

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090833号  
(P5090833)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/023 (2006.01)

G O 3 F 7/023 5 O 1

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-235526 (P2007-235526)  
 (22) 出願日 平成19年9月11日(2007.9.11)  
 (65) 公開番号 特開2009-69284 (P2009-69284A)  
 (43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)  
 審査請求日 平成22年8月24日(2010.8.24)

(73) 特許権者 000220239  
 東京応化工業株式会社  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
 (74) 代理人 100106002  
 弁理士 正林 真之  
 (72) 発明者 増田 靖男  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
 東京応化工業株式会社内  
 (72) 発明者 石川 薫  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物、及びそれを用いた感光性膜付基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) 感光剤、及び(C) 水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを含有するポジ型ホトレジスト組成物であって、

前記(B)成分がナフトキノンジアジドエステル化物であり、

前記(C)成分が、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、及びグリセリントリアセテートから選ばれる少なくとも1種であり、該(C)成分の配合量が前記(A)成分に対して1～30質量%であるポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】

前記(B)成分が、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂である請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】

(D) 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、及び(C) 水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを含有するポジ型ホトレジスト組成物であって、

前記(C)成分が、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、及びグリセリントリアセテートから選ばれる少なくとも1種であり、該(C)成分の配合量が前記(C)

10

20

D) 成分に対して 1 ~ 30 質量%であるポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記(C)成分が、グリセリントリアセレートである請求項 1 又は 3 記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 5】

請求項 1 又は 3 記載のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した感光性膜が基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、ポジ型ホトレジスト組成物、及びそれを用いた感光性膜付基板に関する。

【背景技術】

【0002】

L S I の高集積化及び A S I C 化の進展に伴って、L S I を電子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が求められ、T C P 方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装等が注目されている。このような多ピン実装では、接続用端子である bumps と呼ばれる高さ 20  $\mu$ m 以上の突起電極が、基板上に高精度に配置される必要があり、今後、さらなる L S I の小型化に対応して bumps の高精度化が求められている。

【0003】

bumps を形成するために、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、感光剤であるキノンジアジド基含有化合物とを含有するポジ型ホトレジスト組成物が用いられている。

20

bumps は、例えば、まず支持体上に膜厚約 20  $\mu$ m のホトレジスト膜を形成し、所定のマスクパターンを介して露光、現像してレジストパターンを形成する。その後、金や銅、半田等のメッキ処理を行い、その周囲のレジストパターンを除去することにより形成することができる。

このホトレジストには、例えば、bumps であれば、メッキ処理時や、その後の水洗の際、レジスト膜にクラックが入らないこと、また、T C P であれば、柔軟なテープ基材上でも、同様にレジスト膜にクラックが入らないこと等が要求される。加えて、ホトレジストパターンの側壁の垂直性が良好であること、bumps の配置の狭ピッチ化が進む中でホトレジスト組成物は高解像性であること等も求められる。

30

【0004】

クラックの発生を防止するために、例えば、特許文献 1 には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、キノンジアジド基含有化合物と、可塑剤としてアルカリ可溶性アクリル樹脂とを含有する厚膜用のポジ型ホトレジスト組成物が記載されている。

しかし、可塑剤を配合したポジ型ホトレジスト組成物を用いた場合、解像性が低下したり、ホトレジストパターンの寸法安定性が低下する傾向がある。

【0005】

したがって、解像性の低下やメッキ処理後のホトレジストパターンの寸法変化を抑制しつつ、ホトレジストパターンにクラックが発生するのを防止するには、ホトレジスト組成物のさらなる改良が必要とされている。

40

【特許文献 1】特開 2002 - 258479 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の問題を解決し、高い解像性を有し、クラックが発生しにくく、かつ側壁の垂直性が良好なホトレジストパターンを形成することができるポジ型ホトレジスト組成物、及び前記ポジ型ホトレジスト組成物を用いた感光性膜付基板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】

【0007】

50

本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意、研究を行った結果、アルカリ可溶性ノボラック樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物の一成分として、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを用いることによって、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の第一の態様は、( A ) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、( B ) 感光剤、及び( C ) 水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを含有するポジ型ホトレジスト組成物である。

【 0 0 0 9 】

本発明の第二の態様は、( D ) 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂、及び( C ) 水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを含有するポジ型ホトレジスト組成物である。

【 0 0 1 0 】

本発明の第三の態様は、本発明の第一又は第二の態様のポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成した感光性膜が基板上に形成されていることを特徴とする感光性膜付基板である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明のポジ型ホトレジスト組成物は解像性に優れている。また本発明のポジ型ホトレジスト組成物を用いることによって、クラックが発生しにくく、かつ側壁の垂直性が良好なホトレジストパターン、特に膜厚の厚い感光性膜から上記の特性を備えたホトレジストパターンを形成することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明の第一の態様は、( A ) 成分、( B ) 成分、及び( C ) 成分を含有するポジ型ホトレジスト組成物である。

[ ( A ) 成分 ]

( A ) 成分は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂である。アルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、特に限定されないが、フェノール類 1 モルに対して、縮合剤、例えば、アルデヒド類を 0 . 5 ~ 1 . 0 モルの割合で、酸性触媒下で縮合反応させることにより得られるものが好ましい。

