

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 23 日 (23.08.2001)

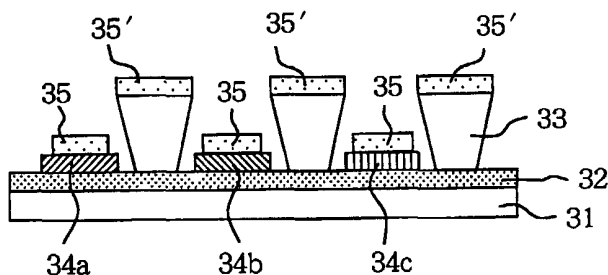
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/61410 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/038, (72) 発明者; および
7/26, C08L 61/06, 25/18, H01L 21/027 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柏木幹
文 (KASHIWAGI, Motofumi) [JP/JP]. 楠 哲了
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01088 (KUSUNOKI, Teturyo) [JP/JP]. 三田尾徳之 (MITAO,
Noriyuki) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区
(22) 国際出願日: 2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001) 夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社 総合開発セ
ンター内 Kanagawa (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 西川繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki) [JP/JP]; 〒
116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目 43 番 9 号 ビ
(26) 国際公開の言語: 日本語 ジュアル・シティー 401 号 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
特願 2000-42167 2000 年 2 月 21 日 (21.02.2000) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト組成物



(57) Abstract: A resist composition which comprises (A) an alkali-soluble resin, (B) an ingredient which crosslinks the alkali-soluble resin upon irradiation with actinic rays or upon irradiation with actinic rays and subsequent heating, and (C) a compound absorbing actinic rays, characterized in that the alkali-soluble resin (A) is a resin composition comprising 30 to 95 wt.% polyvinylphenol and 5 to 70 wt.% novolac resin. Also provided is a method of forming a pattern with the resist composition.

(57) 要約:

(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 活性光線の照射、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ可溶性樹脂を架橋する成分、及び
(C) 活性光線を吸収する化合物を含有するレジスト組成物であって、
(A) アルカリ可溶性樹脂が、ポリビニルフェノール 30～95 重量%とノボラック樹脂 5～70 重量%とを含有する樹脂組成物であることを特徴とするレジスト組成物。該レジスト組成物を用いたパターン形成方法。



WO 01/61410 A1

明細書

レジスト組成物

5

技術分野

本発明は、フォトリソグラフィ技術分野で用いられるレジスト組成物に関し、さらに詳しくは、断面が逆テーパ形状またはオーバーハング状のレジストパターンを形成することができ、しかもレジストパターンの耐熱性が顕著に改善されたレジスト組成物に関する。本発明のレジスト組成物は、例えば、リフトオフ法によるパターン形成用ネガ型レジスト、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイパネルにおける電気絶縁性隔壁作成用フォトレジストなどの用途に特に好適である。

15

背景技術

レジストを用いたフォトリソグラフィ技術において、断面が逆テーパ形状またはオーバーハング状のレジストパターンプロファイルを形成することができるレジスト材料が要求されることがある。具体的には、リフトオフ法によりパターンを形成する場合や、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイパネルの電気絶縁性隔壁を形成する場合などが挙げられる。

20

リフトオフ法は、例えば、導体パターンの形成、サーマルヘッド用発熱素子の形成、フォトマスクの白欠陥の修正などに適用されている。例えば、リフトオフ法により導体パターンを形成する場合は、(1)基板上にレジスト膜を形成する、(2)該レジスト膜をパターン状に露光し、現像して、ネガ型レジストパターン（ネガ像）を形成する、(3)ネガ型レジストパターン上を含む基板全面に金属を蒸着させて蒸着膜を形成する、(4)基板全体を溶液に浸漬して、ネガ型レジストパターンを膨潤溶解さ

25

せる、という一連の工程により、基板上に導体パターンを形成している。
上記工程(4)では、ネガ型レジストパターン上にある蒸着膜も除去され、
基板上の蒸着膜がパターン状に残ることになる。

前記工程(2)において、図1に示すように、基板1上に断面が逆テー
5 パー状のネガ型レジストパターン2が形成されておれば、次の工程(3)
で基板全面に金属蒸着膜を形成すると、基板1上とネガ型レジストパ
ターン2上とに、それぞれ独立に蒸着膜3及び蒸着膜3'が形成される。
そこで、工程(4)でネガ型レジストパターン2を除去すれば、その上に
ある蒸着膜3'も一緒に除去され、基板1上には蒸着膜3のパターンだ
10 けが残ることになる。

レジストパターンプロファイルが、矩形や順テーパー状、スソ引き状
など断面形状の場合には、前記工程(3)において、基板全面に金属蒸着
膜を形成すると、レジストパターン側面にも蒸着膜が形成されるため、
基板上の蒸着膜とレジストパターン上の蒸着膜とが連続して形成される。
15 そのため、工程(4)でレジストパターンを除去すると、その上に形成さ
れた蒸着膜だけではなく、それに連続している基板上の蒸着膜も、その
一部または全部が剥離除去されてしまう。リフトオフ法によるパターン
形成には、逆テーパー状断面のレジストパターンだけではなく、図4に
示すように、基板41上に、オーバーハング部43を有するオーバーハ
20 ング状断面のレジストパターン42であってもよい。

有機エレクトロルミネッセンスディスプレイパネルにおける電気絶縁
性隔壁作成用フォトレジストにも、逆テーパー状またはオーバーハング
状のレジストパターンプロファイルを形成できることが求められている。
有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機EL」と略記する）ディ
25 スプレイは、自己発光型で視野角の制限がない、高輝度である、パネル
を薄くすることができる、低電圧で駆動できる、反応速度が速い、RGB
(赤青緑)の3原色によるフルカラー化が可能である、などの特徴を

有している。しかしながら、有機EL材料は、有機溶剤に対する耐性が低いため、エッチング処理ができず、フォトリソグラフィ技術を用いた微細加工により、表示素子としてのマトリックス構造が作りにくいという問題があった。そのため、有機ELディスプレイは、液晶ディスプレイ用のバックライトとしての用途が主なものであった。

そこで、特開平8-315981号公報には、有機EL材料を用いた表示素子の形成技術に関する新たな提案がなされている。具体的には、例えば、(1) 透明基板上にインジウム錫酸化物 (ITO) からなる複数のストライプ状のパターンを形成して、第一表示電極 (陽極) とし、
10 (2) その上から基板全面にネガ型レジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成し、(3) ITOのストライプ状パターンと直交するストライプ状のフォトマスクを介して露光し、post exposure baking (PEB) してから現像して、ストライプ状のネガ型レジストパターンを形成し、(4) この基板上に有機EL材料 (ホール輸送材料と電子輸送材料) を順次蒸着し、(5) さらにその上に、アルミニウムなどの
15 金属を蒸着して、有機ELディスプレイパネルを製造している。

