

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/004976 A1

- (51) 国際特許分類 :
G03F 7/30 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/003822
- (22) 国際出願日 : 2011 年 7 月 5 日 (05.07.2011)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-156274 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKE-LITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 ; および
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 堀井 誠 (HORII, Makoto) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 田中 裕馬 (TANAKA, Yuma) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒141003 1 東京都品川区西五反田 7-9-2 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

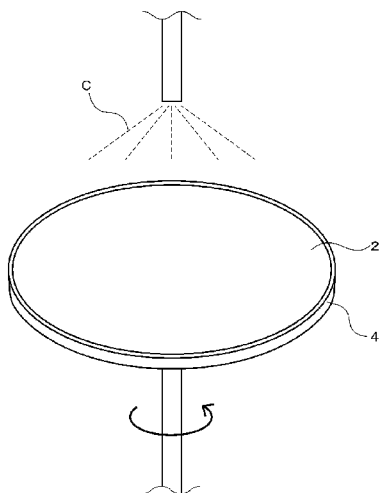
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING CURED FILM

(54) 発明の名称: 硬化膜形成方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a cured film of a positive photosensitive resin composition on a supporting body, which comprises: a coating step wherein the positive photosensitive resin composition is applied to the supporting body; an exposure step wherein the positive photosensitive resin composition is exposed to selective irradiation of actinic rays; a developing step wherein the exposed portion of the positive photosensitive resin composition is developed by an alkali developer liquid; a cleaning step wherein the developer liquid is cleaned with a cleaning liquid and the exposed portion of the positive photosensitive resin composition is removed; and a curing step wherein a cured film is formed by heating the positive photosensitive resin composition. The method for forming a cured film of a positive photosensitive resin composition is characterized in that the cleaning step comprises: a first cleaning step wherein the cleaning liquid is supplied while rotating the supporting body at a circumferential velocity of 0.53 m/s or less; and a second cleaning step wherein the cleaning liquid is supplied while rotating the supporting body at a circumferential velocity higher than that in the first cleaning step.

(57) 要約: 支持体にポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法であって、前記支持体に前記ポジ型感光性樹脂組成物を塗布する塗布工程と、前記ポジ型感光性樹脂組成物に対し、化学線を選択的に照射して露光する露光工程と、前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ現像液にて現像する現像工程と、前記現像液を洗浄液にて洗浄するとともに、前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を除

去する洗浄工程と、前記ポジ型感光性樹脂組成物を加熱して、硬化膜を形成する硬化工程とを有し、前記洗浄工程は、前記支持体を周速度 0.53 m/s 以下で回転させながら前記洗浄液を供給する第一の洗浄工程と、前記第一の洗浄工程よりも早い周速度で前記支持体を回転させながら前記洗浄液を供給する第二の洗浄工程とを含むポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法を提供する。

WO 2012/004976 A1

明 細 書

発明の名称 : 硬化膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には、耐熱性に優れ、かつ卓越した電気特性、機械特性等を有するポリベンゾオキサゾール樹脂やポリイミド樹脂が用いられてきた。

ここでポリベンゾオキサゾール樹脂やポリイミド樹脂を用いた場合のプロセスを簡略化するために、感光材のジアゾキノン化合物をこれらの樹脂と組み合わせたポジ型感光性樹脂組成物が使用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

近年、半導体素子の小型化、高集積化による多層配線化、チップサイズパッケージ（CSP）、ウェハレベルパッケージ（WLP）への移行などにより、半導体素子に対するダメージを低減するため、低応力性に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂やポリイミド樹脂を使用したポジ型感光性樹脂組成物が必要とされている。これらポジ型感光性樹脂組成物を実際のプロセスに用いた場合、半導体装置の小型化に伴い微細パターンの形成が必要となる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1 : 特公平 1—4 6 8 6 2 号公報

発明の概要

[0004] 微細パターン形成を従来の現像工程、洗浄工程で実施すると、現像時に開口されたパターン周辺に残渣物がつき、その残渣物の影響でパターン開口部寸法が所望のサイズより小さくなるという問題があった。

[0005] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、以下のことがわかった。

アルカリ現像液に感光性樹脂組成物が溶解する際において、アルカリ現像

液の感光性樹脂組成物側（ウェハ側）の領域には、溶解した感光性樹脂組成物が高濃度で存在すると考えられる。

洗浄工程において、ウェハを高速で回転させると、洗浄液が供給される前に、アルカリ現像液のうち、上部側（ウェハと反対側）の部分が遠心力により除去されてしまっていることがわかった。ウェハ上には、感光性樹脂組成物が高濃度に溶解したアルカリ現像液が残ってしまう。そして、洗浄液が供給されると、アルカリ現像液のアルカリ濃度が低下し、アルカリ現像液に溶解していた感光性樹脂組成物が析出してしまい、この析出物が開口部付近に付着して残ってしまうと考えられた。

[0006] 本発明は、このような知見に基づいて発案されたものである。

本発明によれば、

支持体にポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法であって、

前記支持体に前記ポジ型感光性樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

前記ポジ型感光性樹脂組成物に対し、化学線を選択的に照射して露光する露光工程と、

前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ現像液にて現像する現像工程と、

前記現像液を洗浄液にて洗浄するとともに、前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を除去する洗浄工程と、

前記ポジ型感光性樹脂組成物を加熱して、硬化膜を形成する硬化工程とを有し、

前記洗浄工程は、前記支持体を周速度 0.53 m/s 以下で回転させながら、あるいは、前記支持体を静止した状態で、洗浄液を供給する第一の洗浄工程と、

前記第一の洗浄工程よりも早い周速度で前記支持体を回転させながら洗浄液を供給する第二の洗浄工程とを含むポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法が提供される。

[0007] この構成の発明によれば、第一の洗浄工程では、支持体を周速度 0.53

m/s 以下で回転、あるいは支持体の回転を停止させている。これにより、支持体上のアルカリ現像液が飛散してしまうことを抑制できる。そのため、アルカリ現像液中の感光性樹脂組成物が析出しにくくなる。

また、仮に感光性樹脂組成物が析出したとしても、回転速度が遅いあるいは支持体の回転が停止しているから、液が多量に支持体上に残った状態が維持され、析出物が液中に浮遊した状態となり、第二の洗浄工程で飛散させることができる。これにより、析出物が残存してしまうことが抑制でき、所望のパターンの硬化膜を得ることができる。

[0008] 本発明によれば、所望のパターンを形成することができるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0010] [図1] 本発明の一実施形態にかかるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成工程を示す模式図である。

[図2] 本発明の一実施形態にかかるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成工程を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の支持体にポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を成形する方法について詳細に説明する。図1および図2を参照して説明する。

本実施形態のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法は、支持体1にポジ型感光性樹脂組成物2の硬化膜を形成する方法であって、前記支持体1に前記ポジ型感光性樹脂組成物2を塗布する塗布工程と、前記ポジ型感光性樹脂組成物2に対し、化学線を選択的に照射して露光する露光工程と、

前記ポジ型感光性樹脂組成物2の露光部20をアルカリ現像液Dにて現像する現像工程と、

前記アルカリ現像液 D を洗浄液にて洗浄するとともに、前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部 20 を除去する洗浄工程と、

前記ポジ型感光性樹脂組成物を加熱して、硬化膜を形成する硬化工程とを有し、

前記洗浄工程は、前記支持体 1 を周速度 0.53 m/s 以下で回転させながらあるいは、前記支持体を静止した状態（周速度 0 m/s ）で、前記洗浄液を供給する第一の洗浄工程と、

前記第一の洗浄工程よりも早い周速度で前記支持体 1 を回転させながら前記洗浄液を供給する第二の洗浄工程とを含む。

[001 2] より具体的に説明すると、支持体 1 にポジ型感光性樹脂組成物 2 を塗布して塗布膜を形成する塗布工程（以下、塗布工程とも記載する。）と、前記塗布膜に化学線を選択的に照射して、前記塗布膜を露光する露光工程（以下、露光工程とも記載する。）と、前記塗布膜にアルカリ現像液 D の供給を行い、前記アルカリ現像液 D を前記塗布膜上に拡げ、前記塗布膜を静置する工程を 1 回または 2 回以上繰返す現像工程（以下、現像工程とも記載する。）と、前記現像工程後の前記塗布膜の中心部に洗浄液 C を供給し、前記塗布膜を回転させ前記塗布膜を洗浄する洗浄工程（以下、洗浄工程とも記載する。）と、前記洗浄工程後に塗布膜を加熱して、硬化膜を形成する硬化工程（以下、硬化工程とも記載する。）である。

[001 3] 以下、本発明の支持体 1 にポジ型感光性樹脂組成物 2 の硬化膜を成形する方法について詳細に説明する。

塗布工程は、図 1（A）に示すように、ポジ型感光性樹脂組成物 2 を支持体 1（基板）に塗布し塗布膜を作製する工程である。ここで、支持体 1 とは、例えば、シリコンウェハ、セラミック基板、アルミ基板などである。塗布量は、半導体素子上に塗布する場合、硬化後の最終膜厚が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ になるよう塗布する。膜厚を上記範囲とすることにより、半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮することができ、微細な加工パターンが可能であり、加工時間も短くできる。

塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティングなどが挙げられる。

[0014] 次に、図 1 (B)、(C) に示すように、露光を行う。露光工程は、塗布工程で作製した塗布膜に所望のパターン形状になるよう化学線を照射する工程である。前記化学線を照射した部分 (露光部 20) は、塗布膜を構成するポジ型感光性樹脂組成物 2 中の感光性ジアゾキノン化合物 (B) (詳しくは後述する) が化学変化により酸を発生するため、現像工程 (後述する) で溶解除去される。

化学線としては、紫外線、可視光線などが使用できるが、200～500 nm の波長のものが好ましい。

具体的には、所望のパターン形状が得られるように、石英ガラス基板などの表面を例えばクロムなどで遮蔽させたフォトマスク、レチクル (フォトマスク等 3 とする) と呼ばれるものを作製し、前記フォトマスク等 3 を通して前記塗布膜に化学線を照射させる。露光装置の照射方法として、前記フォトマスク等 3 とポジ型感光性樹脂組成物 2 を塗布した支持体 1 との位置関係または、前記フォトマスク等 3 に描かれたパターンと所望のパターンとの縮小比の関係により、密着露光、近接露光、等倍投影露光、縮小投影露光、走査露光などを適宜選択することができる。

[0015] 現像工程は、図 1 (D) に示すように、前記塗布膜の前記露光工程で化学線を照射した部分 (露光部 20) をアルカリ現像液 D により溶解除去し、ポジ型感光性樹脂組成物 2 からなるレリーフパターンを得る目的で行われる。現像方法としては、パドル方式などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

前記パドル方式による現像方法では、露光された塗布膜上にアルカリ現像液 D が一様に濡れ拡がるように供給し、その後、アルカリ現像液の供給を停止し、塗布膜上にアルカリ現像液を盛った状態 (塗布膜がアルカリ現像液 D の膜により覆われる状態) にしておき塗布膜の露光部 20 を溶解除去する工程があり、この工程を静置工程と呼ぶ。この時、未露光部もアルカリ現像液

Dと接しているため、塗布膜表層の一部が溶解（以下、膜減りとも記載）する。たとえば、アルカリ可溶性樹脂と感光性ジアゾキノン化合物とを含むポジ型感光性樹脂組成物を使用する場合には、この現像のメカニズムは以下のように説明できる。

露光部は、露光によりポジ型感光性樹脂組成物2中の感光性ジアゾキノン化合物が化学変化により酸を発生するため、アルカリ現像液Dに対する溶解性が向上する。

一方、未露光部は、アルカリ現像液D存在下でアルカリ可溶性樹脂と感光性ジアゾキノン化合物がアゾカップリング反応を生じ、塗布膜表層にアルカリ現像液に難溶である層を形成し、アルカリ現像液Dに対する溶解性が低下する。このように、露光部と未露光部とでアルカリ現像液Dに対する溶解性に差異があるため、現像することによりポジ型感光性樹脂組成物2からなるレリーフパターンを作製することができる。

[001 6] 前記アルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの第1アミン類、ジェチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミンなどの第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジェチルアミンなどの第3アミン類、ジメ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などの第4級アンモニウム塩などのアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールなどのアルコール類などの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を好適に使用することができる。

