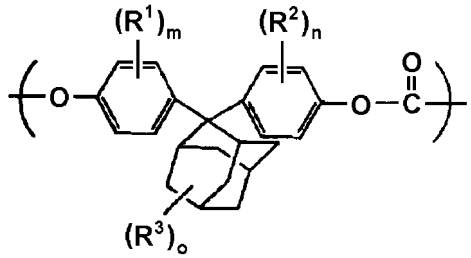
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】平成23年6月16日(2011.6.16)

【公開番号】特開2009-271155(P2009-271155A)
【公開日】平成21年11月19日(2009.11.19)
【年通号数】公開・登録公報2009-046
【出願番号】特願2008-119448(P2008-119448)
【国際特許分類】
Ｇ０３Ｆ　7/039　(2006.01)
Ｇ０３Ｆ　7/32　(2006.01)
Ｈ０１Ｌ　21/027　(2006.01)
Ｃ０８Ｇ　64/10　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０３Ｆ　7/039　５０１
Ｇ０３Ｆ　7/32
Ｈ０１Ｌ　21/30　５０２Ｒ
Ｃ０８Ｇ　64/10

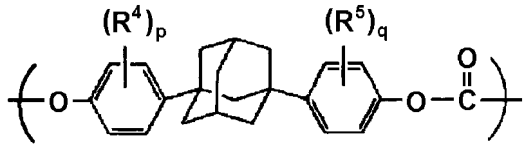
【手続補正書】
【提出日】平成23年4月25日(2011.4.25)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項１】
所望のパターンでマスクされたフォトレジスト層に紫外線を照射し、その後この層を求核性アミンを含む溶剤で洗浄することから成る現像画像形成法であって、該フォトレジスト層がポリカーボネート樹脂と光酸発生剤とから成り、該ポリカーボネート樹脂が、下記一般式（１）
【化１】



(1)

（式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～６のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、Ｒ^{3}はハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、ｍ及びｎは、それぞれ独立して、０～４の整数、ｏは０～１４の整数を表す。）で表される繰返し単位（１）又は下記一般式（２）

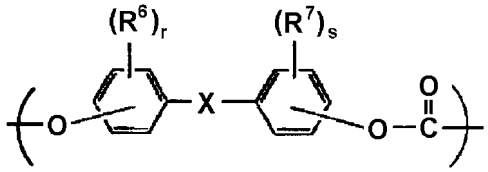
【化２】



(2)

（式中、Ｒ^{4}及びＲ^{5}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、ｐ及びｑは、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。）で表される繰返し単位（２）、及び少なくとも１種の下記一般式（３）

【化３】



(3)

（式中、Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、Ｘは単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－、－Ｃ（Ｒ^{8}Ｒ^{9}）－（但し、Ｒ^{8}及びＲ^{9}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基又は炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）、炭素数６～１２の置換若しくは無置換のシクロアルキリデン基、９，９'－フルオレニリデン基、１，８－メンタンジイル基、２，８－メンタンジイル基、置換若しくは無置換のピラジリデン基、炭素数６～１２の置換若しくは無置換のアリーレン基、又は－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－ｐｈ－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－（但し、ｐｈはフェニレン基を表す。）を表し、ｒ及びｓは、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。）で表される繰返し単位（３）からなる反応現像画像形成法。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００２】

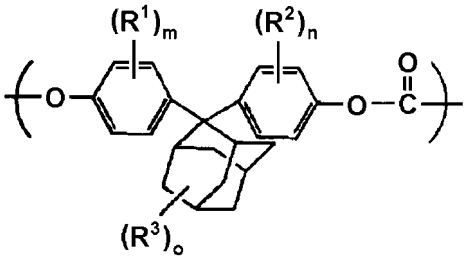
フォトレジストは通常、写真甲板加工における関連技術において、印刷板プリント電子回路及びプリント回路基板の製造、又はミクロ電子工学における半導体積層品の製造のために使用される光造形可能な有機ポリマーに用いられる。

フォトレジストには、ポジ型レジストとネガ型レジストがあり、ポジ型のフォトレジストの露光域は現像プロセスにより除去され、未露光域が基材上に層として残り、ネガ型のフォトレジストの露光域はレリーフ構造として残る。ポジ型フォトレジストは本質的に高い画像分解能を有していて、ＶＬＳＩ（超大規模集積回路）の製造に使用されている。

