

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5778568号  
(P5778568)

(45) 発行日 平成27年9月16日(2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl. F I  
**G03F 7/004 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 O 1  
**G03F 7/039 (2006.01)** G O 3 F 7/039 6 O 1

請求項の数 7 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-276381 (P2011-276381)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成23年12月16日(2011.12.16)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-127517 (P2013-127517A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成25年6月27日(2013.6.27)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成26年9月20日(2014.9.20)		弁理士 正林 真之
		(72) 発明者	鷺尾 泰史
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	安藤 友之
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	志村 英一
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物、厚膜ホトレジスト積層体、厚膜ホトレジストパターンの製造方法及び接続端子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に厚膜ホトレジスト層を形成するために用いられる厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物であって、

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(A)と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂(B)と、有機溶剤(S)とを含有し、

前記有機溶剤(S)が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと3-メトキシブチルアセテートとを60:40~20:80の質量比で混合した混合溶剤である厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】

さらに、アルカリ可溶性樹脂(C)を含有する請求項1に記載の厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】

前記アルカリ可溶性樹脂(C)が、ノボラック樹脂(C1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂(C2)、及びアクリル樹脂(C3)からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂を含む請求項2に記載の厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】

さらに、酸拡散制御剤(D)を含有する請求項1から3のいずれか1項に記載の厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】

支持体と、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層とが積層されていることを特徴とする厚膜ホトレジスト積層体。

【請求項 6】

支持体上に、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層を積層する積層工程と、

前記厚膜ホトレジスト層に、活性光線又は放射線を照射する露光工程と、

露光後の前記厚膜ホトレジスト層を現像して厚膜ホトレジストパターンを得る現像工程と、

を含む厚膜ホトレジストパターンの製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載の厚膜ホトレジストパターン製造方法により得られる厚膜ホトレジストパターンの非レジスト部に、導体からなる接続端子を形成する工程を含むことを特徴とする接続端子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物、厚膜ホトレジスト積層体、厚膜ホトレジストパターンの製造方法及び接続端子の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

現在、ホトファブ리케이션が精密微細加工技術の主流となっている。ホトファブ리케이션とは、ホトレジスト組成物を被加工物表面に塗布してホトレジスト層を形成し、ホトリソグラフィ技術によってホトレジスト層をパターンニングし、パターンニングされたホトレジスト層（ホトレジストパターン）をマスクとして化学エッチング、電解エッチング、又は電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング等を行って、半導体パッケージ等の各種精密部品を製造する技術の総称である。

【0003】

また、近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、半導体パッケージの高密度実装技術が進み、パッケージの多ピン薄膜実装化、パッケージサイズの小型化、フリップチップ方式による 2 次元実装技術、3 次元実装技術に基づいた実装密度の向上が図られている。このような高密度実装技術においては、接続端子として、例えば、パッケージ上に突出したバンプ等の突起電極（実装端子）や、ウェーハ上のペリフェラル端子から延びる再配線と実装端子とを接続するメタルポスト等が基板上に高精度に配置される。

30

【0004】

上記のようなホトファブ리케이션にはホトレジスト組成物が使用されるが、そのようなホトレジスト組成物としては、酸発生剤を含む化学増幅型ホトレジスト組成物が知られている（特許文献 1，2 等を参照）。化学増幅型ホトレジスト組成物は、放射線照射（露光）により酸発生剤から酸が発生し、加熱処理により酸の拡散が促進されて、組成物中のベース樹脂等に対し酸触媒反応を起こし、そのアルカリ溶解性が変化するというものである。

40

【0005】

また、上記のようなホトファブ리케이션に使用されるホトレジスト組成物として、厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物がある（特許文献 3 等を参照）。厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、例えばメッキ工程によるバンプやメタルポストの形成等に用いられている。例えば、支持体上に膜厚約 20 μm の厚膜ホトレジスト層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像して、バンプやメタルポストを形成する部分が選択的に除去（剥離）されたホトレジストパターンを形成する。そして、この除去された部分（非レジスト部）に銅等の導体をメッキによって埋め込んだ後、その周囲のホトレジストパターンを除去することにより、バンプやメタルポストを形成することができ

50

る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9 - 176112号公報

【特許文献2】特開平11 - 52562号公報

【特許文献3】特開2010 - 185986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、特許文献3のような厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物であっても、30 $\mu$ m以上の膜厚になると、塗布時又は塗布後プリベークの際に泡かみ（ホトレジスト層の表面に泡が生じること）が生じやすいという問題があることがわかった。そこで、広い範囲の膜厚で泡かみが抑えられる厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物が求められた。

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、泡かみが抑えられ、良好な厚膜ホトレジストパターンを形成可能な厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物、そのような組成物を用いた厚膜ホトレジスト積層体、厚膜ホトレジストパターンの製造方法及び接続端子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物中の有機溶剤に特定のものを用いると、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

【0010】

本発明の第一の態様は、支持体上に厚膜ホトレジスト層を形成するために用いられる厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物であって、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（A）と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（B）と、有機溶剤（S）とを含有し、前記有機溶剤（S）が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと3-メトキシブチルアセテートとを60：40～20：80の質量比で混合した混合溶剤である厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

【0011】

本発明の第二の態様は、支持体と、本発明に係る厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層とが積層されていることを特徴とする厚膜ホトレジスト積層体である。

【0012】

本発明の第三の態様は、支持体上に、本発明に係る厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層を積層する積層工程と、前記厚膜ホトレジスト層に、活性光線又は放射線を照射する露光工程と、露光後の前記厚膜ホトレジスト層を現像して厚膜ホトレジストパターンを得る現像工程と、を含む厚膜ホトレジストパターンの製造方法である。

【0013】

本発明の第四の態様は、第三の態様により得られる厚膜ホトレジストパターンの非レジスト部に、導体からなる接続端子を形成する工程を含むことを特徴とする接続端子の製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、泡かみが抑えられ、かつ良好な厚膜ホトレジストパターンを形成可能

10

20

30

40

50

な厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物、そのような組成物を用いた厚膜ホトレジスト積層体、厚膜ホトレジストパターンの製造方法及び接続端子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物

本発明に係る厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物（以下、単に「ホトレジスト組成物」という。）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（A）と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂（B）と、有機溶剤（S）とを少なくとも含有するものである。このホトレジスト組成物は、回路基板、及び回路基板に実装するCSP（チップサイズパッケージ）等の電子部品の製造において、パンプやメタルポスト等の接続端子、あるいは配線パターン等の形成に好適に用いられる。以下、本発明に係るホトレジスト組成物に含有される各成分について詳述する。

10

【0016】

<酸発生剤（A）>

本発明に用いられる酸発生剤（A）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であり、光により直接又は間接的に酸を発生する化合物であれば特に限定されない。

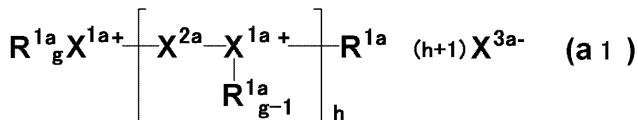
【0017】

酸発生剤（A）における第一の態様としては、下記一般式（a1）で表される化合物が挙げられる。

20

【0018】

【化1】



【0019】

上記一般式（a1）中、 $X^{1a}$ は、原子価gの硫黄原子又はヨウ素原子を表し、gは1又は2である。hは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 $R^{1a}$ は、 $X^{1a}$ に結合している有機基であり、炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30の複素環基、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、又は炭素数2～30のアルキニル基を表し、 $R^{1a}$ は、アルキル、ヒドロキシ、アルコシキ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコシキカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオカルボニル、アシロキシ、アリールチオ、アルキルチオ、アリール、複素環、アリールオキシ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキレンオキシ、アミノ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 $R^{1a}$ の個数は $g + h(g - 1) + 1$ であり、 $R^{1a}$ はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。また、2個以上の $R^{1a}$ が互いに直接、又は-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-NR<sup>2a</sup>-、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1～3のアルキレン基、若しくはフェニレン基を介して結合し、 $X^{1a}$ を含む環構造を形成してもよい。 $R^{2a}$ は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基である。

30

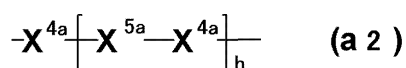
40

【0020】

$X^{2a}$ は下記一般式（a2）で表される構造である。

【0021】

【化2】



【0022】

50

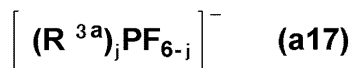
上記一般式 ( a 2 ) 中、 $X^{4a}$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリレン基、又は炭素数 8 ~ 20 の複素環化合物の 2 価の基を表し、 $X^{4a}$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ、炭素数 6 ~ 10 のアリール、ヒドロキシ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。 $X^{5a}$  は - O - 、 - S - 、 - SO - 、 - SO<sub>2</sub> - 、 - NH - 、 - NR<sup>2a</sup> - 、 - CO - 、 - COO - 、 - CONH - 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、又はフェニレン基を表す。h は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。h + 1 個の  $X^{4a}$  及び h 個の  $X^{5a}$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 $R^{2a}$  は前述の定義と同じである。

【 0 0 2 3 】

$X^{3a-}$  はオニウムの対イオンであり、下記一般式 ( a 1 7 ) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン又は下記一般式 ( a 1 8 ) で表されるボレートアニオンが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】

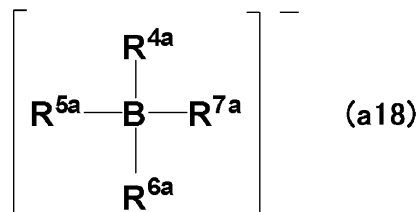


【 0 0 2 5 】

上記一般式 ( a 1 7 ) 中、 $R^{3a}$  は水素原子の 80 % 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。j はその個数を示し、1 ~ 5 の整数である。j 個の  $R^{3a}$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】



【 0 0 2 7 】

上記一般式 ( a 1 8 ) 中、 $R^{4a} \sim R^{7a}$  は、それぞれ独立にフッ素原子又はフェニル基を表し、該フェニル基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子及びトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。

【 0 0 2 8 】

上記一般式 ( a 1 ) で表される化合物中のオニウムイオンとしては、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス(4-フルオロフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-p-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[ (ジフェニル)スルホニオ]チオキサントン、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジ-p-トリルスルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル(1-エトキシカルボニル)エチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、フェニル[4-(4-ピフェニルチオ)フェニル]4-ピフェニルスルホニウム、フェニル[4-(4-ピフェニルチオ)フェニル]3-ピフェニルスルホニウム、[4-(4-アセトフェニルチオ)フェニル]ジフェニルスルホニウム、オクタデシルメチルフェナシルス

