

公 告 本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知, 作※記號部分請勿填寫)

※申請案號: 92108684 ※IPC 分類: C08G 8/10※申請日期: 92 年 04 月 15 日

壹、發明名稱:

(中文) 酚醛清漆樹脂溶液, 正型光阻組成物及其製造方法(英文) ノボラック樹脂溶液、ポジ型ホトレジスト組成物およびその調製方法Novolak resin solution, positive photoresistcomposition, and method of producing same

貳、發明人(共 3 人)

發明人 1

姓 名:(中文) 大西啓之(英文) 大西啓之住居所地址:(中文) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇
番地 東京応化工業株式会社内

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱:(中文) 東京應化工業股份有限公司(英文) 東京応化工業株式会社住居所地址:(中文) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇
番地

(或營業所) (英文)

國 籍:(中文) 日本(英文) JAPAN代 表 人:(中文) 1. 内田春彦

(英文)

發明人 2

姓 名：(中文) 中川裕介
(英文) 中川裕介
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇
番地 東京応化工業株式会社内
(英文)

發明人 3

姓 名：(中文) 土井宏介
(英文) 土井宏介
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇
番地 東京応化工業株式会社内
(英文)

捌、聲明事項**■主張專利法第二十四條第一項優先權：****【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】**1.日本；2002/04/22；2002-1195012.日本；2002/05/16；2002-141597

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關酚醛清漆樹脂溶液及正型光阻組成物及其製造方法。

【先前技術】

目前為止，含有鹼可溶性樹脂與苯醌二疊氮基化合物之光阻於利用i線（365nm）之照相石版術中，具良好解像性，感度，耐蝕刻性及耐熱性等，因此，廣泛用於半導體元件，液晶元件之製造。

惟，含有酚醛清漆樹脂所代表之鹼可溶性樹脂與苯醌二疊氮酯化合物所代表之苯醌二疊氮基化合物之正型光阻組成物於調製後引起經時變化，而造成感度，解像性等之光阻特性之變化。為防止此經時變化，而以添加抗劣化劑，使調製後之光阻組成物於不活性氣氛下，陰暗處進行保存等做為處置。

又，特開平7-248619號公報中被揭示將對一甲苯磺酸，醋酸等酸性化合物配合於光阻組成物後，隨時間經過，無異物產生之具良好保存安定性之正型光阻組成物。

又，特開平10-232489號公報中於光阻組成物中配合苯醌，萘醌等抗還原劑後，藉由苯醌二疊氮系感光劑之還原後，防止光阻組成物品質變化之方法被揭示之。

惟，本發明者討論後判定適用特開平7-248619號公報，特開平10-232489號公報所載之方法後出現無法防止

(2)

光阻組成物之品質變化。亦即，即使相同製品仍出現組群間不均之特性。

【發明內容】

因此，本發明係以提供一種調製後之光阻組成物具保存安定性之外，組群間特性均衡之光阻組成物的製造方法為其課題者。

本發明等進行精密研討後結果發現特開平 7- 248619 號公報，特開平 10- 232489 號公報之方法中，感光劑之劣化導致光阻組成物之劣化，而，保存光阻調製用之酚醛清漆樹脂溶液之經時劣化後，乃造成設組群間特性之不均的原因者。

酚醛清漆樹脂若於酚醛清漆樹脂溶液之狀態下進行保存則出現劣化者未被揭示。

又，針對該各批組群品質之劣化，先行完全未被揭示。

亦即，本發明酚醛清漆樹脂溶液之特徵係配合苯醌於酚醛清漆樹脂之有機溶劑溶液所成者。

另外，本發明正型光阻組成物之特徵係以含有該酚醛清漆樹脂溶液及感光性成份所成者。

又，本發明正型光阻組成物之特徵係含有溶解酚醛清漆樹脂於有機溶劑所成之酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份以及氫醌者。

又，本發明正型光阻組成物調製法之特徵係混合該本

(3)

