

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-33027

(P2010-33027A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 501	2H125
G03F 7/022 (2006.01)	G03F 7/022 601	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2009-134917 (P2009-134917)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成21年6月4日(2009.6.4)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-175535 (P2008-175535)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(32) 優先日	平成20年7月4日(2008.7.4)	(74) 代理人	100103218
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100142343
			弁理士 大原 敏男
		(74) 代理人	100115392
			弁理士 八本 佳子
		(74) 代理人	100126642
			弁理士 竹澤 誠
		(74) 代理人	100130694
			弁理士 平栗 宏一
		(74) 代理人	100141896
			弁理士 瀧田 滋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】基板との密着が困難なアスペクト比の大きいドットパターンにおいて、基板との密着性に優れ、かつドライエッチング耐性に優れたレジストを提供すること。

【解決手段】(A)フェノール性水酸基を有する重合体と、(B)キノンジアジド基含有化合物と、(C)溶剤と、(D)特定のシランカップリング剤とを含有するポジ型感放射線性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) フェノール性水酸基を有する重合体と、(B) キノンジアジド基含有化合物と、(C) 溶剤と、(D) シランカップリング剤とを含有するポジ型感放射線性樹脂組成物であって、

前記シランカップリング剤(D)が、下記(1)～(3)のうち少なくとも一つのシランカップリング剤であることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物：

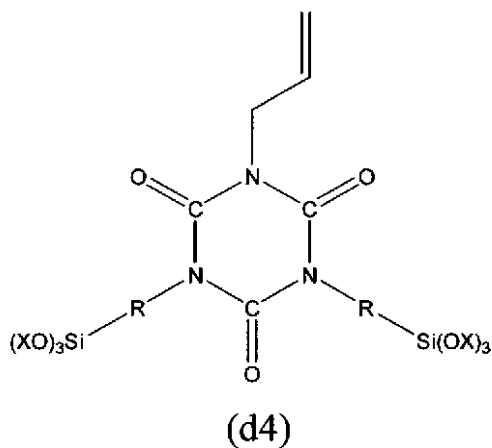
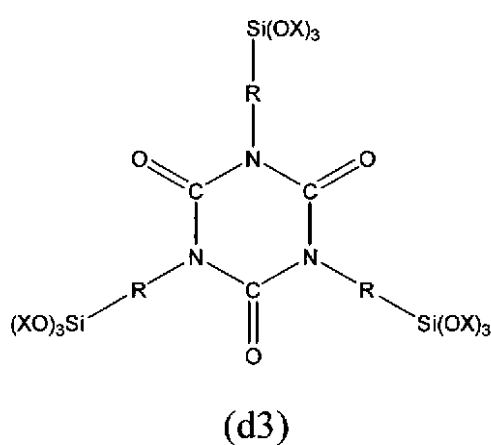
(1) (d1) イソシアネート基を有するシランカップリング剤

(2) (d2) アミノ基を有するシランカップリング剤

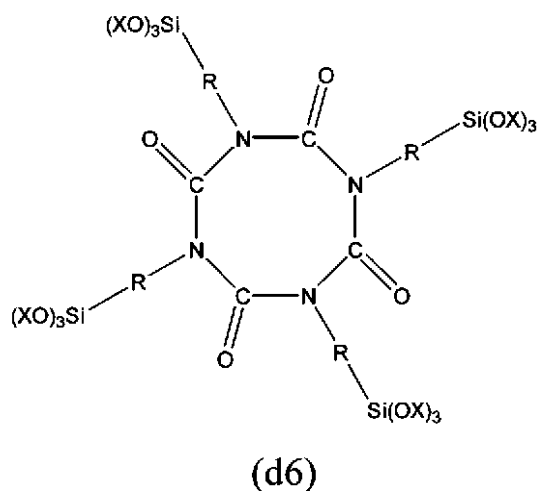
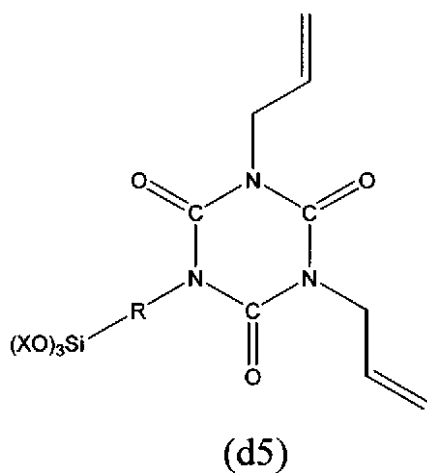
(3) 下記一般式(d3)で表されるシランカップリング剤と下記一般式(d4)～(d8)で表されるシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のシラン化合物との組み合わせ

10

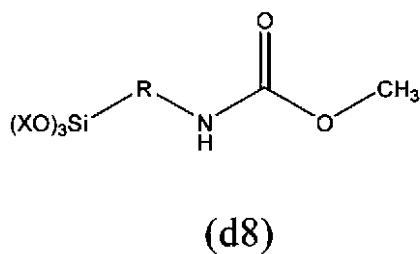
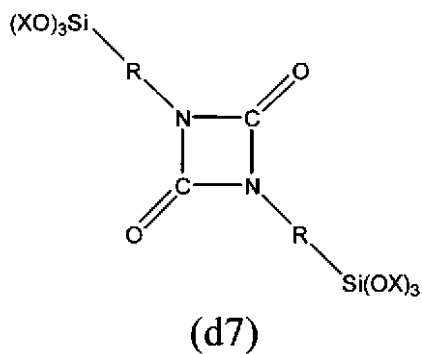
【化 1】



20



30



40

50

(上記式において、Rは二価の炭化水素基を表し、Xは炭素数1～5のアルキル基を表し、複数存在するRおよびXは同一でも異なってもよい。)。

【請求項2】

前記シランカップリング剤(D)が、前記(3)のシランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

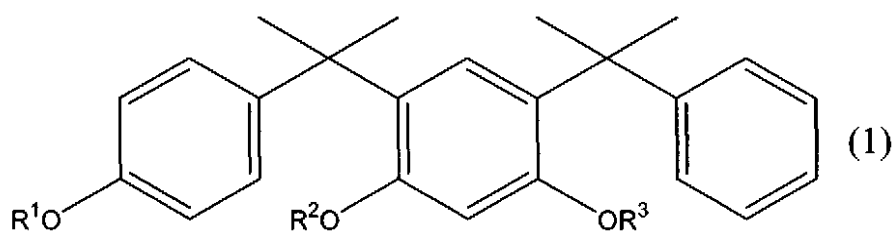
【請求項3】

前記フェノール性水酸基を有する重合体(A)100重量部に対して、前記(3)のシランカップリング剤(D)を0.1～20重量部含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

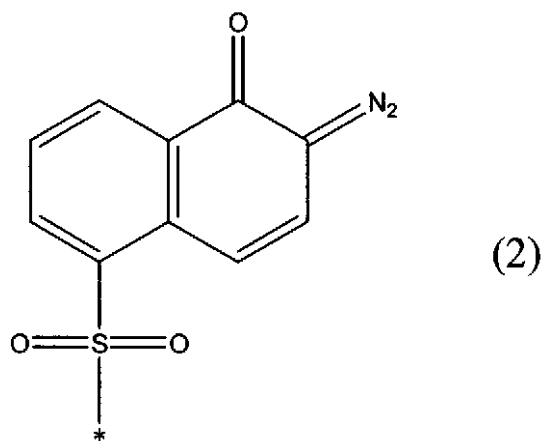
前記キノンジアジド基含有化合物(B)として、下記一般式(1)で表される化合物aを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物：

【化2】



(上記一般式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子または下記式(2)で表される基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが水素であることは無い。)

【化3】

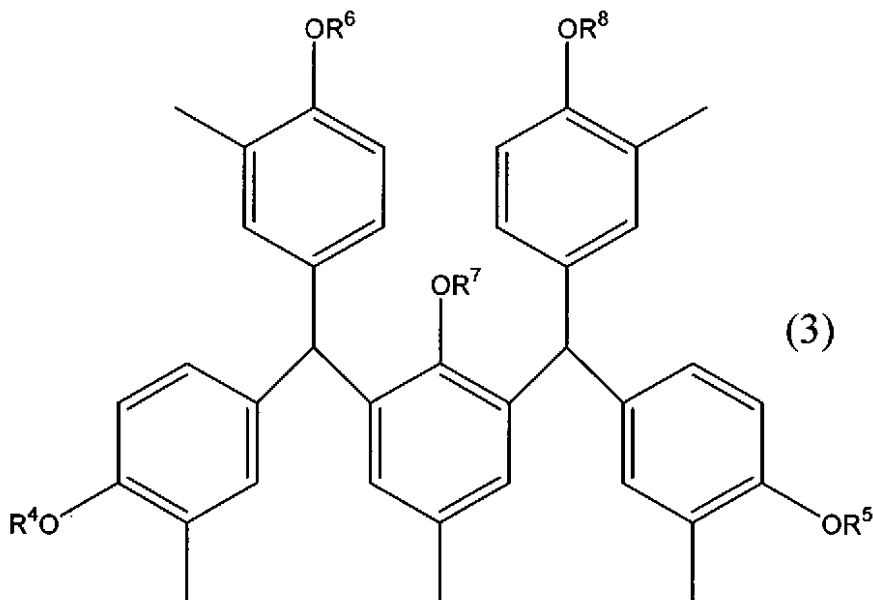


(式(2)中、「*」は結合手を示す。)。

【請求項5】

前記キノンジアジド基含有化合物(B)として、下記一般式(3)で表される化合物bを更に含有することを特徴とする請求項4に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物：

【化 4】



10

(上記一般式(3)において R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 はそれぞれ独立に水素原子または上記式(2)で表される基であり、 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 の全てが水素であることは無い。)

20

【請求項 6】

前記化合物 a と前記化合物 b との重量の比(化合物 a / 化合物 b)が、3 / 1 ~ 1 / 3 であることを特徴とする請求項 5 に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記キノンジアジド基含有化合物(B) 100 重量部に対して、前記化合物 a と前記化合物 b とが合計で 30 ~ 100 重量部含有されることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記フェノール性水酸基を有する重合体(A)がノボラック樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

30

【請求項 9】

(i) 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布する工程と、

(ii) 該基板表面に塗布されたポジ型感放射線性樹脂組成物を、UV 光での露光および / または電子線での描画によってパターン露光する工程と、

(iii) 該パターン露光工程を経たポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することによって、レジストパターンを形成する工程と

を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、精密微細加工にフォトリソグラフィー技術を用いる、いわゆるフォトファブリケーションに好適に用いられる組成物、および該組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。より詳しくは本発明は、半導体、電子部品やディスプレイパネル、タッチパネル等の配線形成、電極形成等のフォトファブリケーション分野で用いられるドライエッチング加工用のマスク剤として好適なレジストとなるポジ型感放射線性樹脂組成物、および該ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いて得られるレジストパターンの形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年ディスプレイパネルの大型化、低コスト化が急速な勢いで進んでいる。その中で、大型基板上で簡便な工程で安定して配線形成することが可能な技術が必要とされている。フォトリソグラフィ技術によりレジスト膜をパターニングしたのち、ドライエッチング法により配線形成する技術は従来半導体の分野で使用されており、比較的容易で生産性の高いプロセスとして普及しており、その技術をディスプレイパネル等の分野で応用する流れが出てきている（特許文献１参照）。