10

20

30

40

50

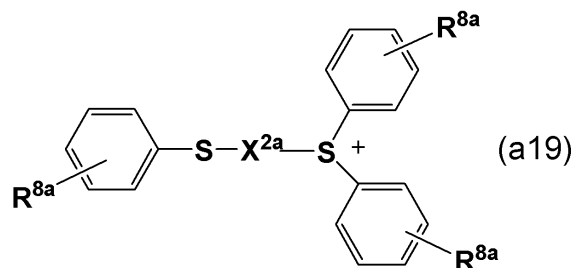
ルホニウム、ジフェニルヨードニウム、ジ - p - トリルヨードニウム、ビス ( 4 - ドデシルフェニル ) ヨードニウム、ビス ( 4 - メトキシフェニル ) ヨードニウム、( 4 - オクチルオキシフェニル ) フェニルヨードニウム、ビス ( 4 - デシルオキシ ) フェニルヨードニウム、4 - ( 2 - ヒドロキシテトラデシルオキシ ) フェニルフェニルヨードニウム、4 - イソプロピルフェニル ( p - トリル ) ヨードニウム、又は 4 - イソブチルフェニル ( p - トリル ) ヨードニウム、等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上記一般式 ( a 1 ) で表される化合物中のオニウムイオンのうち、好ましいオニウムイオンとしては下記一般式 ( a 1 9 ) で表されるスルホニウムイオンが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



【 0 0 3 1 】

上記一般式 ( a 1 9 ) 中、 $R^{8a}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール、アリールカルボニル、からなる群より選ばれる基を表す。 $X^{2a}$  は、上記一般式 ( a 1 ) 中の  $X^{2a}$  と同じ意味を表す。

【 0 0 3 2 】

上記一般式 ( a 1 9 ) で表されるスルホニウムイオンの具体例としては、4 - (フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4 - (4 - ベンゾイル - 2 - クロロフェニルチオ)フェニルビス ( 4 - フルオロフェニル ) スルホニウム、4 - ( 4 - ベンゾイルフェニルチオ ) フェニルジフェニルスルホニウム、フェニル [ 4 - ( 4 - ビフェニルチオ ) フェニル ] 4 - ビフェニルルスルホニウム、フェニル [ 4 - ( 4 - ビフェニルチオ ) フェニル ] 3 - ビフェニルスルホニウム、[ 4 - ( 4 - アセトフェニルチオ ) フェニル ] ジフェニルスルホニウム、が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上記一般式 ( a 1 7 ) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンにおいて、 $R^{3a}$  はフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、好ましい炭素数は 1 ~ 8、さらに好ましい炭素数は 1 ~ 4 である。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル等の直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル等の分岐アルキル基；さらにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクヘキシル等のシクロアルキル基等が挙げられ、アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された割合は、通常、80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは100%である。フッ素原子の置換率が80%未満である場合には、上記一般式 ( a 1 ) で表されるオニウムフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の酸強度が低下する。

【 0 0 3 4 】

特に好ましい  $R^{3a}$  は、炭素数が 1 ~ 4、かつフッ素原子の置換率が 100% の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、 $CF_3$ 、 $CF_3CF_2$ 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$  が挙げられる。 $R^{3a}$  の個数  $j$  は、1 ~ 5 の整数であり、好ましくは 2 ~ 4、特に好ましくは 2 又は 3 である。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

好ましいフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンの具体例としては、 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、又は $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ が挙げられ、これらのうち、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、又は $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ が特に好ましい。

## 【0036】

上記一般式(a18)で表されるボレートアニオンの好ましい具体例としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $[B(C_6F_5)_4]^-$ )、テトラキス[トリフルオロメチル)フェニル]ボレート( $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$ )、ジフルオロビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $[(C_6F_5)_2BF_2]^-$ )、トリフルオロ(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $[(C_6F_5)BF_3]^-$ )、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート( $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$ )等が挙げられる。これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $[B(C_6F_5)_4]^-$ )が特に好ましい。

## 【0037】

酸発生剤(A)における第二の態様としては、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ピペロニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジエトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジプロポキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル]-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、トリス(1,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン等のハロゲン含有トリアジン化合物、並びにトリス(2,3-ジブ

10

20

30

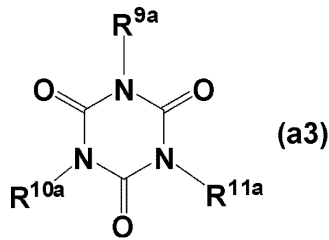
40

50

ロモプロピル)イソシアヌレ-ト等の下記一般式(a3)で表されるハロゲン含有トリアジン化合物が挙げられる。

【0038】

【化6】



10

【0039】

上記一般式(a3)中、 $R^{9a}$ 、 $R^{10a}$ 、 $R^{11a}$ は、それぞれ独立にハロゲン化アルキル基を表す。

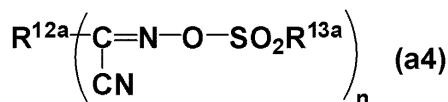
【0040】

また、酸発生剤(A)における第三の態様としては、  
 - (p-トルエンスルホニルオキシミノ)-フェニルアセトニトリル、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-2,4-ジクロロフェニルアセトニトリル、  
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-2,6-ジクロロフェニルアセトニトリル、  
 - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、  
 - (エチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンチルアセトニトリル、並びにオキシムスルホネ-ト基を含有する下記一般式(a4)で表される化合物が挙げられる。

20

【0041】

【化7】



【0042】

上記一般式(a4)中、 $R^{12a}$ は、1価、2価、又は3価の有機基を表し、 $R^{13a}$ は、置換若しくは未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、又は芳香族性化合物基を表し、nは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

30

【0043】

上記一般式(a4)中、芳香族性化合物基とは、芳香族化合物に特有な物理的・化学的性質を示す化合物の基を示し、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基や、フリル基、チエニル基等のヘテロアリール基が挙げられる。これらは環上に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等を1個以上有していてもよい。また、 $R^{13a}$ は、炭素数1~6のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。特に、 $R^{12a}$ が芳香族性化合物基であり、 $R^{13a}$ が炭素数1~4のアルキル基である化合物が好ましい。

40

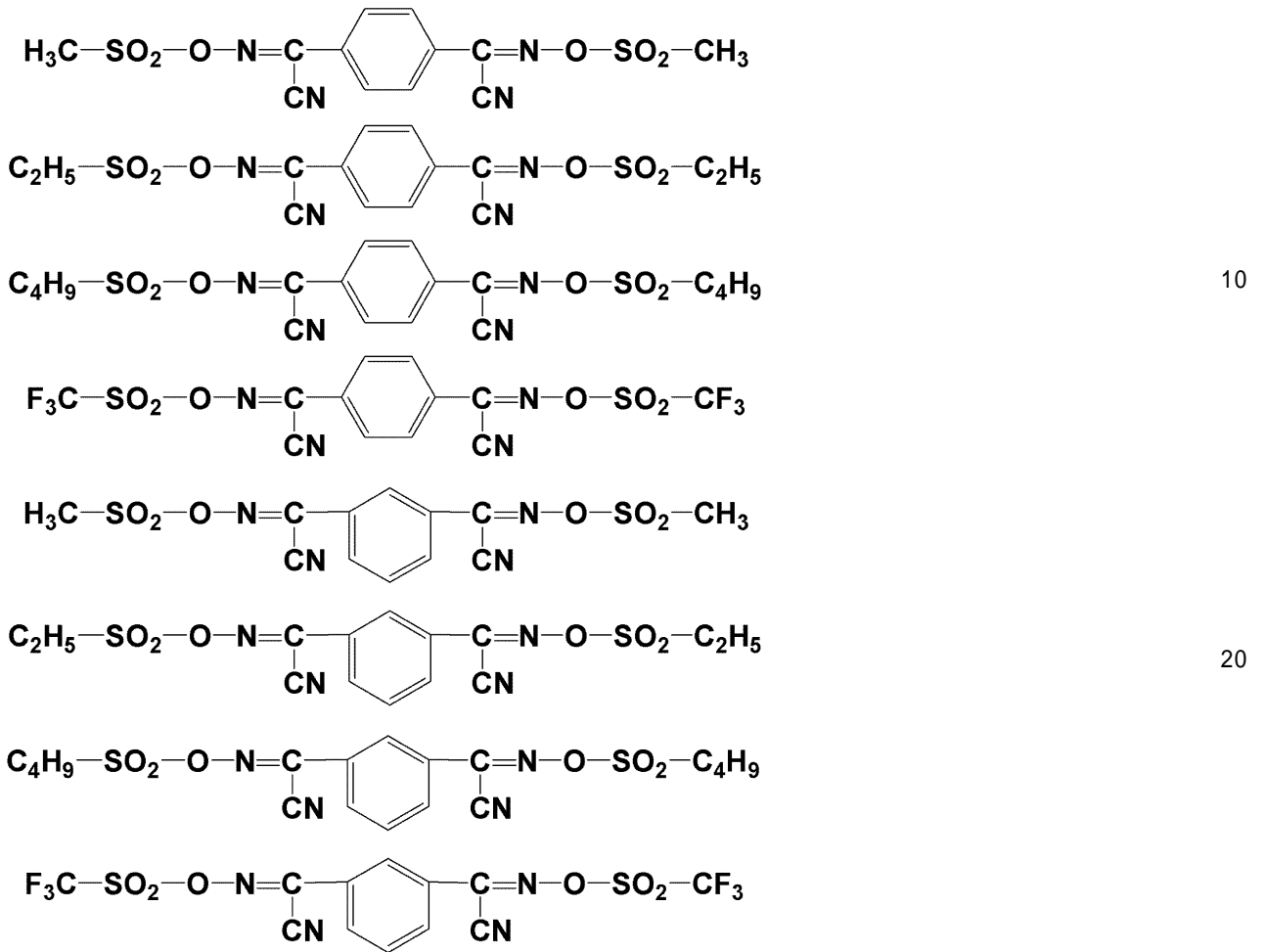
【0044】

上記一般式(a4)で表される酸発生剤としては、 $n=1$ のとき、 $R^{12a}$ がフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基のいずれかであって、 $R^{13a}$ がメチル基の化合物、具体的には  
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-フェニルアセトニトリル、  
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-(p-メチルフェニル)アセトニトリル、  
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-(p-メトキシフェニル)アセトニトリル、  
 [2-(プロピルスルホニルオキシミノ)-2,3-ジヒドロキシチオフェン-3-イリデン](o-トリル)アセトニトリル等が挙げられる。 $n=2$ のとき、上記一般式(a4)で表される酸発生剤としては、具体的には下記式で表される酸発生剤が挙げられる。