【 0 0 1 4 】

フェノール類としては、例えば、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール等のクレゾール類； 2 , 3 - キシレノール、 2 , 4 - キシレノール、 2 , 5 - キシレノール、 2 , 6 - キシレノール、 3 , 4 - キシレノール、 3 , 5 - キシレノール等のキシレノール類； o - エチルフェノール、m - エチルフェノール、p - エチルフェノール等のエチルフェノール類、 2 - イソプロピルフェノール、 3 - イソプロピルフェノール、 4 - イソプロピルフェノール、 o - ブチルフェノール、m - ブチルフェノール、p - ブチルフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール等のアルキルフェノール類； 2 , 3 , 5 - トリメチルフェノール、 3 , 4 , 5 - トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類；レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール等の多価フェノール類；アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、アルキルキルハイドロキノン等のアルキル多価フェノール類（前記いずれのアルキル基も炭素数 1 ~ 4 である）、 - ナフトール、 - ナフトール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノール A 等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 1 5 】

前記フェノール類の中でも、m - クレゾール及び p - クレゾールが好ましく、m - クレゾールと p - クレゾールとを併用することがより好ましい。両者の配合比率を調整することによって、ホトレジストとしての感度、耐熱性等の諸特性を調節することができる。m - クレゾールと p - クレゾールの配合比率は特に限定されないが、m - クレゾール / p - クレゾール = 3 / 7 ~ 8 / 2 (質量比) が好ましい。m - クレゾールの比率が上記下限値未満になると感度が低下する場合があります、上記上限値を超えると耐熱性が低下する場合があります。

【 0 0 1 6 】

前記縮合剤として、アルデヒド類及びケトン類が挙げられるが、アルデヒド類、中でもホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒドが好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

前記酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸等の無機酸類、蟻酸、シュウ酸、酢酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸類、酢酸亜鉛等の金属塩類等が挙げられる。これらの酸性触媒は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 1 8 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 測定によるポリスチレン換算による ( A ) 成分の質量平均分子量は、ホトレジスト組成物の現像性、解像性、及び耐メッキ液性の観点から 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましい。

【 0 0 1 9 】

20

( A ) 成分は、分別処理により、低核体の含有量が、該分別処理前の 8 0 質量 % 以下、より好ましくは 5 0 質量 % 以下に低減されている分別樹脂であることが好ましい。

ここで、低核体とは、前述のようなフェノール化合物、すなわちフェノール系モノマーと、該フェノール系モノマー 2 分子から得られるダイマー、該フェノール系モノマー 3 分子から得られるトリマー等を意味する。

このような分別樹脂を用いることにより、ホトレジストパターン断面形状の垂直性がさらに良好になり、現像後の基板上に残渣 ( スカム ) が発生しにくく、解像性が向上する。また耐熱性に優れる傾向があり好ましい。

【 0 0 2 0 】

分別処理は、公知の分別処理方法により行うことができ、例えば以下のような分別沈殿処理によって行うことができる。まず、上述したように、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応を行った後、得られた重縮合生成物 ( ノボラック樹脂 ) を極性溶媒に溶解し、この溶液に対し、水、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の貧溶媒を加える。このとき、低核体は比較的溶解度が高いため、貧溶媒に溶解したままであるので、析出物をろ取することにより、低核体の含有量が低減された分別樹脂を得ることができる。

30

【 0 0 2 1 】

前記極性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル、テトラヒドロフラン等の環状エーテル等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 2 】

( A ) 成分中の低核体の含有量は、G P C 測定の結果から確認することができる。つまり、G P C チャートからは、合成したフェノールノボラック樹脂の分子量分布を確認することができ、低核体の溶出時間に該当するピークの強度比を測定することにより、その含有量を算出することができる。なお、低核体の溶出時間は、測定手段により異なるため、カラム、溶離液、流量、温度、検出器、サンプル濃度、注入量、測定器等の特定が重要である。なお、本発明においては、下記の測定手段を用いることにより、フェノール系モノマーの溶出時間は 2 3 ~ 2 5 分付近に、ダイマーの溶出時間は 2 2 分付近に、トリマーの溶出時間は 2 1 分付近にそれぞれ帰属できる。

50

【 0 0 2 3 】

[ 本発明における G P C の測定手段 ]

(1) 試料 20 mg をテトラヒドロフラン (THF) 10 ml に溶解し、試料溶液を調製する。

(2)(1)の試料溶液10 μlを下記のGPC測定装置に注入し、28分間流してUV波長 = 280 nm付近で検出される試料の溶出時間を測定する。

(測定装置) ガードカラム (製品名「KF-G」; Shodex社製) と3本の分離カラム (6 μm 粒径のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ 8 μm (径) × 300 mm (長さ)、製品名「KF-801」; Shodex社製) を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して 40 に設定した GPC 測定装置 (製品名「GPC SYSTEM 11」; Shodex社製) を用い、テトラヒドロフラン (THF) の溶離液の送液速度は、1.0 ml/min の条件で行う。

【 0 0 2 4 】

また、分別樹脂の分散度  $[M_w / \text{数平均分子量 (} M_n \text{)}]$  は、3.0 以下が好ましく、中でも 2.2 ~ 2.8 が特に好ましい。 $M_w / M_n$  が 3.0 を超えると、スペースパターン（ホトレジストパターン）上部が広がり、解像性が低下し、ホトレジストパターン断面形状の垂直性が低下する傾向にある。この傾向は、特に露光時の光の焦点がプラス側にずれた場合（焦点がホトレジスト膜の底部側にずれた場合）に顕著にみられ、結果として焦点深度幅特性が低下する。

【 0 0 2 5 】

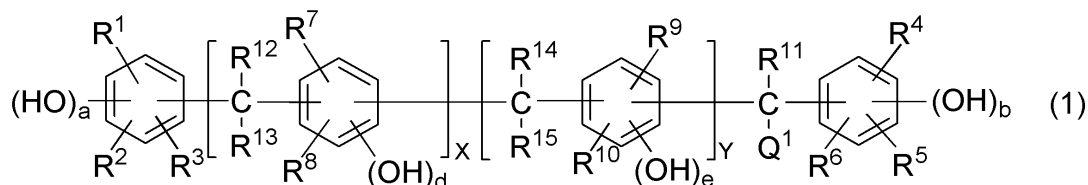
[ ( B ) 成分 ]

