



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683835 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201480058649.7

(22)申请日 2014.10.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683835 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
2013-227037 2013.10.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/078698 2014.10.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/064602 JA 2015.05.07

(73)专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 水谷一良 岩井悠 小山一郎
加持义贵

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 刘文海

(51)Int.Cl.
G03F 7/038(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/039(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)
H01L 21/3065(2006.01)

审查员 唐艳艳

权利要求书1页 说明书81页

(54)发明名称

层叠体、有机半导体制造用套组及有机半导体制造用光阻组合物

(57)摘要

本发明是提供一种可形成良好的有机半导体图案的层叠体及用以制造该层叠体的有机半导体制造用套组、以及用于有机半导体制造用套组的有机半导体制造用光阻组合物。本发明为一种层叠体,其具有有机半导体膜、有机半导体膜上的保护膜、以及保护膜上的光阻膜,光阻膜包含感光性树脂组合物,该感光性树脂组合物含有产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。

1. 一种层叠体,所述层叠体具有有机半导体膜、所述有机半导体膜上的保护膜、以及所述保护膜上的光阻膜,所述光阻膜包含感光性树脂组合物,所述感光性树脂组合物含有产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂、以及与自所述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂,

所述感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂产生的生成酸而极性变化,对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

光酸产生剂包含选自磺酸、三烷基磺酰基甲基化酸及二烷基磺酰亚胺酸中的至少1种。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

光酸产生剂包含具有肟磺酸酯基和酰亚胺磺酸酯基中的至少一种基团的化合物。

4. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

光酸产生剂包含具有铈阳离子和碘鎓阳离子中的至少一种阳离子的化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

光酸产生剂包含重氮二砷化合物和二砷化合物中的至少一种化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

保护膜包含水溶性树脂。

7. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂产生的生成酸与树脂发生交联反应,由此对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

8. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

感光性树脂组合物包含将光酸产生剂分光增感的增感色素。

层叠体、有机半导体制造用套组及有机半导体制造用光阻组合物

技术领域

[0001] 本发明是关于一种层叠体、有机半导体制造用套组及有机半导体制造用光阻组合物。具体而言,是关于一种有机半导体制造中的有机半导体膜、保护膜及光阻膜的层叠体、用以制造该层叠体的有机半导体制造用套组、以及用于有机半导体制造用套组的有机半导体制造用光阻组合物。

背景技术

[0002] 近年来广泛地使用利用有机半导体的电子装置。有机半导体与使用以往的硅等无机半导体的装置相比,有可以更简单的程序制造的优点。另外,可认为通过使分子结构变化而可轻易地使材料特性变化,材料的变异丰富,变得可实现如无机半导体所无法完成的机能或元件。有机半导体,例如,有可能应用于有机太阳能电池、有机电致发光显示器、有机光侦测器、有机场效电晶体、有机电致发光元件、气体传感器、有机整流元件、有机反相器、信息纪录元件等电子设备。

[0003] 有机半导体的图案化,至今为止是利用印刷技术进行,但利用印刷技术的图案化,于细微加工有其极限。并且,有机半导体容易受到损害。

[0004] 在此,在专利文献1中,公开一种有机半导体层的图案化方法,该方法是具有下述步骤的有机半导体层的图案化方法:形成有机半导体层的步骤;将自遮罩层保护上述有机半导体层的保护层层叠并形成于上述有机半导体层的步骤;将具有既定的图案的上述遮罩层层叠并形成于上述保护层的步骤;以及通过将上述遮罩层作为遮罩的蚀刻而将上述保护层、进一步将上述有机半导体层图案化为同一形状的步骤;其特征在於:上述保护层,与上述遮罩层为不同材质,并且通过具有亲水性的有机高分子化合物或绝缘性无机化合物而形成。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2006-41317号公报

[0008] 发明的概要

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 在此,对于专利文献1(日本特开2006-41317号公报)进行探讨时,可知该方法即使在图案化结束后遮罩层也作为保护膜而残留。

[0011] 本发明是为了解决上述课题而完成,其目的在于提供一种可形成良好的有机半导体图案的层叠体及用以制造该层叠体的有机半导体制造用套组、以及用于有机半导体制造用套组的有机半导体制造用光阻组合物。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等详细地进行探讨的结果,发现通过在有机半导体膜的一方的表面上以保护膜、包含感光性树脂组合物的光阻膜的顺序成膜,且在将光阻膜图案化后进行干式蚀

刻,可不对有机半导体造成损害而进行图案化,进而完成本发明。

[0014] 具体而言,利用下述方法<1>,优选利用<2>~<25>,可解决上述课题。

[0015] <1>一种层叠体,其具有有机半导体膜、上述有机半导体膜上的保护膜、以及上述保护膜上的光阻膜,上述光阻膜包含感光性树脂组合物,该感光性树脂组合物含有产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自上述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。

[0016] <2>根据<1>中记载的层叠体,其中,光酸产生剂(A)包含选自磺酸、三烷基磺酰基甲基化物酸及二烷基磺酰亚胺酸中的至少1种。

[0017] <3>根据<1>或<2>中记载的层叠体,其中,光酸产生剂(A)包含具有肟磺酸酯基及/或酰亚胺磺酸酯基的化合物。

[0018] <4>根据<1>或<2>中记载的层叠体,其中,光酸产生剂(A)包含具有铯阳离子及/或碘鎓阳离子的化合物。

[0019] <5>根据<1>或<2>中记载的层叠体,其中,光酸产生剂(A)包含重氮二砷化合物及/或二砷化合物。

[0020] <6>根据<1>~<5>中任一项记载的层叠体,其中,保护膜包含水溶性树脂。

[0021] <7>根据<1>~<6>中任一项记载的层叠体,其中,感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的生成酸而使极性变化,对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0022] <8>根据<1>~<7>中任一项记载的层叠体,其中,感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的生成酸而在树脂(B)引起交联反应,由此对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0023] <9>根据<1>~<8>中任一项记载的层叠体,其中,感光性树脂组合物包含将光酸产生剂(A)分光增感的增感色素。

[0024] <10>一种有机半导体制造用套组,其包含有机半导体制造用光阻组合物与含有水溶性树脂的保护膜形成用组合物,有机半导体制造用光阻组合物含有产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自上述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。

[0025] <11>根据<10>中记载的有机半导体制造用套组,其中,光酸产生剂(A)包含选自磺酸、三烷基磺酰基甲基化物酸及二烷基磺酰亚胺酸中的至少1种。

[0026] <12>根据<10>或<11>中记载的有机半导体制造用套组,其中,光酸产生剂(A)包含具有肟磺酸酯基及/或酰亚胺磺酸酯基的化合物。

[0027] <13>根据<10>或<11>中记载的有机半导体制造用套组,其中,光酸产生剂(A)包含具有铯阳离子及/或碘鎓阳离子的化合物。

[0028] <14>根据<10>或<11>中记载的有机半导体制造用套组,其中,光酸产生剂(A)包含重氮二砷化合物及/或二砷化合物。

[0029] <15>根据<10>~<14>中任一项记载的有机半导体制造用套组,其中,上述有机半导体制造用光阻组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的酸而极性变化,对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0030] <16>根据<10>~<15>中任一项记载的有机半导体制造用套组,其中,上述感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的酸与树脂(B)发生交联反应,由此对于包含

有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0031] <17>根据<10>~<16>中任一项记载的有机半导体制造用套组,其还包含将光酸产生剂(A)分光增感的增感色素。

[0032] <18>一种有机半导体制造用光阻组合物,其包含产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自上述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。

[0033] <19>根据<18>中记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,光酸产生剂(A)包含选自磺酸、三烷基磺酰基甲基化物酸及二烷基磺酰亚胺酸中的至少1种。

[0034] <20>根据<18>或<19>中记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,光酸产生剂(A)包含具有肟磺酸酯基及/或酰亚胺磺酸酯基的化合物。

[0035] <21>根据<18>或<19>中记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,光酸产生剂(A)包含具有铊阳离子及/或碘鎗阳离子的化合物。

[0036] <22>根据<18>或<19>中记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,光酸产生剂(A)包含重氮二砷化合物及/或二砷化合物。

[0037] <23>根据<18>~<22>中任一项记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,上述有机半导体制造用光阻组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的酸而极性变化,对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0038] <24>根据<18>~<23>中任一项记载的有机半导体制造用光阻组合物,其中,感光性树脂组合物凭借自光酸产生剂(A)产生的酸与树脂(B)发生交联反应,由此对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小。

[0039] <25>根据<18>~<24>中任一项记载的有机半导体制造用光阻组合物,其还包含将光酸产生剂(A)分光增感的增感色素。

[0040] 发明效果

[0041] 利用本发明,可提供一种可形成良好的有机半导体图案的层叠体及用以制造该层叠体的有机半导体制造用套组、以及用于有机半导体制造用套组的有机半导体制造用光阻组合物。

具体实施方式

[0042] 以下所记载的本发明的构成要素的说明,是基于本发明的代表性实施方式而成,但本发明并没有限定于这些实施方式。

[0043] 在本说明书的基(原子团)的记载中,没有标明取代及无取代的记载,其包含不具有取代基,同时也包含具有取代基。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(无取代烷基),也包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0044] 并且,本说明书中的“活性光线”,意指例如汞灯的明线光谱、准分子激光所代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等。并且,在本发明中,光意指活性光线或放射线。本说明书中的“曝光”,只要没有特别说明,不仅包含利用汞灯、准分子激光所代表的远紫外线、X射线、EUV光等的曝光,利用电子束、离子束等的粒子束的绘图也包含于曝光。

[0045] 在本说明书中使用“~”表示的数值范围,意指包含记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值的范围。

[0046] 并且,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这双方、或表示其中任一方,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这双方、或表示其中任一方,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基这双方、或表示其中任一方。

[0047] 在本说明书中“步骤”的用语,不仅包含独立的步骤,即使在无法与其他步骤明确地区别时,只要可达成该步骤的所期望的作用,则也包含于本用语。

[0048] 在本说明书中,固体成分浓度是相对于组合物的总重量的排除溶剂的其他成分的重量的重量百分率。并且,固体成分浓度只要没有特别说明,是指25℃的浓度。

[0049] 在本说明书中,重量平均分子量定义为利用GPC测定的聚苯乙烯换算值。在本说明书中,重量平均分子量(Mw)及数量平均分子量(Mn),例如可通过使用HLC-8220(TOSOH Co., Ltd.制造),并使用TSKgel Super AWM-H(TOSOH Co., Ltd.制造、6.0mmID×15.0cm)作为管柱而求得。溶析液只要没有特别说明,使用10mmol/L溴化锂NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶液而测定。

[0050] <层叠体>

[0051] 本发明的层叠体,其特征在于,具有有机半导体膜、上述有机半导体膜上的保护膜、以及上述保护膜上的光阻膜,上述光阻膜包含感光性树脂组合物,该感光性树脂组合物含有产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自上述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。并且,也可在有机半导体膜与保护膜之间、及/或在保护膜与光阻膜之间具有底涂层。

[0052] 本发明的感光性树脂组合物包含光酸产生剂,且通过曝光部成为对包含有机溶剂的显影液难溶而可形成遮罩图案,可形成遮罩图案之后用作干式蚀刻的遮罩。

[0053] 在有机半导体膜上,将通常的光阻膜成膜并进行图案化时,有机半导体容易溶解于光阻膜所含的有机溶剂,且对有机半导体膜造成损害。

[0054] 相对于此,本发明是在有机半导体膜上将保护膜成膜,并在其上制膜光阻膜。该情况中,光阻膜与有机半导体膜未直接接触,因此可抑制对有机半导体膜造成损害。另外,光阻膜使用感光性树脂组合物,因此可达成高保存稳定性与细微的图案形成性。

[0055] 以下详细地说明本发明。

[0056] <有机半导体膜>

[0057] 本发明所使用的有机半导体膜为包含显示半导体的特性的有机材料的膜。与包含无机材料的半导体的情况同样地,有将空穴作为载体传导的p型有机半导体与将电子作为载体传导的n型有机半导体。有机半导体中载体的流动容易性是以载体迁移率 μ 表示。虽也根据用途,但一般而言优选迁移率较高一侧,优选 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,更优选 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,进一步优选 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。迁移率可利用制作场效电晶体(FET)元件时的特性或飞行时间测量(TOF)法而求出。

[0058] 有机半导体膜,通常优选在基板进行成膜而使用。即,优选为在层叠有有机半导体膜的水溶性树脂膜的一侧的相反侧的面具有基板。作为可在本发明使用的基板,例如可将硅、石英、陶瓷、玻璃、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等聚酯薄膜、聚酰亚胺薄膜等各种材料作为基板而使用,也可根据用途选择任何基板。例如,在挠性元件的用途的情况下,可使用挠性基板。并且,基板的厚度并没有特别限定。

[0059] 作为可使用的p型半导体材料,只要是显示空穴传输性的材料,可使用有机半导体

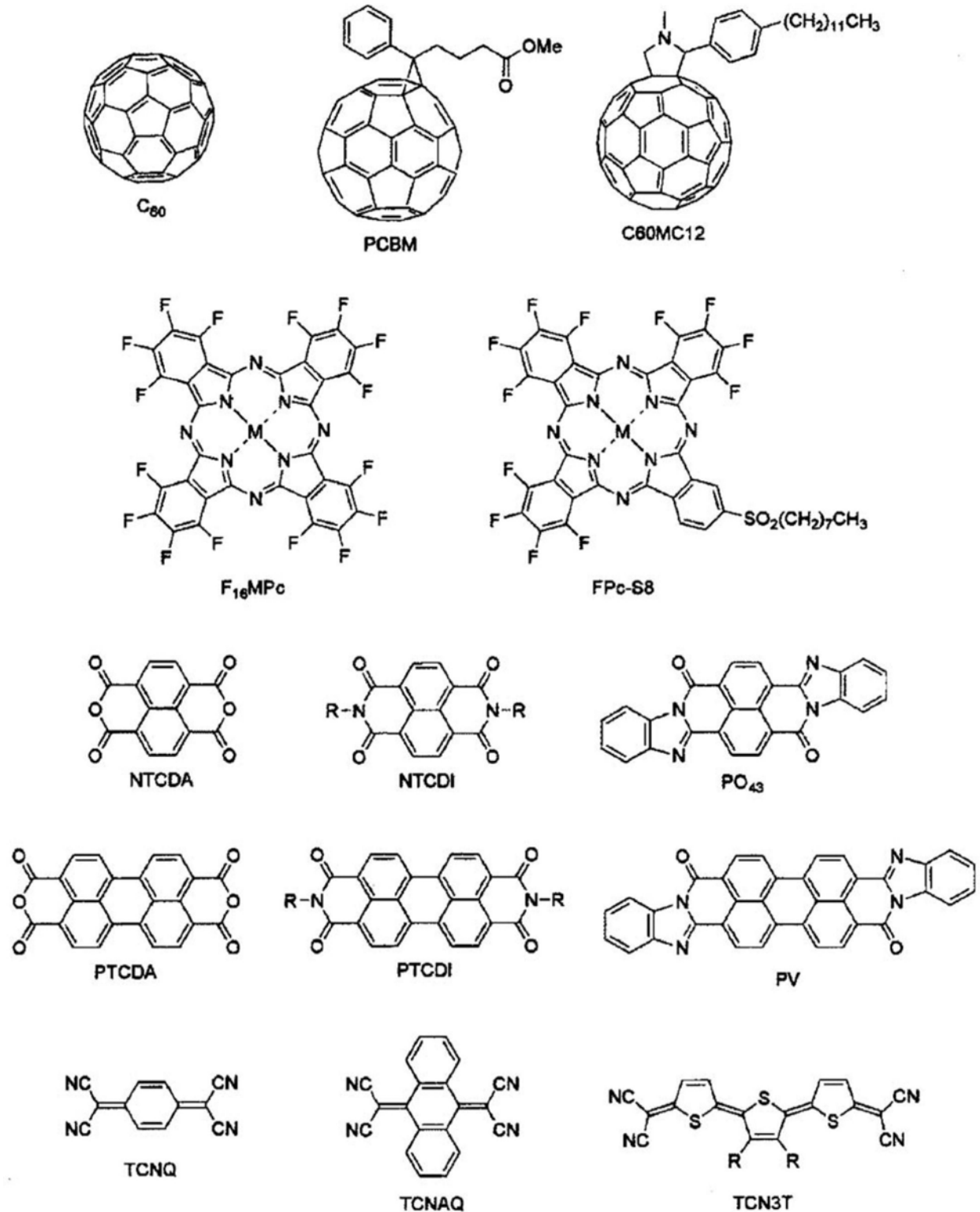
材料、无机半导体材料中的任意材料,但优选为p型 π 共轭高分子(例如,取代或无取代的聚噻吩(例如,聚(3-己基噻吩)(P3HT)等)、聚硒吩、聚吡咯、聚对苯撑、聚对乙烯撑、聚噻吩乙烯、聚苯胺等)、缩合多环化合物(例如,取代或无取代的蒽、稠四苯、稠五苯、二噻吩蒽、六苯并寇等)、三芳胺化合物(例如,m-MTDATA、2-TNATA、NPD、TPD、mCP、CBP等)、杂5元环化合物(例如,取代或无取代的寡聚噻吩、TTF等)、酞菁化合物(取代或无取代的各种中心金属的酞菁、萘酞菁、蒽酞菁、四吡嗪并紫菜嗪)、紫质化合物(取代或无取代的各种中心金属的紫质)、奈米碳管、修饰半导体聚合物的奈米碳管、石墨烯中的任一个,更优选为p型 π 共轭高分子、缩合多环化合物、三芳胺化合物、杂5元环化合物、酞菁化合物、紫质化合物中的任一个,进一步优选为p型 π 共轭高分子。

[0060] 作为半导体材料可使用的n型半导体材料,只要具有空穴传输性,可为有机半导体材料、无机半导体材料中的任一个,但优选为富勒烯化合物、缺电子酞菁化合物、萘四羰基化合物、茈四羰基化合物、TCNQ化合物、n型 π 共轭高分子、n型无机半导体,更优选为富勒烯化合物、缺电子酞菁化合物、萘四羰基化合物、茈四羰基化合物、 π 型共轭高分子,进一步优选为富勒烯化合物、 π 型共轭高分子。在本发明中,富勒烯化合物是指取代或无取代的富勒烯,作为富勒烯,可为C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₈₈、C₉₀、C₉₆、C₁₁₆、C₁₈₀、C₂₄₀、C₅₄₀等中的任一个,但优选为取代或无取代的C₆₀、C₇₀、C₈₆,尤其优选为PCBM([6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)及其类似物(将C₆₀部分取代为C₇₀、C₈₆等、将取代基的苯环取代为其他的芳香环或杂环、将甲酯取代为正丁酯、异丁酯等)。缺电子酞菁类是键结4个以上电子吸引基的各种中心金属的酞菁(F₁₆MPc、FPc-S8等)、萘酞菁、蒽酞菁、取代或无取代的四吡嗪并紫菜嗪等。作为萘四羰基化合物,可为任一个,但优选为萘四羧酸酐(NTCDA)、萘双酰亚胺化合物(NTCDI)、紫环酮(perylene)颜料(Pigment Orange 43、Pigment Red 194等)。作为茈四羰基化合物,可为任一个,但优选为茈四羧酸酐(PTCDA)、茈双酰亚胺化合物(PTCDI)、苯并咪唑缩环体(PV)。TCNQ化合物是取代或无取代的TCNQ,以及将TCNQ的苯环部分取代为其他芳香环或杂环,例如为TCNQ、TCAQ、TCN3T等。另外,也可举出石墨烯。以下表示n型有机半导体材料的特别优选的例子。

[0061] 另外,作为式中的R,也可为任一个,但优选为氢原子、取代或无取代且分支或直链的烷基(优选为碳数1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8)、取代或无取代的芳基(优选为碳数6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~14)中的任一个。

[0062] [化学式1]

[0063]



[0064] 上述材料,通常掺合于溶剂,应用于层状并进行干燥,予以制膜。作为应用方法,可参阅后述的保护膜的记载。

[0065] 作为溶剂,可举出己烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、乙苯、1-甲苯、1,2-二氯苯等烃系溶剂;例如丙酮、甲基乙酮、甲基异丁酮、环己酮等酮系溶剂;例如二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、二氯苯、氯甲苯等卤化烃系溶剂;例如乙酸乙酯、

乙酸丁酯、乙酸戊酯等酯系溶剂；例如甲醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇等醇系溶剂；例如二丁醚、四氢呋喃、二噁烷、苯甲醚等醚系溶剂；例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-咪唑烷酮、二甲亚砜等极性溶剂等。这些溶剂可仅使用1种，也可使用2种以上。

[0066] 形成有机半导体膜的组合物(有机半导体形成用组合物)的有机半导体的比例，优选为0.1~80质量%，更优选为0.1~10质量%，由此可形成任意厚度的膜。

[0067] 并且，在有机半导体形成用组合物中，也可掺合树脂粘结剂。该情况中，可使形成膜的材料与树脂粘结剂溶解或分散于上述的适当的溶剂而作为涂布液，利用各种涂布法而形成薄膜。作为树脂粘结剂，可举出聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚硅氧烷、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯、纤维素、聚乙烯、聚丙烯等绝缘性聚合物、及这些共聚合物、聚乙烯吡唑、聚硅烷等光传导性聚合物、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚对乙烯撑等导电性聚合物等。树脂粘结剂可单独使用，或者也可并用多个。若考虑到薄膜的机械强度，则优选玻璃转移温度高的树脂粘结剂，若考虑到电荷迁移率，则优选不包含极性基的结构树脂粘结剂或光传导性聚合物、导电性聚合物。

[0068] 掺合树脂粘结剂时，其掺含量在有机半导体膜中优选为使用0.1~30质量%。

[0069] 根据用途，也可涂布添加单独及各种半导体材料或添加剂的混合溶液，而作为包含多种材料种类的共混膜。例如，制作光电转换层时，可使用与另外的半导体材料的混合溶液等。

[0070] 并且，成膜时，可将基板加热或冷却，且通过使基板的温度变化而可控制膜质或在膜中的分子的堆叠。作为基板的温度，并没有特别限制，但优选为-200℃~400℃，更优选为-100℃~300℃，进一步优选为0℃~200℃。

[0071] 形成的有机半导体膜，可利用后处理调整特性。例如，可利用加热处理或对溶剂蒸气的暴露，使膜的形态或在膜中的分子的堆叠变化，由此提升特性。并且，通过暴露于氧化性或还原性的气体或溶剂、物质等，或者混合这些而引起氧化或还原反应，调整在膜中的载体密度。

[0072] 有机半导体膜的膜厚，并没有特别限制，根据使用的电子装置的种类等不同，但优选为5nm~50μm，更优选为10nm~5μm，进一步优选为20nm~500nm。

[0073] <保护膜>

[0074] 本发明的保护膜是形成于有机半导体膜的上方，优选为形成于有机半导体膜的表面。也可在有机半导体膜与保护膜之间具有底涂层等。

[0075] 保护膜，优选为在成膜于有机半导体上时不会对有机半导体造成损害，并且，在将光阻膜涂布于保护膜上时不会引起互混(层间混合)。保护膜优选为包含水溶性树脂的膜，更优选为将脂溶性树脂作为主成分的膜。主成分，是指构成保护膜的成分中最多的成分，优选是指80质量%以上为水溶性树脂。

[0076] 本发明的水溶性树脂，是指于20℃的对水的溶解度为1%以上的树脂。

[0077] 保护膜优选为难以溶解于包含有机溶剂的显影液，且对于水会溶解。因此，在保护膜使用水溶性树脂时，其 s_p 值(溶解度参数)优选为 $18(\text{MPa})^{1/2}$ 以上且小于 $25(\text{MPa})^{1/2}$ ，更优选为 $20\sim 24(\text{MPa})^{1/2}$ ，进一步优选为 $21\sim 24(\text{MPa})^{1/2}$ 。 s_p 值为通过荷伊(Hoy)法而算出的数值，荷伊法是在于POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION有记载。

[0078] 并且,保护膜形成用组合物,也可包含2种以上的树脂,但该情况中,优选为2种以上的树脂分别满足上述范围。

[0079] 本发明所使用的水溶性树脂,可举出聚乙烯吡咯烷酮、水溶性多糖类(水溶性的纤维素(甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素等)、支链淀粉或支链淀粉衍生物、淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉、壳聚糖、环糊精)、聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚乙基噁唑啉等,且优选聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、支链淀粉。其中,优选涂布面状态,更优选容易以水溶解去除的聚乙烯吡咯烷酮。

[0080] 并且,也可从这些中选择主链结构相异的2种以上而使用,也可作为共聚合物而使用。

[0081] 本发明所使用的形成保护膜的树脂的重量平均分子量,利用GPC法,作为聚苯乙烯换算值,优选为500~400,000,更优选为2,000~300,000,进一步优选为3,000~200,000。

[0082] 保护膜用树脂的分散性(分子量分布)通常为1.0~3.0,优选为适当使用1.0~2.6的范围。

[0083] 本发明中,保护膜可通过例如将保护膜形成用组合物应用于有机半导体膜的上方,并进行干燥而形成。

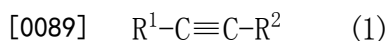
[0084] 作为应用方法,优选涂布。作为应用方法的例,可举出浇铸法、刮刀涂布法、线棒涂布法、喷洒涂布法、浸渍(dipping)涂布法、液珠涂布法、气刀涂布法、帘涂法、喷墨法、旋转涂布法、蓝牟耳(Langmuir-Blodgett)(LB)法等。在本发明中,更优选为使用浇铸法、旋转涂布法、及喷墨法。利用如上述的程序,而变得可以低成本生产表面平滑且大面积的有机半导体膜等膜。

[0085] 保护膜形成用组合物的固体成分浓度优选为0.5~30质量%,更优选为1.0~20质量%,进一步优选为2.0~14质量%。通过使固体成分浓度成为上述范围,可更均匀地进行涂布。

[0086] 在保护膜形成用组合物中优选为进一步含有用以提升涂布性的界面活性剂。

[0087] 作为界面活性剂,只要使表面张力下降,可为非离子系、阴离子系、两性氟系等。作为界面活性剂,例如,可使用聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十六醚、聚氧乙烯硬脂醚等聚氧乙烷醚类、聚氧乙烷辛基苯醚、聚氧乙烷壬基苯醚等聚氧乙烷烷基烯丙醚类、壬基酚聚氧乙烷醚等聚氧乙烷酯类、山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等山梨糖醇酐烷酯类、甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯等单甘油酯烷酯类等、包含氟或硅的寡聚物等、乙炔二醇、乙炔二醇的氧化乙烯加成物等非离子界面活性剂;十二基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐类、丁基萘磺酸钠、戊基萘磺酸钠、己基萘磺酸钠、辛基萘磺酸钠等烷基萘磺酸盐类、月桂基硫酸钠等烷基硫酸盐类、十二基磺酸钠等烷基磺酸盐类、二月桂基磺琥珀酸钠等磺琥珀酸酯盐类等的阴离子界面活性剂;月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱等烷基甜菜碱类、胺基酸类等的两性界面活性剂,但进一步优选为对有机半导体的电特性造成影响金属离子的含量少,且消泡性也优异的下述式(1)所示的具有乙炔骨架的非离子界面活性剂。

[0088] [化学式2]



[0090] 式(1)中, R^1 、 R^2 相互独立地表示可具有取代基的碳数3~15的烷基、可具有取代基

的碳数6~15的芳香族烃基、或可具有取代基的碳数4~15的芳香族杂环基(作为取代基,可举出碳数1~20的烷基、碳数6~15的芳香族烃基、碳数7~17的芳烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数2~20的烷氧基-羰基、碳数2~15的酰基。)

[0091] 作为上述界面活性剂的例,可例示Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.制造Surfynol系列。

[0092] 保护膜形成用组合物包含界面活性剂时,界面活性剂的添加量,在作为保护膜时,优选为0.05~8质量%,更优选为0.07~5质量%,进一步优选为以0.1~3质量%的比例包含较为理想。

[0093] 这些界面活性剂可仅使用1种,也可使用2种以上。

[0094] 保护膜优选为膜厚20nm~5 μ m,更优选为膜厚100nm~1 μ m。通过将保护膜形成用组合物中固体成分浓度设定为适当的范围且保持适当的粘度,提升涂布性、成膜性,而可成为如上述的膜厚。

[0095] 在保护膜中也可掺合染料。通过掺合染料,可配合曝光光源的波长而调整吸收波长,因此,可有效地防止有机半导体材料的曝光导致的损害。

[0096] 作为染料,可举出偶氮染料、硝基染料、亚硝基染料、二苯乙烯偶氮染料、酮亚胺染料、三苯基甲烷染料、吨染料、吡啶染料、喹啉染料、次甲基、聚次甲基染料、噻唑染料、吡达胺、蓝靛酚染料、吡嗪染料、噁嗪染料、噻嗪染料、硫化染料、胺基酮染料、羟基酮染料、葱醌染料、靛染料、酞菁染料等。

[0097] 染料进行掺合时,可定为保护膜的0.1~10质量%。

[0098] 染料可使用1种,也可并用多种。

[0099] <感光性树脂组合物>

[0100] 本发明所使用的感光性树脂组合物,是发挥作为有机半导体制造用光阻组合物的作用者,且使用于在保护膜的上方形成光阻膜。

[0101] 本发明所使用的感光性树脂组合物,其特征为包含产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂(A)、以及与自上述光酸产生剂产生的酸反应而对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的树脂(B)。

[0102] 本发明所使用的感光性树脂组合物的优选的第一实施方式为凭借自光酸产生剂产生的有机酸而使极性变化,对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小的组合物,且优选为对于sp值小于19(MPa)^{1/2}的有机溶剂,其溶解速度会下降的组合物,更优选为对于18.5(MPa)^{1/2}以下的有机溶剂变成难溶的组合物,进一步优选为对于18.0(MPa)^{1/2}以下的有机溶剂,其溶解速度会下降的组合物。

[0103] 并且,本发明所使用的感光性树脂组合物的优选的第二实施方式为凭借自光酸产生剂(A)产生的生成酸而在树脂(B)引起交联反应,由此对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小的组合物的方式。

[0104] 本发明中,更优选为满足上述第一及第二实施方式这双方的方式。

[0105] 由于可形成更细微的沟槽·孔状图案,从而可得到特高效果的观点,本发明所使用的感光性树脂组合物优选为负型的光阻组合物。

[0106] 本发明所使用的感光性树脂组合物至少包含可通过含有有机溶剂的显影液显影的树脂(B)及光酸产生剂(A)。本发明的感光性树脂组合物,可抑制显影时的残渣的产生,并

且形成具有平滑性优异的表面的光阻膜。另外,通过采用包含具有交联性基的重复单元者作为树脂(B),可更有效地发挥本发明的效果。

[0107] 在此,在本发明中“残渣”意指在使用感光性树脂组合物形成图案状的光阻膜时,存在于上述图案状的光阻膜端部的边缘的残膜。

[0108] <光酸产生剂(A)>

[0109] 本发明所使用的光酸产生剂为产生生成酸的pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂。若为较pKa-1更大的酸,则树脂(B)的反应性变得不足,无法充分减少对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度。并且,光酸产生剂(A)产生无机酸时,无机酸会扩散至保护膜中,图案变成底切形状,成为剥离的原因。另外,可能在保护膜与树脂(B)之间产生反应而成为残渣的原因。本发明中,pKa的下限并没有特别规定,但例如为-10以上,优选为-5以上。

[0110] 作为自光酸产生剂(A)产生的pKa为-1以下的有机酸,优选为选自磺酸、三烷基磺酰基甲基化物酸及二烷基磺酰亚胺酸中的至少1种。

[0111] 本发明所使用的光酸产生剂(A),优选为相当于包含下述的群组中的任一个:

[0112] (i) 具有肟磺酸酯基的化合物(以下也称为肟磺酸酯化合物)及具有酰亚胺磺酸酯基的化合物(以下也称为酰亚胺磺酸酯基)

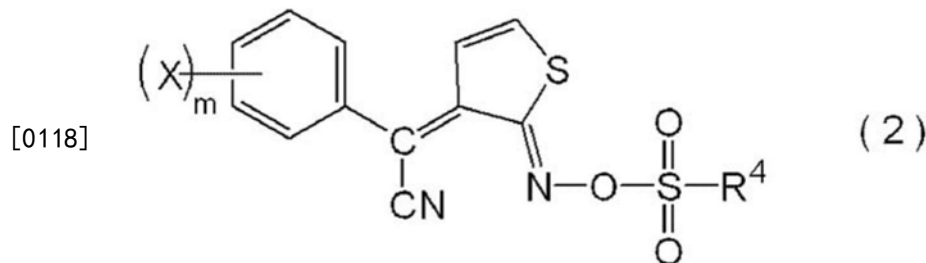
[0113] (ii) 具有铈阳离子的化合物(以下也称为铈盐)及具有碘鎓阳离子的化合物(以下也称为碘盐)

[0114] (iii) 重氮二砷化合物及二砷化合物(更优选为重氮二砷化合物)

[0115] (i) 具有肟磺酸酯基的化合物、具有酰亚胺磺酸酯基的化合物

[0116] 肟磺酸酯化合物,只要具有肟磺酸酯基则没有特别限制,但优选为下述式(2)、后述的式(OS-103)、式(OS-104)、或式(OS-105)所示的肟磺酸酯化合物。

[0117] [化学式3]



[0119] 式(2)的X是分别独立地表示烷基、烷氧基、或卤素原子。

[0120] 上述X的烷基及烷氧基,也可具有取代基。作为上述X的烷基,优选碳数1~4的直链状或分支状烷基。作为上述X的烷氧基,优选碳数1~4的直链状或分支状烷氧基。作为上述X的卤素原子,优选氯原子或氟原子。

[0121] 式(2)的m表示0~3的整数,优选0或1。m为2或3时,多个X可为相同,也可为不同。

[0122] 式(2)的R⁴表示烷基或芳基,且优选为碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~5的卤化烷基、碳数1~5的卤化烷氧基、可被W取代的苯基、可被W取代的萘基或可被W取代的蒽基。W表示卤素原子、氰基、硝基、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~5的卤化烷基或碳数1~5的卤化烷氧基。

[0123] 作为上述R⁴的碳数1~10的烷基的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正

癸基等。

[0124] 作为上述 R^4 的碳数1~10的烷氧基的具体例,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正辛氧基、正癸氧基等。

[0125] 作为上述 R^4 的碳数1~5的卤化烷基的具体例,可举出三氟甲基、五氟乙基、全氟正丙基、全氟正丁基、全氟正戊基等。

[0126] 作为上述 R^4 的碳数1~5的卤化烷氧基的具体例,可举出三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟正丙氧基、全氟正丁氧基、全氟正戊氧基等。

[0127] 作为上述 R^4 的可被W取代的苯基的具体例,可举出o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、o-乙苯基、m-乙苯基、p-乙苯基、p-(正丙基)苯基、p-(异丙基)苯基、p-(正丁基)苯基、p-(异丁基)苯基、p-(仲丁基)苯基、p-(叔丁基)苯基、p-(正戊基)苯基、p-(异戊基)苯基、p-(第三戊基)苯基、o-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、o-乙氧基苯基、m-乙氧基苯基、p-乙氧基苯基、p-(正丙氧基)苯基、p-(异丙氧基)苯基、p-(正丁氧基)苯基、p-(异丁氧基)苯基、p-(仲丁氧基)苯基、p-(第三丁氧基)苯基、p-(正戊氧基)苯基、p-(异戊氧基)苯基、p-(第三戊氧基)苯基、p-氯苯基、p-溴苯基、p-氟苯基、2,4-二氯苯基、2,4-二溴苯基、2,4-二氟苯基、2,4,6-二氯苯基、2,4,6-三溴苯基、2,4,6-三氟苯基、五氯苯基、五溴苯基、五氟苯基、p-联苯基等。

[0128] 作为上述 R^4 的可被W取代的萘基的具体例,可举出2-甲基-1-萘基、3-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、5-甲基-1-萘基、6-甲基-1-萘基、7-甲基-1-萘基、8-甲基-1-萘基、1-甲基-2-萘基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-2-萘基、5-甲基-2-萘基、6-甲基-2-萘基、7-甲基-2-萘基、8-甲基-2-萘基等。

