

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年3月27日 (27.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/035672 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068083
- (22) 国際出願日: 2007年9月18日 (18.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-254755 2006年9月20日 (20.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畑中 真 (HATANAKA, Tadashi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TRANSPARENT CURED FILM USING POSITIVE-WORKING PHOTSENSITIVE RESIN LAYER FOR HALF EXPOSURE

(54) 発明の名称: ハーフ露光用ポジ型感光性樹脂層を用いる透明性硬化膜の製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a method for manufacturing a transparent cured film having a wide exposure margin while maintaining a high level of sensitivity, especially a method for manufacturing a transparent cured film, which can be applied to the manufacture of a TFT flattening film in a semitransmission liquid crystal display element, and is used particularly for simultaneously forming contact holes and reflection concavoconvexes by half exposure. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for manufacturing a transparent cured film, characterized by comprising stacking two positive-working photosensitive resin layers different from each other in exposure sensitivity on a base material so that the lower-sensitivity positive-working photosensitive resin layer is located between the base material and the higher-sensitivity positive-working photosensitive resin layer, exposing the positive-working resin layers to light, heating the exposed positive-working resin layers, developing the assembly, and post-baking the assembly. A display element comprising a transparent cured film produced by the above method.

(57) 要約: 【課題】高感度を維持したまま広い露光マージンを有する透明性硬化膜を製造する方法、なかでも、半透過型液晶表示素子において、TFT平坦化膜の製造に適用可能な、特に、ハーフ露光によりコンタクトホールと反射用凹凸を同時に形成するための透明性硬化膜の製造方法を提供すること。【解決手段】基材上に、露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を低感度のポジ型感光性樹脂層が前記基材及び高感度のポジ型感光性樹脂層間に位置するように積層し、このポジ型感光性樹脂層を露光し、露光後加熱し、現像し、ポストバークする工程を含むことを特徴とする透明性硬化膜の製造方法。並びに、斯様な方法によって得られる透明性硬化膜を有する表示素子。

WO 2008/035672 A1

## 明 細 書

### ハーフ露光用ポジ型感光性樹脂層を用いる透明性硬化膜の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ポジ型感光性樹脂層を用いて得られる透明性硬化膜の製造方法に関する。

詳細には、基材上に形成された露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を露光し、最後にポストバークの工程を経て、透明性硬化膜を製造する方法に関する。

なかでも、上記構造を有する感光性樹脂層をハーフ露光することで、任意の形状の反射層及び平坦な透過層並びにコンタクトホールを高い精度で作製する方法に適用可能であり、特に、半透過型液晶表示素子の製造への適用に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、薄膜トランジスタ(TFT)型液晶表示素子は反射型、半透過型、透過型の構造等があり、それぞれ使用するデバイスにより適宜選択される。この中でも屋内外で昼夜問わず高精細な表示が可能な半透過型が多く用いられている。このような半透過型液晶表示素子においてTFTを平坦化し開口率を広げる目的で平坦化膜が用いられている。こうした平坦化膜上には反射部の光散乱性をもたせ反射効率を上げるため表面に不規則な凹凸が作製される。この凹凸上にアルミニウムやモリブデンのような金属が反射板および画素電極として製膜される。一方、透過部にはITOのような透明電極が画素電極として用いられる。これらの画素電極を共通電極と導通させるために平坦化膜にはコンタクトホールが形成される。

[0003] このような凹凸とコンタクトホールを作製する方法として、感光性材料を用いて基板の上に厚膜の突起を作製し、その上からさらに感光性材料を塗布し突起をある程度平坦化することで反射用の凹凸を作製した後、コンタクトホールを形成する方法が多く用いられている。

しかしこのような方法では、感光性材料を用いたパターン形成を2回行う必要があるため、素子製造のスループット(生産効率)が上がらず、そのため、このスループット向上が求められていた。

[0004] そこで近年、感光性材料を塗布後、ハーフトーンマスクを介して露光すること(ハーフトーン露光)により、コンタクトホールと反射用の凹凸を同時に作製する方法が提案され、採用されてきている。

ここで用いられる感光性材料は、耐熱性、耐溶剤性などのプロセス耐性に優れていること、下地との密着性が良好であること、使用目的に合わせた様々なプロセス条件で高精度にパターンを形成し得る広いプロセスマージンを有すること、加えて、高感度且つ高透明性であること並びに現像後の膜ムラが少ないこと等の諸特性が要求される。

そこで、斯かる要求特性の点から、従来、上記の感光性材料としては、ナフトキノンジアジド化合物を含む感光性樹脂組成物が汎用されてきた。

[0005] ところで、斯かる感光性樹脂材料の要求特性の中、重要な特性として、感度とプロセスマージンが挙げられる。感度の向上は、ディスプレイ素子等の工業的な生産において、その生産時間の大幅な短縮を可能にするので、液晶ディスプレイの需要量が著しく増大している現在の状況にあつては、感度は、この種の感光性樹脂材料に要求される最も重要な特性の一つとなっている。また、プロセスマージンは設計どおりの高精度な反射層を形成するためには重要であり、近年基板の大型化に伴い露光マージン、現像マージンの広いことが歩留まりを向上させる上で必要となっている。

[0006] しかし、上述のナフトキノンジアジド化合物を含む従来の感光性樹脂材料は、感度の面において十分満足できるものではなかった。材料中のポリマーについてアルカリ現像液への溶解性を高めることにより、感度を向上させることも可能ではあるが、この方法には限界があり、また未露光部の溶解も起こって残膜率が低下し、それが大型ディスプレイ用の基板にとっては膜ムラの原因になるという欠点があった。

[0007] そこで、これまでも、感光性樹脂材料の高感度化を目的として幾つかの提案がなされている。

例えば、アルカリ可溶性樹脂と特定のポリヒドロキシ化合物及びその誘導体の少なくとも何れかを含む感放射線性樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)が、ナフトキノンジアジド化合物を含む従来の感光性樹脂材料は、ハーフトーンマスクを介した露光では高感度化するほどハーフトーン露光領域の露光マージンが低

下する傾向にあり高感度と露光マージンの向上を両立することができなかつた。

一方、高感度、高解像度の感光性材料として従来、化学増幅型レジストが開発されており、半導体用レジストとして開発されてきた従来の化学増幅型レジストは、i線よりも短波長の光源(KrF、ArF)にも適応することができ、より微細なパターン形成が可能であることが提案されている(例えば、特許文献2参照)。

[0008] しかしながら、上記の化学増幅型レジストにおいても、膜硬化に用いるような高温の下では、またレジスト剥離液の存在下では、保護基の結合部やエーテル結合の熱架橋部が容易に分解してしまい、耐熱性及び耐薬品性が著しく低く、永久膜として利用することは殆ど不可能であった。

また、熱硬化を可能とするために、エポキシ類やアミノプラスト類の架橋系を化学増幅型レジストに導入しようとしても、露光によりレジスト中の光酸発生剤(以下、PAGともいう)から発生した酸の影響により、露光部の架橋が進行し、未露光部との溶解コントラストが消失するなどの問題が新たに生じるため、斯かる架橋系の化学増幅型レジストへの導入は困難であった。

[0009] このような状況の中で、半透過型液晶表示素子の製造、特に平坦化膜の製造においては、ハーフ露光用のマスクパターンの開口部の口径や間隔を調整して露光を行い、コンタクトホールや反射用凹凸パターンを形成している。しかし、マスクの調整量には限界があり、精度よく凹凸パターンを形成するためには、平坦化膜の露光感度を低下させることが必要とされている。そのためコンタクトホール形成には、露光量を大きくすることが必要であり、その結果、素子製造のスループットを向上させることが困難となっている。

特許文献1:特開平4-211255号公報

特許文献2:米国特許第5075199号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記のような問題点を克服するために、高感度を維持したまま広い露光マージンを有する透明性硬化膜を製造する方法を提供することを目的とする。なかでも、半透過型液晶表示素子において、TFT平坦化膜の製造に適用可能な、特に、

ハーフ露光によりコンタクトホールと反射用凹凸を同時に形成するための透明性硬化膜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

[0011] すなわち、第一観点として、基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を、低感度のポジ型感光性樹脂層が前記基材及び高感度のポジ型感光性樹脂層間に位置するように積層する工程、この積層された2層のポジ型感光性樹脂層を露光する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を露光後加熱する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を現像する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層をポストバークする工程を含む透明性硬化膜の製造方法であって、該低感度のポジ型感光性樹脂層が下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂層であることを特徴とする、透明性硬化膜の製造方法。

(A)成分:アルカリ可溶性樹脂

(B)成分:1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物

(C)成分:ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物

(D)成分:光酸発生剤

第二観点として、前記露光がハーフ露光である第一観点到記載の透明性硬化膜の製造方法。

第三観点として、前記露光後加熱を温度80°C乃至140°Cで行い、且つ前記ポストバークを温度150°C乃至270°Cで行う第一観点到は第二観点到記載の透明性硬化膜の製造方法。

第四観点として、前記高感度のポジ型感光性樹脂層が、それぞれ下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂層である、第一観点到乃至第三観点到のうちいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。

(A)成分:アルカリ可溶性樹脂

(B)成分:1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物

(C)成分:ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物

(D)成分:光酸発生剤

第五観点として、前記低感度のポジ型感光性樹脂層において、(A)成分100質量

部に基づいて、1乃至80質量部の前記(B)成分、1乃至70質量部の前記(C)成分、及び0.5乃至50質量部の前記(D)成分を含有する、第一観点乃至第四観点のうちいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。

第六観点として、基材がTFT素子を形成した基材である、第一観点乃至第五観点のうちいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。

第七観点として、第一観点乃至第五観点のうちいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜からなるTFTアレイ平坦化膜。

第八観点として、第一観点乃至第五観点のうちいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜を有する表示素子。