發明酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份者。

【發明實施之最佳形態】

本發明所使用酚醛清漆樹脂並未特別限定，一般正型光阻組成物中，以酚醛清漆樹脂做為被覆形成物質使用之。其中又以易於溶於不膨潤鹼水溶液，顯像良好之酚醛清漆樹脂者佳。

酚醛清漆樹脂通常於酸觸媒之存在下，縮合苯酚類與醛類及/或酮類而取得者。

做為形成該酚醛清漆樹脂之苯酚類之例者如：苯酚，間-甲酚，對-甲酚，鄰-甲酚，2，3-二甲苯酚，2，5-二甲苯酚，3，5-二甲苯酚，3，4-二甲苯酚等之二甲苯酚類；間-乙基苯酚，對-乙基苯酚，鄰-乙基苯酚，2，3，5-三甲基苯酚，2，3，5-三乙基苯酚，4-第三-丁基苯酚，3-第三-丁基苯酚，2-第三-丁基苯酚，2-第三-丁基-4-甲基苯酚，2-第三-丁基-5-甲基苯酚等之烷基苯酚類；對-甲氧基苯酚，間-甲氧基苯酚，對-乙氧基苯酚，間-乙氧基苯酚，對-丙氧基苯酚，間-丙氧基苯酚等之烷氧基苯酚類；鄰-異丙烯基苯酚，對-異丙烯基苯酚，2-甲基-4-異丙烯基苯酚，2-乙基-4-異丙烯基苯酚等之異丙烯基苯酚類；苯基苯酚類等芳基苯酚類；4，4'-二羥基聯苯基，雙酚A，間苯二酚，對苯二酚，焦棓酚等聚羥苯酚類等例者。此等可單獨使用，或組合2種以上併用者亦可。此等苯酚類中，特別以間-

(4)

甲酚，對-甲酚，2，5-二甲苯酚，3，5-二甲苯酚，2，3，5-三甲基苯酚為更佳者。

做為該醛類之例者如：甲醛，對甲醛，三噁烷，乙醛，丙醛，丁醛，三甲基乙醛，丙烯醛，巴豆醛，環己醛，糠醛，呋喃醛，苯甲醛，對苯二甲醛，苯基乙醛， α -苯基丙醛， β -苯基丙醛，鄰-羥基苯甲醛，間-羥基苯甲醛，對-羥基苯甲醛，鄰-甲基苯甲醛，間-甲基苯甲醛，對-甲基苯甲醛，鄰-氯苯甲醛，間-氯苯甲醛，對-氯苯甲醛，桂皮醛等例。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用之。此等醛類中又以甲醛為較易取得而較為理想者，特別又以併用羥基苯甲醛類與甲醛後較易提昇耐熱性為最佳者。

做為該酮類例者如：丙酮，丁酮，二乙酮，二苯酮等例。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用之。苯酚類與酮類相互之組合中以焦棓酚與丙酮之組合為特別理想者。

做為苯酚類與醛類相互縮合反應所使用之酸性觸媒例者可使用鹽酸，硫酸，蟻酸，草酸，對甲苯磺酸等。

本發明所使用之酚醛清漆樹脂之聚苯乙烯換算質量平均分子量以2000~20000者宜。

做為本發明酚醛清漆樹脂溶液者該酚醛清漆樹脂藉由溶液聚合所合成時由溶液聚合後之反應液去除未反應物，觸媒等不純物，更於不同情況下藉由分別操作後去除低分子量體之溶液可使用之。酚醛清漆樹脂藉由本體聚合等所合成之固形狀態時，該酚醛清漆樹脂溶於媒者可使用之。不同情況

(5)

下，更由此溶液藉由各別操作等去除低分子量體之溶液可使用之。

做為該使用之有機溶劑者只要為可溶解酚醛清漆樹脂之溶劑者即可。

做為有機溶劑例者如：丙酮，丁酮，環己酮，甲基異戊酮，2-庚酮等酮類；乙二醇，丙二醇，二乙二醇，乙二醇單乙酸酯，丙二醇單乙酸酯，二乙二醇單乙酸酯，或此等單甲醚，單乙醚，單丙醚，單丁醚或單苯醚等多價醇類及其衍生物；二噁烷類之環式醚類；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，甲氧基丙酸乙酯等酯類例者。此等可單獨使用，亦可混合物2種以上使用之。

