

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4466855号  
(P4466855)

(45) 発行日 平成22年5月26日 (2010. 5. 26)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010. 3. 5)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/075 (2006. 01)

G O 3 F 7/075 5 O 1

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 4

G O 3 F 7/023 (2006. 01)

G O 3 F 7/023 5 O 1

C O 8 G 65/336 (2006. 01)

C O 8 G 65/336

C O 8 G 81/00 (2006. 01)

C O 8 G 81/00

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-83940 (P2005-83940)  
 (22) 出願日 平成17年3月23日 (2005. 3. 23)  
 (65) 公開番号 特開2006-267401 (P2006-267401A)  
 (43) 公開日 平成18年10月5日 (2006. 10. 5)  
 審査請求日 平成19年4月23日 (2007. 4. 23)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100093735  
 弁理士 荒井 鐘司  
 (74) 代理人 100105429  
 弁理士 河野 尚孝  
 (74) 代理人 100108143  
 弁理士 嶋崎 英一郎  
 (72) 発明者 中西 鉄雄  
 群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越  
 化学工業株式会社 シリコン電子材料技  
 術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

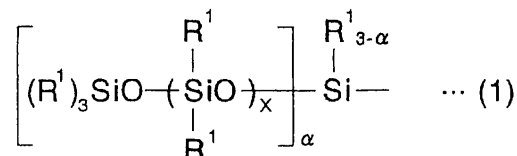
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

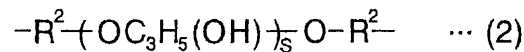
下記式(1)で表されるオルガノポリシロキサン残基である構成単位Aと、下記式(2)で表される(ポリ)グリセリン誘導体残基である構成単位Bが、A-B-Aで結合されてなる(ポリ)グリセリン変性シリコンを0.01~20重量%含有するポジ型レジスト組成物。

[但し、式(1)中、 $R^1$ は、互いに独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~10の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基であり、 $x$ は0~100の整数であり、 $\alpha$ は1又は2である。また、式(2)中、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数2~11のアルキレン基であり、 $s$ は1~11の整数である。]

【化1】



## 【化 2】



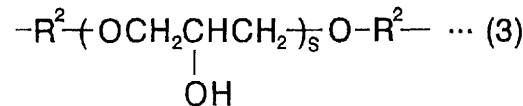
## 【請求項 2】

構成単位Bが、下記式(3)で表される(ポリ)グリセリン誘導体残基である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

[但し、式(3)中、 $R^2$ はトリメチレン基であり、sは1~8の整数である。]

## 【化 3】

10



## 【請求項 3】

請求項1記載のポジ型レジスト組成物を塗布してなる基板。

## 【請求項 4】

請求項1記載の(ポリ)グリセリン変性シリコンを成分とするポジ型レジスト組成物用レベリング剤。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物用レベリング剤として有用な(ポリ)グリセリン変性シリコンを含有するポジ型レジスト組成物に関するものであり、さらに詳しくは、フォトレジスト、エッチングレジスト、顔料分散レジスト等の各種レジストに適用可能であるポジ型レジスト組成物用レベリング剤を含有し、エレクトロニクス産業、印刷産業等の様々な分野で広く利用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、エレクトロニクス産業、印刷産業、塗料・インキ産業、金属加工産業等の様々な分野において、樹脂成分、光開始剤、増感剤、架橋剤等からなる感光性樹脂組成物が幅広く使用されてきた。その具体的な用途の主たるものは、金属の部分エッチング用フォトレジスト、LSI等の精密電子回路の作製用フォトレジスト、印刷用樹脂版の作製用材料、スクリーン印刷用インキ、カラーフィルター製造用着色フォトレジスト等である。近年における精密電子回路の微細化・高密度化等に伴い、感光性樹脂組成物について、より一層の高感度、高解像度を目的とした製品開発が進められている。

30

## 【0003】

上記感光性樹脂組成物には、現像処理の際に露光部が除去され、ポジパターンが得られるポジ型と、現像処理の際に未露光部が除去され、ネガパターンが得られるネガ型の2種類がある。一般的に、ネガ型はポジ型より感度、基板との密着性、耐薬品性に優れ、ポジ型はネガ型より解像度、ドライエッチング耐性に優れている。

40

## 【0004】

レジストパターンの製作は、通常、基板の表面処理、レジストの塗布、プリバーク、露光、現像、ポストバーク、下地基板のエッチング、及びレジストの剥離(洗浄)の工程からなるが、各工程の条件によっては、レジストの解像性、残膜特性、寸法制御性、密着性等が大きく変化する。

## 【0005】

レジストの塗布方法としては、スピンコート、スプレーコート、ロールコートコート、ディップコート等の方法があるが、塗布膜厚の均一性、安定性の点では、現在、スピンコート法が最も好ましい。

50

## 【0006】

レジストの塗布膜厚は、レジスト溶液中の溶剤の種類、溶剤含有量、レジスト固形分の種類と含有量、該固形分の粘度等によって大きく変動する。そして、レジストの塗布膜厚の変動は、直接的に製品の寸法に影響することになる。また、レジストの塗布膜表面の均一性は、レジスト溶液の表面張力、粘度、溶剤の揮発性等によって影響される。

## 【0007】

最近では、レジストの塗布膜厚をより高度に制御して、塗布膜厚の均一性を改良するために、レジスト塗布工程の環境の見直しとともに、高沸点溶剤の使用やレベリング剤（平滑剤）の添加が検討されている。レジストを塗布する場合、レベリング剤としては、主に非イオン性界面活性剤、あるいはポリエーテル変性シリコーンやフッ素ポリエーテル共変性シリコーン等のシリコーン系界面活性剤が使用される。