第九観点として、第一観点乃至第五観点のうちいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜を有する液晶表示素子。

#### 発明の効果

- [0012] 本発明によって得られる透明性硬化膜は、ハーフ露光時に感度が高く、且つ露光マージンが広いという効果を有するため、特に、TFT平坦化膜の凹凸とコンタクトホールを高感度で同時に精度よく形成する半透過型液晶表示素子の製造に好適に用いることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明は、基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を、低感度のポジ型感光性樹脂層が前記基材及び高感度のポジ型感光性樹脂層の間に位置するように積層し、この2層からなるポジ型感光性樹脂層を露光し、露光後加熱(Post Exposure Bake:PEB)し、現像し、ポストバークする工程を含むことを特徴とする透明性硬化膜の製造方法である。

詳細には、基材上に低感度のポジ型感光性樹脂層を形成し、さらに該低感度層の上に高感度のポジ型感光性樹脂層を積層して基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を積層する工程、この積層された2層のポジ型感光性樹脂層を露光する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を露光後加熱する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を現像する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層をポストバークする工程を含む透明性硬化膜の製造方法であって、該低感度のポジ型感光性樹脂層が下

記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂層であることを特徴とする、透明性硬化膜の製造方法である。

(A)成分:アルカリ可溶性樹脂

(B)成分:1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物

(C)成分:ポストベークにより(A)成分と架橋反応する化合物

(D)成分:光酸発生剤

[0014] 本発明の製造方法によれば、基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を積層することで、ハーフトーンマスクを介して露光した際に、高感度のポジ型感光性樹脂層(以下、高感度層と称す。)と低感度のポジ型感光性樹脂層(以下、低感度層と称す。)で異なるパターン形状を形成することが可能である。即ち、本発明の製造方法によれば、ハーフトーンマスクを介することにより、高感度層と低感度層で異なる画像形状を1回の露光で形成することができる。

[0015] 本発明においては、低感度層が前記基材及び高感度層の間に位置するように積層するため、現像時に、未露光部として高感度層及び低感度が残存し、ハーフ露光部は高感度層が除去されて低感度層が残存することとなり、完全露光部はポジ型感光性樹脂層(高感度層と低感度層)がすべて除去されて基材が露出する。

ここで言うところのハーフ露光部は、完全露光部よりも少ない露光量で現像が可能であり、且つ所望の画像(イメージ)を形成することができる部分である。

[0016] 所望の画像を得るためには、積層する低感度層と高感度層のインターミキシングを抑制することが求められる。前記の二つの層においてインターミキシングの抑制が不十分な場合、低感度層と高感度層の界面が不明瞭となり、ハーフ露光時に所望の画像が得られ難くなる。

本発明においては、低感度層の形成の際、該層を形成するポジ型感光性樹脂組成物の溶液を塗布した後に予備乾燥(加熱処理)することで、該樹脂組成物に含有される成分同士が架橋し、これにより、有機溶媒に難溶な膜が基材上に形成されることとなる。従って、その後低感度層の上に高感度層を形成する際、該層を形成するポジ型感光性樹脂組成物の溶液を塗布しても、低感度層と高感度層がインターミキシングを起こすことがない。

[0017] そして、高感度層及び低感度層は、それぞれ、現像が始まるために必要な露光量より少ない量の光が照射される場合には現像時に膜減りが抑制され、現像が始まるために必要な露光量の光が照射されてからは、速やかに現像されること(高精度且つ高感度であること)が望まれる。

[0018] ここでハーフ露光部において、現像時に、低感度層の溶解が終了する露光量と、高感度層の溶解が開始する露光量の差がハーフ露光マージンとなる。これは、高感度層と低感度層の感度差と密接に関係し、これら2つの層の感度差が大きいほどハーフ露光マージンは大きくなる。つまり、高感度層は感度が高ければ高いほど、低感度層は感度が低ければ低いほど露光マージンが広がる。高精度な画像を得るためには、ハーフ露光マージンが10mJ以上であることが好ましい。

[0019] 一方、素子製造のスループットを向上させるためには、低感度層がある程度高感度であることが肝要である。これは、ハーフ露光マージンを大きくすることを目的として、低感度層の現像の開始に必要な露光量を大きくしすぎると、低感度層の感度を低下させる結果となり、かえってスループットの低下につながることによる。

そのため、低感度層としては、例えば、感度の高い化学増幅型の感光層であることが好ましい。

従って、高感度層は高感度な低感度層よりも更に高感度の感光層であることが要求され、より感度の高い化学増幅型の感光層が好ましい。

[0020] 本発明に用いるポジ型感光性樹脂層は、上記の如く述べた通りであり、所望の画像を形成した後にポストバークすることで透明な硬化膜が得られる。

以下により好ましいポジ型感光性樹脂層について述べる。

[0021] <低感度ポジ型感光性樹脂層(低感度層)>

本発明に用いる低感度層は、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂、(B)成分の1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物、(C)成分のポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物、及び、(D)成分の光酸発生剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物よりなる。

通常、低感度層は、上記のポジ型感光性樹脂組成物を(E)溶剤に溶解して溶液形態と為し、該溶液を基材に塗布し、乾燥することで形成できる。以下に、各成分につ



いて述べる。

[0022] [(A)成分]

(A)成分はアルカリ可溶性樹脂であり、好適なものとしては、樹脂の構造中に、(B)成分のビニルエーテル基を有する化合物との間で熱架橋反応をなしうるための官能基、並びに、(C)成分のポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物との間で熱硬化反応をなしうる膜硬化のための官能基を有し、且つ、数平均分子量が2,000乃至50,000であるアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

換言すると、(A)成分はアルカリ可溶性樹脂であり、好適なものとしては、樹脂の構造中に、プリバークにより(B)成分のビニルエーテル基を有する化合物との間で熱架橋反応をなしうるための官能基、並びに、ポストバークにより(C)成分と架橋反応して熱硬化反応をなしうる膜硬化のための官能基を有し、且つ、数平均分子量が2,000乃至50,000であるアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

[0023] 熱架橋反応のための官能基は、高められた温度の下(プリバークの温度)で(B)成分の化合物中のビニルエーテル基と反応して、(B)成分の化合物との間で熱架橋をなしうる基であり、その代表的な官能基は、カルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基の群から選ばれる少なくとも一種である。

[0024] また、膜硬化のための官能基は、上記の(A)成分及び(B)成分の熱架橋体において(露光部にあつては、熱架橋体が更に解離した脱架橋体において)、より高められた温度(ポストバークの温度)の下で、(C)成分の化合物との間で架橋反応をなし、膜を硬化せしめうる基である。

後述するように、(C)成分が、ブロックイソシアネート基を2個以上有する化合物の場合、(A)成分が有する膜硬化のための官能基は、(C)成分の化合物との間でブロック部分が解離したイソシアネート基を介して架橋反応をなし、膜を硬化せしめる。

膜硬化のための官能基として代表的な官能基は、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基の群から選ばれる少なくとも一種である。

ここで、活性水素を有するアミノ基とは、反応によりプロトンを放出しうる1級又は2級のアミノ基を意味する。従って、アミド基は、活性水素を持たないので、活性水素を有するアミノ基に該当しない。

- [0025] (A)成分のアルカリ可溶性樹脂は、斯かる構造を有するアルカリ可溶性樹脂であればよく、樹脂を構成する高分子の主鎖の骨格及び側鎖の種類などについて特に限定されない。
- [0026] 然しながら、(A)成分の樹脂は、数平均分子量が2,000乃至50,000の範囲内にあるものである。数平均分子量が50,000を超えて過大なものであると、現像残渣が発生し易くなり、感度が大きく低下する。一方、数平均分子量が2,000未満で過小なものであると、現像の際、露光部の膜減りが相当量発生し、硬化不足になる場合がある。
- [0027] (A)成分のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、あるいはポリイミド前駆体又はポリイミド等を挙げることができる。
- [0028] 本発明においては、複数種のモノマーを重合して得られる共重合体(以下、特定共重合体と称す。)からなるアルカリ可溶性樹脂を(A)成分として用いることもできる。この場合、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂は、複数種の特定共重合体のブレンド物であってもよい。
- [0029] すなわち、上記の特定共重合体は、アルカリ可溶性を発現するモノマー、即ちカルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基のうち少なくとも一方を有するモノマーの群から適宜選ばれる少なくとも一種のモノマーと、膜硬化のための官能基を有するモノマー、即ちフェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基のうち少なくとも一方を有するモノマーの群から適宜選ばれる少なくとも一種のモノマーとを、必須の構成単位として形成された共重合体であって、その数平均分子量(ポリスチレン換算)が2,000乃至50,000のものである。
- なお上記特定共重合体の数平均分子量は及び重量平均分子量は、例えば、日本分光(株)製GPC装置(Shodex(登録商標)カラムKF803LおよびKF804L)を用い、溶出溶媒テトラヒドロフランを流量1ml/分でカラム中に(カラム温度40°C)流して溶離させるという条件で測定することができる。
- [0030] 上記の「カルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基のうち少なくとも一方を有するモノマー」には、カルボキシル基を有するモノマー、フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマー、ならびに、カルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基の両方を有す

るモノマーが含まれる。これらのモノマーは、カルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基を一個有するものに限らず、複数個有するものでもよい。

[0031] また上記の「フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基のうち少なくとも一方を有するモノマー」には、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基を有するモノマー、活性水素を有するアミノ基を有するモノマー、ならびに、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基の両方を有するモノマーが含まれる。これらのモノマーは、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基又は活性水素を有するアミノ基を一個有するものに限らず、複数個有するものでもよい。

以下、上記モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものでない。

[0032] カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノ-(2-(アクリロイルオキシ)エチル)フタレート、モノ-(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)フタレート、N-(カルボキシフェニル)マレイミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド等が挙げられる。