最後取得酚醛清漆樹脂溶液之樹脂濃度並未特別限定，一般做為光阻調製之使用目的時以20~60質量%者宜，特別以35~55質量%之樹脂濃度最為常用者，且較為理想者。

本發明酚醛清漆樹脂溶液係針對上述所調製之酚醛清漆樹脂溶液配合苯醌後取得者，惟，為避免光阻調製後產生微粒子問題而以配合如下之方法者宜。

1. 室溫（20~25℃）中與酚醛清漆樹脂溶液所使用之溶劑相同配合10~20質量%濃度之苯醌於有機溶劑中，進行10分鐘以上之攪拌後做成完全溶解之溶液。

2. 於酚醛清漆樹脂溶液中少量分別加入該溶液。

苯醌之配合量為1000g 酚醛清漆樹脂之1~20g者宜，

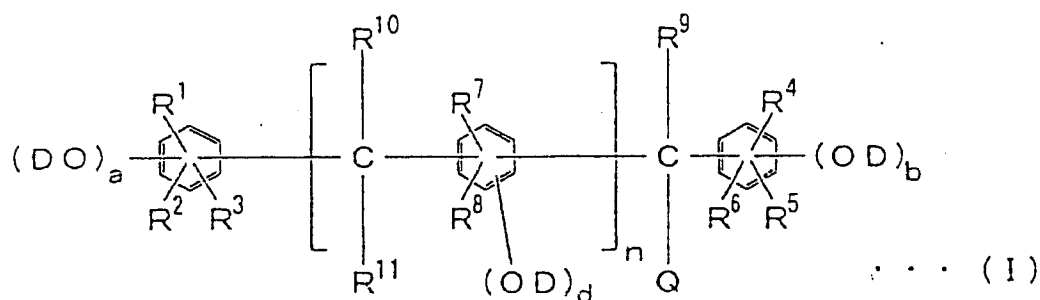
(6)

3~10g者為更佳。

當少於該範圍時，則酚醛清漆樹脂溶液之保存安定效果將不足，反之，超出該範圍則光阻組成物各特性將出現劣化而不理想。

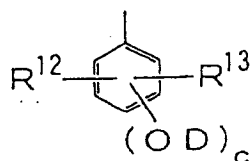
本發明正型光阻組成物係含有該酚醛清漆樹脂溶液及感光性成份者。做為該使用之感光性成份者並未特別限定，一般為調整化學增幅型光阻組成物之目的時以公知之PAG（光酸產生劑）等例，非化學增幅型時以苯醌二疊氮酯化物等例。本發明正型光阻組成物中以非化學增幅型之苯醌二疊氮酯化物為宜。

做為苯醌二疊氮酯例者可以下記一般式（I）所示之化合物為示例。



式（I）中，R¹~R⁸分別為獨立之氫原子，鹵原子，碳數1~6之烷基，碳數1~6之烷氧基，或碳數3~6之環烷基，R⁹~R¹¹分別代表獨立之氫原子，碳數1~6之烷基，Q為氫原子或碳數1~6之烷基，R⁹所結合之碳數3~6之環烷基，或下記化學式（II）所代表之基，a、b為1~3之整數，d、n為0~3之整數，D為獨立之氫原子或1，2- 苯醌二疊氮- 5- 磺醯基，至少1個D為1，2- 苯醌二疊氮- 5- 磺醯基者。

(7)



. . . (II)

式 (II) 中， R^{12} ， R^{13} 分別為獨立之氫原子，鹵原子，碳數 1~6 之烷基，碳數 1~6 之烷氧基，或碳數 3~6 之環烷基， c 為 1~3 之整數， D 為與上述相同意義者。

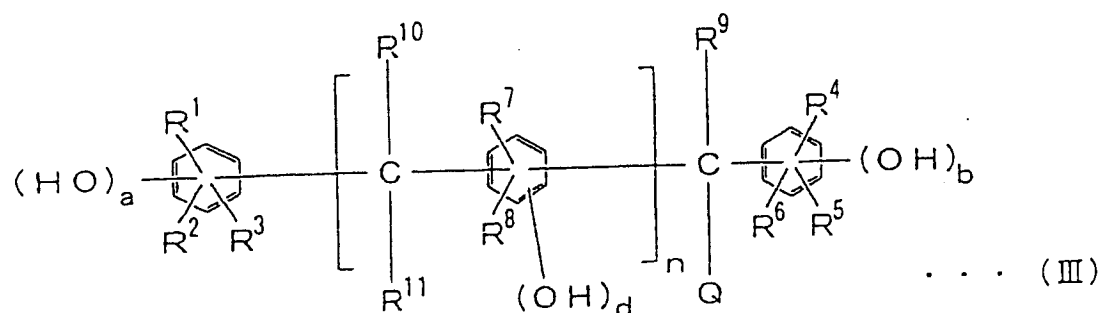
感光性成份之配合量選為該酚醛清漆樹脂與下記感度提昇劑相互合計量之 5~80 質量% 者宜，較佳者為 10~70 質量% 之範圍者。當不足 5 質量% 時則模型上無法取得真實影像，複製性亦限低。反之，超出 80 質量% 時，則取得之光阻組成物感度變差，所形成光阻膜之均質性降低，解像性變差。