10

関連する技術文献を挙げると、例えば、特許文献1には、アルコキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系等の非イオン性界面活性剤を含有するレジストパターン平滑化材料が記載されている。

また、特許文献2には、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及びフッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤から選択される界面活性剤を含む感光性樹脂組成物が記載されている。

## 【0008】

【特許文献1】特開2004-87900号公報

【特許文献2】特開2004-4531号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかしながら、既存の非イオン性界面活性剤やポリエーテル変性シリコーンは感光性樹脂組成物用の溶剤との相溶性が不十分であり、また、レベリング剤として感光性樹脂組成物に使用した場合、十分な表面張力低下能、表面平滑能を発揮することもできなかった。

そのため、これらに代わる感光性樹脂組成物用レベリング剤として、フッ素ポリエーテル共変性シリコーンが使用されるが、これはフッ素置換アルキル基の安全性に問題があることから、代替品が求められていた。

そこで、本発明は、ポジ型レジスト組成物用の溶剤との相溶性に優れ、表面張力低下能、表面平滑能が高く、かつ、安全性の高いポジ型レジスト組成物用レベリング剤を含有したポジ型レジスト組成物、すなわち、基材上に広がりやすく展延性に優れ、塗布ムラを発生することなく均一に塗布することができ、かつ、安全性の高いポジ型レジスト組成物を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

## 【0010】

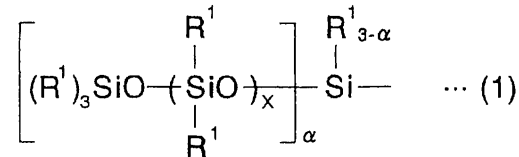
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、（ポリ）グリセリン構造をシリコーンの主鎖に導入し、これをポジ型レジスト組成物用レベリング剤として使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、かかる知見に基づき種々の検討を重ね、本発明を完成した。

40

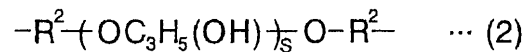
すなわち、本発明は、下記式（1）で表されるオルガノポリシロキサン残基である構成単位Aと、下記式（2）で表される（ポリ）グリセリン誘導体残基である構成単位Bが、A-B-Aで結合されてなる（ポリ）グリセリン変性シリコーンを0.01～20重量%含有するポジ型レジスト組成物である。

[但し、式（1）中、 $R^1$ は、互いに独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基であり、Xは0～100の整数であり、 $s$ は1又は2である。また、式（2）中、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数2～11のアルキレン基であり、 $s$ は1～11の整数である。]

## 【化 4】



## 【化 5】



10

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の**ポジ型レジスト組成物**は、**ポジ型レジスト組成物**用の溶剤との相溶性が良好で、高い界面活性作用、表面平滑作用をもつ所定構造の（ポリ）グリセリン変性シリコーンを**ポジ型レジスト組成物**用レベリング剤として含有するため、基材上に広がりやすく展延性に優れ、塗布ムラを発生することなく均一に塗布することができ、かつ、安全性も高いという優れた効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

20

## 【0012】

本発明の**ポジ型レジスト組成物**は、**ポジ型レジスト組成物**用レベリング剤として、前記構成単位Aと構成単位BがA-B-Aで結合されてなる（ポリ）グリセリン変性シリコーン（以下、ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンという。）を含有することを特徴とする。ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの構成単位Aは、前記式（1）で表されるオルガノポリシロキサン残基である。

## 【0013】

前記式（1）において、 $R^1$ は、互いに独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基である。これらの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；トリフロロプロピル基やノナフロロオクチル基等のように、上記炭化水素基の一部の水素をハロゲンで置換した基、が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基である。

30

## 【0014】

前記式（1）において、 $x$ は0～100の整数であり、好ましくは0～20の整数、さらに好ましくは0～10の整数である。 $\alpha$ は1又は2である。

この構成単位Aのオルガノポリシロキサン残基は、ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの製法に関して後述するように、例えば、片末端にヒドロシリル基（Si-H基）を有する - オルガノハイドロジェンポリシロキサンから誘導することができる。

40

## 【0015】

ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの構成単位Bは、前記式（2）で表される（ポリ）グリセリン誘導体残基である。

前記式（2）において、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数2～11のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等の直鎖アルキレン基；プロピレン基、エチルエチレン基、2 - メチルトリメチレン基、2 - メチルテトラメチレン基等の分岐鎖アルキレン基が挙げられ、感光性樹脂組成物用レベリング剤としての効果、製造容易性等の理由から、好ましくは炭素数2～5の直鎖アルキレン基であり、より好ましくは3、即ち、

50

トリメチレン基である。

また、sは1～11の整数であり、好ましくは1～8の整数、さらに好ましくは2～4の整数である。

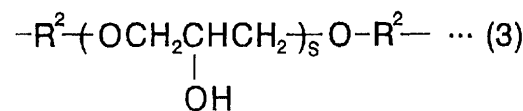
【0016】

前記式(2)の(ポリ)グリセリン誘導体残基の骨格構造は、総てのグリセリンが末端OH基で重合した直鎖状のものであっても、あるいは、グリセリンの二級炭素に結合されたOH基で重合した分岐状のものであってもよい。