ここで、アルカリ現像液の25℃での粘度は、0.8 mPa・s以上、3.0 mPa・s以下である。

[001 7] 前記アルカリ現像液の現像工程は、現像液の供給が1回（静置処理が1回）でも可能であるが、現像時間を短縮する目的で複数回繰返し行ってもよい。ここで、現像時間とは、塗布膜上にアルカリ現像液を静置処理している合

計の時間を指す。

前記静置処理が 1 回の場合、塗布膜を構成するポジ型感光性樹脂組成物 2 のアルカリ可溶性樹脂とアルカリ現像液 D 中のアルカリが作用し、しだいにアルカリ現像液 D のアルカリ濃度が低下するため、現像速度が低下してくる。

一方、前記静置処理を複数回繰返し行った場合、アルカリ現像液 D のアルカリ濃度を高い状態に保つことができるため、現像時間を短縮することが可能となる。

静置処理を複数回実施する場合には、1 回目の静置処理が終了した後、たとえば、支持体 1 を回転させることで、支持体 1 上のアルカリ現像液 D を除去する。そして、再度、塗布膜上に、アルカリ現像液 D を供給し、塗布膜上に新たなアルカリ現像液 D の膜を形成すればよい。

[001 8] 一方、前記アルカリ現像液 D の静置処理を複数回繰返し行うことにより、現像時間を短縮することは可能となるが、アルカリ現像液 D のアルカリ濃度が高くなりすぎる場合があり、塗布膜開口部 2 1 の形状や大きさにばらつきを生じる場合がある。

また、前記アルカリ現像液 D の静置処理を複数回繰返し行くと、アルカリ現像液 D の消費量が増えるため、生産コストが高くなるという問題も発生する。

前記アルカリ現像液 D の静置処理の繰返し回数は、1 ~ 5 回が好ましく、1 ~ 4 回が特に好ましい。上記範囲とすることで、塗布膜開口部 2 1 の形状や大きさにばらつきの少ないものが得られ、さらに、生産コストを低減することが可能となる。

[001 9] 洗浄工程は、現像工程後に塗布膜に付着する現像液を除去するために行われるものである。洗浄工程は、図 2 に示すように、現像工程後の塗布膜（たとえば、塗布膜の中心部）に洗浄液 C（たとえば、水）を供給し、塗布膜を回転させ塗布膜を洗浄する工程である。塗布膜の中心部とは、回転させたときの回転中心部のことである。

洗浄液 C の供給場所は、塗布膜の中心部のみだけではなく、塗布膜中心部と外周部間の任意の場所に複数設けてもよい。前記洗浄液 C としては、特に限定されるものではないが、例えば蒸留水を用いることができる。

ここで、従来の洗浄工程では、塗布膜上の現像液、現像液と洗浄液の混合液または洗浄液を回転させながら飛散させる必要があるため、洗浄液を供給し始める際は、塗布膜を周速度 1 m/s 以上で回転させながら洗浄液を供給する場合が普通であり、開口部 21 に残渣物が観察される場合があった。たとえば、特許 4678772 号では、基板を 1000 rpm 以上で回転させながら洗浄したとある。基板の直径の記載はないが、基板であるシリコンウエハは最小で 4 インチ、最大で 12 インチと考えられるから、周速度は、4 インチの場合で 5.2 m/s 以上、12 インチの場合で 15.7 m/s 以上であると考えられる。

なお、周速度とは、回転している物体（ここでは、塗布膜）の最大半径位置における速さであり、回転数を n 、最大半径を R とすると、周速度は、 $2\pi n R$ となる。

[0020] 前記開口部 21 に残渣物が観察されるメカニズムは、以下のように考えられる。

前述の通り、たとえば、アルカリ可溶性樹脂と感光性ジアゾキノン化合物を含むポジ型感光性樹脂組成物を使用する場合には、未露光部の塗布膜は、アルカリ現像液 D 存在下でアルカリ可溶性樹脂と感光性ジアゾキノン化合物がアゾカップリング反応を起こすため、塗布膜表層にアルカリ現像液 D に対して難溶である層を形成する一方、アルカリ現像液により徐々にではあるが未露光部の塗布膜は溶解していく。

アルカリ現像液 D に塗布膜が溶解すると、アルカリ現像液 D 中に均一に溶解するのではなく、大部分は塗布膜界面およびその周辺に留まる。その状態において洗浄工程を行うと、塗布膜を周速度 1 m/s 以上で回転させることで、大部分のアルカリ現像液 D は塗布膜上より急激に排除される。しかし、塗布膜界面およびその周辺のアルカリ現像液 D は排除されにくく、塗布膜上

に残っていると考えられる。

前述の通り、そのアルカリ現像液 D には、溶解した塗布膜の大部分が溶存しており、その状態において、塗布膜上に洗浄液 C が供給されると、アルカリ現像液 D のアルカリ濃度が大きく低下することになり、アルカリ現像液 D に溶解していたポジ型感光性樹脂組成物が析出し、特に、溶解した量が多い開口部 21 に残渣物が観察されることが考えられる。

また、塗布膜の回転と同時に洗浄液を供給する場合においても、遠心力の関係上、塗布膜の略外周部にあるアルカリ現像液 D は、洗浄液が供給される前に排除されることが考えられるため、その状態においては、前述の通り、ポジ型感光性樹脂組成物が析出し、特に、溶解した量が多い開口部 21 に残渣物が観察されることが考えられる。なお、残渣物は、未露光部の塗布膜が溶解したものであると推測される。

[0021] 本発明は、上述の残渣物が発生するメカニズムに基づき鋭意検討を重ねた結果、洗浄工程が、ポジ型感光性樹脂組成物 2 を塗布、露光、現像した支持体 1 を周速度 0.53 m/s 以下で回転させながら、あるいは、回転を停止した状態で前記洗浄液 C を供給する第一の洗浄工程と、前記第一の洗浄工程よりも早い周速度で回転させながら前記洗浄液 C を供給する第二の洗浄工程とを含むことにより、残渣物の発生を抑制できることを見出した。

第一の洗浄工程において、周速度 0.53 m/s 以下で回転あるいは、回転を停止した状態とすることで、塗布膜上のアルカリ現像液が塗布膜上から急激に排除されてしまうことを防止する。

この周速度で回転させつつあるいは、回転を停止した状態で洗浄液を供給することで、支持体上のアルカリ現像液 D のアルカリ濃度を徐々に低下することが可能となり、ポジ型感光性樹脂組成物の析出を抑制して、洗浄することが可能となる。また、仮に、洗浄液の供給速度が速く、アルカリ現像液 D 中のアルカリ濃度が急激に低下して感光性樹脂組成物が析出したとしても、回転速度が遅い、あるいは回転が停止しているから、液が多量に支持体 1 上に残った状態が維持され、析出物が液中に浮遊した状態となり、後段の第二

の洗浄工程で飛散させることができる。これにより、析出物（残渣物）が残存してしまうことが抑制でき、所望のパターンの硬化膜を得ることができる。

一方で、周速度 0.53 m/s を超えてしまうと、洗浄液 C が供給される前に、アルカリ現像液 D のうち、上部側（支持体 1 と反対側）の部分が遠心力により除去されてしまう。この状態で、洗浄液 C を供給しても、析出物は塗布膜の開口部 21 に付着しやすく、開口部 21 に析出物が残存してしまう。

第一の洗浄工程の支持体 1 の回転速度（周速度）は、 0.53 m/s 以下であり、 0.53 m/s 以下とすることで、開口部 21 に残渣物が析出してしまうことを抑制できる。より好ましくは、 0.42 m/s 以下であり、 0.001 m/s 以上である。また、 0 m/s においても、開口部の残渣物は観察されないが、開口部 21 を精度良く開口させるためには、支持体 1 を回転させることが好ましく、 0.21 m/s 以上がより好ましい。

上記周速度の範囲であれば、一定の周速度であっても、変動する周速度であっても問題ない。

また、上記第一の洗浄工程の時間は、1 秒以上、15 秒以下が好ましく、なかでも、5 秒以上、10 秒以下が特に好ましい。1 秒以上とすることで、支持体上のアルカリ現像液 D のアルカリ濃度を徐々に低下させる時間を確保することができる。一方で、15 秒以下とすることで、支持体上でアルカリ現像液の濃度分布が発生している状態が長く続いてしまうことが防止され、塗布膜面内にある開口部 21 の寸法精度を維持することができる。

[0022] 洗浄液 C を塗布膜上に供給する際の流量は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ L/min}$ が好ましく、 $0.7 \sim 1.3 \text{ L/min}$ が特に好ましい。上記範囲の流量とすることにより、塗布膜に付着する現像液を速やかに除去することが可能であり、アルカリ現像液 D の濃度を大きく低下させないため、残渣物の発生を抑制することができる。

また、洗浄工程の洗浄液 C の流量は、一定の流量であっても、変動する流

量であっても問題ない。

なお、第一の洗浄工程では、支持体 1 上に洗浄液 c およびアルカリ現像液 D が多量に存在するが、洗浄液 C を供給している間、洗浄液 C およびアルカリ現像液 D は、わずかながら支持体 1 上から除去される。

[0023] 第一の洗浄工程後、第二の洗浄工程を実施する。第二の洗浄工程は、第一の洗浄工程の回転速度（周速度）よりも速い回転速度であればよいが、なかでも、第二の洗浄工程において、周速度 3 ~ 40 m/s で回転させることが好ましい。3 m/s 以上とすることで、塗布膜および支持体 1 上のアルカリ現像液 D を塗布膜および支持体上から確実に排除できる。一方で、40 m/s 以下とすることで、回転している支持体周辺に発生する乱流を低減するという効果があると考えられる。

第二の洗浄工程では、第一の洗浄工程において、徐々にアルカリ濃度を低下させた現像液を排除する。

第二の洗浄工程の支持体 1 の周速度は、一定の周速度であっても、変動する周速度であっても問題ない。

また、この際の洗浄液の流量は、第一の洗浄工程と同様である。

第一の洗浄工程から、第二の洗浄工程に移る際、第一の洗浄工程で支持体 1 を回転させている場合には、支持体 1 の回転を止めず、支持体 1 の回転速度を速めればよい。

第二の洗浄工程は、所定の周速度に達してから、洗浄液を供給し、たとえば、5 秒以上、30 秒以下実施することが好ましい。このようにすることで、現像液を除去することができる。

なお、第一の洗浄工程終了後、第二の洗浄工程に移る間の支持体 1 の回転により、支持体 1 上の洗浄液 C およびアルカリ現像液 D が徐々に除去されることとなる。しかしながら、第一の洗浄工程を実施しているため、従来のように、塗布膜界面に塗布膜を高濃度で含むアルカリ現像液 D が残ることはない。

[0024] 本発明に係る硬化工程は、前記洗浄工程を経た塗布膜を加熱し、最終バタ

ーンを得る。加熱温度は、たとえば、160℃～380℃が好ましく、より好ましくは180℃～350℃である。加熱をする際、加熱装置内に窒素などの不活性ガスを流して、塗布膜の酸化を低減させることも可能である。

[0025] 前記ポジ型感光性樹脂組成物2を支持体1に塗布中または塗布後に支持体1の裏面、側面または外周部近傍に付着したポジ型感光性樹脂組成物2を溶剤により溶解させ、装置の汚染を抑制することも可能である。

前記溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、アープチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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メチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネートなどが挙げられるが、これらに限ったものではない。また、単独でも混合して用いても良い。

[0026] また、前記塗布工程後に、前記塗布膜をプリベークして溶剤を揮散させ、塗膜を乾燥させてもよい。

前記プリベークの方法としては、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用い、加熱温度としては、60～140℃が好ましく、より好ましくは100～130℃である。加熱をする際、加熱装置内に窒素などの不活性ガスを流して、塗布膜の酸化を低減させることも可能である。