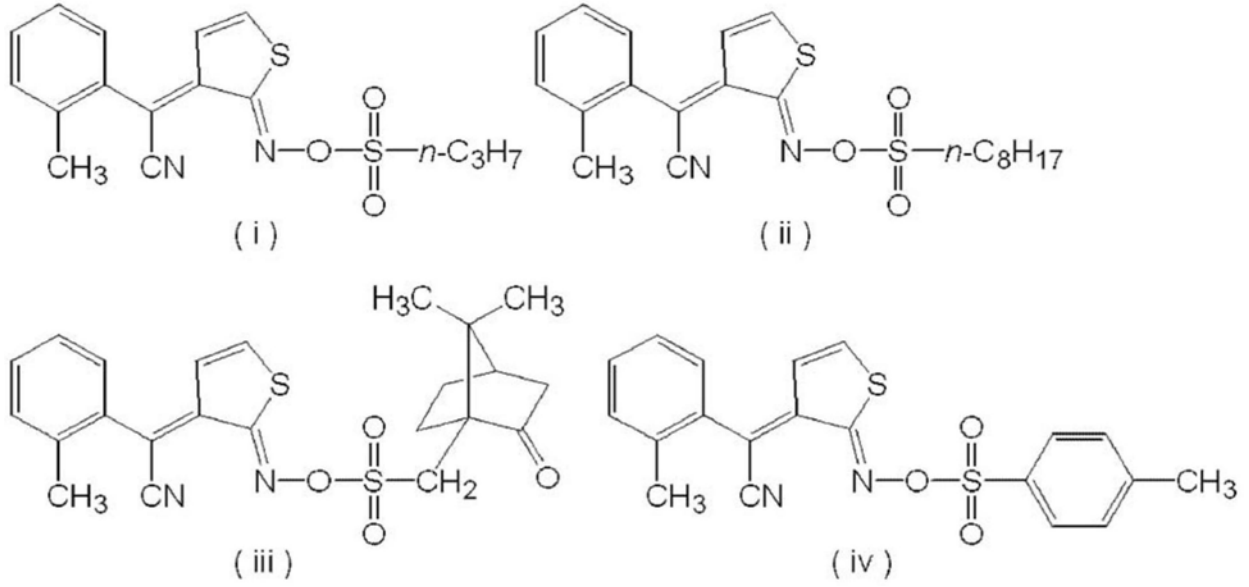
[0129] 作为上述 R^4 的可被W取代的蒎基的具体例,可举出2-甲基-1-蒎基、3-甲基-1-蒎基、4-甲基-1-蒎基、5-甲基-1-蒎基、6-甲基-1-蒎基、7-甲基-1-蒎基、8-甲基-1-蒎基、9-甲基-1-蒎基、10-甲基-1-蒎基、1-甲基-2-蒎基、3-甲基-2-蒎基、4-甲基-2-蒎基、5-甲基-2-蒎基、6-甲基-2-蒎基、7-甲基-2-蒎基、8-甲基-2-蒎基、9-甲基-2-蒎基、10-甲基-2-蒎基等。

[0130] 式(2)中,进一步优选为m为1,X为甲基,X的取代位置为邻位, R^4 为碳数1~10的直链状烷基、7,7-二甲基-2-侧氧降冰片基甲基、或p-甲苯甲酰基的化合物。

[0131] 作为式(2)所示的脲磺酸酯化合物的具体例,可举出下述化合物(i)、化合物(ii)、化合物(iii)、化合物(iv)等,这些化合物可单独使用1种,也可并用2种以上。化合物(i)~(iv)可作为市售品而取得。并且,以下可举出其他的式(2)所示的脲磺酸酯化合物的具体例。

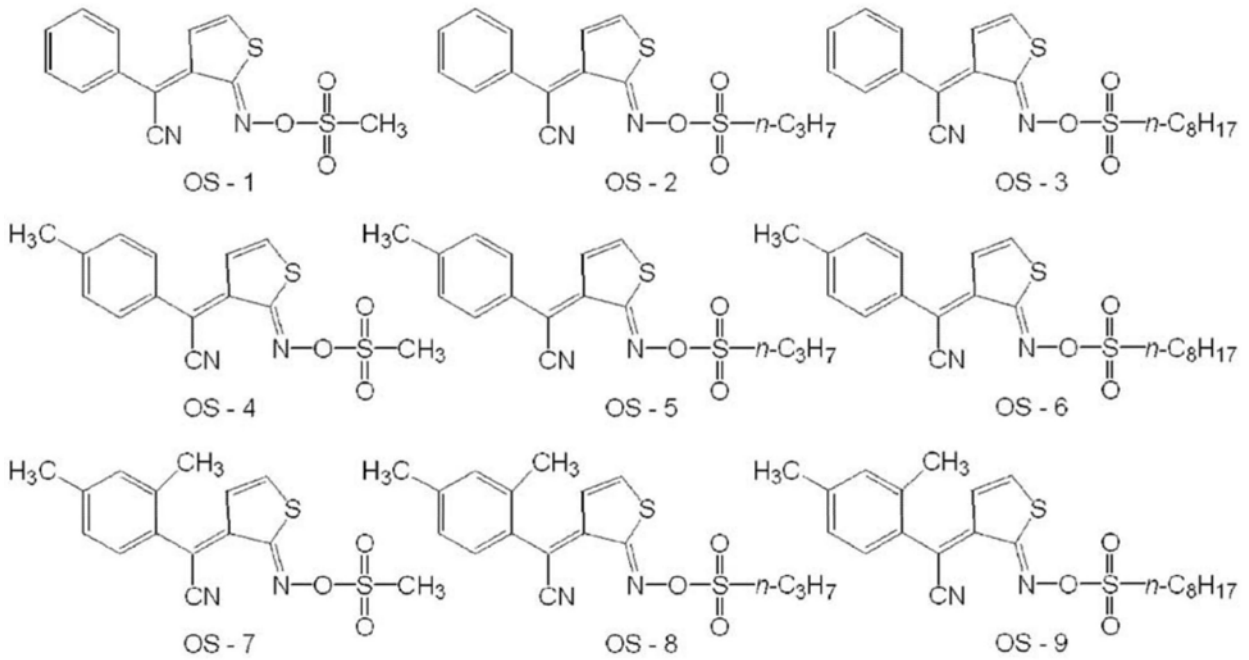
[0132] [化学式4]

[0133]



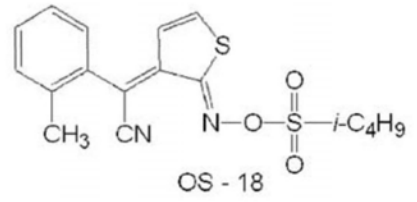
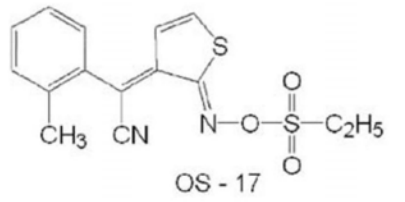
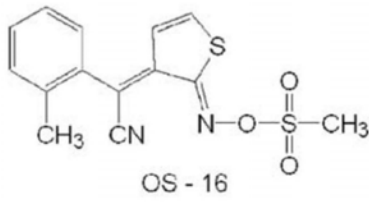
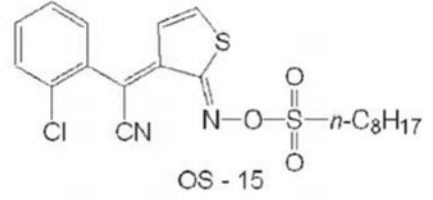
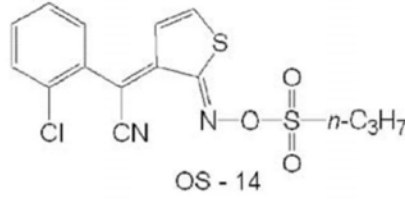
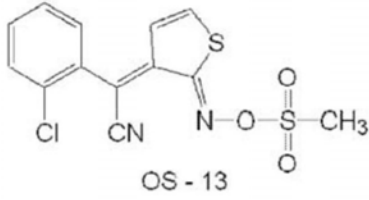
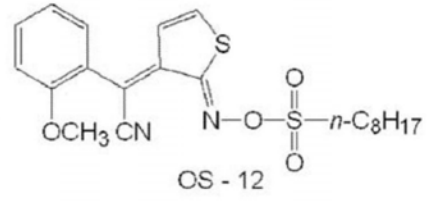
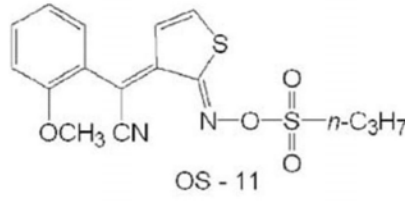
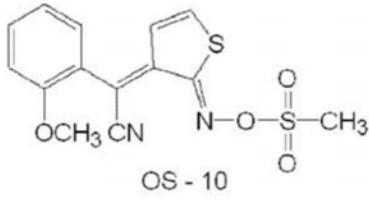
[0134] [化学式5]

[0135]



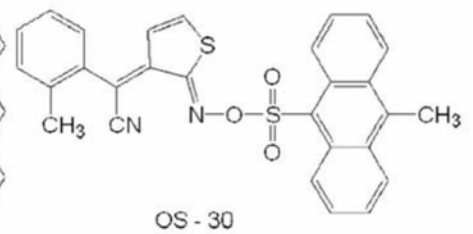
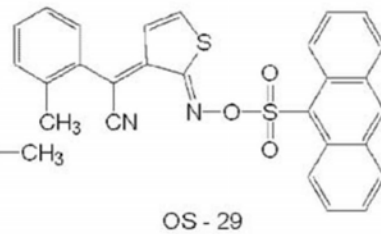
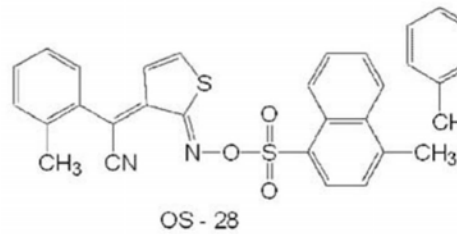
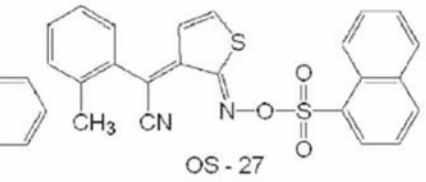
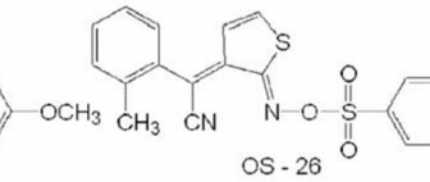
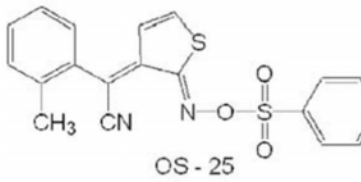
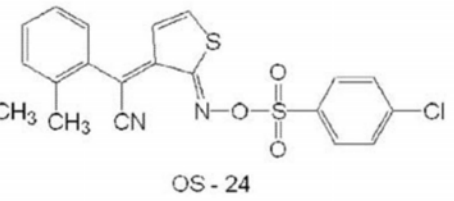
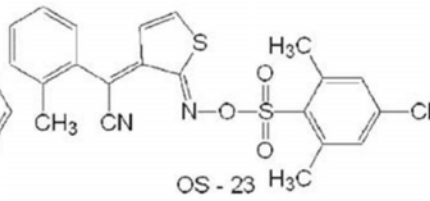
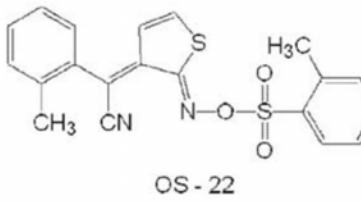
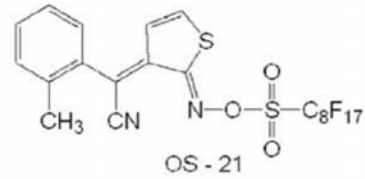
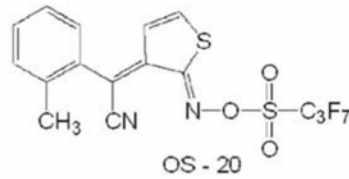
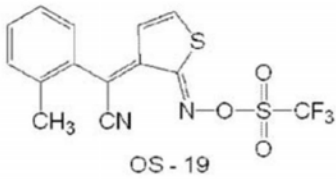
[0136] [化学式6]

[0137]



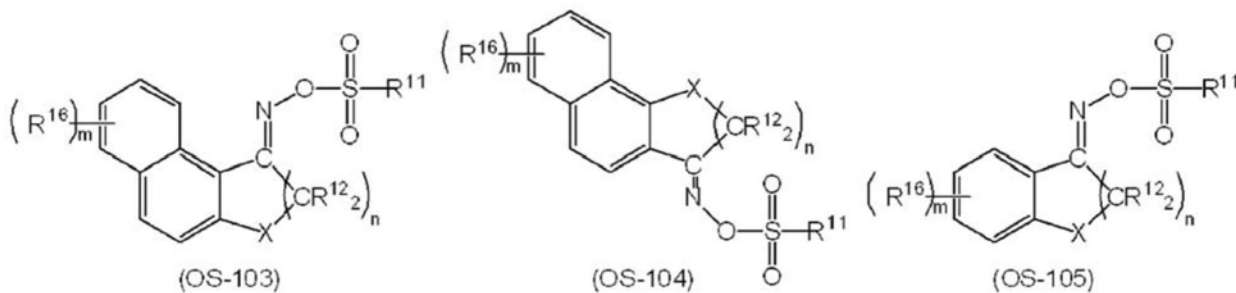
[0138] [化学式7]

[0139]



[0140] [化学式8]

[0141]



[0142] (式(OS-103)~(OS-105)中, R^{11} 表示烷基、芳基或杂芳基,存在有多个的 R^{12} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或卤素原子,存在有多个的 R^{16} 分别独立地表示卤素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、胺基磺酰基或烷氧基磺酰基, X 表示O或S, n 表示1或2, m 表示0~6的整数。)

[0143] 上述式(OS-103)~(OS-105)中, R^{11} 所示的烷基、芳基或杂芳基,也可具有取代基。

[0144] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{11} 所示的烷基,优选为可具有取代基的总碳数1~30的烷基。

[0145] 作为 R^{11} 所示的烷基可具有的取代基,可举出卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基羰基。

[0146] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{11} 所示的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二基、三氟甲基、全氟丙基、全氟己基、苯甲基等。

[0147] 并且,上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{11} 所示的芳基,优选为可具有取代基的总碳数6~30的芳基。

[0148] 作为 R^{11} 所示的芳基可具有的取代基,可举出卤素原子、烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基羰基、磺酸基、胺基磺酰基、烷氧基磺酰基。

[0149] 作为 R^{11} 所示的芳基,优选为苯基、p-甲苯基、三甲苯基、p-氯苯基、五氯苯基、五氟苯基、o-甲氧基苯基、p-苯氧基苯基。

[0150] 并且,上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{11} 所示的杂芳基,优选为可具有取代基的总碳数4~30的杂芳基。

[0151] 作为 R^{11} 所示的杂芳基可具有的取代基,可举出卤素原子、烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基羰基、磺酸基、胺基磺酰基、烷氧基磺酰基。

[0152] 上述式(OS-103)~(OS-105)中, R^{11} 所示的杂芳基,只要具有至少1个芳香杂环即可,例如,芳香杂环与苯环也可进行缩环。

[0153] 作为 R^{11} 所示的杂芳基,可举出从可具有取代基的选自包含噻吩环、吡咯环、噻唑环、咪唑环、呋喃环、苯并噻吩环、苯并噻唑环、及苯并咪唑环的群组中的环去除1个氢原子的基。

[0154] 上述式(OS-103)~(OS-105)中, R^{12} 优选为氢原子、烷基或芳基,更优选为氢原子或烷基。

[0155] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,在化合物中存在有2个以上的 R^{12} 中,优选为1个或2个为烷基、芳基或卤素原子,更优选为1个为烷基、芳基或卤素原子,进一步优选为1个为烷基,且剩余的为氢原子。

[0156] 上述式(OS-103)~(OS-105)中, R^{12} 所示的烷基或芳基,也可具有取代基。

[0157] 作为 R^{12} 所示的烷基或芳基可具有的取代基,可例示与上述 R^1 的烷基或芳基可具有的取代基同样的基。

[0158] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{12} 所示的烷基,优选为可具有取代基的总碳数1~12的烷基,更优选为可具有取代基的总碳数1~6的烷基。

[0159] 作为 R^{12} 所示的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正己基、烯丙基、氯甲基、溴甲基、甲氧甲基、苯甲基,更优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正己基,进一步优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基,尤其优选为甲基。

[0160] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{12} 所示的芳基,优选为可具有取代基的总碳数6~30的芳基。

[0161] 作为 R^{12} 所示的芳基,优选为苯基、p-甲苯基、o-氯苯基、p-氯苯基、o-甲氧基苯基、p-苯氧基苯基。

[0162] 作为 R^{12} 所示的卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。这些中,优选氯原子、溴原子。

[0163] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,X表示O或S,优选O。在上述式(OS-103)~(OS-105)中,包含X作为环员(ring member)的环为5元环或6元环。

[0164] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,n表示1或2,X为O时,n优选为1,而且,X为S时,n优选为2。

[0165] 上述式(OS-103)~(OS-105)中, R^{16} 所示的烷基及烷氧基,也可具有取代基。

[0166] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{16} 所示的烷基,优选为可具有取代基的总碳数1~30的烷基。

[0167] 作为 R^{16} 所示的烷基可具有的取代基,可举出卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基羰基。

[0168] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{16} 所示的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二基、三氟甲基、全氟丙基、全氟己基、苯甲基。

[0169] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{16} 所示的烷氧基,优选为可具有取代基的总碳数1~30的烷氧基。

[0170] 作为 R^{16} 所示的烷氧基可具有的取代基,可举出卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基羰基。

[0171] 上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为 R^{16} 所示的烷氧基,优选为甲氧基、乙氧基、丁氧基、己氧基、苯氧基乙氧基、三氯甲氧基、或乙氧基乙氧基。

[0172] 作为 R^{16} 的胺基磺酰基,可举出甲胺基磺酰基、二甲胺基磺酰基、苯胺基磺酰基、甲苯胺基磺酰基、胺基磺酰基。

[0173] 作为 R^{16} 所示的烷氧基磺酰基,可举出甲氧基磺酰基、乙氧基磺酰基、丙氧基磺酰基、丁氧基磺酰基。

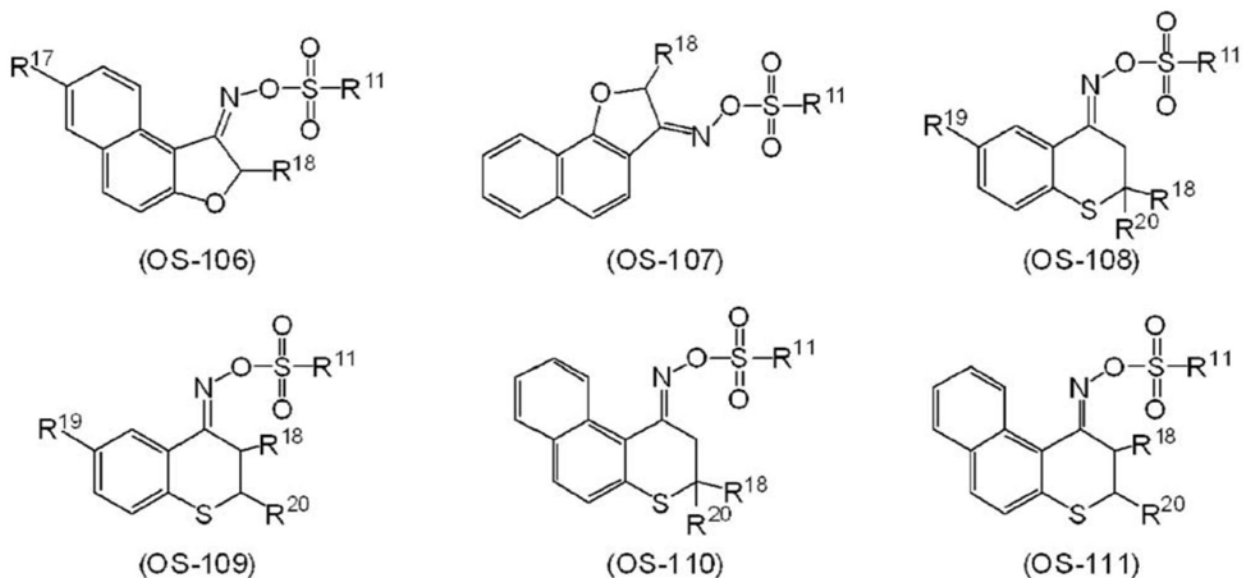
[0174] 并且,上述式(OS-103)~(OS-105)中,m表示0~6的整数,优选0~2的整数,更优选0或1,进一步优选0。

[0175] 并且,上述式(OS-103)所示的化合物,进一步优选为下述式(OS-106)、(OS-110)或

(OS-111) 所示的化合物; 上述式 (OS-104) 所示的化合物, 进一步优选为下述式 (OS-107) 所示的化合物; 上述式 (OS-105) 所示的化合物, 进一步优选为下述式 (OS-108) 或 (OS-109) 所示的化合物。

[0176] [化学式9]

[0177]



[0178] (式 (OS-106) ~ (OS-111) 中, R^{11} 表示烷基、芳基或杂芳基, R^{17} 表示氢原子或溴原子, R^{18} 表示氢原子、碳数 1~8 的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧甲基、苯基或氯苯基, R^{19} 表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基, R^{20} 表示氢原子或甲基。)

[0179] 上述式 (OS-106) ~ (OS-111) 的 R^{11} 与上述式 (OS-103) ~ (OS-105) 的 R^{11} 为同义, 优选的方式也为相同。

[0180] 上述式 (OS-106) 的 R^{17} 表示氢原子或溴原子, 优选氢原子。

[0181] 上述式 (OS-106) ~ (OS-111) 的 R^{18} 表示氢原子、碳数 1~8 的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧甲基、苯基或氯苯基, 且优选为碳数 1~8 的烷基、卤素原子或苯基, 更优选为碳数 1~8 的烷基, 进一步优选为碳数 1~6 的烷基, 尤其优选为甲基。

[0182] 上述式 (OS-108) 及 (OS-109) 的 R^{19} 表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基, 且优选氢原子。

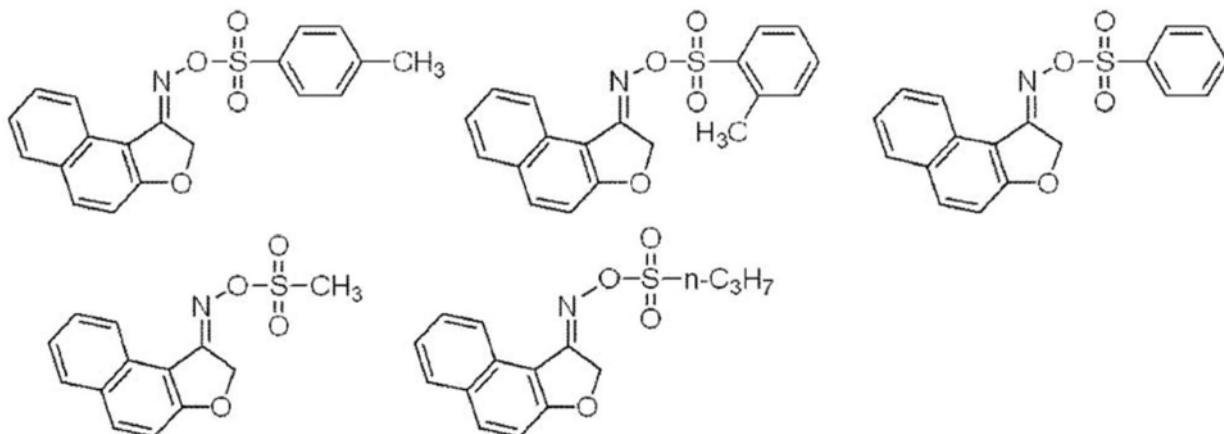
[0183] 上述式 (OS-108) ~ (OS-111) 的 R^{20} 表示氢原子或甲基, 且优选氢原子。

[0184] 并且, 在上述肟磺酸酯化合物中, 关于肟的立体结构 (E, Z), 可为任何一方, 也可为混合物。

[0185] 作为上述式 (OS-103) ~ (OS-105) 所示的肟磺酸酯化合物的具体例, 可举出下述例示化合物, 但本发明并没有限定于这些。

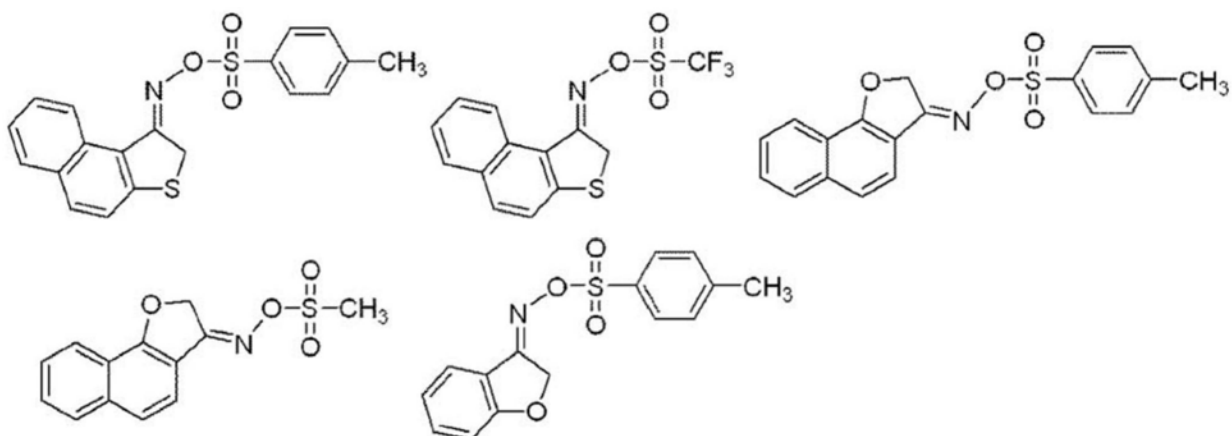
[0186] [化学式10]

[0187]



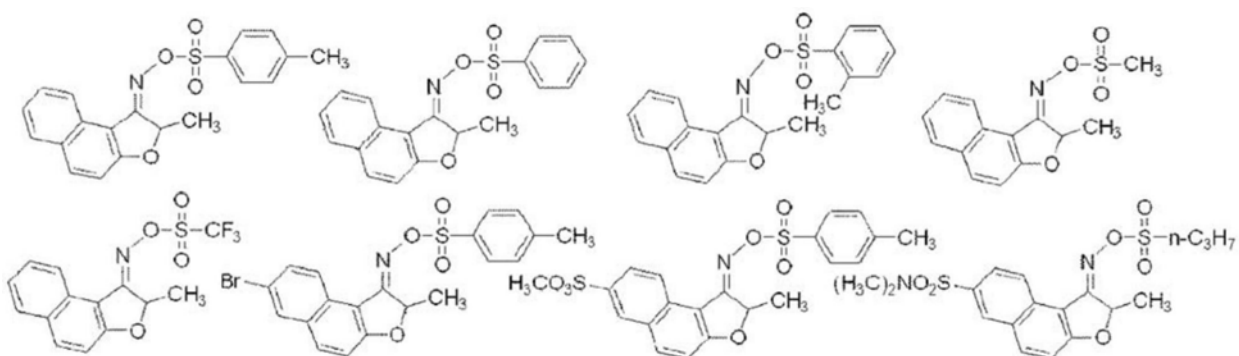
[0188] [化学式11]

[0189]



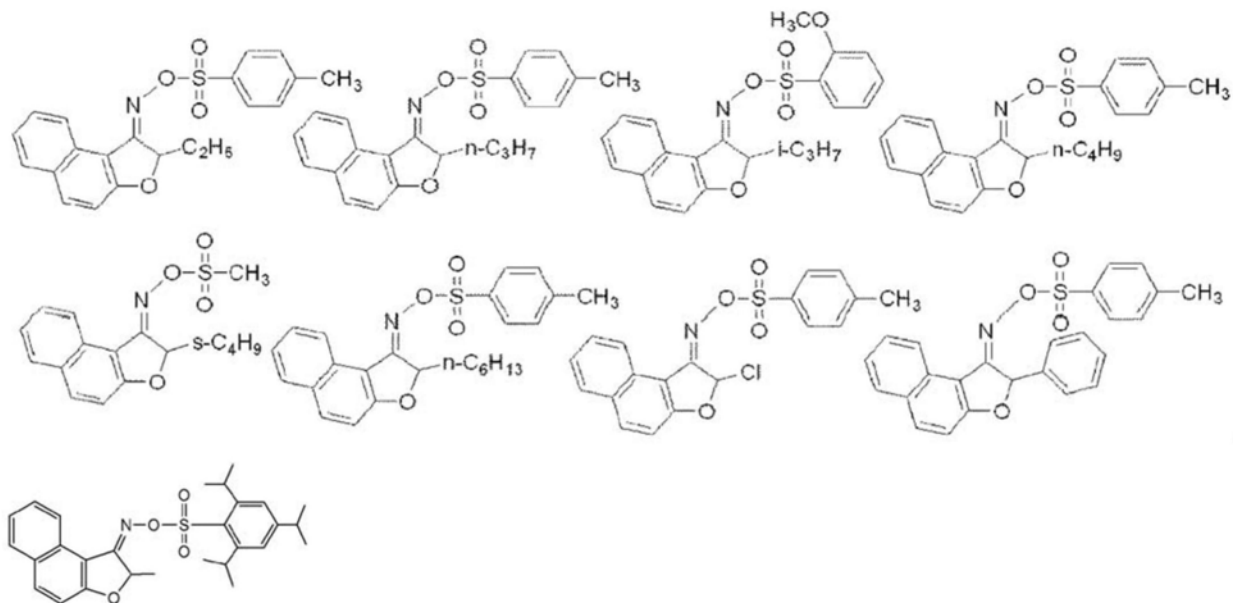
[0190] [化学式12]

[0191]



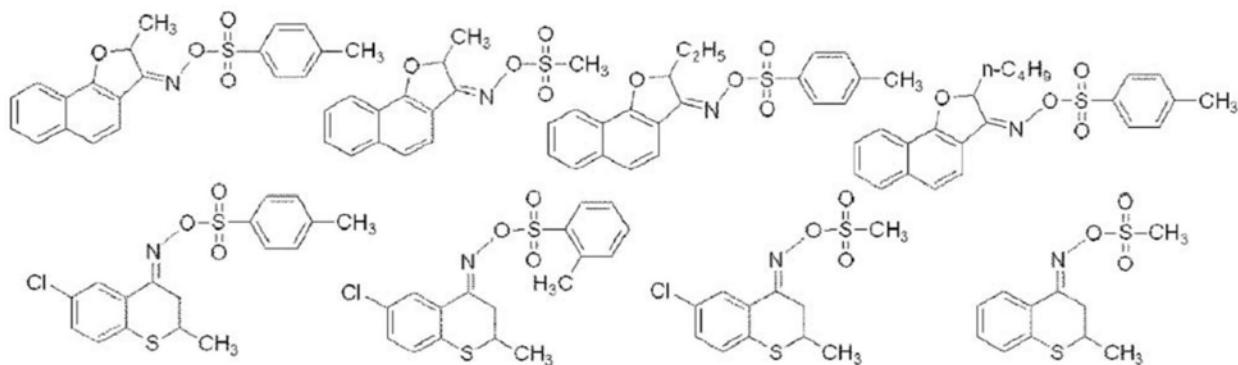
[0192] [化学式13]

[0193]



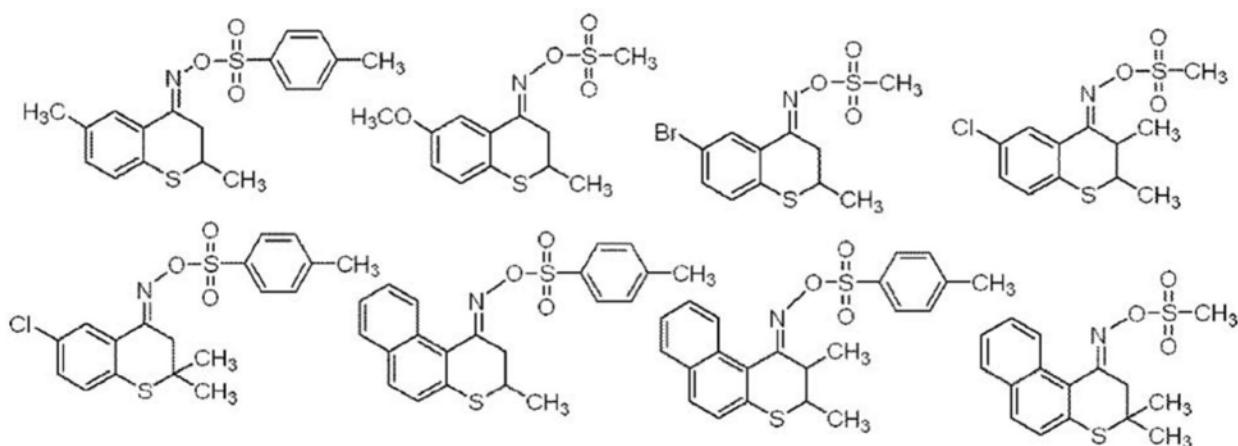
[0194] [化学式14]

[0195]



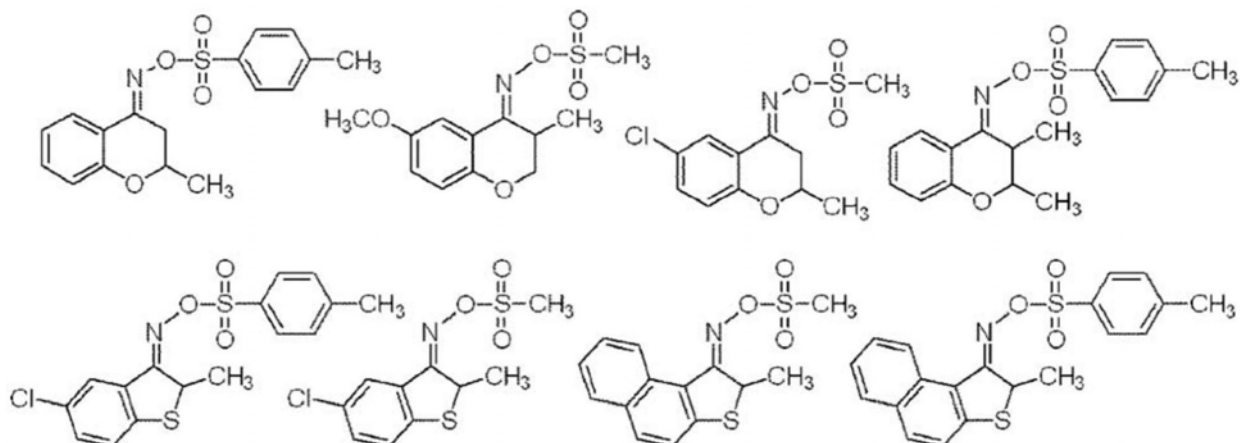
[0196] [化学式15]

[0197]



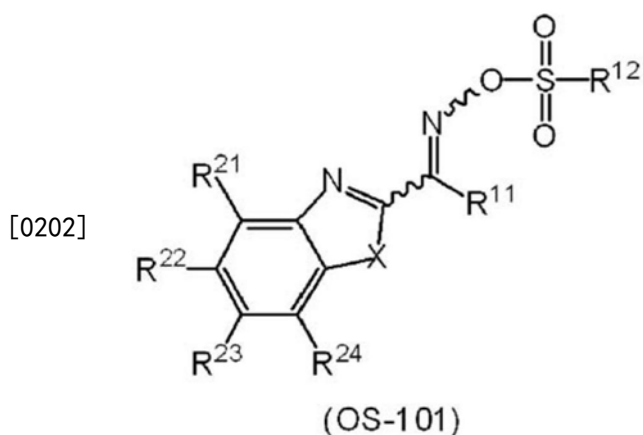
[0198] [化学式16]

[0199]



[0200] 作为具有至少1个脞磺酸酯基的脞磺酸酯化合物的优选的其他方式,可举出下述式(OS-101)所示的化合物。

[0201] [化学式17]



[0203] 上述式(OS-101)中,R¹¹表示氢原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧羰基、酰基、胺甲酰基、胺磺酰基、磺基、氰基、芳基或杂芳基。R¹²表示烷基或芳基。

[0204] X表示-O-、-S-、-NH-、-NR¹⁵-、-CH₂-、-CR¹⁶H-或-CR¹⁶R¹⁷-,R¹⁵~R¹⁷分别独立地表示烷基或芳基。

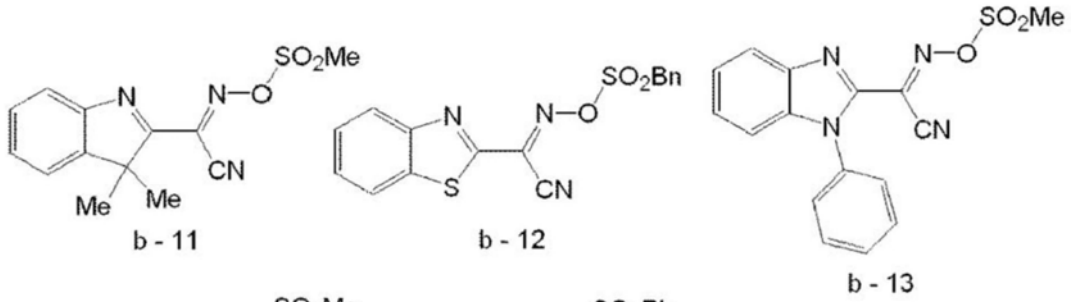
[0205] R²¹~R²⁴分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、烷氧基、氨基、烷氧羰基、烷羰基、芳羰基、酰胺基、磺基、氰基或芳基。R²¹~R²⁴中的2个,也可相互键结而形成环。