[0033] フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)マレイミド等が挙げられる。

[0034] フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン等が挙げられる。

[0035] さらに、活性水素を有するアミノ基を有するモノマーとしては、2-アミノエチルアクリレート、2-アミノメチルメタクリレート等が挙げられる。

[0036] また、特定共重合体は、熱架橋反応のための官能基を有するモノマー及び膜硬化のための官能基を有するモノマー以外のモノマー(以下、その他モノマーと称す。)をも構成単位として形成された共重合体であってもよい。

[0037] その他モノマーは、具体的には、カルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基のう

ちの少なくとも一方を有するモノマー、並びに、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基のうちの少なくとも一方を有するモノマーと共重合することが可能なものであればよく、(A)成分の特性を損ねない限り、特に限定されるものでない。

- [0038] その他モノマーの具体例としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。
- [0039] アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。
- [0040] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。
- [0041] ビニル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

[0042] スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

[0043] マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

[0044] 本発明に用いる特定共重合体を得る方法は特に限定されないが、例えば、カルボキシル基およびフェノール性ヒドロキシ基のうち少なくとも一方を有するモノマーの群から適宜選ばれる少なくとも一種のモノマーと、フェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基のうち少なくとも一方を有するモノマーの群から適宜選ばれる少なくとも一種のモノマーと、所望により上記モノマー以外のモノマーと、所望により重合開始剤等を溶剤中において、50乃至110°Cの温度下で重合反応させることにより、得られる。その際、用いられる溶剤は、特定共重合体を構成するモノマー及び特定共重合体を溶解するものであれば特に限定されない。具体例としては、後述する(E)溶剤に記載する溶剤が挙げられる。

このようにして得られる特定共重合体は、通常、この特定共重合体が溶剤に溶解した溶液の状態である。

また、上記のようにして得られた特定共重合体の溶液を、ジエチルエーテルや水等の攪拌下に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物を濾過・洗浄した後、常圧又は減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、特定共重合体の粉体とすることができる。このような操作により、特定共重合体と共存する重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、精製した特定共重合体の粉体を得られる。一度の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶剤に再溶解して、上記の操作を繰り返し行えば良い。

本発明においては、特定共重合体の粉体をそのまま用いても良く、あるいはその粉体を、たとえば後述する(E)溶剤に再溶解して溶液の状態として用いても良い。

[0045] また、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、一部イミド化したポリアミド酸等のポリイミド前駆体、カルボン酸基含有ポリイミド等のポリイミドを用いることもでき、それらはアルカリ可溶性であれば特にその種類を限定されずに用いることができる。

上記ポリイミド前駆体やポリイミドは現像性や使用する溶剤に対する溶解性の観点から数平均分子量(ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレングリコール換算値)2,000乃至50,000の範囲内にあるものである。

なお、上記ポリイミド前駆体やポリイミドの数平均分子量及び重量平均分子量は、例えば、日本分光(株)製GPC装置(Shodex(登録商標)カラムKD802、KD803およびKD804)を用い、溶出溶媒0.1mol%臭化リチウムN,N-ジメチルホルムアミド溶液を流量1ml/分でカラム中に(カラム温度40°C)流して溶離させるという条件で測定することができる。

[0046] ポリイミド前駆体である前記ポリアミド酸は、一般的に(a)テトラカルボン酸二無水物化合物と(b)ジアミン化合物とを重縮合して得ることができる。

[0047] (a)テトラカルボン酸二無水物化合物は特に限定はなく、具体例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物のような脂環式テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物のような脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

これらは、1種又は2種以上の化合物を組み合わせて用いることができる。

[0048] また、(b)ジアミン化合物も特に限定されることはなく、例えば2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジカルボン酸、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3,5-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3,5

ージカルボキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノヒドロキノン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等フェノール性ヒドロキシ基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メルカプトベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロ

ロパン等チオフェノール基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸、1, 3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1, 4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、ビス(4-アミノベンゼン-3-スルホン酸)エーテル、4, 4'-ジアミノビフェニル-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸等スルホン酸基を有するジアミン化合物が挙げられる。また、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-エチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-トルイル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のジアミン化合物を挙げることができる。

これらは、1種又は2種以上の化合物を組み合わせ用いることができる。

[0049] 本発明で用いられるポリアミド酸が(a)テトラカルボン酸二無水物化合物と(b)ジアミン化合物から製造される場合、両化合物の配合比、すなわち(b)ジアミン化合物の総モル数/(a)テトラカルボン酸二無水物化合物の総モル数>は0.7乃至1.2であることが望ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成するポリアミド酸の重合度は大きくなり分子量が増加する。

[0050] また、ジアミン化合物を過剰に用いて重合した際、残存するポリアミド酸の末端アミノ基に対してカルボン酸無水物を反応させ末端アミノ基を保護することもできる。



このようなカルボン酸無水物の例としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、無水マレイン酸、ナフタル酸無水物、水素化フタル酸無水物、メチルー5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることができる。

[0051] ポリアミド酸の製造において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物との反応の反応温度は-20乃至150°C、好ましくは-5乃至100°Cの任意の温度を選択することができる。高分子量のポリアミド酸を得るには、反応温度5°C乃至40°C、反応時間1時間乃至48時間の範囲にて適宜選択する。低分子量で保存安定性の高く部分的にイミド化されたポリアミド酸を得るには反応温度40°C乃至90°C、反応時間10時間以上から選択することがより好ましい。

また、末端アミノ基を酸無水物で保護する場合の反応温度は-20乃至150°C、好ましくは-5乃至100°Cの任意の温度を選択することができる。

[0052] ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物の反応は溶剤中に行なうことができる。その際に使用できる溶剤としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、m-クレゾール、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサ

ノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタン等を挙げることができる。これらは単独でも、混合して使用しても良い。さらに、ポリアミド酸を溶解しない溶剤であっても、重合反応により生成したポリアミド酸が析出しない範囲で、上記溶剤に混合して使用してもよい。

[0053] このようにして得られたポリアミド酸を含む溶液は、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液の調製にそのまま用いることができる。また、ポリアミド酸を水、メタノール、エタノール等の貧溶剤に沈殿分離させて回収してから用いることもできる。

このようにして得られたポリアミド酸はカルボキシル基をエステル化し、ポリアミド酸エステルとして使用することもできる。

このようにして得られたポリアミド酸は単独で用いても上述のアルカリ可溶性樹脂と同時に用いてもよい。

[0054] また、本発明においては、任意のポリイミドを用いることができる。本発明に用いるポリイミドとは前記ポリアミド酸などのポリイミド前駆体を化学的又は熱的に50%以上イミド化させたものである。これらのポリイミドにはポリアミドイミド、ポリエーテルイミドといった共重合体も含む。

本発明で用いるポジ型感光性樹脂組成物中のポリイミドは、アルカリ溶解性を与えるためにカルボキシル基もしくはフェノール性ヒドロキシ基を有すること、或いは、熱又は酸の作用によりカルボン酸又はフェノール性ヒドロキシ基を生成する基を有することが好ましい。

ポリイミドへのカルボキシル基やフェノール性ヒドロキシ基の導入方法は、カルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーを用いる方法、カルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基を有する酸無水物でアミン末端を封止する方法、或いは、ポリイミド前駆体をイミド化する際にイミド化率を99%以下にする方法等が用いられる。

又、ポリイミドへの熱又は酸の作用によるカルボン酸又はフェノール性ヒドロキシ基を生成する基の導入方法は、熱又は酸の作用によりカルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基生成するモノマーを用いる方法、あらかじめ導入したカルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基もしくはイミド化後のカルボン酸残基に熱又は酸の作用

により解離する基を反応させる方法がある。

このようなポリイミドは上述のポリイミド前駆体を合成した後、化学イミド化もしくは熱イミド化を行うことで得ることができる。

化学イミド化の方法としては一般的にポリイミド前駆体溶液に過剰の無水酢酸およびピリジンを添加し室温から100°Cで反応させる方法が用いられる。また、熱イミド化の方法としては一般的に、ポリイミド前駆体溶液を温度180°C乃至250°Cで脱水しながら加熱する方法が用いられる。

[0055] このようにして得られたポリイミドは単独で用いても上述の他のアルカリ可溶性樹脂(例えば特定共重合体など)と同時に用いてもよい。

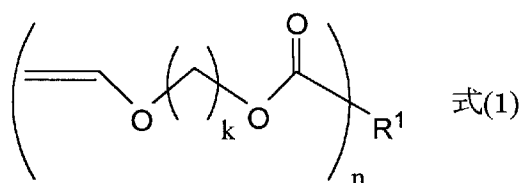
[0056] [(B)成分]

(B)成分は、1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物である。これは、慣用のプリベーク温度で(A)成分のアルカリ可溶性樹脂と熱架橋することができるようなビニルエーテル基を1分子中二個以上有する化合物であればよく、その種類及び構造について特に限定されるものでない。

[0057] この(B)成分の化合物は、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂との熱架橋の後、光酸発生剤の存在下での露光により生じた酸により、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂から分離(脱架橋)し、その後アルカリ現像液を用いた現像により(A)成分のアルカリ可溶性樹脂ともに除去される。従って、この種の化合物としては、一般にビニルエーテル型化学増幅型レジストの成分に使用されるビニルエーテル系化合物などが適用される。斯かる化合物の使用の場合、該化合物の配合量を変えて熱架橋密度を調整することにより、形成される画像を制御することができるという利点を有する。