[0027] ここで、ポジ型感光性樹脂組成物2について詳細に説明する。

なお下記は例示であり、ポジ型感光性樹脂組成物2は下記に限定されるものではない。

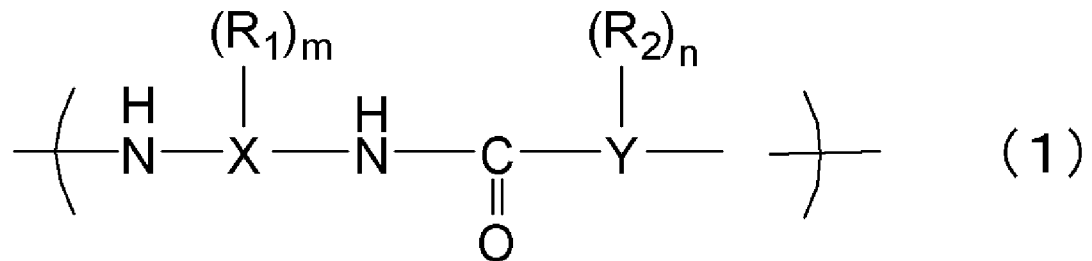
本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物2は、アルカリ可溶樹脂(A)と、感光性ジアゾキノン化合物(B)とを含むものを例示として挙げることができる。

[0028] 前記アルカリ可溶性樹脂 (A) としては、例えばクレゾール型ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、メタクリル酸樹脂、メタクリル酸エステル樹脂等のアクリル系樹脂、水酸基、カルボキシル基等を含む環状オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂などが挙げられる。

これらの中でも耐熱性に優れ、機械特性が良いという点からポリアミド系樹脂が好ましく、具体的にはポリベンゾオキサゾール構造およびポリイミド構造の少なくとも一方を有し、かつ主鎖または側鎖に水酸基、カルボキシル基、エーテル基またはエステル基を有する樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有する樹脂、ポリイミド前駆体構造を有する樹脂、ポリアミド酸エステル構造を有する樹脂の少なくともいずれか 1 つが挙げられる。

このようなポリアミド系樹脂としては、例えば下記式 (1) で示される構造を含むポリアミド系樹脂を挙げることができる。また、下記式 (1) で示される構造の繰り返し単位は、2 ~ 1000 であることが好ましい。

[0029] [化 1]



(式中、X、Y は有機基である。R₁ は水酸基、 $-\text{O}-\text{R}_3$ 、アルキル基、アシルオキシ基、シクロアルキル基であり、同一でも異なっても良い。R₂ は水酸基、カルボキシル基、 $-\text{O}-\text{R}_3$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_3$ のいずれかであり、同一でも異なっても良い。m および n は 0 ~ 8 の整数である。R₃ は炭素数 1 ~ 15 の有機基である。ここで、R₁ が複数ある場合は、それぞれ異なっても同じでもよい。R₂ として水酸基がない場合は、R₂ は少なくとも 1 つはカルボキシル基でなければならない。また、R₂ としてカルボキシル基がない場合、R₂ は少なくとも 1 つは水酸基でなければならない。)

[0030] 前記一般式 (1) で示される構造を含むポリアミド系樹脂において、X の

置換基としての $-O-R_3$ 、Y の置換基としての $-O-R_3$ 、 $-COO-R_3$ は、水酸基、カルボキシ基のアルカリ水溶液に対する溶解性を調節する目的で、炭素数 1 ~ 15 の有機基である R_3 で保護された基であり、必要により水酸基、カルボキシ基を保護しても良い。 R_3 の例としては、ホルミル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ターシャリーブトキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基などが挙げられる。

[0031] 以上のようなポリアミド系樹脂を加熱すると脱水閉環し、ポリイミド樹脂、又はポリベンゾオキサゾール樹脂、或いは両者の共重合という形で耐熱性樹脂が得られる。

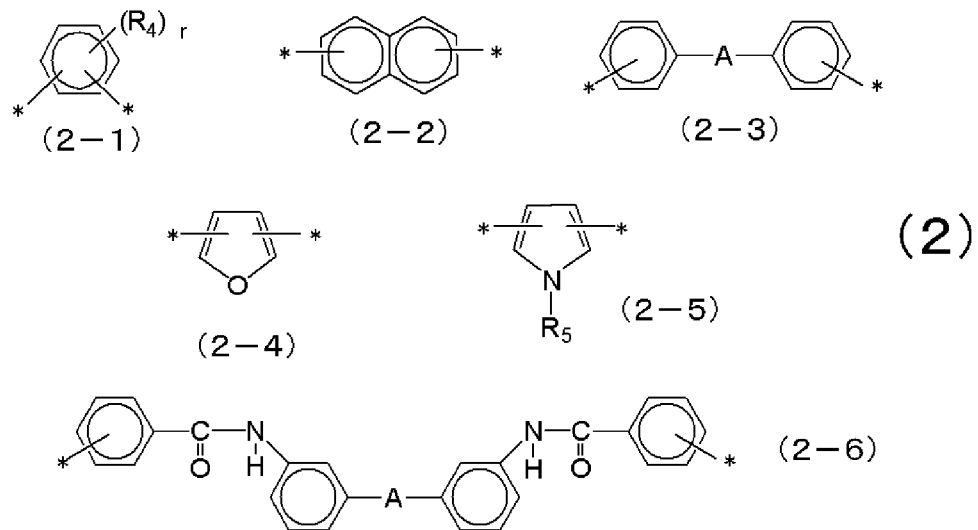
[0032] 前記一般式 (1) で示される構造を含むポリアミド系樹脂は、例えば、X を含むジアミン或いはビス (アミノフェノール)、2, 4-ジアミノフェノールなどから選ばれる化合物と、Y を含むジカルボン酸或いはジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸誘導体などから選ばれる化合物とを反応して得られるものである。

なお、ジカルボン酸の場合には反応収率等を高めるため、1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾールなどを予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

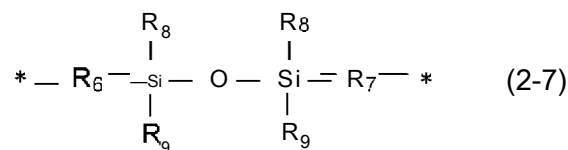
[0033] 前記一般式 (1) のX としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族化合物、ビスフェノール類、ピロール類、フラン類などの複素環式化合物、シロキサン化合物などが挙げられ、より具体的には下記式 (2) で示されるものを好ましく挙げることができる。これらは、必要により1種類又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0034]

[化2]



(ここで* はNH基に結合することを示す。式 A は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、又は単結合である。 R_4 はアルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 R_5 はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なってもよい。 $R = 0 \sim 2$ の整数である。)



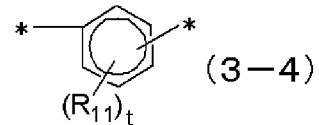
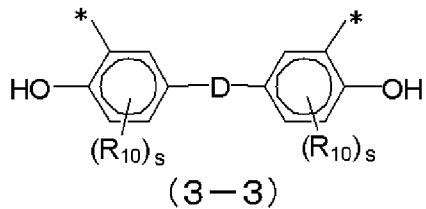
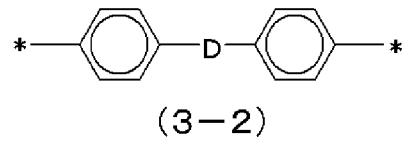
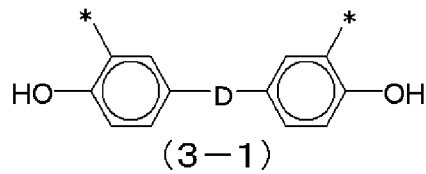
(ここで* はNH基に結合することを示す。 $\text{R}_6 \sim \text{R}_9$ は有機基である。)

[0035] 一般式 (1) で示すように、X には R_i が 0 ~ 8 個結合される (式 (2) において、 R_i は省略)。

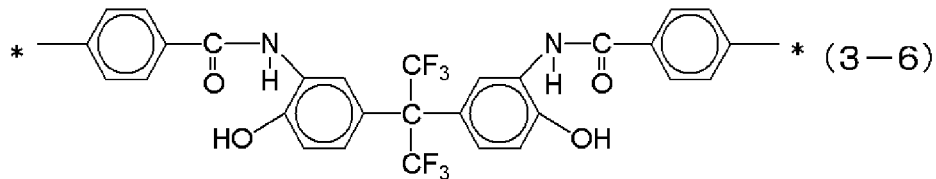
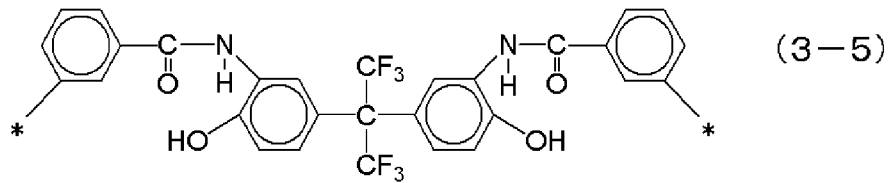
[0036] 式 (2) 中で特に好ましいものとしては、耐熱性、機械特性が特に優れる下記式 (3) で表されるものが挙げられる。

[0037]

[化3]



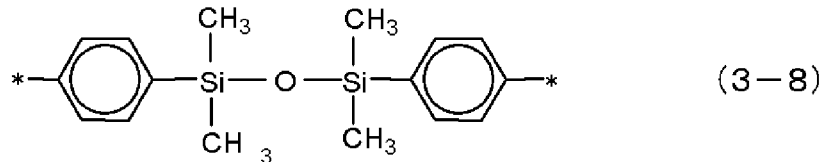
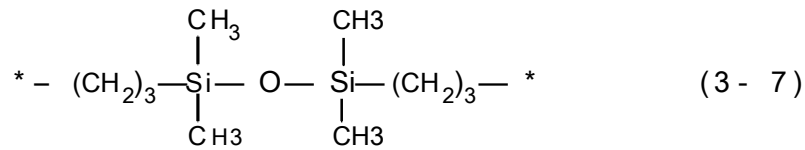
(3)



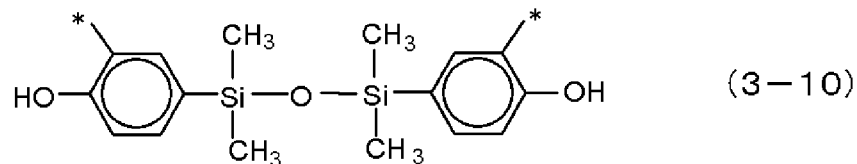
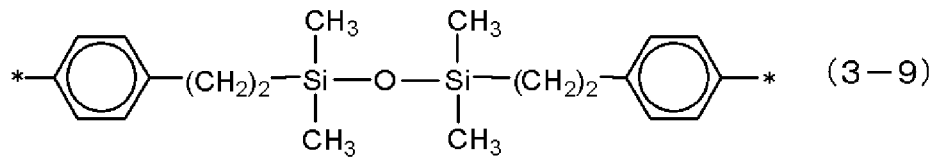
(式中、* はNH基に結合することを示す。式中Dは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、又は単結合である。R₁₀はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。R₁₁は、アルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。s = 1 ~ 3、t = 0 ~ 2の整数である。)

[0038]

[化4]



(3)

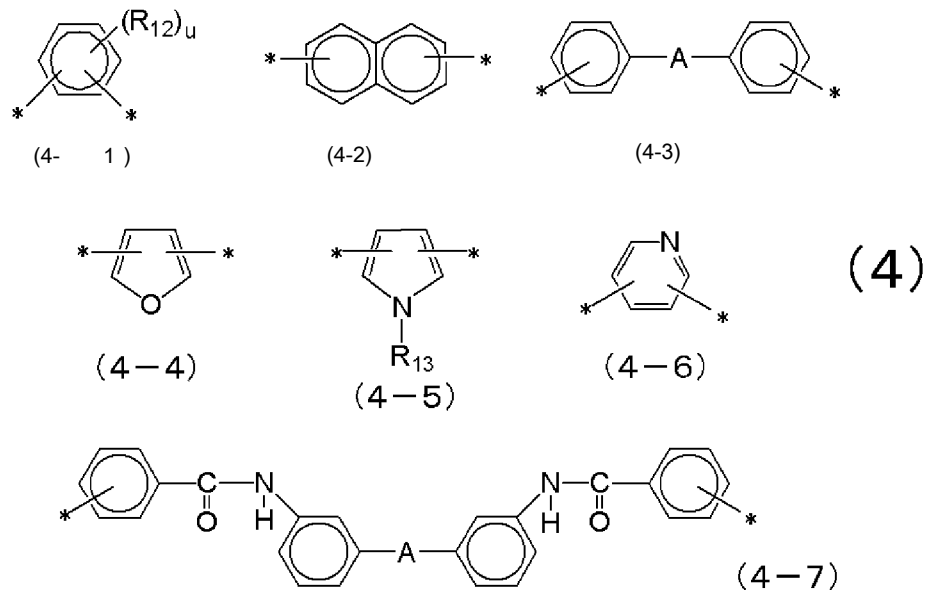


(式中、* はNH基に結合することを示す。)