[0206] 作为R²¹~R²⁴,优选为氢原子、卤素原子或烷基,并且,也可优选地举出R²¹~R²⁴中的至少2个相互键结而形成芳基的方式。其中,从感度的观点,R²¹~R²⁴均优选为氢原子的方式。

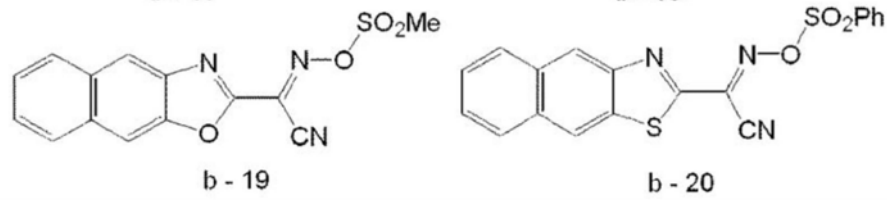
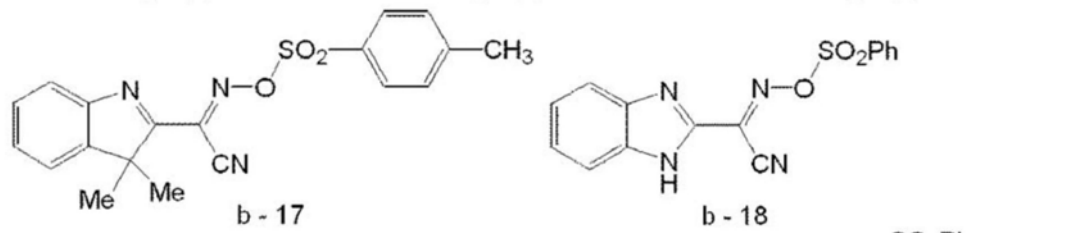
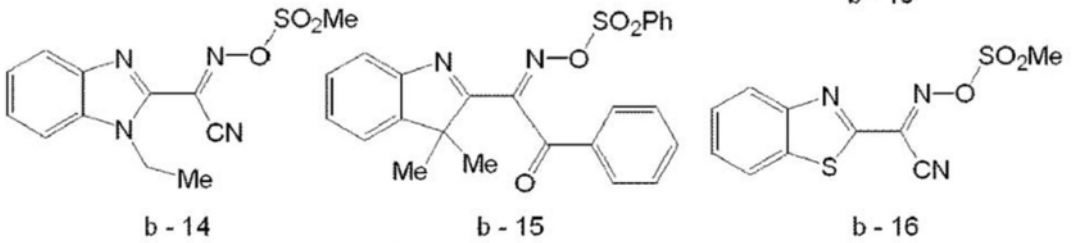
[0207] 上述的取代基,均可进一步具有取代基。

[0208] 上述式(OS-101)所示的化合物,更优选为下述式(OS-102)所示的化合物。

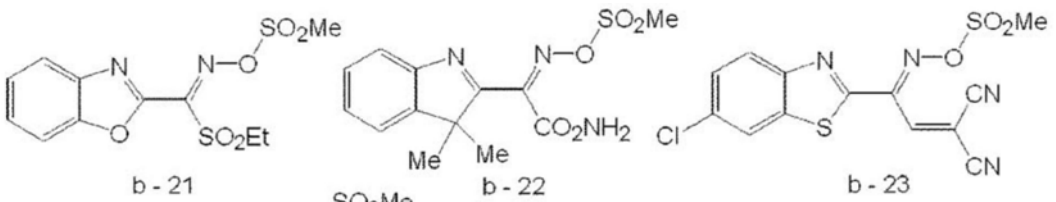
[0209] [化学式18]



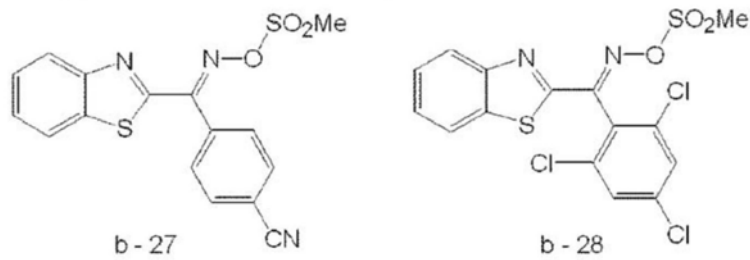
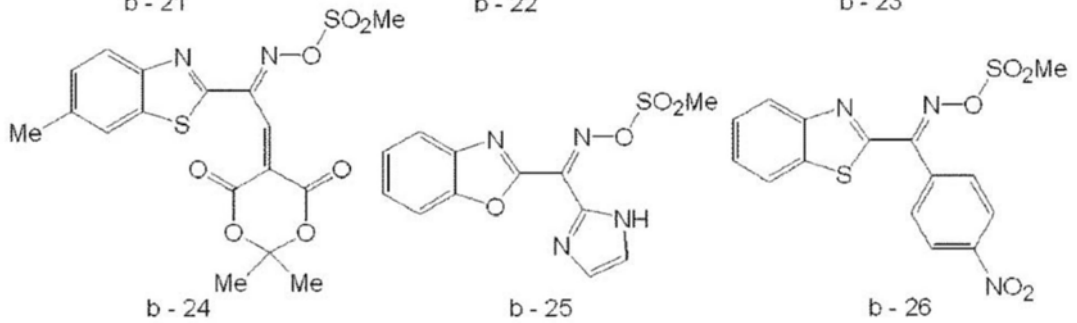
[0218]



[0219] [化学式21]

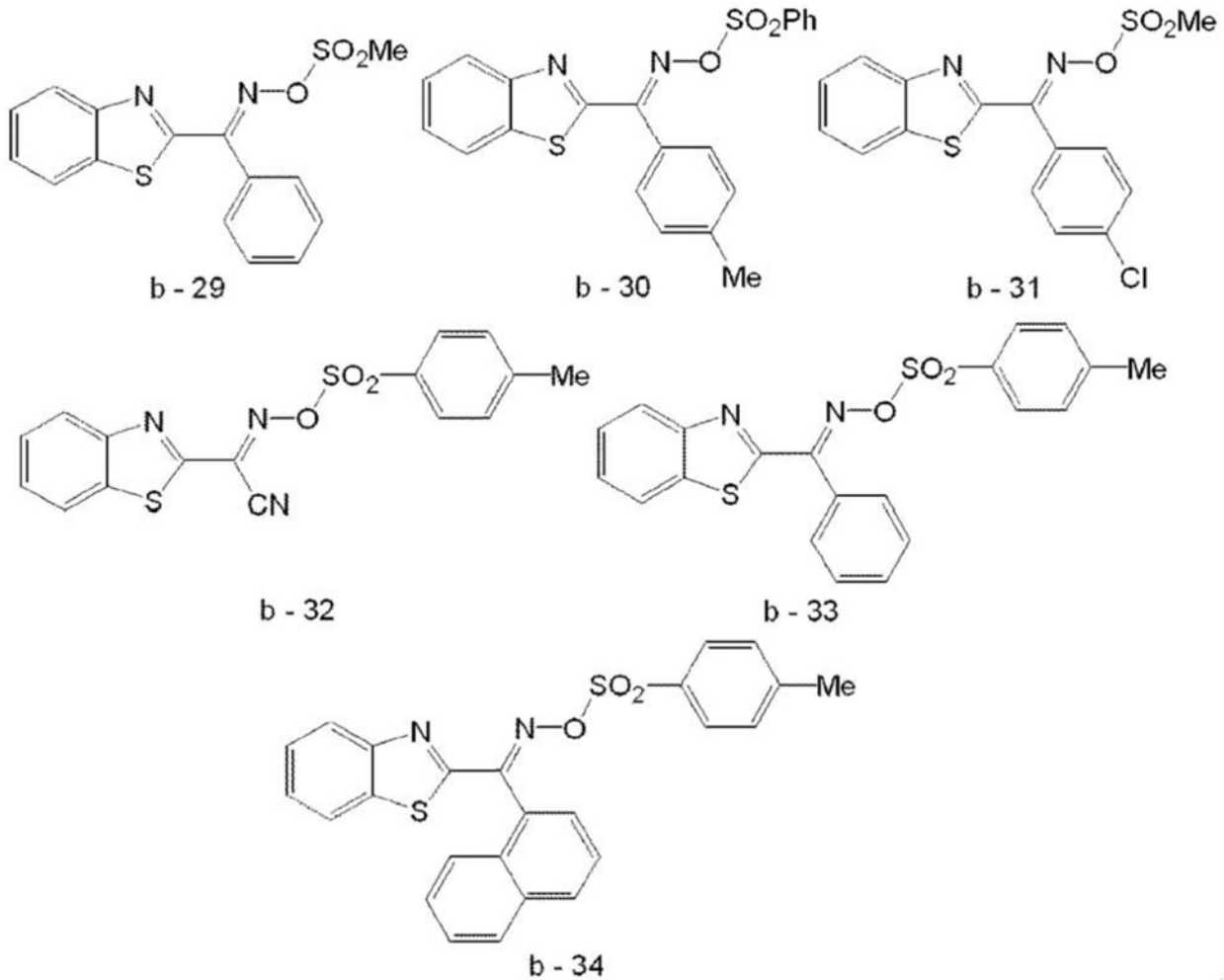


[0220]



[0221] [化学式22]

[0222]

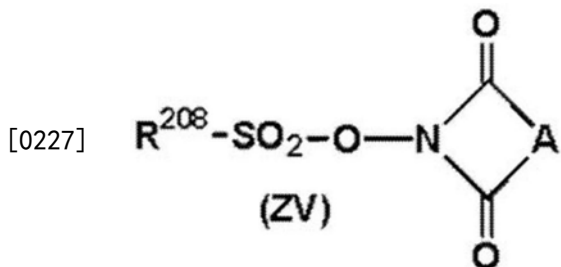


[0223] 上述化合物中,从兼具感度与稳定性的观点,优选为b-9、b-16、b-31、b-33。

[0224] 作为市售品,可举出WPAG-336(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)、WPAG-443(下述结构;Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)、MBZ-101(下述结构、Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)等。

[0225] 作为酰亚胺磺酸酯化合物,可举出通式(ZV)所示的化合物。

[0226] [化学式23]



[0228] 通式(ZV)中, R^{208} 表示烷基或芳基。A表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。烷基为环状烷基时,也可通过羰基而形成环。

[0229] R^{208} 的烷基优选为直链烷基或环状烷基。 R^{208} 优选为直链或分支的烷基、或芳基。这些基,可被取代,也可不被取代。并且,烷基为环状烷基时,也可通过羰基而形成环,环状烷基也可多环式。优选可举出碳数1~10的直链或分支链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基

或戊基)及碳数3~10的环烷基(环戊基、环己基或降冰片基)。R²⁰⁸的烷基,例如,可通过卤素原子、烷氧基(例如,碳数1~5)、羟基、氰基及/或硝基进一步取代。

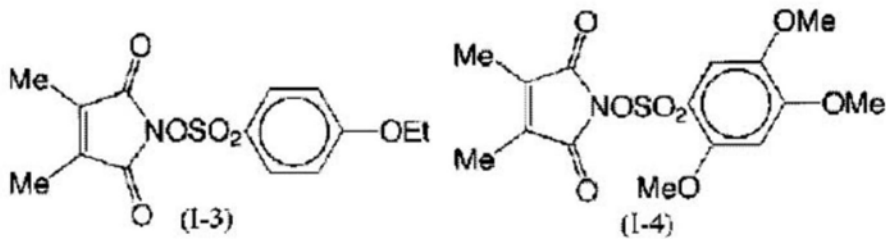
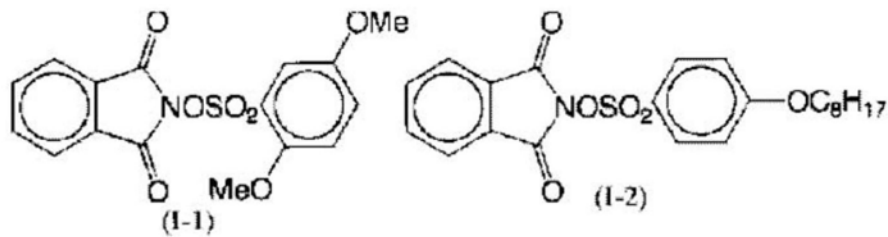
[0230] R²⁰⁸的芳基,优选为苯基、萘基。

[0231] R²⁰⁸的芳基,例如,可通过卤素原子、烷氧基(例如,碳数1~5)、羟基、氰基及/或硝基进一步取代,但优选可举出碳数1~10的直链或分支链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或戊基)及碳数3~10的环烷基(环戊基、环己基或降冰片基)。

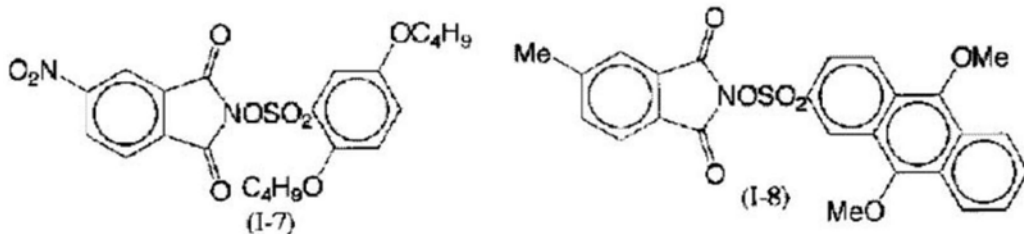
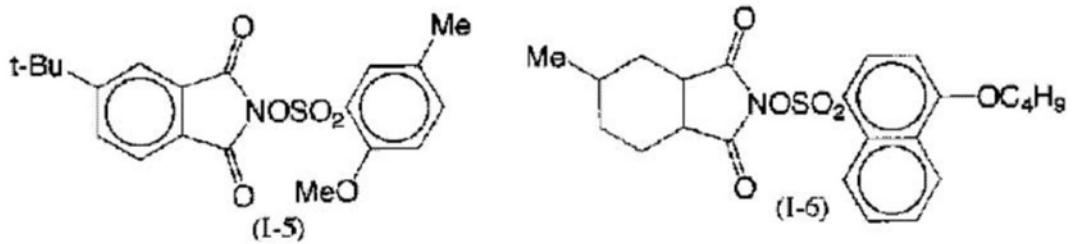
[0232] 作为A的伸烷基,可举出碳数1~12的伸烷基(例如,亚甲基、伸乙基、伸丙基、伸异丙基、伸丁基、伸异丁基等);作为A的伸烯基,可举出碳数2~12的伸烯基(例如,伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基等);作为A的伸芳基,可举出碳数6~10的伸芳基(例如,伸苯基、苯亚甲基、伸萘基等)。其中,伸萘基为将i射线作为曝光波长时的优选例。

[0233] 以下举出酰亚胺磺酸酯化合物的例,但本发明并没有限定于这些。

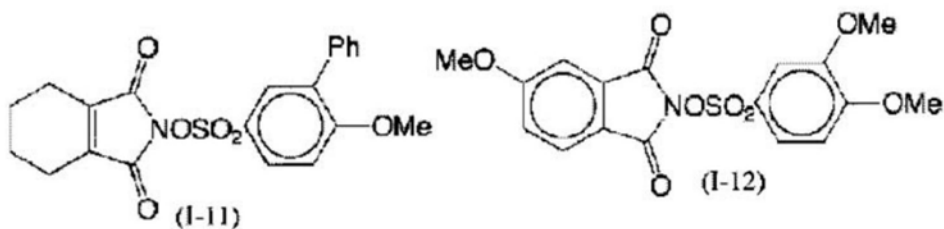
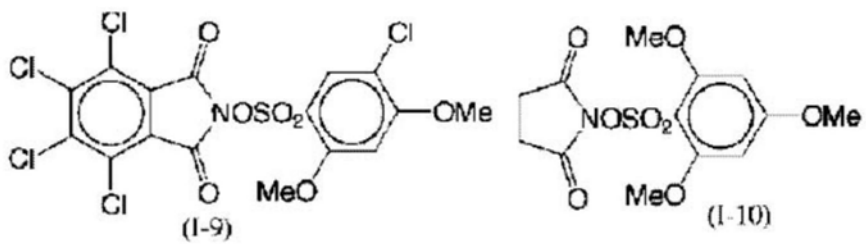
[0234] [化学式24]



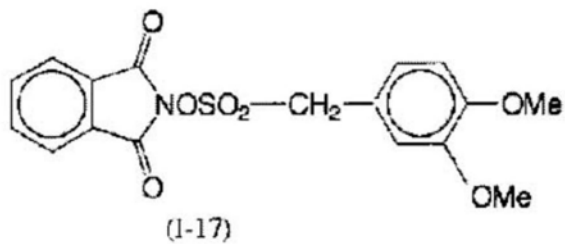
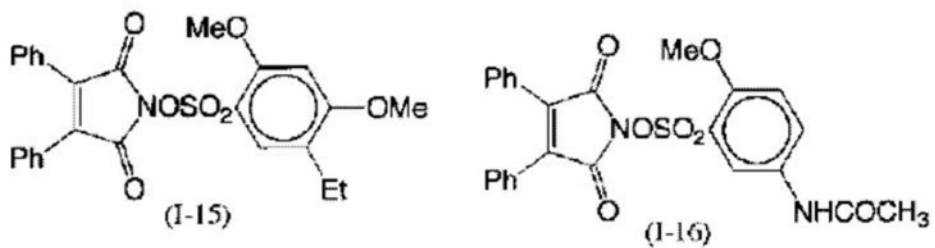
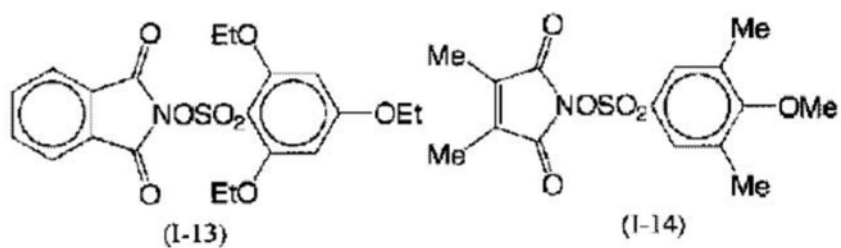
[0235]



[0236] [化学式25]

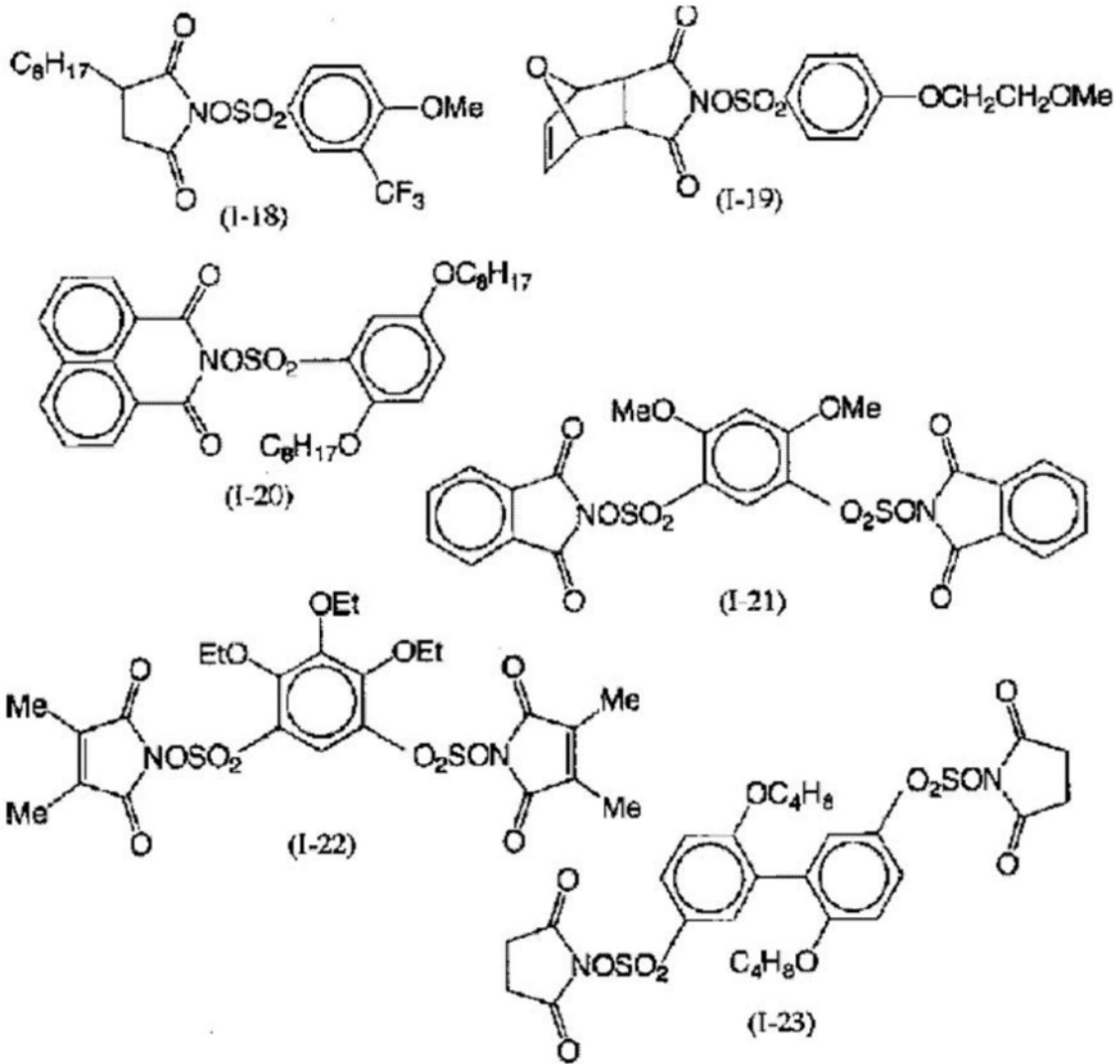


[0237]

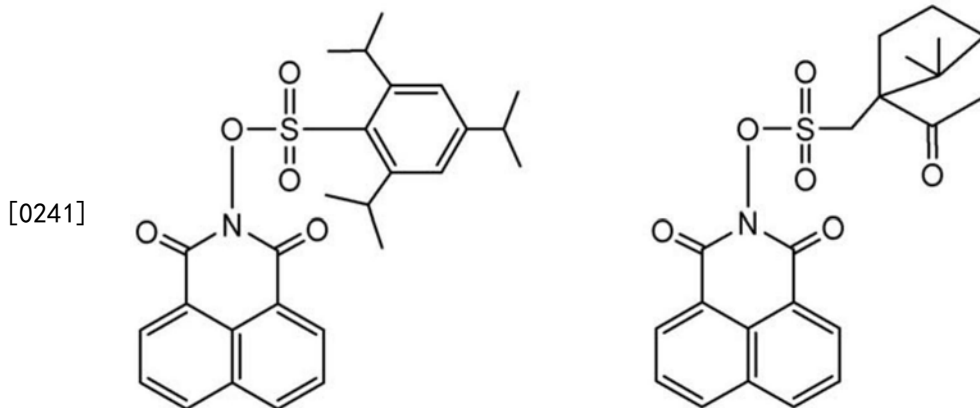


[0238] [化学式26]

[0239]



[0240] [化学式27]

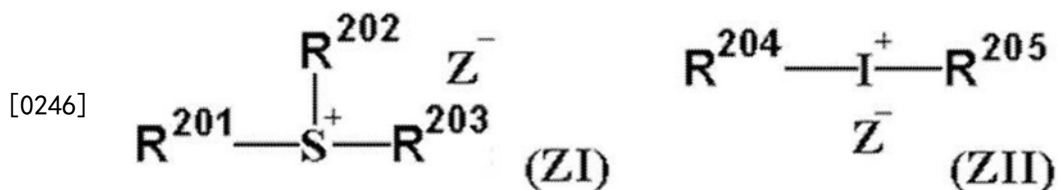


[0242] (ii) 铈盐、碘盐铈盐或碘盐

[0243] (ii) 铈盐、碘盐铈盐或碘盐, 只要是其阴离子为非亲核性, 且进行光分解而产生 pKa 为 -1 以下的有机酸的化合物, 则没有特别限制, 但具有磺酸阴离子、磺酰亚胺 (sulfonyl imide) 阴离子、双 (烷磺酰基) 酰亚胺阴离子、参 (烷磺酰基) 甲基阴离子作为阴离子较为适当。

[0244] 更优选可举出下述通式 (ZI)、(ZII)、(ZIII) 所示的化合物。

[0245] [化学式28]



[0247] 在上述通式 (ZI) 中, R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 分别独立地表示有机基。

[0248] 作为 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有机基的碳数, 一般而言为 1~30, 优选为 1~20。

[0249] 并且, $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的 2 个, 可键结而形成环结构, 也可在环内包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键、羰基。作为 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的 2 个键结而形成的基, 可举出伸烷基 (例如, 伸丁基、伸戊基)。

[0250] Z^- , 可举出磺酸阴离子 (脂肪族磺酸阴离子、芳香族磺酸阴离子、樟脑磺酸阴离子等)、羧酸阴离子 (脂肪族羧酸阴离子、芳香族羧酸阴离子、芳烷基羧酸阴离子等)、磺酰亚胺阴离子、双 (烷磺酰基) 酰亚胺阴离子、参 (烷磺酰基) 甲基化物阴离子等。

[0251] 脂肪族磺酸阴离子及脂肪族羧酸阴离子的脂肪族部位, 可为烷基, 也可为环烷基, 优选可举出碳数 1~30 的直链或分支的烷基及碳数 3~30 的环烷基。

[0252] 作为芳香族磺酸阴离子及芳香族羧酸阴离子的芳香族基, 优选为碳数 6~14 的芳基, 例如, 可举出苯基、甲苯基、萘基等。

[0253] 上述所举出的烷基及芳基, 也可具有取代基。作为该具体例, 可举出硝基、氟原子等卤素原子、羧基、羟基、胺基、氰基、烷氧基 (优选为碳数 1~15)、环烷基 (优选为碳数 3~15)、芳基 (优选为碳数 6~14)、烷氧羰基 (优选为碳数 2~7)、酰基 (优选为碳数 2~12)、烷氧羰氧基 (优选为碳数 2~7)、烷硫基 (优选为碳数 1~15)、烷磺酰基 (优选为碳数 1~15)、烷基亚胺基磺酰基 (优选为碳数 1~15)、芳氧基磺酰基 (优选为碳数 6~20)、烷基芳氧基磺酰基 (优选为碳数 7~20)、环烷基芳氧基磺酰基 (优选为碳数 10~20)、烷氧基烷氧基 (优选为碳数 5~20)、环烷基烷氧基烷氧基 (优选为碳数 8~20) 等。关于各基所具有的芳基及环结构, 可进一步举出烷基 (优选为碳数 1~15) 作为取代基。

[0254] 作为芳烷基羧酸阴离子的芳烷基, 优选为碳数 7~12 的芳烷基, 例如, 可举出苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、萘丁基等。

[0255] 作为磺酰亚胺阴离子, 例如, 可举出糖精阴离子。

[0256] 双 (烷磺酰基) 酰亚胺阴离子、参 (烷磺酰基) 甲基化物阴离子的烷基, 优选为碳数 1~5 的烷基。作为这些烷基的取代基, 可举出卤素原子、以卤素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、环烷基芳氧基磺酰基等, 且优选为氟原子或以氟原子取代的烷基。

[0257] 并且, 双 (烷磺酰基) 酰亚胺阴离子的烷基, 也可相互键结而形成环结构。由此, 可增加酸强度。

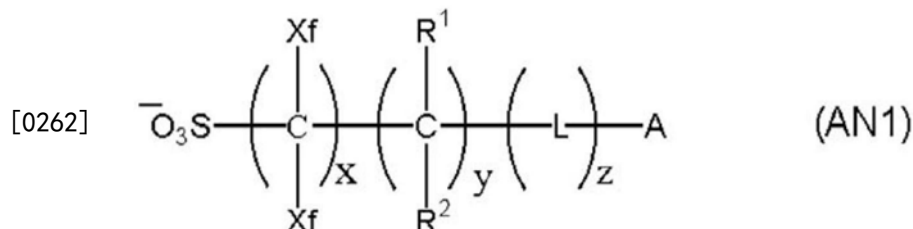
[0258] 作为 Z^- , 从抑制在保护膜层上涂布感光性树脂组合物时的互混 (铈盐、碘盐对保护膜中的层间混入) 的观点, 优选为在阳离子中, 包含具有碳数 3 以上的烷基作为取代基的芳香环基。作为上述烷基, 碳数优选 6 以上, 进一步优选为 8 以上。作为烷基, 可为直链、分支、环状中的任一个, 具体而言, 可举出称为正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异

戊基、第三戊基、正己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、正辛基、2-乙基己基的基。

[0259] 同样地关于阴离子, 优选为包含碳数6以上的烷基的磺酸酯、或包含具有碳数3以上的烷基作为取代基的芳香环的磺酸酯。

[0260] 作为 Z^- , 进一步优选为以下通式(AN1)所示的阴离子。通过成为如上述的结构, 使用包含水溶性树脂的膜作为保护膜时, 光酸产生剂变得难以侵入保护膜, 因而优选。特别是在保护膜的表面设置光阻膜时为有效。

[0261] [化学式29]



[0263] 式中, Xf分别独立地表示氟原子、或以至少1个氟原子取代的烷基。

[0264] R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子、氟原子、或烷基, 存在多个时的 R^1 、 R^2 可分别相同, 也可不同。

[0265] L表示二价的连结基, 存在多个时的L可为相同, 也可为不同。

[0266] A表示环状的有机基。

[0267] x表示0~20的整数, y表示0~10的整数, z表示0~10的整数。

[0268] 对于通式(AN1)更详细地进行说明。

[0269] 作为Xf的以氟原子取代的烷基中的烷基, 优选为碳数1~10, 更优选为碳数1~4。并且, Xf的以氟原子取代的烷基优选为全氟烷基。作为Xf, 优选为氟原子或碳数1~4的全氟烷基。作为Xf的具体例, 可举出氟原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$, 其中优选为氟原子、 CF_3 。进一步优选为双方的Xf为氟原子。

[0270] R^1 、 R^2 的烷基, 也可具有取代基(优选为氟原子), 且碳数优选1~4。更优选为碳数1~4的全氟烷基。作为 R^1 、 R^2 的具有取代基的烷基的具体例, 可举出 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$, 其中优选为 CF_3 。

[0271] 作为 R^1 、 R^2 , 优选为氟原子或 CF_3 。

[0272] x优选为0~10, 进一步优选为0~2。

[0273] y优选为0~8, 进一步优选为0~6。

[0274] z优选为0~5, 进一步优选为0~3。

[0275] 作为L的2价的连结基, 并没有特别限定, 可举出 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸环烷基、伸烯基或这些多个连结的连结基等, 优选为总碳数12以下的连结基。其中优选为 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$, 更优选为 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 。

[0276] 作为A的环状的有机基, 只要为具有环状结构, 则没有特别限定, 且可举出脂环基、芳基、杂环基(不仅具有芳香族性, 也包含不具有芳香族性)等。

[0277] 作为脂环基, 可为单环, 也可为多环, 优选为环戊基、环己基、环辛基等单环的环烷基、降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二基、金刚烷基等多环的环烷基。其中从可抑制

在曝光后加热步骤的膜中扩散性、提升MEEF的观点,优选为降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二基、金刚烷基等具有碳数7以上的体积大的结构的脂环基。

[0278] 作为芳基,可举出苯环、萘环、菲环、蒽环。

[0279] 作为杂环基,可举出源自呋喃环、噻吩环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环、吡啶环。其中优选为源自呋喃环、噻吩环、吡啶环。

[0280] 并且,作为环状的有机基,也可举出内酯结构,作为具体例,可举出上述树脂(A)可具有的通式(LC1-1)~(LC1-17)所示的内酯结构。

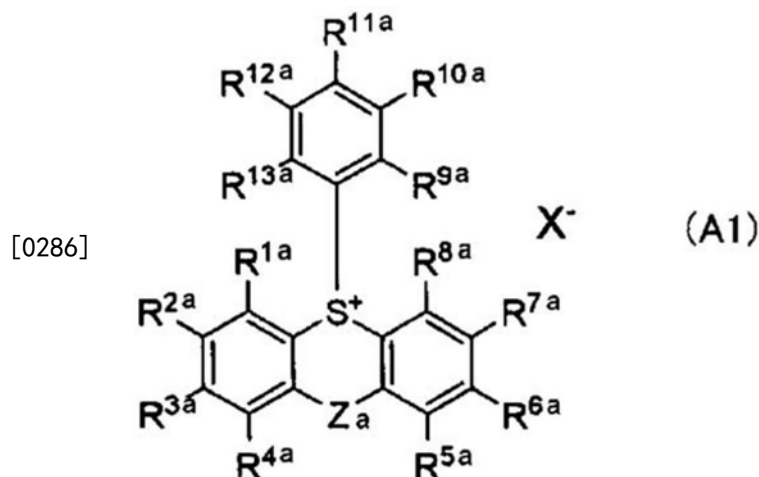
[0281] 上述环状的有机基,也可具有取代基,作为上述取代基,可举出直链或分支的烷基(可为直链、分支、环状中的任一个,优选为碳数1~12)、环烷基(可为单环、多环、螺环中的任一个,优选为碳数3~20)、芳基(优选为碳数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基、磺酸酯基等。另外,构成环状的有机基的碳(参与环形成的碳),也可为羰基碳。

[0282] 作为 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有机基,可举出芳基、烷基、环烷基等。

[0283] R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 中,优选为至少1个芳基,更优选为3个全部为芳基。作为芳基,除了苯基、萘基等以外,也可为吡啶残基、吡咯残基等杂芳基。作为 R^{201} ~ R^{203} 的烷基及环烷基,优选可举出碳数1~10的直链或分支烷基、碳数3~10的环烷基。作为烷基,更优选可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等。作为环烷基,更优选可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等。这些基也可进一步具有取代基。作为该取代基,可举出硝基、氟原子等卤素原子、羧基、羟基、胺基、氰基、烷氧基(优选为碳数1~15)、环烷基(优选为碳数3~15)、芳基(优选为碳数6~14)、烷氧羰基(优选为碳数2~7)、酰基(优选为碳数2~12)、烷氧羰氧基(优选为碳数2~7)等,但并没有限定于这些。

[0284] 并且, R^{201} ~ R^{203} 中的2个键结而形成环结构时,优选为以下通式(A1)所示的结构。

[0285] [化学式30]



[0287] 通式(A1)中, R^{1a} ~ R^{13a} 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0288] R^{1a} ~ R^{13a} 中,优选1~3个为非氢原子, R^{9a} ~ R^{13a} 中,进一步优选其中任一个为非氢原子。

[0289] Z_a 为单键或2价的连结基。

[0290] X^- 与通式(ZI)的 Z 为同义。

[0291] 作为 R^{1a} ~ R^{13a} 为非氢原子时的具体例,可举出卤素原子、直链、分支、环状的烷基、

烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、硝基、羧基、烷氧基、芳氧基、硅氧基、杂环氧基、酰氧基、胺甲酰基氧基、烷氧羰氧基、芳氧羰氧基、胺基(包含苯胺基)、铵基、酰基胺基、胺基羰胺基、烷氧羰胺基、芳氧羰胺基、胺磺酰基胺基、烷基及芳磺酰基胺基、巯基、烷巯基、芳巯基、杂环巯基、胺磺酰基、磺基、烷基及芳亚磺酰基、烷基及芳磺酰基、酰基、芳氧羰基、烷氧羰基、胺甲酰基、芳基及杂环偶氮基、酰亚胺基、膦基、氧膦基(phosphinyl)、氧膦基氧基、氧膦基胺基、膦酰基、硅基、胍基、脲基、硼酸基(-B(OH)₂)、磷酸基(-OP(O)(OH)₂)、硫酸基(-OSO₃H)、其他的周知的取代基作为例。

[0292] R^{1a}~R^{13a}为非氢原子时,优选为以羟基取代的直链、分支、环状的烷基。

[0293] 作为Za的2价的连结基,可举出伸烷基、伸芳基、羰基、磺酰基、羰氧基、羰胺基、磺酰胺基、醚键、硫醚键、胺基、二硫基、-(CH₂)_n-CO-、-(CH₂)_n-SO₂-、-CH=CH-、胺基羰胺基、胺基磺酰基胺基等(n为1~3的整数)。

[0294] 另外,作为R²⁰¹、R²⁰²及R²⁰³中至少1个为非芳基时的优选的结构,可举出在日本特开2004-233661号公报的段落0046~0048、日本特开2003-35948号公报的段落0040~0046、美国专利申请公开第2003/0224288A1号说明书中作为式(I-1)~(I-70)例示的化合物、在美国专利申请公开第2003/0077540A1号说明书中作为式(IA-1)~(IA-54)、式(IB-1)~(IB-24)例示的化合物等的阳离子结构。