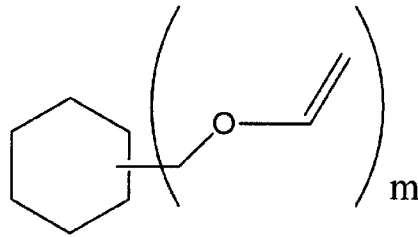
[0058] そして、(B)成分の化合物としては、上記ビニルエーテル系化合物の中でも、特に式(1)及び式(2)で表される化合物が、露光部において残膜や残渣なく現像される点で、好ましい。

[0059] [化1]



[0060] (式中、 $n$ は2乃至10の整数、 $k$ は1乃至10の整数であり、 $R^1$ は $n$ 個の有機基を表す。  
)

[0061] [化2]



式(2)

[0062] (式中、 $m$ は2乃至10の整数を表す。)

[0063] 式(1)の $n$ は、1分子中のビニルエーテル基の数を表すが、 $n$ としては、2乃至4の整数がより好ましい。そして、式(2)の $m$ も一分子中のビニルエーテル基の数を表すが、 $m$ としては、2乃至4の整数がより好ましい。

[0064] 前記式(1)及び前記式(2)で表される化合物の具体例としては、ビス(4-(ビニロキシメチル)シクロヘキシルメチル)グルタレート、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、アジピン酸ジビニルエステル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリス(4-(ビニルオキシ)ブチル)トリメテート、ビス(4-(ビニロキシ)ブチル)テレフタレート、ビス(4-(ビニロキシ)ブチルイソフタレート、及び1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等のシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。

[0065] また、(B)成分の化合物は、(A)成分100質量部に対して、1乃至80質量部、好ましくは5乃至40質量部の割合で使用される。(B)成分の化合物の使用量が前記範囲の下限未満の過少量であると、未露光部における膜減りが顕著となり形成されるパターンのレリーフ形状が不良になる。一方、(B)成分の化合物の使用量が前記範囲の上限を超える過剰量であると、膜の感度が大きく低下し、現像後にパターン間の残渣が生じるようになる。

[0066] [(C)成分]

(C)成分は、ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物であり、好適には、1分子中二個以上のブロックイソシアネート基を有する化合物が用いられる。これは、(B)成分の化合物との間で熱架橋された或いは更にそれとの間で脱架橋された(A)

成分のアルカリ可溶性樹脂からなる膜に対して、例えば慣用のポストバーク温度で熱硬化することができるようなブロックイソシアネート基を1分子中二個以上有する化合物であればよく、その種類及び構造について特に限定されるものでない。

[0067] この(C)成分の化合物は、イソシアネート基(−NCO)が適当な保護基によりブロックされたブロックイソシアネート基を1分子中二個以上有し、そして熱硬化の際の高温に曝されると、保護基(ブロック部分)が熱解離して外れ、生じたイソシアネート基を介して(A)成分のアルカリ可溶性樹脂中の熱硬化のための官能基(例えばフェノール性ヒドロキシ基以外のヒドロキシ基及び活性水素を有するアミノ基)相互の間で架橋反応が進行するものであり、例えば、式(3)

[0068] [化3]



[0069] (式中、R<sup>2</sup>はブロック部の有機基を表す。)で表される基を1分子中二個以上(この基は同一のものでも、また各々異なっているものでもよい)有する化合物が挙げられる。

[0070] 1分子中二個以上のブロックイソシアネート基を有する(C)成分の化合物は、例えば1分子中二個以上のイソシアネート基を有する化合物に対して適当なブロック剤を作用せしめることにより、得ることができる。

[0071] 1分子中二個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等、又はそれらの二量体、三量体、或いは、これらとジオール類、トリオール類、ジアミン類、トリアミン類との反応物が挙げられる。

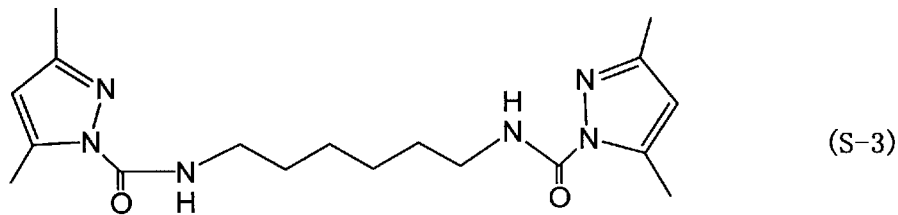
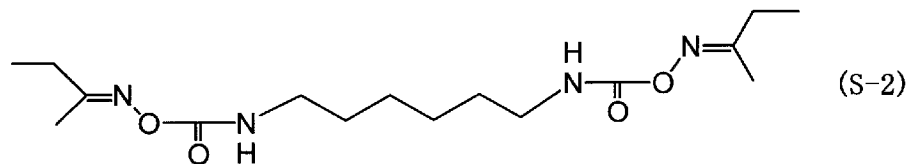
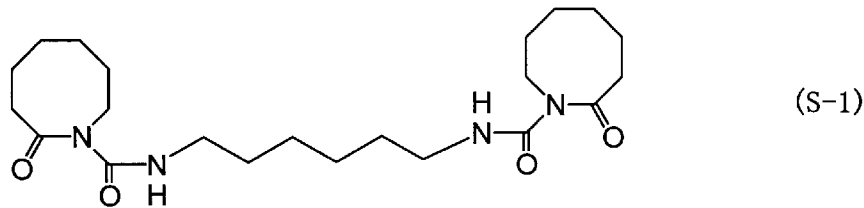
[0072] ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N, N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、フェノール、o-ニトロフェノール、p-クロロフェノール、o-, m-又はp-クレゾール等のフェノール類、ε-カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノン

オキシム等のオキシム類、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、などのピラゾール類、ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類が挙げられる。

[0073] (C)成分の化合物は、ポストバーク温度のようなより高温では、ブロック部分の熱解離が生じイソシアネート基を介して架橋反応が進行するものであるが、プリバーク温度のようなより低温では、イソシアネート基による架橋が進行しないものとするために、ブロック部分の熱解離の温度がプリバーク温度よりも相当に高いもの、例えば120°C乃至230°Cであるものが(C)成分の化合物として特に好ましい。

[0074] 斯かる(C)成分の化合物としては、例えば次の具体例が挙げられる。

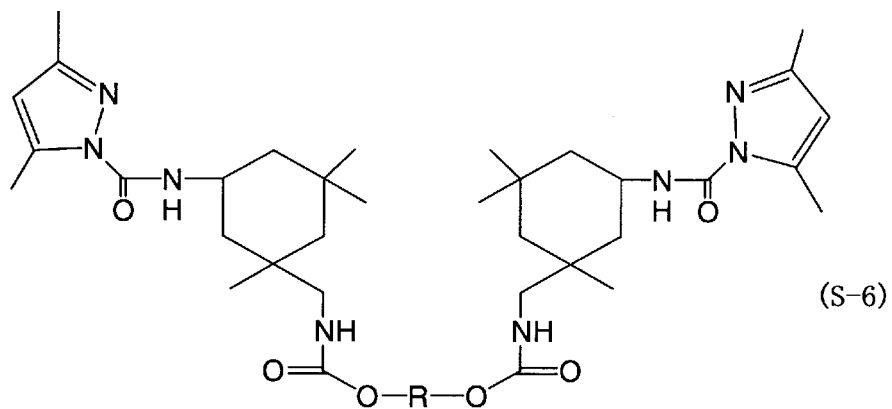
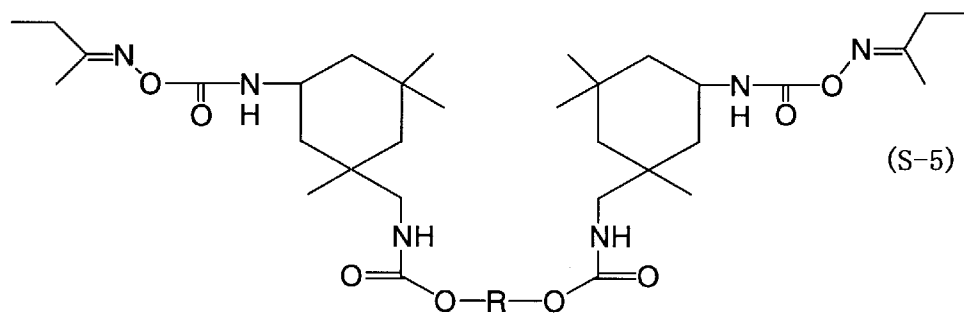
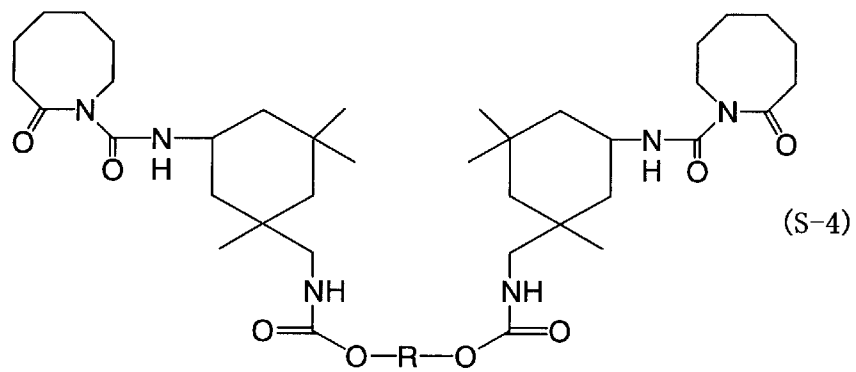
[0075] [化4]