(B)成分は、感光剤である。(B)成分として、ナフトキノンジアジドエステル化合物を挙げることができる。ナフトキノンジアジドエステル化合物としては、一般にポジ型ホトレジスト組成物において、感光剤として用いられているものであれば、特に制限はなく、1種又は2種以上を任意に選択して用いることができる。

例えば下記化学式（１）で表されるフェノール化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物を使用することができる。

【 0 0 2 6 】

【化 1】

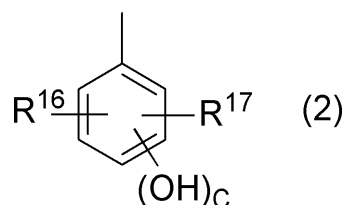


【 0 0 2 7 】

〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基、又は炭素原子数 3 ～ 6 のシクロアルキル基を表し； $R^{12} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を表し； $R^{11}$  が水素原子又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基の場合は、 $Q^1$  は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は下記化学式（2）で表される残基

【 0 0 2 8 】

【化 2】



【 0 0 2 9 】

(式中、 $R^{16}$  及び  $R^{17}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し； $c$  は 1 ~ 3 の整数を示す) であり、 $Q^1$  が  $R^{11}$  の末端と結合する場合は、 $Q^1$  は  $R^{11}$ 、及び  $Q^1$  と  $R^{11}$  との間の炭素原子とともに、炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し； $a$ 、 $b$  は 1 ~ 3 の整数を表し； $d$ 、 $e$  は 0 ~ 3 の整数を表し； $x$ 、 $y$  は 0 ~ 3 の整数であって、 $x + y = 0 \sim 3$  である。]

【0030】

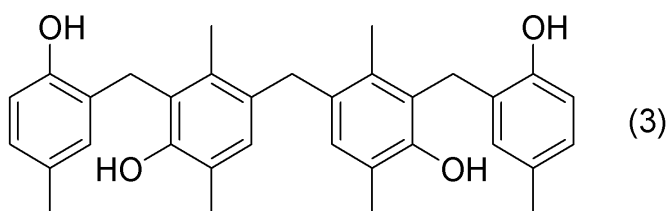
なお、 $Q^1$  と  $R^{11}$ 、及び  $Q^1$  と  $R^{11}$  との間の炭素原子とともに、炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を形成する場合には、 $Q^1$  と  $R^{11}$  は結合して、炭素原子数 2 ~ 5 のアルキレン基を形成している。

【0031】

中でも、下記化学式 (3) で表されるフェノール化合物が好ましい。

【0032】

【化3】



【0033】

また、化学式 (3) のフェノール化合物以外に、化学式 (1) に該当するフェノール化合物としては、例えば：

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 - 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, 3, 5 - トリメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 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 - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3 - 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) - 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) - 3 - 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 - 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、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 - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 2, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - メトキシ - 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) - 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) - 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) - 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, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン等のトリスフェノール型化合物；

【0034】

2, 4 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 5 - ヒドロキシフェノール、2, 6 - ビス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール等のリニア型 3 核体フェノール化合物；

1, 1 - ビス [3 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル] イソプロパン、ビス [2, 5 - ジメチル - 3 - (4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メタン、ビス [2, 5 - ジメチル - 3 - (4 - ヒドロキシベンジル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メタン、ビス [3 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル] メタ

10

20

30

40

50

ン、ビス〔 3 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - エチルフェニル 〕メタン、ビス〔 3 - ( 3 , 5 - ジエチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル 〕メタン、ビス〔 3 - ( 3 , 5 - ジエチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - エチルフェニル 〕メタン、ビス〔 2 - ヒドロキシ - 3 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 5 - メチルフェニル 〕メタン、ビス〔 2 - ヒドロキシ - 3 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 5 - メチルフェニル 〕メタン、ビス〔 4 - ヒドロキシ - 3 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 5 - メチルフェニル 〕メタン、ビス〔 2 , 5 - ジメチル - 3 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 4 - ヒドロキシフェニル 〕メタン等のリニア型 4 核体フェノール化合物 ;

10

【 0 0 3 5 】

2 , 4 - ビス〔 2 - ヒドロキシ - 3 - ( 4 - ヒドロキシベンジル ) - 5 - メチルベンジル 〕 - 6 - シクロヘキシルフェノール、2 , 4 - ビス〔 4 - ヒドロキシ - 3 - ( 4 - ヒドロキシベンジル ) - 5 - メチルベンジル 〕 - 6 - シクロヘキシルフェノール、2 , 6 - ビス〔 2 , 5 - ジメチル - 3 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 4 - ヒドロキシベンジル 〕 - 4 - メチルフェノール等のリニア型 5 核体フェノール化合物等のリニア型ポリフェノール化合物 ;

【 0 0 3 6 】

ビス ( 2 , 3 , - トリヒドロキシフェニル ) メタン、ビス ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) メタン、2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル - 4 ' - ヒドロキシフェニルメタン、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、2 - ( 2 , 4 - 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 - ( 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 - ( 3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - ( 3 ' - フルオロ - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 - ( 2 , 4 - ジ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 , 3 , 4 - トリ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 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル ) - 2 - ( 4 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジメチルフェニル ) プロパン等のビスフェノール型化合物 ;