[0295] 通式(ZII)中,R²⁰⁴~R²⁰⁵表示芳基。

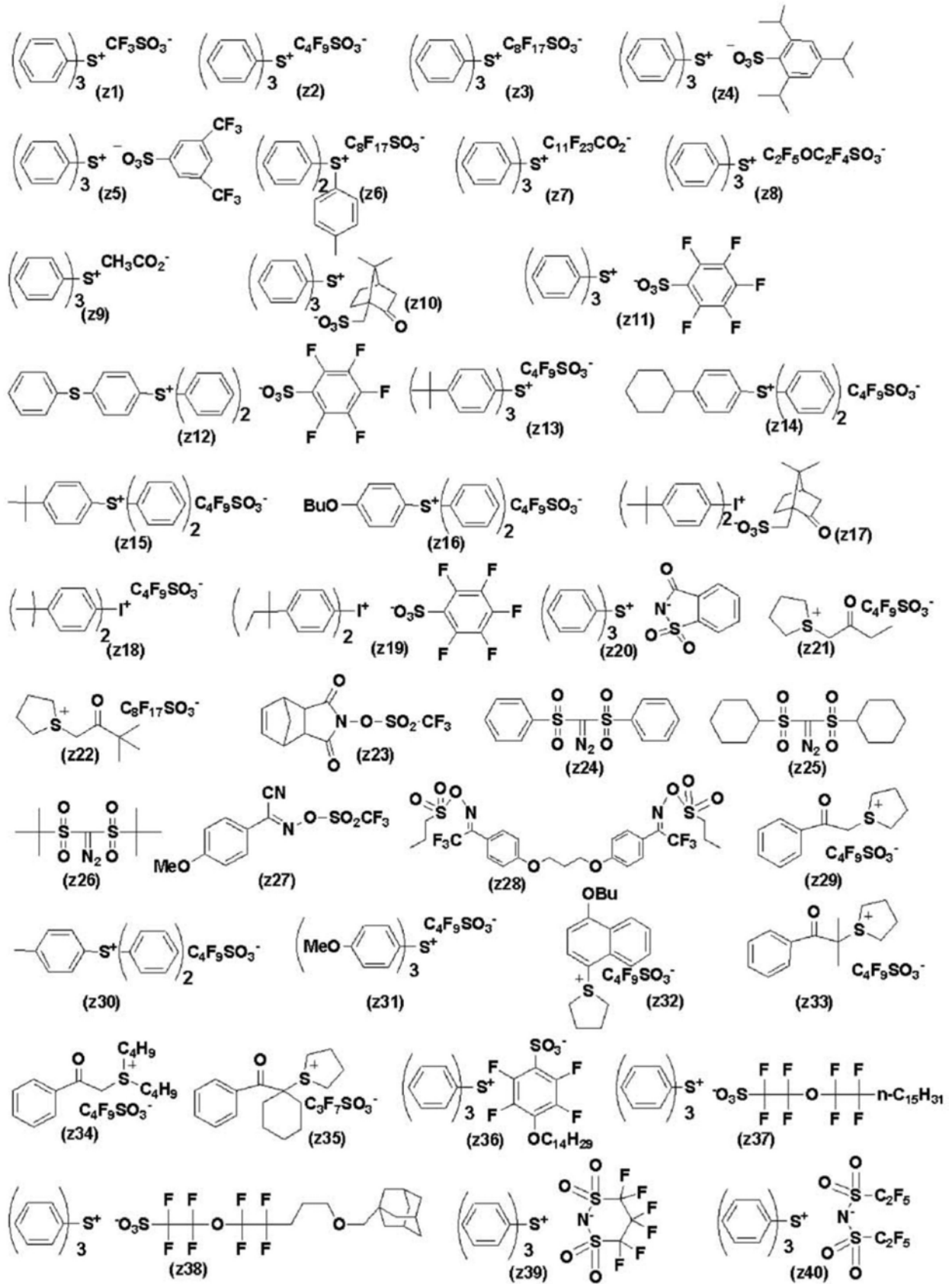
[0296] 作为R²⁰⁴~R²⁰⁵的芳基,与作为上述化合物(ZI)的R²⁰¹~R²⁰³的芳基说明的芳基相同。

[0297] R²⁰⁴~R²⁰⁵的芳基,也可具有取代基。作为该取代基,也可举出具有上述化合物(ZI)的R²⁰¹~R²⁰³的芳基。

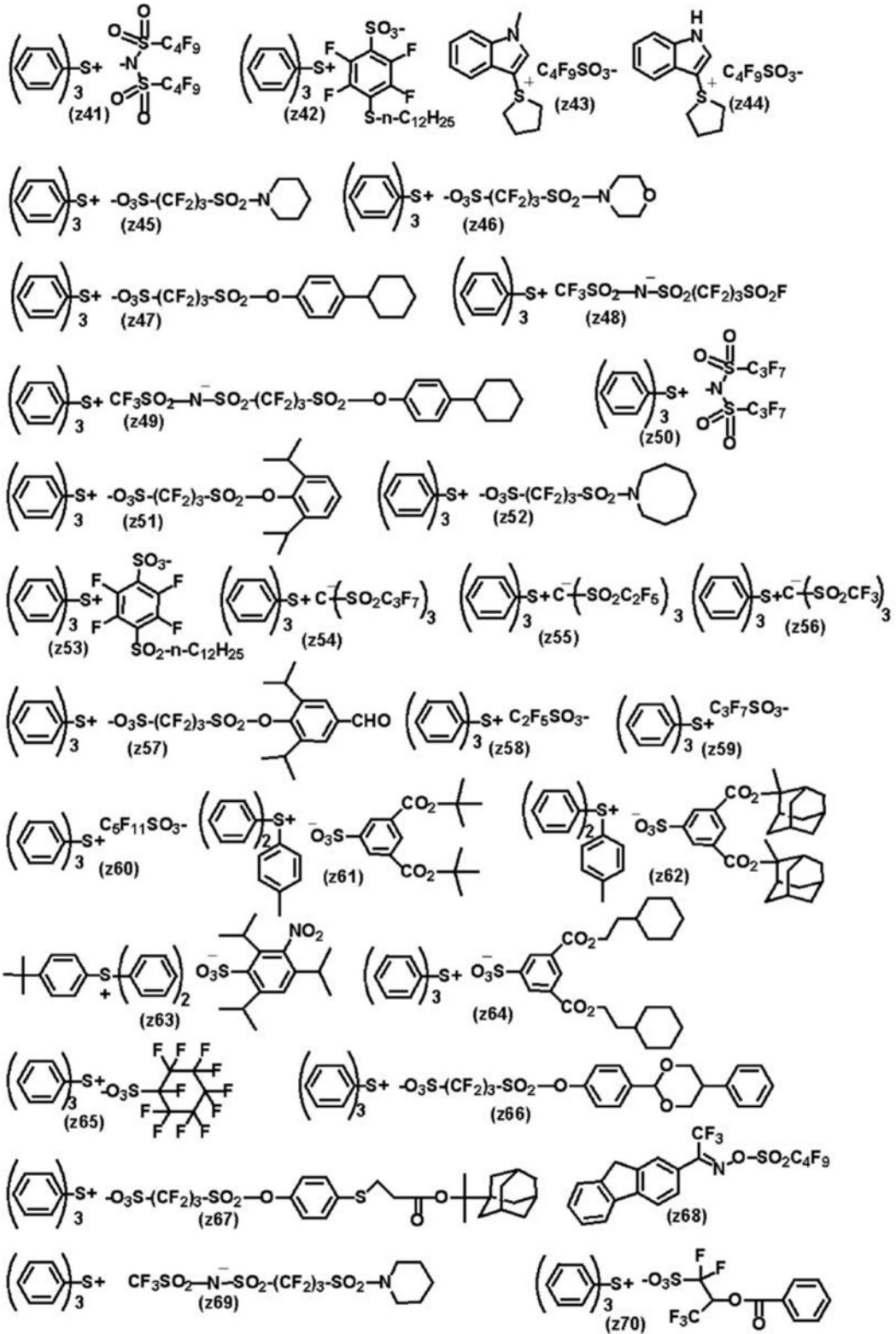
[0298] 以下叙述铊盐、磺酰基碘盐或碘盐的优选例。当然本发明并没有限定于这些。并且,也可优选采用日本特开2013-214053号公报所记载的化合物。

[0299] [化学式31]

[0300]

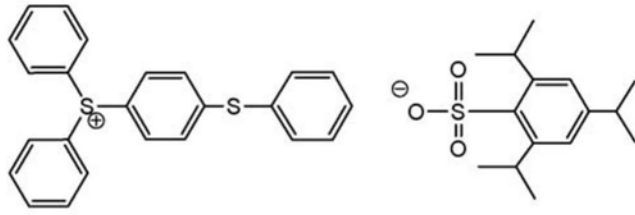


[0301] [化学式32]

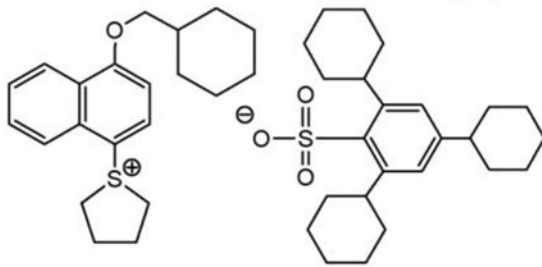
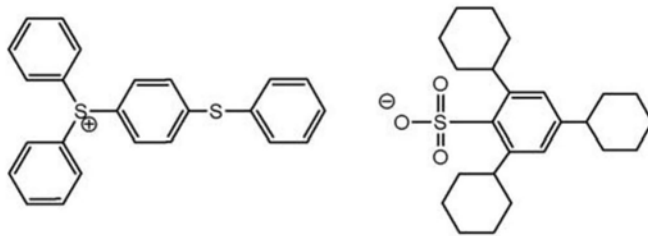


[0302]

[0303] [化学式33]

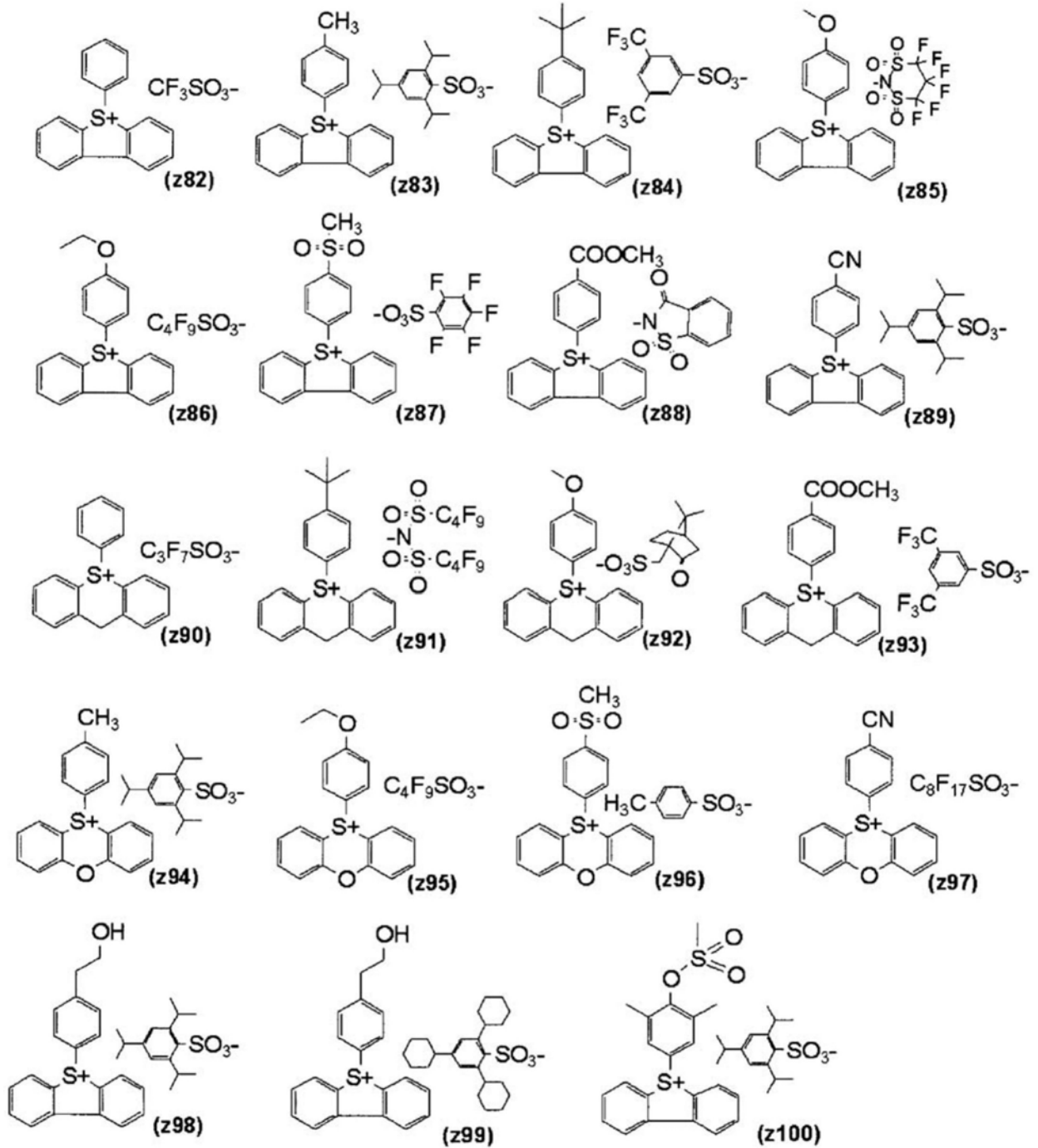


[0304]



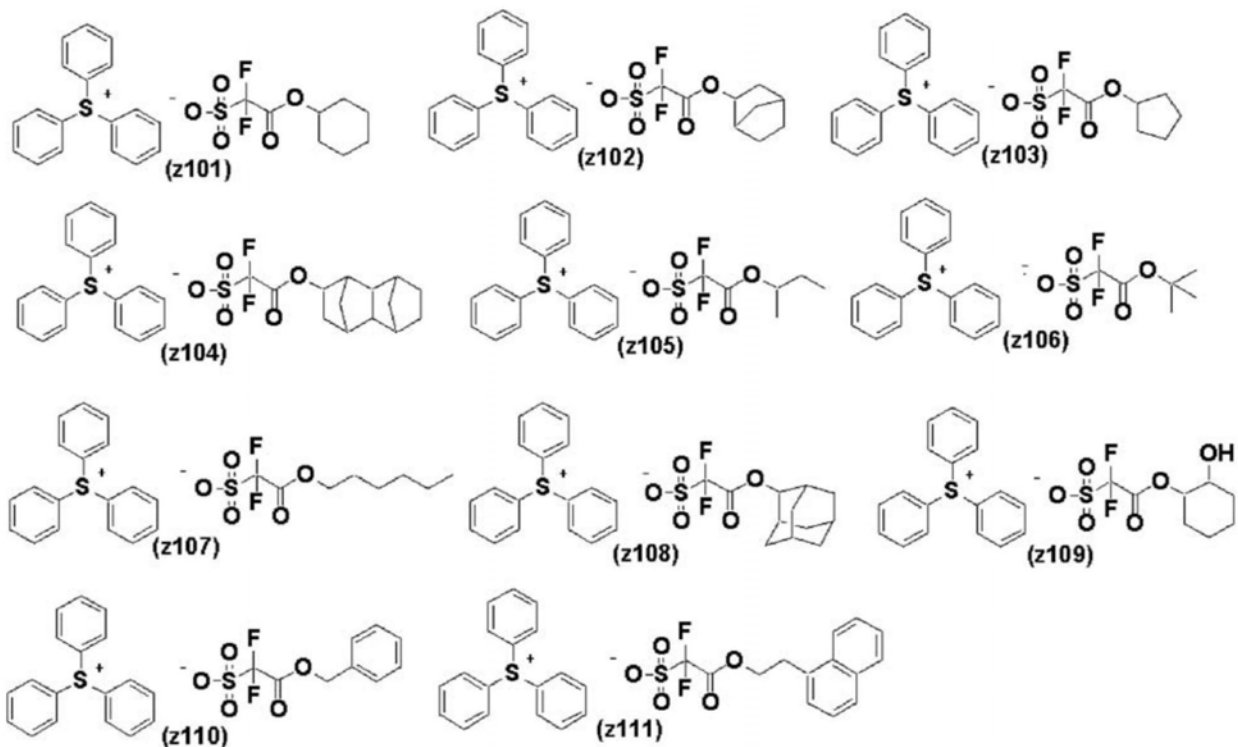
[0305] [化学式34]

[0306]



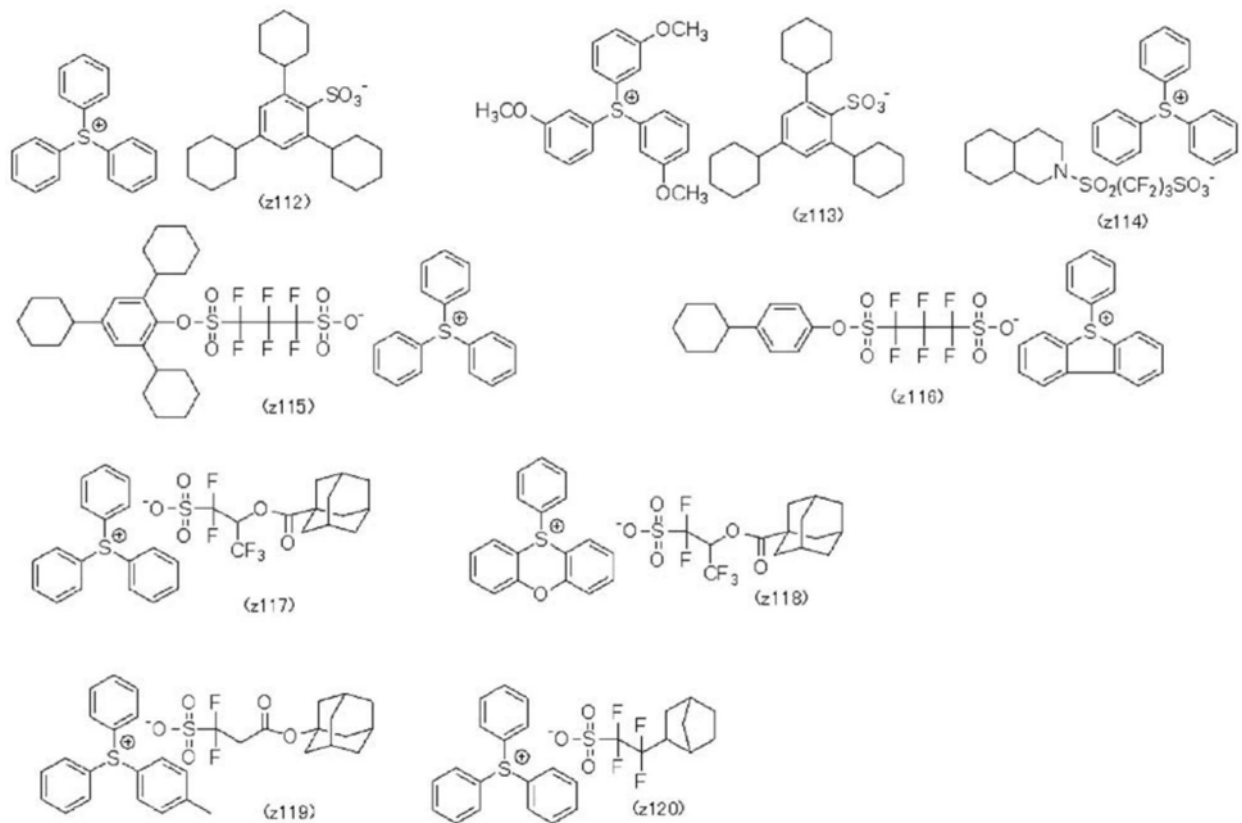
[0307] [化学式35]

[0308]



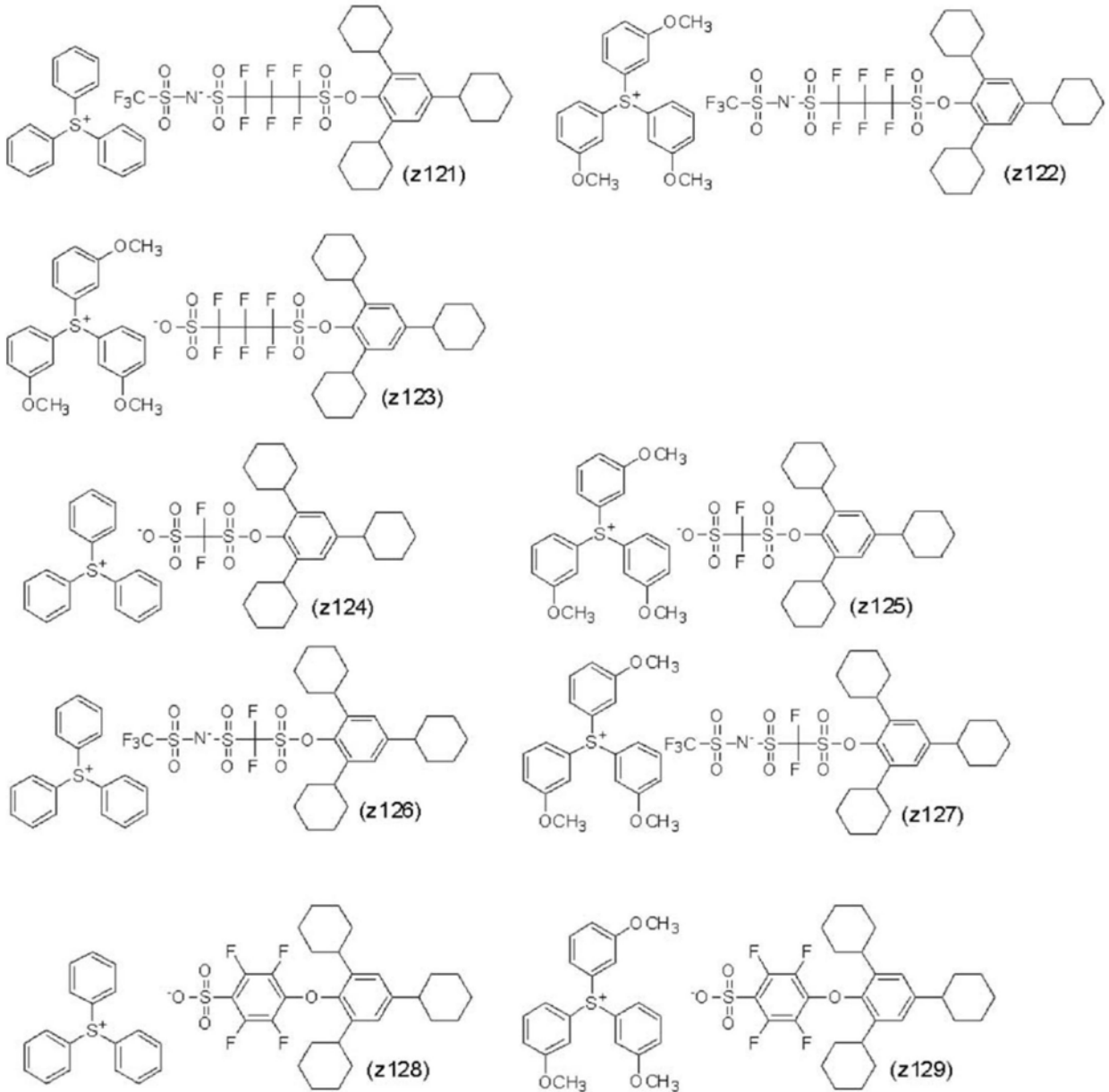
[0309] [化学式36]

[0310]

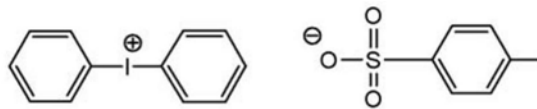


[0311] [化学式37]

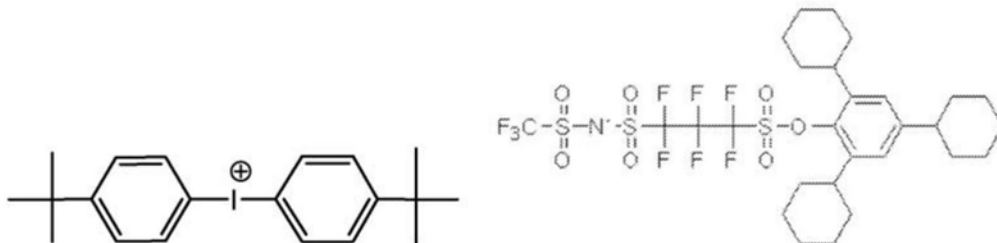
[0312]



[0313] [化学式38]



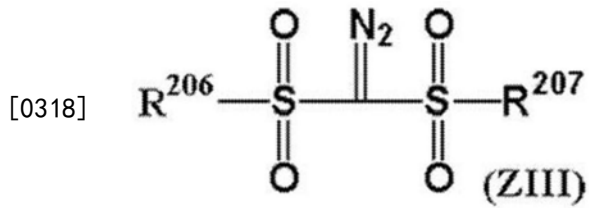
[0314]



[0315] (iii) 重氮二砷化合物、二砷化合物

[0316] 作为重氮二砷化合物,可举出下述通式(ZIII)所示的化合物。

[0317] [化学式39]



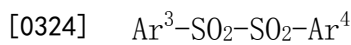
[0319] 通式 (ZIII) 中, $R^{206} \sim R^{207}$ 分别独立地表示芳基或烷基。

[0320] 作为 $R^{206} \sim R^{207}$ 的芳基、烷基与作为上述化合物 (ZI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基说明的芳基、烷基相同。

[0321] $R^{206} \sim R^{207}$ 的芳基、烷基也可具有取代基。作为该取代基, 也可举出具有上述化合物 (ZI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基。

[0322] 作为二砜化合物, 可举出下述通式 (ZIV) 所示的化合物。

[0323] [化学式40]



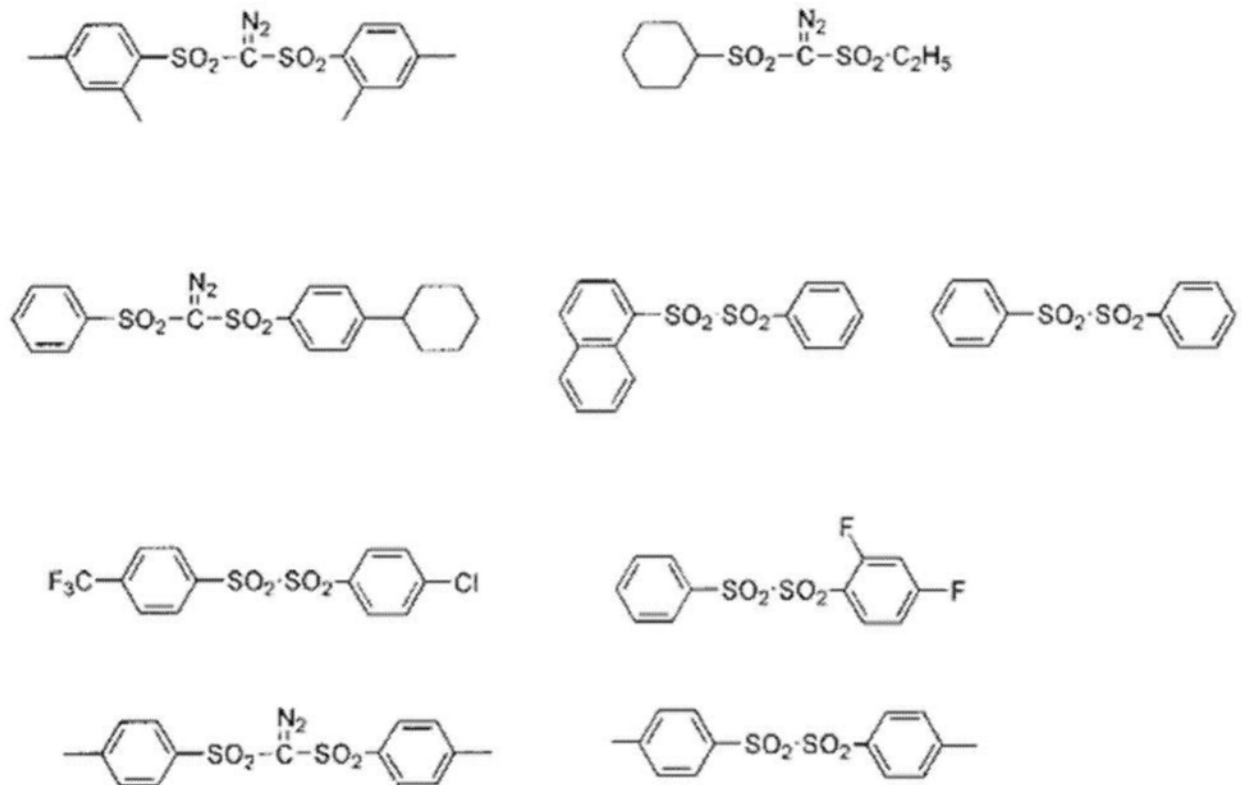
[0325] (ZIV)

[0326] 通式 (ZIV) ~ (ZVI) 中, Ar^3 及 Ar^4 分别独立地表示芳基。

[0327] 作为 Ar^3 、 Ar^4 的芳基的具体例, 可举出与作为上述通式 (ZI) 的 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的芳基的具体例相同。

[0328] [化学式41]

[0329]



[0330] 本发明的感光性树脂组合物, 优选为不包含1,2-醌二叠氮化合物作为对活性光线感应的酸产生剂。该理由为1,2-醌二叠氮化合物会通过逐次型光化学反应生成羧基, 但其量子产率为1以下。

[0331] 相对于此,本发明中,使用对活性光线感应而产生生成的酸的光酸产生剂与通过酸的作用而促进分解的树脂、或通过酸的作用而促进交联的树脂,由此得到高感度。

[0332] 本发明的酸产生剂可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0333] 在本发明的感光性树脂组合物中,酸产生剂相对于感光性树脂组合物的全固体成分优选使用0.1~20重量%,进一步优选使用0.5~18重量%。

[0334] <树脂(B)>

[0335] 本发明所使用的树脂(B)优选为包含具有极性基被通过酸的作用分解而脱离的脱离基保护的基(以下也称为“酸分解性基”)的重复单元的树脂(B-1)、及/或包含具有通过酸的作用而在树脂(B)的分子链间产生交联的基(以下也称为“交联性基”)的重复单元的树脂(B-2)。并且,也优选使用通过交联剂而在树脂间形成交联结构的树脂(B-3)。

[0336] 通过使用树脂(B-1),可得到凭借自光酸产生剂产生的有机酸而使极性变化,且使对于含有有机溶剂的显影液的溶解速度减小的组合物;通过使用树脂(B-2),凭借自光酸产生剂(A)产生的生成酸而在树脂(B)引起交联反应,由此可得到对于包含有机溶剂的显影液的溶解速度减小的组合物。

[0337] 本发明中,也优选组合树脂(B-1)与树脂(B-2)的树脂。

[0338] 以下对于树脂(B-1)进行说明。

[0339] <酸分解性基>

[0340] 作为酸分解性基通过酸的作用分解而生成的极性基,只要在包含有机溶剂的显影液中为难溶化或不溶化的基,则没有特别限定,但可举出羧基、磺酸基等酸性基(在作为以往光阻的显影液使用的2.38质量%四甲基铵氢氧化物水溶液中解离的基)、羟基(醇性羟基、酚性羟基等)等。

[0341] 另外,醇性羟基为与羟基键结的羟基,是指直接键结在芳香环上的羟基(酚性羟基)以外的羟基,作为酸基,排除 α 位被氟原子等的拉电子性基取代的脂肪族醇(例如,氟化醇基(六氟异丙醇基等))。作为醇性羟基,pKa优选为12以上20以下的羟基。

[0342] 作为酸分解性基优选的基,是将这些基的氢原子以通过酸而脱离的基所取代的基。

[0343] 作为通过酸而脱离的基,例如,可举出 $-C(R^{36})(R^{37})(R^{38})$ 、 $-C(R^{36})(R^{37})(OR^{39})$ 、 $-C(R^{01})(R^{02})(OR^{39})$ 等。

[0344] 上述通式中, $R^{36}\sim R^{39}$ 分别独立地表示烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R^{36} 与 R^{37} 也可相互键结而形成环。烷基为直链、分支或环状的烷基。

[0345] R^{01} 及 R^{02} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0346] $R^{36}\sim R^{39}$ 、 R^{01} 及 R^{02} 的直链或分支的烷基,优选为碳数1~8的烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基等。

[0347] $R^{36}\sim R^{39}$ 、 R^{01} 及 R^{02} 的环烷基,可为单环型,也可为多环型。作为单环型,优选为碳数3~8的环烷基,例如,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。作为多环型,优选为碳数6~20的环烷基,例如,可举出金刚烷基、降冰片基、异冰片基、冰片基、二环戊基、 α -蒎烯基、三环癸基、四环十二基、雄甾烷基等。另外,环烷基中的至少1个碳原子可通过氧原子等杂原子而进行取代。

[0348] $R^{36}\sim R^{39}$ 、 R^{01} 及 R^{02} 的芳基优选为碳数6~10的芳基,例如,可举出苯基、萘基、蒽基

等。

[0349] $R^{36} \sim R^{39}$ 、 R^{01} 及 R^{02} 的芳烷基优选为碳数7~12的芳烷基,例如,可举出苯甲基、苯乙基、萘甲基等。

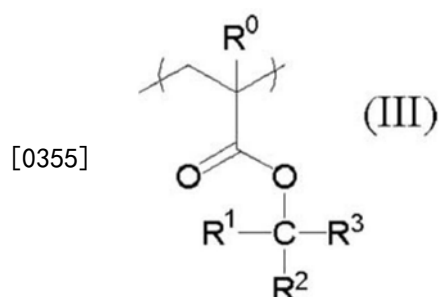
[0350] $R^{36} \sim R^{39}$ 、 R^{01} 及 R^{02} 的烯基优选为碳数2~8的烯基,例如,可举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、环己烯基等。

[0351] 作为 R^{36} 与 R^{37} 键结而形成的环,优选环烷基(单环或多环)。作为环烷基,优选为环戊基、环己基等单环的环烷基、降冰片基、四环癸基、四环十二基、金刚烷基等多环的环烷基。更优选为碳数5~6的单环的环烷基,进一步优选为碳数5的单环的环烷基。

[0352] <具有酸分解性基的重复单元>

[0353] 作为树脂(B-1)所包含的具有酸分解性基的重复单元,优选为下述通式(III)所示的重复单元。

[0354] [化学式42]



[0356] 上述通式(III)中, R^0 表示氢原子或者直链或分支的烷基。

[0357] $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示直链或分支的烷基、或是单环或多环的环烷基。

[0358] $R^1 \sim R^3$ 中的2个也可键结而形成单环或多环的环烷基。

[0359] 作为针对 R^0 的直链或分支的烷基,可具有取代基,优选为碳数1~4的直链或分支的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。作为取代基,可举出羟基、卤素原子(例如,氟原子)等。

[0360] 作为 R^0 ,优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0361] 作为 $R^1 \sim R^3$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳数1~4。

[0362] 作为 $R^1 \sim R^3$ 的环烷基,优选为环戊基、环己基等单环的环烷基、降冰片基、四环癸基、四环十二基、金刚烷基等多环的环烷基。

[0363] 作为 $R^1 \sim R^3$ 中的2个键结而形成的环烷基,优选为环戊基、环己基等单环的环烷基、降冰片基、四环癸基、四环十二基、金刚烷基等多环的环烷基。进一步优选为碳数5或6的单环的环烷基。

[0364] 作为优选的方式的1个,可举出 R^1 为甲基或乙基, R^2 与 R^3 键结而形成上述环烷基的方式。

[0365] 上述各基,可具有取代基,作为取代基,例如,可举出羟基、卤素原子(例如,氟原子)、烷基(碳数1~4)、环烷基(碳数3~8)、烷氧基(碳数1~4)、羧基、烷氧羰基(碳数2~6)等,且优选为碳数8以下。

[0366] 作为上述通式(III)所示的重复单元的特别优选的方式,为 R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地

表示直链或分支的烷基的方式。

[0367] 在该方式中,作为针对 R^1 、 R^2 及 R^3 的直链或分支的烷基,优选为碳数1~4的烷基,且可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基。

[0368] 作为 R^1 ,优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基,更优选为甲基、乙基,进一步优选为甲基。

[0369] 作为 R^2 ,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基,更优选为甲基、乙基,进一步优选为甲基。