しかしながら、ポジ型レジスト組成物用レベリング剤としての効果、製造容易性等を考慮すると、構成単位Bは、特に下記式(3)で表される直鎖状の(ポリ)ポリグリセリン誘導体残基であることが好ましい。なお、式(3)において、R<sup>2</sup>はトリメチレン基であり、sは1～8の整数である。

10

【化6】



【0017】

上記式(1)中のxと式(2)及び(3)中のsの組み合わせは、特に限定されるものではなく、任意の組み合わせであってよいが、ポジ型レジスト組成物用レベリング剤としては、が1の場合、xが0～10の整数で、sが3又は4の組み合わせ、が2の場合、xが0～5の整数で、sが3又は4の組み合わせが特に好適である。

20

【0018】

構成単位Bの(ポリ)グリセリン誘導体残基は、後述するように、1分子中に2個のアルケニル基(炭素数2～11)、特にアリル基を有する(ポリ)グリセリン誘導体から誘導することができる。

【0019】

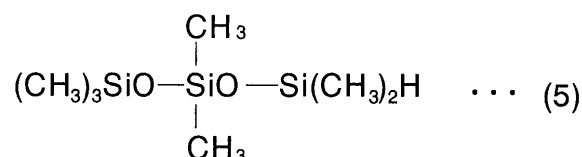
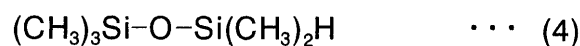
ABA型(ポリ)グリセリン変性シリコーンは、片末端にヒドロシリル基を有する - オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、1分子中に2個のアルケニル基(炭素数2～11)を有する(ポリ)グリセリン誘導体とを、該 - オルガノハイドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基と該(ポリ)グリセリン誘導体のアルケニル基のモル比(SiH基/アルケニル基)が0.5以上1.5未満、好ましくは0.8以上1.2未満で付加反応させることによって合成することができる。

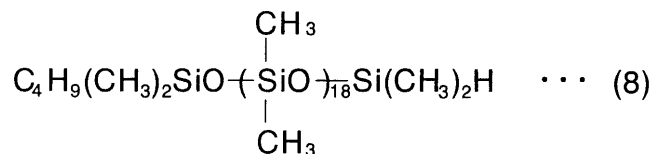
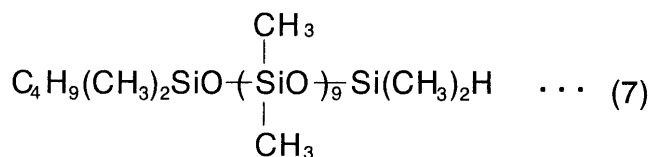
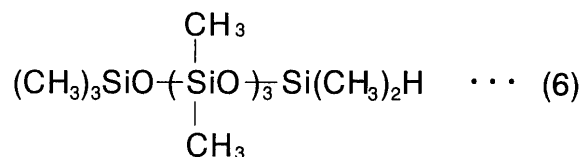
30

【0020】

片末端にヒドロシリル基を有する - オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、上で述べたオルガノポリシロキサン残基である構成単位AにHが結合した、AHで表される化合物が挙げられる。例えば、下記式(4)～(8)で表される、順にMM<sup>H</sup>、MD<sub>1</sub>M<sup>H</sup>、MD<sub>3</sub>M<sup>H</sup>、M<sup>C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>D<sub>9</sub></sup>M<sup>H</sup>、M<sup>C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>D<sub>18</sub></sup>M<sup>H</sup>を使用することができる。但し、本明細書において(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>基をM、(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SiO基をD、M及びD中のメチル基の1つが水素である単位をそれぞれM<sup>H</sup>及びD<sup>H</sup>と表記する。また、M及びD中のメチル基の1つを置換基Rで置換した単位をそれぞれM<sup>R</sup>及びD<sup>R</sup>と表記する。

40





10

## 【 0 0 2 1 】

一方、1分子中に2個のアルケニル基を有する（ポリ）グリセリン誘導体としては、上記した構成単位Bにおいて、 $\text{R}^2$ のアルキレン基の代わりに、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2 - メチルアリル基、3 - ブテニル基等の炭素数2～11のアルケニル基としたもの、すなわち、下記式（9）で表されるものを使用することができる。なお、式（9）中、 $\text{R}^3$ は、互いに独立に、炭素数2～11のアルケニル基であり、sは1～11の整数である。

20

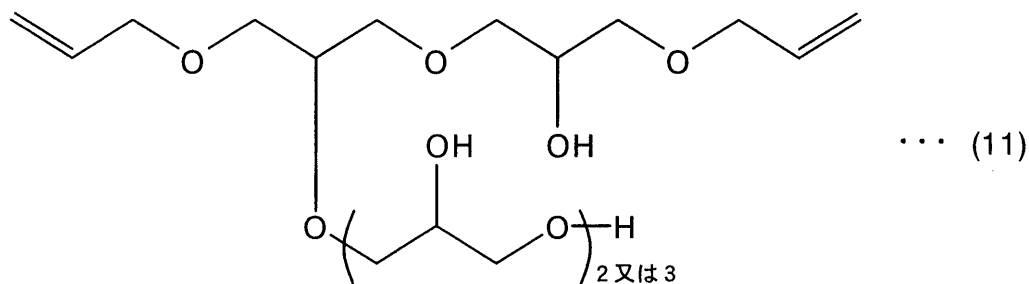
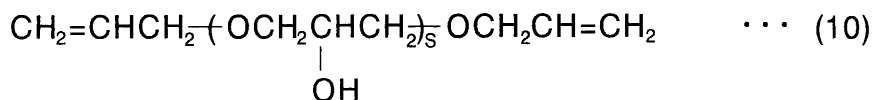