【０００３】

大型基板上で安定したドライエッチング加工をするためには、１）アスペクト比の大きいレジストパターンと基板との密着性が優れており、かつ２）レジストのドライエッチング耐性が優れている必要がある。

10

【０００４】

特に、ＬＣＤ等の分野でも、ＴＦＴ、ＳＴＮなどの技術の進展に伴い、レジストパターンの線幅が細くなり微細化する傾向となり、例えば、従来のＴＮ、ＳＴＮ液晶を利用した素子では、 $200\mu\text{m}$ ～数百 μm 程度の設計寸法であったものが、新技術の開発で最小設計寸法が $100\mu\text{m}$ 以下に、また、応答性又は画像性の良好なＴＦＴ表示素子では数 μm レベルまで微細化している。このため近年レジストのアスペクト比（レジストパターンの幅に対するレジストパターンの高さの比（レジストパターンの高さ／レジストパターンの幅））は増大する傾向にあり、よりいっそう基板との密着性に優れたレジストパターンを形成しうるレジストが求められている。

20

【０００５】

さらに、ＴＦＴ、ＳＴＮなどの技術の進展に伴い、様々なレジストパターンが必要となってきた。特に、通常のＬ／Ｓパターンよりも基板との密着が困難なドットパターンなどの場合、従来のレジストでは現像時にパターンが倒壊する問題があった（特許文献１参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００３－２３３１７４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【０００７】

本発明は、基板との密着が困難なアスペクト比の大きいドットパターンにおいて、基板との密着性に優れ、かつドライエッチング耐性に優れたレジストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

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、特定の官能基を有するシランカップリング剤や、特定の不純物を含有するシランカップリング剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物によれば、基板との密着が困難なアスペクト比の大きいドットパターンにおいて、基板との密着性に優れ、かつドライエッチング耐性に優れたレジストを提供することができることを見出し、本発明を完成するにいたった。

40

【０００９】

すなわち本発明の要旨は以下のとおりである。

（Ａ）フェノール性水酸基を有する重合体と、（Ｂ）キノンジアジド基含有化合物と、（Ｃ）溶剤と、（Ｄ）シランカップリング剤とを含有するポジ型感放射線性樹脂組成物であって、前記シランカップリング剤（Ｄ）が、下記（１）～（３）のうち少なくとも一つのシランカップリング剤であることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物：

（１）（ｄ１）イソシアネート基を有するシランカップリング剤

（２）（ｄ２）アミノ基を有するシランカップリング剤

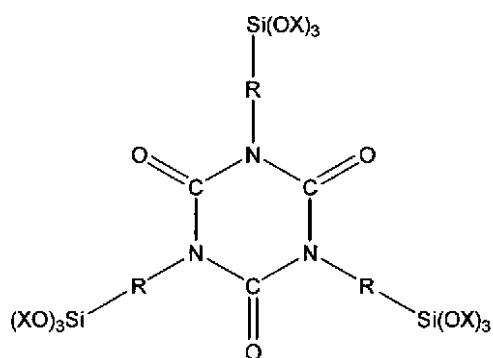
（３）下記一般式（ｄ３）で表されるシランカップリング剤と下記一般式（ｄ４）～（

50

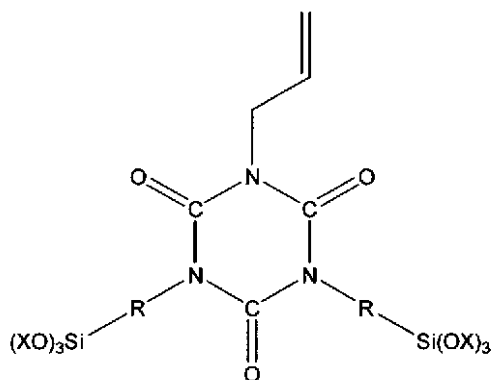
d 8) で表されるシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のシラン化合物との組み合わせ

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】

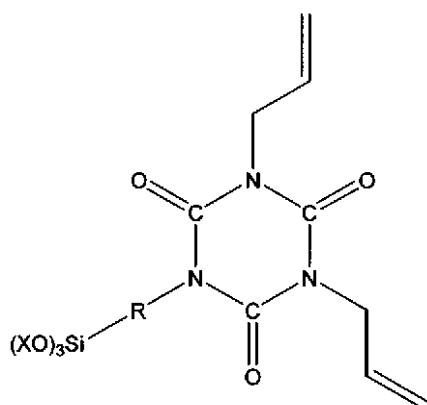


(d3)

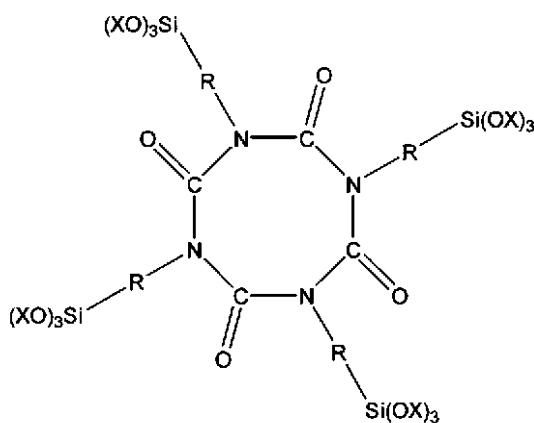


(d4)

10



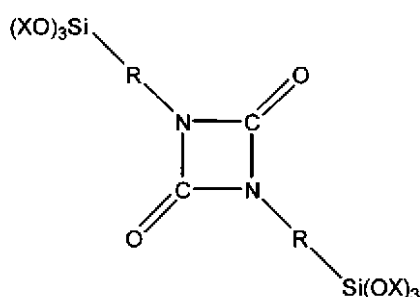
(d5)



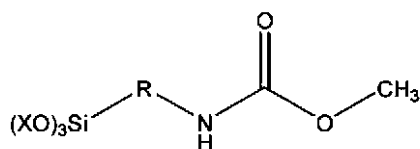
(d6)

20

30



(d7)



(d8)

40

(上記式において、R は二価の炭化水素基を表し、X は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、複数存在する R および X は同一でも異なってもよい。)。

【 0 0 1 1 】

前記シランカップリング剤 (D) は、前記 (3) のシランカップリング剤を含有することが好ましい。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、前記フェノール性水酸基を有する重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、前記 (3) のシランカップリング剤 (D) を 0 . 1 ~ 2 0 重量部含有することが好ましい。

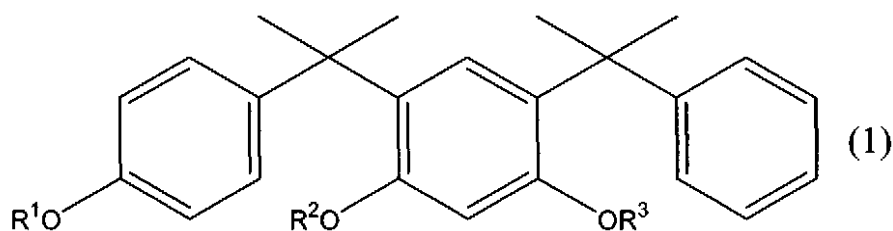
【 0 0 1 2 】

50

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、前記キノンジアジド基含有化合物（Ｂ）として、下記一般式（１）で表される化合物 a を含有することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】

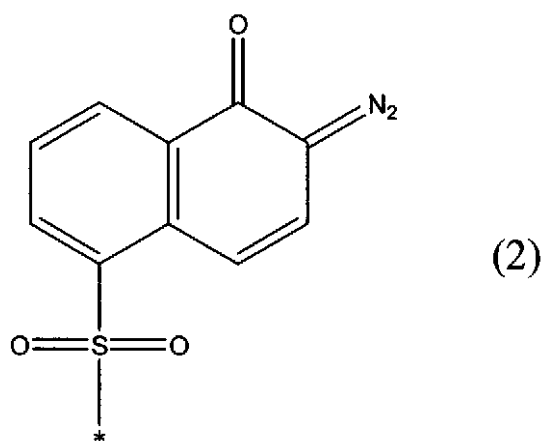


10

（上記一般式（１）において R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子または下記式（２）で表される基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが水素であることは無い。）

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



20

（式（２）中、「＊」は結合手を示す。）。

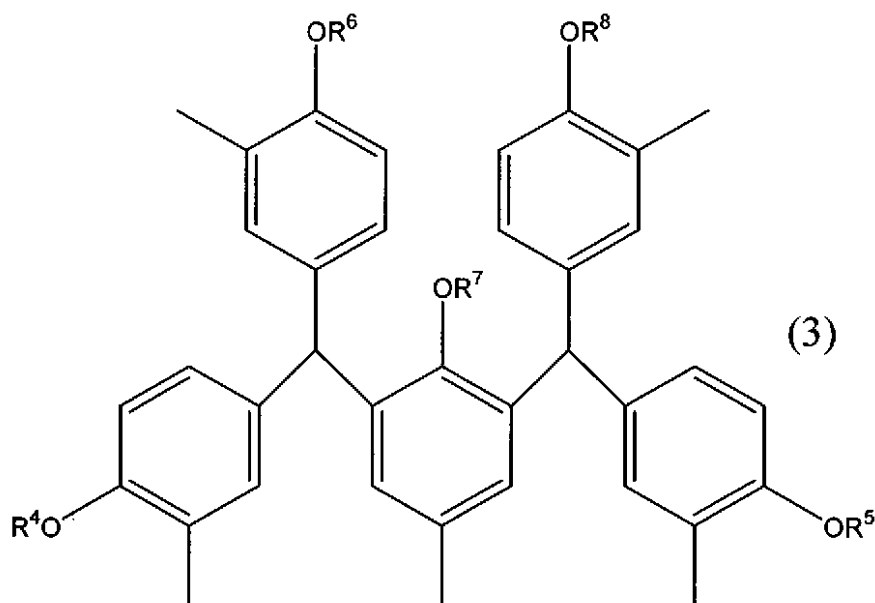
【 0 0 1 5 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、前記キノンジアジド基含有化合物（Ｂ）として、下記一般式（３）で表される化合物 b を更に含有することが好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



40

（上記一般式（３）において R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子または

50

上記式(2)で表される基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 の全てが水素であることは無い。)。

【0017】

前記化合物aと前記化合物bとの重量の比(化合物a/化合物b)は、 $3/1 \sim 1/3$ であることが好ましい。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、前記キノンジアジド基含有化合物(B)100重量部に対して、前記化合物aと前記化合物bとが合計で30~100重量部含有されることが好ましい。

前記フェノール性水酸基を有する重合体(A)は、ノボラック樹脂であることが好ましい。

10

【0018】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、

(i) 本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布する工程と、

(ii) 該基板表面に塗布されたポジ型感放射線性樹脂組成物を、UV光での露光および/または電子線での描画によってパターン露光する工程と、

(iii) 該パターン露光工程を経たポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することによって、レジストパターンを形成する工程と

を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法に好適に使用することができる。

【発明の効果】

【0019】

20

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物によれば、基板との密着が困難なアスペクト比の大きいドットパターンにおいて、基板との密着性に優れ、かつドライエッチング耐性に優れたレジストを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下本発明について詳細に説明する。