20

【 0 0 3 7 】

1 - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) イソプロピル ] - 4 - [ 1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エチル ] ベンゼン、1 - [ 1 - ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) イソプロピル ] - 4 - [ 1 , 1 - ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) エチル ] ベンゼン、等の多核枝分かれ型化合物 ;

30

1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサンの縮合型フェノール化合物等が挙げられる。

これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 3 8 】

前記化学式 ( 1 ) で表される化合物のフェノール性水酸基は、全部又は一部がエステル化されていればよく、エステル化は、常法により行うことができる。例えば、ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドを前記化学式 ( 1 ) で表される化合物と縮合させる方法が挙げられる。

40

例えば前記化学式 ( 1 ) で表される化合物と、ナフトキノ - 1 , 2 - ジアジド - 4 ( 又は 5 ) - スルホニルクロライドとを、ジオキサン、n - メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に所定量溶解し、ここにトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ等の塩基性触媒を 1 種以上を加えて反応させ、得られた生成物を水洗、乾燥して調製することができる。

前記化学式 ( 1 ) で表される化合物のナフトキノンジアジドエステル化物におけるエステル化率は特に制限がないが、20 ~ 80 % が好ましく、より好ましくは 30 ~ 70 % である。エステル化率が 20 % 未満になると解像性が低下する場合があります、80 % を超える

50

と感度が低下する場合がある。

【 0 0 3 9 】

( B ) 成分としては、これら例示した好ましいナフトキノンジアジドエステル化物の他に、他のナフトキノンジアジドエステル化物も用いることができ、例えばポリヒドロキシベンゾフェノンや没食子酸アルキル等のフェノール化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物等も用いることができる。

これら他のナフトキノンジアジドエステル化物の使用量は ( B ) 成分中、 8 0 質量 % 以下、特に 5 0 質量 % 以下であることが、本発明の効果の向上の点から好ましい。

【 0 0 4 0 】

( B ) 成分としては、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホンニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂が、高い解像性とホトレジストパターンの良好な垂直性を得るうえで特に好ましい。

このような ( B ) 成分は、例えば、特開平 1 0 - 9 7 0 6 6 号公報に記載されている方法に従い、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、 1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって製造することができる。

【 0 0 4 1 】

ここで使用されるアルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、( A ) 成分として用いられる、前述のアルカリ可溶性ノボラック樹脂等が挙げられる。

1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロライド、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物のハロゲン化物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

上記の、アルカリ可溶性ノボラック樹脂における全フェノール性水酸基の水素原子が、1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホンニル基で置換されている割合、すなわちエステル化反応の反応率は、好ましくは 2 ~ 1 0 モル %、より好ましくは 3 ~ 7 モル %、さらに好ましくは 3 ~ 5 モル % である。反応率が 2 モル % 未満の場合、未露光部分の膜減り傾向が増加する場合があります、例えば、スペースパターンを形成する際、このスペースパターン上部が広がる場合がある。反応率が 1 0 モル % を超えると、g h i 線に対する透過率が低くなり、感度低下や、スペースパターン上部が広がり、断面形状の垂直性が低下する場合があります。

【 0 0 4 3 】

ポジ型ホトレジスト組成物中の ( B ) 成分の配合量は、感光剤の種類によって異なる。通常の感光剤の場合は、( A ) 成分に対して、5 ~ 4 0 質量 % が好ましく、1 0 ~ 2 0 質量 % がより好ましい。

感光性を有する成分が非感光性化合物に付加されたものの場合、感光性を有する成分の付加割合により ( B ) 成分の配合量が異なる。例えば、本発明の、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が 1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホンニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂の場合、この ( B ) 成分の配合量は、( A ) 成分に対して、1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 質量 % が好ましく、5 0 0 ~ 2 0 0 0 質量 % がより好ましい。

( B ) 成分の配合量が上記下限値未満の場合、未露光部分の膜減り傾向が増加する場合があります、上限値を超えると、g h i 線の透過が低くなり、感度の低下を引き起こす場合があります。。

【 0 0 4 4 】

[ ( C ) 成分 ]

( C ) 成分は、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルである。ポジ型ホトレジスト組成物に、この ( C ) 成分を用いることによって、ポジ型ホトレジスト組成物の優れた解像性が維持され、かつホトレジストパターンの側壁の良好な垂直性が保持された状態で、ホトレジストパターンに柔軟性が付与され、クラックが発生するのを防止することができる。この効果は、特に、このポジ型ホトレジスト組成物を用いて形成された厚みの厚いホトレジストパターンにおいても発揮される。した

10

20

30

40

50

がって、例えば、ポンプ等の製造、加工工程において、クラックの発生を防止するのに有効である。

【 0 0 4 5 】

多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 6 - ヘキサジオール、4 - メチル - 1, 7 - ヘプタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、等の脂肪族2価アルコール；ヒドロキノン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - プロパン等の芳香族2価アルコール；1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカングリコール類の脂環族アルコール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール、イノシトール等の3価以上のアルコール；等が挙げられる。

これらの中で、多価脂肪族アルコールが好ましく、中でも、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールがより好ましい。

多価アルコールは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 4 6 】

有機酸としては、カルボン酸、スルホン酸等が挙げられ、カルボン酸が好ましい。

カルボン酸としては、モノ - 、ジ - 、及びポリ - カルボン酸が挙げられる。これらは、例えば、長鎖又は分枝鎖の、脂肪族、芳香族又は脂環族の、飽和又は不飽和の炭化水素酸である。前記カルボン酸は、炭化水素部分の水素原子の1個又はそれ以上が、ハロゲン、ニトロ又はその他の基によって置換されていてもよい。また、これらの酸に対応する酸無水物もエステル製造に用いることができる。