50

【 0 0 4 5 】

【 化 8 】



【 0 0 4 6 】

また、酸発生剤（A）における第四の態様としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩が挙げられる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基、水酸基、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基等の置換基を有してもよい。ナフタレン環に由来する構造は、1価基（遊離原子価が1つ）であっても、2価基（遊離原子価が2つ）以上であってもよいが、1価基であることが望ましい（ただし、このとき、上記置換基と結合する部分を除いて遊離原子価を数えるものとする）。ナフタレン環の数は1～3が好ましい。

30

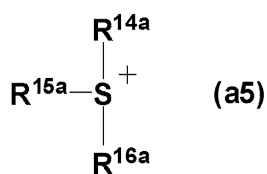
【 0 0 4 7 】

このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のカチオン部としては、下記一般式（a5）で表される構造が好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

【 化 9 】



【 0 0 4 9 】

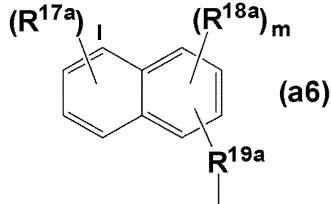
上記一般式（a5）中、 $\text{R}^{14\text{a}}$ 、 $\text{R}^{15\text{a}}$ 、 $\text{R}^{16\text{a}}$ のうち少なくとも1つは下記一

50

般式 ( a 6 ) で表される基を表し、残りは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表す。あるいは、 $R^{14a}$ 、 $R^{15a}$ 、 $R^{16a}$  のうちの 1 つが下記一般式 ( a 6 ) で表される基であり、残りの 2 つはそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 5 1 】

上記一般式 ( a 6 ) 中、 $R^{17a}$ 、 $R^{18a}$  は、それぞれ独立に水酸基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 $R^{19a}$  は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。 $l$  及び  $m$  は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を表し、 $l + m$  は 3 以下である。ただし、 $R^{17a}$  が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。また、 $R^{18a}$  が複数存在する場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

20

【 0 0 5 2 】

上記  $R^{14a}$ 、 $R^{15a}$ 、 $R^{16a}$  のうち上記一般式 ( a 6 ) で表される基の数は、化合物の安定性の点から好ましくは 1 つであり、残りは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、これらの末端が結合して環状になっていてもよい。この場合、上記 2 つのアルキレン基は、硫黄原子を含めて 3 ~ 9 員環を構成する。環を構成する原子 ( 硫黄原子を含む ) の数は、好ましくは 5 ~ 6 である。

【 0 0 5 3 】

また、上記アルキレン基が有していてもよい置換基としては、酸素原子 ( この場合、アルキレン基を構成する炭素原子とともにカルボニル基を形成する )、水酸基等が挙げられる。

30

【 0 0 5 4 】

また、フェニル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられる。

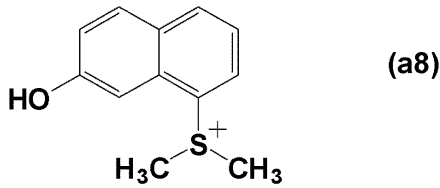
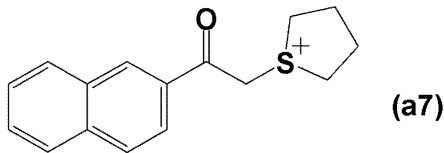
【 0 0 5 5 】

これらのカチオン部として好適なものとしては、下記式 ( a 7 )、( a 8 ) で表されるもの等を挙げることができ、特に下記式 ( a 8 ) で表される構造が好ましい。

【 0 0 5 6 】

40

## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 5 7】

このようなカチオン部としては、ヨ - ドニウム塩であってもスルホニウム塩であってもよいが、酸発生効率等の点からスルホニウム塩が望ましい。

## 【 0 0 5 8】

したがって、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩のアニオン部として好適なものとしては、スルホニウム塩を形成可能なアニオンが望ましい。

## 【 0 0 5 9】

このような酸発生剤のアニオン部としては、水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンである。

20

## 【 0 0 6 0】

フルオロアルキルスルホン酸イオンにおけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状でも分岐状でも環状でもよく、発生する酸の嵩高さとその拡散距離から、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましい。特に、分岐状や環状のものは拡散距離が短いため好ましい。また、安価に合成可能なことから、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等を好ましいものとして挙げる事ができる。

## 【 0 0 6 1】

アリールスルホン酸イオンにおけるアリール基は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であって、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。特に、安価に合成可能なことから、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましい。好ましいものの具体例として、フェニル基、トルエンシルホニル基、エチルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基等を挙げる事ができる。

30

## 【 0 0 6 2】

上記フルオロアルキルスルホン酸イオン又はアリールスルホン酸イオンにおいて、水素原子の一部又は全部がフッ素化されている場合のフッ素化率は、好ましくは 10 ~ 100 %、より好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子を全てフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、パ - フルオロブタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3】

これらの中でも、好ましいアニオン部として、下記一般式 ( a 9 ) で表されるものが挙げられる。

40

## 【 0 0 6 4】

## 【化 1 2】



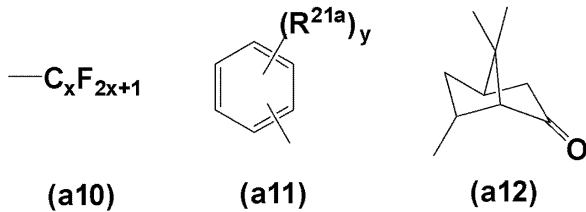
## 【 0 0 6 5】

上記一般式 ( a 9 ) において、 $\text{R}^{20a}$  は、下記一般式 ( a 1 0 )、( a 1 1 ) で表される基や、下記式 ( a 1 2 ) で表される基である。

## 【 0 0 6 6】

50

## 【化13】



## 【0067】

上記一般式(a10)中、 $x$ は1~4の整数を表す。また、上記一般式(a11)中、 $R^{21a}$ は、水素原子、水酸基、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表し、 $y$ は1~3の整数を表す。これらの中でも、安全性の観点からトリフルオロメタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネートが好ましい。

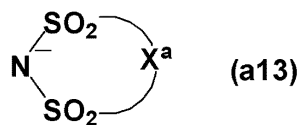
10

## 【0068】

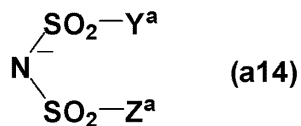
また、アニオン部としては、下記一般式(a13)、(a14)で表される窒素を含有するものを用いることもできる。

## 【0069】

## 【化14】



20



## 【0070】

上記一般式(a13)、(a14)中、 $X^a$ は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表し、該アルキレン基の炭素数は2~6であり、好ましくは3~5、最も好ましくは炭素数3である。また、 $Y^a$ 、 $Z^a$ は、それぞれ独立に少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素数は1~10であり、好ましくは1~7、より好ましくは1~3である。

30

## 【0071】

$X^a$ のアルキレン基の炭素数、又は $Y^a$ 、 $Z^a$ のアルキル基の炭素数が小さいほど有機溶剤への溶解性も良好であるため好ましい。

## 【0072】

また、 $X^a$ のアルキレン基又は $Y^a$ 、 $Z^a$ のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなるため好ましい。該アルキレン基又はアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70~100%、より好ましくは90~100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロアルキル基である。

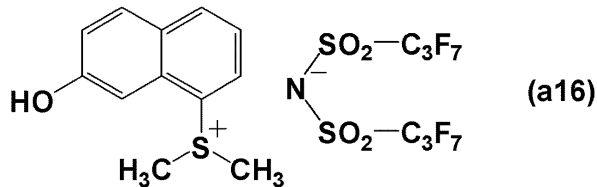
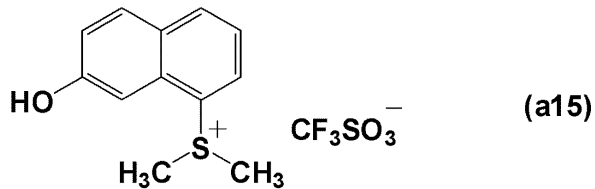
40

## 【0073】

このようなカチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩として好ましいものとしては、下記式(a15)、(a16)で表される化合物が挙げられる。

## 【0074】

## 【化15】



10

## 【0075】

また、酸発生剤（A）における第五の態様としては、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルスルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレート、ベンジルトシレート、ベンジルスルホナート、N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-トリクロロメチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド等のスルホン酸エステル類；N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシナフタルイミド等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル類；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のオニウム塩類；ベンゾイントシレート、p-メチルベンゾイントシレート等のベンゾイントシレート類；その他のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルカルボナート等が挙げられる。

20

30

## 【0076】

この酸発生剤（A）は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、酸発生剤（A）の含有量は、本発明に係るホトレジスト組成物の全質量に対し、0.1～10質量%とすることが好ましく、0.5～3質量%とすることがより好ましい。上記の範囲とすることにより、十分な感度を得られる様になり、有機溶剤に対する溶解性がよく、均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する。

40

## 【0077】

<樹脂（B）>

酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂（B）としては、特に限定されず、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する任意の樹脂を用いることができる。その中でも、ノボラック樹脂（B1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（B2）、及びアクリル樹脂（B3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

## 【0078】

[ノボラック樹脂（B1）]

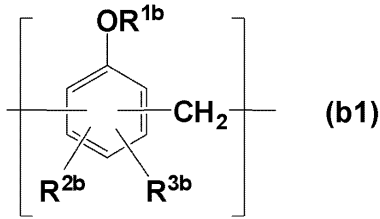
ノボラック樹脂（B1）としては、下記一般式（b1）で表される構成単位を含む樹脂

50

を使用することができる。

【0079】

【化16】



【0080】

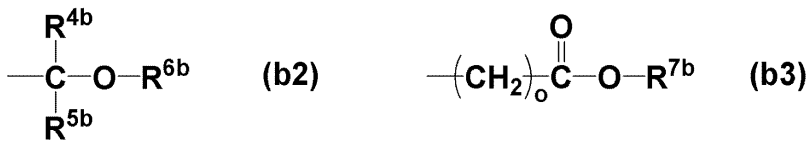
上記一般式(b1)中、 $R^{1b}$ は、酸解離性溶解抑制基を示し、 $R^{2b}$ 、 $R^{3b}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

【0081】

上記 $R^{1b}$ で表される酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(b2)、(b3)で表される基、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、ビニルオキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラフラニル基、又はトリアルキルシリル基であることが好ましい。

【0082】

【化17】



【0083】

上記一般式(b2)、(b3)中、 $R^{4b}$ 、 $R^{5b}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 $R^{6b}$ は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、 $R^{7b}$ は、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を表し、 $o$ は0又は1を表す。