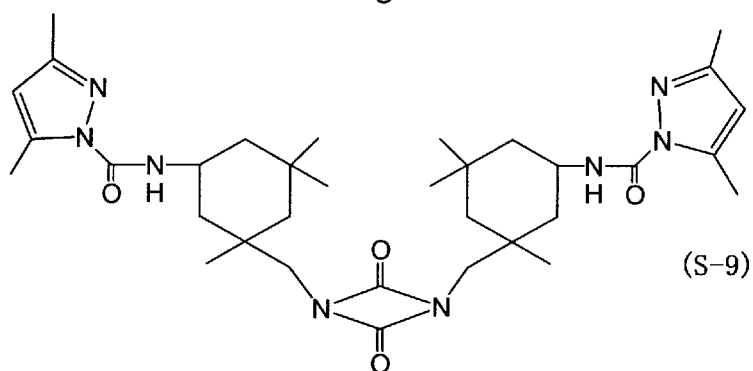
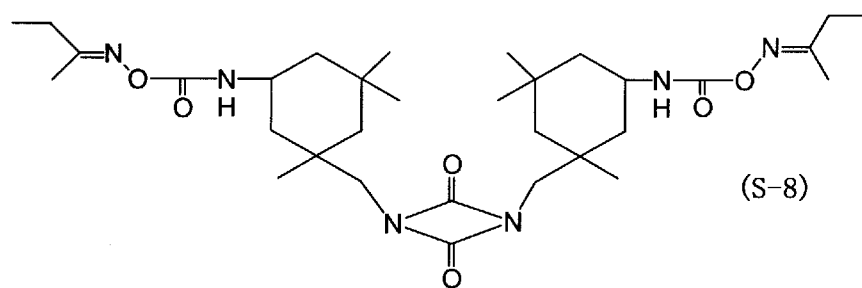
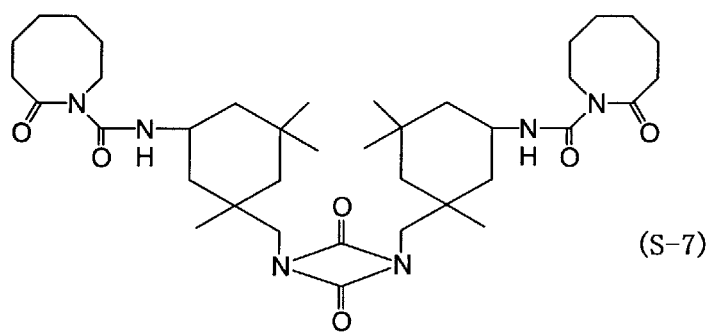
[0076] 式中、イソシアネート化合物がイソホロンジイソシアネートから誘導されるものである(C)成分の化合物が、耐熱性、塗膜性の点からより好ましく、斯様な化合物としては、以下のものが挙げられる。

下記式中のRは有機基を表す。

[0077] [化5]

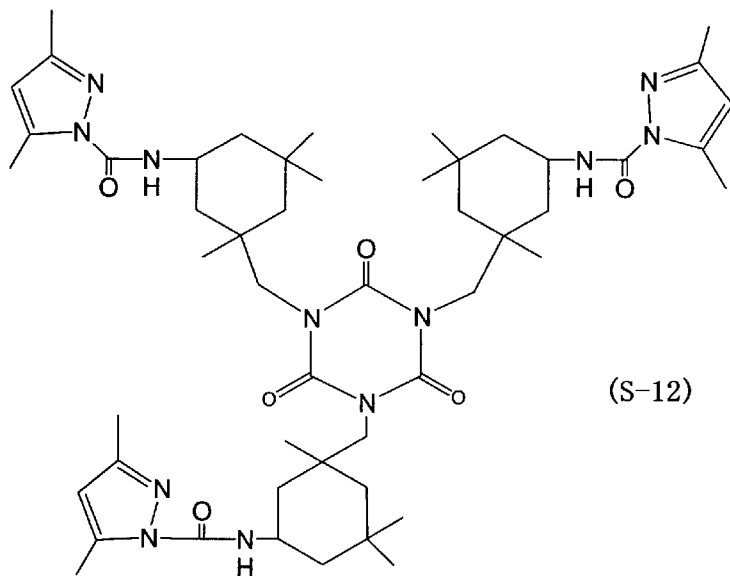
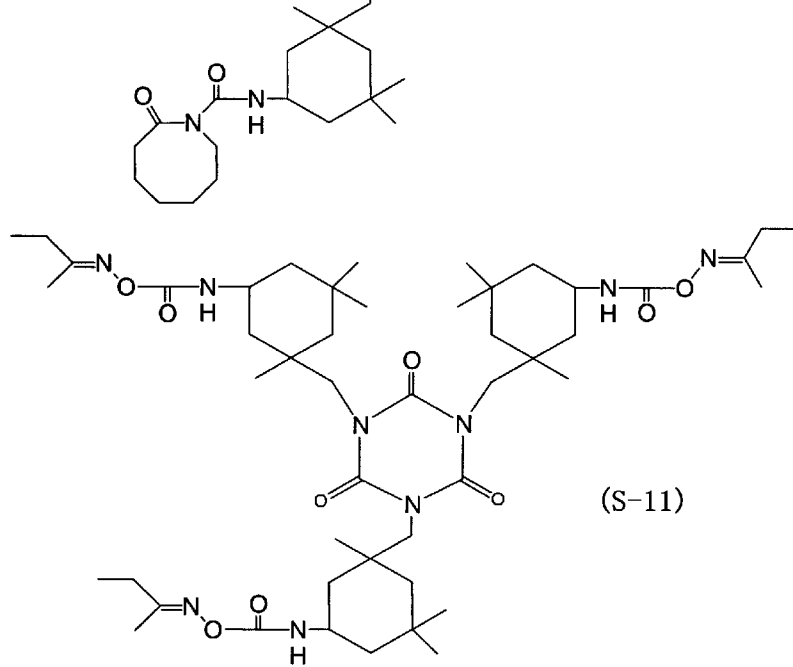
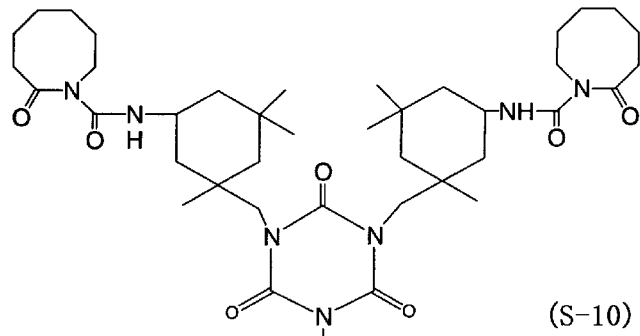


[0078] [化6]



[0079] [化7]





[0080] 本発明において、(C)成分の化合物は一種単独で用いてもよく、また二種以上を組合せて用いてもよい。

[0081] また、(C)成分の化合物は、(A)成分100質量部に対して、3乃至70質量部、好ましくは5乃至40質量部の割合で使用される。(C)成分の化合物の使用量が前記範囲の下限未満の過少量であると、熱硬化が不十分となって満足な硬化膜が得られず、一方、(C)成分の化合物の使用量が前記範囲の上限を超える過剰量であると、現像が不十分となり、現像残渣を生じるようになる。

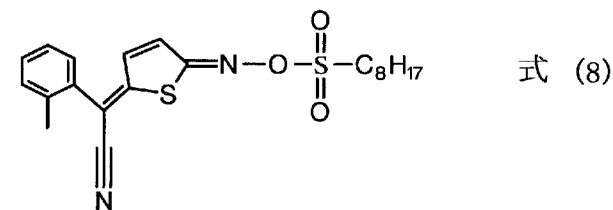
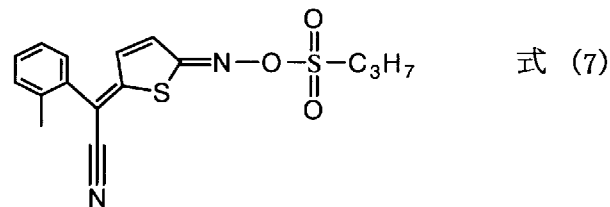
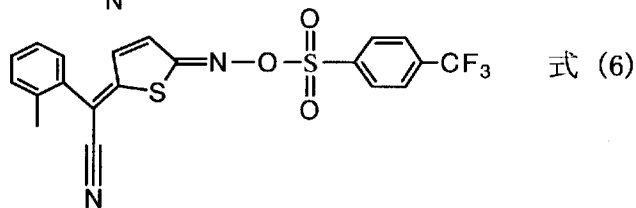
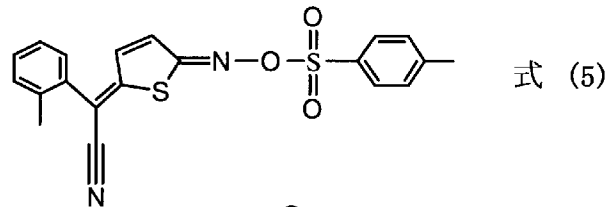
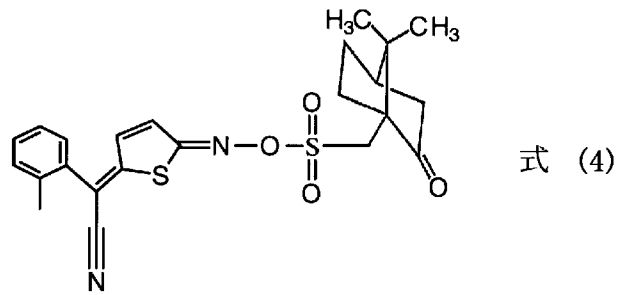
[0082] [(D)成分]

(D)成分は、光酸発生剤(PAGともいう)である。これは、露光に使用される光の照射によって直接もしくは間接的に酸(スルホン酸類、カルボン酸類など)を発生する物質であり、斯様な性質を有するものであれば、その種類及び構造などは特に限定されるものでない。