【 0 0 4 7 】

カルボン酸として、脂肪族カルボン酸、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2 - エチル酪酸、吉草酸、バレリアン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和モノカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和モノカルボン酸、修酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 3, 4 - ブタントトラカルボン酸等のポリカルボン酸；芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ポリメリット酸、トルイル酸、フェニル酢酸、ジフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸等；脂環式カルボン酸、例えば、1, 3 - シクロブタンジカルボン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、2, 5 - ノルボルナンジカルボン酸等；各種のナフタレンジカルボン酸；置換基を有するカルボン酸、例えば、サリチル酸、没食子酸、酒石酸、リフルオロ酢酸、フルオロ酢酸、クロロ酢酸、- クロロプロピオン酸、メトキシ酢酸、- エトキシプロピオン酸、p - クロロ安息香酸、2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸等；これらのカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

これらの中でも、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び吉草酸がより好ましい。

【 0 0 4 8 】

スルホン酸としては、例えば、デシルスルホン酸、ドデシルスルホン酸等の脂肪族スルホン酸；ベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の脂

肪族芳香族スルホン酸；等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

多価アルコールは、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されていることが必要である。

多価アルコールのエステルとしては、前記の好ましい多価アルコールと有機酸とのエステルが好ましく、中でもグリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、及びグリセリントリアセテートが好ましく、グリセリントリアセテートが特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

ポジ型ホトレジスト組成物中の（Ｃ）成分の配合量は、（Ａ）成分に対して、１～５０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。（Ｃ）成分の配合量が上記下限値未満の場合、柔軟性が低下し、クラックが発生しやすくなる場合があり、上限値を超えると、塗布性の悪化や、現像時膜べり、レジストの密着不良等を引き起こす場合がある。

10

【 0 0 5 1 】

本発明の第二の態様は、（Ｄ）成分及び（Ｃ）成分を含有するポジ型ホトレジスト組成物である。

〔（Ｄ）成分〕

（Ｄ）成分は、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が１，２－ナフトキノンジアドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂であり、〔（Ｂ）成分〕のところで、特に好ましい感光剤、として述べた化合物である。

この（Ｄ）成分は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の両方の働きをする。

20

【 0 0 5 2 】

（Ｄ）成分と（Ｃ）成分とからなるポジ型ホトレジスト組成物の場合、（Ｃ）成分の配合量は、（Ｄ）成分に対して、１～５０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。（Ｃ）成分の配合量が上記下限値未満の場合、柔軟性が低下し、クラックが発生しやすくなる場合があり、上限値を超えると、塗布性の悪化や、現像時膜べり、レジストの密着不良等を引き起こす場合がある。

【 0 0 5 3 】

（Ｄ）成分と（Ｃ）成分とからなるポジ型ホトレジスト組成物に、必要に応じて、（Ｂ）成分の感光剤を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

30

〔その他の成分〕

本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、本発明の第一の態様及び第二の態様で用いられる（Ａ）～（Ｄ）成分の他に、さらに、必要に応じて、感度向上剤（増感剤）、基板との密着性を向上させるための密着向上剤、高沸点有機溶剤、及び当該分野で慣用されている各種添加剤が配合されていてもよい。

【 0 0 5 5 】

・感度向上剤

感度向上剤としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

感度向上剤としては、例えばビス（４－ヒドロキシ－２，３，５－トリメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、１，４－ビス〔１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕ベンゼン、２，４－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニルメチル）－６－メチルフェノール、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－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、１－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕－４－〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、１－〔１－（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕－４－〔１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、２，６－ビス〔１－（２，４－ジヒドロキシフェニル）イソプロピル〕－４－メチルフェノール、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕レゾルシン、４，６－ビス（３，

40

50

5 - ジメトキシ - 4 - ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、4, 6 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、2, 6 - ビス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルメチル) - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ビス (3 - メチル - 4, 6 - ジヒドロキシフェニルメチル) - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニルメチル) - 4 - メチルフェノール、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が好ましいものとして挙げられる。

# 【0056】

## ・密着性向上剤

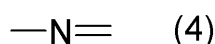
密着性向上剤としては、特開昭62-262043号公報、特開平11-223937号公報等に記載されている密着性向上剤を挙げることができ、例えば、6 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン、6 - エチル - 8 - ヒドロキシキノリン、5 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン、8 - ヒドロキシキノリン、8 - アセチルオキシキノリン、4 - ヒドロキシプテリジン、2, 4 - ジヒドロキシプテリジン、4 - ヒドロキシプテリジン - 2 - スルホン酸、2 - エチル - 4 - ヒドロキシプテリジン、2 - メチル - 4 - ヒドロキシプテリジン、1, 10 - フェナントロリン、5, 6 - ジメチル - 1, 10 - フェナントロリン、3, 8 - ジメチル - 1, 10 - フェナントロリン、3, 8 - ジヒドロキシ - 1, 10 - フェナントロリン、5 - カルボキシ - 1, 10 - フェナントロリン、5, 6 - ジヒドロキシ - 1, 10 - フェナントロリン、1, 10 - フェナントロリン - 5 - スルホン酸、4, 4' - ジメチル - 2, 2' - ビピリジル、2, 2' - ビピリジル、2, 2' - ビピリジル - 5 - カルボン酸、5, 5' - ジクロロ - 2, 2' - ビピリジル、3, 3' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ビピリジル、3, 3' - ジメルカプト - 2, 2' - ビピリジル等が挙げられる。

# 【0057】

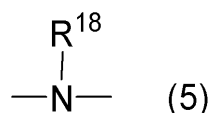
また、特に環上に、下記化学式(4)、及び(5)で表される結合から少なくとも1つと、下記化学式(6)で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