〔ポジ型感放射線性樹脂組成物〕

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A)フェノール性水酸基を有する重合体と、(B)キノンジアジド基含有化合物と、(C)溶剤と、(D)特定のシランカップリング剤とを含有することを特徴としている。以下これら各構成成分について説明する。

30

【0021】

＜(A)フェノール性水酸基を有する重合体＞

フェノール性水酸基を有する重合体(A)は、キノンジアジド基含有化合物からなる感光剤との組み合わせで使用することにより、g線、i線の波長領域に感度を有するポジ型のレジストとして機能する。フェノール性水酸基を有する重合体(A)としては、以下に示すノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体が挙げられる。これらは単独で使用することもできるが、混合して使用してもよい。フェノール性水酸基を有する重合体(A)としては、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物から形成されるレジストと基板との密着性の点からノボラック樹脂が好ましい。

【0022】

40

(ノボラック樹脂)

本発明において用いられるノボラック樹脂はアルカリ可溶であり、m-クレゾールと他の1種以上のフェノール類(以下、これらを合わせて単にフェノール類とも呼ぶ)とをアルデヒド化合物と縮合して得られる樹脂であって、m-クレゾールの割合が全フェノール類中の40~90質量%であるノボラック樹脂である。

【0023】

ノボラック樹脂の原料に用いられる前記他のフェノール類としては、具体的には、o-クレゾール、p-クレゾール、p-キシレノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールおよび2,3,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種

50

以上を組み合わせる用いることができる。

【0024】

これらのうちでは、p - キシレノール、2, 3 - キシレノール、2, 4 - キシレノール、3, 4 - キシレノールおよび2, 3, 5 - トリメチルフェノールが好ましい。

また、m - クレゾールと他の1種以上のフェノール類との好ましい組み合わせとしては、m - クレゾール/2, 3 - キシレノール、m - クレゾール/p - クレゾール、m - クレゾール/2, 4 - キシレノール、m - クレゾール/2, 3 - キシレノール/3, 4 - キシレノール、m - クレゾール/2, 3, 5 - トリメチルフェノールおよびm - クレゾール/2, 3 - キシレノール/2, 3, 5 - トリメチルフェノール等を挙げることができる。

【0025】

また、縮合させるアルデヒド化合物としては、たとえばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサル、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、特に、ホルムアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒドを好適に用いることができる。

10

【0026】

これらのアルデヒド類も単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。このようなアルデヒド化合物を、前記他のフェノール類1モルに対し、好ましくは0.4 ~ 2モル、より好ましくは0.6 ~ 1.5モルの量で使用する。

20

【0027】

フェノール類とアルデヒド化合物との縮合反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、たとえば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等を挙げることができる。このような酸性触媒は、通常、フェノール類1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの量で使用する。

【0028】

縮合反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質としてたとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン等のケトン類を用いることができる。これらの反応媒質は、通常、反応原料100重量部当り、20 ~ 1,000重量部の量で使用する。

30

【0029】

縮合反応の温度は、原料の反応性に依じて、適宜調整することができるが、通常10 ~ 200である。

反応方法としては、フェノール類、アルデヒド化合物、酸性触媒等を一括して仕込む方法、および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド化合物等を反応の進行とともに加えていく方法等を適宜採用することができる。

【0030】

縮合反応終了後のノボラック樹脂の回収方法としては、系内に存在する未反応原料、酸性触媒および反応媒質等を除去するために、反応温度を130 ~ 230に上昇させ、減圧下で揮発分を除去し、ノボラック樹脂を回収する方法や、得られたノボラック樹脂をエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、n - ヘキサン、n - ヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで、析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量のノボラック樹脂を回収する方法がある。

40

【0031】

また、前記ノボラック樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、ポジ型感光放射線性樹脂組成物を製膜する際の作業性、レジストとして使用する

50

際の現像性、感度および耐熱性の点から、2,000～20,000であることが好ましく、3,000～15,000であることが特に好ましい。

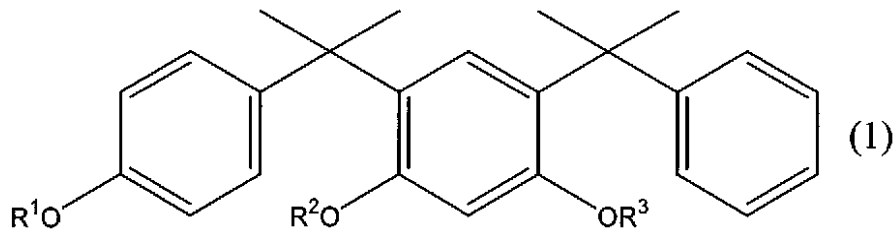
【0032】

< (B) キノンジアジド基含有化合物 >

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、キノンジアジド基含有化合物 (B) を含有するが、キノンジアジド基含有化合物 (B) として、下記一般式 (1) で表される化合物 a を含有することが好ましい。

【0033】

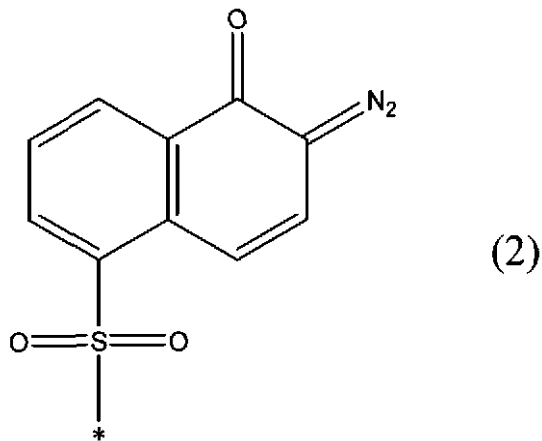
【化5】



上記一般式 (1) において R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立に水素原子または下記式 (2) で表される基であり、 R^1 , R^2 , R^3 の全てが水素であることは無い。

【0034】

【化6】



上記式 (2) 中、「*」は結合手を示す。

【0035】

上記一般式 (1) において、例えば R^1 が式 (2) で表される基であり、 R^2 および R^3 が水素の場合には、化合物 a は以下のような化合物である。

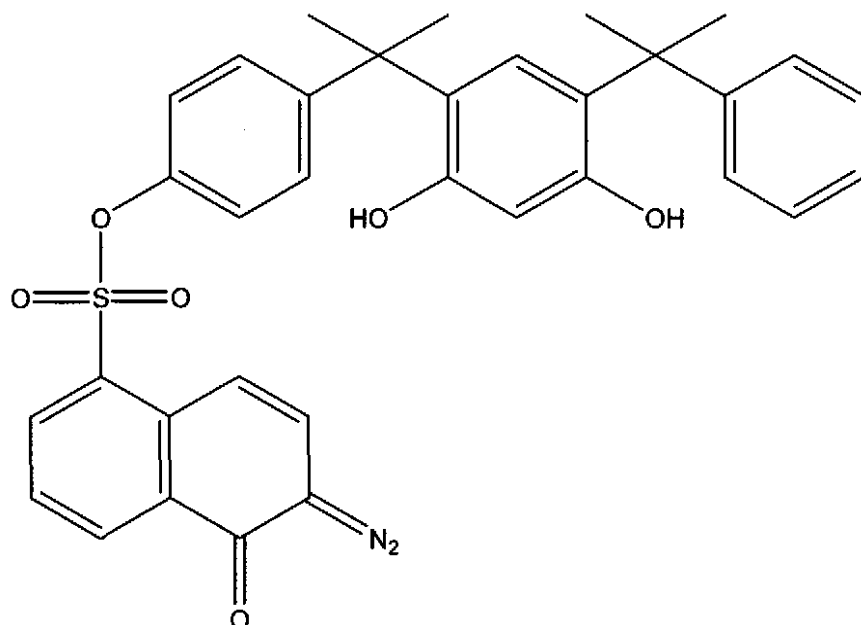
【0036】

10

20

30

【化 7】



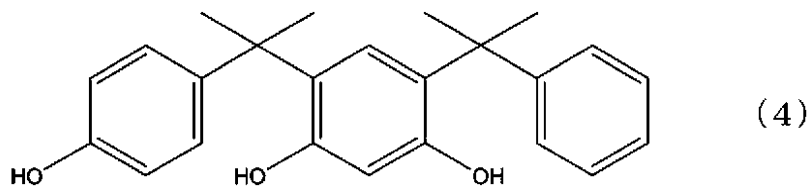
10

このような化合物は、たとえば下記式（４）で表される化合物とナフトキノン - １，２ - ジアジド - ５ - スルホニルクロリドを接触させてエステル化反応させることにより得ることができる。

20

【 0 0 3 7 】

【化 8】



(4)

キノンジアジド基含有化合物（Ｂ）が化合物 a を含有することにより、ポジ型感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布し、ポジ型感放射線性樹脂組成物を露光、現像して得られるレジストパターンの形状を、精密にコントロールすることができる。

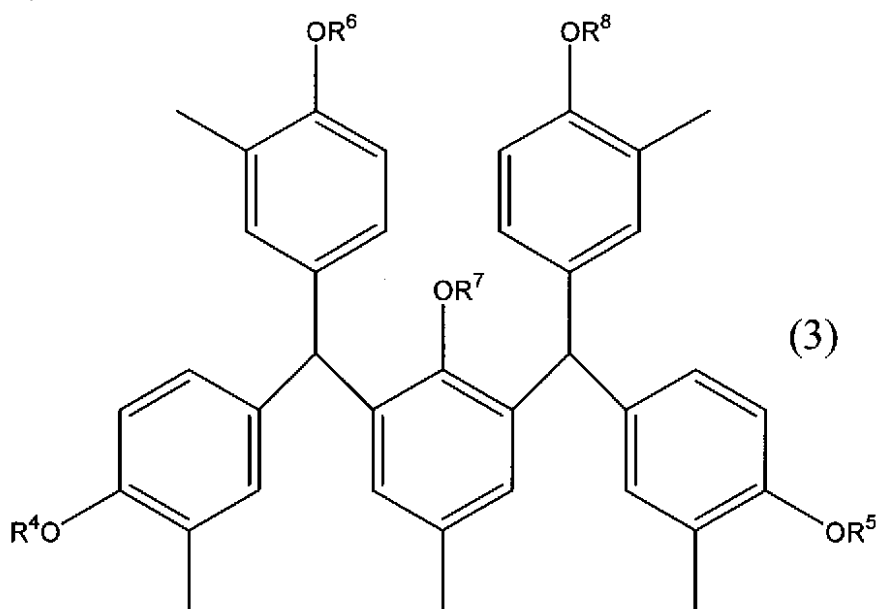
30

【 0 0 3 8 】

また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は解像性を向上させる観点から、前記キノンジアジド基含有化合物（Ｂ）として、下記一般式（３）で表される化合物 b を更に含有することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

【化 9】



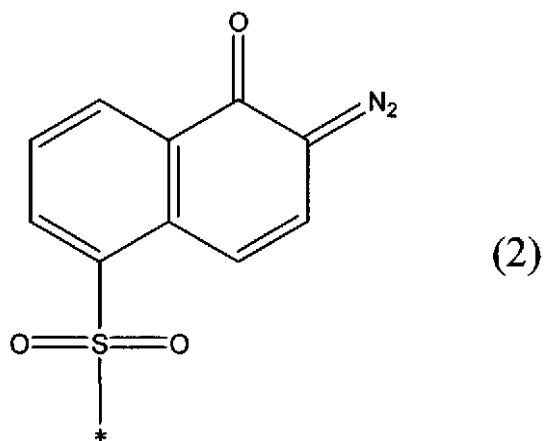
10

上記一般式(3)において R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子または下記式(2)で表される基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 の全てが水素であることは無い。