做為提昇光阻組成物感度之成份者可配合具有分子量 1000 以下之苯酚性羥基之鹼可溶性低分子化合物者。此低分子化合物稱為感度提昇劑。

配合此感度提昇劑後可達成高感度，提昇生產量。且，配合此感度提昇劑後，因形成表面難溶化層於光阻膜，顯像時未曝光部份之光阻膜之膜減量變少，由顯像時間之差控制顯像不均的發生極理想者。

做為此感度提昇劑者可以下記一般式 (III) 所示之苯酚化合物為例。

(8)



式 (III) 中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 分別為獨立之氫原子，鹵原子，碳數 1~6 之烷基，碳數 1~6 之烷氧基，或碳數 3~6 之環烷基， $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ 分別為獨立之氫原子，碳數 1~6 之烷基。Q 為氫原子或碳數 1~6 之烷基， R^9 所結合之碳數 3~6 環烷基，或下記化學式 (IV) 所示之基，a，b 為 1~3 之整數，d，n 為 0~3 之整數。



式 (IV) 中， R^{12} ， R^{13} 分別代表獨立之氫原子，鹵原子，碳數 1~6 之烷基，碳數 1~6 之烷氧基，或碳數 3~6 之環烷基，C 為 1~3 之整數。

式 (III) 所代表苯酚化合物之具體例如：三 (4- 羥苯基) 甲烷，雙 (4- 羥基 - 3- 甲基苯基) - 2- 羥基苯基甲烷，雙 (4- 羥基 - 2, 3, 5- 三甲基苯基) - 2- 羥基苯基甲烷，雙 (4- 羥基 - 3, 5- 二甲苯基) - 2- 羥基苯基甲烷，雙 (4- 羥基 - 3, 5- 二甲基苯基) - 3- 羥基苯基甲烷，雙

(9)

(4- 羥基 - 3, 5- 二甲基苯基) - 4- 羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 2, 5- 二甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 2, 5- 二甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 2, 5- 二甲基苯基) - 4- 羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 3, 5- 二甲苯基) - 3, 4 二羥基苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 2, 5- 二甲基苯基) - 3, 4- 二羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥基 - 2, 5- 二甲基苯基) - 2, 4- 二羥苯基甲烷, 雙 (4- 羥苯基) - 3- 甲氧基) - 4- 羥苯基甲烷, 雙 (5- 環己基 - 4- 羥基 - 2- 甲基苯基) - 4- 羥苯基甲烷, 雙 (5- 環己烷 - 4- 羥基 - 2- 甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷, 雙 (5- 環己基 - 4- 羥基 - 2- 甲基苯基) - 3- 羥苯基甲烷, 雙 (5- 環己基 - 4- 羥基 - 2- 甲基苯基) - 4- 羥苯基甲烷, 雙 (5- 環己基 - 4- 羥基 - 2- 甲基苯基) - 3, 4- 二羥苯基甲烷, 1- [1- (4- 羥苯基) 異丙基] - 4- [1, 1- 雙 (4- 羥苯基) 乙基] 苯, 1- [1- (3- 甲基 - 4- 羥苯基) 異丙基] - 4- [1, 1- 雙 (3- 甲基 - 4- 羥苯基) 乙基] 苯, 2- [4- 羥苯基) - 2- (4'- 羥苯基) 丙烷, 2- (2, 4- 二羥苯基) - 2- (2', 4'- 二羥苯基) 丙烷, 2- (2, 3, 4- 三羥苯基) - 2- (2', 3', 4'- 三羥苯基) 丙烷, 2- (3- 氟 - 4- 羥苯基) - 2- (3'- 氟 - 4'- 羥苯基) 丙烷, 2- (2, 4- 二羥基苯基) - 2- (4'- 羥基苯基) 丙烷, 2- (2, 3, 4- 三羥苯基) - 2- (4'- 羥苯基) 丙烷, 2- (2, 3, 4- 三羥苯基) - 2- (4'- 羥基 - 3', 5'- 二甲基苯基) 丙烷, 雙 (2, 4- 二羥苯基) 甲烷, 雙 (2, 3, 4- 三羥基苯) 甲烷, 2, 3, 4- 三羥苯

(10)

基 - 4'- 羥苯基甲烷，1，1- 二 (4- 羥苯基) 環己烷，2，4- 雙 [1- (4- 羥苯基) 異丙基]- 5- 羥苯酚等例。

其中又以雙 (4- 羥基 - 3- 甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷，雙 (4- 羥基 - 2，3，5- 三甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷 - 2，4- 雙 [1- (4- 羥苯基) 異丙基]- 5- 羥苯基，1，1- 二 (4- 羥苯基) 環己烷，1- [1- (4- 羥苯基) 異丙基]- 4- [1，1，- 雙 (4- 羥苯基) 乙基]苯等其感度提昇效果為較佳者，特別是，1- [1- (4- 羥苯基) 異丙基]- 4- [1，1- 雙 (4- 羥苯基) 乙基]苯與雙 (4- 羥基 - 2，3，5- 三甲基苯基) - 2- 羥苯基甲烷其感度，殘膜率，線性提昇效果佳，最為理想者。