# 【0058】

## 【化4】



# 【化5】

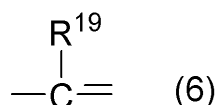


# 【0059】

(式中、 $\text{R}^{18}$  は、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す)

# 【0060】

## 【化6】



# 【0061】

(式中、 $\text{R}^{19}$  は、水酸基又は水酸基が置換した炭素原子数1～5の直鎖又は分枝状のアルキル基を表す)

# 【0062】

前記複素環化合物としては、例えば「有機化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日発行、丸善(株))のpp. 362 - 401に記載されているインドール系化

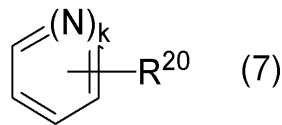
合物、インドリン系化合物、インジゴ系化合物等の窒素 1 原子の 5 員環骨格を有するもの；ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノリン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合物、フェナントロリン系化合物等の窒素 1 原子の 6 員環骨格を有するもの；ピラゾール系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物等の窒素 2 原子の 5 員環骨格を有するもの；ジアジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジアジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素 2 原子の 6 員環骨格を有するもの；トリアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素 3 原子の 5 員環骨格を有するもの；トリアジン系化合物等の窒素 3 原子の 6 員環骨格を有するもの；テトラゾール、ペンテトラゾール等の窒素 4 原子の 5 員環骨格を有するもの；1, 2, 4, 5 - テトラジン等の窒素 4 原子の 6 員環骨格を有するもの；その他プリン系化合物、プテリジン系化合物、アロキサジン系化合物、2H - ピロール等が挙げられる。

10

これらの中でも、下記化学式(7)で表される化合物は、スカムの発生を抑制し、かつ基板に対する接着性に優れたポジ型ホトレジスト組成物を提供できる点で好ましく、特に 2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピリジンは好ましい。

【0063】

【化7】



20

【0064】

(式中、k は 1 ~ 3 の整数を表し、 $R^{20}$  は水酸基又は水酸基が置換した炭素原子数 1 ~ 5 の直鎖又は分枝状のアルキル基を表す)

【0065】

密着性向上剤の添加量は、前記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分からなるホトレジスト組成物、又は(D)成分、及び(C)成分からなるホトレジスト組成物において、前記成分の合計量に対して、0.1 ~ 1.0 質量%が好ましく、特に 0.2 ~ 0.7 質量%が好ましい。密着性向上剤の添加量が 0.1 質量%未満であると、ポジ型ホトレジスト組成物の基板に対する接着性の向上効果が十分でない場合があり、1.0 質量%を超えると、解像性の低下と現像後の基板上に若干スカムを発生させる傾向がある。

30

【0066】

・高沸点有機溶剤

本発明では、所望により沸点が 200 ~ 350 程度の高沸点有機溶剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を配合することにより、ホトレジスト膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りを小さくすることができ、ポジ型ホトレジスト組成物を用いて、表面に段差のある基板上に厚膜のホトレジスト膜を形成した場合でも、垂直性に優れるホトレジストパターンを形成することができ好ましい。また、プリバーク処理、及び PEB (露光後加熱) 処理の条件(加熱時間、加熱手段等)によらずに、良好なホトレジストパターンの形成が可能となり好ましい。

40

【0067】

上記高沸点有機溶剤としては、例えば酢酸ベンジル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1, 3 - オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジ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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコ

50

ール、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2 - エチルヘキサン酸、カプリル酸、カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。これらは単独でも、また2種以上混合して用いてもよい。中でも沸点が250 ~ 350 のものが好ましく、特にサリチル酸ベンジルは好適である。

高沸点有機溶剤の配合量は、前記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分からなるホトレジスト組成物、又は(D)成分、及び(C)成分からなるホトレジスト組成物において、前記成分の合計量に対して、3 ~ 15質量%が好ましく、特に6 ~ 12質量%が好ましい。高沸点有機溶剤の配合量が3質量%未満であると、上記の現象を抑える効果に乏しく、15質量%を超えると、スペースパターン上部が広がる等により、断面形状の垂直性が低下する場合がある。

#### 【0068】

##### ・各種添加成分

本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、解像性、露光余裕度、残膜率の向上を目的として、p - トルエンスルホン酸クロライド(PTSC)、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、1, 4 - ビス[1 - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1 - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01 ~ 10質量%程度の範囲内で添加してもよい。

#### 【0069】

また本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、さらに必要に応じて、相溶性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば4 - ジメチルアミノ - 2', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - フェニル - 4 - (4 - ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4 - ジメチルアミノ - 4' - ヒドロキシアゾベンゼン、4 - ジエチルアミノ - 4' - エトキシアゾベンゼン、4, 4' - ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、ストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC - 430、FC431(商品名、住友3M(株)製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名、トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックR - 08(大日本インキ化学工業(株)製)等のフッ素系界面活性剤等を、本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

#### 【0070】

本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、前記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分、又は(D)成分、及び(C)成分と、必要に応じて添加される前記の各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

#### 【0071】

このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができる。例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類、及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類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種以上を混合して用いてもよい。特にアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸

エチル等のエステル類が好ましい。

溶剤は単独で用いてもよいが、2種以上の溶剤を組合せて用いてもよい。

【0072】

これらの溶剤の使用量は、例えばスピンコート法を用いて、例えば3  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を得るためには、ポジ型ホトレジスト組成物における固形分濃度が20質量%から65質量%の範囲とすることが好ましい。固形分濃度が20質量%未満の場合は、例えば3  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚の厚膜を得ることが困難な場合があり、65質量%を超えると組成物の流動性が低下し、取り扱いが困難になり、スピンコート法では、均一なホトレジストフィルムが得られにくくなる場合がある。