[0083] (D)成分の光酸発生剤としては、例えば、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、ニトロベンジル化合物、ベンゾイントシレート化合物、鉄アレーン錯体、ハロゲン含有トリアジン化合物、アセトフェノン誘導体化合物、及び、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物などが挙げられる。従来知られ又は従来から使用されている光酸発生剤は、いずれも、特に限定されることなく、本発明において適用することができる。なお、本発明において、(D)成分の光酸発生剤は、一種単独で用いてもよく、また二種以上を組合わせて用いてもよい。

[0084] 斯かる光酸発生剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。尤も、これらの化合物は、極めて多数の適用可能な光酸発生剤の中の少数例であり、当然それらに限定されるものでない。

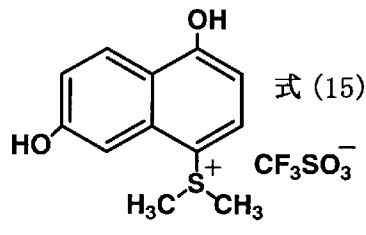
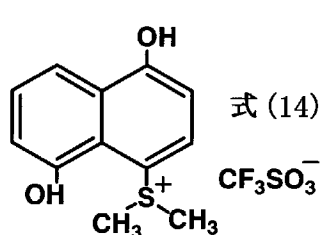
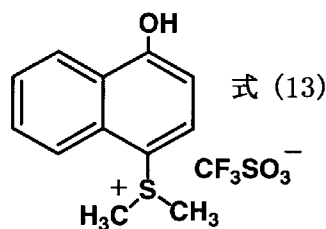
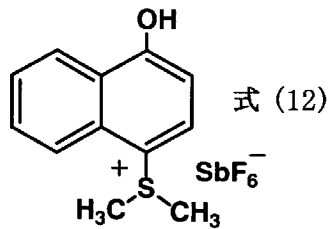
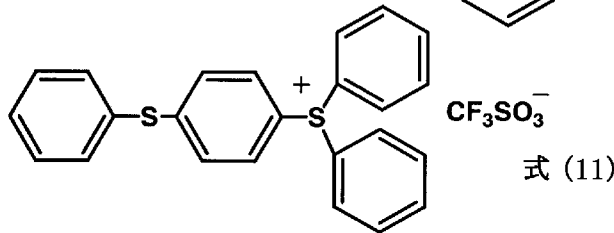
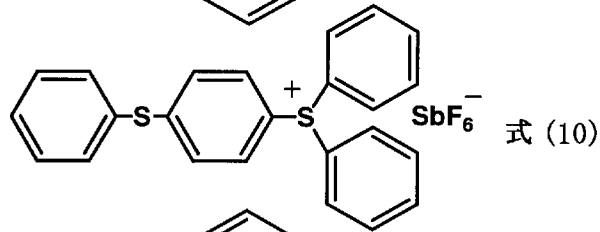
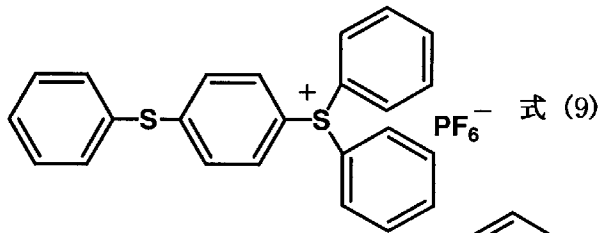
[0085] [化8]



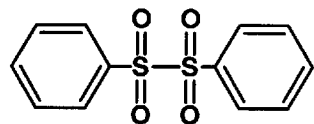
[0086] ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムメシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル)ヨ

ードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-メキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ(p-メキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メキシフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、

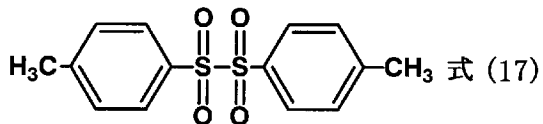
[0087] [化9]



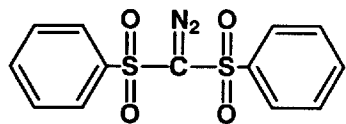
[0088] [化10]



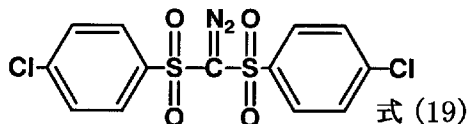
式 (16)



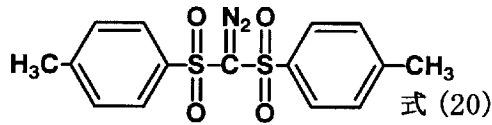
式 (17)



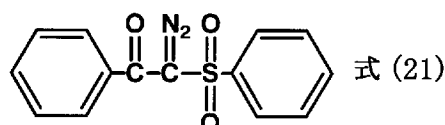
式 (18)



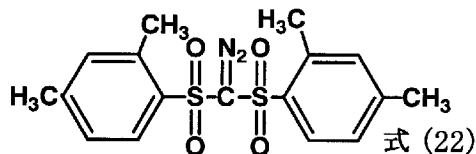
式 (19)



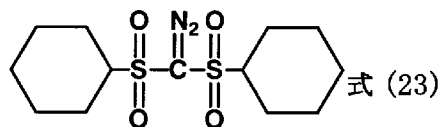
式 (20)



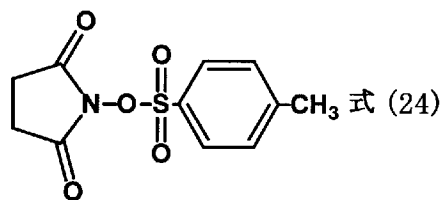
式 (21)



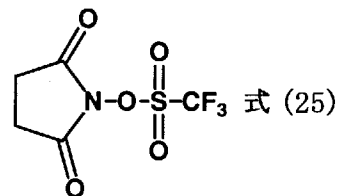
式 (22)



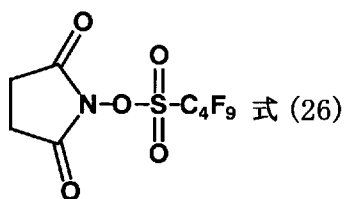
式 (23)



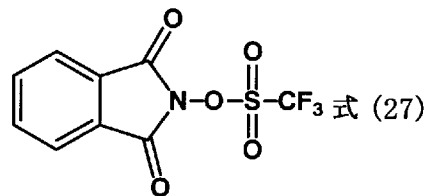
式 (24)



式 (25)

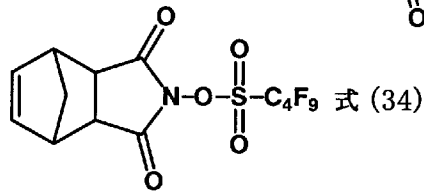
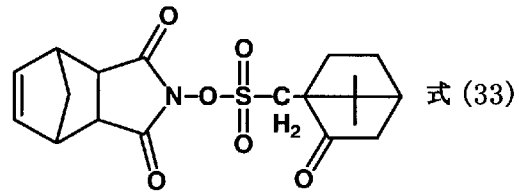
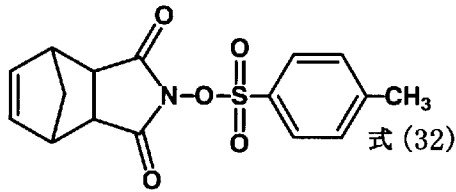
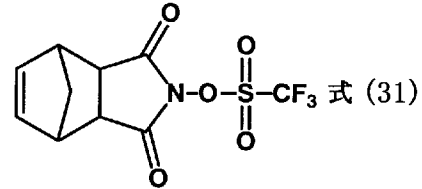
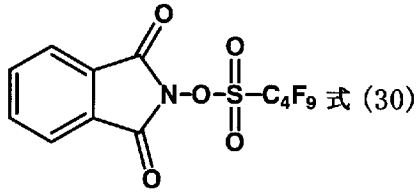
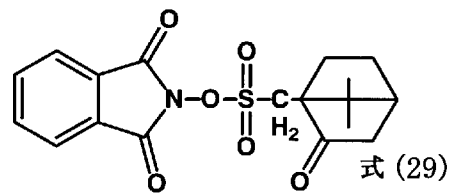
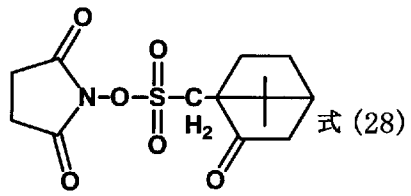


式 (26)