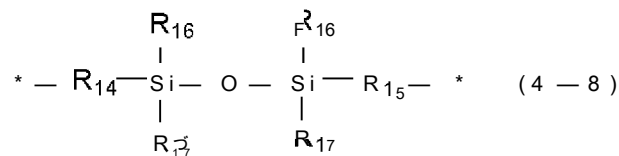
[0039] また、前記一般式 (1) のYは有機基であり、前記Xと同様のものが挙げられ、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族化合物、ビスフェノール類、ピロール類、ピリジン類、フラン類などの複素環式化合物などが挙げられ、より具体的には下記式 (4) で示されるものを好ましく挙げることができる。これらは1種類又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0040]

[化 5]



(ここで * は $C=O$ 基に結合することを示す。式中 A は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、又は単結合である R_{12} はアルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子の内から選ばれた 1 つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。また、 R_{13} は水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子から選ばれた 1 つを表す。 $u = 0 \sim 2$ の整数である。)



(ここで * は $C=O$ 基に結合することを示す。 $R_{14} \sim R_{17}$ は有機基である。)

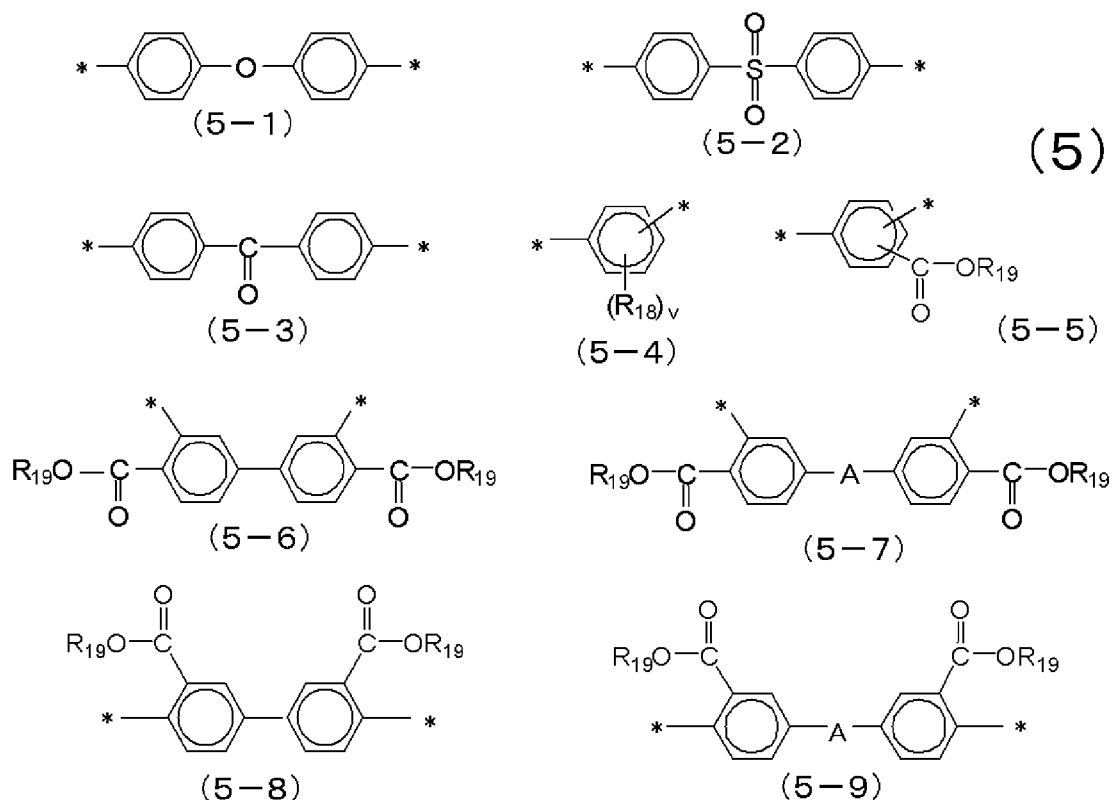
[0041] 一般式 (1) で示すように、 Y には、 $f_{1/2}$ が $0 \sim 8$ 個結合される (式 (4) において、 R_2 は省略)。

[0042] これらの中で特に好ましいものとしては、耐熱性、機械特性が特に優れる下記式 (5)、式 (6) で表されるものが挙げられる。

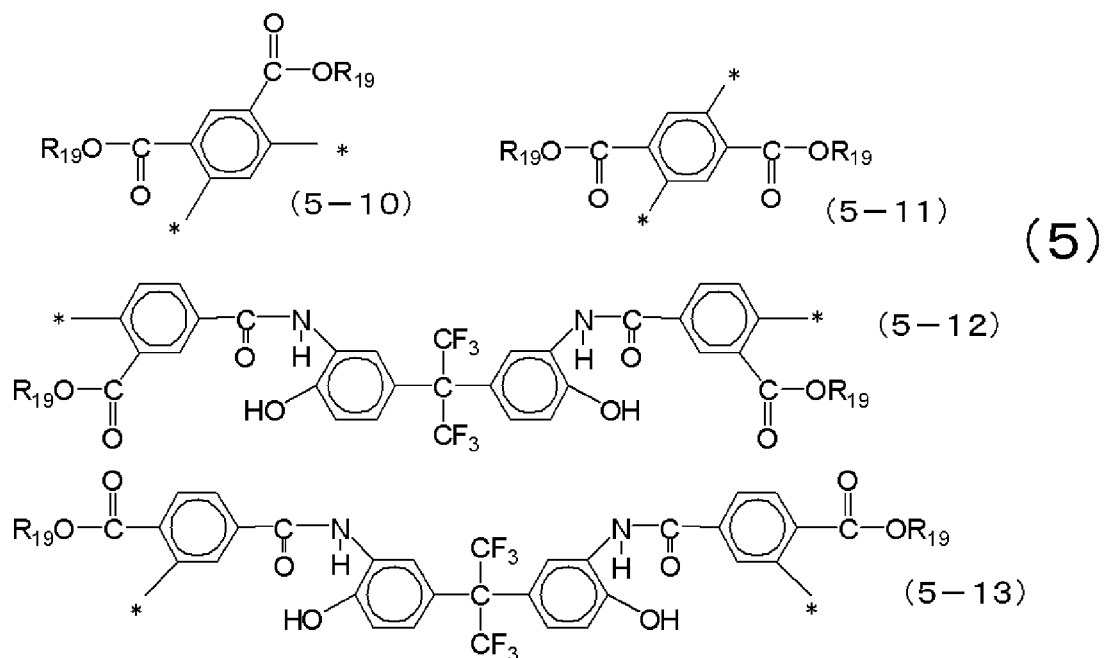
下記式 (5) 中のテトラカルボン酸二無水物由来の構造については、 $C=O$ 基に結合する位置が両方メタ位であるもの、両方パラ位であるものを挙げているが、メタ位とパラ位をそれぞれ含む構造でもよい。

[0043]

[化6]



[0044] [化7]

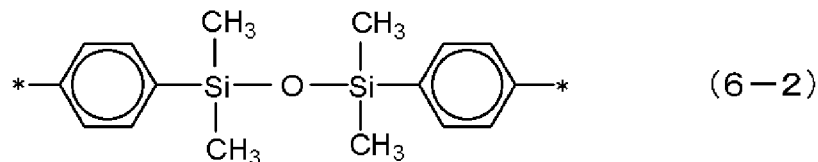
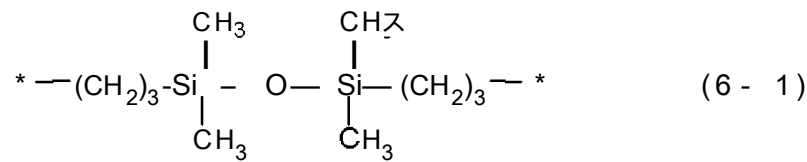


(式中、* はc = O 基に結合することを示す。R₁₈ は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基、ハロゲン原子の

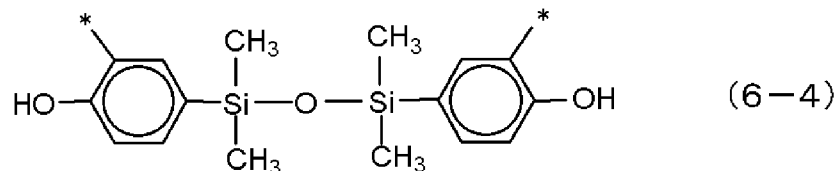
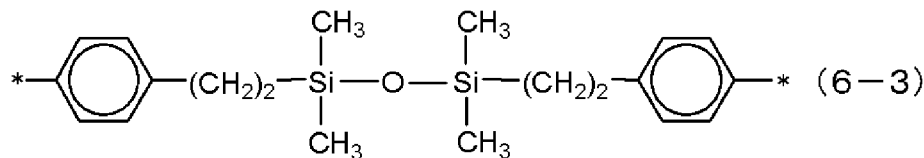
内から選ばれた 1 つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。R₁₉ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の有機基から選ばれた 1 つを示し、一部が置換されていてもよい。v = 0 ~ 2 の整数である。

式中 A は、—C(CH₃)₃—、—O—、—SO₂—、—CO—、又は—C(CF₃)₂—である。)

[0045] [化8]



(6)



(式中、* は C = O 基に結合することを示す。)

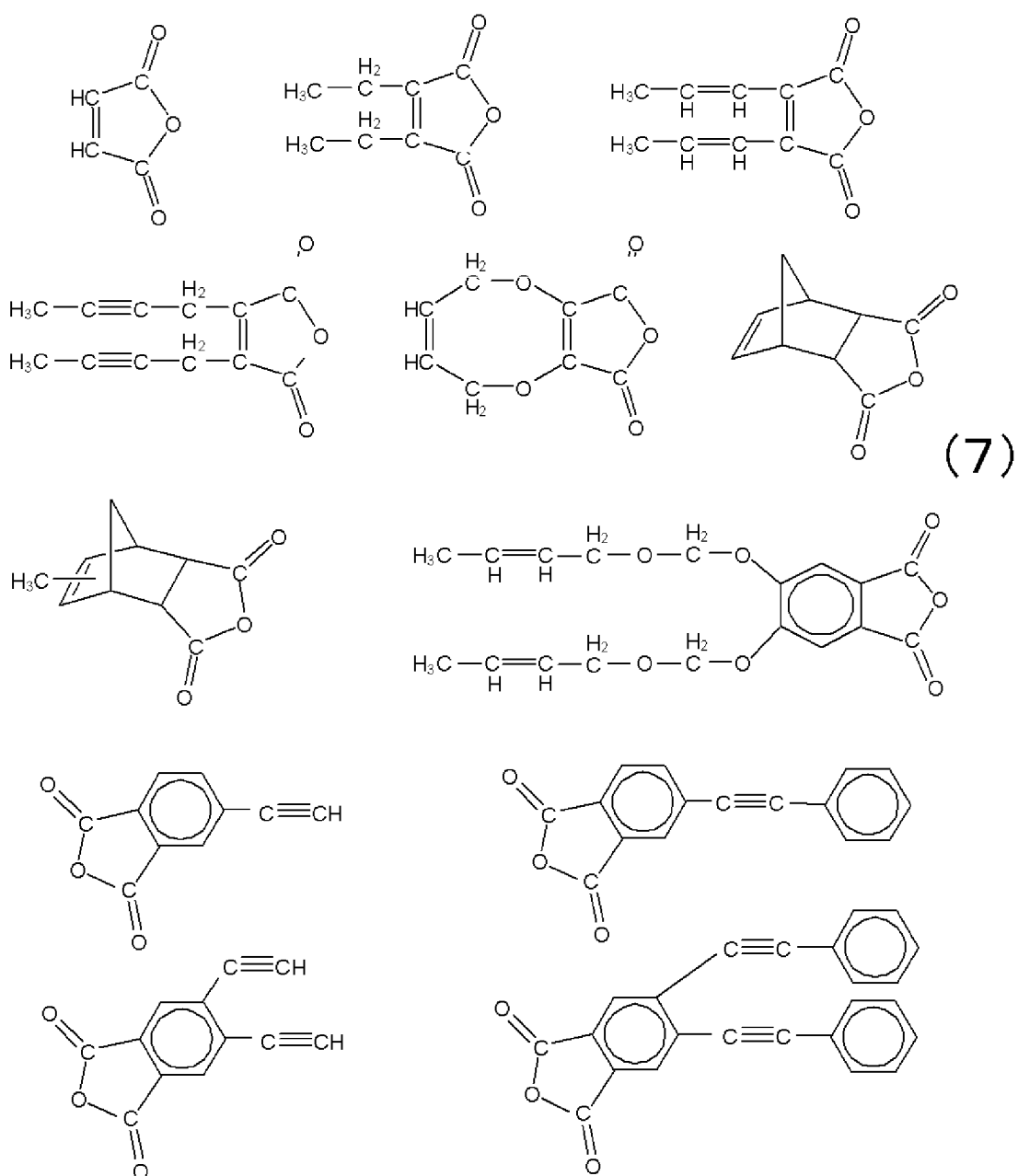
[0046] また、上述の一般式 (1) で示されるポリアミド系樹脂は、該ポリアミド系樹脂の末端のアミノ基を、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも 1 個有する脂肪族基、または環式化合物基を含む酸無水物又は酸誘導体を用いてアミドとしてキャップすることが好ましい。これにより、ポジ型感光性樹脂組成物の保存性を向上することができる。