【0084】

上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、上記環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0085】

ここで、上記一般式(b2)で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、メトキシエチル基、エトキシエチル基、 $n$ -プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、 $n$ -ブトキシエチル基、イソブトキシエチル基、 $tert$ -ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、上記一般式(b3)で表される酸解離性溶解抑制基として、具体的には、 $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリ- $tert$ -ブチルジメチルシリル基等の各アルキル基の炭素数が1~6のものが挙げられる。

【0086】

[ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)としては、下記一般式(b4)で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

【0087】

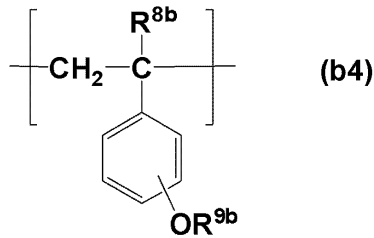
10

20

30

40

## 【化18】



## 【0088】

上記一般式 (b4) 中、 $\text{R}^{8b}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $\text{R}^{9b}$  は、酸解離性溶解抑制基を表す。

10

## 【0089】

上記炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【0090】

上記  $\text{R}^{9b}$  で表される酸解離性溶解抑制基としては、上記一般式 (b2)、(b3) に例示したものと同様の酸解離性溶解抑制基を用いることができる。

20

## 【0091】

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2) は、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含むことができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。また、このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アリアルエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、*n*-メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、*n*-メチルヒドロキシスチレン、*n*-エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

30

40

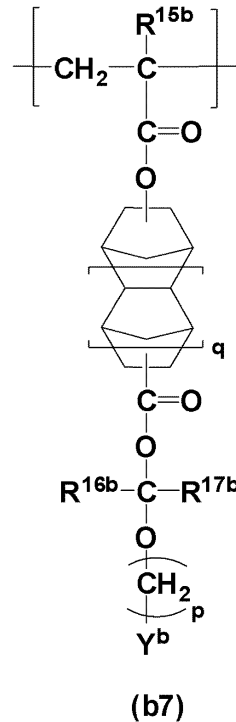
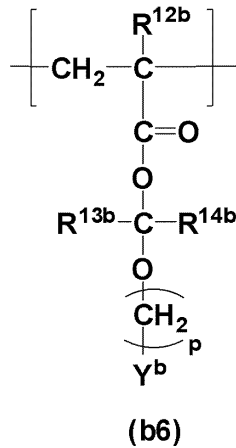
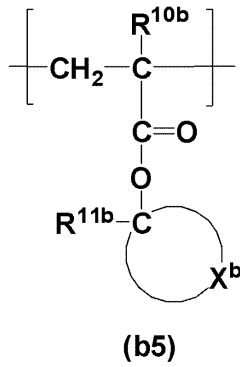
## 【0092】

## [アクリル樹脂 (B3)]

アクリル樹脂 (B3) としては、下記一般式 (b5) ~ (b7) で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

## 【0093】

## 【化19】



10

20

## 【0094】

上記一般式(b5)~(b7)中、 $\text{R}^{10\text{b}} \sim \text{R}^{17\text{b}}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、フッ素原子、又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基を表す(ただし、 $\text{R}^{11\text{b}}$ が水素原子であることはない)、 $\text{X}^{\text{b}}$ は、それが結合している炭素原子とともに炭素数5~20の炭化水素環を形成し、 $\text{Y}^{\text{b}}$ は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 $p$ は0~4の整数を表し、 $q$ は0又は1を表す。

## 【0095】

なお、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基とは、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものである。

30

## 【0096】

上記 $\text{R}^{11\text{b}}$ としては、高コントラストで、解像度、焦点深度幅等が良好な点から、炭素数2~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましく、上記 $\text{R}^{13\text{b}}$ 、 $\text{R}^{14\text{b}}$ 、 $\text{R}^{16\text{b}}$ 、 $\text{R}^{17\text{b}}$ としては、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

## 【0097】

上記 $\text{X}^{\text{b}}$ は、それが結合している炭素原子とともに炭素数5~20の脂肪族環式基を形成する。このような脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基(さらに置換基を有していてもよい)が好ましい。

40

## 【0098】

さらに、上記 $\text{X}^{\text{b}}$ の脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子(=O)等の極性基や、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子(=O)が好ましい。

50

## 【 0 0 9 9 】

上記 Y<sup>b</sup> は、脂肪族環式基又はアルキル基であり、モノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、アダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

さらに、上記 Y<sup>b</sup> の脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子 (= O) 等の極性基や、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。極性基としては特に酸素原子 (= O) が好ましい。

10

## 【 0 1 0 1 】

また、Y<sup>b</sup> がアルキル基である場合、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 6 ~ 15 の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基は、特にアルコキシアルキル基であることが好ましく、このようなアルコキシアルキル基としては、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - n - プロポキシエチル基、1 - イソプロポキシエチル基、1 - n - ブトキシエチル基、1 - イソブトキシエチル基、1 - tert - ブトキシエチル基、1 - メトキシプロピル基、1 - エトキシプロピル基、1 - メトキシ - 1 -

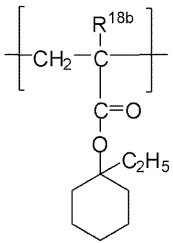
20

## 【 0 1 0 2 】

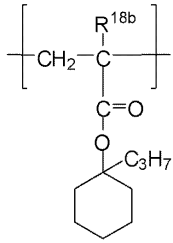
上記一般式 ( b 5 ) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 ( b 5 - 1 ) ~ ( b 5 - 3 3 ) で表されるものを挙げることができる。

## 【 0 1 0 3 】

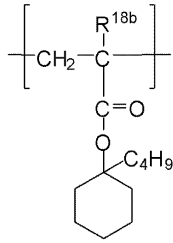
【化 2 0】



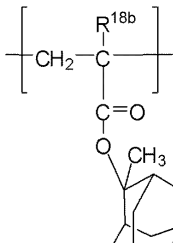
(b5-1)



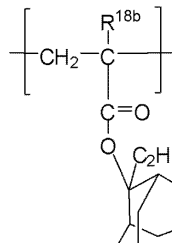
(b5-2)



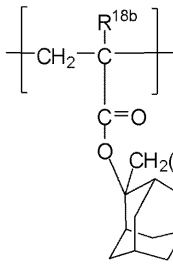
(b5-3)



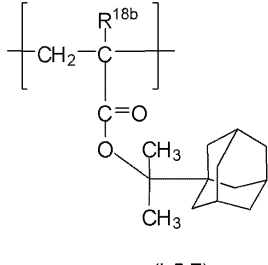
(b5-4)



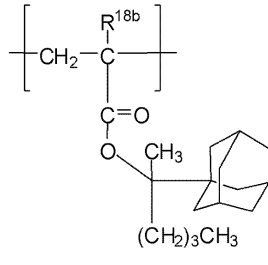
(b5-5)



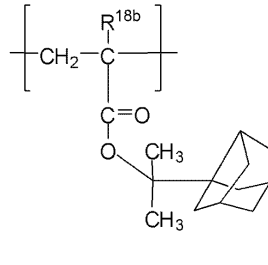
(b5-6)



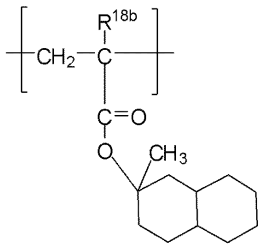
(b5-7)



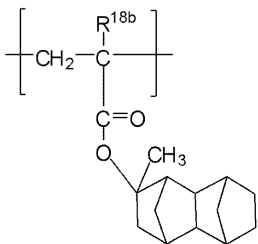
(b5-8)



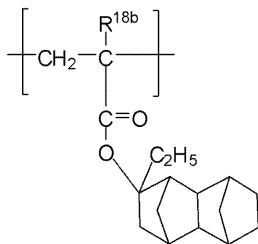
(b5-9)



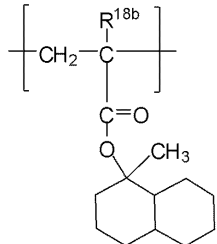
(b5-10)



(b5-11)



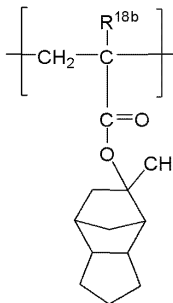
(b5-12)



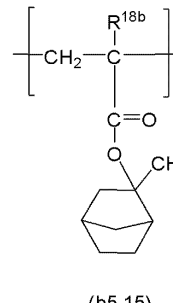
(b5-13)

【 0 1 0 4】

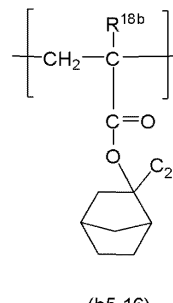
【化 2 1】



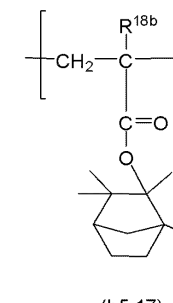
(b5-14)



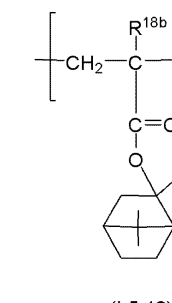
(b5-15)



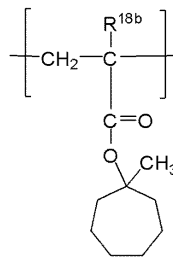
(b5-16)



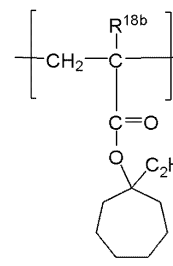
(b5-17)



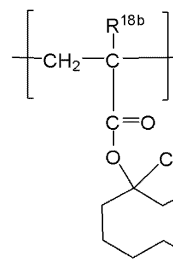
(b5-18)



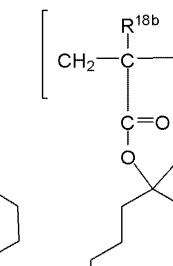
(b5-19)



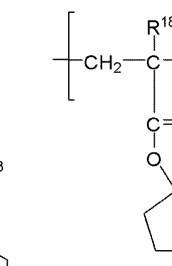
(b5-20)



(b5-21)



(b5-22)



(b5-23)