この有機ELディスプレイパネルにおいて、ネガ型レジストパターンは、電気絶縁性隔壁の役割を果たしている。すなわち、図2に示すように、透明基板21上に、ストライプ状にパターニングされたITO膜
20 (陽極) 22を形成し、次いで、これと直交するストライプ状のネガ型レジストパターン23を形成する。このネガ型レジストパターンの断面が逆テーパ状またはオーバーハング状であれば、その上から有機EL材料を蒸着すると、基板21上に、ITO膜22と直交するストライプ状の有機EL材料の蒸着膜24が独立して形成される。ネガ型レジスト
25 パターン上に有機EL材料が蒸着しても、その蒸着膜24'は、基板上の蒸着膜24とは独立している。

さらにその上から、アルミニウムなどの金属を蒸着すると、基板上の

有機EL材料の蒸着膜24上とネガ型レジストパターン上の有機EL材料の蒸着膜24'上に、それぞれ独立の金属蒸着膜25及び25'が形成される。有機EL材料の蒸着膜24上に形成された金属蒸着膜25は、第二表示電極（陰極）となる。隣接する第二表示電極（陰極）同士は、
5 ネガ型レジストパターンによって隔てられて、電氣的に絶縁される。ITO膜（陽極）22と金属蒸着膜（陰極）25は、有機EL材料の蒸着膜24により隔てられて、ショートすることがない。

有機EL材料の蒸着に際し、蒸着マスクを用いてRGBの各色の有機EL材料を順次蒸着すると、図3に示すように、透明基板31とITO
10 膜32上に、各色の有機EL材料の蒸着膜34a（R）、34b（G）、及び34c（B）が形成される。蒸着マスクでネガ型レジストパターンを覆うと、その上に有機EL材料の蒸着膜が殆ど形成されない。さらにその上から、アルミニウムなどの金属を蒸着すると、各色の有機EL材料の蒸着膜上とネガ型レジストパターン上に、それぞれ独立に金属蒸着
15 膜35及び35'が形成される。

このような構造の有機ELディスプレイパネルにおいて、第一表示電極と第二表示電極とが交差し、両電極間に挟まれた有機EL材料の蒸着膜部分が発光部となる。ネガ型レジストパターンは、除去されることなく、電気絶縁性隔壁となって残される。

20 従来、ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物とからなるポジ型フォトリソグレイドを用いて、イメージリバーサル法により、逆テーパー状のレジストパターンを形成する方法が知られている。しかし、このイメージリバーサル法は、操作が煩雑であることに加えて、加熱処理（アミン拡散と加熱）時の加熱温度の許容範囲が狭く、良好な形状レジストパターン
25 ンを得ることが困難であった。

特開平5-165218号公報には、（A）光線による露光、または露光と引き続く熱処理によって架橋する成分、（B）アルカリ可溶性樹

脂、及び（Ｃ）露光する光線を吸収する化合物を少なくとも一種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とするネガ型レジスト組成物が提案されている。このネガ型レジスト組成物を用いると、リフトオフ法に適した逆テーパ状またはオーバーハング状のレジストパターンを形成することができる。

ところで、リフトオフ法による金属蒸着膜の形成は、高温で実施される。有機ＥＬディスプレイパネルにおける電気絶縁性隔壁は、高温条件下での有機ＥＬ材料の蒸着や金属蒸着の工程に耐えて、その形状を維持しなければならない。特に有機ＥＬ材料を蒸着する場合、昇華温度のマージン（許容度）を広げるために、レジストパターンからなる電気絶縁性隔壁の耐熱性の向上が求められている。さらに、有機ＥＬディスプレイパネルは、携帯機器や車両搭載機器などに用いられるため、車中での温度上昇などの高温条件に耐えるだけの耐久性を有することが求められている。ところが、従来の逆テーパ状またはオーバーハング状断面のレジストパターンは、耐熱性が未だ十分ではないという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、断面が逆テーパ状またはオーバーハング状のレジストパターンを形成することができ、しかも耐熱性が顕著に改善されたレジストパターンを与えることができるレジスト組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、このようなレジスト組成物を用いて、基板上にレジストパターンを形成する方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、
（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｂ）活性光線の照射（露光）、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ可溶性樹脂を架橋する成分（架橋成分）、及び（Ｃ）活性光線（露光光線）を吸収する化合物を含有

するレジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、ポリビニルフェノールとノボラック樹脂とを特定割合で併用することにより、逆テーパー状またはオーバーハング状断面のレジストパターンを形成することができ、レジストパターンの基板に対する耐はがれ性が良好で、
5 しかもレジストパターンの耐熱性が顕著に改善されることを見いだした。本発明のレジスト組成物は、架橋成分の作用により露光領域のアルカリ可溶性樹脂の分子量が大きくなり、アルカリ現像液に対して溶解速度が極端に低下するので、ネガ型レジストとして好適に用いられる。

また、架橋成分(B)として、活性光線の照射によって酸を発生する化合物(B1)と、該酸を触媒としてアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物(B2)とを組み合わせ使用し、かつ、化合物(B1)に対する化合物(B2)の比率を大きくすることにより、レジストパターンの耐熱性をより一層向上させることができる。

本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像が可能であり、逆テーパー状またはオーバーハング状断面のネガ型レジストパターンを形成することができる。本発明のレジスト組成物は、リフトオフ法などに好適に適用されるが、所望により、露光量を調整して、レジストパターンの断面形状を種々に変化させることができるため、通常のエッチング用レジストとしても用いることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完
15
20 成するに至ったものである。

本発明によれば、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 活性光線の照射、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ可溶性樹脂を架橋する成分、及び(C) 活性光線を吸収する化合物を含有するレジスト組成物であって、(A) アルカリ可溶性樹脂が、ポリビニルフェノール 30
25 ～95重量%とノボラック樹脂 5～70重量%とを含有する樹脂組成物であることを特徴とするレジスト組成物が提供される。