【0073】

本発明のポジ型ホトレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルター等を用いてろ過してもよい。

【0074】

本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、支持体上に、3～30  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～20  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは8～15  $\mu\text{m}$ の膜厚の厚膜ホトレジスト層を形成するのに適している。

【0075】

〔感光性膜付基板の製造方法〕

本発明の感光性膜付基板の製造方法の好適な一例を示す。

Si、Cu、Au等の基板の上に、本発明のポジ型ホトレジスト組成物、及び必要により、各種添加成分を前記のような適当な溶剤に溶かした溶液を、スピンナー等で塗布し、乾燥して、基板の上に感光層を形成させる。

【0076】

〔レジストパターンの形成方法〕

感光性膜付基板の感光性膜上に所望のマスクパターンを配置する。そして、365nm付近の波長の光を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を用い、このマスクパターンを介して露光する。次に必要に応じてPEB（露光後加熱）処理を行い、これを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬する等して露光部を溶解除去することにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【実施例】

【0077】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0078】

（合成例1）

〔アルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成〕

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾールとp-クレゾールとをモル比（m-クレゾール：p-クレゾール）60：40の割合で混合したフェノール類1000質量部に対し、37%ホルマリン水溶液465質量部、シュウ酸2質量部を仕込み、還流化で4時間反応を行った。この後、内部170 mmHgまで常圧下で脱水し、さらに70 torrの減圧下で200 mmHgまで脱水・脱モノマーを行い、質量平均分子量5900のノボラック型フェノール樹脂850質量部を得た。

【0079】

（合成例2）

〔アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全水酸基の4.5モル%が、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン基で置換された感光剤の合成〕

合成例1で得られたノボラック型フェノール樹脂50gと、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド4g（0.015モル）を温度計、攪拌機、滴下口・ト

10

20

30

40

50

のついた 1 リットルの三つ口フラスコに入れ、これにジオキサン 162 g を加えて溶解させた後、滴下口 - トからトリエチルアミン 3.0 g (0.030 モル) を加え室温で 1 時間攪拌を続けた。

その後、塩酸 1.63 g (0.045 モル) を加え、さらに室温で 30 分攪拌を続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。

当該液体を、純水 1 リットルが入った 2 リットルビ - カ - に攪拌しながら加え、沈殿物を析出させ、全フェノール性水酸基の 3.8 モル% が 1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン基で置換されたノボラック樹脂を得た。

【0080】

(合成例 3)

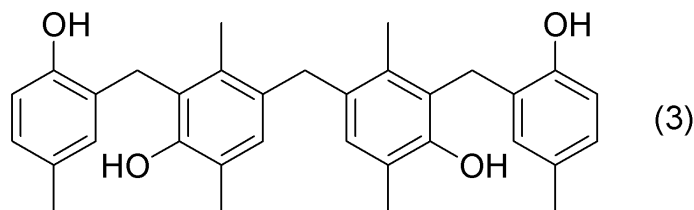
[化学式 (3) の化合物の水酸基の 2 モルが 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライドに置換された感光剤の合成]

化学式 (3) の化合物 50 g と、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライド 56.92 g (0.212 モル) を、温度計、攪拌機、滴下口 - トのついた 1 リットルの三つ口フラスコに入れ、これにジオキサン 267 g を加えて溶解させた後、滴下口 - トからトリエチルアミン 42.4 g (0.424 モル) を、温度の急上昇に注意しながら滴下した後、室温で 1 時間攪拌を続けた。

その後、塩酸 23.2 g (0.636 モル) を加え、さらに室温で 30 分攪拌を続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。

当該液体を、純水 1 リットルが入った 2 リットルビ - カ - に攪拌しながら加え、沈殿物を析出させ、目的の感光剤を得た。

【化 8】



【0081】

(合成例 4)

[アルカリ可溶性アクリル樹脂の合成]

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽のついたフラスコを窒素置換した後、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを 200 g 仕込んだ。攪拌を行いつつ、溶剤の温度を 80 °C まで上昇させ、滴下槽に重合触媒として 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g、2 - メトキシエチルアクリレート 130 g、ベンジルメタクリレート 50.0 g、アクリル酸 20.0 g を仕込み、重合触媒が溶解するまで攪拌した。その後、この溶液をフラスコ内に 3 時間、均一滴下し、引き続き 80 °C で 5 時間重合を行った後、室温まで冷却してアルカリ可溶性アクリル樹脂を得た。

【0082】

[実施例 1]

下記 (A) 成分 55 質量部、下記 (B) 成分 15 質量部、下記 (C) 成分 10 質量部、及びその他の成分として、感度向上剤 20 質量部を、上記の固形分濃度が 45 質量% になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した。これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分：合成例 1 のアルカリ可溶性ノボラック樹脂

(B) 成分：合成例 3 の感光剤

(C) 成分：グリセリントリアセテート

感度向上剤：下記化学式 (8) で示す化合物

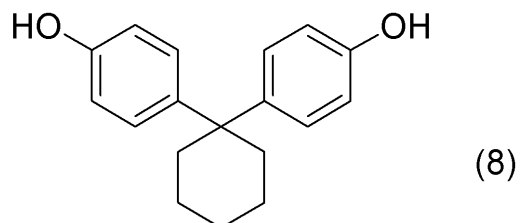
10

20

30

40

## 【化 9】



## 【 0 0 8 3 】

## [ 実施例 2 ]

10

下記 (A) 成分 5 質量部、下記 (B) 成分 6 5 質量部、下記 (C) 成分 1 0 質量部、及びその他の成分として感度向上剤 2 0 質量部を、上記の固形分濃度が 4 5 質量 % になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、実施例 1 と同様にポジ型ホトレジスト組成物溶液を調製した。