【 0 1 0 5】

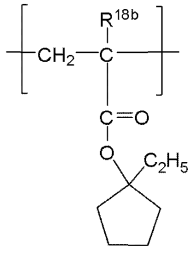
10

20

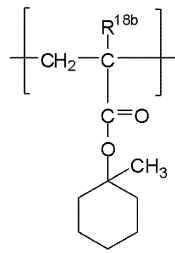
30

40

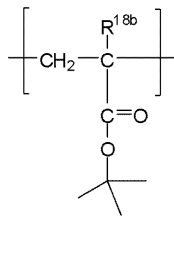
## 【化 2 2】



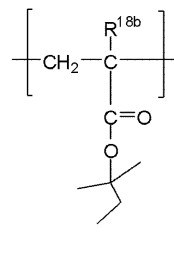
(b5-24)



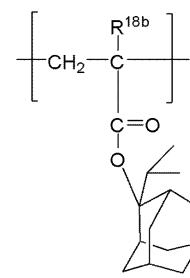
(b5-25)



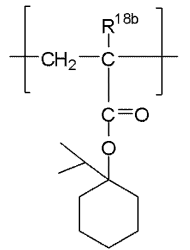
(b5-26)



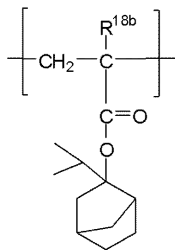
(b5-27)



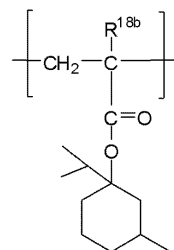
(b5-28)



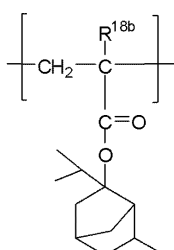
(b5-29)



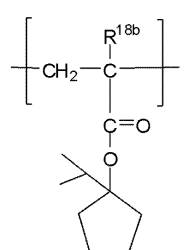
(b5-30)



(b5-31)



(b5-32)



(b5-33)

10

## 【 0 1 0 6 】

上記式 ( b 5 - 1 ) ~ ( b 5 - 3 3 ) 中、 $\text{R}^{18b}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

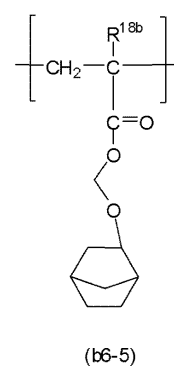
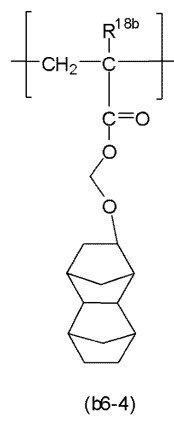
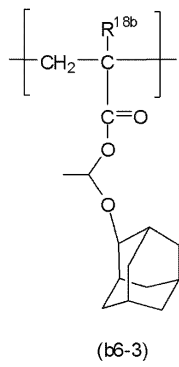
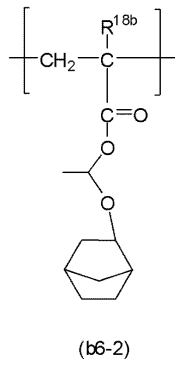
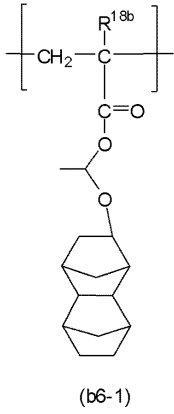
## 【 0 1 0 7 】

上記一般式 ( b 6 ) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 ( b 6 - 1 ) ~ ( b 6 - 2 4 ) で表されるものを挙げることができる。

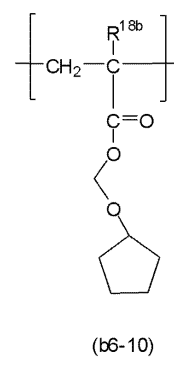
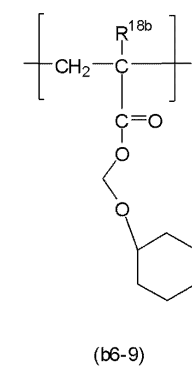
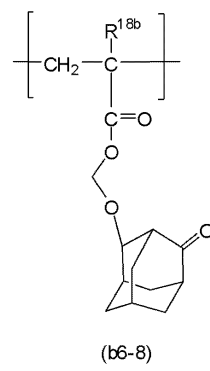
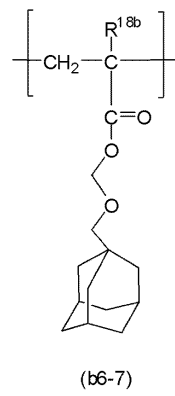
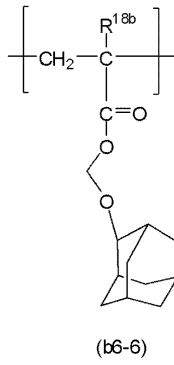
## 【 0 1 0 8 】

20

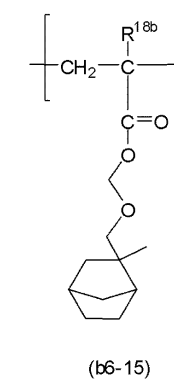
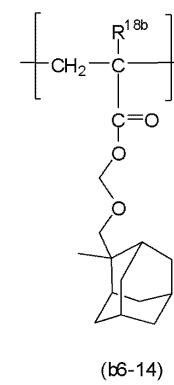
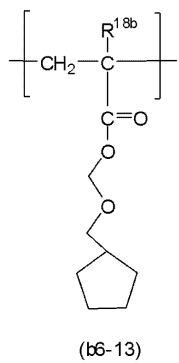
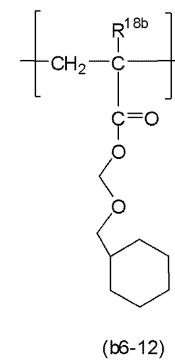
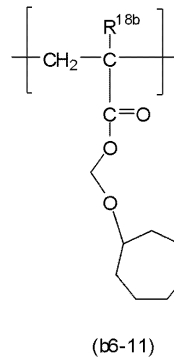
【化 2 3】



10



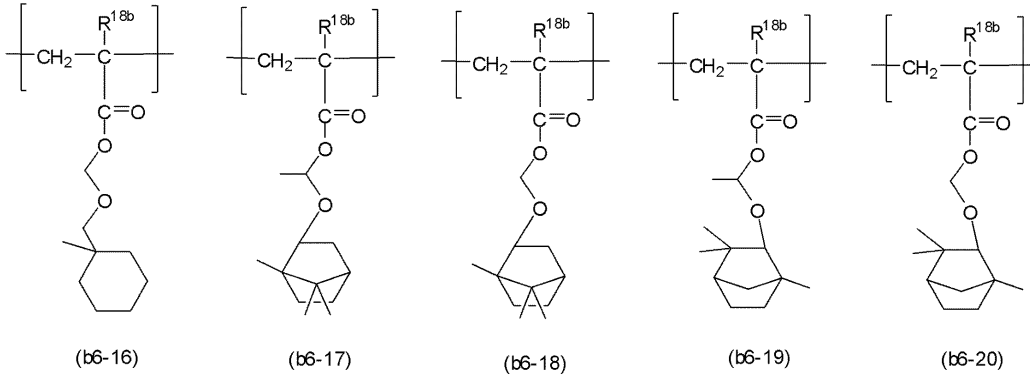
20



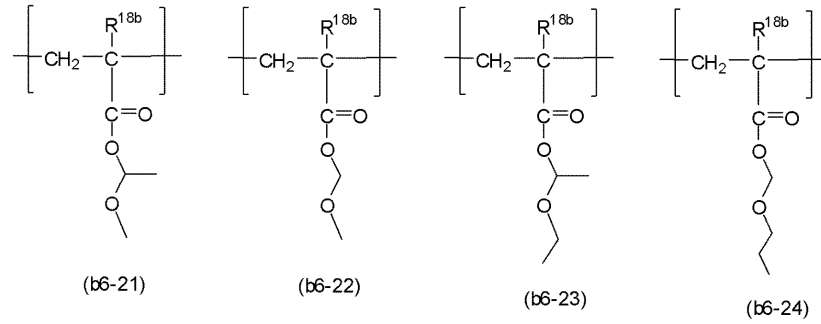
30

【 0 1 0 9 】

## 【化 2 4】



10



20

## 【 0 1 1 0 】

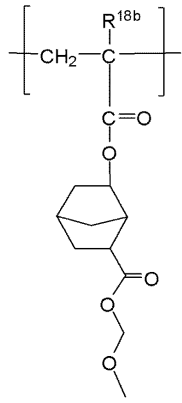
上記式 ( b 6 - 1 ) ~ ( b 6 - 2 4 ) 中、 $R^{18b}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

## 【 0 1 1 1 】

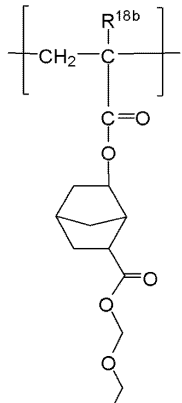
上記一般式 ( b 7 ) で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式 ( b 7 - 1 ) ~ ( b 7 - 1 5 ) で表されるものを挙げる事ができる。

## 【 0 1 1 2 】

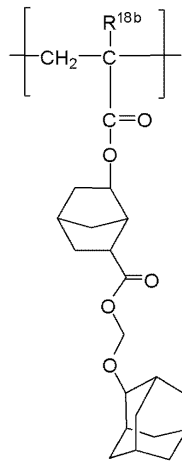
【化 2 5】



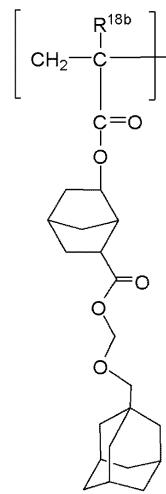
(b7-1)



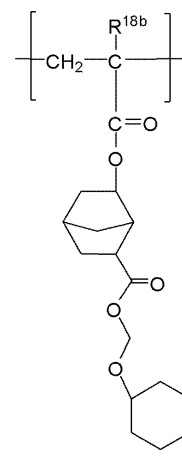
(b7-2)



(b7-3)

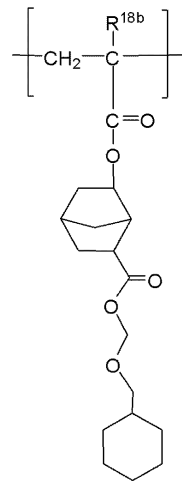


(b7-4)

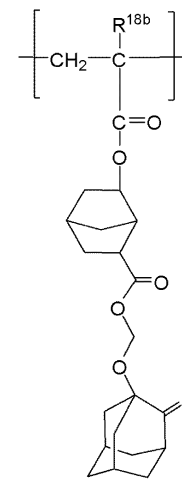


(b7-5)

