

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-192571

(P2009-192571A)

(43) 公開日 平成21年8月27日(2009.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023 511	2H025
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	4J033
C08G 8/12 (2006.01)	C08G 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-30094 (P2008-30094)	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成20年2月12日 (2008.2.12)	(72) 発明者	穴田 亘平 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	雑村 史高 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		Fターム(参考)	2H025 AA04 AA10 AB14 AB16 AC01 AD03 BE01 CB29 CB55 FA17 4J033 CA01 CA12 HA02 HA12 HA21 HB10

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 オルト - オルト結合比率を調整したノボラック型メタパラクレゾール樹脂をフォトレジスト用樹脂として用いることにより、フォトレジストの機能を向上させることができるフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

¹³C - NMR測定により検出される樹脂構造中のオルト - オルト結合比率が18 ~ 21%であり、樹脂中のメタクレゾール/パラクレゾールの組成比が72 ~ 78 / 28 ~ 22であり、GPC法により測定される重量平均分子量が2000 ~ 20000であるオルト - オルト結合比率を調整したノボラック型メタパラクレゾール樹脂をフォトレジスト用樹脂として用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ^{13}C -NMR測定により検出される樹脂構造中のオルト-オルト結合比率が18~21%であり、樹脂中のメタクレゾール/パラクレゾールの組成比が72~78/28~22であり、GPC法により測定される重量平均分子量が2000~20000である、オルト-オルト結合比率を調整したノボラック型メタパラクレゾール樹脂、

(B) 感光剤、及び

(C) 溶剤、

を含有することを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般にポジ型フォトレジストには、ナフトキノンジアジド化合物等のキノンジアジド基を有する感光剤とアルカリ可溶性樹脂（例えばノボラック型フェノール樹脂）が用いられている。このような組成からなるポジ型フォトレジストは、露光後にアルカリ溶液による現像によって高い解像力を示し、IC、LSI等の半導体製造、LCDなどの表示画面機器の製造および印刷原版の製造などに利用されている。また、ノボラック型フェノール樹脂はプラズマドライエッチングに対し、芳香環を多く持つ構造に起因する高い耐熱性も有しており、これまでノボラック型フェノール樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤とを含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、大きな成果を挙げてきている。

20

【0003】

一方、近年の液晶表示装置回路や半導体の、高集積化や高い生産効率を求める要求は高まり、細線化や、生産性を向上させるため様々な手法が試みられている。そのなかでアルカリ可溶性樹脂のモノマー組成や、重量平均分子量、アルカリ溶解速度などを調整して機能の発現を行っている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、フォトレジスト用樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂の樹脂特性を調整すると、アルカリ溶解性と残膜性、耐熱性はトレードオフの関係にあるため、全ての特性をバランス良く発現させることは難しい。

30

【非特許文献1】高分子論文集 Vol.45.No.10,pp.803-808「ハイオルソノボラック樹脂のポジ型フォトレジストへの応用」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、アルカリ溶解性、高残膜性、耐熱特性をバランス良く発現させることを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

40

このような目的は、下記の本発明(1)により達成される。

(1)

(A) ^{13}C -NMR測定により検出される樹脂構造中のオルト-オルト結合比率が18~21%であり、樹脂中のメタクレゾール/パラクレゾールの組成比が72~78/28~22であり、GPC法により測定される重量平均分子量が2000~20000である、オルト-オルト結合比率を調整したノボラック型メタパラクレゾール樹脂、

(B) 感光剤、及び

(C) 溶剤、

を含有することを特徴とするフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の効果】

50

【0006】

本発明によりフォトレジストの機能を向上させることができ、特に好ましい重量平均分子量とアルカリ溶解速度のバランスを保ったまま残膜特性を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明のフォトレジスト用樹脂組成物に用いる各成分について説明する。

【0008】

本発明に用いる(A)¹³C-NMR測定により検出される樹脂構造中のオルト-オルト結合比率が18~21%であり、樹脂中のメタクレゾール/パラクレゾールの組成比が72~78/28~22であり、GPC法により測定される重量平均分子量が2000~20000である、オルト-オルト結合比率を調整したノボラック型メタパラクレゾール樹脂について説明する。