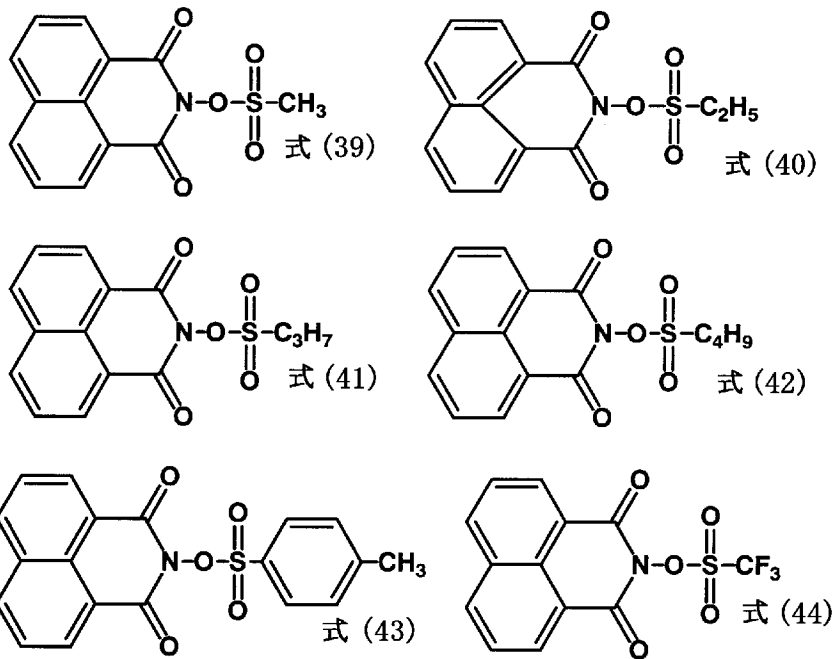
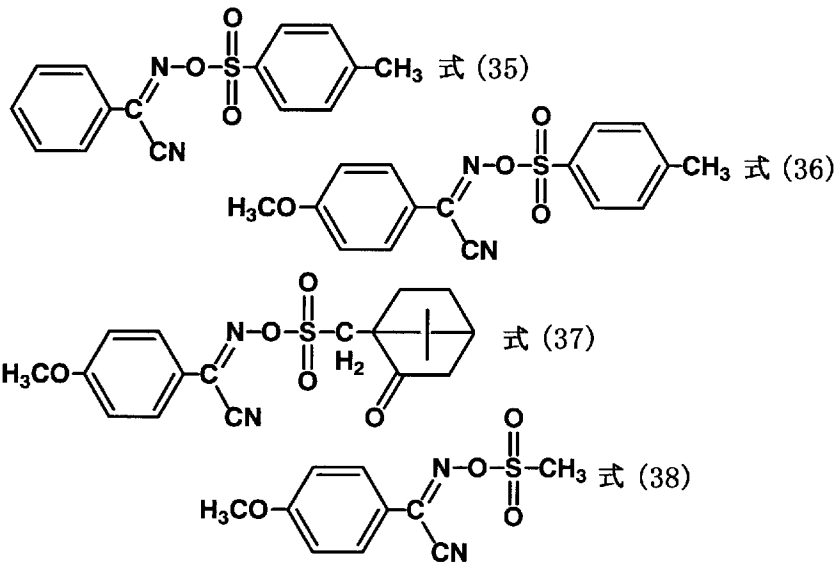


式 (27)

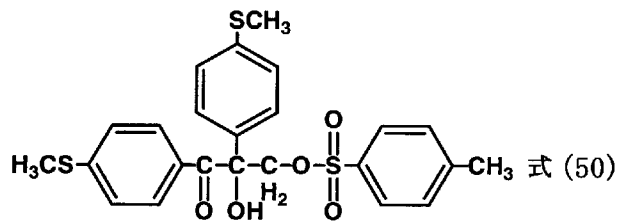
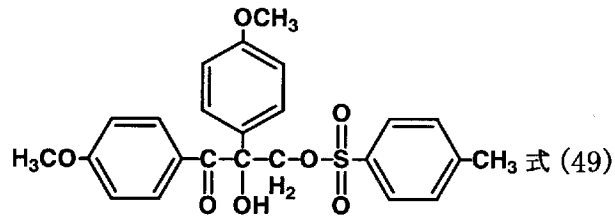
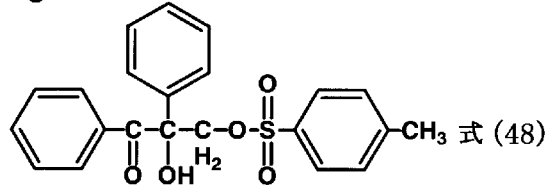
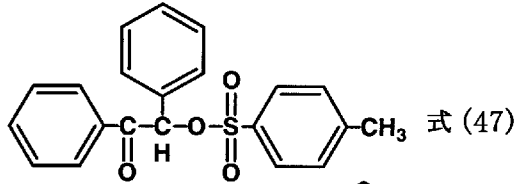
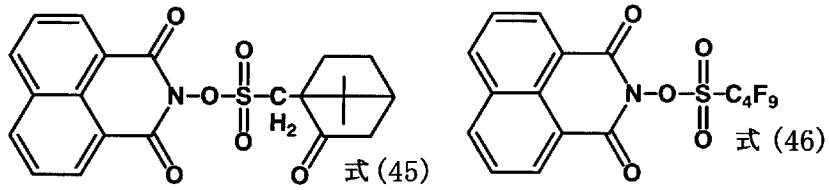
[0089] [化11]



[0090] [化12]

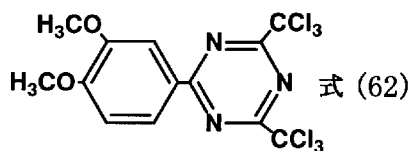
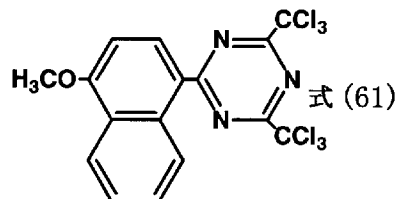
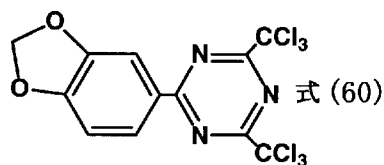
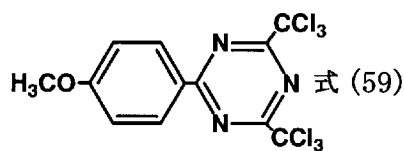
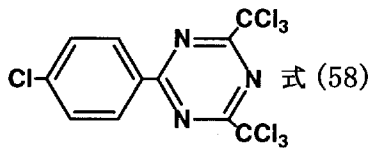
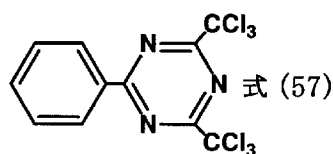
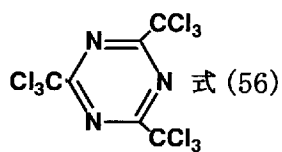
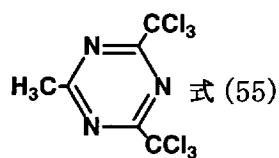
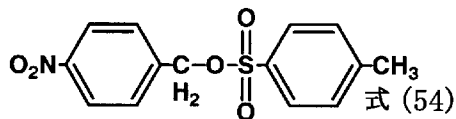
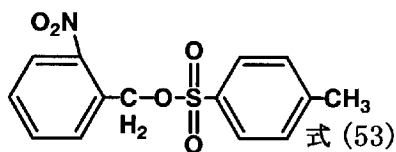
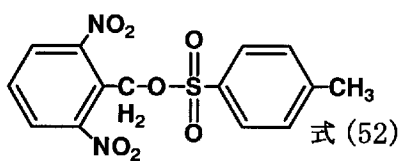
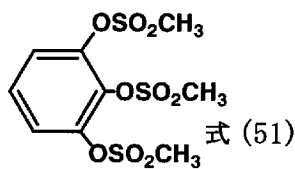


[0091] [化13]

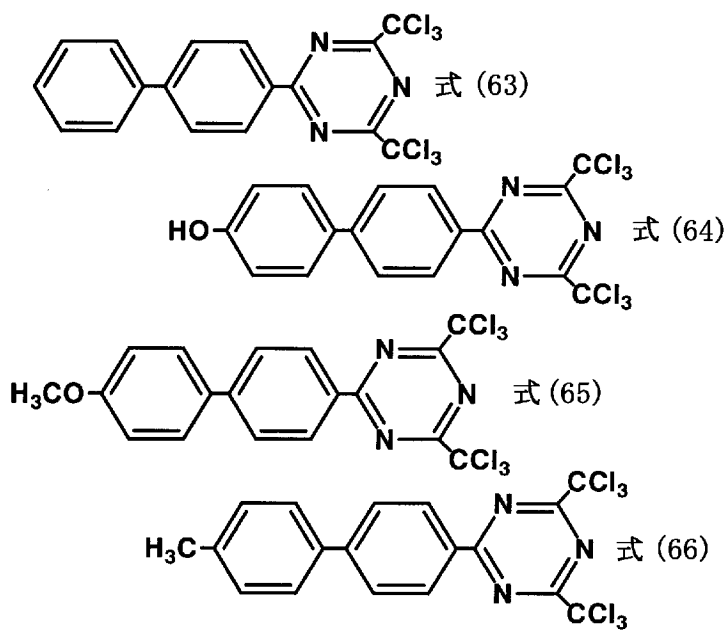


[0092] [化14]

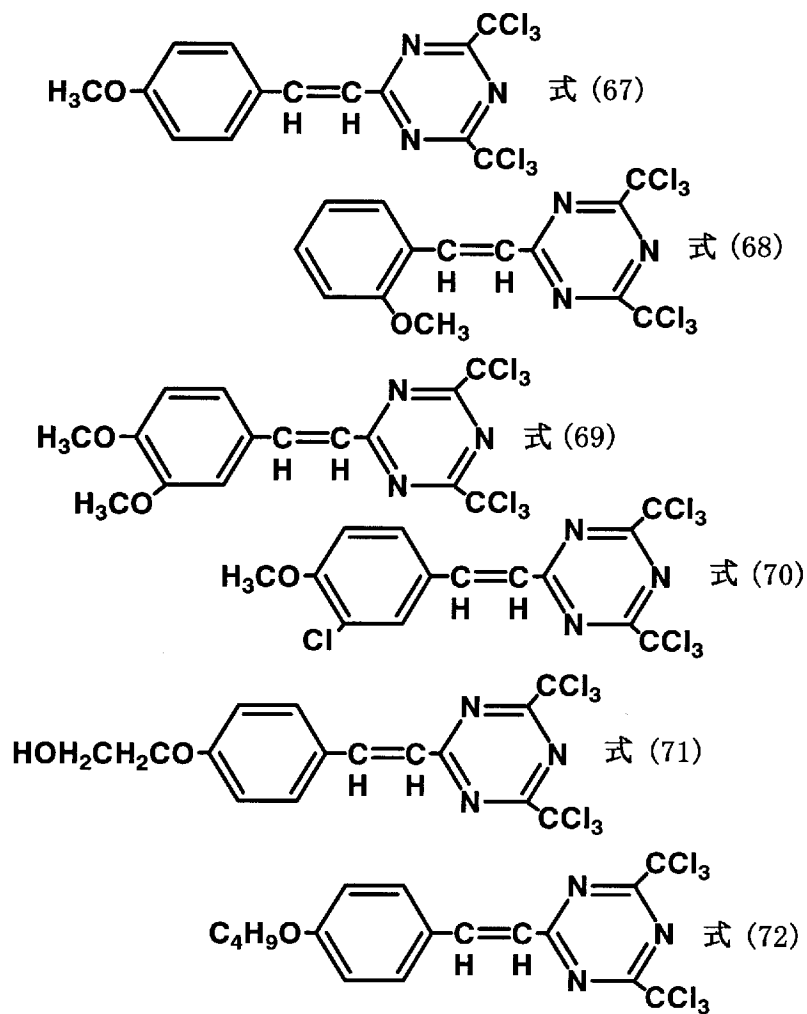




[0093] [化15]