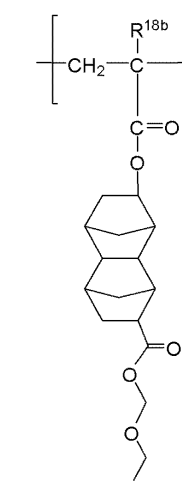
10



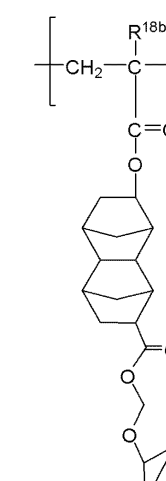
(b7-6)



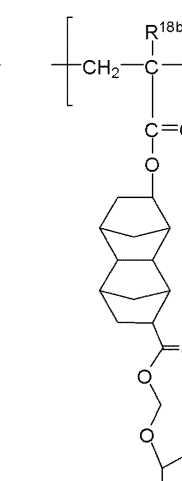
(b7-7)



(b7-8)



(b7-9)



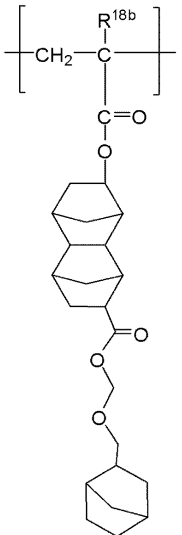
(b7-10)

20

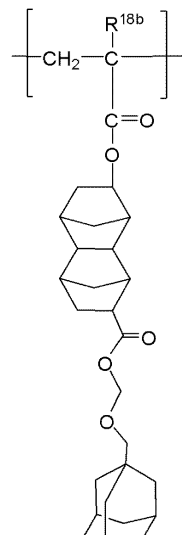
30

【 0 1 1 3】

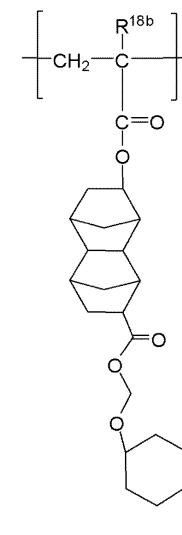
【化 2 6】



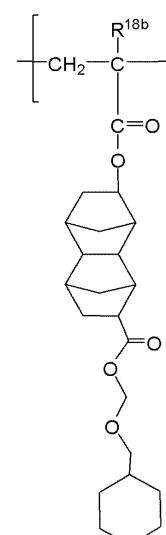
(b7-11)



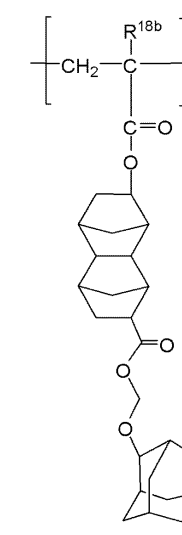
(b7-12)



(b7-13)



(b7-14)



(b7-15)

40

【 0 1 1 4】

50

上記式 ( b 7 - 1 ) ~ ( b 7 - 1 5 ) 中、 $R^{18b}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

【 0 1 1 5 】

さらに、アクリル樹脂 ( B 3 ) は、上記一般式 ( b 5 ) ~ ( b 7 ) で表される構成単位に対して、さらにエーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含む共重合体からなる樹脂であることが好ましい。

【 0 1 1 6 】

上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、エーテル結合及びエステル結合を有する ( メタ ) アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、具体例としては、2 - メトキシエチル ( メタ ) アクリレート、2 - エトキシエチル ( メタ ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、3 - メトキシブチル ( メタ ) アクリレート、エチルカルビトール ( メタ ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル ( メタ ) アクリレート等が挙げられる。また、上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、2 - メトキシエチル ( メタ ) アクリレート、2 - エトキシエチル ( メタ ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール ( メタ ) アクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 1 7 】

さらに、アクリル樹脂 ( B 3 ) には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含めることができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；2 - メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2 - メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル ( メタ ) アクリレート、エチル ( メタ ) アクリレート、ブチル ( メタ ) アクリレート、シクロヘキシル ( メタ ) アクリレート等の ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル類；2 - ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート等の ( メタ ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル ( メタ ) アクリレート、ベンジル ( メタ ) アクリレート等の ( メタ ) アクリル酸アリーールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、 $\alpha$  - メチルヒドロキシスチレン、 $\beta$  - エチルヒドロキシスチレン等のビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニル等のビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物類；等を挙げることができる。

【 0 1 1 9 】

また、重合性化合物としては、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する ( メタ ) アクリル酸エステル類、ビニル基含有芳香族化合物類等を挙げることができる。酸非解離性の脂肪族多環式基としては、特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基等が、工業上入手しやすい等の点で好ましい。これらの脂肪族多環式基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

【 0 1 2 0 】

酸非解離性の脂肪族多環式基を有する ( メタ ) アクリル酸エステル類としては、具体的には、下記式 ( b 8 - 1 ) ~ ( b 8 - 5 ) の構造のものを例示することができる。

【 0 1 2 1 】

10

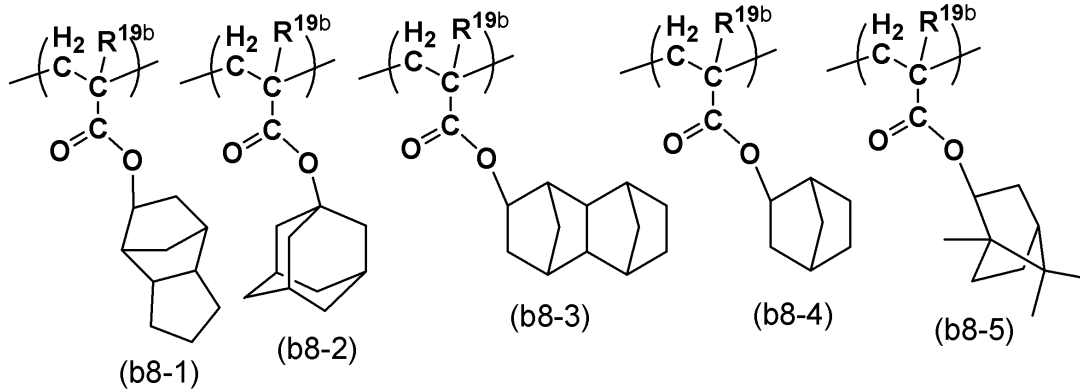
20

30

40

50

## 【化27】



10

## 【0122】

上記式 (b8-1) ~ (b8-5) 中、 $R^{19b}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

## 【0123】

上記樹脂 (B) の中でも、アクリル樹脂 (B3) を用いることが好ましい。このようなアクリル樹脂 (B3) の中でも、上記一般式 (b5) で表される構成単位と、(メタ)アクリル酸から誘導された構成単位と、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類から誘導された構成単位と、(メタ)アクリル酸アリールエステル類から誘導された構成単位とを有する共重合体であることが好ましい。

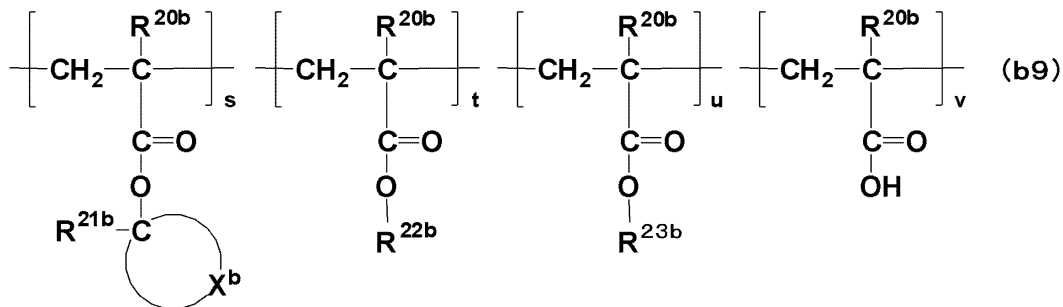
20

## 【0124】

このような共重合体としては、下記一般式 (b9) で表される共重合体であることが好ましい。

## 【0125】

## 【化28】



30

## 【0126】

上記一般式 (b9) 中、 $R^{20b}$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{21b}$  は、炭素数 2 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 $X^b$  は上記と同義であり、 $R^{22b}$  は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシアルキル基を表し、 $R^{23b}$  は、炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。

## 【0127】

さらに、上記一般式 (b9) で表される共重合体において、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$  はそれぞれの構成単位のモル比を表し、 $s$  は 8 ~ 45 モル% であり、 $t$  は 10 ~ 65 モル% であり、 $u$  は 3 ~ 25 モル% であり、 $v$  は 6 ~ 25 モル% である。

40

## 【0128】

樹脂 (B) のポリスチレン換算質量平均分子量は、好ましくは 10000 ~ 60000 であり、より好ましくは 20000 ~ 40000 であり、さらに好ましくは 30000 ~ 300000 である。このような質量平均分子量とすることにより、支持体との剥離性が低下することなく厚膜ホトレジスト層の十分な強度を保持でき、さらにはメッキ時のプロファイルの膨れや、クラックの発生を防ぐことができる。

## 【0129】

また、樹脂 (B) は、分散度が 1.05 以上の樹脂であることが好ましい。ここで、分

50

散度とは、質量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。このような分散度とすることにより、所望とするメッキに対する応力耐性や、メッキ処理により得られる金属層が膨らみやすくなるという問題を回避できる。

【0130】

樹脂(B)の含有量は、本発明に係るホトレジスト組成物の全質量に対して5～60質量%とすることが好ましい。

【0131】

<アルカリ可溶性樹脂(C)>

本発明に係るホトレジスト組成物は、クラック耐性を向上させるため、さらにアルカリ可溶性樹脂(C)を含有することが好ましい。ここで、アルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度20質量%の樹脂溶液(溶媒:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)により、膜厚1 $\mu$ mの樹脂膜を基板上に形成し、2.38質量%のTMAH水溶液に1分間浸漬した際、0.01 $\mu$ m以上溶解するものをいう。アルカリ可溶性樹脂(C)としては、ノボラック樹脂(C1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂(C2)、及びアクリル樹脂(C3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。

【0132】

[ノボラック樹脂(C1)]

ノボラック樹脂(C1)は、例えばフェノール性水酸基を有する芳香族化合物(以下、単に「フェノール類」という。)とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる。

【0133】

上記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル、-ナフトール、-ナフトール等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではないが、例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸等が使用される。

【0134】

なお、o-クレゾールを使用すること、樹脂中の水酸基の水素原子を他の置換基に置換すること、あるいは嵩高いアルデヒド類を使用することにより、ノボラック樹脂の柔軟性を一層向上させることが可能である。

【0135】

このノボラック樹脂(C1)の質量平均分子量は、1000～50000であることが好ましい。

【0136】

[ポリヒドロキシスチレン樹脂(C2)]