10

【0009】

本発明に用いる(A)成分であるノボラック型メタパラクレゾール樹脂に用いられるモノマー類としては、メタクレゾールとパラクレゾールを用いる。

【0010】

本発明に用いる(A)成分に用いられるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド及び/又はパラホルムアルデヒドを用いる。

【0011】

上記ノボラック型メタパラクレゾール樹脂の樹脂中のメタクレゾールとパラクレゾールの比率としては、72~78/28~22であることが望ましい。さらに好ましくは、メタクレゾールとパラクレゾールの比率は73~77/27~23である。樹脂中のメタクレゾールの含有率が前記下限値を下回ると残膜率は向上するが、アルカリ溶解速度が低下し好ましくない。また、樹脂中のメタクレゾール含有率が前記上限値を超えるとアルカリ溶解速度は向上するが残膜率の低下という問題があり好ましくない。

20

なお、ここでメタクレゾールとパラクレゾールの比率とは、¹³C-NMR測定により検出されるパラクレゾール由来のピークとメタクレゾール由来のピークの面積比を示す。

【0012】

上記ノボラック型メタパラクレゾール樹脂の結合比率としては、オルト-オルト結合比率が、¹³C-NMR測定により検出される樹脂構造中のオルト-オルト結合、オルト-パラ結合、パラ-パラ結合の合計に対し、18~21%であることが望ましい。この比率は、¹³C-NMR測定により検出される各結合の面積比により求められる。樹脂中のオルト-オルト結合比率が前記上限値を上回ると残膜率は良くなるが、アルカリ溶解速度が低下し好ましくない。また、樹脂中のオルト-オルト結合比率が前記下限値を下回るとアルカリ溶解速度は速くなるが、残膜率の低下という問題があり好ましくない。

30

【0013】

ノボラック型メタパラクレゾール樹脂において、未反応クレゾール類の含有量としては特に限定されないが、3重量%以下、好ましくは2重量%以下まで除去したものであることが好ましい。

【0014】

ノボラック型メタパラクレゾール樹脂の分子量は、GPC法により測定される重量平均分子量が2000~20000であり、さらに好ましくは3000~15000である。重量平均分子量が前記上限値を超えると、アルカリ溶解速度が大きく低下し、さらに樹脂由来の溶剤不溶性分が生じて、フォトレジストに調整した場合、スカムの原因になるという問題があり好ましくない。また前記下限値を下回ると低分子量成分の含有率が多くなり、耐熱特性が低下するという問題があり好ましくない。

40

【0015】

(未反応クレゾール量)

未反応クレゾール類の含有量は、JIS K 0114に準拠して、3,5-キシレノールを内部標準物質として内部標準法によって測定したものである。

50

(重量平均分子量)

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC測定)により測定したものである。重量平均分子量は、ポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線をもとに計算する。GPC測定はテトラヒドロフランを溶出溶媒として使用し、流量0.35 ml/分、カラム温度40 の条件で実施する。

装置は、例えば

- ・本体：東ソー社製 HLC-8220
- ・検出器：波長280 nmにセットした東ソー社製 UV-8220
- ・分析用カラム：東ソー社製・TSK gel Super HZM-M 1本、TSK gel Super HZ 3000 1本、

TSK gel Super HZ 2000 2本、を使用する。

(樹脂構造解析・結合比)

樹脂構造解析と結合比率の算出に関しては、NMR(日本電子株式会社製JNM-AL300)で

^{13}C -NMR測定を行うことができる。

測定条件は、例えば

- ・積算回数 : 5000回
- ・試料調整 : 300 mgの樹脂ノボラック型メタパラクレゾールノボラック樹脂を0.75 mLの重メタノールに溶解し、試料の調整を行った。
- ・樹脂構造解析方法 : 13.0 ppm~23.0 ppmで検出されるピークのうち、パラクレゾール由来のピーク a が20.5 ppmに検出される(その他のピーク b はメタクレゾール由来のピーク)。
- ・樹脂中パラクレゾールの比率(%) = a のピーク面積 × 100 / (aのピーク面積 + bのピーク面積)
- ・樹脂中メタクレゾールの比率(%) = 100 - パラクレゾールの比率(%)
- ・結合比解析方法 : 25.0 ppm~40.0 ppmで検出されるピークのうち、オルト-オルト結合由来のピーク c が25.0~29.0 ppmに検出される(その他のピーク d はオルト-パラ結合、パラ-パラ結合由来のピーク)。
- ・オルト-オルト結合比率(%) = c のピーク面積 × 100 / (cのピーク面積 + dのピーク面積)