## 【 0 0 2 2 】

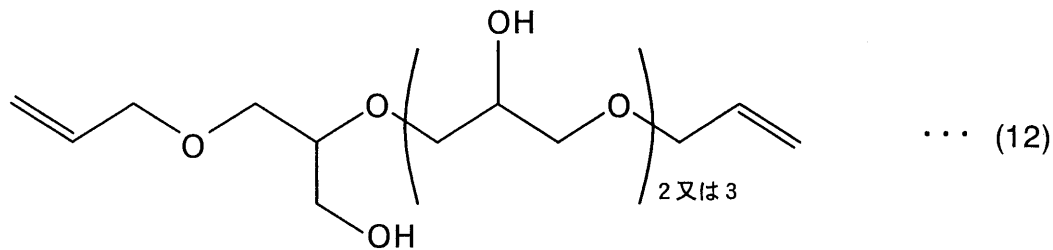
このアルケニル基の二重結合は、構成単位Aとの反応性を高め、かつ、副生物の生成を抑制する点から末端にあるものが好ましく、特にアリル基が好ましい。

具体的には、1分子中に2個のアルケニル基を有する（ポリ）グリセリン誘導体として、下記式（10）（sは1～11の整数）で表される（ポリ）グリセリン誘導体、並びに、下記式（11）及び下記式（12）で表されるジグリセリン骨格及びトリグリセリン骨格を有するものを好ましく使用することができる。

30



40



## 【 0 0 2 3 】

1分子中に2個のアルケニル基を有する（ポリ）グリセリン誘導体は、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒の存在下、グリセリンもしくは、ジグリセリン、トリグリセリン等のポリグリセリンと、アリルグリシジルエーテル等とを反応させ、反応後、アルカリ触媒を中和した後、低沸分を留去することによって得ることができる。その場合の反応温度は60～120℃に制御することが好ましい。

10

## 【 0 0 2 4 】

- オルガノハイドロジェンポリシロキサンヒドロシル基と、（ポリ）グリセリン誘導体の2個のアルケニル基を容易に反応させるため、- オルガノハイドロジェンポリシロキサンと（ポリ）グリセリン誘導体との付加反応は、白金系触媒又はロジウム系触媒の存在下で行うことが好ましい。好ましい触媒の例としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。触媒の使用量は、触媒として有効な最小量であってよいが、白金又はロジウム量で50ppm以下であることが好ましく、特に20ppm以下であることが好ましい。

20

## 【 0 0 2 5 】

上記付加反応は、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよい。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

上記付加反応において、トコフェロールや2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）等の酸化防止剤を添加してもよい。また、ヒドロシル基とOH基との間の副反応を抑制するために、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のpH調整剤を使用することが好ましい。さらに、上記付加反応後に、公知の方法により、弱塩酸によるアリルエーテル基の除去あるいは水素添加反応によるアルキル化を行ってもよい。

30

## 【 0 0 2 7 】

上記付加反応の反応条件は、特に限定されるものではないが、還流下で1～10時間反応させることが好ましい。また、反応温度は、50～120℃とすることが好ましい。上記付加反応の反応率は、該反応系からの水素ガス発生量や赤外吸収スペクトルにより容易に確認することができる。上記のようにして付加反応を行い、目的の付加反応率に達したならば、必要に応じて反応溶媒を常法により留去することにより、目的とするABA型（ポリ）グリセリン変性シリコンが得られる。

40

## 【 0 0 2 8 】

本発明の**ポジ型レジスト組成物**は、**ポジ型レジスト組成物用レベリング剤**である上記ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコンと、樹脂成分、光開始剤、増感剤等のほか、必要に応じて、染料、顔料、界面活性剤、安定剤等の各種添加物を含有するものである。

上記樹脂成分としては、特に限定されるものではなく、ノボラック樹脂、ポリイミドシリコン樹脂、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィンスルホン、ポリビニルフェノール、ポリビニルアセテート等、従来公知のものから適宜選択して使用することができる。

上記光開始剤、増感剤としては、特に限定されるものではなく、アントラキノン系化合物

50

物、ベンゾフェノン、アセトフェノン系化合物、ベンゾイン系化合物、チオキサントン系化合物、クマリン系化合物、安息香酸エステル類等、従来公知のものから適宜選択して使用することができる。

【0029】

本発明の**ポジ型レジスト組成物**を使用するにあたっては、該組成物を有機溶剤に溶かして使用する。かかる有機溶剤としては、該組成物に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限なく使用することができる。例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル系溶媒、ヘキサノール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、メチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒あるいはこれらの混合溶媒等が挙げられる。

【0030】

上記有機溶剤の使用量は、本発明の**ポジ型レジスト組成物**中における固形分（ノボラック樹脂等）の総量に対して、重量比で1~20倍、特に1~15倍の範囲が望ましい。

【0031】

ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの含有量は、本発明の**ポジ型レジスト組成物**に対し、0.01~20重量%とする。ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの含有量が、0.01重量%未満では、ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンの界面張力低下効果が不十分となる場合がある。一方、20重量%を超えると、ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンを十分に溶解できない場合がある。