このような、ポリアミド系樹脂のアミノ基と反応するアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも 1 個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物としては、マレイン酸無水物、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ_5_

エン_2, 3—ジカルボン酸無水物、4—エチニルフタル酸無水物、4—(フエニルエチニル)フタル酸無水物、などが挙げられる。例えば下記式(7)などである。アミノ基と反応するアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸誘導体は、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含むカルボン酸または多価カルボン酸のカルボキシル基のOH基を置換することにより構成された酸誘導体で、カルボン酸のハロゲン化物などがあり、例えば下記式(8)などが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

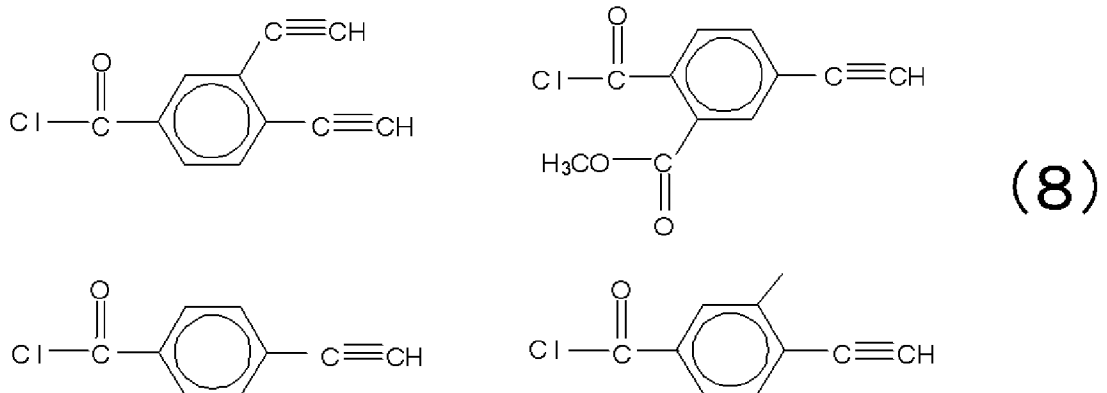
[0047]

[化9]



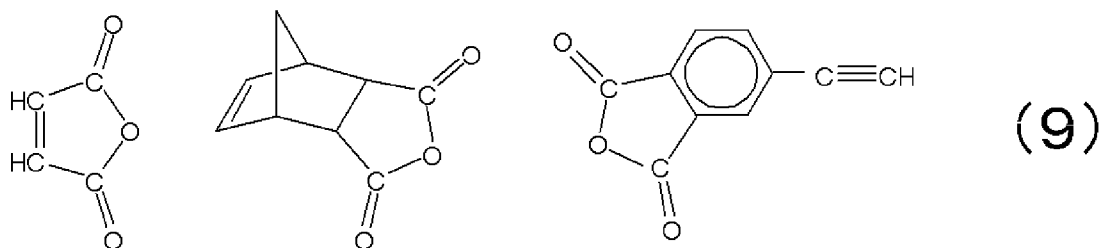
[0048]

[化10]



[0049] これらの中で特に好ましいものとしては、下記式(9)で選ばれる基が好ましい。これにより、保存性をより向上することができる。

[0050] [化11]



[0051] また前記方法に限定される事はなく、前記ポリアミド系樹脂中に含まれる末端の酸にアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含むアミン誘導体を反応させアミドとしてキャップすることもできる。

[0052] 感光性ジアゾキノン化合物(B)は、例えばフェノール化合物と1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸または1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-4-スルホン酸とのエステルが挙げられる。具体的には、式(10)～式(13)に示すエステル化合物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いても良い。

[0053]

[化10]

[0049]

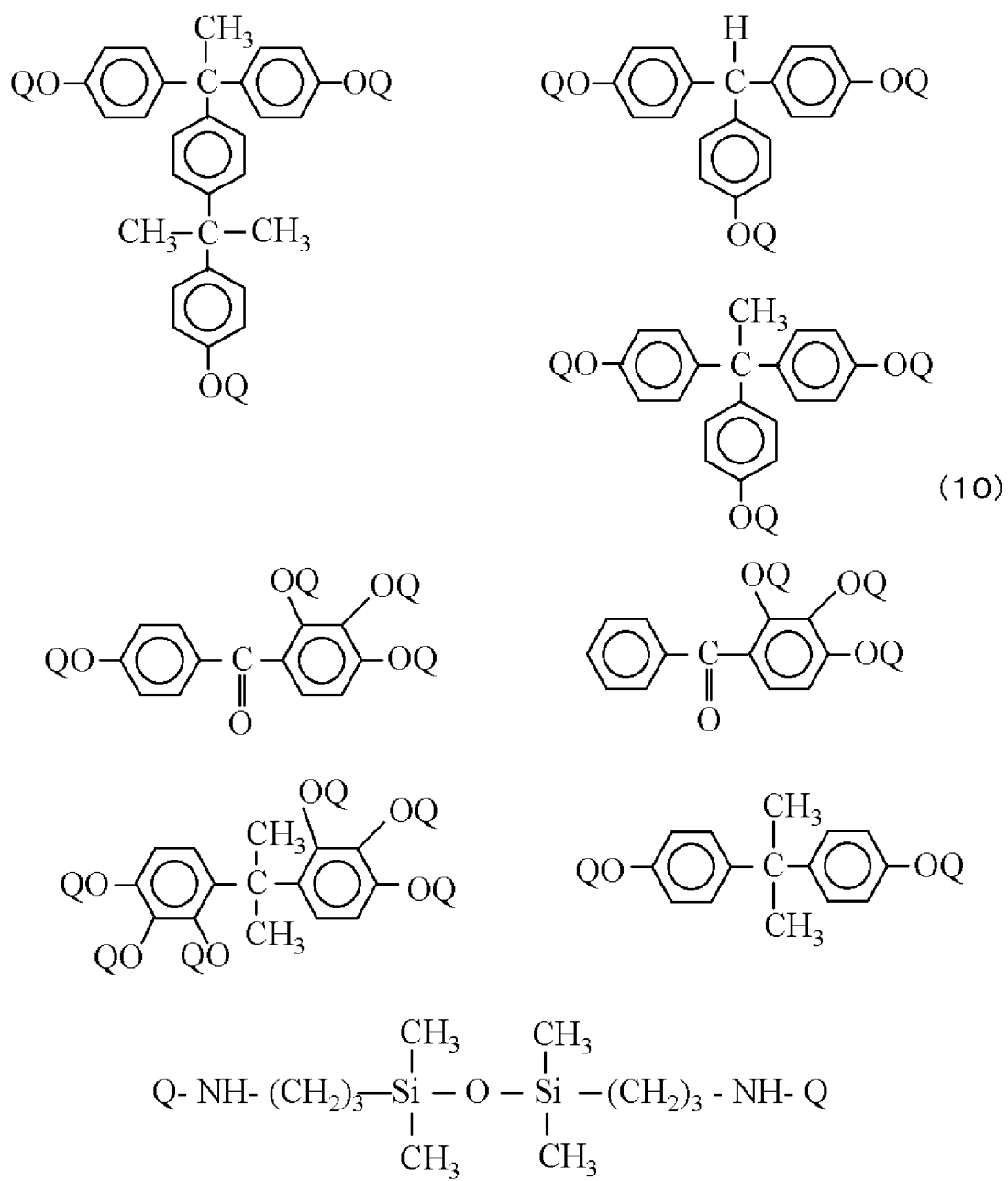
[0050]

[0051]

こともできる。

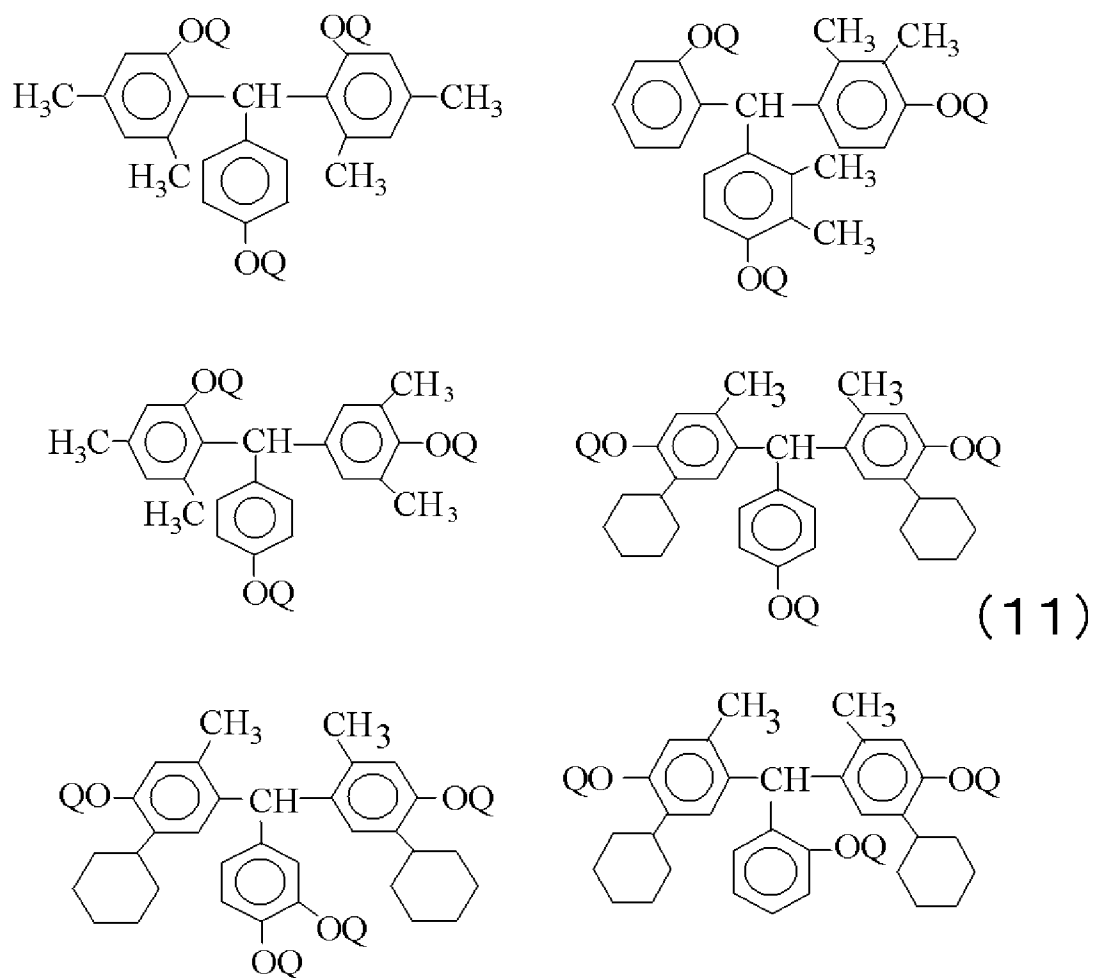
[0052] 感光性ジアゾキノン化合物(B)は、例えばフェノール化合物と1,2-