ポリヒドロキシスチレン樹脂(C2)を構成するヒドロキシスチレン系化合物としては、p-ヒドロキシスチレン、-メチルヒドロキシスチレン、-エチルヒドロキシスチレン等が挙げられる。

さらに、ポリヒドロキシスチレン樹脂(C2)は、スチレン樹脂との共重合体とすることが好ましい。このようなスチレン樹脂を構成するスチレン系化合物としては、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 7 】

このポリヒドロキシスチレン樹脂 ( C 2 ) の質量平均分子量は、 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であることが好ましい。

## 【 0 1 3 8 】

## [ アクリル樹脂 ( C 3 ) ]

アクリル樹脂 ( C 3 ) としては、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位、及びカルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含むことが好ましい。

## 【 0 1 3 9 】

上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、 2 - メトキシエチル ( メタ ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、 3 - メトキシブチル ( メタ ) アクリレート、エチルカルビトール ( メタ ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル ( メタ ) アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する ( メタ ) アクリル酸誘导体等を例示することができる。上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、 2 - メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

## 【 0 1 4 0 】

上記カルボキシル基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類； 2 - メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 2 - メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、 2 - メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 2 - メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基及びエステル結合を有する化合物；等を例示することができる。上記カルボキシル基を有する重合性化合物は、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

## 【 0 1 4 1 】

このアクリル樹脂 ( C 3 ) の質量平均分子量は、 5 0 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 0 であることが好ましい。

30

## 【 0 1 4 2 】

アルカリ可溶性樹脂 ( C ) の含有量は、上記樹脂 ( B ) と樹脂 ( C ) の合計を 1 0 0 質量部とした場合、好ましくは 0 ~ 8 0 質量部であり、より好ましくは 0 ~ 6 0 質量部である。アルカリ可溶性樹脂 ( C ) の含有量を上記の範囲とすることによりクラック耐性を向上させ、現像時の膜減りを防ぐことができる傾向がある。

## 【 0 1 4 3 】

## &lt; 酸拡散制御剤 ( D ) &gt;

本発明に係るホトレジスト組成物は、ホトレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上のため、さらに酸拡散制御剤 ( D ) を含有することが好ましい。酸拡散制御剤 ( D ) としては、含窒素化合物 ( D 1 ) が好ましく、さらに必要に応じて、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘导体 ( D 2 ) を含有させることができる。

40

## 【 0 1 4 4 】

## [ 含窒素化合物 ( D 1 ) ]

含窒素化合物 ( D 1 ) としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリベンジルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、エチレンジアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミン、

50

ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン、メチルウレア、1 , 1 - ジメチルウレア、1 , 3 - ジメチルウレア、1 , 1 , 3 , 3 , - テトラメチルウレア、1 , 3 - ジフェニルウレア、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、8 - オキシキノリン、アクリジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、2 , 4 , 6 - トリ ( 2 - ピリジル ) - S - トリアジン、モルホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1 , 4 - ジメチルピペラジン、1 , 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン、ピリジン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 1 4 5 】

含窒素化合物 ( D 1 ) は、上記樹脂 ( B ) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 ( C ) の合計質量 1 0 0 質量部に対して、通常 0 ~ 5 質量部の範囲で用いられ、特に 0 ~ 3 質量部の範囲で用いられることが好ましい。

## 【 0 1 4 6 】

[ 有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 ( D 2 ) ]

有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 ( D 2 ) のうち、有機カルボン酸としては、具体的には、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が好適であり、特にサリチル酸が好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

リンのオキソ酸又はその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ - n - ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸 - ジ - n - ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体；ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体；等が挙げられる。これらの中でも、特にホスホン酸が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 1 4 8 】

有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 ( D 2 ) は、上記樹脂 ( B ) 及び上記アルカリ可溶性樹脂 ( C ) の合計質量 1 0 0 質量部に対して、通常 0 ~ 5 質量部の範囲で用いられ、特に 0 ~ 3 質量部の範囲で用いられることが好ましい。

## 【 0 1 4 9 】

また、塩を形成させて安定させるために、有機カルボン酸、又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 ( D 2 ) は、上記含窒素化合物 ( D 1 ) と同等量を用いることが好ましい。

## 【 0 1 5 0 】

< 有機溶剤 ( S ) >

本発明に係るホトレジスト組成物は、有機溶剤 ( S ) として、プロピレングリコールモノメチルエーテルと 3 - メトキシブチルアセテートとを 6 0 : 4 0 ~ 2 0 : 8 0 の質量比で混合した混合溶剤を用いる。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに 3 - メトキシブチルアセテートを上記の範囲の比で混合することにより、塗布後プリベークの際に泡かみが生じにくく、かつ良好な厚膜ホトレジストパターンの形成が可能となる。

## 【 0 1 5 1 】

有機溶剤 ( S ) の含有量は、特に限定されず、例えば、本発明に係るホトレジスト組成物の固形分濃度が 3 0 ~ 6 5 質量% となる範囲で含有させることができる。

## 【 0 1 5 2 】

< その他の成分 >

本発明に係るホトレジスト組成物は、可塑性を向上させるため、さらにポリビニル樹脂を含有していてもよい。ポリビニル樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル安息香酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルフェノール、及びこれらの共重合体等が挙げられる。ポリビニル樹脂は、ガラ

10

20

30

40

50

ス転移点の低さの点から、好ましくはポリビニルメチルエーテルである。

【0153】

また、本発明に係るホトレジスト組成物は、支持体との接着性を向上させるため、さらに接着助剤を含有していてもよい。

【0154】

また、本発明に係るホトレジスト組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性等を向上させるため、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の具体例としては、BM-1000、BM-1100（いずれもBMケミー社製）、メガファックF142D、メガファックF172、メガファックF173、メガファックF183（いずれも大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC-135、フロラードFC-170C、フロラードFC-430、フロラードFC-431（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロンS-112、サーフロンS-113、サーフロンS-131、サーフロンS-141、サーフロンS-145（いずれも旭硝子社製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（いずれも東レシリコン社製）等の市販のフッ素系界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0155】

また、本発明に係るホトレジスト組成物は、現像液に対する溶解性の微調整を行うため、酸、酸無水物、又は高沸点溶媒をさらに含有していてもよい。

【0156】

酸及び酸無水物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、n-吉草酸、イソ吉草酸、安息香酸、桂皮酸等のモノカルボン酸類；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ桂皮酸、3-ヒドロキシ桂皮酸、4-ヒドロキシ桂皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸等のヒドロキシモノカルボン酸類；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸類；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリタート、グリセリントリス無水トリメリタート等の酸無水物；等を挙げることができる。

20

30

【0157】

また、高沸点溶媒の具体例としては、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセタート等を挙げることができる。

40

【0158】

また、本発明に係るホトレジスト組成物は、感度を向上させるため、増感剤をさらに含有していてもよい。

【0159】

<ホトレジスト組成物の調製>

本発明に係るホトレジスト組成物の調製は、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じ、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散機を

50

用いて分散、混合してもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

【0160】

厚膜ホトレジスト積層体

本発明の厚膜ホトレジスト積層体は、支持体上に前記厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層が積層されているものである。支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。該基板としては、例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、チタタングステン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板やガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金等が用いられる。

10

【0161】

上記のような厚膜ホトレジスト積層体は、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、上述したように調製した厚膜用化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物の溶液を支持体上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。被処理支持体上への塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法等の方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のプレベーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70～150 で、好ましくは80～140 で、2～60分間程度である。

20

【0162】

本発明の厚膜ホトレジスト層の膜厚は、10～150  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～120  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～80  $\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。

【0163】

厚膜ホトレジストパターンの製造方法

本発明に係る厚膜ホトレジストパターンの製造方法は、支持体上に本発明に係るホトレジスト組成物からなる厚膜ホトレジスト層を積層する積層工程と、この厚膜ホトレジスト層に、活性光線又は放射線を照射する露光工程と、露光後の厚膜ホトレジスト層を現像して厚膜ホトレジストパターンを得る現像工程と、を含むものである。

30

【0164】

上記のようにして得られた厚膜ホトレジスト積層体を用いてホトレジストパターンを形成するには、得られた厚膜ホトレジスト層に、所定のパターンのマスクを介して、活性光線又は放射線、例えば波長が300～500 nmの紫外線又は可視光線を選択的に照射（露光）する。

【0165】

放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー等を用いることができる。また、放射線には、マイクロ波、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 $\gamma$ 線、電子線、陽子線、中性子線、イオン線等が含まれる。放射線照射量は、本発明に係るホトレジスト組成物の組成や厚膜ホトレジスト層の膜厚等によっても異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100～10000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。また、放射線には、酸を発生させるために、酸発生剤（A）を活性化させる光線が含まれる。

40

【0166】

露光後は、公知の方法を用いて加熱することにより酸の拡散を促進させて、露光部分の厚膜ホトレジスト層のアルカリ溶解性を変化させる。

【0167】

次いで、上記現像工程では、例えば所定のアルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去して所定の厚膜ホトレジストパターンを得る。

【0168】

50

現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0169】

現像時間は、本発明に係るホトレジスト組成物の組成や厚膜ホトレジスト層の膜厚等によっても異なるが、通常1~30分間である。現像方法は、液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでもよい。

【0170】

現像後は、流水洗浄を30~90秒間行い、エアーガンや、オープン等を用いて乾燥させる。このようにして、厚膜ホトレジストパターンを製造できる。

【0171】

接続端子の製造方法

上記のようにして得られた厚膜ホトレジストパターンの非レジスト部（現像液で除去された部分）に、メッキ等によって金属等の導体を埋め込むことにより、バンプやメタルポスト等の接続端子を形成することができる。なお、メッキ処理方法は特に制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。メッキ液としては、特にハンダメッキ、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ液が好適に用いられる。残っている厚膜ホトレジストパターンは、最後に、定法に従って剥離液等を用いて除去する。

【実施例】

【0172】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0173】

<実施例1~12、比較例1~8>

表1に示す各成分を有機溶剤に均一に溶解し、孔径1 $\mu$ mのメンブランフィルタを通してろ過し、固形分濃度48質量%となるようにホトレジスト組成物を調製した。表1中の( )内の数値は各成分の質量部を表す。調製したホトレジスト組成物の粘度は4000cPであった。