20

【0040】

【化10】



30

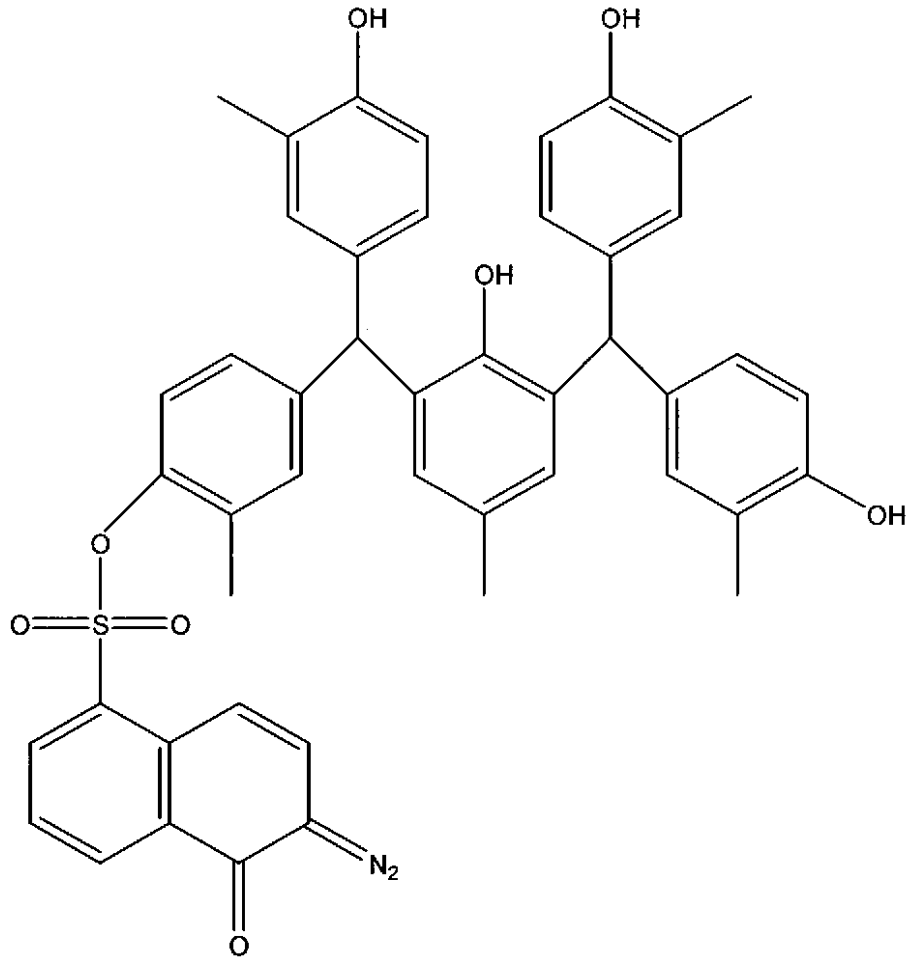
上記式(2)において、「*」は結合手を示す。

【0041】

上記一般式(3)において、例えば R^4 が式(2)で表される基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 が水素の場合には、化合物bは以下のような化合物である。

【0042】

【化 1 1】



10

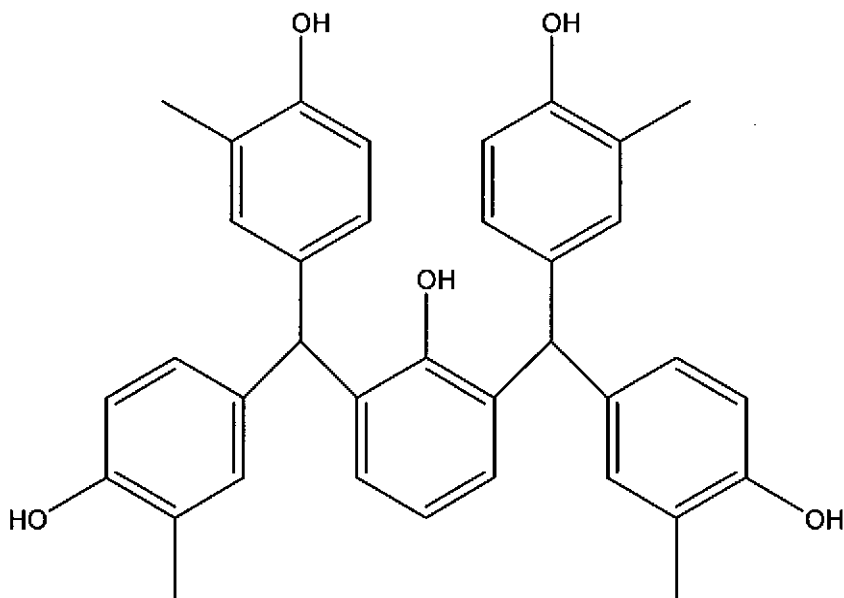
20

このような化合物は、たとえば下記式（５）で表される化合物とナフトキノン - １，２ - ジアジド - ５ - スルホニルクロリドを接触させてエステル化反応させることにより得ることができる。

【 0 0 4 3】

30

【化 1 2】



(5)

40

上述のとおり、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物はキノンジアジド基含有化合物（Ｂ）として化合物 a を含有することが好ましいが、解像性を向上させる観点から化合物 a は 4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 6 - (1 - メチル - 1

50

- フェニルエチル) - 1, 3 - ベンゼンジオール 1.0 モルと、ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 1.0 モルとのエステル化反応生成物であることが好ましい。

【0044】

また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は前述のように化合物 b を含有することが好ましいが、解像性を向上させる点から化合物 b は 2, 6 - ビス [1 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - p - クレゾール 1.0 モルと、ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 2.0 モルとのエステル化反応生成物であることが特に好ましい。

【0045】

10

前記化合物 a と化合物 b との重量の比 (化合物 a / 化合物 b) は、解像性を向上させる観点から好ましくは 3 / 1 ~ 1 / 3、より好ましくは 1 / 1 である。

また、前記キノンジアジド基含有化合物 (B) 100 重量部に対する化合物 a と化合物 b との含有量の合計は、感度、解像性を向上させる観点から好ましくは 30 ~ 100 重量部、より好ましくは 40 ~ 90 重量部である。

【0046】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、キノンジアジド基含有化合物 (B) として上記の化合物 a および化合物 b 以外のその他のキノンジアジド基含有化合物を単独で含有してもよいし、2 種以上を含有してもよい。

【0047】

20

その他の前記キノンジアジド基含有化合物としては、ポリヒドロキシベンゾフェノン類、(ポリ) ヒドロキシフェニルアルカン類、ビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカン類、トリス (ヒドロキシフェニル) メタン類またはそのメチル置換体、ビス (シクロヘキシルヒドロキシフェニル) ヒドロキシフェニルメタン類またはそのメチル置換体、あるいは、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ジフェノールや 7 - ヒドロキシ - 4 - (4' - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチル - 2 - (2', 4' - ジヒドロキシ) フェニルクマリン、4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 6 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 1, 3 - ベンゼンジオール、4, 6 - ビス [1 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - p - クレゾール、4, 6 - ビス [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 1 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンゼン、

30

あるいは、ノボラック樹脂、ピロガロール - アセトン樹脂、p - ヒドロキスチレンのホモポリマーまたはこれと共重合しうるモノマーとの共重合体、

あるいは、水酸基またはアミノ基を有する化合物等；と、キノンジアジド基含有スルホン酸またはナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド等；との完全エステル化合物、部分エステル化合物、アミド化物または部分アミド化物等を挙げることができる。

【0048】

具体的には、前記ポリヒドロキシベンゾフェノン類として、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4' - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシ - 2' - メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6 - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等を、

40

前記ビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカン類として、ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) メタン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (2, 4 -

50

ジヒドロキシフェニル) - 2 - (2' , 4' - ジヒドロキシフェニル) プロパン、 2 - (2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル) - 2 - (2' , 3' , 4' - トリヒドロキシフェニル) プロパン等を、

前記トリス (ヒドロキシフェニル) メタン類またはそのメチル置換体として、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン等を、

10

前記ビス (シクロヘキシルヒドロキシフェニル) ヒドロキシフェニルメタン類またはそのメチル置換体として、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン等を、

20

前記水酸基またはアミノ基を有する化合物として、フェノール、p - メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール - 1 , 3 - ジメチルエーテル、没食子酸、アニリン、p - アミノジフェニルアミン、4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン等を、

30

前記キノンジアジド基含有スルホン酸として、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホン酸、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 4 - スルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸等を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物におけるキノンジアジド基含有化合物 (B) の含有量は、フェノール性水酸基を有する重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して通常 1 0 ~ 5 0 重量部、好ましくは 1 5 ~ 4 0 重量部、より好ましくは 2 0 ~ 3 5 重量部である。

【 0 0 5 0 】

40

< (C) 溶剤 >

溶剤 (C) としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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モノプロピルエーテルアセテート、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等を挙げることができる。

50

【 0 0 5 1 】

さらに、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアニリド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を用いることもできる。

【 0 0 5 2 】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらのうちでは、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチルが好ましい。

10

このような溶剤 (C) の本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における含有量に特に制限はないが、50 μ m以下の厚さで塗布する時には、ポジ型感放射線性樹脂組成物の固形分濃度が通常1重量% ~ 50重量%、好ましくは5重量% ~ 25重量%になる範囲で使用される。すなわち、前記フェノール性水酸基を有する重合体 (A) およびキノンジアジド基含有化合物 (B) の合計100重量部に対して、前記溶剤は、通常100 ~ 9900重量部、好ましくは300 ~ 1900重量部の量で使用される。

【 0 0 5 3 】

< (D) シランカップリング剤 >

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、下記 (1) ~ (3) のうち少なくとも一つのシランカップリング剤 (D) を含有することを特徴としている。

20

【 0 0 5 4 】

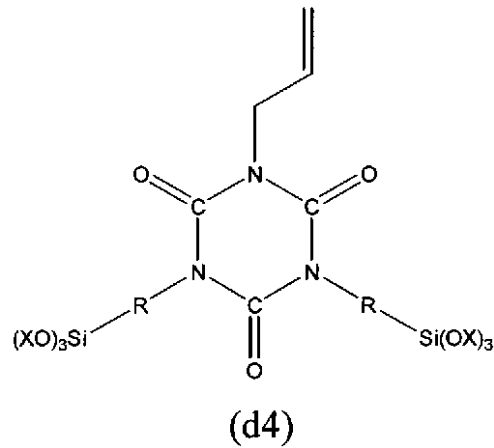
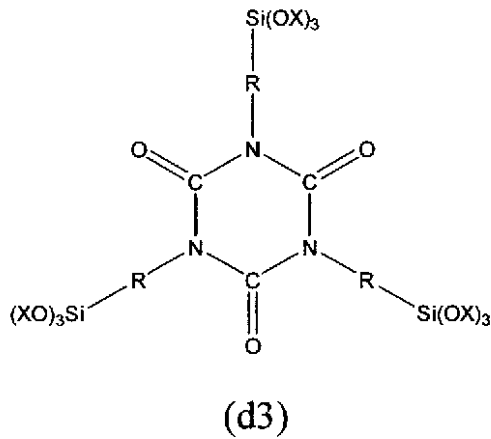
(1) (d 1) イソシアネート基を有するシランカップリング剤