感度提昇劑之配合量為該酚醛清漆樹脂之 5~50 質量 % 者宜，較佳為 10~40 質量 % 者。

本發明正型光阻組成物係於該酚醛清漆樹脂溶液中添加感光性成份，較佳者添加感光提昇劑，更於必要時添加各種添加成份之溶液形態下進行使用者。

本發明正型光阻組成物中，在不損及本發明目的範圍下可配合防光暈之紫外線吸收劑，抗溝紋之界面活性劑等者。

做為紫外線吸收劑之例者如：2，2'，4，4'- 四羥基二苯甲酮，4- 二甲胺 - 2'，4'- 二羥基二苯甲酮，5- 胺基 - 3- 甲基 - 1- 苯基 - 4- (4- 羥基苯基偶氮基) 吡唑，4- 二甲基胺基 - 4'- 羥基偶氮苯，4- 二乙胺偶氮苯，4- 二乙胺 - 4'- 乙氧基偶氮苯，薑黃素等例。做為界面活性劑例者如：

(11)

florad FC- 430，同 FC- 431（商品名，住友 3M 公司製），
Ftop EF122A，同 EF122B，同 EF122C，同 EF126（商品名，
tokem products 公司製）等氟系界面活性劑例者。

更於必要時，在不妨礙本發明目的範圍下，可添加附加樹脂，可塑劑，安定化劑，對比提昇劑等慣用添加劑。

本發明正型光阻組成物之製造方法係於該本發明酚醛清漆樹脂溶液中加入感光性成份，必要時加入感度提昇劑，及紫外線吸收劑，界面活性劑等，只要有需要，更加入溶劑進行濃度調節，做成均勻溶液之製造方法。此溶劑可使用做為酚醛清漆樹脂溶液之溶劑預先所顯示之溶劑者。所添加溶劑之種類與用於酚醛清漆樹脂溶液之溶劑相同者，或相異者均可。又，更以膜濾器過濾所取得溶液者亦可。

本發明酚醛清漆樹脂溶液中之苯醌係於酚醛清漆樹脂溶液之保存中被自體還原後，緩緩轉換成氫醌。

惟，令人驚訝的是，於酚醛清漆樹脂溶液之安定性中添加必要量之苯醌調製酚醛清漆樹脂溶液後，僅利用其酚醛清漆樹脂溶液調製正型光阻組成物，即可取得安定之正型光阻組成物。亦即，對於新添加之感光性成份，無需進行對行苯醌之追加，添加新的安定劑等者。

如此，維持酚醛清漆樹脂溶液之保存安定性結果，亦可確保使用此之正型光阻組成物保存安定性之面可確定本發明具極大效果者。

因此，利用本發明酚醛清漆樹脂溶液所調製之正型光阻組成物中多半含有苯醌可被還原之氫醌。無積極添加氫醌

(12)

於正型光阻組成物之理由。因此，含有氫醌之正型光阻組成物係使用本發明酚醛清漆樹脂溶液所取得者，為本發明正型光阻組成物者，可藉由本發明正型光阻組成物之製造方法取得者。

【實施方式】

以下，更利用實施例進行說明本發明。

又，酚醛清漆樹脂溶液及光阻組成物之經時變化係如下。

(1) 評定酚醛清漆樹脂溶液之經時變化

將下記合成例所合成及所調整之酚醛清漆樹脂溶液塗佈於基板後，於110℃下乾燥90秒後，針對形成1μm膜厚之被膜，23℃，2.38質量%四甲銨氫化物（TMAH）水溶液求出完全溶解時間 $[T_0 (s)]$ 。

再將該酚醛清漆樹脂溶液置入填有不活性氣體（氮氣）之容器中，暗室內，40℃下，保管90天後，將此於110℃下乾燥90秒後，針對形成1μm膜厚之被膜，23℃，2.38質量%TMAH水溶液求出完全溶解時間 $[T_n (s)]$ ，以 $T_0 (s)$ 與 $T_n (s)$ 差之絕對值 $|T_n - T_0|$ 做為酚醛清漆樹脂溶液之經時變化度化表之。