【0016】

次に、本発明に用いる(B)感光剤について説明する。

本発明に用いる感光剤としては例えば、キノンジアジド基含有化合物を用いることができる。

キノンジアジド基含有化合物としては、例えば、(1)2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',6-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,5-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン類、

【0017】

(2)ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-{1-[4-{2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル}フェニル]エチリデン}ビスフェノール、3,3'-ジメ

10

20

30

40

50

チル - { 1 - [4 - { 2 - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル } フェニル] エチリデン } ビスフェノールなどのビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカン類、

【 0 0 1 8 】

(3) トリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリス (ヒドロキシフェニル) メタン類又はそのメチル置換体、

10

【 0 0 1 9 】

(4) ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタンなどの、ビス (シクロヘキシルヒドロキシフェニル) (ヒドロキシフェニル) メタン類又はそのメチル置換体などと

ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホン酸又はナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 4 - スルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸などのキノンジアジド基含有スルホン酸との完全エステル化合物、部分エステル化合物、アミド化物又は部分アミド化物、などを挙げることができる。

20

30

【 0 0 2 0 】

ここで上記キノンジアジド基含有化合物成分としては、一種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の樹脂組成物において、(B) 感光剤の配合量としては特に限定されないが、(A) ノボラック型メタパラクレゾール樹脂 100 重量部に対し、通常 5 ~ 100 重量部、好ましくは 10 ~ 50 重量部の範囲で配合することができる。

40

(B) 感光剤の配合量が上記下限値未満ではパターンに忠実な画像を得にくく、転写性が低下することがある。一方、上記上限値を超えると、フォトレジストとして感度の低下がみられることがある。

【 0 0 2 2 】

上記 (C) 溶剤について説明する。

本発明の樹脂組成物で用いられる溶剤としては例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル

50

、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン類、ジオキサンのような環式エーテル類及び、2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは一種単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0023】

上記溶剤の使用量は特に限定されないが、樹脂組成物中の固形分濃度を30～65重量%とすることが好ましい。固形分濃度が上記下限値未満の場合は、組成物の流動性が低下するので取り扱いが難しくなる上、均一なレジストフィルムが得られにくくなる。

【0024】

なお、本発明の樹脂組成物には、以上説明した成分のほかにも、必要に応じて、充填材、顔料などのほか、界面活性剤、密着性向上剤、溶解促進剤などの添加剤も併用して使用することができる。

【0025】

本発明の樹脂組成物の調製方法としては特に限定されないが、樹脂組成物に充填材、顔料を添加しない場合には、上記(A)～(C)の成分を通常の方法で混合・攪拌することにより調製することができる。

また、充填材、顔料を添加する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散装置を用いて分散、混合させることができる。また、必要に応じて、さらにメッシュフィルター、メンブレンフィルターなどを用いて樹脂組成物のろ過を行うこともできる。

【0026】

このようにして得られた樹脂組成物に対して、マスクを介して露光を行うことで、露光部においては樹脂組成物に構造変化が生じてアルカリ現像液に対する溶解性が促進される。一方、非露光部においてはアルカリ現像液に対する低い溶解性を保持している。こうして生じた溶解性の差により、レジスト機能を付与することができる。

【0027】

本発明によりオルト - オルト結合を調整したノボラック型メタバラクレゾール樹脂は種々の用途に適用することができるが、例えば、従来のフォトレジストよりも、アルカリ溶解速度と残膜性、耐熱特性の良好なバランスを有するため、フォトレジストの機能性付与や生産効率の向上に寄与できることが期待される。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例により説明する。しかし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、実施例及び比較例に記載されている「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0029】

フォトレジスト用フェノール樹脂組成物の調製

【0030】

(1) 実施例 1

オルト - オルト結合比率が20%、メタパラ(m/p)クレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が60

10

20

30

40

50

00の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

【0031】

(2)実施例2

オルト-オルト結合比率が20%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

10

【0032】

(3)実施例3

オルト-オルト結合比率が20%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が12000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