(2) (d 2) アミノ基を有するシランカップリング剤

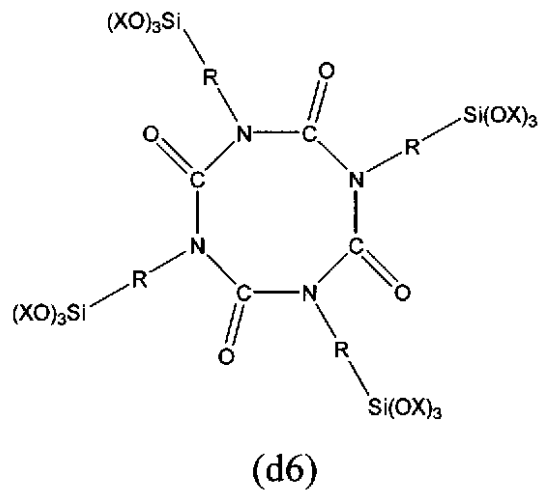
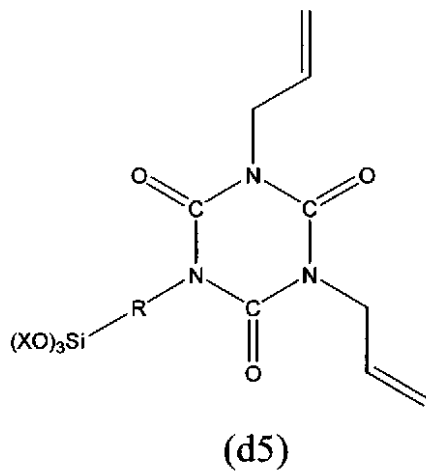
(3) 下記一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤と下記一般式 (d 4) ~ (d 8) で表されるシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のシラン化合物との組み合わせ。

【 0 0 5 5 】

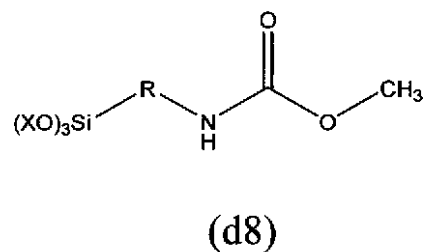
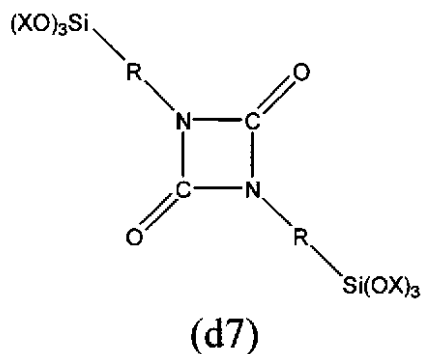
【化 1 3】



10



20



30

このようなシランカップリング剤 (D) を含有することにより、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、基板との密着性に優れ、かつドライエッチング耐性に優れたレジストとなる。以下、上記 (1) ~ (3) について説明する。

40

【0056】

((1) (d1) イソシアネート基を有するシランカップリング剤)

イソシアネート基を有するシランカップリング剤 (d1) は従来公知であり、たとえば 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0057】

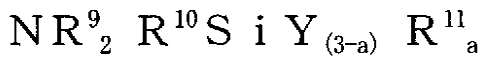
((2) (d2) アミノ基を有するシランカップリング剤)

アミノ基を有するシランカップリング剤 (d) は従来公知であり、たとえば下記一般式で表される化合物である。

50

【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】



式中、 R^9 は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、 R^{10} は炭素数が 2 ~ 11、好ましくは 3 ~ 5 の二価の炭化水素基であり、

R^{11} は、(i) 炭素数が 1 - 8 のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基；(i i) 環炭素数が少なくとも 6 のアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基；または(i i i) アラルキル基、例えばベンジル基、フェニルエチル基であり、

Y は、(i) アルコキシ基 ($\text{R}^{12}\text{O}-$)、(i i) トリアルキルシリルオキシ基 ($-\text{OSiR}^{12}_3$) 及び(i i i) アルコキシ置換アルコキシ基 ($-\text{OR}^{12}(\text{OR}^{12})_m$) から成る群より選ばれる基であり (m は 1 ~ 3 の整数であり、各 R^{12} は同一又は異なり直鎖状又は分枝鎖状、置換あるいは非置換であり、炭素数が 1 ~ 8 の一価炭化水素である)、

a は、0 ~ 3 の整数である。

【 0 0 5 9 】

このような化合物の具体例としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエチキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルエチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルフェニルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルフェニルジメトキシシラン、4 - アミノブチルトリメトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、4 - アミノブチルメチルジエトキシシラン、4 - アミノブチルメチルジメトキシシラン、4 - アミノブチルエチルジエトキシシラン、4 - アミノブチルエチルジメトキシシラン、4 - アミノブチルフェニルジエトキシシラン、4 - アミノブチルフェニルジメトキシシラン、2 - アミノイソプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリプロポキシシラン、3 - アミノプロピルトリブトキシシラン、3 - アミノプロピルフェニルメチル - n - プロポキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジブトキシシラン、3 - アミノプロピル - トリス (メトキシエトキシエトキシ) シラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3 - アミノプロピルジエチルメチルシラン、3 - アミノプロピル - トリス (トリメチルシロキシ) シラン、 ω - アミノウンデシルトリメトキシシラン、4 - アミノブチルジメチルメトキシシラン、4 - アミノ (3 - メチルブチル) メチルジメトキシシラン、4 - アミノ (3 - メチルブチル) メチルジエトキシシラン、4 - アミノ (3 - メチルブチル) トリメトキシシラン、3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

これらの中でも、基板との密着性に優れたレジストを形成する観点から、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【 0 0 6 1 】

((3) 一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤と下記一般式 (d 4) ~ (d 8) で表されるシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のシラン化合物との組み合わせ)

上記一般式 (d 3) をもう一度示すと、以下のとおりである。

【 0 0 6 2 】

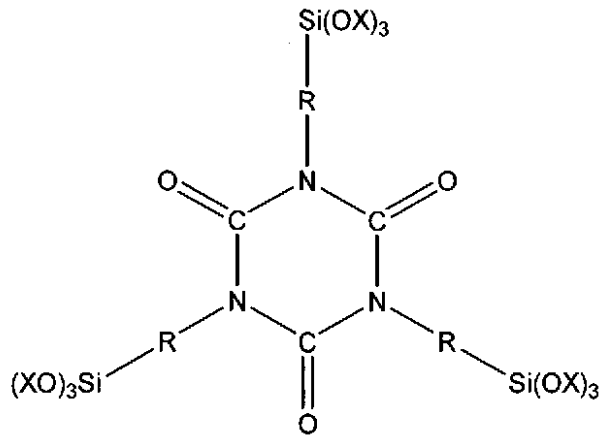
10

20

30

40

【化 1 5】



(d3)

10

上記一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤において、R は二価の炭化水素基を表し、X は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、複数存在する R および X は同一でも異なってもよい。

【 0 0 6 3】

20

前記二価の炭化水素基としては、たとえば、メチレン基および炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基が挙げられる。該アルキレン基の例としては、エチレン基、プロピレン基、i s o - プロピレン基、ブチレン基、i s o - ブチレン基などが挙げられる。

【 0 0 6 4】

前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、i s o - ブチル基が挙げられる。

このような、上記一般式 (d 3) で表される化合物は従来公知であり、たとえばトリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、トリス (3 - トリ i - プロポキシシリルプロピル) イソシアヌレート、トリス (3 - トリブトキシシリルプロピル) イソシアヌレート等が挙げら

30

【 0 0 6 5】

これらの化合物の製造方法も従来公知であり、たとえば U S 3 5 1 7 0 0 1 号特許明細書、特開昭 6 3 - 1 4 1 9 8 7 号公報および特開平 9 - 1 9 5 2 2 6 号公報に記載の製造方法により製造することができる。

【 0 0 6 6】

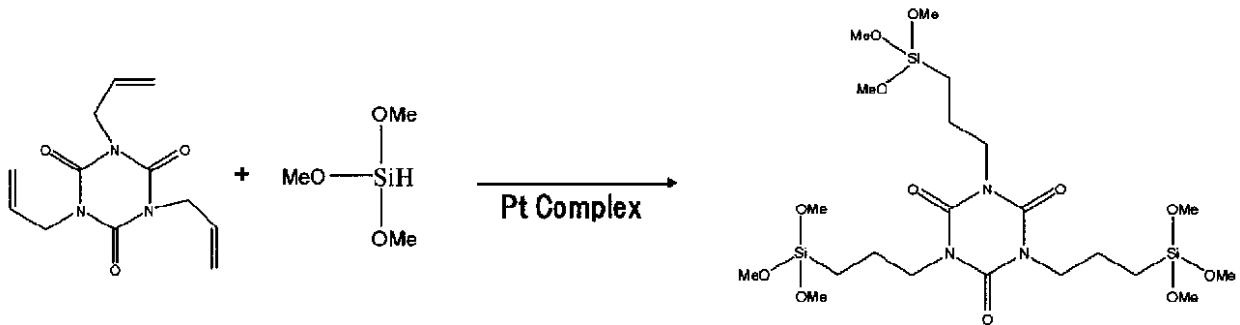
しかし、これらの製造方法においては、副生成物として様々な化合物が生成する。

たとえば、U S 3 5 1 7 0 0 1 号特許明細書に記載の製造方法では、下記反応により一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤を製造する。なお、下記反応式においては、R がすべてプロピレン基であり、X がすべてメチル基である場合を例にした。

40

【 0 0 6 7】

【化 1 6】

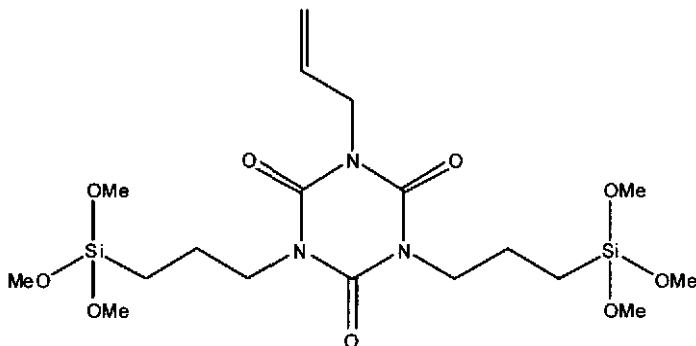


10

この反応では、イソシアヌレート環を有する化合物の3つのエチレン性不飽和基にトリメトキシシランが付加して、上記式(d3)で表されるシランカップリング剤が生成するが、2つのエチレン性不飽和基にトリメトキシシランが付加した場合には、以下のような上記式(d4)で表されるシラン化合物が生成する。