また、本発明によれば、基板上に前記レジスト組成物からなるレジス

ト膜を形成し、該レジスト膜をパターン状に露光後、アルカリ現像液で現像する工程を含むパターン形成方法が提供される。

図面の簡単な説明

5 図1は、リフトオフ法によるパターン形成プロセスの一例を示す説明図である。

図2は、有機ELディスプレイパネルの微細加工の一例を示す説明図である。

10 図3は、微細加工された有機ELディスプレイパネルの一例を示す断面図である。

図4は、断面がオーバーハング状のレジストパターンを示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

15 1. (A)アルカリ可溶性樹脂

本発明では、アルカリ可溶性樹脂として、ポリビニルフェノール30～95重量%とノボラック樹脂5～70重量%を含有する樹脂組成物を使用する。従来、アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、m-クレゾール/p-クレゾール（重量比80：20～20：80）とホルムアルデ
20 ヒドとを付加縮合したノボラック樹脂が用いられている（例えば、特開平5-165218号公報の実施例2）。アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂を用いると、逆テーパ状のレジストパターンを得ることができるものの、得られたレジストパターンの耐熱性が充分ではなく、
120～130℃程度の温度で逆テーパ状のレジストパターンの断面
25 形状が崩れるという問題があった。

本発明者らは、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂を用いたレジスト組成物であっても、基板上に形成されたレジストパターンを加熱

しながら紫外線照射を行うことにより、150℃程度にまで耐熱温度を向上させ得ることを見いだした。しかし、有機EL材料の蒸着には、それを越える耐熱温度が要求されることがある。一方、ポリビニルフェノールをアルカリ可溶性樹脂として使用したレジスト組成物は、レジスト
5 パターン形成後に、該レジストパターンが基板から剥がれやすいという問題があり、レジストパターン上から金属や有機EL材料の蒸着を行う技術分野では、実際には、使用が困難であった。

本発明者らは、研究を重ねた結果、驚くべきことに、アルカリ可溶性樹脂としてポリビニルフェノールとノボラック樹脂とを併用することにより、レジストパターンの基板からの剥離を抑制しつつ、耐熱温度を顕著に改善できることを見いだした。
10

ポリビニルフェノールとしては、ビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールとこれと共重合可能な単量体との共重合体などが挙げられる。ビニルフェノールと共重合可能な単量体としては、例えば、イソ
15 プロペニルフェノール、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの中でも、ビニルフェノールの単独重合体が好ましく、p-ビニルフェノールの単独重合体が特に好ましい。

ポリビニルフェノールの平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した単分散ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常、3,000～20,000、好ましくは4,000～15,000、より好ましくは5,000～10,000である。ポリビニルフェノールの重量平均分子量が低すぎると、露光領域が架橋反応しても、分子量が十分に増大しないため、アルカリ現像液に溶
20 解しやすくなり、また、耐熱性の向上効果が低下する。ポリビニルフェノールの重量平均分子量が大きすぎると、露光領域と未露光領域とのアルカリ現像液に対する溶解度の差が小さくなるため、良好なレジストパ

ターンを得ることが難しくなる。

ノボラック樹脂としては、レジストの技術分野で広く用いられているものを使用することができる。ノボラック樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類またはケトン類とを酸性触媒（例えば、シュウ酸）の存在下で反応させることにより得ることができる。

フェノール類としては、例えば、フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-tert-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-メトキシ5-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、チモール、イソチモールなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、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、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-

エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる
5 ことができる。

上述した中でも、メタクレゾールとパラクレゾールとを併用し、これらとホルムアルデヒド、ホルマリン、またはパラホルムアルデヒドとを縮合反応させたノボラック樹脂が、レジストの感度制御性の観点から特に好ましい。メタクレゾールとパラクレゾールとの仕込み重量比は、通常、80 : 20 ~ 20 : 80、好ましくは70 : 30 ~ 50 : 50である。さらに、3,5-ジメチルフェノール（すなわち、3,5-キシレ
10 ノール）を使用することも好ましい。この場合、クレゾール類（メタクレゾールとパラクレゾールの合計量）と3,5-キシレノールとの仕込み重量比は、通常、50 : 50 ~ 80 : 20、好ましくは60 : 40 ~
15 70 : 30である。

ノボラック樹脂の平均分子量は、GPCにより測定した単分散ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、1,000 ~ 10,000、好ましくは2,000 ~ 7,000、より好ましくは2,500 ~ 6,000である。ノボラック樹脂の重量平均分子量が低すぎると、露光部の
20 架橋反応が起こっても、分子量増大効果が小さく、アルカリ現像液に溶解しやすくなる。ノボラック樹脂の重量平均分子量が高すぎると、露光部と未露光部とのアルカリ現像液に対する溶解度の差が小さくなり、良好なレジストパターンを得ることが難しくなる。

ポリビニルフェノール及びノボラック樹脂の重量平均分子量は、合成
25 条件を調整することにより、所望の範囲に制御することができる。この他、例えば、(1)合成により得られた樹脂を粉碎し、適当な溶解度を持つ有機溶剤で固-液抽出する方法、(2)合成により得られた樹脂を良溶

剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下するか、または貧溶剤を滴下して、固一液もしくは液一液抽出する方法などにより、重量平均分子量を制御することができる。

GPCによる重量平均分子量の測定は、GPC測定装置として、SC
5 8020（TOSO社製）を用いて、以下の条件で実施する。

カラム：TOSO社製TSK GEL G3000HXLとG200HXL1000の各1本の組み合わせ、

温度：38℃、

溶剤：テトラヒドロフラン、

10 流速：1.0 ml/min、

試料：濃度0.05～0.6重量%の試料を0.1 ml注入。

ポリビニルフェノールとノボラック樹脂との使用割合を重量比で表わすと、通常30：70～95：5、好ましくは35：65～95：5、より好ましくは40：60～90：10の範囲である。ポリビニルフェ
15 ノールの割合が大きくなるほど、レジストパターンの耐熱性は良好となるものの、基板から剥がれやすくなる。ノボラック樹脂の割合が大きくなると、基板からのレジストパターンの剥離問題は解消するものの、耐熱性が低下する。したがって、両者の割合が前記の範囲内にあることによって、耐熱性と耐はがれ性とのバランスが良好となる。

20 2. (B)架橋成分

本発明で使用する(B)架橋成分は、活性光線の照射、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ可溶性樹脂を架橋する成分である。(B)架橋成分の作用により、露光領域のアルカリ可溶性樹脂の分子
25 量が大きくなって、アルカリ現像液に対する溶解速度が極端に低下する。そして、それによって、本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液による現像が可能なネガ型レジストとして機能する。

(B)架橋成分としては、(1)活性光線の照射によってラジカルを発

生する光重合開始剤（例えば、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体など）と、該ラジカルによって重合する不飽和炭化水素基を有する化合物〔例えば、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなど〕と、必要に応じて、光反応の効率を高めるための増感剤との組み合わせ、及び(2) 活性光線の照射によって酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」と呼ぶ）と、光によって発生した酸を触媒としてアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物（感酸物質：以下、「架橋剤」と呼ぶ）との組み合わせを挙げることができる。これらの中でも、アルカリ可溶性樹脂との相溶性に優れ、かつ、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせることにより感度が良好な架橋型化学増幅レジストを提供することができる点から、(2) の光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との組み合わせからなる架橋成分が好ましい。

