的酚醛清漆树脂溶液 3a。

另外, 相对于 1000g 该酚醛清漆树脂溶液 3a, 配合 2g 苯醌, 得到酚醛清漆树脂溶液 3b。

- (4) 酚醛清漆树脂中的苯醌及氢醌的含量测定
- (i) 采用由上述合成例 1~3 所合成及调制的刚调制出的酚醛清漆树脂溶液 1b~3b, 调制 0.5 重量%的试样溶液。
- (ii) 采用将由上述合成例 1~3 所合成及调制的刚调制出的酚醛清漆树脂溶液 1b~3b 投入到装有惰性气体(氮气)的容器中并在暗室内 40℃下保管 90 天后的酚醛清漆树脂溶液 1b' ~3b' , 调制 0.5 重量%的试样溶液。
- (iii) 将水-乙腈=6 / 4 (质量比) 的洗提液, 以 0.7ml/min 的送液速度, 流于柱(制品名“Inertsil ODS-2”; GLSciences 社制)上 10 分钟。柱温用烘箱设定在 45℃。
- (iv) 将 1.0 μ l 的上述试样溶液注入于反相 HPLC (高速液体色谱仪)(制品名“HP-1100”; Agilent 社制)中, 在测定波长光=230nm 附近, 求出洗提时间为 3.4~4.0 分时检测出的苯醌(BQ)的峰面积和、洗提时间为 2.4~3.0 分时检测出的氢醌(HQ)的峰面积之比, 并将其结果示于下表中。

表 1

酚醛清漆树脂溶液	BQ:HQ
1b	0.15:0.03
1b'	0.00:0.06
2b	0.12:0.04
2b'	0.01:0.16
3b	0.11:0.04
3b'	0.01:0.15

由以上结果可见, 酚醛清漆树脂溶液中的 BQ 在投入到装有惰性气体(氮气)的容器中在暗室内 40℃下保管 90 天之后, 几乎都变为 HQ。

<实施例 1>

对所述酚醛清漆树脂溶液 1a~3a、1b~3b 进行上述 (1) 的评价。其

结果示于表 2 中。

<实施例 2>

5 分别用所述酚醛清漆树脂溶液 1a~3a、1b~3b，如下所述地调制抗蚀剂组合物。

(A) 酚醛清漆树脂 100 重量份

[换算为所述酚醛清漆树脂溶液为 200 重量份]

(B) 感光性成分(下述 B1 和 B2 的混合物) 30 重量份

[B1/B2=3 / 2 (质量比)]

10 B1: 1 摩尔双[2, 5-二甲基-3-(2-羟基-5-甲基苄基)-4-羟基苯基]甲烷和 2 摩尔 1, 2-萘醌二迭氮基-5-磺酰氯(以下称为“5-NQD”)的酯化反应产物

B2: 1 摩尔双(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-3, 4-二羟基苯基甲烷和 2 摩尔 5-NQD 的酯化反应产物

15 (C) 增感剂: (下述 C1 和 C2 的混合物) 27 重量份

[C1 / C2=1 / 1 (质量比)]

C1: 1-[1-(4-羟基苯基)异丙基]-4-[1, 1-双(4-羟基苯基)乙基]苯

C2: 双(4-羟基-2, 3, 5-三甲基苯基)-2-羟基苯基甲烷

20 (D) 其它成分(下述化合物 D): 相对于上述(A)~(C)成分的总重量为 2 重量%

D: 1, 4-双[1-(2-甲基-4-羟基-5-环己基苯基)异丙基]苯

25 将上述(A)~(D)的各成分溶解于 450 重量部的 2-庚酮之后,用孔径为 0.2 μm 的膜滤器进行过滤,调制正型光致抗蚀剂组合物。

表 2 中表示与此相关的上述(2)、(3)的物性。

表 2

合成例	1		2		3	
酚醛清漆树脂溶液	1a	1b	2a	2b	3a	3b
$T_o(s)$	39.2	38.8	42.7	40.5	3.0	2.8
$T_n(s)$	49.9	41.0	46.8	39.1	3.7	3.0
(1)酚醛清漆树脂溶液的经时变化度	10.7	2.2	4.1	1.4	0.7	0.2
$E_{op_o}(ms)$	370	365	380	370	150	140
$E_{op_p}(ms)$	405	375	390	370	155	140
$E_{op_n}(ms)$	415	385	395	375	150	140
(2)抗蚀剂组合物的经时变化度	35	10	10	0	5	0
(3) 抗蚀剂组合物的批间差异度	45	20	15	5	0	0

由以上结果可知，配合有苯醌的酚醛清漆树脂溶液 1b~3b 与没有配合
5 苯醌的酚醛清漆树脂溶液 1a~3a 相比，酚醛清漆树脂溶液的经时变化较少。

另外，采用配合有苯醌的酚醛清漆树脂溶液 1b~3b 调制的抗蚀剂组合物与采用没有配合苯醌的酚醛清漆树脂溶液 1a~3a 调制的抗蚀剂组合物相比，抗蚀剂组合物的经时变化较少。

此外，就配合有苯醌的酚醛清漆树脂溶液 1b~3b 而言，在刚调制该酚
10 醛清漆树脂溶液后调制的抗蚀剂组合物感度、和采用将酚醛清漆树脂溶液投到装有惰性气体（氮气）的容器中并在暗室内 40℃下保管 90 天而成的酚醛清漆树脂溶液调制的抗蚀剂化合物感度基本相同，因此它是没有批间差异的抗蚀剂组合物。

如上所述，本发明酚醛清漆树脂溶液没有经时变化，采用它所得到的
15 本发明正型光致抗蚀剂组合物具有在酚醛清漆树脂保存期间不同批间的差异较少的优点。