【0032】

前記ABA型（ポリ）グリセリン変性シリコーンは、**ポジ型レジスト組成物に適用することができる。**

本発明の**ポジ型レジスト組成物**を使用してレジストパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。その1例を挙げると、まず、シリコンウェハーあるいはスパッタやメッキによって金属膜を形成したシリコンウェハー等の基板上に、有機溶剤に溶かした本発明の**ポジ型レジスト組成物**をスピンコーティング等の手法で塗布し、80~130℃、50~600秒程度の条件でプリバークし、厚さ1~50μm、好ましくは5~30μm、さらに好ましくは10~25μmのレジスト膜を形成する。

次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、i線、g線等の波長500nm以下の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~5,000mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは100~2,000mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射する。その後、必要に応じて、ホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間、レジスト膜に対して、ポストエクスポージャバーク（PEB）を行ってもよい。

次いで、0.1~5重量%、好ましくは2~3重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.5~20分間、好ましくは1~10分間、浸漬（dip法）、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法で現像することにより、基板上に目的のレジストパターンが形成される。なお、現像後は50~100℃、10~600秒程度のポストバークを加えてもよい。

【0033】

次いで、レジストパターンを形成した基板を酸素プラズマ等によるアッシングを加えることにより、レジストパターン上の微小なレジスト残渣を除去するとともに、レジスト表面を親水化処理し、続いて電解あるいは無電解メッキを行うことにより、基板上に金属パターンを得ることができる。なお、メッキの種類としては、Au、Cu、Fe、Ni等が挙げられ



、また、その膜厚は1～40 μm、特に5～20 μmとすることが好ましい。

【実施例】

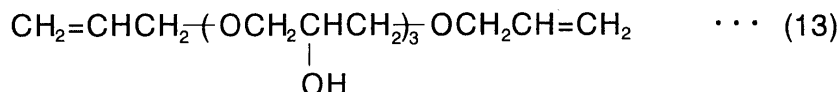
【0034】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら制約されるものではない。

【0035】

[1分子中に2個のアリル基を有するポリグリセリン誘導体の調製]

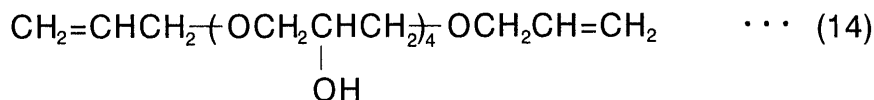
上述の方法により、1分子中に2個のアリル基を有するポリグリセリン誘導体（以下、ジアリル化ポリグリセリンという。）を調製した。すなわち、水酸化カリウム触媒の存在下、モノグリセリン1mlとアリルグリシジルエーテル2mlとを60～120℃で反応させ、次いで、上記触媒を中和した後、低沸分を留去することにより、下記式（13）で表される1分子中に2個のアリル基を有するトリグリセリンジアリルエーテルを調製した。



【0036】

得られたトリグリセリンジアリルエーテルは、粘度330mm<sup>2</sup>/sであり、水酸基価523KOHmg/g、不飽和度6.13meq/gの淡黄色液状物であった。該水酸基価及び不飽和度は、ほぼ理論値（それぞれ525、6.24）通りとなった。

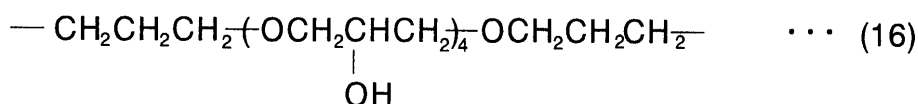
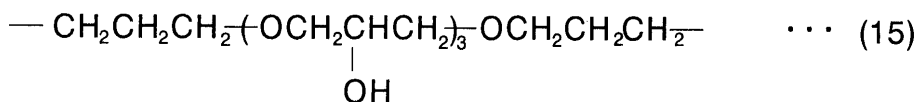
また、モノグリセリンの代わりにジグリセリンを用いた以外は、上記と同様にして、下記式（14）で表される1分子中に2個のアリル基を有するテトラグリセリンジアリルエーテルを調製した。得られたテトラグリセリンジアリルエーテルは、粘度1,397mm<sup>2</sup>/sであり、水酸基価533KOHmg/g、不飽和度5.05meq/gの淡黄色液状物であった。



【0037】

[ABA型ポリグリセリン変性シリコーンの調製]

調製したジアリル化ポリグリセリンを用いて、表1に示すNo.1～11のABA型ポリグリセリン変性シリコーンを調製した。その調製は、攪拌機、温度計及び還流管を備えた反応器に、  
 - オルガノハイドロジェンポリシロキサン（ヒドロシリル基とジアリル化ポリグリセリン誘導体のアリル基のモル比（SiH基/アリル基）が1.0となる量のジアリル化ポリグリセリンと、  
 溶剤（イソプロピルアルコール）と、有効量の触媒（塩化白金酸）を入れ、  
 表1に示した各  
 - オルガノハイドロジェンポリシロキサンを滴下しながら付加反応させた後、反応液を減圧下100℃にて蒸留し、溶剤を留去して行った。なお、調製したABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.1～11において、それぞれの構成単位Aは表1に示した各  
 - オルガノハイドロジェンポリシロキサンから水素1原子を失って生ずる1価の基であり、  
 構成単位Bは、No.1～7は下記式（15）で表される基、No.8～11は下記式（16）で表される基である。



【0038】

ここで、ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.3の調製について具体的に述べると、トリグリセリンジアリルエーテル100 g とイソプロピルアルコール300 g 及び塩化白金酸0.5重量%のイソプロピルアルコール溶液0.05 g を仕込み、攪拌しながら60 にて、オルガノハイドロジェンポリシロキサン ( $\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$ ) 210 g を滴下して反応させた後、3時間加熱熟成後、反応混合物を減圧下100 にて蒸留して、イソプロピルアルコールの留去を行うことにより、ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.3を調製した。同様に、シロキサン重合度及びグリセリン重合度の異なる他のNo.のABA型ポリグリセリン変性シリコーンを調製した。