＜光酸発生剤＞

活性光線によって酸を発生する化合物としては、活性化放射線によって露光されると、ブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α' -ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物など公知のものをを用いることができる。これらの中でも、芳香族スルホン酸エステル類、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ハロゲン化アルキル残基を有する芳香族化合物などが好ましい。これらの光酸発生剤は、パターンを露光する光源の波長に応じて、分光感度の面から選択することが好ましい。

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニ

ウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。

ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられる。

ハロゲン化有機化合物の具体例としては、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2，3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、テトラブロモクロロブタン、2-[2-(3，4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4，6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモシクロドデセン、ヘキサブロモビフェニル、アリルトリブロモフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス（クロロエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（ブロモエチル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジブロモプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（2，3-ジブロモプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSのビス（クロロエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールSのビス（ブロモエチル）エーテル、ビスフェノールSのビス（2，3

ージクロロプロピル) エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-ジ
ブromoプロピル) エーテル、トリス(2, 3-ジブromoプロピル) イソ
シアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェ
ニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,
5 5-ジブromoフェニル) プロパンなどのハロゲン系難燃剤; ジクロロジ
フェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリ
クロロフェニル、4-ニトロフェニルエール、2, 4-ジクロロフェ
ニル、3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジク
ロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、1, 1-
10 -ビス(4-クロロフェニル) エタノール、1, 1-ビス(4-クロロ
フェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 4, 4', 5-
テトラクロロジフェニルスルフィド、2, 4, 4', 5-テトラクロロ
ジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬; などが例示される。

キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジア
15 ジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-
スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸
エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、
2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノ
ンジアジド誘導体のスルホン酸エステル; 1, 2-ベンゾキノン-2-
20 ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジ
アジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジア
ジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジ
ド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノン-1-ジアジ
ド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸ク
25 ロライド; などが挙げられる。

α , α' -ビス(スルホニル) ジアゾメタン系化合物としては、未置
換、対称的もしくは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、

アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α , α' -ビス
(スルホニル) ジアゾメタンなどが挙げられる。

α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例とし
ては、未置換、対称的もしくは非対称的に置換されたアルキル基、アル
ケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -
5 カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。

スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的もしくは非対称的
に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、ま
たはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙
10 げられる。

有機酸エステルとしては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、
リン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カルボン酸ア
ミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられ、有機酸イミド
としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが
15 挙げられる。

このほか、シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スル
ホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル (2-オ
キシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、
2-オキソシクロヘキシル (2-ノルボルニル) スルホニウムトリフル
20 オロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサ
ノン、ジメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオ
ロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン
スルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナ
ート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、フ
25 ェニルパラトルエンスルホナート等が挙げられる。

光酸発生剤は、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、通常 0.
1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.3 ~ 8 重量部、より好ましくは 0.5

～5重量部の割合で使用される。光酸発生剤の割合が過小または過大であると、レジストパターンの形状が劣化するおそれがある。

＜架橋剤＞

- 架橋剤は、活性光線の照射（露光）によって生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物（感酸物質）である。このような架橋剤としては、例えば、アルコキシメチル化尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ウロン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化アミノ樹脂などの周知の酸架橋性化合物を挙げることができる。この他、アルキルエーテル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタンホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。
- これらの中でも、アルコキシメチル化アミノ樹脂が好ましく、その具体例としては、メトキシメチル化アミノ樹脂、エトキシメチル化アミノ樹脂、*n*-プロポキシメチル化アミノ樹脂、*n*-ブトキシメチル化アミノ樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、解像度が良好である点で、ヘキサメトキシメチルメラミンなどのメトキシメチル化アミノ樹脂が特に好ましい。アルコキシメチル化アミノ樹脂の市販品としては、PL-1170、PL-1174、UFR65、CYMEL300、CYMEL303（以上、三井サイテック社製）、BX-4000、ニカラックMW-30、MX290（以上、三和ケミカル社製）等を挙げることができる。
- これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。架橋剤は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常0.5～60重量部、好ましくは1～50重量部、より

好ましくは2～40重量部の割合で使用される。架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋反応が十分進行することが困難となり、アルカリ現像液を用いた現像後のレジストパターンの残膜率が低下したり、レジストパターンの膨潤や蛇行などの変形が生じやすくなる。架橋剤の使用量が多すぎると、解像度が低下するおそれがある。

＜光酸発生剤と架橋剤との割合＞

レジストパターンの耐熱性向上の観点から、架橋成分(B)としては、光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との組み合わせが好ましい。光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との重量比(B1:B2)は、通常1:1～1:30、好ましくは1:2～1:25、より好ましくは1:3～1:20である。両者の比率が上記範囲にあることによって、従来水準よりも高度の耐熱性を達成することができる。

本発明者らは、さらに研究した結果、光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との重量比(B1:B2)を好ましくは1:4～1:30、より好ましくは1:5～1:25、特に好ましくは1:6～1:20として、光酸発生剤(B1)に対する架橋剤(B2)の比率の下限を高めたところ、レジストパターンの耐熱性がより一層顕著に向上することを見出した。多くの場合、両者の重量比(B1:B2)が1:7～1:15の範囲で十分に高度の耐熱性を達成することができる。この場合、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対する光酸発生剤(B1)の使用割合を好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～8重量部とし、かつ、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対する架橋剤(B2)の使用量を好ましくは4～60重量部、より好ましくは8～50重量部として、それぞれの使用割合の下限を高めることが望ましい。

25 3. (C) 活性光線を吸収する化合物

レジスト組成物中に活性光線を吸収する化合物を含有させると、露光時に、レジスト膜の深さ方向に行く光を吸収するため、断面が逆テーパ

- 一状またはオーバーハング状のレジストパターンを得ることができる。基板や基板上に形成されたITO膜などにより露光した光が反射することによっても、レジストパターンの形状が影響を受ける。したがって、露光光の反射防止のためにも、(C)成分が必要となる。特に(B)成分として光酸発生剤と架橋剤との組み合わせを用いたレジスト組成物は、架橋型化学増幅レジストであって、光の照射により生成した酸がレジスト膜内で拡散し、光が当たらない領域にまで架橋反応を起こすため、活性光線を吸収する(C)成分を存在させることにより、レジストパターンの形状を制御することが重要となる。
- 10 (C)成分としては、露光光源の波長に応じて、その波長領域に吸収領域を有する化合物を選択すればよい。ただし、(C)成分がアルカリ現像液に対して溶解度が低い化合物である場合には、現像後に該(C)成分が基板上に残留し易いので、フェノール性水酸基やカルボキシ基、スルホン基等の酸性残基を付与し、アルカリ現像液に対する溶解度を高めた化合物が好ましい。また、こうした残渣発生の問題を解決する目的で、より吸光度の高い化合物を選択して、少ない添加量で十分な吸光度が得られるようにすることが好ましい。形成されたレジストパターンが、露光後ベーク(PEB)やスパッタリング工程で高温にさらされる場合には、(C)成分が昇華して装置を汚染することがあるので、(C)成分は、昇華性の低い化合物であることが好ましい。
- 15 20