【0068】

【化 1 7】

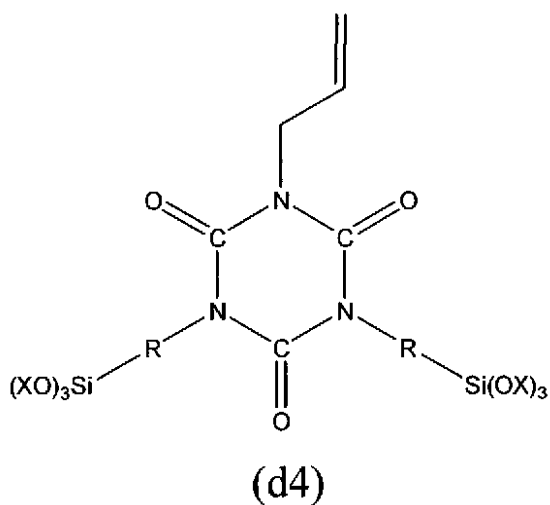


20

なお、上記一般式(d4)を示すと、以下のとおりである。

【0069】

【化 1 8】



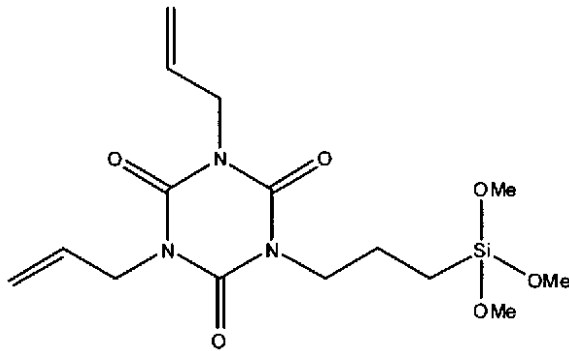
30

40

また1つのエチレン性不飽和基にトリメトキシシランが付加した場合には、以下のような上記式(d5)で表されるシラン化合物が生成する。

【0070】

【化 19】

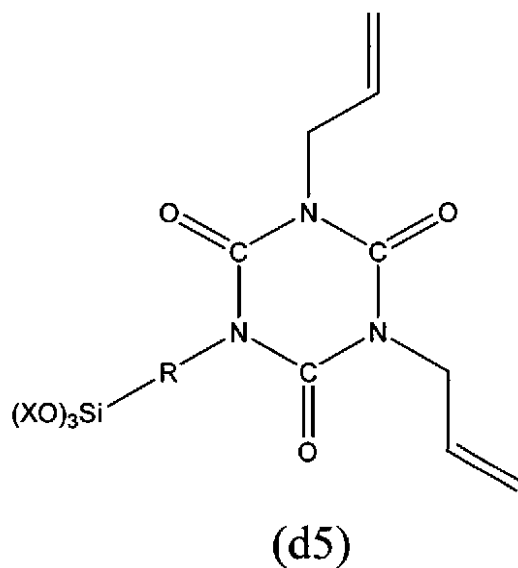


10

なお、上記一般式 (d5) をもう一度示すと、以下のとおりである。

【0071】

【化 20】



20

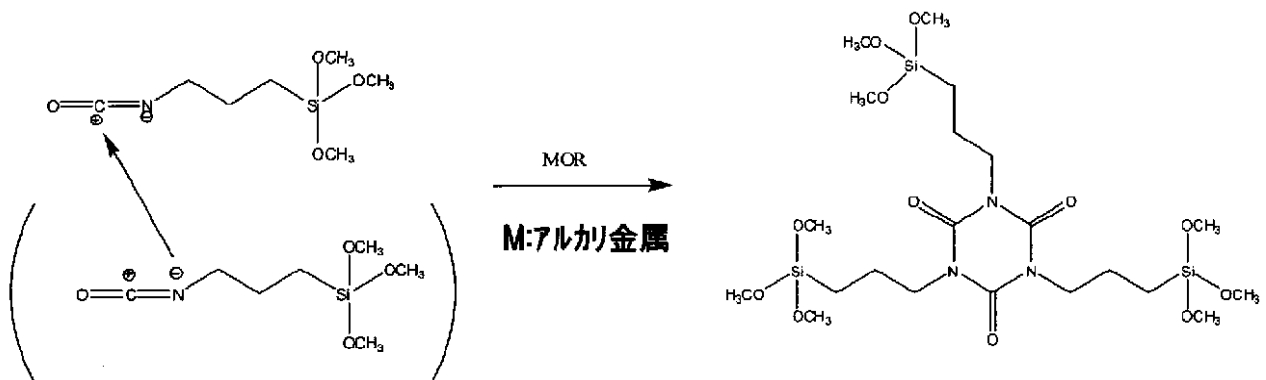
【0072】

30

また、特開昭 63 - 141987 号公報に記載の製造方法では、下記反応により一般式 (d3) で表されるシランカップリング剤を製造する。なお、下記反応式では一般式 (d3) において R がすべてプロピレン基、X がすべてメチル基である場合を例にした。

【0073】

【化 21】



40

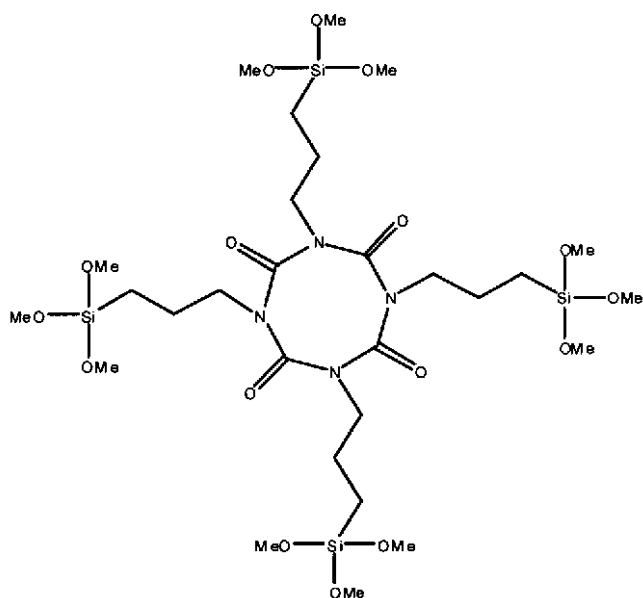
上記反応式において、原料化合物の C 原子上に示されたプラスは、分極により C 原子がわずかに正の電荷をもち、N 原子上に示されたマイナスは、分極により N 原子がわずかに負の電荷をもっていることを示す。この反応では、原料であるトリメトキシシリルプロピルイソシアネート 3 分子が反応してイソシアヌレート環を形成するが、4 分子が反応する

50

と、以下のような上記式 (d 6) で表されるシラン化合物が生成する。

【 0 0 7 4 】

【 化 2 2 】



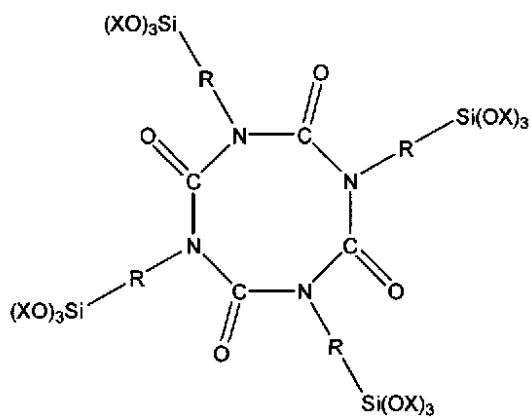
10

なお、上記一般式 (d 6) をもう一度示すと、以下のとおりである。

20

【 0 0 7 5 】

【 化 2 3 】



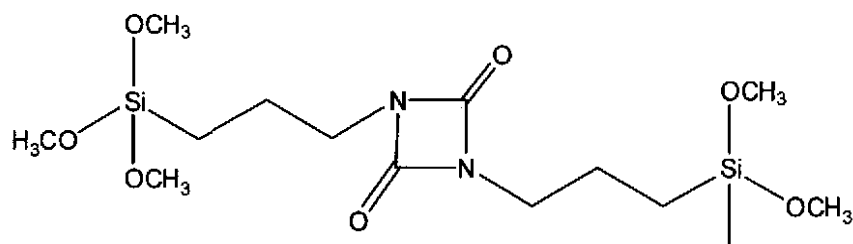
30

(d6)

また 2 分子が反応すると、以下のような上記式 (d 7) で表されるシラン化合物が生成する。

【 0 0 7 6 】

【 化 2 4 】

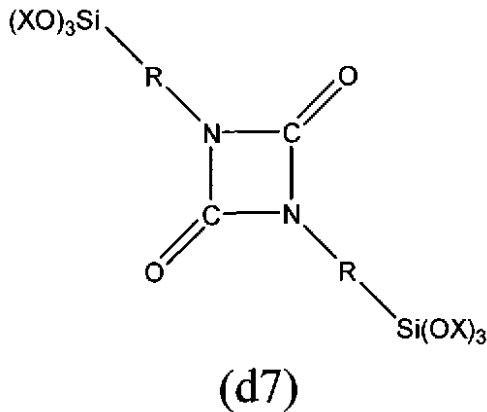


40

なお、上記一般式 (d 7) をもう一度示すと、以下のとおりである。

【 0 0 7 7 】

【化 2 5】



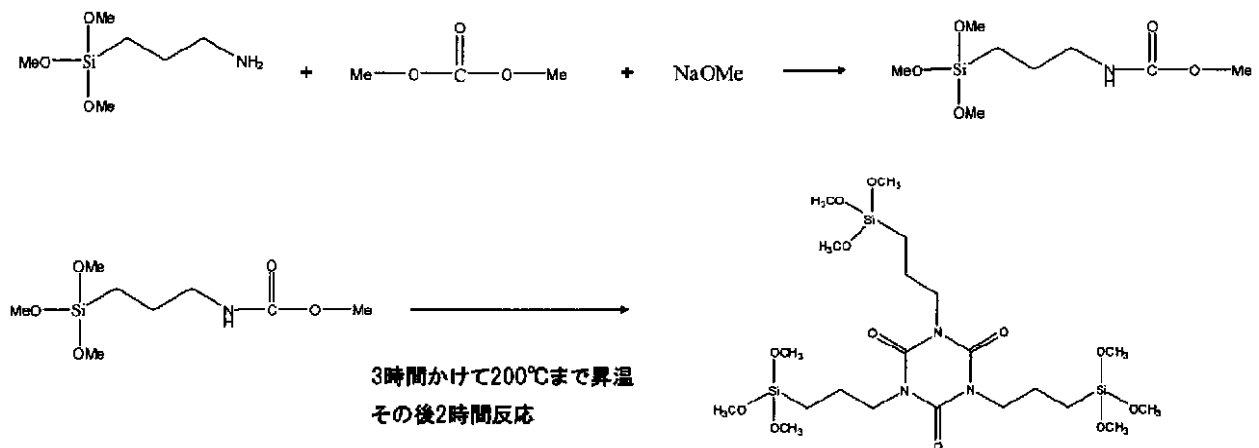
10

【 0 0 7 8】

また、特開平 9 - 1 9 5 2 2 6 号公報に記載の製造方法では、下記反応により一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤を製造する。なお、下記反応式においては、R がすべてプロピレン基であり、X がすべてメチル基である場合を例にした。