[化 12]



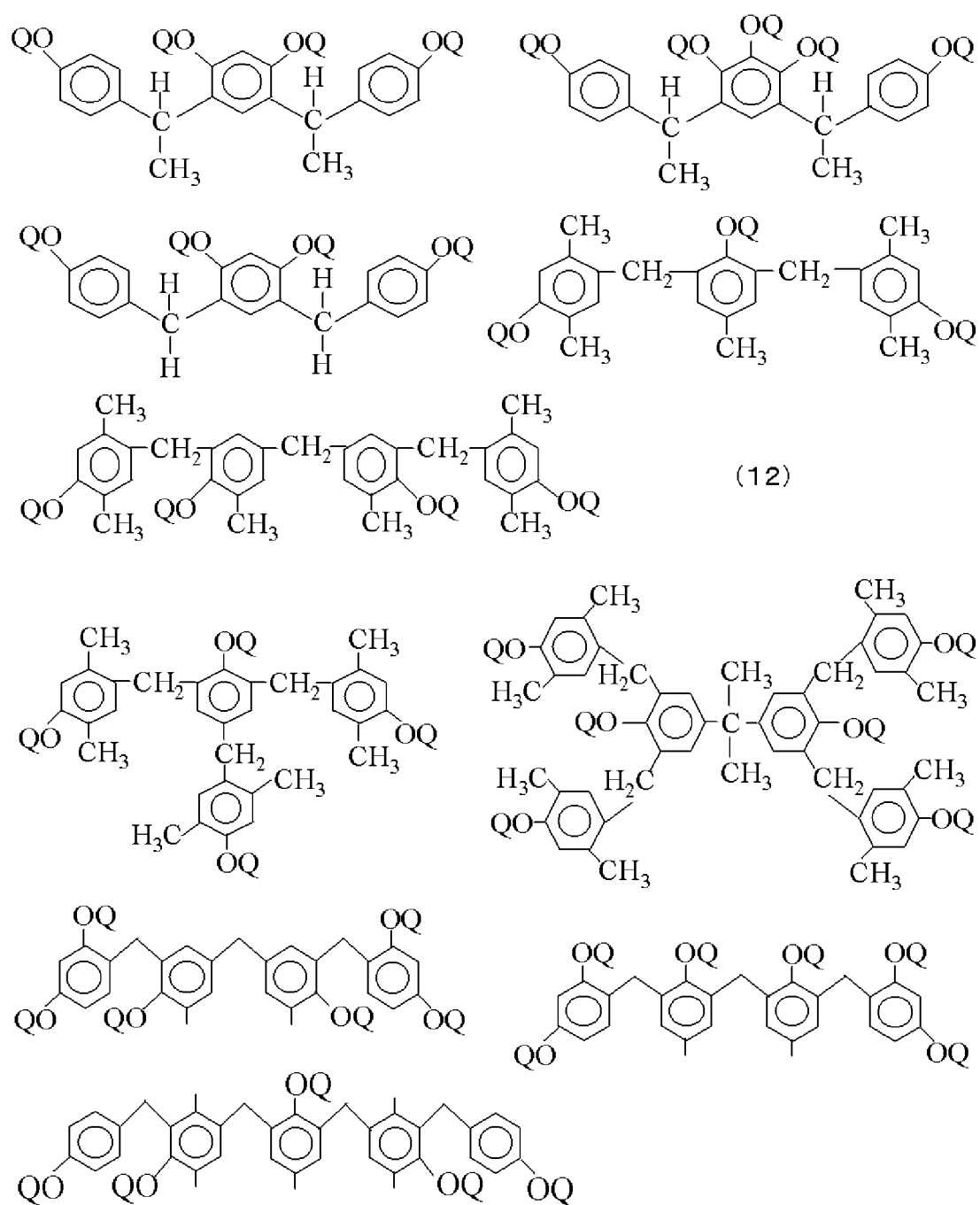
[0054]

[化 13]



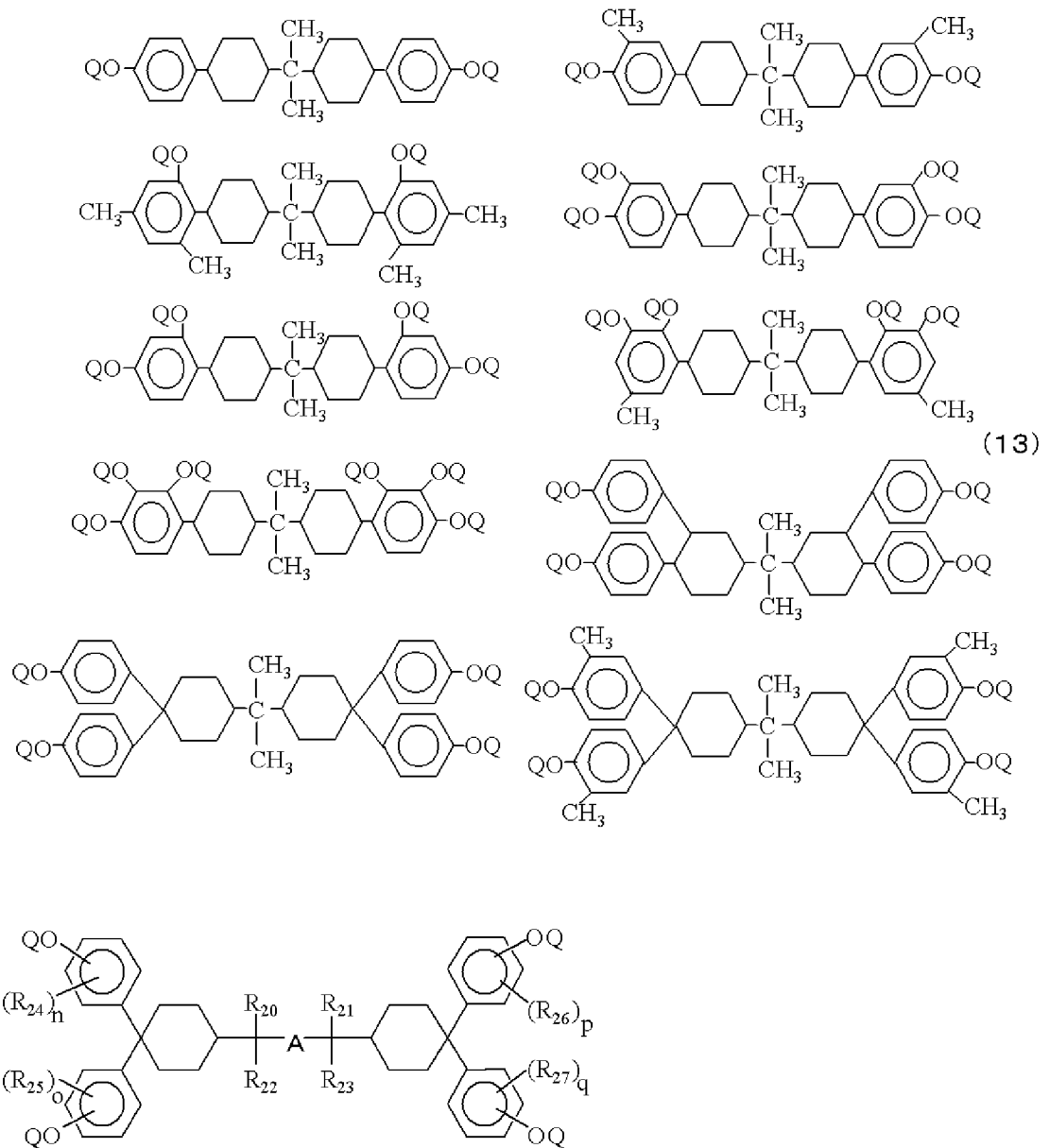
[0055]

[化 14]



[0056]

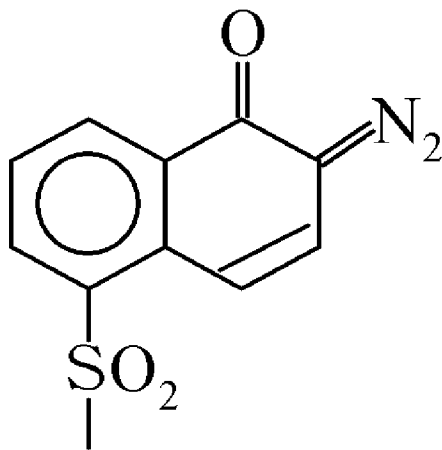
[化 15]



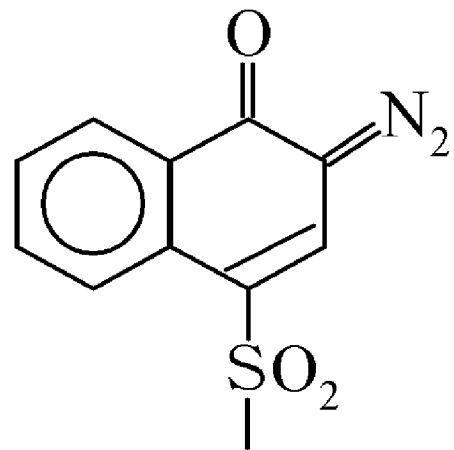
(式中、Aは有機基、 $R_{20} \sim R_{23}$ は水素原子、又はアルキル基、 $R_{24} \sim R_{27}$ は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルキル基の中から選ばれる1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $n \sim q$ は0～4の整数である。)

[0057]

[化 16]



(14)



(15)

式中Qは、水素原子、式 (14)、式 (15) のいずれかから選ばれるものである。ここで各化合物のQのうち、少なくとも1つは式 (14)、式 (15) である。

[0058] 感光性ジアゾキノン化合物 (B) の添加量は、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100重量部に対して1～50重量部が好ましい。より好ましくは10～40重量部である。添加量が上記範囲内であるとすると、特に感度が優れる。

[0059] ポジ型感光性樹脂組成物は、必要によりアクリル系、シリコーン系、フッ素系、ビニル系などのレベリング剤、あるいはシランカップリング剤などの添加剤などを含んでも良い。

前記シランカップリング剤としては、3-ダリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-ダリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノ

プロピル トリメ トキシシラン、N—2—（アミノエチル）—3—アミノプロピル トリエ トキシシラン、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 トキシシラン、N—フェニル—3—アミノプロピル トリメ トキシシラン、3—メルカプトプロピルメチルジメ トキシシラン、3—メルカプトプロピル トリメ トキシシラン、ビス（トリエ トキシプロピル）テトラスルフィド、3—イソシアネートプロピル トリエ トキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0060] 本発明においては、これらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用することが好ましい。溶剤としては、N—メチル—2—ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N—ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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メチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル—1,3—ブチレングリコールアセテート、1,3—ブチレングリコール—3—モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル—3—メトキシプロピオネートなどが挙げられ、単独でも混合して用いても良い。

この出願は、2010年7月9日に出願された日本特許出願特願2010-156274を基礎とする優先権を主張し、その開示をすべてここに取り込む。

実施例

[0061] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

《実施例1》

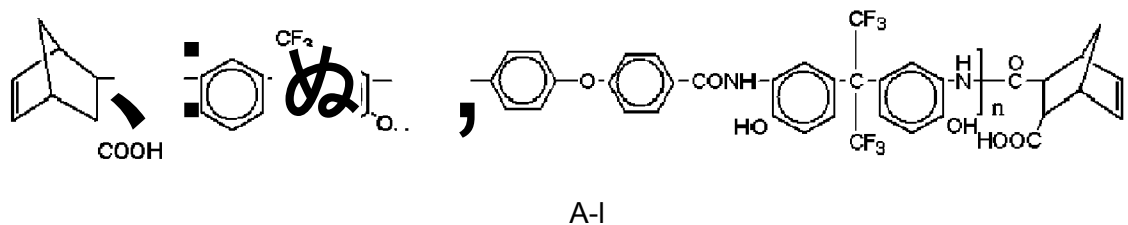
[アルカリ可溶性樹脂（A—1）の合成]

ジフェニルエーテル—4,4'—ジカルボン酸0.9モルと1—ヒドロキシ—1,2,3—ベンゾトリアゾール1.8モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（活性エステル）443.21g（0.9モル）とヘキサフ

ルオロー２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン３
 ６６．２６ｇ（１モル）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導
 入管を備えた４つ口のセパラブルフラスコに入れ、－メチル－２－ピロリ
ドン３２００ｇを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて７５℃にて
 １２時間反応させた。