本発明で使用する(C)成分としては、いわゆるアゾ染料が好ましい。アゾ染料としては、例えば、アゾベンゼン誘導体、アゾナフタレン誘導体、アリールピロリドンのアゾベンゼンもしくはアゾナフタレン置換体、さらに、ピラゾロン、ベンズピラゾロン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール等の複素環のアリールアゾ化合物等が挙げられる。

25

これらのアリールアゾ化合物は、吸収波長を所望の領域に設定するために、共役系の長さや置換基の種類等を適宜選択することができる。例

例えば、スルホン酸（金属塩）基、スルホン酸エステル基、スルホン基、カルボキシ基、シアノ基、（置換）アリールまたはアルキルカルボニル基、ハロゲン等の電子吸引基で置換することによって、短波長に吸収領域を設定したアリールアゾ化合物とすることができる。また、（置換）

5 アルキル、（置換）アリールまたはポリオキシアルキレンなどで置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、若しくはアリールオキシ基等の電子供与基によって置換することにより、吸収波長を長波長領域に設定したアリールアゾ化合物とすることもできる。置換基には、アミノ基のようにアルカリ現像液に対する溶解性を低下する基と、カルボキシ基やヒドロキシ基のようにアルカリ現像液に対する溶解性を高める基

10 とがあるので、本発明のレジスト組成物の感度が実用的水準になるように、アリールアゾ化合物の置換基の種類を適宜選定することが望ましい。

アゾ染料の場合には、化合物の構造や置換基の種類を選択することによって、200～500 nmの広い波長領域で活性光線を吸収する種々の化合物を用いることができる。こうした共役系の長さや置換基の選定は、アゾ染料以外の化合物についても当てはまる。主として300～400 nmの波長領域の光源に対応する化合物としては、（置換）ベンズアルデヒドと活性メチレン基を有する化合物とを縮合して得られるスチレン誘導体が挙げられる。ベンズアルデヒドの置換基としては、ヒドロ

15 キシ、アルコキシ若しくはハロゲンで置換されたアルキルアミノ基、ポリオキシアルキレンアミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルまたはアリールカルボニル基等が挙げられる。活性メチレン基を有する化合物としては、例えば、アセトニトリル、 α -シアノ酢酸エステル、 α -シアノケトン類、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル等の1, 3-ジケトン類等が挙げられる。

20 25 ト酢酸エステル等の1, 3-ジケトン類等が挙げられる。

また、(C)成分として、アリールピラゾロンとアリールアルデヒドとを縮合して得られるメチン染料類、アリールベンゾトリアゾール類、ア

ミンとアルデヒドとの縮合物として得られるアゾメチン染料、クルクミン、キサントンなどの天然化合物等を用いることもできる。アリールヒドロキシ基を有する染料のキノンジアジドスルホン酸エステル化物やビスアジド化合物など、露光光を吸収すると同時にアルカリ現像液に対する溶解性を変化させたり、架橋反応する化合物を用いて現像特性を調整してもよい。

さらに、(C)成分として、例えば、シアノビニルスチレン系化合物、1-シアノ-2-(4-ジアルキルアミノフェニル)エチレン類、p-(ハロゲン置換フェニルアゾ)-ジアルキルアミノベンゼン類、1-アルコキシ-4-(4'-N,N-ジアルキルアミノフェニルアゾ)ベンゼン類、ジアルキルアミノ化合物、1,2-ジシアノエチレン、9-シアノアントラセン、9-アントリルメチレンマロノニトリル、N-エチル-3-カルバゾリルメチレンマロノニトリル、2-(3,3-ジシアノ-2-プロペニリデン)-3-メチル-1,3-チアゾリンなどを用いることができる。

市販されている染料の中で(C)成分として有用なものとしては、例えば、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルイエロー#117、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(C.I. 42555)、メチルバイオレット(C.I. 42535)、ローダミンB(C.I. 45170B)、マラカイトグリーン(C.I. 42000)、メチレンブルー(C.I. 52015)等を挙げることができる。

前記1-シアノ-2-(4-ジアルキルアミノフェニル)エチレン類として、具体的には、1-カルボキシ-1-シアノ-2-(4-ジ-n-ヘキシルアミノフェニル)エチレン、1-カルボキシ-1-シアノ-

2 - (4 - ジ - n - ブチルアミノフェニル) エチレン、1 - カルボキシ - 1 - シアノ - 2 - (4 - ジ - n - ヘプチルアミノフェニル) エチレンなどの1位にカルボキシル基を有する1 - シアノ - 2 - (4 - ジアルキルアミノフェニル) エチレン類が挙げられる。

- 5 これらの1 - シアノ - 2 - (4 - ジアルキルアミノフェニル) エチレン類、オイルイエロー# 1 0 1、オイルイエロー# 1 0 3、オイルイエロー# 1 0 7などは、逆テーパー状のレジストパターンプロファイルの形成性に優れる点で特に好ましい。

- 断面が逆テーパー状またはオーバーハング状のレジストパターンを形成する場合、(C)成分の使用量は、レジスト組成物の膜厚や(C)成分の種類等に応じて適宜定めることができるが、一般に、膜厚が厚い場合には、光が透過し難いので比較的少なくてもよく、薄い場合には、比較的多く用いる。(C)成分は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常0.1～15重量部、好ましくは0.5～10重量部、特に好ましくは1～8重量部の割合で用いられる。
- 10 15

4. その他の添加剤

- レジスト組成物の各成分の分散性向上などの目的で、レジスト組成物に界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、エチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類；エフトップ EF 3 0 1、EF 3 0 3、EF 3 5 2（新秋田化成社製）、メガファックス F 1 7 1、F 1 7 2、F 1 7 3、F 1 7 7（大日本インキ社製）、フロラードFC 4 3 0、FC 4 3 1（住友スリ
- 20 25