【 0 0 3 9 】

得られたABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.3について、重クロロホルムを溶剤として、 $^{29}\text{Si}$ -NMRにて分析を行ったところ、7.52ppmと7.11ppmに1対1の比で $\text{Me}_3\text{SiO}$ -基と $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基によるシグナルが観測され、-21.4ppmと-21.6ppmに2対1の比で $-\text{OMe}_2\text{SiO}$ -基によるシグナルが観測されたことから、シロキサン構造は、表1に示した - オルガノハイドロジェンポリシロキサン ( $\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$ ) から水素1原子を失って生ずる1価の基であることが確認された。

10

また、 $^1\text{H}$ -NMRにて分析を行ったところ、 $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基による0.5ppmシグナルの積分値2Hに対する $\text{Me}_3\text{SiO}$ -基及び $-\text{Me}_2\text{SiO}$ -基による0.1ppmシグナルの積分値は33Hであることから、アリル基1モルに対して $\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$ 1モルが結合していることが確認された。

また、 $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基による0.5ppmシグナルの積分値2Hに対する水酸基の水素を含めたポリグリセリン鎖のシグナル (m、3.3~3.9ppm) の積分値は11Hであることから、ポリグリセリン鎖に対して2モルのシロキサンが結合していることが確認された。

20

No.3以外のNo.のABA型ポリグリセリン変性シリコーンについても同様に分析した結果、シロキサン構造は、表1に示した各 - オルガノハイドロジェンポリシロキサンから水素1原子を失って生ずる1価の基であり、各 - オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、アリル基1モルに対して1モルが結合しており、また、ポリグリセリン鎖に対して2モルのシロキサンが結合していることが確認された。

さらに、KBr板法によるIR測定の結果、 $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近にOH伸縮振動による強い吸収が見られたことから、調製したABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.3がポリグリセリン基を有する化合物であることが確認された (図1参照)。No.3以外のNo.のABA型ポリグリセリン変性シリコーンについても、ポリグリセリン基を有する化合物であることが同様に確認された。

30

【 0 0 4 0 】

[ ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.1~11 ]

調製した11種類のABA型ポリグリセリン変性シリコーンの特性を測定した結果を表1に示す。

なお、動粘度はキャノンフェンスケ粘度計により、比重は浮きばかり法により、屈折率はAbbe屈折計により、それぞれ測定した。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

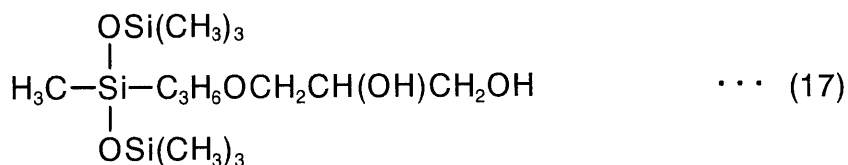
ABA型ポリグリセリン変性シリコンNo.	$\alpha$ -オルガノハイドロジェンポリシロキサン	ジアリル化ポリグリセリン	グリセリン含有(重量%)	動粘度(25°C, mm <sup>2</sup> /秒)	比重(25°C)	屈折率(25°C)
1	MM <sup>H</sup>	トリグリセリンジアリルエーテル	52	487	1.0040	1.4513
2	MD <sub>1</sub> M <sup>H</sup>	↑	42	310	0.9960	1.4378
3	MD <sub>3</sub> M <sup>H</sup>	↑	33	160	0.9850	1.4193
4	MD <sub>9</sub> M <sup>H</sup>	↑	17	142	0.9772	1.4195
5	M <sup>n-Bu</sup> D <sub>18</sub> M <sup>H</sup>	↑	10	83	0.9732	1.4120
6	M <sup>n-Bu</sup> D <sub>40</sub> M <sup>H</sup>	↑	5	211	0.9750	1.4098
7	M <sup>n-Bu</sup> D <sub>60</sub> M <sup>H</sup>	↑	3	279	0.9750	1.4072
8	MM <sup>H</sup>	テトラグリセリンジアリルエーテル	57	1710	1.0310	1.4564
9	MD <sub>3</sub> M <sup>H</sup>	↑	38	829	1.0090	1.4362
10	MD <sub>9</sub> M <sup>H</sup>	↑	20	456	0.9865	1.4223
11	M <sup>n-Bu</sup> D <sub>18</sub> M <sup>H</sup>	↑	12	149	0.9780	1.4131

## 【0042】

[表面張力低下能及び相溶性の確認]

得られたABA型ポリグリセリン変性シリコンの表面張力低下能を調べるため、レジスト用溶剤として使用されるソルファイン・MP(3-メトキシプロピオン酸メチル、商品名、昭和電工社製)に、表2に示した量(0.1重量%、1重量%、10重量%)の前記ABA型ポリグリセリン変性シリコンNo.1、No.4、No.8、No.10を添加した場合の25℃における表面張力を、ウィルヘルミー式表面張力計にて測定した(協和界面化学社製、全自動界面張力系CBVP-Z型)。