【0174】

10

20

30

【表 1】

	酸発生剤 (A)	樹脂 (B)	アルカリ 可溶性樹脂 (C)	有機溶剤 (S)	酸拡散 制御剤 (D)
実施例 1	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(60/40)	TPA(0.1)
実施例 2	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 3	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(20/80)	TPA(0.1)
実施例 4	ZA-2(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 5	ZA-3(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 6	ZA-1(2.0)	ZB-2(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 7	ZA-1(2.0)	ZB-2(70)	ZC-2(30)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 8	ZA-1(2.0)	ZB-2(100)	0	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 9	ZA-1(2.0)	ZB-3(100)	0	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 10	ZA-1(2.0)	ZB-4(70)	ZC-2(30)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 11	ZA-1(2.0)	ZB-2(40)	ZC-1(50) ZC-2(10)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
実施例 12	ZA-1(2.0)	ZB-5(40)	ZC-1(50) ZC-2(10)	PGMEA/MA(40/60)	TPA(0.1)
比較例 1	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA(100)	TPA(0.1)
比較例 2	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGMEA/MA(80/20)	TPA(0.1)
比較例 3	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	MA(100)	TPA(0.1)
比較例 4	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	HP(100)	TPA(0.1)
比較例 5	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	PGME(100)	TPA(0.1)
比較例 6	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	EL(100)	TPA(0.1)
比較例 7	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	CH(100)	TPA(0.1)
比較例 8	ZA-1(2.0)	ZB-1(50)	ZC-1(50)	BA(100)	TPA(0.1)

10

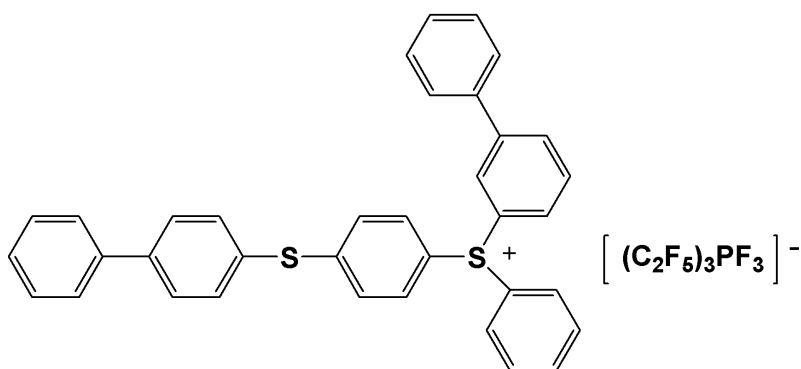
20

## 【0175】

ZA-1: 下記式で表される化合物

## 【0176】

## 【化29】



30

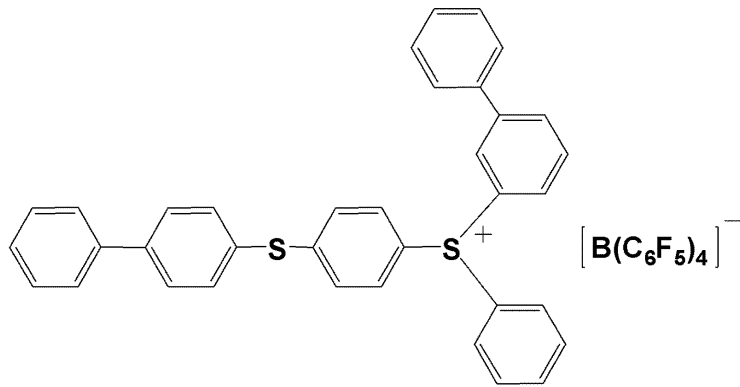
40

## 【0177】

ZA-2: 下記式で表される化合物

## 【0178】

【化30】

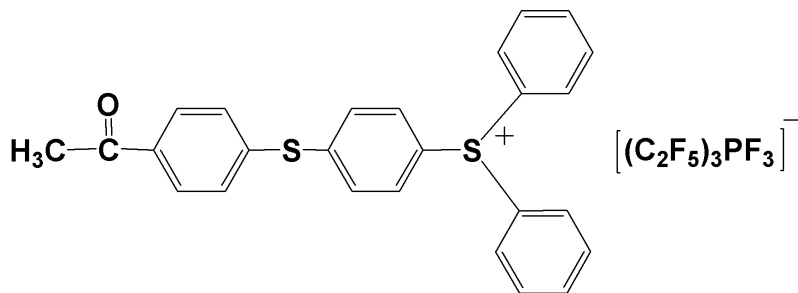


【0179】

Z A - 3 : 下記式で表される化合物

【0180】

【化31】

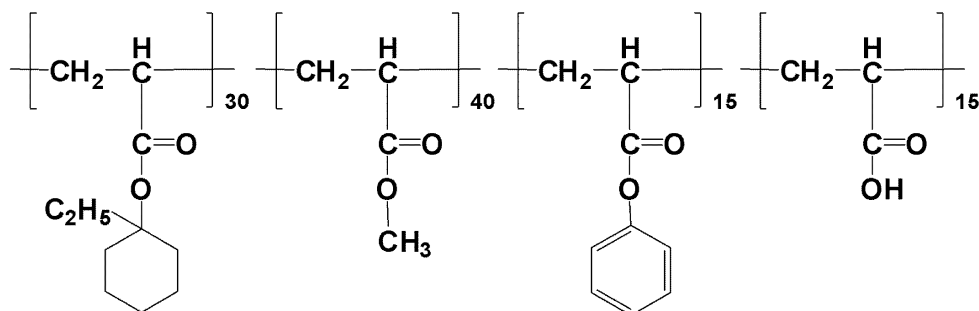


【0181】

Z B - 1 : 下記式で表されるアクリル樹脂 (質量平均分子量 40000、分散度 1.8)

【0182】

【化32】



【0183】

Z B - 2 : アクリル樹脂 (アクリル酸単位 : フェニルアクリレート単位 : メチルアダマンチルアクリレート単位 = 10 : 30 : 60 (モル比)、分子量 20万)

Z B - 3 : アクリル樹脂 (アクリル酸単位 : メトキシポリエチレングリコールアクリレート単位 : メチルアダマンチルアクリレート単位 = 10 : 30 : 60 (モル比)、分子量 5万)

Z B - 4 : ノボラック樹脂 (m/p-クレゾール = 6/4 とホルムアルデヒド及び酸触媒の存在下で付加縮合して得たノボラック樹脂の水酸基の 10% をエチルビニルエーテルで保護したもの、分子量 2万)

Z B - 5 : アクリル樹脂 (アクリル酸単位 : メチルアクリレート単位 : メトキシトリエチレングリコールアクリレート単位 : シクロヘキシルアクリレート単位 : エチルシクロヘキシルアクリレート = 10 : 10 : 10 : 30 : 40 (モル比)、分子量 20万)

Z C - 1 : ノボラック樹脂 (m/p-クレゾール = 6/4 とホルムアルデヒド及び酸触

50

媒の存在下で付加縮合して得たもの、分子量 8000)

ZC-2: ポリヒドロキシスチレン樹脂 (VP-2500: 日本曹達社製、分子量 3000)

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MA: 3-メトキシブチルアセテート

HP: 2-ヘプタノン

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

EL: 乳酸エチル

CH: シクロヘキサノン

BA: 酢酸ブチル

TPA: トリ-n-ペンチルアミン

【0184】

<評価>

[泡かみ評価]

上記実施例 1~12、比較例 1~8 で調製したホトレジスト組成物を、スピンコーターを用いて 8 インチのシリコン基板 (2 cm 間隔で格子状にスクラブライン加工、80 μm の深さ) 上に塗布し、膜厚 50 μm の厚膜ホトレジスト層を得た。そして、この厚膜ホトレジスト層を 140 °C で 5 分間プリベークした。プリベーク後、ホトレジスト膜表面全体に発生した 100 μm 径以上の泡の数を目視で数えた。結果を表 2 に示す。

【0185】

【表 2】

	泡の数
実施例 1	60
実施例 2	55
実施例 3	42
実施例 4	50
実施例 5	52
実施例 6	57
実施例 7	48
実施例 8	42
実施例 9	49
実施例 10	59
実施例 11	57
実施例 12	55
比較例 1	180
比較例 2	88
比較例 3	30
比較例 4	42
比較例 5	174
比較例 6	116
比較例 7	144
比較例 8	136

【0186】

表 2 からわかるように、有機溶剤として PGMEA と MA とを 60 : 40 ~ 20 : 80 の質量比で混合した混合溶剤を用いた実施例 1~12 において、泡の発生が少なかった。また、比較例 3 (MA 単独) 及び比較例 4 (HP 単独) においても泡の発生は少なかった。しかし、有機溶剤として PGMEA, PGME, EL, CH, BA を単独で用いた他の比較例では、泡が発生しやすかった。

【0187】

【 ホトレジストパターン形状 】

上記実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4 で調製したホトレジスト組成物を、スピナーを用いて 8 インチの銅基板上に塗布し、膜厚 50  $\mu\text{m}$  の厚膜ホトレジスト層を得た。そして、この厚膜ホトレジスト層を 140 で 5 分間プリベークした。プリベーク後、所定ホールパターンのマスクと露光装置 Prisma GHI (Ultratech 社製) を用いて、ghi 線でパターン露光した。次いで、基板をホットプレート上に載置して 80 で 3 分間の露光後加熱 (PEB) を行った。その後、2.38% テトラメチルアンモニウム水酸化物 (TMAH) 水溶液を厚膜ホトレジスト層に滴下して、23 で 60 秒間放置し、これを 3 回繰り返して現像した。その後、流水洗浄し、窒素ブローして 40  $\mu\text{m}$  のコンタクトホールパターンを有する厚膜レジストパターンを得た。このコンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡にて確認した。評価結果は、断面形状が矩形だったものを、テーパ形状気味だが、使用には耐えられる形状を、テーパ形状を  $\times$  とした。結果を表 3 に示す。

10

【 0188 】

【表 3】

	形状
実施例 1	◎
実施例 2	◎
実施例 3	○
比較例 1	◎
比較例 2	◎
比較例 3	$\times$
比較例 4	$\times$

20

【 0189 】

表 3 からわかるように、有機溶剤として PGMEA と MA とを 60 : 40 ~ 20 : 80 の質量比で混合した混合溶剤を用いた実施例 1 ~ 3 において、良好なホトレジストパターンが得られた。これらのホトレジスト組成物は、泡の発生が少なく、かつ良好なホトレジストパターンの形成が可能な組成物であることがわかる。一方、泡の発生が少なかった比較例 3, 4 のホトレジスト組成物を用いると、ホトレジストパターンの断面形状はテーパ形状となり、使用に適さないことがわかった。比較例 1, 2 のホトレジスト組成物は良好なホトレジストパターンを形成するが、表 2 のように泡の発生が多く、使用に適さない。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 舘 俊聡

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2008-191218(JP,A)

特開2005-292776(JP,A)

特開2005-114920(JP,A)

特開2009-204895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18