(2) 評定光阻組成物之經時變化

利用調製之酚醛清漆樹脂溶液求出所調製光阻組成物之感度 $[EoP_0 (ms)]$ 。

再將該光阻組成物置入填有不活性氣體（氮氣）之容

(13)

器中，暗室內， 40°C 下，保存90天後，求出光阻組成物之感度 $[EoP_p(\text{ms})]$ ，以 $EoP_0(\text{ms})$ 與 $EoP_p(\text{ms})$ 差之絕對值 $|EoP_p - EoP_0|$ 做為光阻組成物之經時變化代表之。

又，該感度如以下進行求取之。

利用旋轉器將光阻組成物塗佈於聚矽氧晶圓後，將此於熱壓板上 90°C 下，乾燥90秒後取得膜厚 $1.05\mu\text{m}$ 之光阻膜。此膜介著線間為1: 1之 $0.35\mu\text{m}$ 光阻圖案對應之外罩（光罩）利用縮小投影曝光裝置NSR- 2005; 10D（nicon公司製， $NA=0.57$ ），由0.1秒開始，以0.01秒之間隔進行曝光後， 110°C 下，進行90秒之PEB（曝光後加熱）處理，以2.38質量%TMAH水溶液 23°C 下進行顯像60秒，水洗30秒乾燥後，其 $0.35\mu\text{m}$ 光阻圖案之線間距離為形成1: 1之最適曝光時間（EOP）做成感度以ms單位代表之。

(3) 評定光阻組成物組群間之不均度：

利用調製之酚醛清漆樹脂溶液求出所調製光阻組成物之感度 $[EoP_0(\text{ms})]$ 。

再置入填有不活性氣體（氮氣）之容器中，於暗室內， 40°C 下，進行保存90天後求出利用酚醛清漆樹脂溶液所調製光阻組成物之感度 $[EoP_n(\text{ms})]$ ，以 $EoP_0(\text{ms})$ 與 $EoP_n(\text{ms})$ 差之絕對值 $|EoP_n - EoP_0|$ 做為光阻組成物組群間不均度代表之。

又，該感度藉由該（2）之評定項目所載方法進行求取之。

(14)

[合成例 1] (酚醛清漆樹脂 1 之合成)

間 - 甲酚，對 - 甲酚，及 2，5- 二甲苯酚以莫耳比 4: 4: 2 進行混合後，再使用做為酸觸媒之草酸，做為縮合劑之甲醛及水楊醛，依常法進行縮合反應後合成酚醛清漆樹脂。

去除所取得酚醛清漆樹脂之低分子量部份，取得聚苯乙烯換算質量平均分子量 (Mw) 為 7000 之鹼可溶性酚醛清漆樹脂。

再將取得酚醛清漆樹脂溶於丁酮 (以下稱 MAK) 後，調製樹脂濃度 50 質量 % 之酚醛清漆樹脂溶液 1a。

又，針對 1000g 該酚醛清漆樹脂溶液 1a 配合 2g 之苯醌，進行調製酚醛清漆樹脂溶液 1b。

[合成例 2] (酚醛清漆樹脂 2 之合成)

將 2，6- 二羥甲基 - 對 - 甲酚溶於 γ - 丁內酯 / 甲醇 = 4/1 (質量比) 混合溶媒後，進行調製 6.5 質量 % 濃度之溶液 A。

又，2，5- 二甲苯酚，氫氧化鈉以莫耳比 4: 1 進行混合後，此利用做為縮合之甲醛，進行縮合反應，反應結束後，藉由再析出，取得雙 (2，5- 二甲基 - 4- 羥苯基) 甲烷之結晶。

該雙 (2，5- 二甲基 - 4- 羥苯基) 甲烷之結晶溶於 γ - 丁內酯後，調製 30 質量 % 濃度之溶液 B。

1000g 該溶液 B 中配合 5g 做為觸媒之對 - 甲苯磺酸後，

(15)

於此滴入 40g 該萃取 A，進行縮合反應。

分析結果，確定反應結束後之溶液中取得 $M_w=1456$ 之酚醛清漆樹脂之低分子量體。

該反應結束之溶液中配合 2.5 莫耳之間 - 甲酚後，再利用做為縮合劑之甲醛，依常法進行縮合反應後，合成酚醛清漆樹脂。

去除取得酚醛清漆樹脂之低分子量部份後，取得 $M_w=7700$ ，O-O 結合之含有率為 53% 之超正鹼可溶性酚醛清漆樹脂。

再將取得酚醛清漆樹脂溶於 MAK 後，調製樹脂濃度 50 質量 % 之 2g 酚醛清漆樹脂溶液。

又，針對 1000g 該酚醛清漆樹脂溶液 2a 配合 2g 苯醌後，調製酚醛清漆樹脂溶液 2b。

[合成例 3] (酚醛清漆樹脂 3 之合成)