次にＮ－メチル－２－ピロリドン１００ｇに溶解させた４－エチニルフタ
 ル酸無水物３４．４３ｇ（０．２モル）を加え、更に１２時間攪拌して反応
 を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水／イソプロパノール
 ＝３／１（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真
 空下で乾燥し、目的のアルカリ可溶性樹脂（Ａ－１）を得た。

[化 17]

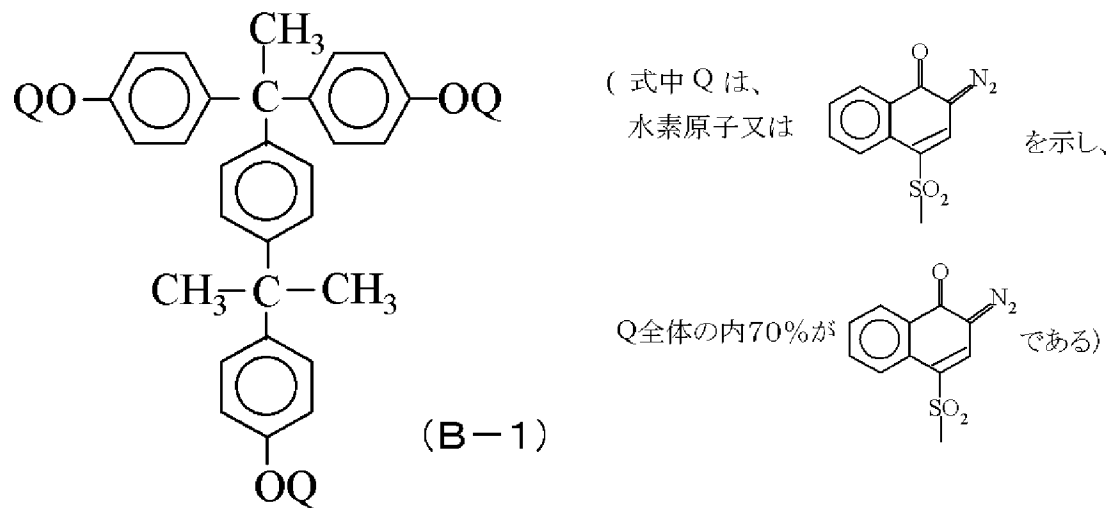


[0062] [ポジ型感光性樹脂組成物の作製]

合成したアルカリ可溶性樹脂（Ａ－１）１００ｇ、下記式（Ｂ－１）の構造
 を有する感光性ジアゾキノン化合物１５ｇを、アープチロラクトン１５０ｇ
 に溶解した後、孔径０．２μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過
 しポジ型感光性樹脂組成物を得た。

[0063]

[化 18]



[0064] [現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価]

上記ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハ（8インチ）上にスピンドーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で4分プリベークし、膜厚約8.0μmの塗布膜を得た。この塗布膜にマスク（凸版印刷（株）製、テストチャートNo. 1：幅0.88～50μmの残しパターン及び抜きパターンが描かれている）を通して、i線ステッパー（（株）ニコン製・NSR-4425i）を用いて、100mJ/cm²から780mJ/cm²まで10mJ/cm²刻みで露光量を変化させて化学線を照射した。

次に、ポジ型感光性樹脂組成物が塗布・露光されたシリコンウェハを周速度0.53m/sで回転させて、シリコンウェハの中心部に配置してある現像ノズルから2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液（2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液）を吐出させ、現像ノズルをシリコンウェハの外周部へと移動させ、シリコンウェハの外周部近傍にて現像ノズルの移動を停止させた。現像ノズルを移動させる際にシリコンウェハの周速度を徐々に落としていき最終的には0.21m/sにし、現像ノズルを停止すると同時にシリコンウェハの回転も停止して50秒静置した。このとき、シリコンウェハの塗膜上には、アルカリ現像液が膜状に存在している。

次に、シリコンウェハを周速度 7.33 m/s で回転させシリコンウェハ上の現像液を排除した。次に、シリコンウェハを周速度 7.33 m/s で回転させておきながら、シリコンウェハの中心部に配置してある現像ノズルから 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液 (2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液) を吐出させ、現像ノズルをシリコンウェハの外周部近傍へと移動させ、シリコンウェハの外周部近傍にて現像ノズルの移動を停止させた。現像ノズルを移動させる際にシリコンウェハの回転数を徐々に落としていき最終的には 0.21 m/s にし、現像ノズルを停止すると同時に前記ウェハの回転も停止して 50 秒静置した。このとき、シリコンウェハの塗膜上には、アルカリ現像液が膜状に存在している。

次に、シリコンウェハを周速度 0.31 m/s で回転させながら、洗浄液である純水をシリコンウェハの中心部に 5 秒間供給 (1 L/min 、第一の洗浄工程) し、その後、シリコンウェハの回転速度を速めシリコンウェハを周速度 12.57 m/s で回転させながら、純水をシリコンウェハの中心部に 10 秒間供給 (1 L/min 、第二の洗浄工程) し、洗浄した。なお、第一の洗浄工程ではシリコンウェハの回転開始と同時に、純水を供給している。また、第一の洗浄工程終了後、シリコンウェハの周速度が 12.57 m/s に達するまでの間にも、純水は供給されている。

洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。残渣物の評価としては、以下のとおりとした。

◎ : 塗布膜全体で現像、洗浄後の開口部に残渣物なし。

○ : 塗布膜の略外周部の一部の開口部に残渣物ごくわずかにあり。

(実用上問題ないレベル)

△ : 塗布膜の略外周部全体の開口部に残渣物あり。

X : 塗布膜全体の開口部に残渣物あり。

[0065] 《実施例 2》

実施例 1 において、第一の洗浄工程を周速度 0.31 m/s で 10 秒とし

た以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。
洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 3》

実施例 1 において、第一の洗浄工程を周速度 0.31 m/s で 1 秒とした
以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗
浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 4》

実施例 1 において、第一の洗浄工程を周速度 0.42 m/s で 5 秒とした
以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗
浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

[0066] 《実施例 5》

実施例 1 において、第一の洗浄工程を周速度 0.42 m/s で 10 秒とし
た以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。
洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 6》

実施例 1 において、第二の洗浄工程を周速度 12.57 m/s で 20 秒と
した以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った
。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 7》

実施例 1 において、第二の洗浄工程を周速度 3.14 m/s とした以外は
、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の
塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 8》

実施例 1 において、第二の洗浄工程を周速度 26.18 m/s とした以外
は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後
の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

[0067] 《実施例 9》

実施例 1 において、第一の洗浄工程を周速度 0.21 m/s で 5 秒とした

以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 10》

実施例 1 において、第二の洗浄工程を周速度 38 m/s で 10 秒とした以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった。

《実施例 11》

実施例 1 において、第一の洗浄工程および第二の洗浄工程を洗浄液の流量を 0.8 L/min とした以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった (評価結果「B」)。

《実施例 12》

実施例 1 において、第一の洗浄工程および第二の洗浄工程を洗浄液の流量を 1.2 L/min とした以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった (評価結果「B」)。

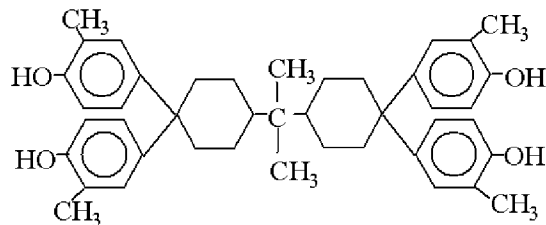
《実施例 13》

実施例 1 の感光剤 (B-1) を感光剤 (B-2) とした以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察されなかった (評価結果「B」)。

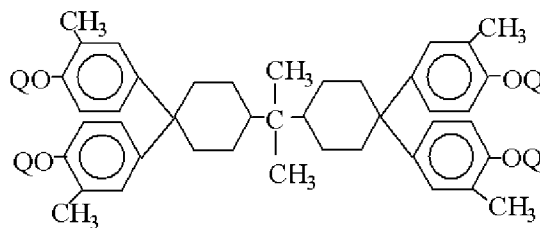
感光剤 (B-2) の合成は、フェノール式 (Q-2) 15.82 g (0.025 モル) と、トリエチルアミン 8.40 g (0.083 モル) とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに入れ、テトラヒドロフラン 135 g を加えて溶解させた。この反応溶液を 10℃以下に冷却した後、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロライド 22.30 g (0.083 モル) をテトラヒドロフラン 100 g と共に 10℃以上にならないように徐々に滴下した。その後 10℃以下で 5 分攪拌した後、室温で 5 時間攪拌して反応を終了させた。

反応混合物を濾過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1(体積比)の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、式(B-2)の構造で示される感光性ジアゾキノン化合物を得た。

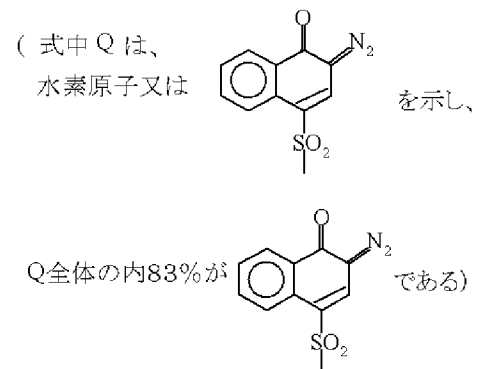
[0068] [化19]



(Q-2)



(B-2)



[0069] 《比較例1》

実施例1において、第一の洗浄工程を未実施にした以外は、実施例1と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察された(評価結果「×」)。

《比較例2》

実施例1において、第一の洗浄工程を周速度0.63 m/sで5秒とした以外は、実施例1と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察された(評価結果「×」)。

《比較例3》

実施例1において、第一の洗浄工程を周速度0.63 m/sで10秒とした以外は、実施例1と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察された(評価結果「△」)。

《比較例4》

実施例1において、第一の洗浄工程を周速度1.05 m/sで5秒とした

以外は、実施例 1 と同様に現像、洗浄後塗布膜表面状態の評価を行った。洗浄後の塗布膜開口部に残渣物は観察された（評価結果「×」）。

[0070] [表 1]

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
第一の 洗浄工程	周速度 [m/s]	0.31	0.31	0.31	0.42	0.42	0.31	0.31	0.31
	時間 [s]	5	10	1	5	10	5	5	5
第二の 洗浄工程	周速度 [m/s]	12.57	12.57	12.57	12.57	12.57	12.57	3.14	26.18
	時間 [s]	10	10	10	10	10	20	10	10
洗浄工程の洗浄液 の流量[L/min]		1	1	1	1	1	1	1	1
開口部の残渣物		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎

[0071] [表 2]

表 2

		実施例					比較例			
		9	10	11	12	13	1	2	3	4
第一の 洗浄工程	周速度 [m/s]	0.21	0.31	0.31	0.31	0.31	—	0.63	0.63	1.05
	時間 [s]	5	5	5	5	5	—	5	10	5
第二の 洗浄工程	周速度 [m/s]	12.57	38	12.57	12.57	12.57	12.57	12.57	12.57	12.57
	時間 [s]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
洗浄工程の洗浄液 の流量[L/min]		1	1	0.8	1.2	1	1	1	1	1
開口部の残渣物		◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×

[0072] 実施例 1 ~ 13 では、いずれも、開口部の残渣物はほとんどないことがわかる。これに対し、比較例 1 に示すように、従来のように、洗浄工程で支持体を高速で回転させた場合には、残渣物が発生してしまうことがわかる。さらに、比較例 2 ~ 4 に示すように、第一の洗浄工程の周速度を 0.53 m/s を超えるものとした場合には、残渣物が発生してしまうことがわかる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物からなる硬化膜の形成方法により、開口部に残渣物がなく高解像度でパターンを形成することができるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項 1] 支持体にポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法であって、
- 、
- 前記支持体に前記ポジ型感光性樹脂組成物を塗布する塗布工程と、
- 前記ポジ型感光性樹脂組成物に対し、化学線を選択的に照射して露光する露光工程と、
- 前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ現像液にて現像する現像工程と、
- 前記現像液を洗浄液にて洗浄するとともに、前記ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を除去する洗浄工程と、
- 前記ポジ型感光性樹脂組成物を加熱して、硬化膜を形成する硬化工程とを有し、
- 前記洗浄工程は、前記支持体を周速度 0.53 m/s 以下で回転させながら、あるいは、前記支持体を静止した状態で、洗浄液を供給する第一の洗浄工程と、
- 前記第一の洗浄工程よりも早い周速度で前記支持体を回転させながら洗浄液を供給する第二の洗浄工程とを含むポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法。
- [請求項 2] 第二の洗浄工程の前記支持体の周速度が、 $3 \sim 40 \text{ m/s}$ である請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法。
- [請求項 3] 請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法において、
- 前記第一の洗浄工程を 1 秒以上実施するポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法。
- [請求項 4] 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法において、
- 前記現像工程では、前記ポジ型感光性樹脂組成物上に前記アルカリ現像液の膜を形成するパドル現像を実施するポジ型感光性樹脂組成物