20

【0033】

(4)実施例4

オルト-オルト結合比率が20%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=73/27の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

【0034】

(5)実施例5

オルト-オルト結合比率が20%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=77/23の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

30

【0035】

(6)実施例6

オルト-オルト結合比率が18%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、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)150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

40

【0036】

(7)実施例7

オルト-オルト結合比率が21%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p=75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)と、ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15部とを、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテ

50

ルアセテート) 150部に溶解した後、孔径1.0 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を得た。

【0037】

(1) 比較例1

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が15%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が6000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0038】

(2) 比較例2

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が15%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0039】

(3) 比較例3

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が15%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が12000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0040】

(4) 比較例4

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が16%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が6000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0041】

(5) 比較例5

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が20%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 80/20の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が6000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0042】

(6) 比較例6

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が25%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が4000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0043】

(7) 比較例7

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が25%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が6000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0044】

(8) 比較例8

実施例1で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト-オルト結合比率が25%、m/pクレゾールの樹脂組成がm/p = 75/25の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂70部(重量平均分子量が8000の樹脂)を用いたほかは、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

(9) 比較例 9

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 23%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 75/25$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 6000 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 6 】

(1 0) 比較例 1 0

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 70/30$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 6000 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

10

【 0 0 4 7 】

(1 1) 比較例 1 1

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 65/35$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 3700 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 8 】

(1 2) 比較例 1 2

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 65/35$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 4500 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

20

【 0 0 4 9 】

(1 3) 比較例 1 3

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 65/35$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 9000 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

30

【 0 0 5 0 】

(1 4) 比較例 1 4

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 75/25$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 1500 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 1 】

(1 5) 比較例 1 5

実施例 1 で使用したノボラック型クレゾール樹脂樹脂の代わりに、オルト - オルト結合比率が 20%、m/p クレゾールの樹脂組成が $m/p = 75/25$ の比率からなるノボラック型クレゾール樹脂 70 部 (重量平均分子量が 22000 の樹脂) を用いたほかは、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

40

【 0 0 5 2 】

実施例 1 ~ 5、及び、比較例 1 ~ 15 で得られた樹脂組成物を用いて、下記に示す特性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

	樹脂組成 m/p比率	オルト-オルト 結合比率	Mw (-)	未反応クレ ゾール量 (%)	アルカリ溶 解速度 (A/秒)	膜減り率 (%)	耐熱性
実施例 1	75/25	20%	6000	0.50%	420	2.5	△
実施例 2	75/25	20%	8000	0.50%	270	1.3	○
実施例 3	75/25	20%	12000	0.50%	130	0.1	○
実施例 4	73/27	20%	8000	0.50%	240	1.2	○
実施例 5	77/23	20%	8000	0.50%	300	1.4	○
実施例 6	75/25	18%	8000	0.50%	340	1.6	○
実施例 7	75/25	21%	8000	0.50%	240	1.1	○
比較例 1	75/25	15%	6000	0.50%	730	20	△
比較例 2	75/25	15%	8000	0.50%	460	6.8	○
比較例 3	75/25	15%	12000	0.50%	230	2	○
比較例 4	75/25	16%	6000	0.50%	690	18	△
比較例 5	80/20	20%	6000	0.50%	670	16	△
比較例 6	75/25	25%	4000	0.50%	630	2.4	×
比較例 7	75/25	25%	6000	0.50%	250	0.3	△
比較例 8	75/25	25%	8000	0.50%	130	0.1	○
比較例 9	75/25	23%	6000	0.50%	300	0.6	△
比較例 10	70/30	20%	6000	0.50%	310	0.6	△
比較例 11	65/35	20%	3700	0.50%	800	4.6	×
比較例 12	65/35	20%	4500	0.50%	600	2.6	×
比較例 13	65/35	20%	9000	0.50%	100	0.1	○
比較例 14	75/25	20%	1500	0.50%	1450	100	×
比較例 15	75/25	20%	22000	0.50%	30	0.1	○