間 - 甲酚，3，4- 二甲苯酚以莫耳比 4: 1 進行混合後，再利用做為酸觸媒之對 - 甲苯磺酸，做為縮合劑之甲醛，依常法進行縮合反應後取得 $M_w=2900$ 之鹼可溶性酚醛清漆樹脂。

再將取得酚醛清漆樹脂溶液於 MAK 後調製樹脂濃度 50 質量 % 之酚醛清漆樹脂溶液 3a。

又，針對 1000g 該酚醛清漆樹脂溶液 3a 配合 2g 苯醌後，調製酚醛清漆樹脂溶液 3b。

(4) 測定酚醛清漆樹脂溶液中苯醌與氫醌之含量

(16)

(i) 利用該合成例 1~3 所合成及所調製之酚醛清漆樹脂溶液 1b~3b，進行調製 0.5 質量 % 試料溶液。

(ii) 將該合成例所合成及所調製之調製後酚醛清漆樹脂溶液 1b~3b 置入填有不活性氣體（氮氣）之容器後，於暗室內，40℃ 下，保存 90 天後使用酚醛清漆樹脂溶液 1b'~3b' 進行調製 0.5 質量 % 試料溶液。

(iii) 將水 - 乙腈 = 6/4（質量比）之溶離液以送液速度 0.7 ml/min，於柱體（製品名「gnertsil ODS- 2」；G (sciences 公司製）進行流動 10 分鐘。柱體溫度係利用烤箱，設定溫度為 45℃。

(iv) 將 1.0 μ l 該試料溶液注入逆相 HPLC（高速液體層析法）（製品名「HP- 1100」；Agilent 公司製），於測定波長光 = 230nm 附近求出溶出時間 3.4~4.0 分鐘被檢出之苯醌（BQ）頂點面積，與溶出時間 2.4~3.0 分鐘被檢出之氫醌（HQ）頂點面積相互之比，其結果如下表所示。

表 1

酚醛清漆樹脂溶液	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

由以上結果證明酚醛清漆樹脂溶液中之 BQ 置於填有

(17)

不活性氣體（氮氣）之容器後，於暗室內，40℃下，進行保存90天後，幾乎均變換成HQ。

[實施例1]

針對該酚醛清漆樹脂溶液1a~3b，1b~3b，進行評定該(1)。其結果如表2所示。

[實施例2]

分別使用該酚醛清漆樹脂溶液1a~3a，1b~3b，進行調整如下之光阻組成物。

(A) 酚醛清漆樹脂100質量份

[換算成該酚醛清漆樹脂溶液後為200質量份]

(B) 感光性成份：(下記B1與B2之混合物)30質量份

[B1 /B2=3/2 (質量比)]

B1:雙[2, 5-二甲基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-4-羥苯基]甲烷1莫耳1, 2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯化物(以下，稱「5-NQD」)2莫耳相互之酯化反應生成物。

B2: 雙(3, 5-二甲基-4-羥苯基)-3, 4-二羥苯基甲烷1莫耳與5-NQD 2莫耳相互之酯化反應生成物 (C) 感度向上劑：9下記C1與C2之混合物)27質量份

[C1 /C2=1/1 (質量比)]

C1: 1-[1-(4-羥苯基)異丙基]-4-[1, 1-雙(4-羥苯基)乙基]苯

(18)

C2: 雙 (4- 羥基 - 2, 3, 5- 三甲基苯基) - 2- 羥苯基甲
 烷

(D) 其他成分 (下記化合物): 爲上記 (A) ~ (C) 成分
 總質量之2質量%

D: 1, 4- 雙 [1- (2- 甲基 - 4- 羥基 - 5- 環己基苯基) 異
 丙基] 苯

將該 (A) ~ (D) 各成份溶於450質量份之2- 庚酮後，
 將此利用孔徑0.2 μ m之膜濾器進行過濾後，調製正型光阻組
 成物。

針對此之該 (2)， (3) 物性示於表2。

表 2

合成例	1		2		3	
酚醛清漆樹脂溶液	1a	1b	2a	2b	3a	3b
T ₀ (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) 酚醛清漆樹脂溶液之經時 變化度	10.7	2.2	4.1	1.4	0.7	0.2
EoP _r (ms)	370	365	380	370	150	140
EoP _r (ms)	405	375	390	370	155	140
EoP _n (ms)	415	385	395	375	150	140
(2) 光阻組成物之經時變化度	35	10	10	0	5	0
(3) 光阻組成物之組群間不均 度	45	20	15	5	0	0