【 0 0 7 9】

【化 2 6】



20

30

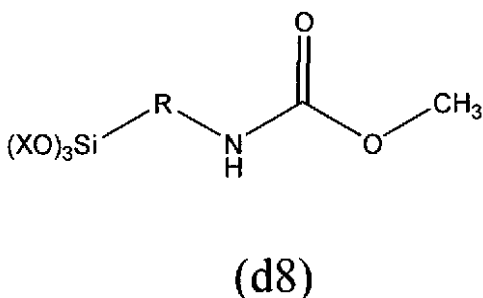
この反応では、2 段階の反応により式 (d 3) で表されるシランカップリング剤を製造するが、生成物の中には、1 段階目の反応の、上記式 (d 8) で表される生成物が残留している。

【 0 0 8 0】

なお、上記一般式 (d 8) をもう一度示すと、以下のとおりである。

【 0 0 8 1】

【化 2 7】



40

以上説明したように、上記一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤は種々の公知の製造方法により製造でき、また市販されている。市販されているシランカップリング剤も、以上説明したような製造方法で製造されたものであり、上記一般式 (d 4) ~ (d 8) で表されるシラン化合物のうち少なくとも 1 種を不純物として含んでいる。

50

【 0 0 8 2 】

本発明者は、このような不純物を含むシランカップリング剤を含むポジ型感放射線性樹脂組成物が、基板との密着性に優れたレジストを与えることを見出した。

上記一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤の純度は、通常 8 0 ~ 9 9 重量 %、好ましくは 8 5 ~ 9 8 重量 %、より好ましくは 8 8 ~ 9 8 重量 % である。なお、たとえば純度が 9 0 重量 % の場合、一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤の製品 1 0 0 重量部中に 9 0 重量部の一般式 (d 3) で表されるシランカップリング剤が含まれ、残りの 1 0 重量部は不純物である。

【 0 0 8 3 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における上記シランカップリング剤 (D) の含有量に特に制限はないが、基板との密着性に優れたレジストを形成する観点から、前記フェノール性水酸基を有する重合体 (A) およびキノンジアジド基含有化合物 (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 1 ~ 2 0 重量部であり、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部であり、より好ましくは 1 ~ 5 重量部である。

【 0 0 8 4 】

また本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物におけるシランカップリング剤 (D) は上記 (1) ~ (3) のシランカップリング剤のうち少なくとも一つであるが、基板との密着性やパターン忠実性の点から、シランカップリング剤 (D) は上記 (3) のシランカップリング剤を含有していることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は上記各成分を含有し、特に特定のシランカップリング剤 (D) を含有しているため、基板との密着性に優れたレジストを形成することができる。より詳しく説明すると、ドットパターンは通常の L / S パターンに比べてパターンが倒壊しやすいことは [背景技術] でも述べたとおりであるが、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物から形成されたレジストをドットパターンとした場合、そのドットパターンは基板との密着性に優れているため、非常に倒壊しにくい。またこのレジストはドライエッチング耐性にも優れている。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、以上説明した必須成分以外に、下記のその他の成分 (E) を含んでもよい。

【 0 0 8 6 】

< (E) その他の成分 >

(界面活性剤)

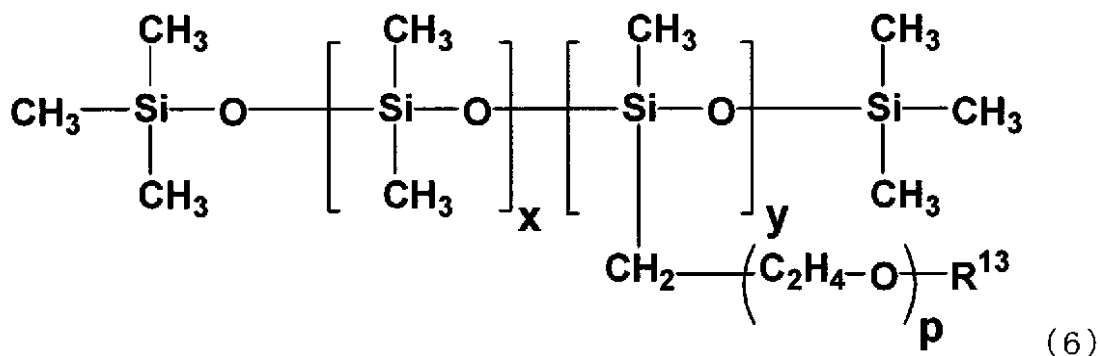
本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させる、塗布直後に組成物が基板端から中央に向けて引ける現象 (引け) を抑制する目的で界面活性剤を含有してもよい。

【 0 0 8 7 】

界面活性剤としては、たとえば上記の引けの現象を抑制するのに適したポリエーテル変性ポリシロキサン化合物を挙げることができる。該ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物としては、たとえば K L - 2 4 5、K L - 2 7 0 (共栄社化学 (株) 製)、下記一般式 (6) で表される重合体が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

【化 2 8】



10

上記式中、 R^{13} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 p は1～20の整数であり、 x 、 y はそれぞれ独立に2～100の整数である。

【0089】

上記一般式(6)で表されるポリエーテル変性シロキサン化合物としてはSH-28P A、SH8400、SH-190、同-193、SF-8428(東レ・ダウコーニング社(株)製)が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0090】

その他の界面活性剤としては、たとえばBM-1000、BM-1100(BM ケミ社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SZ-6032(東レシリコン(株)製)、NBX-15(ネオス(株)製)等の名称で市販されているフッ素系界面活性剤；

20

市販されているシリコン系界面活性剤；

またノニオンS-6、ノニオン0-4、プロノン201、プロノン204(日本油脂(株)製)、エマルゲンA-60、同A-90、同A-500(花王(株)製)、KL-600(共栄社化学(株)製)等の名称で市販されているノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0091】

これらの界面活性剤は前記フェノール性水酸基を有する重合体(A)100重量部に対して、通常5重量部以下、好ましくは0.01～2重量部の量で使用される。

【0092】

(多核フェノール化合物)

多核フェノール化合物は本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物の必須成分ではないが、含有させることでポジ型感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性が向上し、レジストパターンの形状をより精密にコントロールすることができる。ここで多核フェノール化合物とは、独立に存在するベンゼン環を2個以上有し、かつ、該ベンゼン環の一部に水酸基が結合したフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物を意味する。具体的には、たとえば、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール、2,2-ビス(1,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルエステル、4,6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1,3-ベンゼンジオール、1,1-ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)アセトンおよび(ビス(2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン等が挙げられる。

40

【0093】

これらの多核フェノール化合物が本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に含有される場

50

合には、多核フェノール化合物は、フェノール性水酸基を有する重合体（Ａ）１００重量部に対して、通常５～４０重量部、好ましくは１０～３０重量部の量で使用される。上記の範囲で含有させることにより、特にレジストパターンの形状を精密にコントロールすることができる。

【００９４】

〔本発明のレジストパターン形成方法〕

本発明のレジストパターン形成方法は、以下の工程を含むことを特徴としている。

- （ｉ）本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布する工程
- （ii）該基板表面に塗布されたポジ型感放射線性樹脂組成物をＵＶ光での露光および／または電子線での描画によってパターン露光する工程
- （iii）該パターン露光工程を経たポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することによって、レジストパターンを形成する工程。

10

【実施例】

【００９５】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量部、％は重量％を示す。

【００９６】

<合成例１>フェノール性水酸基を有する重合体（Ａ－１）の合成
m-クレゾール、２，３-キシレノール、３，４-キシレノールを重量比６０：３０：１０の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いてプロピレングリコールモノメチルエーテルを反応溶剤として使用して、１００℃で６時間加熱後、反応生成物を乳酸エチルに溶解させ水を混合し、樹脂層を回収することで重量平均分子量８０００のノボラック樹脂を得た。この樹脂をノボラック樹脂Ａ－１とする。

20

【００９７】

〔実施例１〕

表１に示すとおり、〔Ａ〕フェノール水酸基を有する重合体（Ａ－１）７８重量部、〔Ｂ〕キノンジアジド基含有化合物（Ｂ－１）６．０重量部、（Ｂ－２）３．０重量部、（Ｂ－３）１１．０重量部、〔Ｄ〕シランカップリング剤（Ｄ－１）３重量部および〔Ｅ〕その他の成分（Ｅ－１）２２重量部を〔Ｃ〕溶剤（Ｃ－１）２６０重量部に溶解することによりポジ型感放射線性樹脂組成物を調製した。

30

【００９８】

〔実施例２～１５、比較例１～５〕

実施例１と同様にして、表１に示すとおり、〔Ａ〕フェノール水酸基を有する重合体、〔Ｂ〕キノンジアジド基含有化合物、〔Ｄ〕シランカップリング剤、〔Ｅ〕その他の成分を〔Ｃ〕溶剤に溶解することにより各ポジ型感放射線性樹脂組成物を調製した。

【００９９】

【表 1】

表1

	(A)フェノール性水酸基を有する重合体	(B)キノンジアジド基含有化合物	(C)溶剤	(D)シランカップリング剤	(E)その他の成分
実施例1	A-1/78部	B-1/6部 B-2/3部 B-3/11部	C-1/260部	D-1/3部	E-1/22部
実施例2	A-1/78部	B-1/6部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	D-1/3部	E-1/22部
実施例3	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	D-1/3部	E-1/22部
実施例4	A-1/78部	B-1/6部 B-2/3部 B-3/3部 B-5/5部	C-1/260部	D-1/3部	E-1/22部
実施例5	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-1/260部	D-1/3部	E-1/22部
実施例6	A-1/78部	B-1/6部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	D-2/3部	E-1/22部
実施例7	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-2/3部	E-1/22部
実施例8	A-1/78部	B-1/6部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	D-3/3部	E-1/22部
実施例9	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-3/3部	E-1/22部
実施例10	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-3/7部	E-1/22部
実施例11	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-4/1部	E-1/22部
実施例12	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-5/1部	E-1/22部
実施例13	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-5/3部	E-1/22部
実施例14	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-1/3部 D-3/3部	E-1/22部
実施例15	A-1/78部	B-1/3部 B-2/3部 B-3/3部 B-4/5部	C-2/400部	D-1/3部 D-5/3部	E-1/22部
比較例1	A-1/78部	B-1/6部 B-2/3部 B-3/11部	C-1/260部	—	E-1/22部
比較例2	A-1/78部	B-1/6部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	—	E-1/22部
比較例3	A-1/100部	B-6/13部 B-7/13部	C-3/423部	—	E-3/15部
比較例4	A-1/100部	B-6/16.5部 B-7/16.5部	C-3/429部	—	E-2/10部
比較例5	A-1/78部	B-1/6部 B-3/3部 B-4/11部	C-1/260部	D-6/3部	E-1/22部

尚、表 1 に記載の各成分は以下のとおりである。

10

20

30

40

50

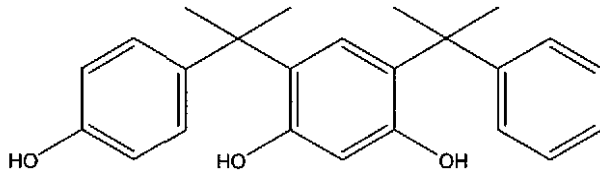
【 0 1 0 0 】

< (B) キノンジアジド基含有化合物 >

B - 1 : 4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 6 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 1 , 3 - ベンゼンジオール (下記式参照) 1 . 0 モルと、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 1 . 0 モルとのエステル化反応生成物 ((株) 三宝化学研究所) 、