一エム社製)、アサヒガード AG 710、サーフロン S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106 (旭硝子社製) 等のフッ素界面活性剤; オルガノシロキサンポリマー KP 341 (信越化学工業社製); アクリル酸系またはメタクリル酸系 (共) 重合体ポリフロー No. 75、No. 95 (共栄社油脂化学工業社製) が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、レジスト組成物の固形分 100 重量部当り、通常 2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

5. 有機溶剤

- 10 本発明のレジスト組成物は、所望により粉体として使用してもよいが、通常は各成分を有機溶剤に溶解し、濾過して得られるレジスト溶液として使用に供される。有機溶剤は、各成分を均一に溶解または分散し得るに足る量で用いられる。レジスト溶液中の固形分濃度は、通常 5 ~ 50 重量%、好ましくは 10 ~ 40 重量%程度である。
- 15 有機溶剤としては、例えば、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール等のアルコール類; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類; ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、
- 20 プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル等のエステル類; テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類; メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類; エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、
- 25 ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート類; エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ

ノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；プロピレングリコール、
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
コールモノエチルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテ
5 エーテル、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
ールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの
ジエチレングリコール類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；トリ
クロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなど
の芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、
10 N-メチルアセトアミドなどの極性有機溶剤；これらの2種以上の混合
溶剤などが挙げられる。

6. レジスト組成物の使用方法

本発明のレジスト組成物は、スピンコーティングなどの塗布法により、
基板上に均一に塗布され、そして、溶剤を乾燥除去すると、基板上にレ
15 ジスト膜が形成される。次いで、レジスト膜は、一般に、80～110
℃程度の温度で、10～200秒間程度の時間、加熱処理（プリベー
ク）される。このようにして、厚みが通常0.5～5 μ m程度のレジス
ト膜を得る。パターンを形成するには、先ず所望の光源を用いて、レジ
スト膜上にパターン状に露光する。本発明のレジスト組成物が、(B)成
20 分として光酸発生剤と架橋剤とを含有する架橋型化学増幅レジストであ
る場合は、架橋反応を促進する目的で、通常、露光後に100～130
℃程度の温度で、10～200秒間程度の時間、加熱処理（post
exposure baking：PEB）を行う。

露光に用いる活性光線としては、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマ
25 レーザー光、X線、電子線などが挙げられる。露光する光源の具体例と
しては、436nm、405nm、365nm、254nm等の水銀の
輝線スペクトルや、248nmのKrFエキシマレーザー光源等を挙

げることができる。基板としては、特に限定されず、シリコン基板、ガラス基板、ITO膜形成基板、クロム膜形成基板、樹脂基板などが挙げられる。

本発明のレジスト組成物は、露光部が架橋成分の作用によりアルカリ
5 現像液に対して実質的に不溶化してネガ型レジストとして機能するので、
露光量が一定量以上になると現像後にレジスト膜が基板上に残りはじめ
る。このときの露光エネルギーを E_{th} と称する。断面が逆テーパ状
またはオーバーハング状のレジストパターンは、通常、 E_{th} の約2倍
以下の露光量で得られる。露光量を上げていくと、レジストパターンの
10 断面形状は、やがて順テーパ状になる。

本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液によって現像することが
できる。アルカリ現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられる。
アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリ
ウム、アンモニアなどの無機アルカリ；エチルアミン、プロピルアミン
15 などの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二
級アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三級アミン
類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコー
ルアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルア
ンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒ
20 ドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドな
どの第四級アンモニウムヒドロキシド類；などが挙げられる。また、必
要に応じて、前記アルカリ水溶液には、メチルアルコール、エチルアル
コール、プロピルアルコール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶
剤、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加することができる。

25 現像により得られたレジストパターンは、リフトオフ法に用いられる
場合は、その上から基板全面に金属蒸着膜などの各種膜を形成する。そ
の後、レジストパターンを、その上に形成された膜と共に除去し、基板

上に形成された金属蒸着膜などの膜を残す。有機ELディスプレイパネルを作成する場合には、現像により得られたレジストパターンの上から有機EL材料を蒸着し、次いで、アルミニウムなどの金属を蒸着する。この場合、レジストパターンは、除去することなく残しておく。

- 5 このような蒸着工程の前に、基板上に形成されたレジストパターンに、加熱しながら、紫外線を照射すると、レジストパターンの耐熱性をさらに向上させることができる。具体的には、基板全体をホットプレート上に載せて、70～120℃程度の温度に加熱しながら、紫外線を照射線量5～1000mW程度で照射する。紫外線の照射時間は、通常20～
10 40秒程度である。

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。物性の測定法は、以下の通りである。

15 (1) 耐熱性

- レジストパターンが形成された基板をホットプレート上に300秒間置き、逆テーパー状のレジストパターンが維持できている温度を測定した。具体的には、110℃から5℃おきに300秒間加熱し、レジストパターンの形状を走査電子顕微鏡を用いて観察し、レジストパターンの
20 トップの形状がダレて丸みを帯び、逆テーパー状を維持できなくなった時点の温度を測定した。

(2) 耐はがれ性

- 現像後、基板上にレジストパターンが形成されているか否かを目視で観察し、確認できないものは、耐はがれ性が劣悪(×)、確認できるものは、耐はがれ性が良好(○)と評価した。
25

[実施例1]

重量平均分子量6,000のポリp-ビニルフェノール90重量部と、

- m-クレゾール/p-クレゾールを70/30（重量比）の仕込み比でホルムアルデヒドと脱水縮合して得た重量平均分子量4,000のノボラック樹脂10重量部とからなるアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、トリアジン系光酸発生剤〔みどり化学社製、TAZ106〕1重量部、メラミン系樹脂架橋剤〔感酸物質：三井サイテック社製、サイメル303〕3重量部、及び染料〔オリエント化学社製、オイルイエロー〕5重量部をポリエチレングリコールモノメチルエーテル中に溶解させ、孔径0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルターで濾過して、固形分濃度が34重量%のレジスト溶液を調製した。
- 10 ガラス基板上にITO膜を形成したITO基板上にスピンコーターを用いてレジスト溶液を塗布し、次いで、90℃で90秒間プリベークを行い、膜厚4 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜の上から、パラレルライトアライナー（キャノン社製、PLA501F）のテスト用レチクルを用いて、露光量200 mJ/cm^2 で露光を行った。110℃で60秒間の露光後ベーク（PEB）を行った。次に、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃、70秒間、パドル法により現像して、レジストパターン（L/S=20 μm の逆テーパー状）を形成した。測定結果を表1に示す。
- 15

[実施例2～4]

- 20 ポリビニルフェノールとノボラック樹脂との使用割合を表1に示すように変化させたこと以外は、実施例1と同様にして、基板上にレジストパターンを形成した。測定結果を表1に示す。