また、ABA型ポリグリセリン変性シリコンのレジスト用溶剤との相溶性を調べるため、レジスト用溶剤として使用される乳酸エチル中に、前記ABA型ポリグリセリン変性シリコンNo.1、No.4、No.8、No.10をそれぞれ20重量%添加して、乳酸エチルに対する溶解性を目視で判定した。なお、比較化合物1として、フッ素ポリエーテル共変性シリコン：X-70-193(信越化学工業社製、商品名)、比較化合物2として、下記式(17)で表される化合物を用いて、同様の条件で測定を行った。結果を表2に示す。



## 【0043】

【表 2】

サンプル	ソルファイン-MP (29.6mN/m) の表面張力 (mN/m)			乳酸エチルに 対する溶解性
	0.1重量%	1重量%	10重量%	
比較化合物1	25.0	-	20.7	透明溶解
比較化合物2	29.5	29.7	26.9	↑
ABA型ポリグリセリン 変性シリコーンNo.1	28.5	26.2	24.3	↑
ABA型ポリグリセリン 変性シリコーンNo.4	23.1	21.9	21.2	↑
ABA型ポリグリセリン 変性シリコーンNo.8	29.0	26.7	24.9	↑
ABA型ポリグリセリン 変性シリコーンNo.10	23.4	22.2	21.4	↑

## 【0044】

表2に示された結果から、ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.1、No.4、No.8、No.10のいずれも、ソルファイン-MPの表面張力を顕著に低下させ、レベリング性を付与することが理解できる。特にポリグリセリン変性シリコーンNo.10は、フッ素官能基を有していないにもかかわらず、高い表面張力低下能をもつフッ素ポリエーテル共変性シリコーンである比較化合物1と、ほぼ匹敵する表面張力低下能を示した。また、ポリグリセリン変性シリコーンNo.1、No.4、No.8、No.10のいずれも、乳酸エチルに対する相溶性は良好であった。

## 【0045】

以下、実際のレジスト溶液を調製して、本発明の**ポジ型レジスト組成物**の効果を確認した。

[1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル基で置換されたノボラック樹脂(X)の合成]

攪拌機、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに、p-クレゾール75.7g(0.7モル)、m-クレゾール32.5g(0.3モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液52.3g(0.59モル)及び重縮合触媒であるシュウ酸2水和物0.30g( $2.4 \times 10^{-3}$ モル)を仕込み、該フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重縮合を行った。反応終了後、500mlのメチルイソブチルケトンを加え、30分間攪拌した後、水層を分離し、メチルイソブチルケトン層に抽出された生成物を300mlの純水で5回水洗、分液し、エバポレーターにて4mmHgで150℃の減圧ストリップを行い、重量平均分子量(Mw)6,200のノボラック樹脂(X)(87g)を得た。

なお、重量平均分子量の測定は、GPCカラム(東ソー社製、G-2000H6・2本、G-3000H6・1本、G-4000H6・1本)を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒THF、カラム温度40℃で行った。

## 【0046】

次いで、遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに、上記ノボラック樹脂(X)120g(1モル)、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリド26.8g(0.10モル)、ジオキサン400mlを溶解させた後、トリエチルアミン10.1g(0.10モル)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後、1時間熟成させ、0.1N塩酸水5,000ml中に注ぎ込んで、再沈殿物を濾別し、さらに800gの酢酸エチルに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、溶剤を除去し、真空乾燥して、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化ノボラック樹脂(Y)(140g)を得た。

10

20

30

40

50

得られたノボラック樹脂(Y)は、NMRの分析結果から、ノボラック樹脂における水酸基の水素原子の10%が、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化されていることを確認した。

【0047】

[メチルビニルエーテル-マレイン酸モノアルキルエステル共重合体(Z)の合成]

攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに、重量平均分子量(Mw)約150,000のメチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体:Gantrez(ISP社製、商品名)100gをメタノール4,000gに溶解させた後、60~65℃で還流下約2時間反応させた。反応後、メタノールを蒸去して、重量平均分子量(Mw)約200,000のメチルビニルエーテル-マレイン酸モノメチルエステル共重合体(Z)135gを得た。

10

【0048】

[実施例1]

1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル基で置換されたノボラック樹脂(Y)10gを乳酸エチル40gに溶解させ、次いで、重量平均分子量(Mw)約200,000のメチルビニルエーテル-マレイン酸モノメチルエステル共重合体(Z)を2g、及びレベリング剤として、表3に示すレベリング剤を0.05g混合し、溶解させた後、0.2μmの孔径のメンブレンフィルターにて濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0049】

次に、6インチシリコンウェハー上にスパッタにて金を蒸着した基板上に、上記レジスト溶液を2,000rpm/30秒の条件でスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃/300秒にてプリベークし、厚さ3μmのレジスト膜を形成した。

20

【0050】

得られたレジスト膜の膜厚分布を、膜厚測定システムであるNanoSpec 6100(ナノメトリクス・ジャパン社製、商品名)で測定した。結果を表3に示す。

この結果から、ABA型ポリグリセリン変性シリコーンを用いたレジスト膜は、良好な平坦性(膜厚均一性)を示した。

【0051】

【表3】

レベリング剤	最小膜厚 (Å)	最大膜厚 (Å)	平均膜厚 (Å)	標準偏差 (Å)
KF-643	29202	29886	29565	298.5
X-70-193	30830	31234	31104	160.9
ABA型ポリグリセリン変性 シリコーンNo.4, 5*	30002	30312	30097	125.9
ABA型ポリグリセリン変性 シリコーンNo.10	28730	29055	28863	92