の硬化膜形成方法。

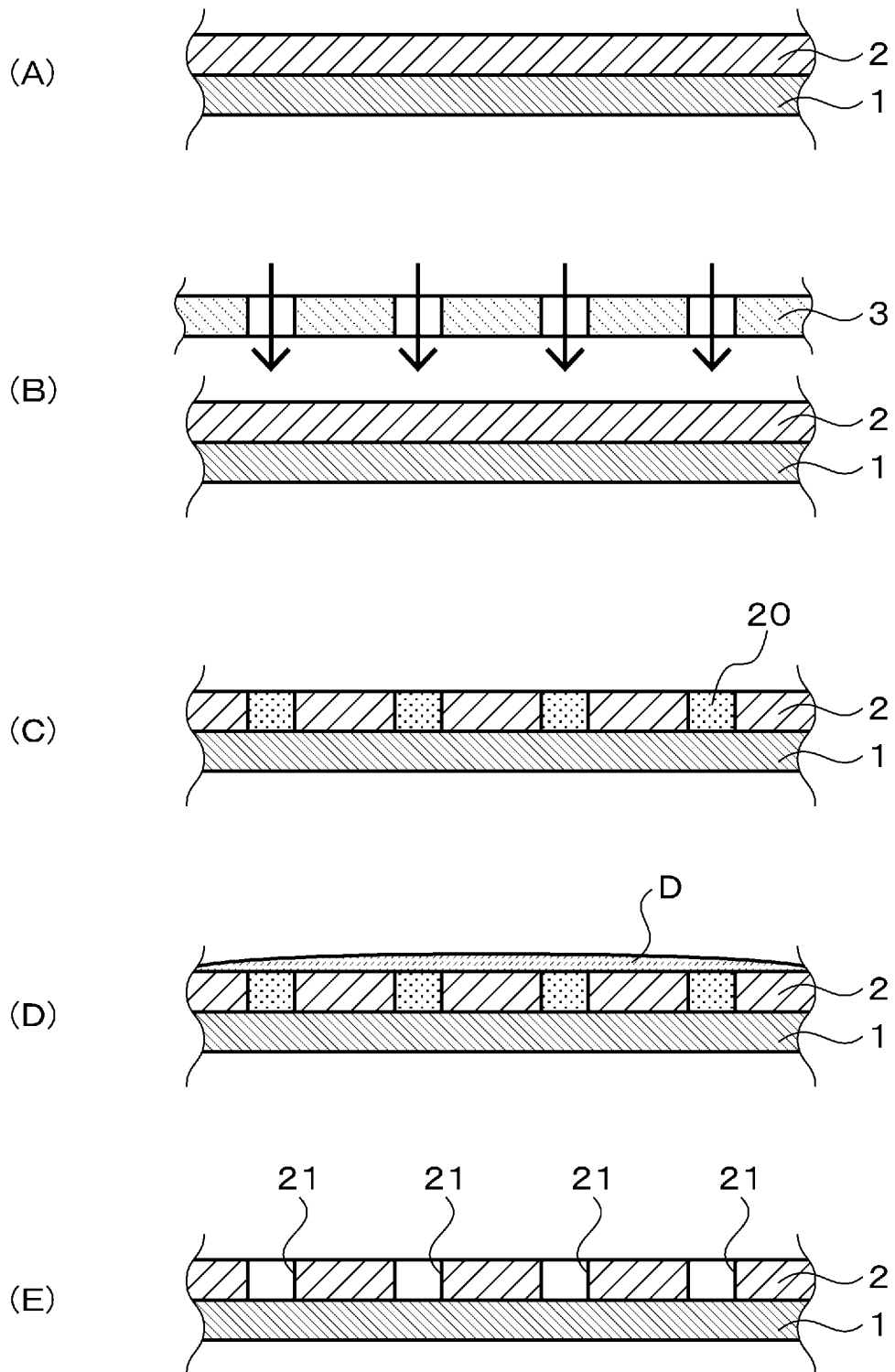
[請求項5] 請求項1乃至4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法において、

前記ポジ型感光性樹脂組成物は、ポリベンゾオキサゾール構造およびポリイミド構造の少なくとも一方を有し、かつ主鎖または側鎖に水酸基、カルボキシ基、エーテル基またはエステル基を有する樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有する樹脂、ポリイミド前駆体構造を有する樹脂、ポリアミド酸エステル構造を有する樹脂の少なくともいずれかの樹脂 (A) と、感光性ジアゾキノン化合物 (B) とを含むものであるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法。

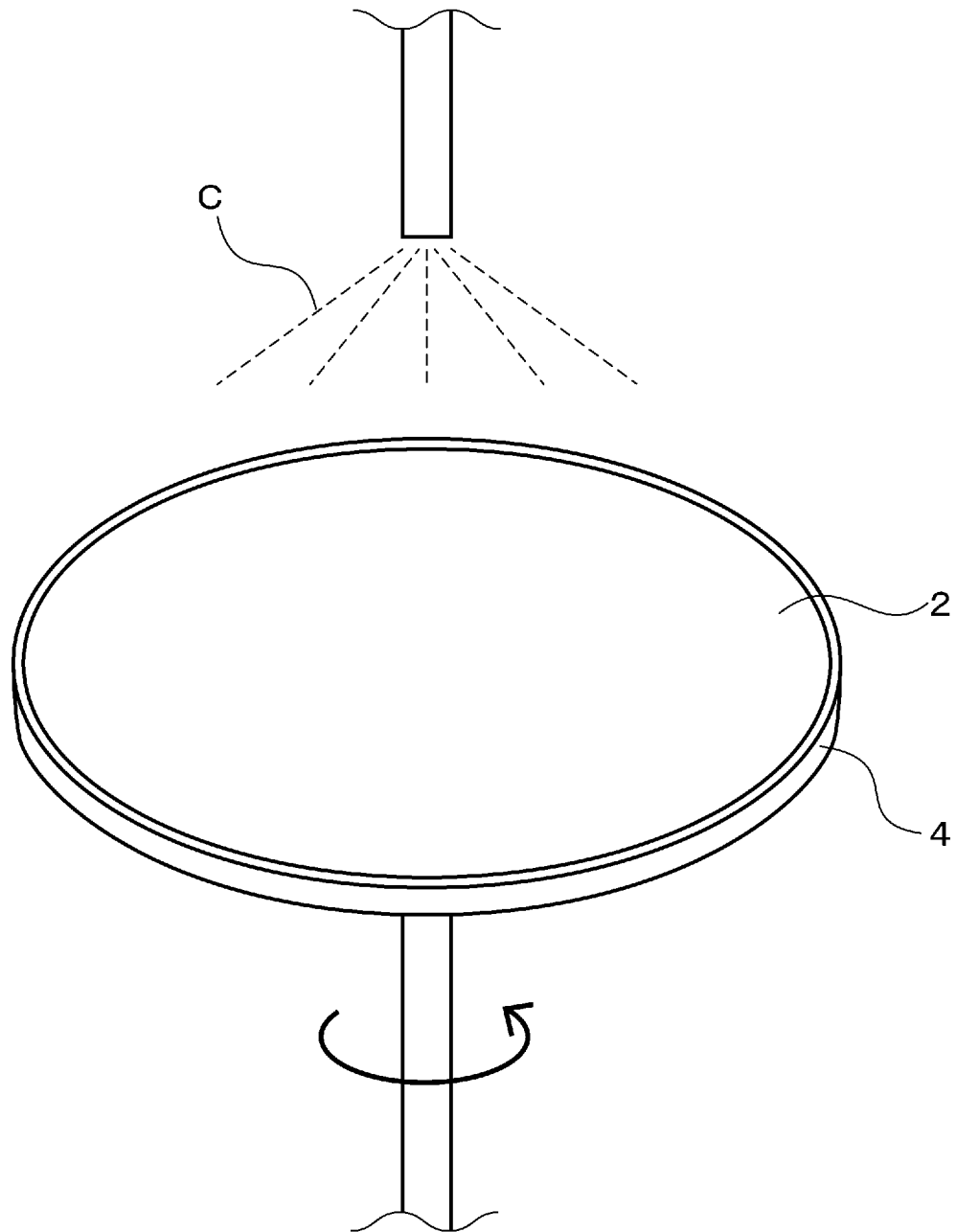
[請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法において、

前記アルカリ現像液は、25℃での粘度が0.8 mPa・s以上、3.0 mPa・s以下であるポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 003822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/3 0(2006.01)i, H01L21/02 7(2006.01)i

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)

G03F7/30, H01L21/027

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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.
Y	JP 56-027140 A (Siemens AG.), 16 March 1981 (16.03.1981), claims ; examples & US 4339521 A & US 4395482 A & EP 23662 A1 & DE 2931297 A & DE 3063322 D & AT 3476 E & AT 3476 T	1-6
Y	JP 2004-014869 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 January 2004 (05.01.2004), claim 6 ; paragraphs [0020], [0027] 6 US 2005/0223980 A1 & WO 2003/105201 A1 & TW 253098 B	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"I"

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

"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

"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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July, 2011 (22.07.11)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011/ 003822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-071027 A (Sokudo Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0036] to [0037] & US 2009/0071940 A1 & CN 101387835 A & KR 10-2009-0028414 A	1-6
Y	JP 60-124821 A (Toshiba Corp.), 03 July 1985 (03.07.1985), claims; examples; drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2002-075834 A (Sharp Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), claims (Family: none)	1-6
A	JP 10-189412 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 July 1998 (21.07.1998), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2000-223457 A (Sony Corp.), 11 August 2000 (11.08.2000), claims (Family: none)	1-6
A	JP 01-033930 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 03 February 1989 (03.02.1989), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2002-280292 A (Tokyo Electron Ltd.), 27 September 2002 (27.09.2002), claims; paragraphs [0014], [0045] to [0048] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/30 (2006.01) i, H01L21/027 (2006.01) i

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. G03F7/30, 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

日本国実用新案公報	1922-
日本国公開実用新案公報	1971-2
日本国実用新案登録公報	1996-
日本国登録実用新案公報	1994-2

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)
年

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 請求項の番号
Y	JP 56-027 140 A (シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト) 198 1.03. 16, 特許請求の範囲, 実施例 & US 433952 1 A & US 4395482 A & EP 23662 A I & DE 293 1297 A & DE 3063322 D & AT 3476 E & AT 3476 T	1 - 6
Y	JP 2004-0 14869 A (東京エレクトロン株式会社) 2004. 01.05, 請求項6], [0020], [0027] & US 2005/0223980 A1 & WO 2003/ 10520 1 A1 & TW 253098 B	1 - 6

【?】 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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「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」
It 「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
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

22.07.2011

国際調査報告の発送日

02.08.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

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)

石附 直弥

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

4006

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 請求項の番号
Y	JP 2009-071027 A (株式会社 S O K U D O) 2009. 04. 02, 【0 0 3 6】 - 【0 0 3 7】 & US 2009/0071940 AI & CN 101387835 A & KR 10-2009-0028414 A	1 - 6
Y	JP 60-124821 A (株式会社東芝) 1985. 07. 03, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2002-075834 A (シャープ株式会社) 2002. 03. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 10-189412 A (東京応化工業株式会社) 1998. 07. 21, 【特許請求の範囲】, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2000-223457 A (ソニー株式会社) 2000. 08. 11, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 01-033930 A (サンケン電気株式会社) 1989. 02. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2002-280292 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 09. 27, 【特許請求の範囲】, 【0 0 1 4】, 【0 0 4 5】 - 【0 0 4 8】 (ファミリーなし)	1 - 6