[比較例1]

- アルカリ可溶性樹脂として、実施例1で用いたポリビニルフェノールを単独で使用したこと以外は、実施例1と同様にして、基板上にレジストパターンを形成した。測定結果を表1に示す。
- 25

[比較例2]

アルカリ可溶性樹脂として、実施例 1 で用いたノボラック樹脂を単独で使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基板上にレジストパターンを形成した。測定結果を表 1 に示す。

表 1

	アルカリ可溶性樹脂		耐熱性	耐はがれ性
	PVP (部)	NVK (部)	耐熱温度 (℃)	
比較例 1	100	0	測定不能	×
実施例 1	90	10	250	○
実施例 2	80	20	235	○
実施例 3	60	40	200	○
実施例 4	50	50	180	○
比較例 2	0	100	120	○

(脚注) P V P : ポリビニルフェノール、N V K : ノボラック樹脂

- 5 表 1 に示される実験結果から明らかなように、アルカリ可溶性樹脂として、ポリビニルフェノールとノボラック樹脂とを特定割合で併用した場合(実施例 1 ～ 4) に、レジストパターンの耐熱性と耐はがれ性とが高度にバランスすることが分かる。また、これらのレジストパターンは、いずれも断面が逆テーパ状であった。

10 [実施例 5]

トリアジン系光酸発生剤 1 重量部を 3 重量部に、また、メラミン系樹脂架橋剤 3 重量部を 2.5 重量部に、それぞれ変えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、レジスト溶液を調製し、そして、レジストパターンを

形成した。その結果、レジストパターンの耐熱温度は、実施例 3 の 2 0 0℃から 3 0 0℃に向上した。このレジストパターンは、耐はがれ性も良好（○）であった。

[実施例 6]

- 5 トリアジン系光酸発生剤 1 重量部を 3 重量部に、また、メラミン系樹脂架橋剤 3 重量部を 2 5 重量部に、それぞれ変えたこと以外は、実施例 4 と同様にして、レジスト溶液を調製し、そして、レジストパターンを形成した。その結果、レジストパターンの耐熱温度は、実施例 4 の 1 8 0℃から 2 7 0℃に向上した。このレジストパターンは、耐はがれ性も
- 10 良好（○）であった。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、断面が逆テーパ状またはオーバーハング状のレジストパターンを形成することができ、しかもレジストパターンの耐熱性
- 15 が顕著に改善されたレジスト組成物が提供される。本発明のレジスト組成物は、例えば、リフトオフ法によるパターン形成用ネガ型レジスト、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイパネルにおける電気絶縁性隔壁作成用フォトレジストなどの用途に特に好適である。

請求の範囲

1. (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 活性光線の照射、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ可溶性樹脂を架橋する成分、
5 及び(C) 活性光線を吸収する化合物を含有するレジスト組成物であって、
(A) アルカリ可溶性樹脂が、ポリビニルフェノール 30～95重量%と
ノボラック樹脂 5～70重量%とを含有する樹脂組成物であることを特徴とするレジスト組成物。
- 10 2. ノボラック樹脂が、メタクレゾールとパラクレゾールを 80：20～20：80の仕込み重量比でホルムアルデヒドと脱水縮合して得られたノボラック樹脂である請求項1記載のレジスト組成物。
- 15 3. ノボラック樹脂が、メタクレゾールとパラクレゾールとを含むクレゾール類と3,5-ジメチルフェノールとを50：50～80：20の仕込み重量比でホルムアルデヒドと脱水縮合して得られたノボラック樹脂である請求項1記載のレジスト組成物。
- 20 4. 架橋成分(B)が、活性光線の照射によって酸を発生する光酸発生剤(B1)と、光によって発生した酸を触媒としてアルカリ可溶性樹脂を架橋する架橋剤(B2)との組み合わせからなるものである請求項1記載のレジスト組成物。
- 25 5. 光酸発生剤(B1)が、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、及び有機酸イミド

化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項4記載のレジスト組成物。

6. 光酸発生剤(B1)の使用割合が、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、0.1～10重量部である請求項4記載のレジスト組成物。

7. 架橋剤(B2)が、アルコキシメチル化アミノ樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ウロン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化レゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項4記載のレジスト組成物。

8. 架橋剤(B2)の使用割合が、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、0.5～60重量部である請求項4記載のレジスト組成物。

20

9. 光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との重量比が、1:1～1:30である請求項4記載のレジスト組成物。

10. 光酸発生剤(B1)と架橋剤(B2)との重量比が、1:4～1:30である請求項4記載のレジスト組成物。

25

11. 架橋成分(B)が、活性光線の照射によってラジカルを発生する

光重合開始剤と、該ラジカルによって重合する不飽和炭化水素基を有する化合物との組み合わせである請求項 1 記載のレジスト組成物。

1 2. 活性光線を吸収する化合物 (C) が、アゾ染料、未置換または置
5 換ベンズアルデヒドと活性メチレン基を有する化合物とを脱水縮合して
得られるスチレン誘導体、メチン染料、アゾメチン染料、クルクミン、
キサントン、アリールヒドロキシ基を有する染料のキノンジアジドスル
ホン酸エステル、ビスアジド化合物、シアノビニルスチレン系化合物、
1-シアノ-2-(4-ジアルキルアミノフェニル)エチレン類、p-
10 (ハロゲン置換フェニルアゾ)-ジアルキルアミノベンゼン類、1-ア
ルコキシ-4-(4'-N, N-ジアルキルアミノフェニルアゾ)ベン
ゼン類、ジアルキルアミノ化合物、1, 2-ジシアノエチレン、9-シ
アノアントラセン、9-アントリルメチレンマロノニトリル、N-エチ
ル-3-カルバゾリルメチレンマロノニトリル、及び2-(3, 3-ジ
15 シアノ-2-プロペニリデン)-3-メチル-1, 3-チアゾリンから
なる群より選ばれる少なくとも1種である請求項 1 記載のレジスト組成
物。

1 3. 活性光線を吸収する化合物 (C) の使用割合が、アルカリ可溶性
20 樹脂 (A) 100 重量部に対して、0.1~1.5 重量部である請求項 1 記
載のレジスト組成物。

1 4. 各成分を均一に溶解または分散し得るに足る量の有機溶剤をさ
らに含有する請求項 1 記載のレジスト組成物。

25

1 5. (A) ポリビニルフェノール 30~95 重量%とノボラック樹脂
5~70 重量%とを含有するアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、