【 0 1 0 1 】

【 化 2 9 】

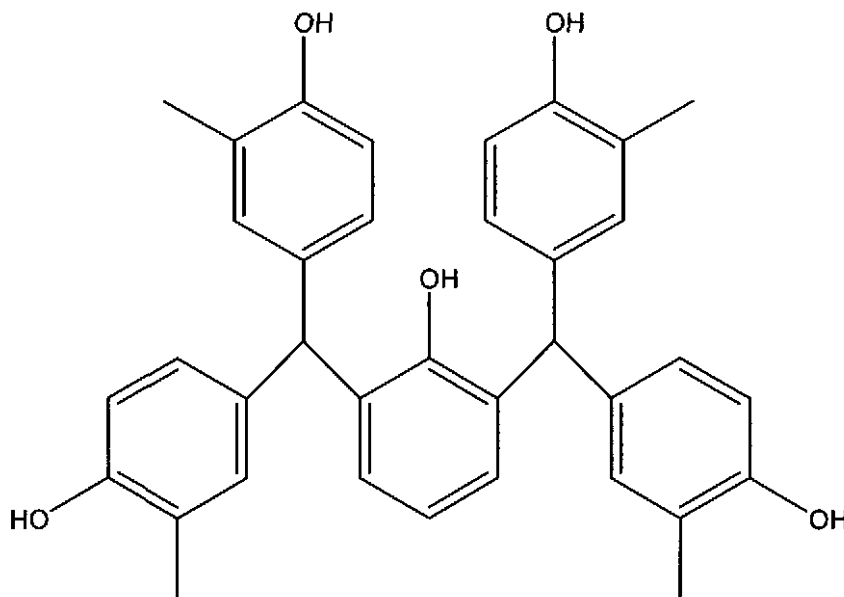


10

B - 2 : 2 , 6 - ビス [1 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - p - クレゾール (下記式参照) 1 . 0 モルと、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 2 . 0 モルとのエステル化反応生成物 ((株) 三宝化学研究所) 、

【 0 1 0 2 】

【 化 3 0 】



20

30

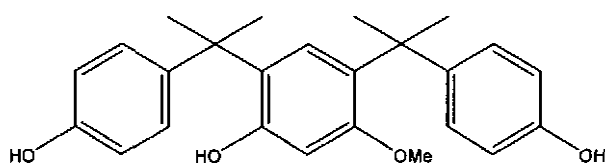
B - 3 : 2 , 6 - ビス [1 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - p - クレゾール 1 . 0 モルと、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 3 . 0 モルとのエステル化反応生成物 ((株) 三宝化学研究所) 、

B - 4 : 4 , 6 - ビス [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 1 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンゼン (下記式参照) 1 . 0 モルとナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 2 . 0 モルとのエステル化反応生成物 ((株) 三宝化学研究所) 、

40

【 0 1 0 3 】

【 化 3 1 】



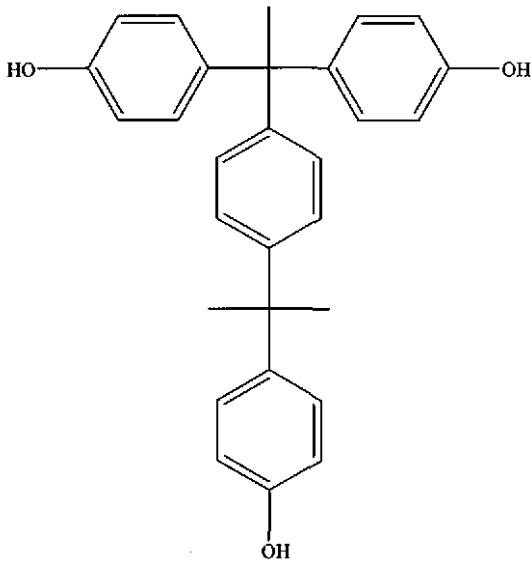
B - 5 : 4 , 4 ' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ジフェノール (下記式参照) 1 . 0 モルと、ナフトキノ - 1

50

、2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 1 . 0 モルとのエステル化反応生成物 ((株) 三宝化学研究所) 、

【 0 1 0 4 】

【 化 3 2 】



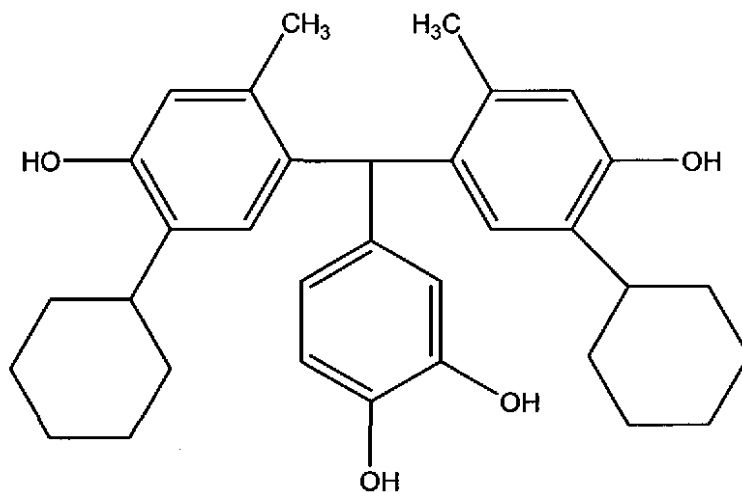
10

B - 6 : ビス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン (下記式参照) 1 . 0 モルと、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 1 . 0 モルとのエステル化反応生成物、

20

【 0 1 0 5 】

【 化 3 3 】



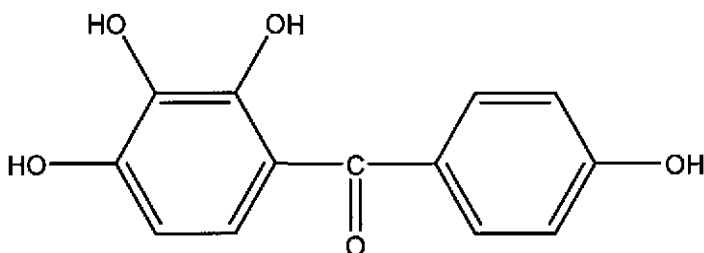
30

B - 7 : 2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン (下記式参照) 1 . 0 モルとナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 2 . 0 モルとのエステル化反応生成物。

40

【 0 1 0 6 】

【 化 3 4 】



< (C) 溶 剤 >

50

C - 1 : 2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル
 C - 2 : 3 - メトキシプロピオン酸メチル
 C - 3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 【 0 1 0 7 】

< (D) シランカップリング剤 >

D - 1 : 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (商品名「 K B E - 9 0 0 7 」
 、信越化学社製、純度 1 0 0 %)
 D - 2 : 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン (アヅマックス株式会社製、純
 度 9 5 % 、)
 D - 3 : トリス - (3 - トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート (商品名「 Y -
 1 1 5 9 7 」、モメンティブ社製、純度 9 0 %)
 D - 4 : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名「 K B M - 9 0 3 」、信越化学
 社製)
 D - 5 : 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名「 K B M - 5
 7 3 」、信越化学製、純度 1 0 0 %)
 D - 6 : メチルトリメトキシシラン

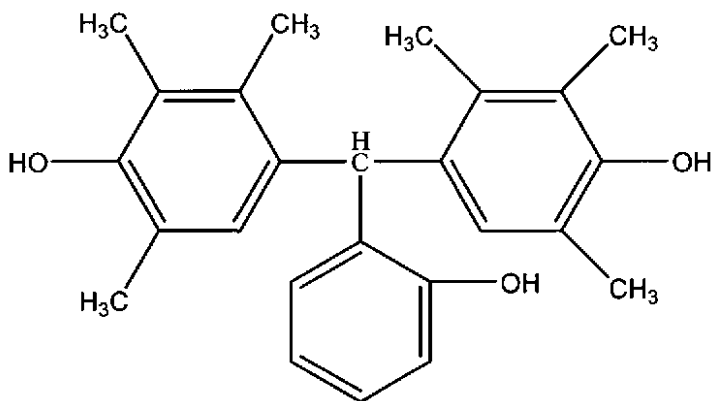
【 0 1 0 8 】

< (E) その他の成分 >

E - 1 : 1 , 1 - ビス (2 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) アセトン
 E - 2 : 4 , 4 ' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル
] フェニル] エチリデン] ジフェノール
 E - 3 : (ビス (2 , 3 , 5 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシ
 フェニルメタン (下記式参照) 。

【 0 1 0 9 】

【 化 3 5 】



実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 5 のポジ型感放射線性樹脂組成物の特性を、下記の方
 法に従って評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

< パターニング性評価 >

(レジスト塗膜形成)

上記実施例および比較例により得られたポジ型感放射線性樹脂組成物を、密着性評価に
 おいては、4 インチシリコンウェハーにスピンコートし、パターン忠実性評価においては
 5 c m × 5 c m のガラス基板に、スリットコーターで塗布後、ホットプレートにて 9 0
 、1 分間バークして、レジスト膜を得た。

【 0 1 1 1 】

(露光、現像)

上記の要領で作製した基板にマスクを介して露光した後、アルカリ現像し、パターニン
 グ評価を実施した。評価条件は以下の通り。

露光機 : Mask Aligner MA150、

(ズース・マイクロテックス社製、コンタクトアライナー)、

露光量：200 mJ/cm² (420 nm付近)、

露光様式：ハードコンタクト露光、

現像：2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で、ディップすることにより行った。

【0112】

(密着性及びパターン忠実性の評価)

SiO₂を表面に有するSiウェハー上に塗布した基板を露光した後、120秒間現像し(推奨現像時間より2倍長い時間)、光学顕微鏡観察にて10 μmドットパターンのレジスト部分を観察し以下の基準で評価した。なお、密着性評価では、形成される全ドットパターンの数に対する密着しているドットパターンの数の割合をパーセンテージで示している。結果を表2に示す。

10

密着性 : 100%パターンが基板に密着している。

○ : 50%~99%パターンが基板に密着している。

× : 0%~49%パターンが基板に密着している。

パターン忠実性 : マスク寸法の規格±10%以内でパターンが形成出来ている。

○ : マスク寸法の規格±10%以内に収まらないが、規格±20%以内の寸法でパターンが形成されている。

× : 形成されたパターンがマスク寸法の規格±20%以内に収まっていない。

20

【0113】

<ドライエッチング耐性>

レジストをドライエッチング後、L/S = 3 μm / 3 μmパターンを光学顕微鏡で観察し以下の基準で評価した。結果を表2に示す。

ドライエッチング耐性 : レジストの剥がれが全く観察されない。

× : レジストの剥がれが観察される。

【0114】

【表 2】

表2

実施例	パターニング性		ドライエッチング耐性
	密着性	パターン忠実性	
実施例1	○	○	◎
実施例2	○	◎	◎
実施例3	○	○	◎
実施例4	○	◎	◎
実施例5	○	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎
実施例9	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎
実施例12	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎
実施例14	◎	◎	◎
実施例15	◎	◎	◎
比較例1	×	—	—
比較例2	×	—	—
比較例3	×	—	—
比較例4	×	—	—
比較例5	×	—	—

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 森 康介

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 安孫子 聡子

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF03P AF04P AF05P AF70P AN11P AN24P AN26P AN39P AN41P AN51P
AN58P BA05P BA28P CB05 CC03 CC21