10

20

【0054】

3. 特性の評価方法

3.1 ノボラック型フェノール樹脂

【0055】

30

(1) 樹脂構造の解析と結合比率の算出

樹脂構造解析と結合比率の算出に関しては、NMR（日本電子株式会社製 JNM-A L300）で

^{13}C -NMR測定を行った。

測定条件は、

・積算回数 : 5000回

・試料調整 : 300mgの樹脂ノボラック型メタパラクレゾールノボラック樹脂を0.75mLの重メタノールに溶解し、試料の調整を行った。

・樹脂構造解析方法 : 13.0ppm~23.0ppmで検出されるピークのうち、パラクレゾール由来のピークaが20.5ppmに検出される（その他のピークbはメタクレゾール由来のピーク）。

・樹脂中パラクレゾールの比率(%) = aのピーク面積 × 100 / (aのピーク面積 + bのピーク面積)

・樹脂中メタクレゾールの比率(%) = 100 - パラクレゾールの比率(%)

・結合比解析方法 : 25.0ppm~40.0ppmで検出されるピークのうち、オルト-オルト結合由来のピークcが25.0~29.0ppmに検出される（その他のピークdはオルト-パラ結合、パラ-パラ結合由来のピーク）。

・オルト-オルト結合比率(%) = cのピーク面積 × 100 / (cのピーク面積 + dのピーク面積)

で、それぞれ算出した。

50

【0056】

(2) 未反応フェノール類(モノマー)の含有量

JIS K 0114に準拠して、3, 5 キシレノールを内部標準物質として内部標準法によって測定した。

【0057】

(3) 重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC測定)により測定した。重量平均分子量は、ポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線をもとに計算した。GPC測定はテトラヒドロフランを溶出溶媒として使用し、流量0.35ml/分、カラム温度40の条件で実施した。

10

装置は、

- ・本体：東ソー社製・「HLC-8220」
- ・検出器：波長280nmにセットした東ソー社製・「UV-8220」
- ・分析用カラム：東ソー社製「TSK gel Super HZM-M 1本、TSK gel Super HZ 3000 1本、TSK gel Super HZ 2000 2本」

を使用した。

【0058】

3.2 フォトレジスト用フェノール樹脂組成物

【0059】

(1) 膜減り率

20

樹脂組成物を3インチシリコンウエハ上に約1μmの厚さになるようにスピンコーターで塗布し、110のホットプレート上で100秒間乾燥させた。そのウエハを現像液(2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)に60秒間浸した後、水で洗浄し、110のホットプレート上で100秒間乾燥させた。現像液に浸した時の膜厚の減少量を現像液に浸す前の膜厚に対して百分率で表した。従って、膜減り率の小さいものは、残膜性が良いことを示す。

【0060】

(2) アルカリ溶解速度

本発明において、ノボラック樹脂のアルカリ溶解速度は、ノボック樹脂塗膜を2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に浸した際に塗膜が完全に溶解される時間(秒)と膜厚()との関係から求めた溶解速度(/秒)を表す。

30

【0061】

(3) 耐熱性

調製したフォトレジスト組成物を、ヘキサメチルジシラザン処理したシリコンウエハ上にスピンコーターで塗布し、110において100秒間ホットプレート上で乾燥させた。その後縮小投影露光装置を用い、テストチャートマスクを介して露光し、現像液(2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)で60秒間現像した。得られたシリコンウエハを、ハードベーク工程を90秒間行い、シリコンウエハ上のレジストパターン形状を走査型電子顕微鏡にて観察した。ハードベーク工程の温度が125でパターン変形が起こらないものを、125でパターン変形が起こり、120でパターン変形が起こらないものを、115でパターン変形が起こるものを×とした。

40

【0062】

実施例1~5で得られたオルト-オルト結合比率を調整したノボラック型メタバラクレゾール樹脂を用いたフォトレジスト用フェノール樹脂組成物は、比較例1~5と比べて、アルカリ溶解速度を大きく落とすことなく残膜特性を向上させることができた。また、比較例6~13と比較して、速アルカリ溶解性と、耐熱性が良好であることが分った。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明により、オルト-オルト結合比率を適度に調整したノボラック型メタバラクレゾール樹脂を用いたフォトレジスト用樹脂組成物は、従来のオルト-オルト結合比率のノボ

50

ラックと比較して、高残膜であるという特徴を有するため、I C、L S I等の半導体製造、L C Dなどの表示画面機器の製造および印刷原版の製造などの機能付与及び生産効率向上等に寄与することができるものである。