由以上結果證明配合苯醌之酚醛清漆樹脂溶液 1b~3b

(19)

，相較於未配合苯醌之酚醛清漆樹脂溶液 1a~3a，前者酚醛清漆樹脂溶液之經時變化較少。

又，使用配合苯醌之酚醛清漆樹脂溶液 1b~3b 所調製之光阻組成物與未配合苯醌之酚醛清漆樹脂溶液 1a~3a 所調製之光阻組成物相比較下，前者之光阻組成物經時變化較少者。

又，配合苯醌之酚醛清漆樹脂溶液 1b~3b 其該酚醛清漆樹脂溶液調製後之所調製光阻組成物感度與將該酚醛清漆樹脂溶液置於填有不活性氣體（氮氣）之容器，於暗室內，40℃ 下，保存 90 天之酚醛清漆樹脂溶液所調製之光阻組成物感度幾乎相同，因此，可證明組群間無不均度之光阻組成物者。

如上述，本發明酚醛清漆樹脂溶液為無經時變化現象，利用此取得之本發明正型光阻組成物具有酚醛清漆樹脂保存期間不同組群間不均度少之優點。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：酚醛清漆樹脂溶液，正型光阻組成物
及其製造方法

本發明係提供一種可安定保存調製後光阻組成物之具保存安定性之外，具均衡組群間特性之光阻組成物之調製法。酚醛清漆樹脂溶於有機溶劑所成之酚醛清漆樹脂溶液中配合對苯醌所成之酚醛清漆樹脂溶液；含有該酚醛清漆樹脂溶液及感光性成份所成之正型光阻組成物，含有該酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份及對苯醌所成之正型光阻組成物；以及混合該漆用酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份之正型光阻組成物之製造方法。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：NOVOLAK RESIN SOLUTION, POSITIVE PHOTORESIST
COMPOSITION, AND METHOD OF PRODUCING SAME

There is provided a method of producing a resist composition which yields a resist composition with good storage stability, and no fluctuation in characteristics between production lots. There are provided: a novolak resin solution formed by adding benzoquinone to a novolak resin solution produced by dissolving a novolak resin in an organic solvent; a positive photoresist composition comprising the novolak resin solution and a photosensitive component; a positive photoresist composition comprising the novolak resin solution, a photosensitive component, and hydroquinone; and a method of producing a positive photoresist composition involving mixing the novolak resin solution described above and a photosensitive component.

拾、申請專利範圍

第 92108684 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 8 月 8 日修正

1. 一種酚醛清漆樹脂溶液，其特徵係在酚醛清漆樹脂之有機溶劑溶液（但不含環氧化酚醛清漆或不含環氧酚醛清漆樹脂），苯醌係以對每一前述酚醛清漆樹脂 1000g 配合 1~20g 者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之酚醛清漆樹脂溶液，其中該酚醛清漆樹脂為鹼可溶性者。

3. 一種正型光阻組成物，其特徵係含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之酚醛清漆樹脂溶液及感光性成份者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之正型光阻組成物，其中該感光性成份為苯醌二疊氮酯化物者。

5. 如申請專利範圍第 3 項之正型光阻組成物，其中該組成物更含有具 1000 以下分子量之苯酚性羥基鹼可溶性低分子化合物者。

6. 一種正型光阻組成物，其特徵為含有溶解酚醛清漆樹脂於有機溶劑所成之如申請專利範圍第 1 或 2 項之酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份以及氫醌者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之正型光阻組成物，其中該感光性成份為苯醌二疊氮酯化物者。

8. 如申請專利範圍第 6 項之正型光阻組成物，其中該組成物更含有具 1000 以下分子量之苯酚性羥基鹼可溶性低分

子化合物者。

9. 一種正型光阻組成物之製造方法，其特徵係含有混合如申請專利範圍第1或2項之酚醛清漆樹脂溶液與感光性成份者。

10. 如申請專利範圍第9項之正型光阻組成物之製造方法，其中該感光性成份為苯醌二疊氮酯化物者。

11. 如申請專利範圍第9項之正型光阻組成物之製造方法，其中該製造方法更含有混合具有1000以下分子量之苯酚性羥基鹼可溶性低分子化合物者。

12. 如申請專利範圍第10項之正型光阻組成物之製造方法，其中該製造方法更含有混合具有1000以下分子量之苯酚性羥基鹼可溶性低分子化合物者。

陸、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