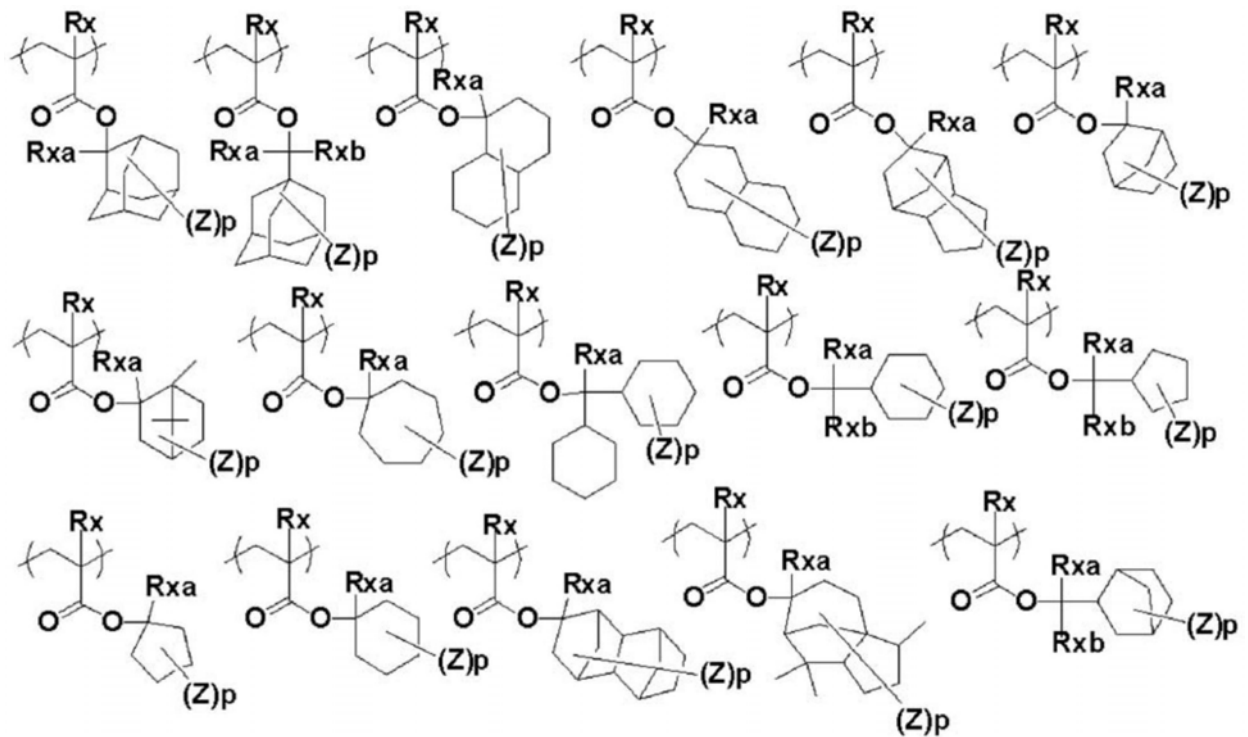
[0370] 作为 R^3 ,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,更优选为甲基、乙基、异丙基、异丁基,进一步优选为甲基、乙基、异丙基。

[0371] 以下表示上述具有酸分解性基的重复单元的优选的具体例,但本发明并没有限定于此。

[0372] 具体例中, R_x 表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 、或 CH_2OH 。 R_{xa} 、 R_{xb} 分别表示碳数1~4的烷基。 Z 表示取代基,存在多个时,多个 Z 可相同,也可不同。 p 表示0或正整数。 Z 的具体例及优选例与 R_1 ~ R_3 等各基可具有的取代基的具体例及优选例相同。

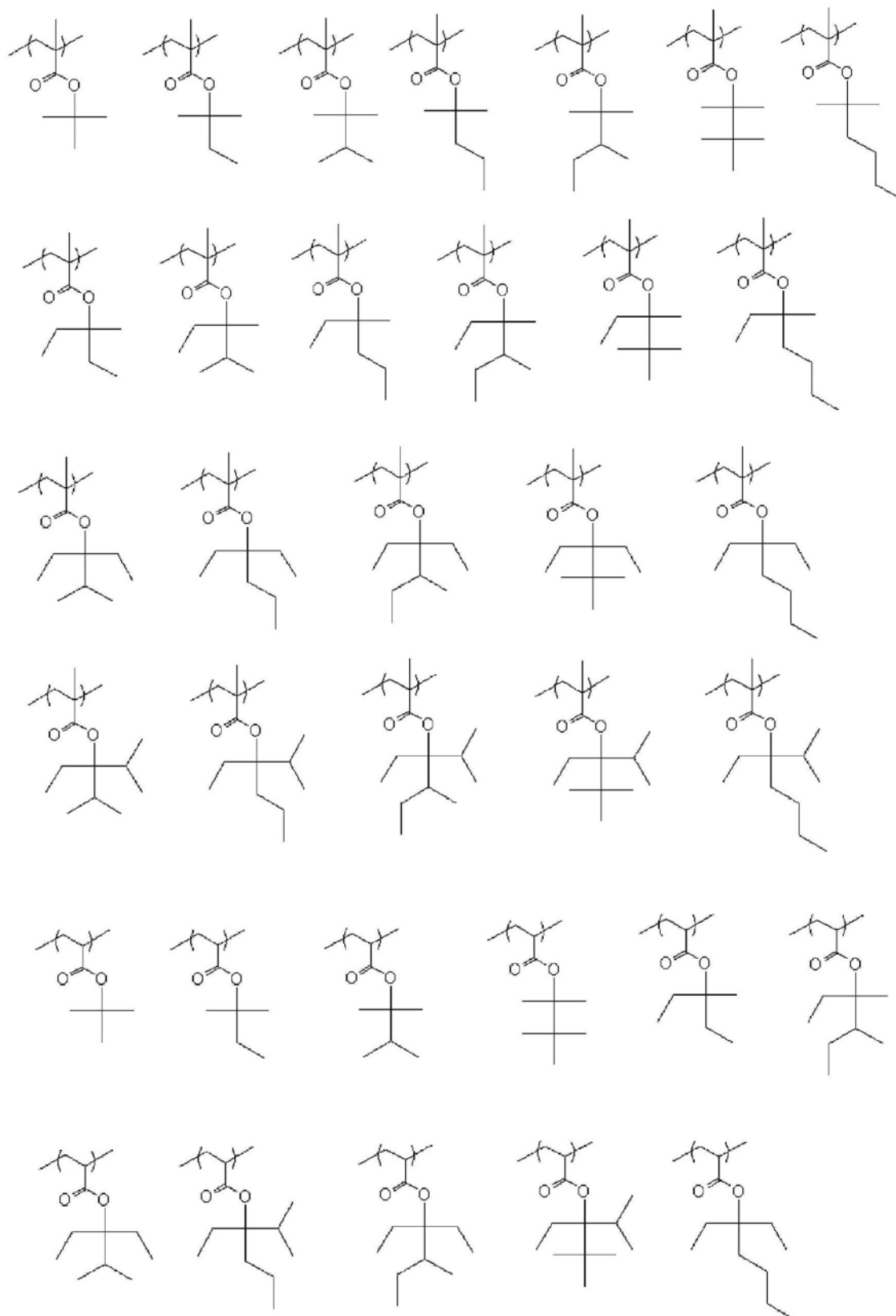
[0373] [化学式43]

[0374]



[0375] [化学式44]

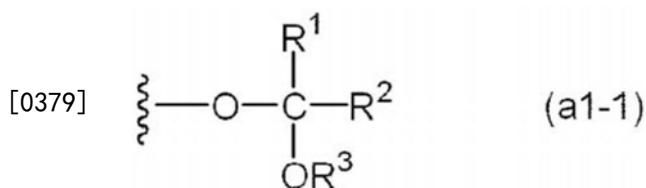
[0376]



[0377] 本发明中,并且,作为具有酸分解性基的重复单元,也优选具有羧基或酚性羟基被缩醛保护的基、或者羧基或酚性羟基被缩酮保护的基的重复单元。另外,酸分解性基也优选为羧基被下述通式(a1-1)所示的缩醛或缩酮保护的基。另外,羧基被下述通式(a1-1)所示

的缩醛或缩酮保护的残基的情况下,作为残基整体,是成为 $-(C=O)-O-CR^1R^2(OR^3)$ 的结构。

[0378] [化学式45]



[0380] (上述通式(a1-1)中, R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子或烷基,但是,排除 R^1 与 R^2 同时为氢原子的情况。 R^3 表示烷基。也可 R^1 或 R^2 与 R^3 键结而形成环状醚。)

[0381] 式(a1-1)中, $R^1\sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基,且上述烷基可为直链状、分支链状、环状中的任一个。在此,没有 R^1 及 R^2 这双方皆表示氢原子的情形,且 R^1 及 R^2 的至少一方表示烷基。

[0382] 在式(a1-1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示烷基时,上述烷基可为直链状、分支链状、环状中的任一个。作为直链状或分支链状的烷基,优选为碳数1~12,更优选为碳数1~6,进一步优选为碳数1~4。具体而言,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、蒂西基(thexyl)(2,3-二甲基-2-丁基)、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等。

[0383] 作为环状烷基,优选为碳数3~12,更优选为碳数4~8,进一步优选为碳数4~6。作为环状烷基,例如,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、异冰片基等。

[0384] 上述烷基,可具有取代基,作为取代基,可例示卤素原子、芳基、烷氧基。具有卤素原子作为取代基时, R^1 、 R^2 、 R^3 变成卤烷基,具有芳基作为取代基时, R^1 、 R^2 、 R^3 变成芳烷基。

[0385] 作为卤素原子,可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,这些中,优选为氟原子或氯原子。

[0386] 并且,作为上述芳基,优选为碳数6~20的芳基,更优选为碳数6~12,具体而言,可例示苯基、 α -甲苯基、萘基等,作为以芳基取代的烷基整体,即,作为芳烷基,可例示苯甲基、 α -甲基苯甲基、苯乙基、萘甲基等。

[0387] 作为上述烷氧基,优选为碳数1~6的烷氧基,更优选为碳数1~4,进一步优选为甲氧基或乙氧基。

[0388] 并且,烷基为环烷基时,上述环烷基也可具有碳数1~10的直链状或分支链状的烷基作为取代基,烷基为直链状或分支链状的烷基时,也可具有碳数3~12的环烷基作为取代基。

[0389] 这些取代基,也可以上述取代基进一步取代。

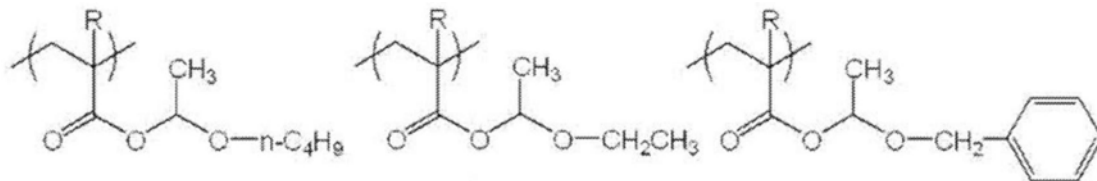
[0390] 在上述通式(a1-1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示芳基时,上述芳基优选为碳数6~12,更优选为碳数6~10。上述芳基可具有取代基,作为上述取代基,可例示优选为碳数1~6的烷基。作为芳基,例如,可例示苯基、甲苯基、硅基、异丙苯基、1-萘基等。

[0391] 并且, R^1 、 R^2 及 R^3 可相互键结,并与这些键结的碳原子一起形成环。作为 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 或 R^2 与 R^3 键结时的环结构,例如,可举出环丁基、环戊基、环己基、环庚基、四氢咪喃基、金刚烷基及四氢吡喃基等。

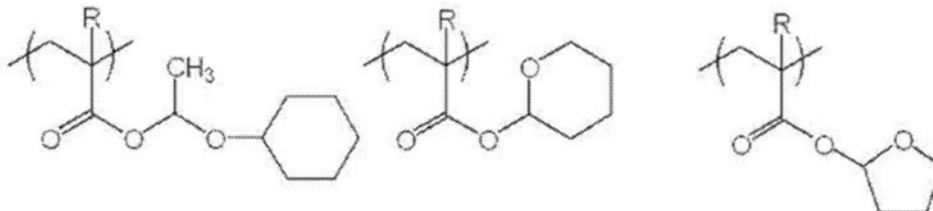
[0392] 另外,在式(a1-1)中, R^1 及 R^2 中的任一方优选为氢原子或甲基。

[0393] 作为具有羧基被酸分解性基保护的残基的重复单元的优选的具体例,可例示下述。另外,R表示氢原子或甲基。

[0394] [化学式46]



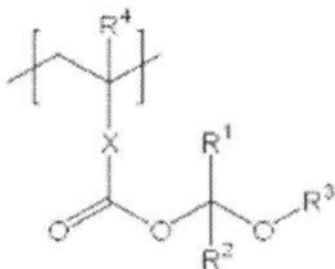
[0395]



[0396] 本发明所使用的具有酸分解性基的重复单元,也优选为下述通式(XP)所示的重复单元。

[0397] 通式(XP)

[0398] [化学式47]



[0399]

[0400] (通式(XP)中,R¹及R²分别表示氢原子、烷基或芳基,且至少R¹及R²的至少一方表示烷基或芳基,R³表示烷基或芳基,也可R¹或R²与R³键结而形成环状醚,R⁴表示氢原子或甲基,X表示伸芳基。)

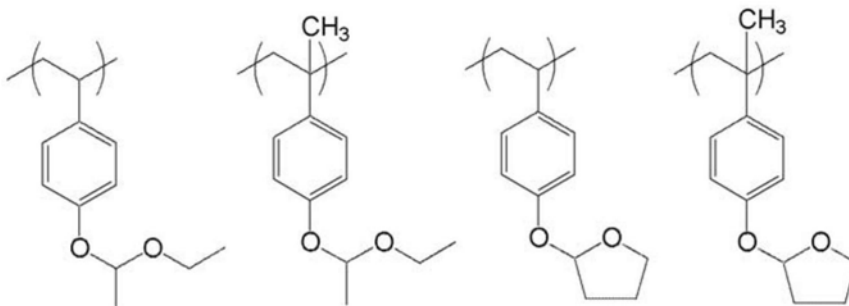
[0401] R¹及R²为烷基时,优选为碳数1~10的烷基。R¹及R²为芳基时,优选为苯基。R¹及R²分别优选为氢原子或碳数1~4的烷基。

[0402] R³表示烷基或芳基,且优选为碳数1~10的烷基,更优选为1~6的烷基。

[0403] X优选为伸苯基。

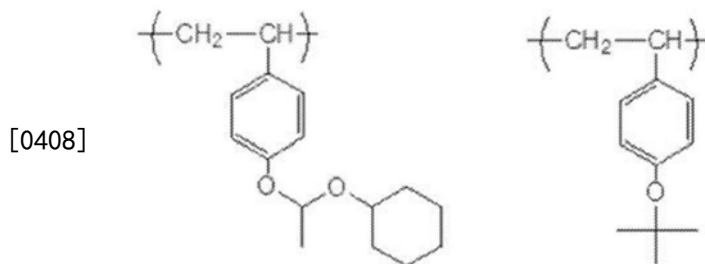
[0404] 以下表示通式(XP)所示的重复单元的例,但当然本发明并没有限定于这些。

[0405] [化学式48]



[0406]

[0407] [化学式49]



[0409] 树脂(B-1)的具有酸分解性基的重复单元,可为1种,也可并用2种以上。

[0410] 从使曝光部的对于有机系显影液的溶解性充分地下降,另外充分地保持未曝光部的溶解性、使溶解对比上升的观点,在本发明的树脂(B-1)中,具有酸分解性基的重复单元(优选为上述通式(III)所示的重复单元)的含量(包含多种时为其合计),相对于树脂(B-1)中的全部重复单元优选为20~90摩尔%以上,更优选为30~80摩尔%,进一步优选为40~70摩尔%,尤其优选为40~60摩尔%。

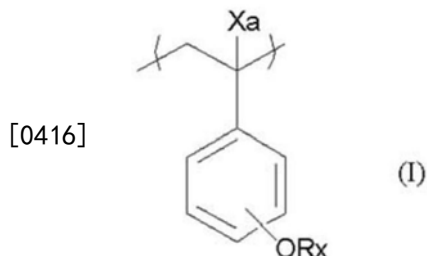
[0411] 树脂(B-1),除了含有上述酸分解性基的重复单元,也可含有其他的重复单元。

[0412] 作为其他的重复单元,可例示通式(I)所示的重复单元、上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元、具有内酯结构的重复单元、具有酸基的重复单元、具有羟基及/或氰基的重复单元、具有不具备极性基的脂环烃结构且不展现酸分解性的重复单元。

[0413] <通式(I)所示的重复单元>

[0414] 在本发明中,相对于树脂(A)中的全部重复单元,也可含有下述通式(I)所示的重复单元。

[0415] [化学式50]



[0417] 上述通式(I)中,Xa表示氢原子或者直链或分支的烷基。

[0418] Rx表示氢原子或通过酸的作用分解并脱离的基。

[0419] 作为针对Xa的直链或分支的烷基的具体例及优选例,可举出与上述作为针对通式(III)的R⁰的直链或分支的烷基的具体例及优选例相同。

[0420] 作为针对Rx的通过酸的作用分解并脱离的基的具体例及优选例,可举出与上述作为树脂(B-1)的保护构成酸分解性基的极性基的通过酸的作用分解并脱离的基的具体例及优选例相同。

[0421] 从使曝光部的对于有机系显影液的溶解性充分地下降,另外充分地保持未曝光部的溶解性、使溶解对比上升的观点,在本发明的树脂(B-1)中,上述通式(I)所示的重复单元的含量(包含多种时为其合计),相对于树脂(B-1)中的全部重复单元优选为30摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下,理想为0摩尔%,即,尤其优选为不包含上述重复单元。上述通式(I)所示的重复单元相对于树脂(B-1)中的全部重复单元存在有

30摩尔%以上时,有对于有机溶剂过度溶解,得不到图案的解析性及矩形性的倾向。

[0422] <通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元>

[0423] 在本发明中,优选为树脂(B-1)包含上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元。

[0424] 在此,“上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元”是指上述通式(I)所示的重复单元等包含具有酚性羟基的芳香族基的重复单元、包含具有自酚性羟基衍生的基(例如,酚性羟基被通过酸的作用分解并脱离的基保护的基等)的芳香族基的重复单元以外的包含不具有酚性羟基的芳香族基的重复单元。

[0425] 作为上述非酚系芳香族基,可具有取代基,优选为碳数6~10的芳基,例如,可举出苯基、萘基。

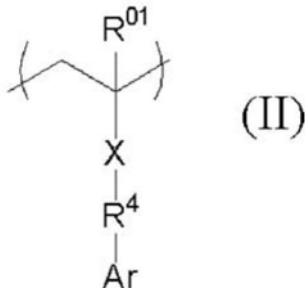
[0426] 作为上述取代基,只要不是酚性羟基则没有特别限制,可举出碳数1~4的直链状或分支状的烷基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、氟原子等卤素原子、氰基、胺基、硝基、羧基等。作为上述取代基的碳数1~4的直链状或分支状的烷基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基,可进一步具有取代基,作为如上述更进一步的取代基,可举出氟原子等卤素原子等。

[0427] 上述非酚系芳香族基为苯基,且上述苯基具有取代基时,优选为上述取代基是取代于苯基的4位。

[0428] 从蚀刻耐性的观点,作为上述非酚系芳香族基,优选可具有取代基的苯基。

[0429] 在本发明中,上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元优选为下述通式(II)所示的重复单元。

[0430] [化学式51]



[0431]

[0432] 上述通式(II)中, R^{01} 表示氢原子或者直链或分支的烷基。

[0433] X表示单键或2价的连结基。

[0434] Ar表示非酚系芳香族基。

[0435] R^4 表示单键或伸烷基。

[0436] 作为针对 R^{01} 的直链或分支的烷基的具体例及优选例,可举出与上述作为针对通式(III)的 R^0 的直链或分支的烷基的具体例及优选例相同。

[0437] X优选为2价的连结基。作为该2价的连结基,优选可举出 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 等。

[0438] 作为非酚系芳香族基Ar的具体例及优选例,可举出与上述作为非酚系芳香族基的具体例及优选例相同。

[0439] 作为针对 R^4 的伸烷基,可具有取代基,优选碳数1~4的伸烷基,可举出亚甲基、伸乙基、伸丙基等。作为针对 R^4 的伸烷基可具有的取代基,可举出碳数1~4的烷基、氟原子等

卤素原子等。

[0440] 针对R⁴的伸烷基可具有的取代基与非酚系芳香族基Ar可具有取代基也可键结而形成环,作为上述形成环的基,可举出伸烷基(例如,伸乙基、伸丙基)。

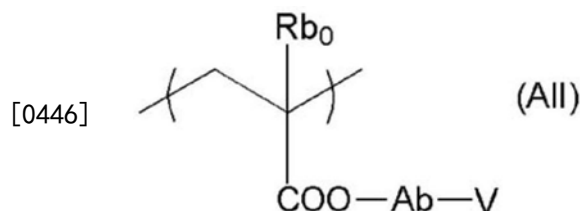
[0441] 从图案形成的树脂的适当的玻璃转移温度(T_g)的观点,作为R⁴,优选为单键、或可以取代基取代的亚甲基。

[0442] 从使曝光部的对于有机系显影液的溶解性充分地下降,另外充分地保持未曝光部的溶解性、使溶解对比上升的观点及赋予蚀刻耐性的观点,在本发明的树脂(B-1)中,上述具有非酚系芳香族基的重复单元(优选为上述通式(II)所示的重复单元)的含量(包含多种时为其合计),相对于树脂(B-1)中的全部重复单元优选为10~70摩尔%以上,更优选为20~60摩尔%,进一步优选为30~50摩尔%。

[0443] <具有内酯结构的重复单元>

[0444] 树脂(B-1),进一步也可包含具有内酯结构的重复单元。作为具有内酯结构的重复单元,更优选为下述通式(A1I)所示的重复单元。

[0445] [化学式52]



[0447] 通式(A1I)中,Rb₀表示氢原子、卤素原子或可具有取代基的烷基(优选为碳数1~4)。

[0448] 作为Rb₀的烷基可具有的优选的取代基,可举出羟基、卤素原子。作为Rb₀的卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作为Rb₀,优选为氢原子、甲基、羟甲基、三氟甲基,进一步优选为氢原子、甲基。

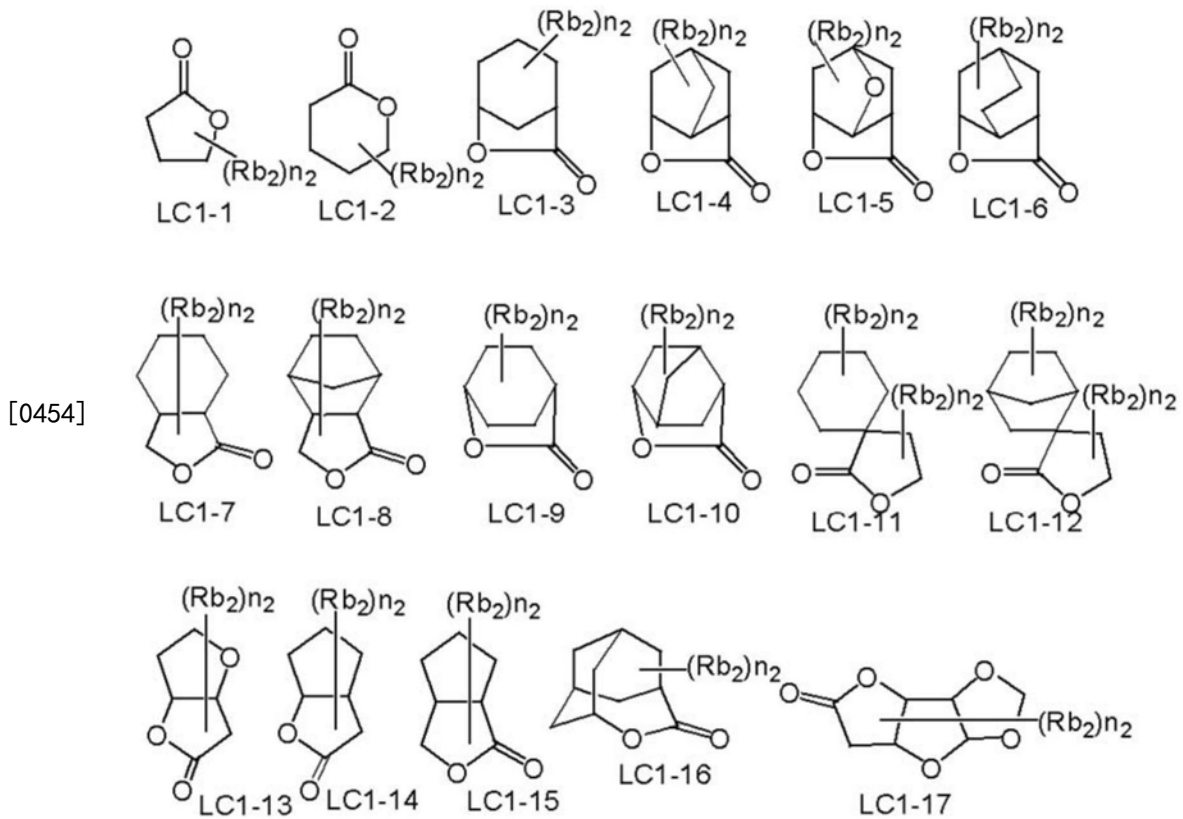
[0449] Ab表示单键、伸烷基、具有单环或多环的环烷基结构的2价的连结基、醚键、酯键、羰基、或组合这些的2价的连结基。Ab,优选为单键、-Ab₁-CO₂-所示的2价的连结基。

[0450] Ab₁为直链或分支伸烷基、单环或多环的伸环烷基,优选为亚甲基、伸乙基、伸环己基、伸金刚烷基(adamantylene)、伸降冰片基(norbornylene)。

[0451] V表示具有内酯结构的基。

[0452] 作为具有内酯结构的基,只要具有内酯结构,可使用任一个,但优选为5~7元环内酯结构,在5~7元环内酯结构以形成双环结构、螺环结构的方式而与其他环结构进行缩环较为理想。更优选为包含具有下述通式(LC1-1)~(LC1-17)中的任一个所示的内酯结构的重复单元。并且,内酯结构也可直接键结于主链。优选的内酯结构为(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-8)、(LC1-13)、(LC1-14)。

[0453] [化学式53]



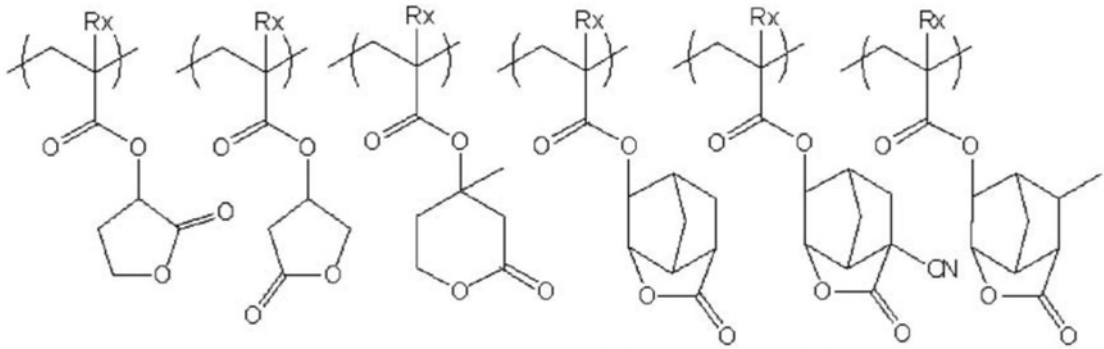
[0455] 内酯结构部分,可具有取代基(Rb_2),也可不具有。作为优选的取代基(Rb_2),可举出碳数1~8的烷基、碳数4~7的1价的环烷基、碳数1~8的烷氧基、碳数2~8的烷氧羰基、羧基、卤素原子、羟基、氰基、酸分解性基等。更优选为碳数1~4的烷基、氰基、酸分解性基。 n_2 表示0~4的整数。 n_2 为2以上时,存在多个的取代基(Rb_2),可为相同,也可不同,并且,存在多个的取代基(Rb_2)彼此也可键结而形成环。

[0456] 具有内酯基的重复单元,通常存在有光学异构体,但也可使用任何光学异构体。并且,可单独使用1种光学异构体,也可混合多种光学异构体而使用。主要使用1种光学异构体时,其光学纯度(ee)优选为90%以上,更优选为95%以上。

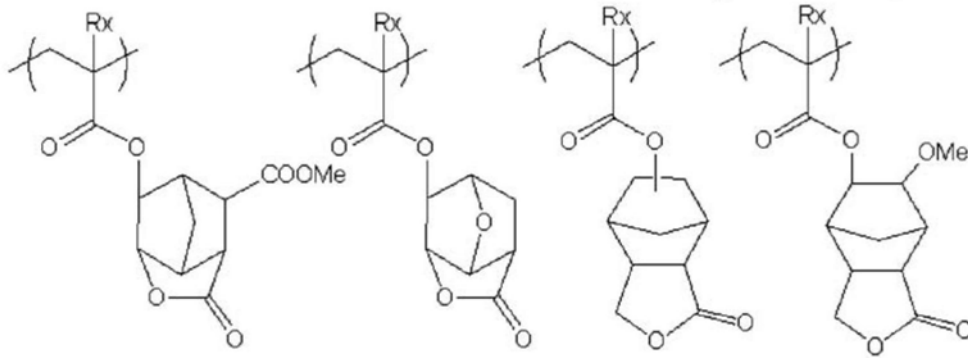
[0457] 树脂(B-1)可包含具有内酯结构的重复单元,也可不包含,但包含具有内酯结构的重复单元时,树脂(B-1)中的上述重复单元的含量,相对于全部重复单元优选为0.5~50摩尔%的范围,更优选为1~40摩尔%的范围,进一步优选为3~30摩尔%的范围。上述重复单元,可为1种,也可组合2种以上而使用。通过使用特定的内酯结构,而图案的解析性提升,且矩形轮廓变良好。

[0458] 以下表示树脂(B-1)中的具有内酯结构的重复单元的具体例,但本发明并没有限定于此。式中, R_x 表示H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

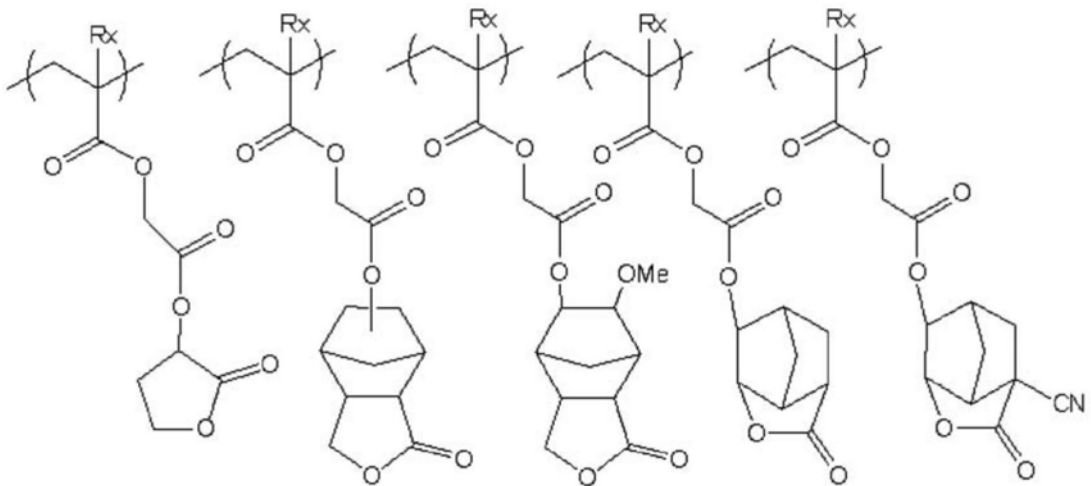
[0459] [化学式54]



[0460]



[0461] [化学式55]



[0462]

[0463] <具有酸基的重复单元>

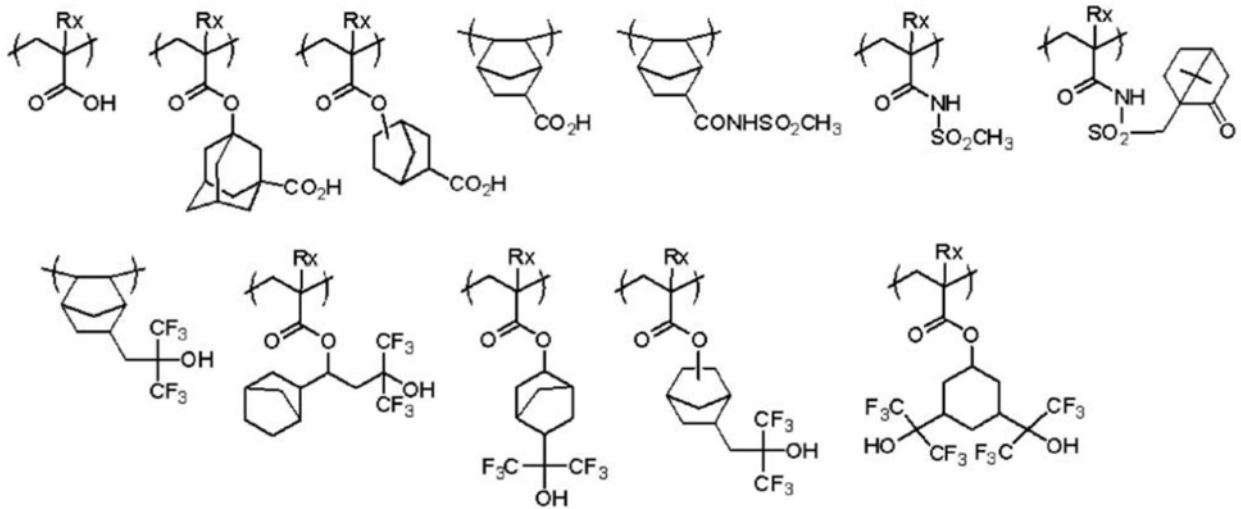
[0464] 树脂(B-1)也可包含具有酸基的重复单元。作为酸基,可举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基、 α 位被拉电子性基取代的脂肪族醇(例如,六氟异丙醇基),更优选为包含具有羧基的重复单元。通过包含具有酸基的重复单元,可增加在接触孔用途等解析性。作为具有酸基的重复单元,优选为下列的任一个:如利用丙烯酸、甲基丙烯酸的重复单元的在树脂的主链直接键结酸基的重复单元,或是酸基隔着连结基而键结在树脂的主链的重复单元,另外在聚合时使用具有酸基的聚合起始剂或链转移剂导入至聚合物链的末端;连结基也可具有单环或多环的环状烃结构。进一步优选为利用丙烯酸、甲基丙烯酸的重复单元。

[0465] 以下表示具有酸基的重复单元的具体例,但本发明并没有限定于此。

[0466] 具体例中,Rx表示H、CH₃、CH₂OH或CF₃。

[0467] [化学式56]

[0468]



[0469] 树脂(B-1)可包含具有酸基的重复单元,也可不包含,但树脂(B-1)包含具有酸基的重复单元时,上述重复单元的含量,相对于树脂(A)中的全部重复单元优选为1~25摩尔%,更优选为1~20摩尔%,进一步优选为3~15摩尔%。

[0470] <具有羟基及/或氰基的重复单元>

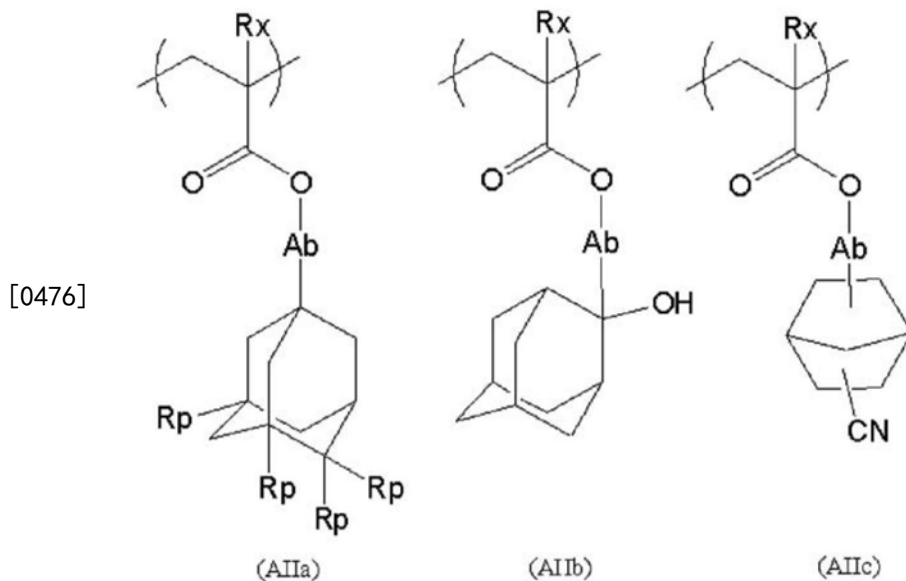
[0471] 树脂(B-1)也可包含具有羟基或氰基的重复单元。由此而提升基板接着性、显影液亲和性。具有羟基或氰基的重复单元优选为具有以羟基或氰基取代的烃结构的重复单元。烃结构优选为直链、分支或环状结构的脂肪族烃基,进一步优选具有脂环烃结构的重复单元。并且,优选为具有羟基及/或氰基的重复单元,不具有酸分解性基。