(B1) 活性光線の照射によって酸を発生する光酸発生剤 0.1 ~ 10 重量部、

(B2) 光によって発生した酸を触媒としてアルカリ可溶性樹脂を架橋する架橋剤 0.5 ~ 60 重量部、及び

5 (C) 活性光線を吸収する化合物 0.1 ~ 15 重量部

を含有し、かつ、光酸発生剤 (B1) と架橋剤 (B2) との重量比が 1 : 4 ~ 1 : 30 であることを特徴とするレジスト組成物。

16. 基板上に、(A) ポリビニルフェノール 30 ~ 95 重量% とノボ
10 ラック樹脂 5 ~ 70 重量% とを含有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 活性
光線の照射、または活性光線の照射と引き続く熱処理によってアルカリ
可溶性樹脂を架橋する成分、及び (C) 活性光線を吸収する化合物を含有
するレジスト組成物からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜をパター
15 ン状に露光後、アルカリ現像液によって現像する工程を含むパターン
形成方法。

17. 現像後にレジスト膜が基板上に残り始めるときの露光エネルギー E_{th} の 2 倍 ($2E_{th}$) 以下の露光量で露光して、現像後に、断面
20 ン形成方法。
が逆テーパ状のレジストパターンを形成する請求項 16 記載のパター

18. レジストパターンを形成した後、70 ~ 120 °C の温度に加熱しながら、レジストパターンに紫外線を照射する工程をさらに含む請求
項 16 記載のパターン形成方法。

1/1

図 1

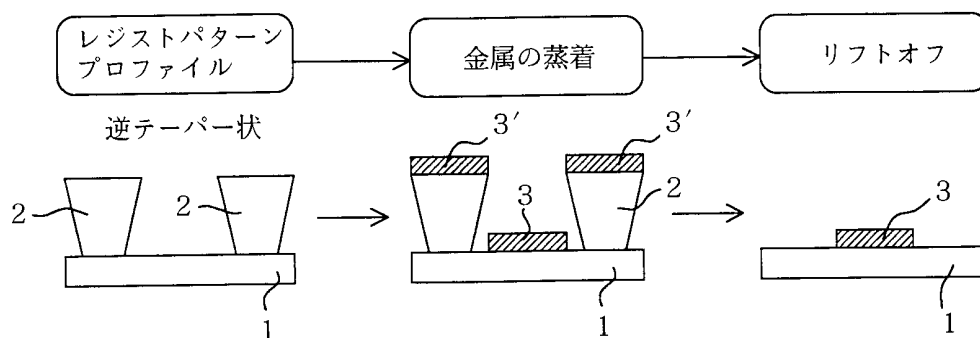


図 2

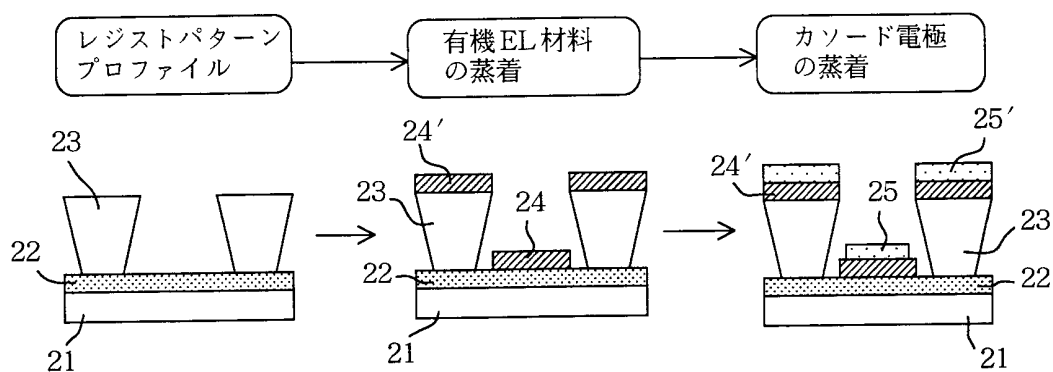


図 3

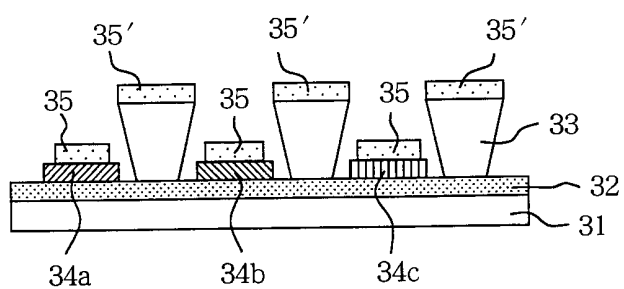
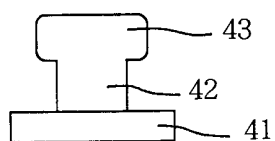


図 4

オーバーハング状



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/038, G03F7/26, C08L61/06, C08L25/18,
H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/038, G03F7/26, C08L61/06, C08L25/18,
H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-213902, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98) (Family: none)	1-18
X	JP, 5-165218, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 July, 1993 (02.07.93) (Family: none)	1-18
X	JP, 11-242326, A (Shipley Co., Ltd. Liability Co.), 07 September, 1999 (07.09.99) & US, 6110641, A	1-18
Y	JP, 11-72913, A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99) (Family: none)	1-18
Y	JP, 7-146556, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 June, 1995 (06.06.95) (Family: none)	1-18
Y	JP, 4-314055, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 05 November, 1992 (05.11.92) (Family: none)	1-18
PY	JP, 2000-194143, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00) (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2001 (08.05.01)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2001 (22.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ G03F7/038、G03F7/26、C08L61/06、C08L25/18、
H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ G03F7/038、G03F7/26、C08L61/06、C08L25/18、
H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-213902, A (日本ゼオン株式会社)、 11. 8月. 1998 (11. 08. 98)、(ファミリーなし)	1-18
X	J P, 5-165218, A (日本ゼオン株式会社)、 2. 7月. 1993 (02. 07. 93)、(ファミリーなし)	1-18
X	J P, 11-242326, A (シプレイ・カンパニー・リミテッド・ ライアビリティ・カンパニー)、 7. 9月. 1999 (07. 09. 99)、 &US, 6110641, A	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 05. 01

国際調査報告の発送日

22.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

印

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 11-72913, A (沖電気工業株式会社)、 16. 3月. 1999 (16. 03. 99)、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 7-146556, A (三菱化学株式会社)、 6. 6月. 1995 (06. 06. 95)、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 4-314055, A (住友化学工業株式会社)、 5. 11月. 1992 (05. 11. 92)、(ファミリーなし)	1-18
P Y	J P, 2000-194143, A (日本ゼオン株式会社)、 14. 7月. 2000 (14. 07. 00)、(ファミリーなし)	1-18