発明者らは、ポジ型のフォトレジスト技術として、既に「反応現像画像形成法」を開発した（特許文献１）。この方法においては、フォトレジスト層をヘテロ原子に結合したカルボニル基（Ｃ＝Ｏ）を主鎖に含む汎用樹脂と光酸発生剤とから成る混合物により形成する。次に、この層を適宜所望のパターンにマスクした後に、紫外線を照射する。これを求核性のアミンを含む現像液で洗浄すると、露光域のカルボニル基で主鎖は切断され、ポリマーは低分子化され、現像液に溶解し、ポジ型フォトレジストが形成される。

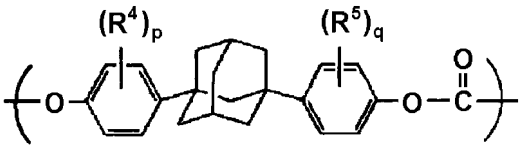
また、発明者らは、アダマンタン骨格を有する耐熱性ポリカーボネート樹脂を開発している（特許文献２，３等）。

【特許文献１】特許第3965434号
【特許文献２】特開2003-212986
【特許文献３】特開2003-212987
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００４】
本発明者らは、アダマンタン骨格を有する耐熱性ポリカーボネート樹脂（以下「ＰＣ樹脂」という。）を用いて、反応現像画像形成法（特許文献１）によって形成されるフォトレジストが優れた耐熱性を有することを見出した。更に、アダマンタン骨格を有する耐熱性ＰＣ樹脂を用いて耐熱性を向上させたために、反応性が低下するという問題が生じたが、ポリカーボネート樹脂に電子求引性のモノマー単位を導入することにより、反応性を向上させて適正な現像時間を確保することができることを見出した。
即ち、本発明は、所望のパターンでマスクされたフォトレジスト層に紫外線を照射し、その後この層を求核性アミンを含む溶剤で洗浄することから成る現像画像形成法であって、該フォトレジスト層がポリカーボネート樹脂と光酸発生剤とから成り、該ポリカーボネート樹脂が、下記一般式（１）
【化１】



(1)

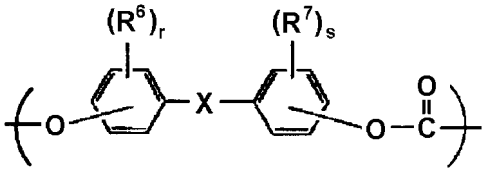
（式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～６のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、R^3はハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、ｍ及びｎは、それぞれ独立して、０～４の整数、ｏは０～１４の整数を表す。）で表される繰返し単位（１）又は下記一般式（２）
【化２】



(2)

（式中、R^4及びR^5は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、ｐ及びｑは、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。）で表される繰返し単位（２）、及び少なくとも１種の下記一般式（３）

【化３】

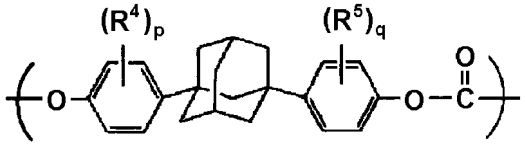


(3)

（式中、Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表し、Ｘは単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－、－Ｃ（Ｒ^{8}Ｒ^{9}）－（但し、Ｒ^{8}及びＲ^{9}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基又は炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）、炭素数６～１２の置換若しくは無置換のシクロアルキリデン基、９，９'－フルオレニリデン基、１，８－メンタンジイル基、２，８－メンタンジイル基、置換若しくは無置換のピラジリデン基、炭素数６～１２の置換若しくは無置換のアリーレン基、又は－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－ｐｈ－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－（但し、ｐｈはフェニレン基を表す。）を表し、ｒ及びｓは、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。）で表される繰返し単位（３）からなる反応現像画像形成法である。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
繰返し単位（２）は下記一般式（２）で表される。

【化２】



(2)

一般式（２）における、Ｒ^{4}及びＲ^{5}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基及び炭素数１～１２のフルオロアルキル基の群から選ばれる基を表す。

このハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。また、このアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ-プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ-ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、この炭素数１～６のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基などが挙げられる。また、炭素数６～１２のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数７～１３のアリール置換アルケニル基としては、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基などが挙げられる。更に、炭素数１～１２のフルオロアルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基などが挙げられる。更に、一般式（２）におけるｐ及びｑは、それぞれ独立して、０～４の整数であるが、好ましくは１又は２である。また、ｐ又はｑが２以上の場合、Ｒ^{4}又はＲ^{5}は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

そして、一般式（２）における、Ｒ^{4}及びＲ^{5}が、炭素数１～６のアルキル基である場

合、ＰＣ樹脂の耐熱性が優れことから特に好ましい。