[0472] 并且,具有以羟基或氰基取代的脂环烃结构的重复单元,优选为与具有酸分解性基的重复单元不同(即,相对于酸优选为稳定的重复单元)。

[0473] 作为以羟基或氰基取代的脂环烃结构的脂环烃结构,优选为金刚烷基、二金刚烷基(diamantyl)、降冰片烷基。

[0474] 更优选可举出下述通式(AIIa)~(AIIc)中的任一个所示的重复单元。

[0475] [化学式57]



[0476]

[0477] 式中, R_x 表示氢原子、甲基、羟甲基、或三氟甲基。

[0478] Ab表示单键、或2价的连结基。

[0479] 作为利用Ab表示的2价的连结基,例如,可举出伸烷基、伸环烷基、酯键、酰胺键、醚键、胺基甲酸酯键、脲键、或其组合等。优选作为伸烷基,碳数1~10的伸烷基,更优选碳数1~5的伸烷基,例如,可举出亚甲基、伸乙基、伸丙基等。

[0480] 在本发明的一方式中,Ab优选为单键、或伸烷基。

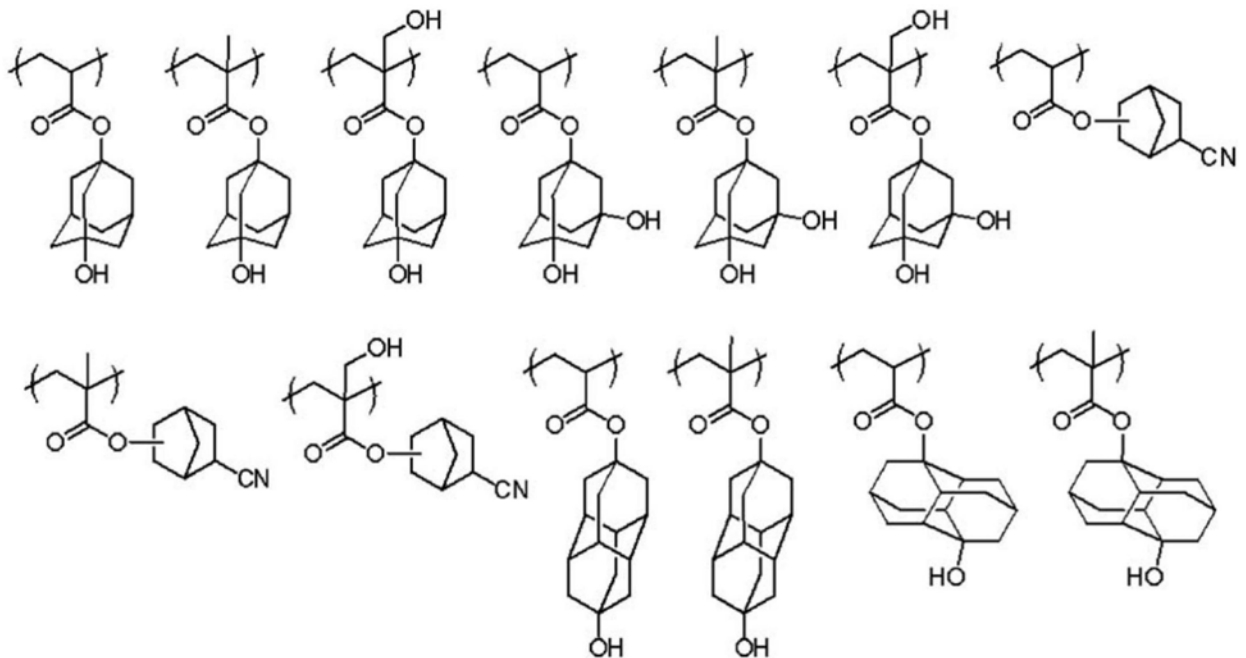
[0481] R_p 表示氢原子、羟基、或羟烷基。多个 R_p 可为相同,也可为不同,但多个 R_p 中的至少1个表示羟基或羟烷基。

[0482] 树脂(B-1)也可包含具有羟基或氰基的重复单元,也可不包含,但树脂(B-1)包含具有羟基或氰基的重复单元时,具有羟基或氰基的重复单元的含量,相对于树脂(B-1)中的全部重复单元优选为1~40摩尔%,更优选为3~30摩尔%,进一步优选为5~25摩尔%。

[0483] 以下举出具有羟基或氰基的重复单元的具体例,但本发明并没有限定于这些。

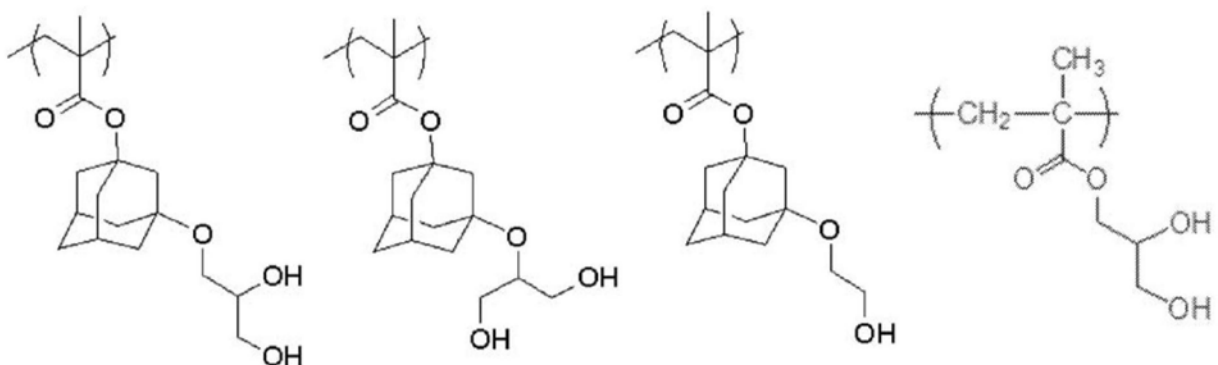
[0484] [化学式58]

[0485]



[0486] [化学式59]

[0487]



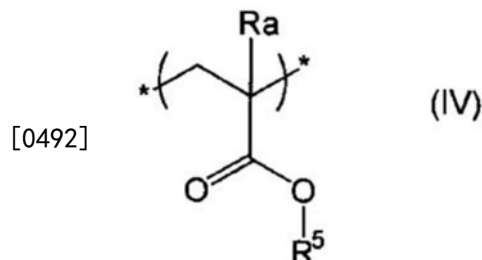
[0488] 此外,也可适当使用国际公开2011/122336号说明书的(0011)以后所记载的单体

或对应此的重复单元等。

[0489] <具有不具备极性基的烃结构且不展现酸分解性的重复单元>

[0490] 本发明的树脂(B-1),可进一步包含具有不具备极性基(例如,上述酸基、羟基、氰基)的烃结构且不展现酸分解性的重复单元。由此,在使用包含有机溶剂的显影液的显影时,可适当调整树脂的溶解性。作为如上述的重复单元,可举出通式(IV)所示的重复单元。

[0491] [化学式60]



[0493] 通式(IV)中, R^5 表示不具有极性基的烃基。

[0494] R_a 表示氢原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中, R_{a2} 表示氢原子、烷基或酰基。 R_a 优选为氢原子、甲基、羟甲基、三氟甲基,进一步优选为氢原子、甲基。

[0495] R^5 的不具有极性基的烃基,优选为烷基,更优选为碳数1~10的直链或分支烷基,进一步优选可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基等。这些基也可进一步具有取代基。作为其取代基,可举出硝基、氟原子等卤素原子、烷氧基(优选为碳数1~15)、环烷基(优选为碳数3~15)、芳基(优选为碳数6~14)、烷氧羰基(优选为碳数2~7)、酰基(优选为碳数2~12)、烷氧羰氧基(优选为碳数2~7)等,但并没有限定于这些。

[0496] R^5 的不具有极性基的烃基也可具有环状结构。作为环状结构,可包含单环式烃基及多环式烃基。作为单环式烃基,例如,可举出环戊基、环己基、环庚基、环辛基等碳数3~12的环烷基、环己烯基等碳数3~12的环烯基。优选的单环式烃基为碳数3~7的单环式烃基,更优选可举出环戊基、环己基。

[0497] 在多环式烃基中包含环集合烃基、交联环烃基,作为环集合烃基的例,可包含双环己基、全氢萘基等。作为交联环烃基,例如,可举出蒎烷、冰片烷、降蒎烷、降冰片烷、双环辛烷环(双环[2.2.2]辛烷环、双环[3.2.1]辛烷环等)等2环式烃基、及高布雷烷、金刚烷、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三环[4.3.1.1^{2,5}]十一烷环等3环式烃基、四环[4.4.0.12,5.1^{7,10}]十二烷、全氢-1,4-桥亚甲基-5,8-桥亚甲基萘环等4环式烃基等。并且,交联环烃基中也可包含缩合环烃基,例如,全氢萘(十氢萘)、全氢蒎、全氢菲、全氢萘、全氢茛、全氢茛环等5~8员环烷烃基多个缩合的缩合环。

[0498] 作为优选的交联环烃基,可举出降冰片基、金刚烷基、双环辛基、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基等。作为更优选的交联环烃基,可举出降冰片基、金刚烷基。

[0499] 这些脂环式烃基,也可具有取代基,作为优选的取代基,可举出卤素原子、烷基、氢原子被取代的羟基、氢原子被取代的胺基等。作为优选的卤素原子,可举出溴、氯、氟原子,作为优选的烷基,可举出甲基、乙基、丁基、叔丁基。上述烷基,也可进一步具有取代基,作为可进一步具有的取代基,可举出卤素原子、烷基、氢原子被取代的羟基、氢原子被取代的胺基。

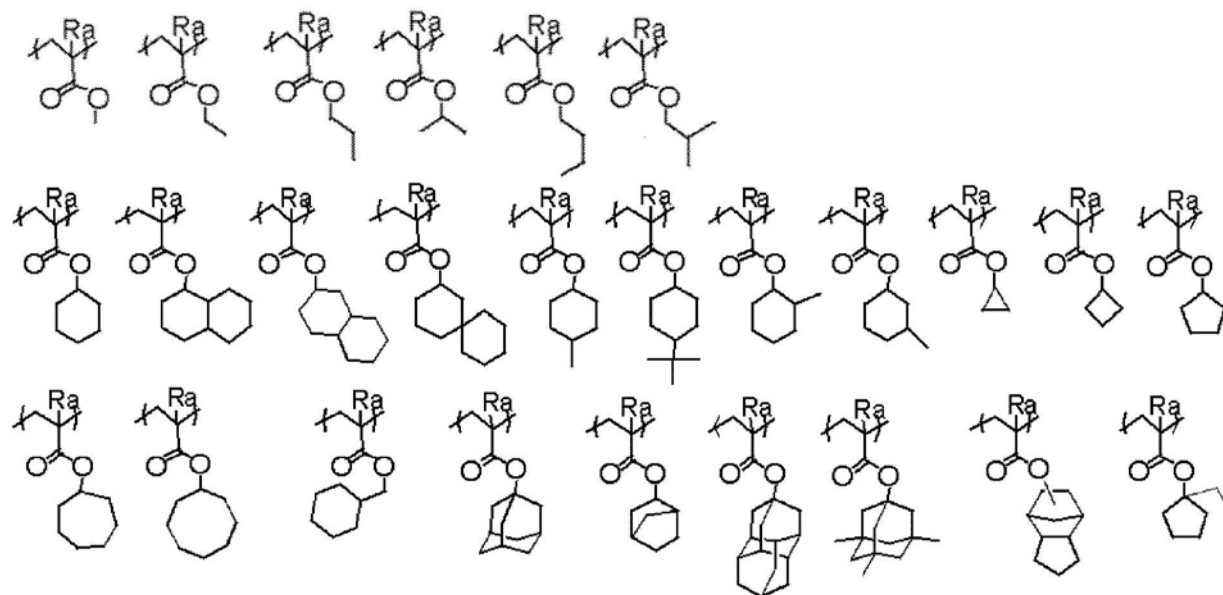
[0500] 作为上述氢原子的取代基,例如,可举出烷基(包含环烷基)、芳烷基、取代甲基、取代乙基、烷氧羰基、芳烷基氧羰基。作为优选的烷基,可举出碳数1~4的烷基,作为优选的取代甲基,可举出甲氧甲基、甲氧基硫代甲基、苯甲氧基甲基、叔丁氧甲基、2-甲氧基乙氧甲基,作为优选的取代乙基,可举出1-乙氧乙基、1-甲基-1-甲氧乙基,作为优选的酰基,可举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、三甲基乙酰基等碳数1~6的脂肪族酰基,作为烷氧羰基,可举出碳数1~4的烷氧羰基等。

[0501] 树脂(B-1)也可包含具有不具备极性基的烃结构且不展现酸分解性的重复单元,也可不包含,但树脂(B-1)包含具有不具备极性基的烃结构且不展现酸分解性的重复单元时,上述重复单元的含有率,相对于树脂(B-1)中的全部重复单元优选为1~49摩尔%,更优选为1~40摩尔%,进一步优选为1~20摩尔%。

[0502] 以下举出具有不具备极性基的烃结构且不展现酸分解性的重复单元的具体例,但本发明并没有限定于这些。式中,Ra表示H、CH₃、CH₂OH、或CF₃。

[0503] [化学式61]

[0504]



[0505] 接着,对于树脂(B-2)进行说明。

[0506] 树脂(B-2)有包含具有通过酸的作用而在树脂(B)的分子链间产生交联的基(以下也称为“交联性基”)的重复单元的树脂(B-2a)、隔着后述的交联剂而在树脂(B)的分子链间形成交联的树脂(B-2b)。

[0507] 树脂(B-2a)的情况中,交联基只要是在酸存在下以加热处理引起硬化反应的基,则没有特别限定。作为优选的具有交联基的重复单元的方式,可举出含有选自包含环氧基、氧杂环丁烷基、-NH-CH₂-OR(R为碳数1~20的烷基)及乙烯醚基组成的群中的至少1种的重复单元。

[0508] 其中,本发明的感光性树脂组合物更优选为上述(A)成分包含具有环氧基及氧杂环丁烷基中的至少1种的重复单元,进一步优选为包含具有氧杂环丁烷基的重复单元。更详细而言,可举出如下。

[0509] <具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元>

[0510] 上述(A)共聚合物优选包含具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元。上述3元环的环状醚基也称为环氧基,4元环的环状醚基也称为氧杂环丁烷基。上述优选具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元,更优选具有氧杂环丁烷基的重复单元。

[0511] 上述具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元,只要在1个重复单元中至少具有1个环氧基或氧杂环丁烷基即可,且也可具有1个以上的环氧基及1个以上的氧杂环丁烷基、2个以上的环氧基、或2个以上的氧杂环丁烷基,虽没有特别限定,但合计优选具有1~3个环氧基及/或氧杂环丁烷基,合计更优选具有1或2个环氧基及/或氧杂环丁烷基,进一步优选具有1个环氧基或氧杂环丁烷基。

[0512] 作为用以形成具有环氧基的重复单元的自由基聚合性单体的具体例,例如,可举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁酯、丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、 α -乙基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、*o*-乙基苯甲基缩水甘油醚、*m*-乙基苯甲基缩水甘油醚、*p*-乙基苯甲基缩水甘油醚、日本专利第4168443号公报的段落0031~0035所记载的包含脂环式环氧骨架的化合物等。

[0513] 作为用以形成具有氧杂环丁烷基的重复单元的自由基聚合性单体的具体例,例如,可举出日本特开2001-330953号公报的段落0011~0016所记载的具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0514] 作为用以形成上述具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元的自由基聚合性单体的具体例,优选为包含甲基丙烯酸酯结构的单体、包含丙烯酸酯结构的单体。

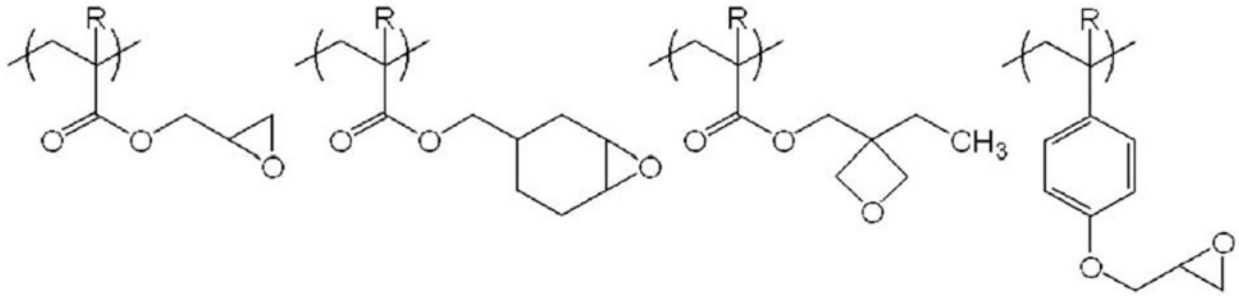
[0515] 这些单体中,就更优选而言为日本专利第4168443号公报的段落0034~0035所记载的包含脂环式环氧骨架的化合物及日本特开2001-330953号公报的段落0011~0016所记载的具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯,就进一步优选而言为日本特开2001-330953号公报的段落0011~0016所记载的具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯。这些中,优选为甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、及甲基丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯,尤其优选为丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、及甲基丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯。这些重复单元,可单独使用1种或组合2种以上而使用。

[0516] 作为上述具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元,可参酌日本特开2011-215590号公报的段落编号0053~0055的记载。

[0517] 作为上述具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的重复单元的优选的具体例,可例示下述的重复单元。另外,R表示氢原子或甲基。

[0518] [化学式62]

[0519]



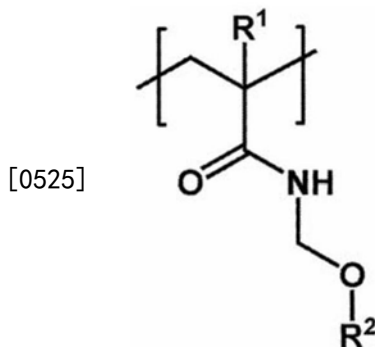
[0520] 在本发明中,从感度的观点,优选为氧杂环丁烷基。其中优选脂环环环氧基及氧杂环丁烷基。根据上述,在本发明中,作为环氧基及/或氧杂环丁烷基,优选为脂环环环氧基及氧杂环丁烷基,更优选氧杂环丁烷基。

[0521] <具有-NH-CH₂-O-R (R为碳数1~20的烷基)的重复单元>

[0522] 本发明所使用的共聚合物,也优选具有-NH-CH₂-O-R (R为碳数1~20的烷基)的重复单元。由此,可通过缓慢的加热处理引起硬化反应,且可得到各特性均优选的硬化膜。在此,R优选为碳数1~9的烷基,更优选为碳数1~4的烷基。并且,烷基可为直链、分支或环状的烷基中的任一个,但优选为直链或分支的烷基。重复单元更优选为具有下述通式(1)所示的基的重复单元。

[0523] 通式(1)

[0524] [化学式63]



[0526] (上述式中,R¹表示氢原子或甲基,R²表示碳数1~20的烷基。)

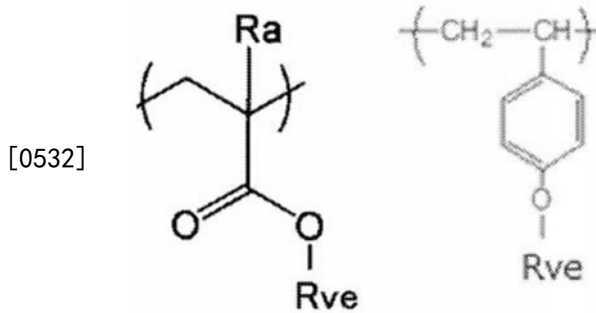
[0527] R²优选为碳数1~9的烷基,且更优选为碳数1~4的烷基。并且,烷基可为直链、分支或环状的烷基的任一个,但优选为直链或分支的烷基。

[0528] 作为R²的具体例,可举出甲基、乙基、正丁基、异丁基、环己基、及正己基。其中优选异丁基、正丁基、甲基。

[0529] <具有乙烯醚基的重复单元>

[0530] 本发明所使用的共聚合物,也优选具有乙烯醚基的重复单元。具体而言,可举出下述通式所示的重复单元作为其例。

[0531] [化学式64]



[0533] 在此,Ra表示氢原子、烷基或-CH₂-O-Ra₂基。式中,Ra₂表示氢原子、烷基或酰基。Ra优选为氢原子、甲基、羟甲基、三氟甲基,且尤其优选为氢原子、甲基。

[0534] Rve为在末端具有乙烯醚基的基,具体而言优选为2-(乙烯氧基)烷基。在此作为烷基优选为碳数2~6的烷基,其中优选为2-(乙烯氧基)乙基。

[0535] 树脂(B-2a)的全部重复单元中,优选包含3~70摩尔%具有交联性基的重复单元,更优选包含10~60摩尔%。

[0536] 其次,对于树脂(B-2b)进行说明。

[0537] 树脂(B-2b)包含与以下所记载的交联剂反应而形成键结的重复单元。作为如上述的重复单元,可例示通式(I)所示的重复单元、上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元、具有内酯结构的重复单元、具有羟基及/或氰基的重复单元、具有酸基的重复单元、具有不具备极性基的脂环烃结构且不展现酸分解性的重复单元。这些可参阅树脂(B-1)的记载,优选的范围也为同义。

[0538] 作为通过交联剂而在树脂间形成交联结构的树脂(B-3),优选为包含具有苯环及/或酚性羟基的重复单元的树脂。

[0539] 作为如上述的树脂的例,可例示上述通式(I)所示的重复单元且Rx为氢原子的重复单元、上述通式(I)所示的重复单元以外的具有非酚系芳香族基的重复单元且Ar为苯基的情况。另外,也可具有上述所述的其他重复单元(具有交联性基的重复单元、具有酸分解性基的重复单元等,特别是具有酸分解性基的重复单元)。

[0540] 树脂(B-3),具有苯环及/或酚性羟基的重复单元优选为全部重复单元的50~100摩尔%。

[0541] 本发明的组合物所使用的树脂(B),以调节干式蚀刻耐性或标准显影液适性、基板接着性、光阻轮廓、甚至感光性树脂组合物的一般需要的特性的解析度、耐热性、感度等为目的,除了上述重复单元以外,也可具有各式各样的重复结构单元。

[0542] 作为如上述的重复结构单元,可举出相当于下述单体的重复单元,但并没有限定于这些。

[0543] 由此,用于本发明的感光性树脂组合物的树脂所需要的性能,特别是可达成:

[0544] (1) 对于涂布溶剂的溶解性、

[0545] (2) 制膜性(玻璃转移点)、

[0546] (3) 碱显影性、

[0547] (4) 膜厚减少(选择亲疏水性、碱可溶性基)、

[0548] (5) 未曝光部对基板的接着性、

[0549] (6) 干式蚀刻耐性等微调。

[0550] 作为如上述的单体,例如,可举出选自丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、烯丙基化合物、乙烯醚类、乙烯酯类、苯乙烯类、巴豆酸酯类等中的具有1个加成聚合性不饱和键的化合物等。

[0551] 除此以外,只要为可与相当于上述各种重复结构单元的单体共聚合的加成聚合性的不饱和化合物,则也可进行共聚合。

[0552] 在使用于本发明所使用的感光性树脂组合物的树脂(B)中,为了调节感光性树脂组合物的干式蚀刻耐性或标准显影液适性、基板接着性、光阻轮廓、甚至光阻的一般需要的性能的解析度、耐热性、感度等,适当设定各重复结构单元的含有摩尔比。

[0553] 作为本发明的树脂(B)的方式,可为无规型、嵌段型、栉型、星型中的任一方式。树脂(B),例如,可通过对应于各结构的不饱和单体的自由基、阳离子、或阴离子聚合而合成。并且,在使用相当于各结构的前驱物的不饱和单体聚合后,通过进行高分子反应也可得到作为目的的树脂。

[0554] 本发明的树脂(B),可按照常法(例如,自由基聚合)进行合成。例如,作为一般的合成方法,可举出通过使单体种(monomer species)及起始剂溶解于溶剂并加热而进行聚合的一次聚合法、于加热溶剂中花费1~10小时滴加单体种与起始剂的溶液的滴加聚合法等,优选为滴加聚合法。作为反应溶媒,例如,可举出四氢呋喃、1,4-二噁烷、二异丙醚等醚类或如甲基乙酮、甲基异丁酮的酮类、如乙酸乙酯的酯溶媒、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺溶剂、甚至如后述的丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、环己酮的类的溶解本发明的组合物的溶媒。尤其优选为使用与用于本发明的树脂组合物(I)的溶剂相同的溶剂进行聚合。由此可抑制保存时的粒子的产生。

[0555] 聚合反应优选为在氮或氩等惰性气体环境下进行。作为聚合起始剂,是使用市售的自由基起始剂(偶氮系起始剂、过氧化物等)使聚合起始。作为自由基起始剂,优选为偶氮系起始剂,更优选为具有酯基、氰基、羧基的偶氮系起始剂。作为优选的起始剂,可举出偶氮双异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、二甲基-2,2'-偶氮双(2-丙酸甲酯)等。根据所需而追加起始剂,或者分批添加,反应结束后,投入溶剂,以粉体或固体回收等方法回收所需的聚合物。反应的浓度为5~50质量%,优选为10~30质量%。反应温度,通常为10℃~150℃,优选为30℃~120℃,更优选为60~100℃。

[0556] 反应结束后,冷却直到室温,并予以精制。精制可应用通过水洗或组合适当的溶媒将残留单体或寡聚物成分去除的液-液萃取法、仅萃取去除特定的分子量以下的超微过滤等溶液状态的精制方法、通过将树脂溶液滴加于不良溶媒而由此使树脂于不良溶媒中凝固而去除残留单体等再沉淀法、或将经过滤的树脂浆体以不良溶媒进行清洗等固体状态的精制方法等通常的方法。例如,使上述树脂难溶或不溶的溶媒(不良溶媒),以上述反应溶液的10倍以下的体积量,优选为以10~5倍的体积量进行接触,由此而使树脂作为固体析出。

[0557] 作为自聚合物溶液的沉淀或再沉淀操作时所使用的溶媒(沉淀或再沉淀溶媒),只要为上述聚合物的不良溶媒即可,根据聚合物的种类,可适当选自烃、卤化烃、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水、包含这些溶媒的混合溶媒等中而使用。

[0558] 沉淀或再沉淀溶媒的使用量,可考虑效率或产率等而适当选择,但一般而言,相对于聚合物溶液100质量份为100~10000质量份,优选为200~2000质量份,更优选为300~1000质量份。

[0559] 作为沉淀或再沉淀时的温度,可考虑效率或操作性而适当选择,但通常为0~50℃左右,优选为室温附近(例如,20~35℃左右)。沉淀或再沉淀操作,可使用搅拌槽等惯用的混合容器,并利用批式、连续式等周知的方法进行。

[0560] 经沉淀或再沉淀的聚合物,通常附加过滤、离心分离等惯用的固液分离,并进行干燥而供于使用。过滤,使用耐溶剂性的滤材,优选为在加压下进行。干燥,是在常压或减压下(优选为减压下)、30~100℃左右,优选为在30~50℃左右的温度下进行。

[0561] 另外,也可在一次使树脂析出并分离后,再次溶解于溶媒,并使其与该树脂难溶或不溶的溶媒接触。即,也可为包含下述步骤的方法:在上述自由基聚合反应结束后,使上述聚合物难溶或不溶的溶媒接触,而使树脂析出(步骤a);将树脂自溶液分离(步骤b);重新溶解于溶媒而制备树脂溶液A(步骤c);之后,通过使上述树脂难溶或不溶的溶媒,以树脂溶液A的小于10倍的体积量(优选为5倍以下的体积量)接触该树脂溶液A而析出树脂固体(步骤d);分离析出的树脂(步骤e)。

[0562] 并且,为了在组合物制备后抑制树脂凝聚等,例如,如日本特开2009-037108号公报所记载,也可加入将合成的树脂溶解于溶剂而作为溶液,并将其溶液在30℃~90℃左右加热30分钟~4小时左右的步骤。

[0563] 本发明的组合物所使用的树脂(B)的重量平均分子量,利用GPC法,作为聚苯乙烯换算值,优选为1,000~200,000,更优选为2,000~100,000,进一步优选为3,000~70,000,尤其优选为5,000~50,000。通过使重量平均分子量成为1,000~200,000,可防止耐热性或干式蚀刻耐性的劣化,且可防止显影性劣化、粘度变高而使制膜性劣化。

[0564] 分散性(分子量分布),通常为1.0~3.0,优选为1.0~2.6,更优选为1.2~2.4,进一步优选为使用1.4~2.2的范围。分子量分布满足上述范围时,解析度、光阻形状优异,而且光阻图案的侧壁平滑,粗糙度也优异。

[0565] 在本发明的感活性光线性或感放射线性树脂组合物中,树脂(A)的组合物整体中的掺合率优选为全固体成分中30~99质量%,更优选为60~95质量%。

[0566] 并且,在本发明中,树脂(B)可使用1种,也可并用多种。

[0567] <交联剂>

[0568] 本发明所使用的感光性树脂组合物,也可包含交联剂。作为交联剂,只要是在酸存在下通过加热处理而引起交联反应,则没有特别限制。例如,可添加以下所述的在分子内具有2个以上的环氧基或氧杂环丁烷基的化合物、含有烷氧甲基的交联剂、或具有至少1个乙烯性不饱和双键的化合物。

[0569] 这些交联剂中,在分子内优选具有2个以上的环氧基或氧杂环丁烷基的化合物,尤其优选环氧树脂。

[0570] 本发明所使用的感光性树脂组合物中的交联剂的添加量,相对于感光性树脂组合物的全固体成分100重量份优选为0.01~50重量份,更优选为0.5~30重量份,尤其优选为2~10重量份。通过以该范围添加,可得到机械强度及耐溶剂性均优异的硬化膜。交联剂可仅为1种,也可并用2种以上,并用2种以上时,将交联剂全部合计而计算含量。

[0571] <<在分子内具有2个以上的环氧基或氧杂环丁烷基的化合物>>

[0572] 作为在分子内具有2个以上的环氧基的化合物的具体例,可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚系酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、脂肪族环氧树

脂等。

[0573] 这些可作为市售品取得。例如,作为双酚A型环氧树脂,为JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010(以上Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.制造)、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055(以上D1C Co.,Ltd.制造)等,作为双酚F型环氧树脂,为JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010(以上Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.制造)、EPICLON830、EPICLON835(以上D1C Co.,Ltd.制造)、LCE-21、RE-602S(以上Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等,作为酚系酚醛清漆型环氧树脂,为JER152、JER154、JER157S70、JER157S65(以上Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.制造)、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775(以上D1C Co.,Ltd.制造)等,作为甲酚醛清漆型环氧树脂,为EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695(以上D1C Co.,Ltd.制造)、EOCN-1020(以上Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等,作为脂肪族环氧树脂,为ADEKA RESIN EP-4080S、ADEKA RESIN EP-4085S、ADEKA RESIN EP-4088S(以上ADEKA Co.,Ltd.制造)、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085、EHPE 3150、EPOLEAD PB 3600、EPOLEAD PB 4700(以上Daicel Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0574] 此外也可举出ADEKA RESIN EP-4000S、ADEKA RESIN EP-4003S、ADEKA RESIN EP-4010S、ADEKA RESIN EP-4011S(以上ADEKA Co.,Ltd.制造)、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502(以上ADEKA Co.,Ltd.制造)、DENACOL EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402(以上Nagase Chemtex制造)、YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325(以上NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,LTD.制造)等。

[0575] 这些可单独使用1种或组合2种以上而使用。

[0576] 这些中,优选可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚系酚醛清漆型环氧树脂及脂肪族环氧树脂,进一步优选可举出双酚A型环氧树脂。作为具体例,可例示Mitsubishi Chemical Co.,Ltd.制造YX-4000H。

[0577] 作为在分子内具有2个以上的氧杂环丁烷基的化合物的具体例,可使用ARON OXETANE OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX(以上TOAGOSEI CO.,LTD.制造)。

[0578] <<含有烷氧甲基的交联剂>>

[0579] 作为含有烷氧甲基的交联剂,优选为包含在分子内具有2个以上羟甲基或烷氧甲基的化合物。

[0580] 作为优选的交联剂,可举出羟甲基化或烷氧甲基化系酚化合物、烷氧甲基化三聚氰胺系化合物、烷氧甲基乙炔脲系化合物类及烷氧甲基化脲系化合物,其中从得到良好的图案形状的观点,更优选为羟甲基化或烷氧甲基化系酚化合物。作为进一步优选的交联剂的化合物(C),可举出在分子内包含3~5个苯环,进一步具有相加2个以上的羟甲基或烷氧甲基,且分子量为1200以下的酚衍生物;或者具有至少2个游离N-烷氧甲基的三聚氰胺-甲醛衍生物或烷氧甲基乙炔脲衍生物。

[0581] 从图案形状的观点,本发明的感活性光线性或感放射线性组合物,优选至少包含2

种在分子内具有2个以上烷氧甲基的化合物作为交联剂,更优选至少包含2种在分子内具有2个以上烷氧甲基的酚化合物,上述至少2种的酚化合物中的至少1种为在分子内包含3~5个苯环,进一步具有相加2个以上的烷氧甲基,尤其优选分子量为1200以下的酚衍生物。

[0582] 作为烷氧甲基,优选甲氧甲基、乙氧甲基。

[0583] 上述交联剂中,具有羟甲基的酚衍生物,可通过在碱触媒下使对应的不具有羟甲基的酚化合物与甲醛进行反应而得到。并且,具有烷氧甲基的酚衍生物,可通过在酸触媒下使对应的具有羟甲基的酚衍生物与醇进行反应而得到。

[0584] 如上述进行合成的酚衍生物中,从感度、保存稳定性的观点,优选具有烷氧甲基的酚衍生物。

[0585] 作为另一优选的交联剂的例,可举出烷氧甲基化三聚氰胺、烷氧甲基化苯并胍胺、烷氧甲基化乙炔脲及烷氧甲基化尿素。这些可分别通过将羟甲基化三聚氰胺、羟甲基化苯并胍胺、羟甲基化乙炔脲、或羟甲基化尿素的羟甲基转换为烷氧甲基而得到。关于该烷氧甲基的种类并没有特别限定,例如,可举出甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基等,但从逸出气体的产生量的观点,进一步优选为甲氧甲基。