(A) 成分：合成例 1 のアルカリ可溶性ノボラック樹脂

(B) 成分：合成例 2 の感光剤

(C) 成分：グリセリントリアセテート

感度向上剤：上記化学式 (8) で示す化合物

## 【 0 0 8 4 】

## [ 実施例 3 ]

20

下記 (D) 成分 7 0 質量部、下記 (C) 成分 1 0 質量部、及びその他の成分として感度向上剤 2 0 質量部を、上記の固形分濃度が 4 5 質量 % になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、実施例 1 と同様にポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(D) 成分：合成例 2 の感光剤

(C) 成分：グリセリントリアセテート

感度向上剤：上記化学式 (8) で示す化合物

## 【 0 0 8 5 】

## [ 比較例 1 ]

30

下記 (A) 成分 6 5 質量部、下記 (B) 成分 1 5 質量部、及びその他の成分として感度向上剤 2 0 質量部を、上記の固形分濃度が 4 5 質量 % になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、実施例 1 と同様にポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分：合成例 1 のアルカリ可溶性ノボラック樹脂

(B) 成分：合成例 3 の感光剤

感度向上剤：上記化学式 (8) で示す化合物

## 【 0 0 8 6 】

## [ 比較例 2 ]

40

下記 (A) 成分 5 0 質量部、下記 (B) 成分 1 5 質量部、(C) 成分の代わりに (C' ) 成分 1 5 質量部、及びその他の成分として感度向上剤 2 0 質量部を、上記の固形分濃度が 4 5 質量 % になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、実施例 1 と同様にポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分：合成例 1 のアルカリ可溶性ノボラック樹脂

(B) 成分：合成例 3 の感光剤

(C' ) 成分：サリチル酸ベンジル

感度向上剤：上記化学式 (8) で示す化合物

## 【 0 0 8 7 】

## [ 比較例 3 ]

50

下記 (A) 成分 5 0 質量部、下記 (B) 成分 1 5 質量部、(C) 成分の代わりに (C' ) 成分 1 5 質量部、及びその他の成分として感度向上剤 2 0 質量部を、上記の固形分濃

度が45質量%になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、実施例1と同様にポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(A)成分：合成例1のアルカリ可溶性ノボラック樹脂

(B)成分：合成例3の感光剤

(C')成分：合成例4のアルカリ可溶性アクリル樹脂

感度向上剤：上記化学式(8)で示す化合物

#### 【0088】

実施例1～3及び比較例1～3で得たポジ型ホトレジスト組成物の諸物性を以下の方法により求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0089】

##### (1)断面形状の評価

ポジ型ホトレジスト組成物をスピナーを用いてCu基板の上に塗布し、これをホットプレート上で、100、240秒間乾燥して、厚さ10μmのホトレジスト膜を得た。

次いで、この膜に所定の遮光パターンが描かれたマスクを介して、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製、NA=0.50)を用い、マスク寸法5μmのラインとスペースがマスク寸法どおりに仕上がるように0.5～3秒間露光した

次いで、現像操作として、23の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を基板の上に適用し、60秒間保持した後、スピナーの回転により振り切った。

この現像操作を3回繰り返した後、30秒間水洗し、乾燥して、得られたパターン形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真にて観察し、スペースパターン上部の幅(T)に対するパターン底部の幅(B)の比率(B/T)が、0.90(B/T)1.0のものを、0.80(B/T)<0.90のものを、0.8>(B/T)及び、1.0<(B/T)のものを×として表した。

#### 【0090】

##### (2)解像性評価

EOP(マスク寸法5.0μmのL&Sマスクを使い、マスク寸法どおりに仕上がる露光量)において、パターン底部の分離する最小マスク寸法(μm)を限界解像度とした。

##### (3)柔軟性(クラック性)評価

ポジ型ホトレジスト組成物をスピナーを用いて基板の上に、膜厚が8μmから11μmまで1μm間隔で4枚塗布した。これらをホットプレート上で120で4分間加熱した後、23に調整したステンレス台の上において急冷し、ホトレジスト表面を観察した。

その結果、膜厚8μmで、表面にクラックが入るものを××、9μmでクラックが入るものを×、10μm以上でクラックが入るものを、11μmでクラックが入るものを、11μmでもクラックが入らないものをとした。

#### 【0091】

#### 【表1】

	断面形状	解像性	柔軟度
実施例1	△	3μm	◎
実施例2	○	1.5μm	◎
実施例3	○	1.5μm	◎
比較例1	△	3μm	××
比較例2	△	3μm	△
比較例3	×	5μm	◎

#### 【0092】

これらの結果から、(A)成分及び(B)成分に、(C)成分として、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを配合した本発明のポ

10

20

30

40

50

ジ型ホトレジスト組成物、及び（Ｄ）成分に、（Ｃ）成分として、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを配合した本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、断面形状及び解像性が優れるとともに、柔軟性に優れ、膜厚 11  $\mu$ m においてもクラックが発生しないことがわかる。

（Ｃ）成分として、本発明の、水酸基の一部又は全部が有機酸でエステル化されている多価アルコールのエステルを使用しないもの（比較例 1）、（Ｃ）成分の代わりにサリチル酸ベンジルを用いたもの（比較例 2）、及び（Ｃ）成分の代わりにアクリル系樹脂を用いたもの（比較例 3）からは、断面形状、解像性、及び柔軟性（耐クラック性）がともに優れたものは得られなかった。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-268522(JP,A)  
特開2006-003422(JP,A)  
特開2005-301210(JP,A)  
特開2005-091850(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18