30

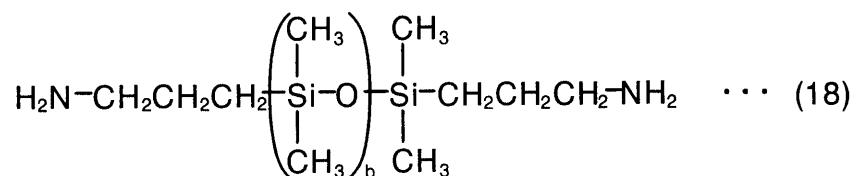
\* ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.4, 5の1:1(重量)混合物

【0052】

[ポリイミドシリコーン樹脂の合成]

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.8g(0.1モル)及びn-メチル-2-ピロリドン300gを仕込んだ。次いで、下記式(18)で表されるジアミノシロキサン(但し、bの平均は64)14.7g(0.003モル)及び2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン39.8g(0.097モル)を反応系の温度が50℃を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に加えた。添加後、さらに室温で10時間攪拌した。

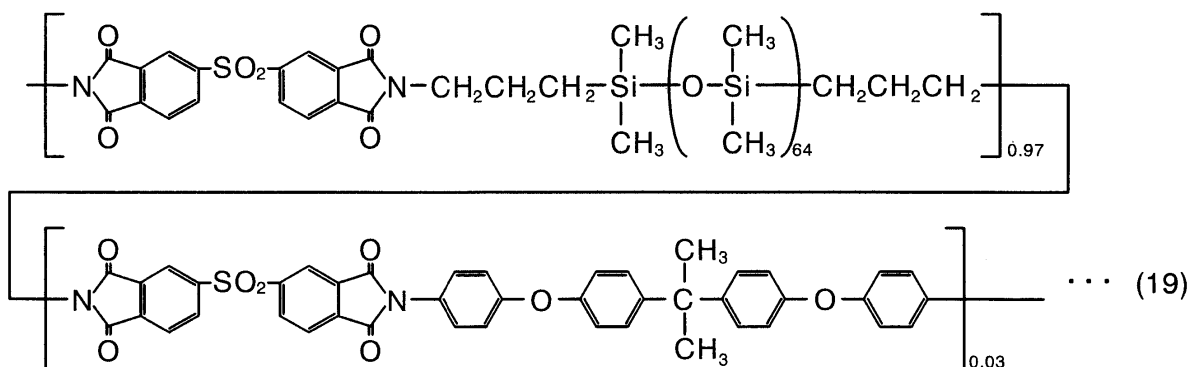
50



## 【 0 0 5 3 】

次いで、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30 gを加え、150 に昇温してその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた黄褐色の溶液を室温（25 ）まで冷却した後、メタノール中に投じて再沈させた。得られた沈降物を乾燥して、下記式（19）に示す繰り返し単位を有するポリイミドシリコーン樹脂（数平均分子量（Mn）31,000）を得た。

10



20

## 【 0 0 5 4 】

## 〔 実施例 2 〕

得られたポリイミドシリコーン樹脂10 gをシクロヘキサノン30 gに溶解させ、次いで、表4に示したレベリング剤を0.04 g添加して混合し、0.2 μmの孔径のメンブランフィルターにて濾過し、レジスト溶液を調製した。なお、表4中、KF-643（信越化学工業社製、商品名）はポリエーテル変性トリシロキサン、X-70-193（信越化学工業社製、商品名）はフッ素ポリエーテル共変性シリコーンである。

30

次に、6インチシリコンウェハー上に、上記レジスト溶液を1,500rpm / 60秒の条件でスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120 / 120秒にて熱処理することにより、厚さ約9 μmのレジスト膜を形成した。

## 【 0 0 5 5 】

得られたレジスト膜の膜厚分布をNanoSpec 6100（前出）で測定した結果を表4に示した。この結果からわかるように、ABA型ポリグリセリン変性シリコーンを用いたレジスト膜は、良好な平坦性（膜厚均一性）を示した。

## 【 0 0 5 6 】

【表 4】

レベリング剤	最小膜厚 (Å)	最大膜厚 (Å)	平均膜厚 (Å)	標準偏差 (Å)
KF-643	92741	93936	93403	431.1
X-70-193	87717	88687	88104	335.2
ABA型ポリグリセリン変性 シリコーンNo.4, 5*	88410	89001	88782	264.8
ABA型ポリグリセリン変性 シリコーンNo.10	93176	93855	93469	192.2

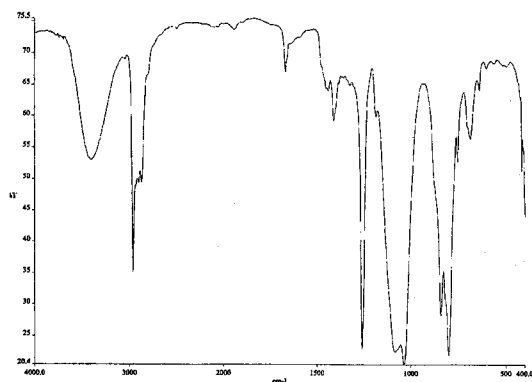
\* ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo.4, 5の1:1(重量)混合物

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

【図 1】 ABA型ポリグリセリン変性シリコーンNo. 3のIRチャートである。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 77/38 (2006.01) C 0 8 G 77/38  
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 山本 昭  
群馬県碓氷郡松井田町人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内  
(72)発明者 菅生 道博  
群馬県碓氷郡松井田町人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 4 4 0 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 2 1 8 4 7 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 4 7 9 8 ( W O , A 1 )  
特開昭 5 7 - 0 4 0 2 4 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2