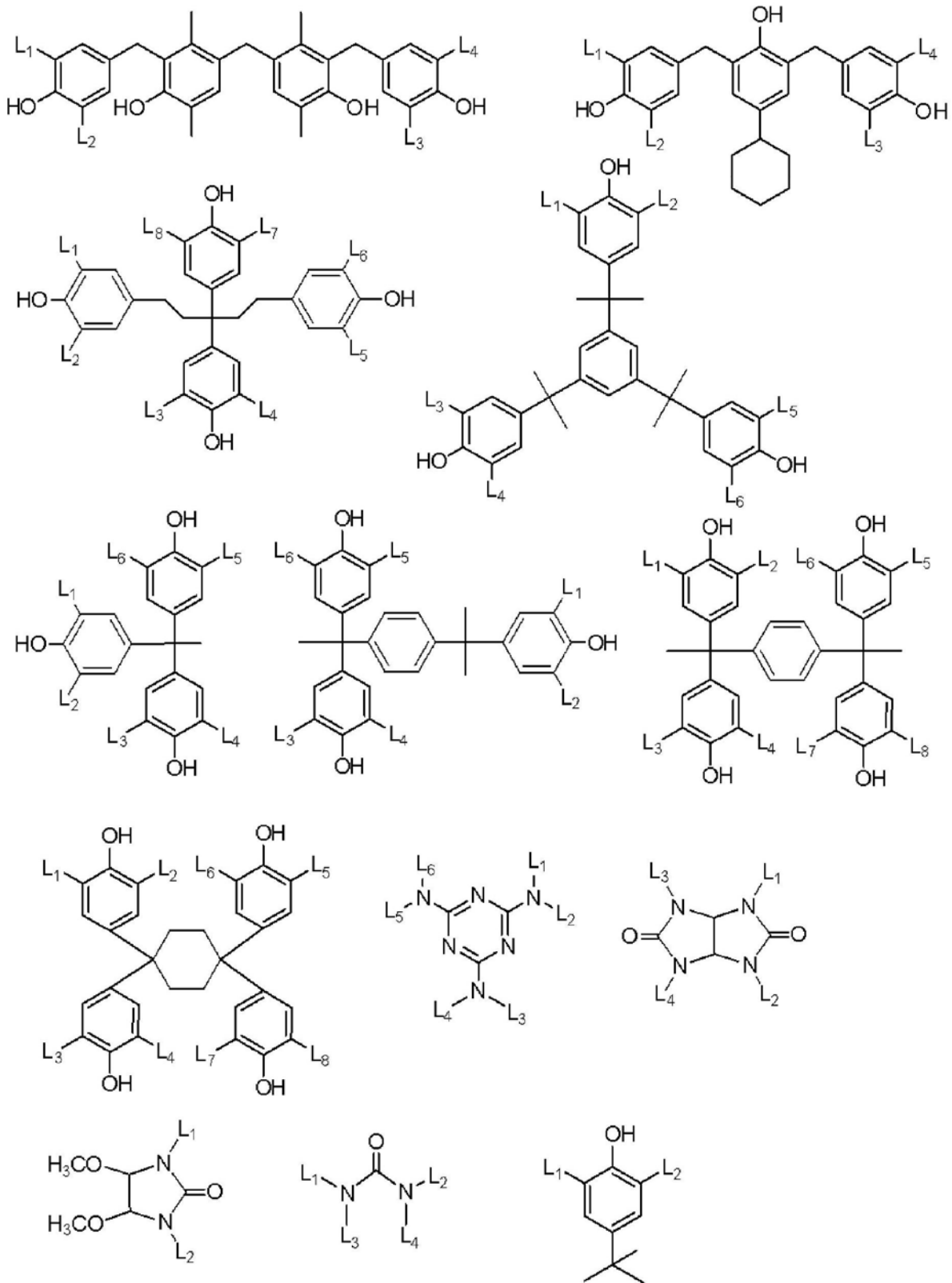
[0586] 这些含有烷氧甲基的交联剂,可作为市售品取得,例如,可优选使用CYMEL300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300(以上Mitsui Cyanamid Co.,Ltd.制造)、NIKALAC MX-750、MX-032、MX-706、MX-708、MX-40、MX-31、MX-270、MX-280、MX-290、NIKALAC MS-11、NIKALAC MW-30HM、MW-100LM、MW-390(以上SANWA Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0587] 作为如上述的化合物,可举出六甲氧甲基三聚氰胺、六乙氧甲基三聚氰胺、四甲氧甲基乙炔脲、1,3-二甲氧甲基-4,5-二甲氧基伸乙脲、二甲氧甲脲等,且揭示于EP0,133,216A、西德专利第3,634,671号、西德专利第3,711,264号、EP0,212,482A号。

[0588] 以下举出这些交联剂中而进一步优选。

[0589] [化学式65]

[0590]



[0591] 式中, $L_1 \sim L_8$ 分别独立地表示氢原子、羟甲基、甲氧甲基、乙氧甲基或碳数1~6的烷基。

[0592] 在本发明中, 感活性光线性或感放射线性组合物的固体成分中, 交联剂优选为3~65质量%的添加量使用, 更优选为5~50质量%。通过使交联剂的添加量成为3~65质量%,

可防止残膜率及解析度下降,同时良好地保持光阻液的保存时的稳定性。

[0593] <增感色素>

[0594] 本发明所使用的感光性树脂组合物,在与(B)光酸产生剂的组合中,为了促进其分解,可包含增感色素。特别是在使用具有铯阳离子的化合物、具有碘鎗阳离子的化合物、重氮二砷化合物及二砷化合物的至少1种时,较适合使用。

[0595] 增感色素是吸收活性光线或放射线而成为电子激发态。成为电子激发态的增感色素与光酸产生剂接触,而产生电子传递、能量传递、发热等作用。由此,光酸产生剂会引起化学变化而分解,并生成酸。

[0596] 作为优选的增感色素的例,可举出属于以下的化合物类,且具有350nm至450nm域中任一吸收波长的化合物。

[0597] 多核芳香族类(例如,茈、茈、联伸三苯、葱、9,10-二丁氧基葱、9,10-二乙氧基葱、3,7-二甲氧基葱、9,10-二丙氧基葱)、吨类(例如,萤光素、曙红、赤藻红、玫瑰红B、孟加拉玫瑰红)、口山酮类(例如,口山酮、噻吨酮、二甲基噻吨酮、二乙基噻吨酮)、花青类(例如,硫杂羰花青、氧杂羰花青)、部花青素类(例如,部花青素、羰部花青素)、若丹花青类、氧杂花青类、噻嗪类(例如,噻啉、亚甲蓝、甲苯胺蓝)、吡啶类(例如,吡啶橙、氯黄素、吡啶黄素)、吡啶酮类(例如,吡啶酮、10-丁基-2-氯吡啶酮)、方酸菁(Squarylium)类(例如,方酸菁)、方形鎗盐类(例如,方形鎗盐)、苯乙烯基类、碱性苯乙烯基类(例如,2-[2-[4-(二甲氨基)苯基]乙烯基]苯并噻唑)、香豆素类(例如,7-二乙氨基-4-甲基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、2,3,6,7-四氢-9-甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]噻嗪-11-酮)。

[0598] 这些增感色素之中,优选为多核芳香族类、吡啶酮类、苯乙烯基类、碱性苯乙烯基类、香豆素类,更优选为多核芳香族类。多核芳香族类之中,尤其优选葱衍生物。

[0599] 增感色素可仅使用1种,也可使用2种以上。使用2种以上时,其合计量是成为上述范围。增感色素的掺含量优选为光酸产生剂的0.1~20质量%,更优选为1~10质量%。

[0600] <溶剂>

[0601] 本发明的感光性树脂组合物,优选包含溶剂。

[0602] 本发明的感光性树脂组合物,优选为将作为必要成分的特定树脂及特定光酸产生剂、以及各种添加剂的任意成分,作为溶解于溶剂的溶液而进行制备。

[0603] 作为本发明的感光性树脂组合物所使用的溶剂,可使用周知的溶剂,且可例示乙二醇单烷醚类、乙二醇二烷醚类、乙二醇单烷醚乙酸酯类、丙二醇单烷醚类、丙二醇二烷醚类、丙二醇单烷醚乙酸酯类、二乙二醇二烷醚类、二乙二醇单烷醚乙酸酯类、二丙二醇单烷醚类、二丙二醇二烷醚类、二丙二醇单烷醚乙酸酯类、酯类、酮类、酰胺类、内酯类等。

[0604] 作为本发明的感光性树脂组合物所使用的溶剂,例如,可举出(1)乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷醚类;(2)乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚等乙二醇二烷醚类;(3)乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯等乙二醇单烷醚乙酸酯类;(4)丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等丙二醇单烷醚类;(5)丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚等丙二醇二烷醚类;

[0605] (6)丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯等丙二醇单烷醚乙酸酯类;(7)二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙

基甲醚等二乙二醇二烷醚类；(8) 二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯等二乙二醇单烷醚乙酸酯类；(9) 二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单丁醚等二丙二醇单烷醚类；(10) 二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇乙基甲醚等二丙二醇二烷醚类；

[0606] (11) 二丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇单丁醚乙酸酯等二丙二醇单烷醚乙酸酯类；(12) 乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异丁酯、乳酸正戊酯、乳酸异戊酯等乳酸酯类；(13) 乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸正己酯、乙酸-2-乙基己酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丁酸异丁酯等脂肪族羧酸酯类；(14) 羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸乙酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他的酯类；

[0607] (15) 甲基乙酮、甲基丙酮、甲基正丁酮、甲基异丁酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环己酮等酮类；(16) N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类；(17) γ -丁内酯等内酯类等。

[0608] 并且,根据需要也可进一步在这些溶剂添加苯甲基乙醚、二己醚、乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、异佛酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、苯甲醚、乙酸苯甲酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等溶剂。

[0609] 上述溶剂中,优选为丙二醇单烷醚乙酸酯类、及/或二乙二醇二烷醚类,进一步优选为二乙二醇乙基甲醚、及/或丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0610] 这些溶剂可单独使用1种或混合2种以上而使用。

[0611] 本发明的感光性树脂组合物包含溶剂时,溶剂的含量,每树脂(B)100重量份优选为1~3,000重量份,更优选为5~2,000重量份,进一步优选为10~1,500重量份。

[0612] 溶剂可仅使用1种,也可使用2种以上。使用2种以上时,合计量是成为上述范围。

[0613] <碱性化合物>

[0614] 作为碱性化合物,可自化学增幅光阻所使用之中任意选择而使用。例如,可举出脂肪族胺、芳香族胺、杂环式胺、四级铵氢氧化物、及羧酸的四级铵盐等。

[0615] 作为脂肪族胺,例如,可举出三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、二正戊胺、三正戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二环己胺、二环己基甲胺等。

[0616] 作为芳香族胺,例如,可举出苯胺、苯甲胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺等。

[0617] 作为杂环式胺,例如,吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶,本发明所使用的感光性树脂组合物优选包含(成分I)碱性化合物。

[0618] 作为(成分I)碱性化合物,可自化学增幅光阻所使用之中任意选择而使用。例如,可举出脂肪族胺、芳香族胺、杂环式胺、四级铵氢氧化物、及羧酸的四级铵盐等。

[0619] 作为脂肪族胺,例如,可举出三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、二正戊胺、三正戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二环己胺、二环己基甲胺等。

[0620] 作为芳香族胺,例如,可举出苯胺、苯甲胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺等。

[0621] 作为杂环式胺,例如,可举出吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲胺基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、尼古丁、菸碱酸、菸碱酸酰胺、喹啉、8-氧基喹啉、吡啶、吡啶、噻吡啶、嘌呤、吡咯啉、哌啶、环己基吗啉基乙基硫脲、哌嗪、吗啉、4-甲基吗啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮杂双环[5.3.0]-7-十一烯等。

[0622] 作为第四级铵氢氧化物,例如,可举出四甲基铵氢氧化物、四乙基铵氢氧化物、四正丁基铵氢氧化物、四正己基铵氢氧化物等。

[0623] 作为羧酸的第四级铵盐,例如,可举出乙酸四甲铵、苯甲酸四甲铵、乙酸四正丁铵、苯甲酸四正丁铵等。

[0624] 可适用于本发明的碱性化合物,可单独使用1种,也可并用2种以上,但优选并用2种以上,更优选并用2种,进一步优选并用2种杂环式胺。

[0625] 本发明的感光性树脂组合物包含碱性化合物时,碱性化合物的含量,相对于特定树脂100重量份优选为0.001~1重量份,更优选为0.002~0.2重量份。

[0626] <界面活性剂>

[0627] 从进一步提升涂布性的观点,本发明所使用的感光性树脂组合物优选包含界面活性剂。

[0628] 作为界面活性剂,可使用阴离子系、阳离子系、非离子系、或两性中的任一个,但优选的界面活性剂为非离子系界面活性剂。

[0629] 作为非离子系界面活性剂的例,可举出聚氧乙烯高级烷醚类、聚氧乙烯高级烷基苯醚类、聚氧基乙二醇的高级脂肪酸二酯类、氟系、聚硅氧系界面活性剂。

[0630] 本发明的感光性树脂组合物,更优选包含氟系界面活性剂、及/或聚硅氧系界面活性剂作为界面活性剂。

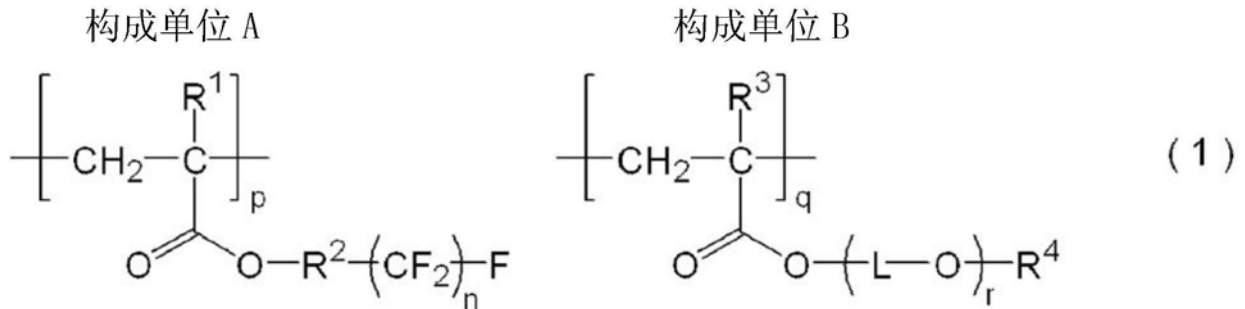
[0631] 作为这些氟系界面活性剂、聚硅氧系界面活性剂,例如,可举出日本特开昭62-36663号、日本特开昭61-226746号、日本特开昭61-226745号、日本特开昭62-170950号、日本特开昭63-34540号、日本特开平7-230165号、日本特开平8-62834号、日本特开平9-54432号、日本特开平9-5988号、日本特开2001-330953号各公报记载的界面活性剂,且也可使用市售的界面活性剂。

[0632] 作为可使用的市售的界面活性剂,例如,可举出EFTOP EF301、EF303(以上Shin-Akita Kasei Co.Ltd.制造)、FLUORAD FC430、431(以上Sumitomo3M Limited制造)、MEGAFACE F171、F173、F176、F189、R08(以上、D1C Co.,Ltd.制造)、SURFLON S-382、SC101、102、103、104、105、106(以上Asahi Glass Co.,Ltd.制造)、PF-6320等PolyFox系列(OMNOVA Co.,Ltd.制造)等氟系界面活性剂或聚硅氧系界面活性剂。并且,聚硅氧烷聚合物KP-341(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)也可作为聚硅氧系界面活性剂使用。

[0633] 并且,作为界面活性剂,可举出包含下述式(1)所示的构成单元A及构成单元B,且以将四氢呋喃(THF)作为溶剂时的胶体渗透色谱法所测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)为1,000以上且10,000以下的共聚合物作为优选例。

[0634] [化学式66]

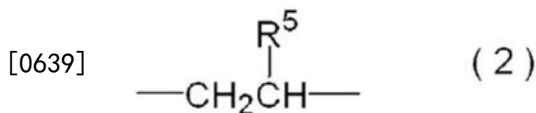
[0635]



[0636] (式(1)中, R^1 及 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数1以上且4以下的直链伸烷基, R^4 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烷基, L表示碳数3以上且6以下的伸烷基, p及q为表示聚合比的重量百分率, p表示10重量%以上且80重量%以下的数值, q表示20重量%以上且90重量%以下的数值, r表示1以上且18以下的整数, n表示1以上且10以下的整数。)

[0637] 上述L优选为下述式(2)所示的分支伸烷基。式(2)的 R^5 表示碳数1以上且4以下的烷基, 从相溶性与对于被涂布面的可湿性的观点, 优选为碳数1以上且3以下的烷基, 更优选为碳数2或3的烷基。

[0638] [化学式67]



[0640] 上述共聚合物的重量平均分子量(M_w)更优选为1,500以上且5,000以下。

[0641] 这些界面活性剂可单独使用1种或混合2种以上而使用。

[0642] 本发明的感光性树脂组合物包含界面活性剂时, 界面活性剂的添加量, 相对于特定树脂100重量份优选为10重量份以下, 更优选为0.01~10重量份, 进一步优选为0.01~1重量份。

[0643] 另外, 根据需要可在本发明的感光性树脂组合物中加入抗氧化剂、塑化剂、热自由基产生剂、热酸产生剂、酸增殖剂、紫外线吸收剂、增粘剂、及有机或无机的抗沉淀剂等周知的添加剂。这些详细, 可参阅日本特开2011-209692号公报的段落编号0143~0148的记载, 且这些内容纳入本说明书。

[0644] 从解析度提升的观点, 光阻膜的膜厚, 优选使用100~1000nm, 更优选使用300~850nm。通过将感光性树脂组合物中的固体成分浓度设定为适当的范围, 使其具备适当的粘度, 使涂布性、制膜性提升, 而可成为如上述的膜厚。

[0645] 以下对于使用本发明的有机半导体膜的图案化方法进行说明。

[0646] <有机半导体膜的图案化方法>

[0647] 本发明的有机半导体膜的图案化方法, 其特征为包含下述步骤: (1) 在有机半导体膜上, 使保护膜成膜的步骤; (2) 在与保护膜的该有机半导体膜为相反侧上, 使包含含有产生pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂的感光性树脂组合物的光阻膜成膜的步骤; (3) 将上述光阻膜曝光的步骤; (4) 使用包含有机溶剂的显影液进行显影, 并制作遮罩图案的步骤; (5) 以干式蚀刻处理至少去除非遮罩部的上述保护膜及上述有机半导体膜的步骤; (6) 将上述保护膜以水溶解的步骤。

[0648] <(1) 在有机半导体膜上使保护膜成膜的步骤>

[0649] 本发明的有机半导体膜的图案化方法, 包含在有机半导体膜上使保护膜成膜的步骤。通常在将有机半导体膜制膜于基板上之后进行本步骤。该情况中, 保护膜是成膜于与有机半导体的基板侧的面为相反侧的面。保护膜通常设置于有机半导体膜的表面, 但也可在不超出本发明的要旨的范围设置其他的层。具体而言, 可举出水溶性的底涂层等。并且, 保护膜可仅设置1片, 也可设置2片以上。

[0650] <(2) 在与保护膜的有机半导体膜为相反侧上, 使包含含有产生pKa为-1以下的有机酸的光酸产生剂的感光性树脂组合物的光阻膜成膜的步骤>

[0651] 上述(1)的步骤后, 进行(2)在与保护膜的有机半导体膜的面为相反侧上, 形成包含感光性树脂组合物的光阻膜。光阻膜优选为将感光性树脂组合物应用于保护膜的表面而形成, 但也可隔着底涂层等膜。感光性树脂组合物的应用方法可参酌上述保护膜的记载。

[0652] 感光性树脂组合物的固体成分浓度, 通常为1.0~20质量%, 优选为1.5~17质量%, 更优选为2.0~15质量%。通过使固体成分浓度成为上述范围, 可将光阻溶液均匀地涂布于水溶性树脂膜上, 进一步可形成具有高解析性及矩形的轮廓的光阻图案。固体成分浓度为相对于树脂组合物的总重量的排除溶剂的其他光阻成分的重量的重量百分率。

[0653] <(3) 将光阻膜曝光的步骤>

[0654] 在(2)步骤使光阻膜成膜后, 将上述光阻膜曝光。具体而言, 对光阻膜隔着具有既定图案的遮罩, 照射活性光线。曝光可仅进行1次, 也可进行多次。

[0655] 具体而言, 对设置感光性树脂组合物的干燥涂膜的基板照射既定的图案的活性光线。曝光可隔着遮罩进行, 也可直接描绘既定的图案。可优选使用具有波长300nm以上且450nm以下的波长的活性光线, 更优选为具有365nm的活性光线。该步骤之后, 根据需要也可进行曝光后加热步骤(PEB)。

[0656] 通过活性光线的曝光中, 可使用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、激光产生装置、LED光源等。

[0657] 使用汞灯时, 可优选使用具有g射线(436nm)、i射线(365nm)、h射线(405nm)等波长的活性光线。汞灯与激光相比时, 从适于大面积的曝光的观点, 优选汞灯。

[0658] 使用激光时, 固体(YAG)激光可适当使用343nm、355nm, 准分子激光可适当使用351nm(XeF), 另外半导体激光可适当使用375nm、405nm。其中, 从稳定性、成本等观点, 更优选为355nm、405nm。激光可对涂膜照射1次或分为多次照射。

[0659] 激光的每1脉冲的能量密度优选为0.1mJ/cm²以上且10,000mJ/cm²以下。为了使涂膜充分地硬化, 更优选为0.3mJ/cm²以上, 进一步优选为0.5mJ/cm²以上, 为了使涂膜不会因为消蚀现象而分解, 更优选1,000mJ/cm²以下, 进一步优选100mJ/cm²以下。

[0660] 并且, 脉冲宽度优选为0.1nsec以上且30,000nsec以下。为了使涂膜不会因为消蚀现象而分解, 更优选为0.5nsec以上, 进一步优选为1nsec以上, 配合扫描曝光时, 为了使精度提升, 进一步优选1,000nsec以下, 尤其优选50nsec以下。

[0661] 另外, 激光的频率优选为1Hz以上且50,000Hz以下, 更优选为10Hz以上且1,000Hz以下。

[0662] 另外, 激光的频率, 为了将曝光处理时间缩短, 更优选为10Hz以上, 进一步优选为100Hz以上, 配合扫描曝光时, 为了使精度提升, 更优选为10,000Hz以下, 进一步优选为1,

000Hz以下。

[0663] 激光与汞灯相比时,从聚焦容易、因在曝光步骤的图案形成不需要遮罩而可降低成本的观点,优选激光。

[0664] 作为可在本发明使用的曝光装置,并没有特别限制,但就市面上贩售而言,可使用Callisto(V-Technology Co.,Ltd.制造)、AEGIS(V-Technology Co.,Ltd.制造)或DF2200G(Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制造)等。并且,也可适当使用上述以外的装置。

[0665] 并且,根据需要也可通过长波长截止滤波器、短波长截止滤波器、带通滤波器之类的光谱滤波器而调整照射光。

[0666] <(4)使用包含有机溶剂的显影液进行显影,并制作遮罩图案的步骤>

[0667] 在(3)步骤将光阻膜曝光后,使用包含有机溶剂的显影液进行显影。显影优选为负型。显影液所包含的溶剂的 σ_p 值优选为小于 $19\text{MPa}^{1/2}$,更优选为 $18\text{MPa}^{1/2}$ 以下。

[0668] 作为本发明所使用的显影液包含的有机溶剂,可使用酮系溶剂、酯系溶剂、酰胺系溶剂等极性溶剂及烃系溶剂。

[0669] 作为酮系溶剂,例如,可举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮(甲基戊酮)、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙酮、甲基异丁酮、乙酰基丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮、二丙酮基醇、乙酰基原醇、苯乙酮、甲基萘酮、异佛酮、碳酸丙烯酯等。

[0670] 作为酯系溶剂,例如,可举出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙酸乙基-3-乙氧基酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等。

[0671] 作为酰胺系溶剂,例如,可使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酸三酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[0672] 作为烃系溶剂,例如,可举出甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0673] 上述溶剂可仅使用1种,也可使用2种以上。并且,也可与上述以外的溶剂混合而使用。但是,为了更充分地发挥本发明的效果,作为显影液整体的含水率优选为小于10质量%,实质上更优选为不包含水分。在此的实质上是指例如作为显影液整体的含水率为3质量%以下,更优选为测定极限以下。

[0674] 即,对于有机系显影液的有机溶剂的使用量,相对于显影液的全量优选为90质量%以上且100质量%以下,更优选为95质量%以上且100质量%以下。

[0675] 进一步优选为有机系显影液是含有至少1种选自包含酮系溶剂、酯系溶剂及酰胺系溶剂的群组中的有机溶剂的显影液。

[0676] 并且,有机系显影液,根据需要也可含有适当量的碱性化合物。作为碱性化合物的例,可举出碱性化合物的项中所述的内容。

[0677] 有机系显影液的蒸气压,在 20°C 中优选为 5kPa 以下,更优选为 3kPa 以下,进一步优选为 2kPa 以下。通过使有机系显影液的蒸气压成为 5kPa 以下,可抑制显影液在基板上或显影杯内的蒸发,并提升晶圆面内的温度均匀性,就结果而言,晶圆面内的尺寸均匀性变优

异。

[0678] 作为具有5kPa以下的蒸气压的具体例,可举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮(甲基戊酮)、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基异丁酮等酮系溶剂、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙酸乙基-3-乙氧基酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺的酰胺系溶剂、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0679] 作为具有特别优选范围的2kPa以下的蒸气压的具体例,可举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮等酮系溶剂、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙酸乙基-3-乙氧基酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺的酰胺系溶剂、二甲苯等芳香族烃系溶剂、辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0680] 在显影液中,根据需要可添加适当量的界面活性剂。

[0681] 作为界面活性剂,并没有特别限定,但例如可优选使用上述水溶性树脂组合物的栏所叙述的界面活性剂。

[0682] 在显影液掺合界面活性剂时,其掺含量,相对于显影液的全量通常为0.001~5质量%,优选为0.005~2质量%,更优选为0.01~0.5质量%。

[0683] 作为显影方法,例如,可适当使用在充满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)、以在基板表面通过表面张力盛满显影液并静止一定时间而进行显影的方法(盛液法)、在基板表面将显影液进行喷雾的方法(喷洒法)、在以一定速度旋转的基板上使显影液吐出喷嘴一边以一定速度扫描,一边吐出显影液的方法(动态分配法)等。

[0684] 上述各种显影方法包含自显影装置的显影喷嘴向光阻膜吐出显影液的步骤时,吐出的显影液的吐出压(吐出的显影液的每一单元面积的流速)优选为2mL/sec/mm²以下,更优选为1.5mL/sec/mm²以下,进一步优选为1mL/sec/mm²以下。流速的下限并没有特别限定,但考虑处理量时,优选为0.2mL/sec/mm²以上。

[0685] 通过使吐出的显影液的吐出压成为上述的范围,可显著减少显影后源自光阻残渣的图案缺陷。

[0686] 该机制的详细并不确定,但可认为可能是通过使吐出压成为上述范围,而使显影液给予光阻膜的压力变小,抑制光阻膜.光阻图案不慎被切销或崩塌的缘故。

[0687] 另外,显影液的吐出压(mL/sec/mm²)为显影装置中显影喷嘴出口的数值。

[0688] 作为调整显影液的吐出压的方法,例如,可举出以泵等调整吐出压的方法、或来自加压槽的供给调整压力而改变的方法等。

[0689] 并且,在使用包含有机溶剂的显影液进行显影的步骤之后,也可实施一边取代为其他溶剂,一边停止显影的步骤。

[0690] <(5)以干式蚀刻处理至少去除非遮罩部的保护膜及有机半导体的步骤>

[0691] 将光阻膜显影并制作遮罩图案后,以蚀刻处理至少去除非遮罩部的上述水溶性树脂膜及上述有机半导体。非遮罩部是表示将光阻膜曝光而制作遮罩图案时的遮罩造成的未

曝光处。

[0692] 具体而言,干式蚀刻是将光阻图案作为蚀刻遮罩,而至少将保护膜及有机半导体进行干式蚀刻。作为干式蚀刻的代表例,有日本特开昭59-126506号、日本特开昭59-46628号、日本特开昭58-9108号、日本特开昭58-2809号、日本特开昭57-148706号、日本特开昭61-41102号等公报所记载的方法。

[0693] 作为干式蚀刻,从使图案剖面形成为更接近矩形的观点或进一步减少对有机半导体的损害的观点,通过以下的方式进行优选。

[0694] 优选为包含下述的方式:使用氟系气体与氧气(O₂)的混合气体,进行蚀刻直到有机半导体不会露出的区域(深度)的第1阶段的蚀刻;在该第1阶段的蚀刻之后,使用氮气(N₂)与氧气(O₂)的混合气体,优选为进行蚀刻直到有机半导体露出的区域(深度)附近的第2阶段的蚀刻;在有机半导体露出后进行的过蚀刻。以下对于干式蚀刻的具体手法、以及第1阶段的蚀刻、第2阶段的蚀刻、及过蚀刻进行说明。

[0695] 干式蚀刻是根据下述手法在事前求得蚀刻条件而进行。

[0696] (1)分别算出第1阶段的蚀刻的蚀刻速率(nm/min)与第2阶段的蚀刻的蚀刻速率(nm/min)。(2)分别算出在第1阶段的蚀刻中将所需的厚度蚀刻的时间与在第2阶段的蚀刻中将所需的厚度蚀刻的时间。(3)按照上述(2)所算出的蚀刻时间实施第1阶段的蚀刻。(4)按照上述(2)所算出的蚀刻时间实施第2阶段的蚀刻。或者,也可以检测终点决定蚀刻时间,按照决定的蚀刻时间实施第2阶段的蚀刻。(5)相对于上述(3)、(4)的合计时间算出过蚀刻时间,实施过蚀刻。

[0697] 从将被蚀刻膜的有机材料加工为矩形的观点,作为上述第1阶段的蚀刻步骤所使用的混合气体,优选为包含氟系气体及氧气(O₂)。并且,第1阶段的蚀刻步骤,通过成为蚀刻直到有机半导体不会露出的区域的方式,可避免有机半导体的损害。并且,在第1阶段的蚀刻步骤通过氟系气体及氧气的混合气体实施蚀刻直到有机半导体不会露出的区域后,从避免有机半导体的损害的观点,上述第2阶段的蚀刻步骤及上述过蚀刻步骤优选为使用氮气及氧气的混合气体进行蚀刻处理。

[0698] 在第1阶段的蚀刻步骤的蚀刻量与在第2阶段的蚀刻步骤的蚀刻量的比率,重要的是以不会损害在第1阶段的蚀刻步骤的蚀刻处理造成的矩形性的方式来决定。另外,全蚀刻量(在第1阶段的蚀刻步骤的蚀刻量与在第2阶段的蚀刻步骤的蚀刻量的总和)中的后者的比率优选为大于0%且为50%以下的范围,更优选为10~20%。蚀刻量是指自被蚀刻膜的残留的膜厚与蚀刻前的膜厚之差所算出的量。

[0699] 并且,蚀刻优选包含过蚀刻处理。过蚀刻处理优选为以设定过蚀刻比率而进行。并且,过蚀刻比率优选为根据初次进行的蚀刻处理时间来算出。过蚀刻比率可任意设定,但从光阻的蚀刻耐性与维持被蚀刻图案的矩形性的观点,优选为蚀刻步骤的蚀刻处理时间的30%以下,更优选5~25%,进一步优选10~15%。

[0700] <(6)以水将保护膜溶解去除的步骤>

[0701] 蚀刻后,使用溶剂或水将保护膜去除。水溶性树脂的情况中,优选水。

[0702] 作为以水去除水溶性树脂膜的方法,例如,可举出喷洒式或喷淋式的自喷射喷嘴对光阻图案喷射清洗水,而将保护膜去除的方法。作为清洗水,可优选使用纯水。并且,作为喷射喷嘴,可举出在该喷射范围内包含支撑物整体的喷射喷嘴、或属可动式的喷射喷嘴且

其可动范围包含支撑物整体的喷射喷嘴。喷射喷嘴为可动式时,通过在去除水溶性树脂膜的步骤中从支撑物中心部移动至支撑物端部2次以上并喷射清洗水,可更有效地去除光阻图案。

[0703] 去除水后,也优选为进行干燥等步骤。作为干燥温度,优选定为80~120℃。

[0704] <产业上的可利用性>

[0705] 本发明也可使用于利用有机半导体的电子装置的制造。在此,电子装置是含有半导体且具有2个以上的电极,利用电、光、磁力、化学物质等而控制在其电极间流动的电流或产生的电压的装置,或者为利用施加的电压或电流而产生光或电场、磁场等的装置。作为实例,可举出有机光电转换元件、有机场效电晶体、有机电致发光元件、气体传感器、有机整流元件、有机反相器、信息纪录元件等。有机光电转换元件可使用于任何光传感器用途、能量转换用途(太阳电池)。这些中,优选为有机场效电晶体、有机光电转换元件、有机电致发光元件,更优选为有机场效电晶体、有机光电转换元件,进一步优选为有机场效电晶体。

[0706] 实施例

[0707] 以下根据实施例更具体地说明本发明,但本发明只要不超出其要旨,则没有限定于以下的实施例。另外,只要没有特别说明,“%”及“份”为质量基准。

[0708] 各化合物的缩写分别表示以下化合物。

[0709] THPMA:甲基丙烯酸-2-四氢吡喃酯(合成品)

[0710] V-601:2,2-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)

[0711] PGMEA:乙酸甲氧基丙酯(Daicel Chemical Co.,Ltd.制造)

[0712] <合成例4:THPMA的合成>

[0713] 在3口烧瓶中混合甲基丙烯酸50.33g(0.585mol)、樟脑磺酸0.27g(0.2摩尔%),并冷却至15℃。在该溶液滴加3,4-二氢呋喃49.21g(0.585mol)。在反应液加入饱和碳酸氢钠水溶液(500mL),以乙酸乙酯(500mL)萃取,并以硫酸镁进行干燥。将不溶物过滤后,通过在40℃以下减压浓缩,并将残渣的无色油状物减压蒸馏而得到68.64g的THPMA。

[0714] <合成例:树脂B1的合成>

[0715] 在3口烧瓶中加入PGMEA(24.16g),在氮环境下升温至86℃。在该溶液中花费3小时滴加使THPMA(11.60g)、降冰片烷内酯甲基丙烯酸酯(9.18g)、甲基丙烯酸环己酯(3.38g)、V-601(0.895g、相对于单体为2.59摩尔%)溶解于PGMEA(16.10g)与γ-丁内酯(8.05g)的混合溶液。滴加结束后搅拌4小时,使反应结束。将反应液于甲醇2L中再沉淀所产生的白色粉体利用过滤而进行回收,由此可得到树脂B1。重量平均分子量为21,000。

[0716] <合成例:树脂B2~10的合成>

[0717] 除了使用的单体以外,与树脂B1的合成例同样地进行,得到树脂B2~B10。

[0718] <合成例:光酸产生剂A1的合成>

[0719] 在2-萘酚(10g)、氯苯(30mL)的悬浊溶液添加氯化铝(10.6g)、2-氯化丙酰氯(10.1g),将混合液加热至40℃使其反应2小时。在冰冷下,在反应液滴加4N-HCl水溶液(60mL),并添加乙酸乙酯(50mL)进行分液。在有机层加入碳酸钾(19.2g),于40℃反应1小时后,添加2N-HCl水溶液(60mL)进行分液,并将有机层浓缩后,将结晶以二异丙醚(10mL)再浆化,进行过滤、干燥而得到酮化合物(6.5g)。

[0720] 在得到的酮化合物(3.0g)、甲醇(30mL)的悬浊溶液添加乙酸(7.3g)、50重量%羟基胺水溶液(8.0g),并进行加热回流。放置冷却后,加入水(50mL),将析出的结晶过滤,以冷甲醇清洗后,进行干燥而得到脲化合物(2.4g)。

[0721] 使得到的脲化合物(1.8g)溶解于丙酮(20mL),在冰冷下添加三乙胺(1.5g)、2,4,6-三异丙基苯基磺酰氯(3.8g),并升温至室温使其反应1小时。在反应液添加水(50mL),将析出的结晶过滤后,以甲醇(20mL)再浆化,并进行过滤、干燥而得到光酸产生剂A1(2.3g)。

[0722] <合成例:光酸产生剂A2的合成>

[0723] 使N-羟基-1,8-萘二甲酰亚胺(10.65g)溶解于DMF(100ml),在冰冷下添加三乙胺(1.5g)、2,4,6-三异丙基苯基磺酰氯(16.0g),并升温至室温使其反应1小时。在反应液添加水(500mL),将析出的结晶过滤后,以甲醇(20mL)再浆化,并进行过滤、干燥而得到光酸产生剂A2(19.7g)。

[0724] <合成例:光酸产生剂A6的合成>

[0725] 在将2,4,6-三异丙基苯基磺酰氯(16.0g)溶解于甲醇100ml时添加氨水(28%溶液、3.3g),并将经搅拌的4-(苯硫基)苯基二苯基碘氯(20.6g)溶解于甲醇100ml,在此将如上述进行调整的2,4,6-三异丙基苯基磺酸铵盐加入进行盐交换。使用蒸发器将溶媒在减压下去除后,以水-丙酮(8:2)的混合溶液清洗后进行再结晶,得到光酸产生剂A6(23.5g)。

[0726] <合成例:光酸产生剂A7的合成>

[0727] 将2,4,6-三异丙基环己基苯基磺酰氯(16.0g)变更为2,4,6-三环己基苯基磺酰氯(23g),除此以外与光酸产生剂A6的合成同样地进行,得到光酸产生剂A7(25.7g)。

[0728] <合成例:光酸产生剂A8的合成>

[0729] 在三口烧瓶中使溴甲基环己烷20g、1-萘酚(12.5g)溶解于NMP300g后,加入碳酸钾(12g)、碘化钾(14g),在120℃加热8小时。在反应液加入水300g,以己烷100g进行3次萃取,将得到的有机层合并,以1N氢氧化钠水溶液100g清洗1次、以水100g清洗1次、以Brine100g清洗1次后,进行浓缩,得到环己基甲基萘醚13g。

[0730] 在三口烧瓶中将13.1g的环己基甲基萘醚溶解于伊顿(Eaton)试药65g后,一边搅拌,一边滴加四亚甲亚砷5.7g,进一步进行搅拌3小时。将反应液倒入水240g后,添加2,4,6-三环己基苯基磺酰氯(23g)与氯仿50g。将有机层分离后,自水层使用氯仿50g进一步进行2次萃取。将得到的有机层合并,进行水洗2次,予以浓缩。使用乙酸乙酯20g使得到的组合物进行再结晶,得到22g光酸产生剂A8。

[0731] <合成例:光酸产生剂A10的合成>

[0732] 将九氟丙基-1,3-二磺酰氟(7.5g)溶解于THF(100ml)后,添加1,3,5-三环己基酚(6.8g)。对其在室温花费1小时滴加三乙胺(4.4g)后,于室温搅拌6小时。接着,添加三氟甲烷磺酰胺(3.0g),花费1小时将反应液加热至80℃,并搅拌6小时。将反应液冷却至室温后,添加乙酸乙酯(300ml),将产生的沉淀利用过滤而去除。在将反应液以去离子水进行分液清洗时,加入异丙醇(30ml)与1N盐酸(10ml),在60℃加热3小时后,冷却至室温,在蒸馏水1L进行结晶化。

[0733] 将得到的结晶溶解于THF(100ml)与IPA(30ml)的混合溶液后,添加二(4-叔丁基苯基)碘氟(3.5g)的THF溶液并进行盐交换。以二氯甲烷(100ml)萃取2次后,以蒸馏水(100ml)清洗5次,予以浓缩。在得到的油状的粗生成物加入环己基甲醚50ml并进行搅拌,并将析出

的结晶过滤,由此方式而得到光酸产生剂A10(3.9g)。

[0734] (1)保护膜形成用组合物及感光性树脂组合物的制备

[0735] 将下述表所示的各成分与溶剂F1(PGMEA)一起混合作成均匀的溶液后,使用具有0.1 μ m的孔径的聚四氟乙烯制过滤器进行过滤,分别制备实施例1~21及比较例1~12的保护膜形成用组合物及感光性树脂组合物。固体成分浓度为15质量%。

[0736]

[表 1]

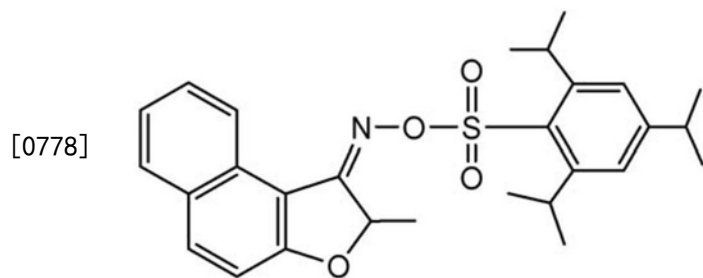
	保护膜组合物				感光性树脂组合物				添加剂				界面活性剂		溶剂			
	树脂		溶剂		光酸产生剂(A)		树脂(B)		碱性化合物		种类		份		种类		份	
	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份
实施例1	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例2	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A2	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例3	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A3	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例4	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A4	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
实施例5	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A5	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
实施例6	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A6	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例7	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A7	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例8	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A8	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
实施例9	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A9	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
实施例10	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A10	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
实施例11	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B2	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例12	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B3	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例13	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B4	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例14	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B5	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例15	X2	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B6	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例16	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B7	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例17	X3	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例18	X4	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例19	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B8	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		
实施例20	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B9	14.25	C	0.05	D1	3.75	F1	85		
实施例21	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B10	14.25	C	0.05	D1	3.75	F1	85		
实施例22	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B11	11	C	0.05	D1	3.75	F1	85		
实施例24	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B11	11	C	0.05	D2	3.75	F1	85		
实施例25	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B11	11	C	0.05	D3	3.75	F1	85		
实施例26	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	A1	0.16	B11	11	C	0.05	D4	3.75	F1	85		
比较例1	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	AC1	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
比较例2	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	AC2	0.16	B1	14.25	C	0.05	G1	0.05	F1	85		
比较例3	X1	9.9	Y1	0.1	水	30	AC3	0.16	B1	14.75	C	0.05	E1	0.04	F1	85		

- [0737] 表1中的缩写为如下所述。
- [0738] X1:聚乙烯吡咯烷酮(PITZCOL K-30、Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造)
- [0739] X2:聚乙烯醇(PXP-05、JAPAN VAM&POVAL Co.,Ltd.制造)
- [0740] X3:支链淀粉(Hayashibara Co.,Ltd.制造)
- [0741] X4:甲基纤维素(Metolose SM-4Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0742] Y1:Surfynol440(Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.制造)
- [0743] A1:(下述结构、合成品)、生成酸的pKa-2
- [0744] A2:(下述结构、合成品)、生成酸的pKa-2
- [0745] A3:(下述结构、Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)、生成酸的pKa-1
- [0746] A4:(下述结构、Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)、生成酸的pKa-2
- [0747] A5:(下述结构、Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)、生成酸的pKa-2
- [0748] A6:(下述结构、合成品)、生成酸的pKa-2
- [0749] A7:(下述结构、合成品)、生成酸的pKa-2
- [0750] A8:(下述结构、合成品)、生成酸的pKa-2
- [0751] A9:(下述结构、Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)、生成酸的pKa-2
- [0752] A10:(下述结构、合成品)
- [0753] AC1:(下述结构)、生成酸(无机酸)的pKa-7
- [0754] AC2:(下述结构)、生成酸(无机酸)的pKa-8
- [0755] AC3:(下述结构)、生成酸的pKa-0.25
- [0756] 生成酸的pKa按照D.H.Ripin,D.A.Evans pKa Table pKa Data Compiled by R.Williams进行测定。
- [0757] B1:(下述结构、合成品)
- [0758] B2:(下述结构、合成品)
- [0759] B3:(下述结构、合成品)
- [0760] B4:(下述结构、合成品)
- [0761] B5:(下述结构、合成品)
- [0762] B6:(下述结构、合成品)
- [0763] B7:(下述结构、合成品)
- [0764] B8:(下述结构、合成品)
- [0765] B9:(下述结构、合成品)
- [0766] B10:(下述结构、合成品)
- [0767] B11:(下述结构、Nippon Soda Co.,Ltd.制造)
- [0768] C:环己基吗啉基乙基硫脲(下述结构、Inabata Co.,Ltd.制造)
- [0769] D1:NIKALAC MX-270(下述结构、SANWA Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0770] D2:NIKALAC MX-100LM(下述结构、SANWA Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0771] D3:CELLOXIDE 2021P(下述结构、Daicel Co.,Ltd.制造)
- [0772] D4:YX-4000H(下述结构、Mitsubishi Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0773] G1:9,10-二丁氧基蒽(Aldrich Co.,Ltd.制造)
- [0774] E1:PF-6320(OMNOVA Solutions Inc.制造)

[0775] F1:PGMEA乙酸甲氧基丙酯(Daicel Chemical Co.,Ltd.制造)

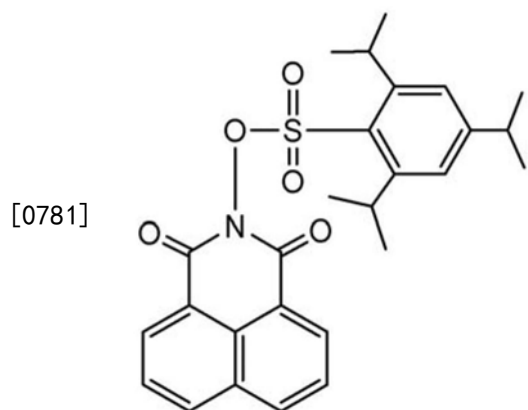
[0776] A1:

[0777] [化学式68]



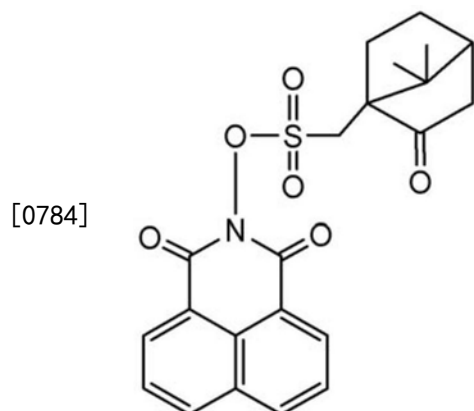
[0779] A2:

[0780] [化学式69]



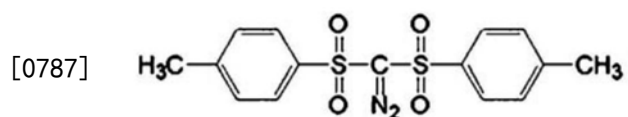
[0782] A3:

[0783] [化学式70]



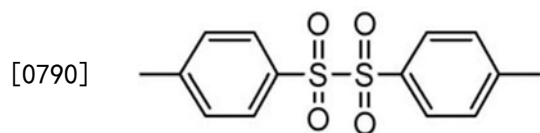
[0785] A4:

[0786] [化学式71]



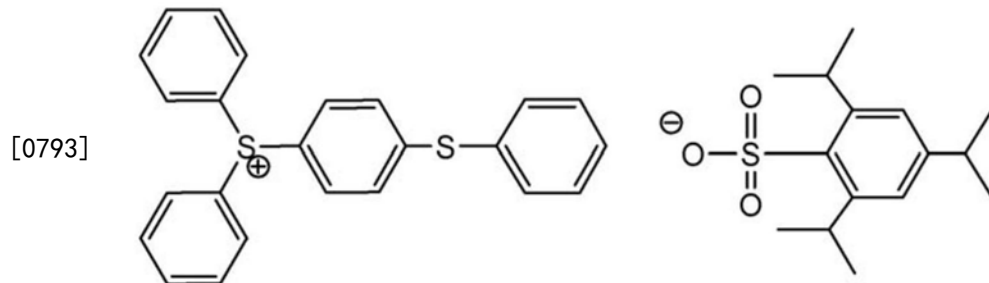
[0788] A5:

[0789] [化学式72]



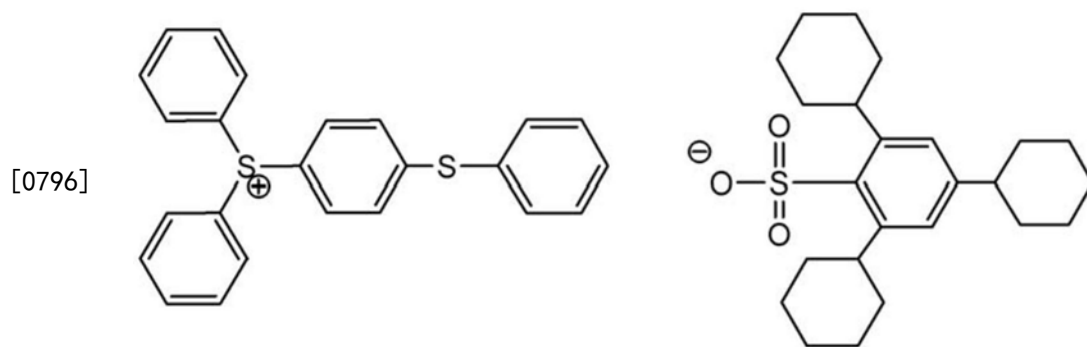
[0791] A6:

[0792] [化学式73]



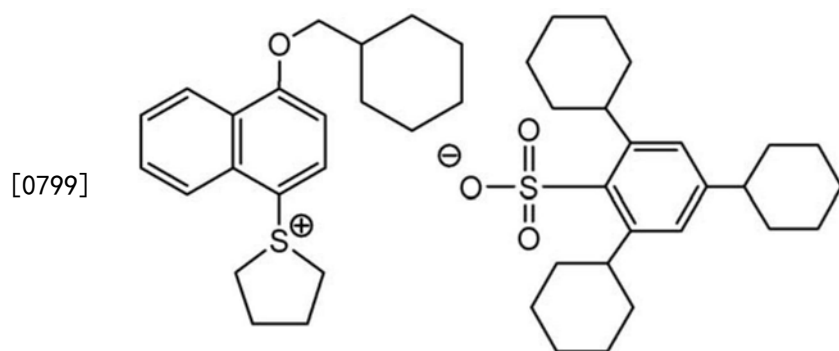
[0794] A7:

[0795] [化学式74]



[0797] A8:

[0798] [化学式75]



[0800] A9:

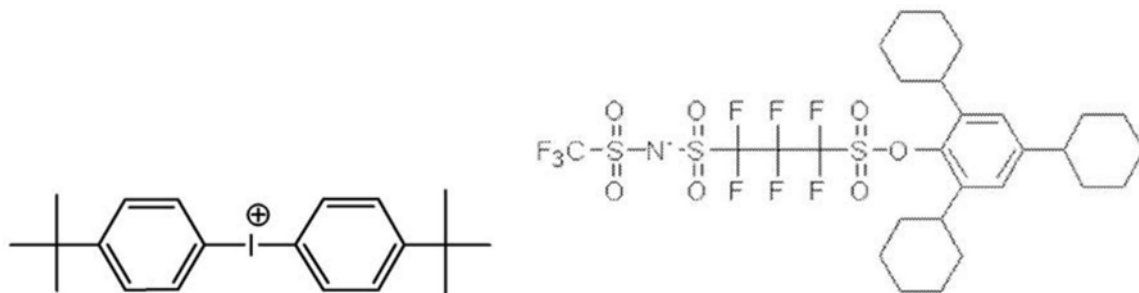
[0801] [化学式76]



[0803] A10:

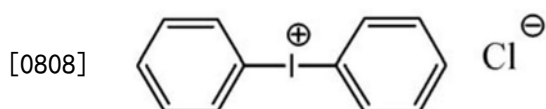
[0804] [化学式77]

[0805]



[0806] AC1:

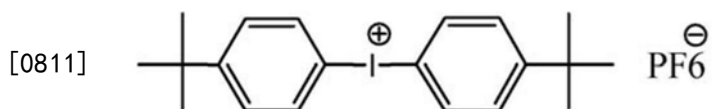
[0807] [化学式78]



[0808]

[0809] AC2:

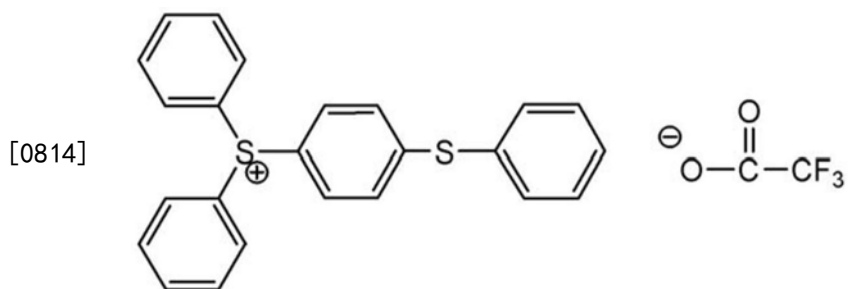
[0810] [化学式79]



[0811]

[0812] AC3:

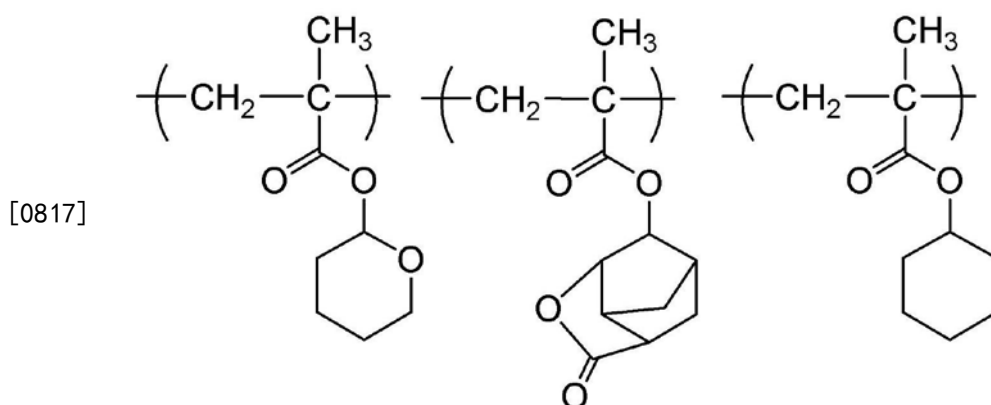
[0813] [化学式80]



[0814]

[0815] B1:

[0816] [化学式81]

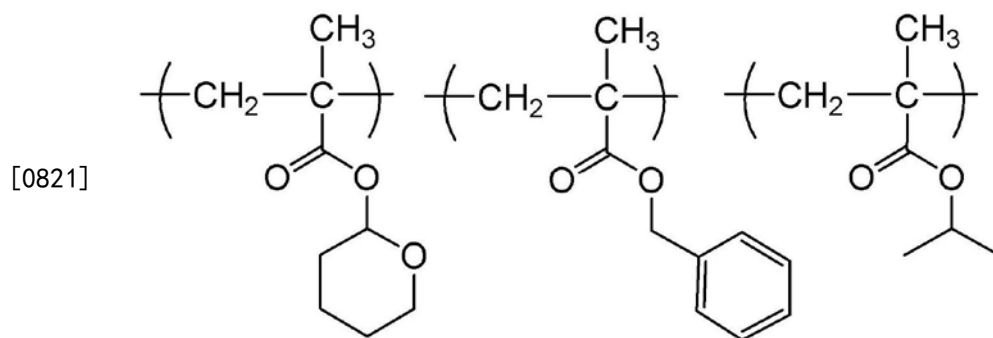


[0817]

[0818] 单体单元重量比 (48/38/14)、Mw21000

[0819] B2:

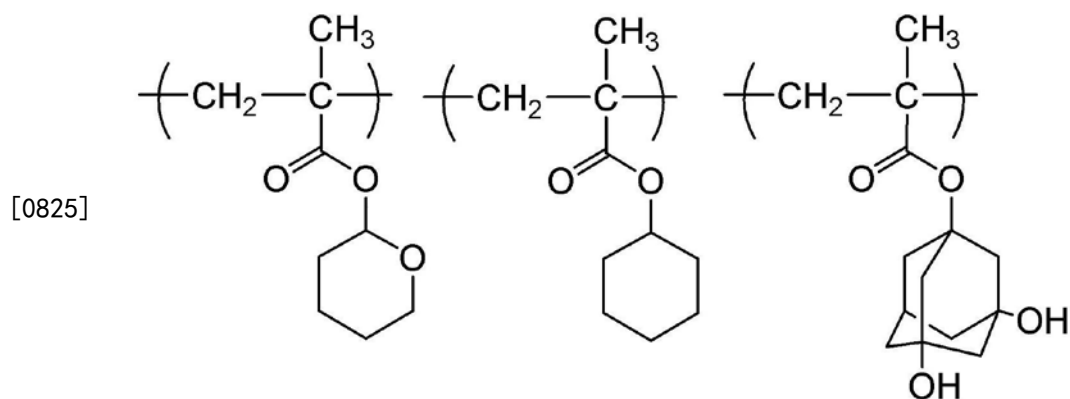
[0820] [化学式82]



[0822] 单体单元重量比 (48/40/12)、 M_w 24000

[0823] B3:

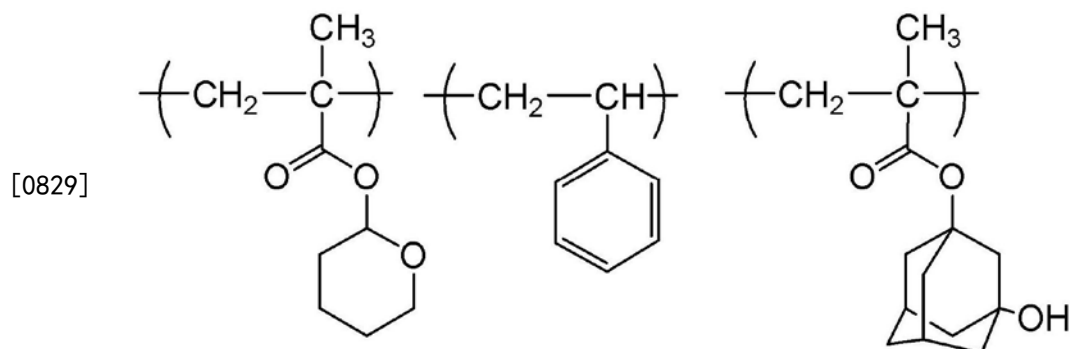
[0824] [化学式83]



[0826] 单体单元重量比 (48/42/10)、 M_w 15000

[0827] B4:

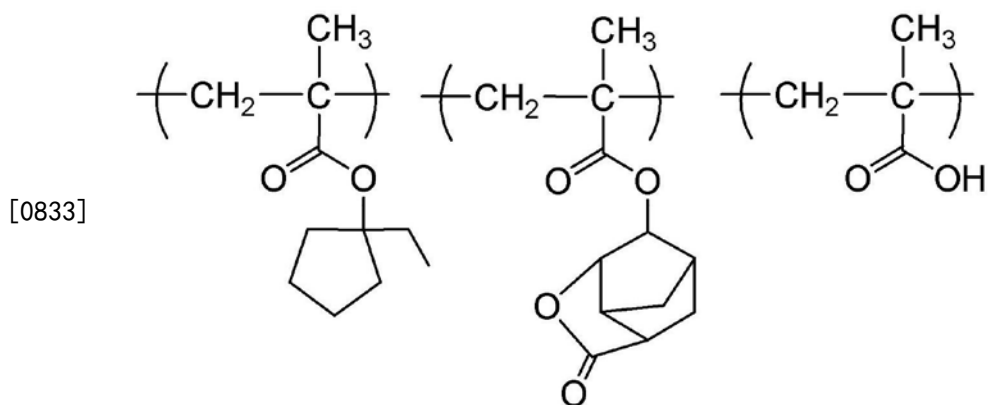
[0828] [化学式84]



[0830] 单体单元重量比 (42/43/15)、 M_w 25000

[0831] B5:

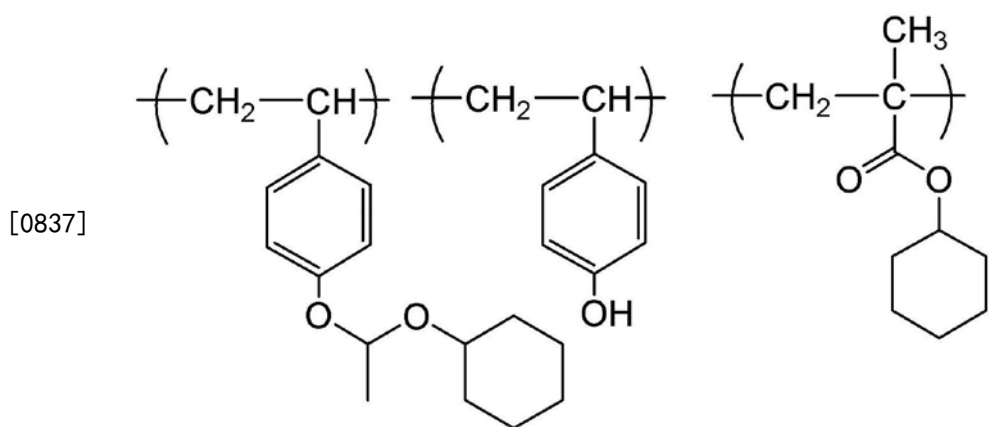
[0832] [化学式85]



[0834] 单体单元重量比 (50/40/10)、 M_w 19000

[0835] B6:

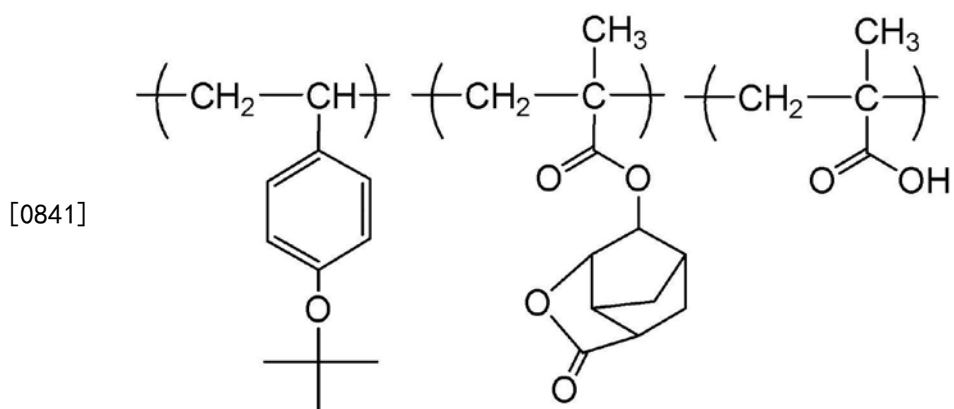
[0836] [化学式86]



[0838] 单体单元重量比 (60/20/20)、 M_w 19000

[0839] B7:

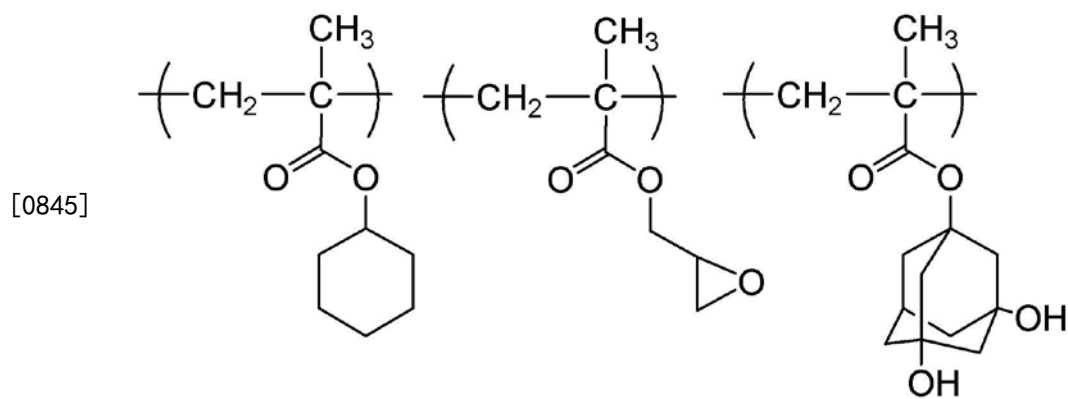
[0840] [化学式87]



[0842] 单体单元重量比 (60/30/10)、 M_w 24000

[0843] B8:

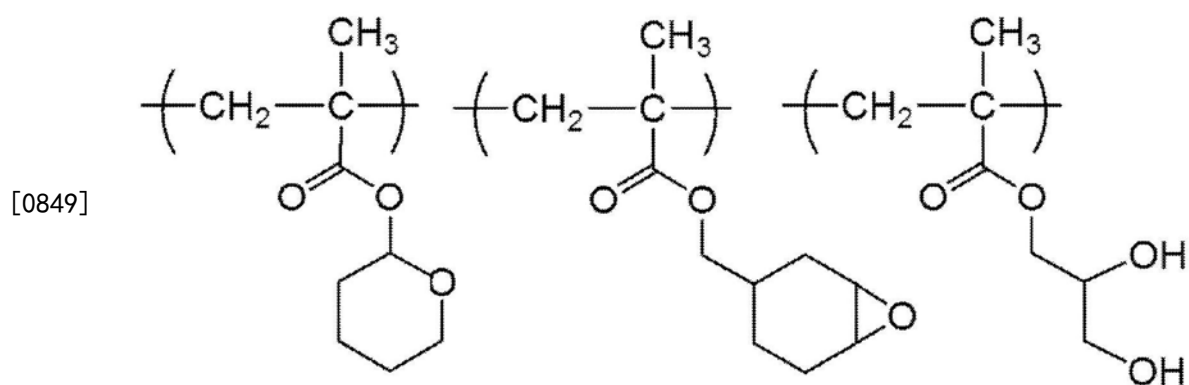
[0844] [化学式88]



[0846] 单体单元重量比 (30/60/10)、 M_w 10000

[0847] B9:

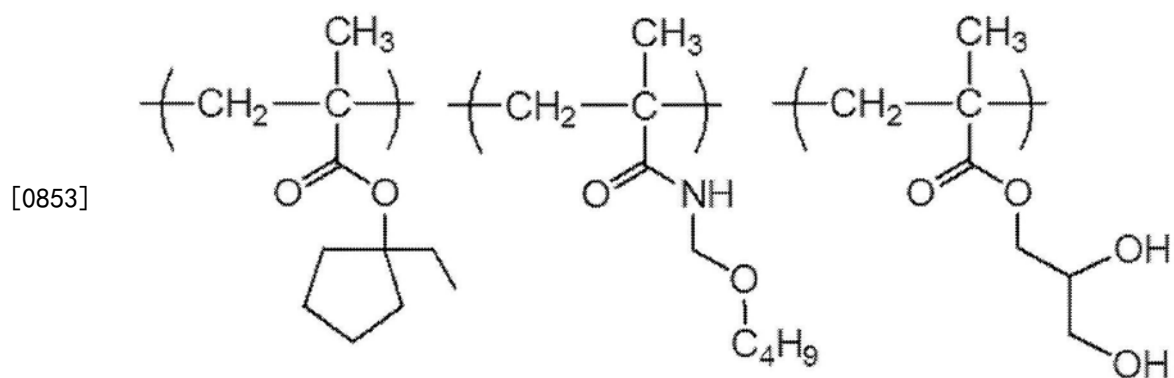
[0848] [化学式89]



[0850] 单体单元重量比 (40/50/10)、 M_w 11000

[0851] B10:

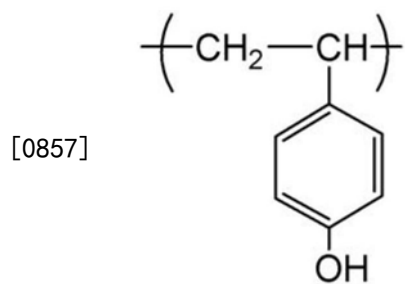
[0852] [化学式90]



[0854] 单体单元重量比 (50/35/15)、 M_w 11000

[0855] B11:

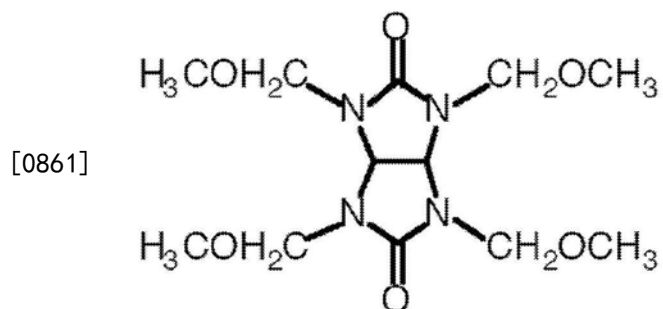
[0856] [化学式91]



[0858] Mw3000

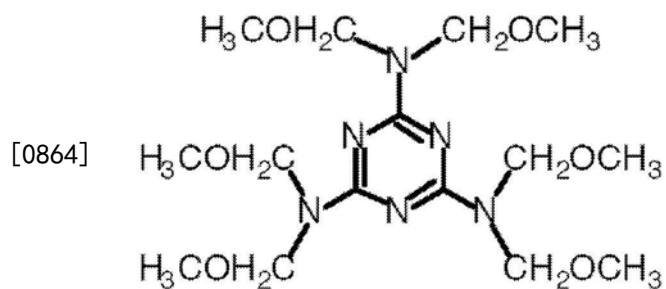
[0859] D1:

[0860] [化学式92]



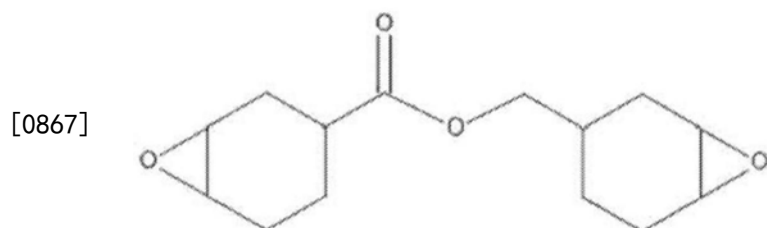
[0862] D2:

[0863] [化学式93]



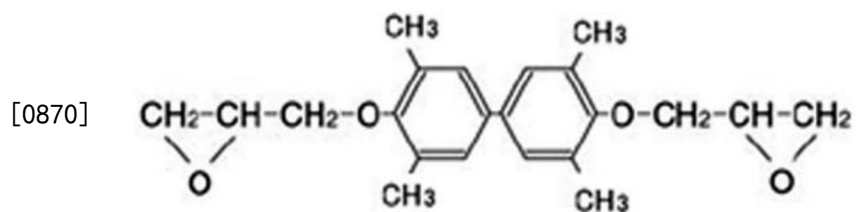
[0865] D3:

[0866] [化学式94]



[0868] D4:

[0869] [化学式95]



[0871] <对有机半导体膜上的保护膜的形成>

[0872] 作为有机半导体,混合浓度20g/L的P3HT(Merck Co.,Ltd.制造)氯苯溶液10mL与浓度14g/L的[60]PCBM(Solenne Co.,Ltd.制造)氯苯溶液10mL,在4英尺裸硅基板上以旋转涂布机(1200rpm、30秒钟)涂布,以热板在140℃干燥15分钟,形成膜厚100nm的有机半导体膜。将在基板上形成有机半导体膜的晶圆作为晶圆1。在晶圆1上利用旋转涂布机(1200rpm、30秒钟)涂布表1所记载的保护膜形成用组合剂之后,在100℃烘烤60秒钟,形成在有机半导体膜上设置膜厚700nm的保护膜的晶圆2。

[0873] <使用感光性树脂组合剂的图案形成与形状评价>

[0874] 在上述记载的4英尺的晶圆2利用旋转涂布机(1200rpm、30秒钟)涂布下述表1所示的感光性树脂组合剂之后,在110℃烘烤60秒钟,形成在晶圆2上形成膜厚500nm的光阻膜的晶圆3。

[0875] 其次,将晶圆3采用i射线投影曝光装置NSR2005i9C(Nikon Co.,Ltd.制造),以NA:0.57、sigma:0.60的光学条件进行曝光(曝光量120mJ/cm²),并通过线宽10μm的1:1线与间距图案的二元式遮罩进行曝光。之后,在110℃加热60秒钟后,以乙酸丁酯显影15秒钟,并进行旋转干燥而得到线宽10μm的1:1线与间距的光阻图案。通过使用扫描式电子显微镜进行剖面观察而评价感光性树脂组合剂的图案形状与基板上(非图案部)的残渣。

[0876] A:没有感光性树脂组合剂的底部部分的底切,图案的锥角为85°~95°的范围。

[0877] B:在感光性树脂组合剂的底部部分中底切为0.5μm以下,图案的锥角为85°~95°的范围。

[0878] C:在感光性树脂组合剂的底部部分中底切为0.5μm以下,图案的锥角为95°~105°的范围(逆锥)。

[0879] D:图案形状恶劣或未形成图案。

[0880] <以干式蚀刻去除非遮罩部的保护膜及有机半导体>

[0881] 以下述条件进行基板的干式蚀刻,去除非遮罩图案部的保护膜2及非遮罩图案部的有机半导体1。

[0882] 气体:CF₄(流量200ml/min)、Ar(流量800ml/min)、O₂(流量50ml/min)

[0883] 电源功率:800W

[0884] 晶圆偏压:600W

[0885] 天线偏压:100W

[0886] ESC电压:400V

[0887] 时间:60sec

[0888] <残留的保护膜树脂的溶解去除>

[0889] 将得到的基板水洗,去除包含保护膜的图案之后,通过在100℃加热10分钟,去除残留于上述有机半导体1的水分以及干燥而修复程序的损害,由此得到有机半导体膜经图案化的基板。

[0890] <有机半导体膜图案的评价>

[0891] 通过使用扫描式电子显微镜进行观察干式蚀刻及保护膜去除后的有机半导体的图案,而评价有机半导体的线宽。

[0892] A:感光性树脂组合剂的10μm的L/S图案下的有机半导体的线宽为9μm~10μm

[0893] B:感光性树脂组合物的10 μm 的L/S图案下的有机半导体的线宽为8 μm 以上且小于9 μm

[0894] C:感光性树脂组合物的10 μm 的L/S图案下的有机半导体的线宽为小于8 μm

[0895] [表2]

[0896]

	感光性组合物的	基板上（非图案部）的 残渣	有机半导体图案的加工后的 线宽评价
	图案形状评价		
实施例1	B	无残渣	B
实施例2	B	无残渣	B
实施例3	B	无残渣	B
实施例4	B	无残渣	B
实施例5	B	无残渣	C
实施例6	B	无残渣	B
实施例7	B	无残渣	B
实施例8	B	无残渣	B
实施例9	C	无残渣	C
实施例10	B	无残渣	B
实施例11	B	无残渣	B
实施例12	B	无残渣	B
实施例13	B	无残渣	B
实施例14	B	无残渣	B
实施例15	C	无残渣	C
实施例16	C	无残渣	C
实施例17	B	无残渣	B
实施例18	B	无残渣	B
实施例19	C	无残渣	C
实施例20	A	无残渣	A
实施例21	A	无残渣	A
实施例22	B	无残渣	B
实施例24	B	无残渣	B
实施例25	B	无残渣	B
实施例26	B	无残渣	B
比较例1	D	无残渣	D
比较例2	D	有残渣	D
比较例3	D	无残渣	D

[0897] 由上述表,可明显得知本发明的层叠体,其光阻图案形状优异,并且,在有机半导体的细微的图案形成为有用的技术。

[0898] 并且,关于有机半导体图案的加工后的线宽评价,已确认即使将干式蚀刻气体的种类变更为氯/Ar也会得到同样的倾向。

[0899] 通过使用本发明,可轻易地制造日本特开2012-216501号公报的图2所记载的显示装置。