[0094] [化16]



[0095] また、(D)成分の光酸発生剤は、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部に対

して0.5乃至50質量部、好ましくは1乃至30質量部の割合で使用される。(D)成分の光酸発生剤の使用量が前記範囲の下限未満の過少量であると、露光の際、熱架橋された(B)成分の化合物の(A)成分のアルカリ可溶性樹脂からの解離が進行せず、所望のパターンのレリーフが得られにくくなり、一方、(D)成分の光酸発生剤の使用量が前記範囲の上限を超える過剰量であると、ポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性に劣るようになる。

[0096] [(E) 溶剤]

本発明に用いるポジ型感光性樹脂組成物は、上記(A)成分乃至(D)成分を含有し、通常それらの成分を(E)溶剤に溶解した溶液を塗布して、ポジ型感光性樹脂層を形成する。

[0097] この(E)溶剤は、(A)成分乃至(D)成分を溶解し、且つ所望により添加される後述の(F)成分などを溶解するものであり、斯様な溶解能を有する溶剤であれば、その種類及び構造などは特に限定されるものでない。

斯様な(E)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、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、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、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

これらの溶剤は、一種単独で、又は二種以上の組合せで使用することができる。

[0098] これら(E)溶剤の中、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル等が、塗膜性が良好で安全性が高いという観点より好ましい。これら溶剤は、一般にフォトレジスト材料のための溶剤として用いられている。

[0099] [(F)成分]

(F)成分は、界面活性剤である。前記ポジ型感光性樹脂組成物の溶液調製時、その塗布性を向上させるという目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に界面活性剤を添加することができる。

[0100] (F)成分の界面活性剤としては、特に制限されないが、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。この種の界面活性剤としては、例えば、住友スリーエム(株)製、大日本インキ化学工業(株)製或いは旭硝子(株)製等の市販品を用いることができる。これら市販品は、容易に入手することができるので、好都合である。その具体的な例としては、エフトップEF301、EF303、EF352((株)ジェムコ製)、メガファックF171、F173、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

これらの界面活性剤は、一種単独で、又は二種以上の組合せで使用することができる。

[0101] 界面活性剤が使用される場合、その含有量は、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液100質量%中に通常0.2質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以下である。(F)成分の界面活性剤の使用量が0.2質量%を超える量に設定されても、上記塗布性の改良効果は鈍くなり、経済的でなくなる。

[0102] [その他添加剤]

更に、本発明に用いるポジ型感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、レオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、顔料、染料、保存安定剤、消泡剤、又は多価フェノール、多価カルボン酸等の溶解促進剤等を含むことができる。

例えば、シランカップリング剤は、基板との密着性を高める目的で用いることができる。

その具体例を以下に示すと、例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルシラン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0103] [ポジ型感光性樹脂組成物及びその溶液]

本発明に用いるポジ型感光性樹脂組成物は、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂、(B)成分の1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物、(C)成分のポストベークにより(A)成分と架橋反応する化合物及び(D)成分の光酸発生剤を含有する。通常、これら(A)成分乃至(D)成分を(E)溶剤に溶解し、溶液の形態でポジ型感光性樹脂層の形成に供される。更に、それぞれ所望により、(F)成分の界面活性剤、及びその他添加剤のうち一種以上を含有することができる。

[0104] 中でも、このポジ型感光性樹脂組成物及び該組成物の溶液の好ましい例は、以下のとおりである。

[1]: (A)成分100質量部に基づいて、1乃至80質量部の(B)成分、3乃至70質量部の(C)成分、及び、0.5乃至50質量部の(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

[2]: 上記[1]の組成物を(E)溶剤に溶解したポジ型感光性樹脂組成物の溶液。

[3]: 上記[2]の組成物の溶液において、更に(F)成分を0.2質量%以下含有するポジ型感光性樹脂組成物の溶液。

[0105] 上記ポジ型感光性樹脂組成物の溶液における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り、特に限定されるものではないが、例えば1乃至80質量%であり、また例えば5乃至60質量%であり、又は8乃至50質量%である。ここで、固形

分とは、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液の全成分から(E)溶剤を除いたものをいう。

[0106] ポジ型感光性樹脂組成物の溶液の調製方法は、特に限定されないが、その調製法としては、例えば、(A)成分(アルカリ可溶性樹脂)を(E)溶剤に溶解し、この溶液に(B)成分(1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物)、(C)成分(ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物)、(D)成分(光酸発生剤)及び(F)成分(界面活性剤)を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法、或いは、この調製法の適当な段階において、必要に応じてその他添加剤を更に添加して混合する方法が挙げられる。

[0107] このポジ型感光性樹脂組成物の溶液の調製にあたっては、溶剤中における重合反応によって得られる特定共重合体の溶液をそのまま使用することができ、この場合、この(A)成分の溶液に前記と同様に(B)成分、(C)成分、(D)成分などを入れて均一な溶液とする際に、濃度調整を目的としてさらに溶剤を追加投入してもよい。このとき、特定共重合体の形成過程で用いられる溶剤と、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液の調製時に濃度調整のために用いられる溶剤とは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0108] 而して、調製されたポジ型感光性樹脂組成物の溶液は、孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用することが好ましい。

[0109] <高感度ポジ型感光性樹脂層(高感度層)>

本発明に用いる高感度層は、前述の低感度層の感度と比較して十分感度の高いポジ型感光性樹脂層であれば特に限定されるものではない。このような高感度層として、ポジ型感光性樹脂組成物が用いられる。

[0110] 本発明に用いる高感度層は、低感度層に用いるポジ型感光性樹脂組成物と同種のものであっても良い。この場合、高感度でスループットが向上する点、パターン形状の制御のしやすさ、現像時に未露光部の膜減りが抑制される点で好ましい。

この場合、低感度層と高感度層の感度差を大きくするために、高感度層のポジ型感光性樹脂組成物における(B)成分および(C)成分の含有量を、低感度層のそれよりも少ない含有量(質量)とすることが好ましい。具体的には、高感度層のポジ型感

光性樹脂組成物中の(B)成分および(C)成分は、低感度層のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(B)成分の含有量(質量)の10乃至80%、並びに、(C)成分の含有量(質量)の30乃至70%の含有量とすることが好ましい。より好ましくは、高感度層のポジ型感光性樹脂組成物中の(B)成分および(C)成分は、低感度層のポジ型感光性樹脂組成物に含有される(B)成分の含有量(質量)の10乃至50%、並びに、(C)成分の含有量(質量)の40乃至60%の含有量とすることが好ましい

[0111] また、本発明に用いる高感度層において、低感度層と同種のポジ型感光性樹脂組成物を用いる場合、該高感度層に用いるポジ型感光性樹脂組成物は、上述の<低感度ポジ型感光性樹脂層(低感度層)>の[ポジ型感光性樹脂組成物及びその溶液]の調製方法と同様にして得ることができる。

[0112] このとき、好ましくは、(A)成分乃至(E)溶剤、及び所望により(F)成分を含む混合溶液を、室温より高められた温度下に所要の期間保つことにより、下記の熱架橋反応がいくらか進行して、(A)成分乃至(E)溶剤、及び所望により(F)成分に加えて、(A)成分と(B)成分の架橋体を含有するポジ型感光性樹脂組成物の溶液を得る。

さらに好ましくは、該混合溶液を30°C乃至70°Cの温度下に2時間乃至5日間保つことによって、(A)成分乃至(E)溶剤、及び所望により(F)成分に加えて、(A)成分と(B)成分の架橋体を含有するポジ型感光性樹脂組成物の溶液を得る。

[0113] 上記温度および時間条件下で調整することによって、得られる樹脂組成物の溶液の均一性が高くなり、これにより、その後の成膜工程に供した際に、光酸発生剤が膜中に効率よく分散することになり、得られる膜の飛躍的な感度向上につながる。

攪拌温度を70°Cより高温とすると架橋反応や硬化反応が進み組成物の溶液が不均一となり、得られる膜の感度が大きく低下することとなり、また、30°Cより低温とすると組成物の溶液の均一性が高くなり、感度の向上につながらない。

[0114] <ポジ型感光性樹脂層(感光層)及びパターンの形成>

本発明においては、基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を、低感度のポジ型感光性樹脂層が前記基材及び高感度のポジ型感光性樹脂層間に位置するように積層するが、それらの層の形成方法は特に限定されない。

[0115] 例えば、低感度層用のポジ型感光性樹脂組成物の溶液を、半導体で用いられるよ

うな基板(例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属例えばアルミニウム、モリブデン、クロムなどが被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ITO基板等やそれらにトランジスタ等の素子が形成された基板)の上に、回転塗布、流し塗布、ロール塗布、スリット塗布、スリットに続いた回転塗布、インクジェット塗布などによって塗布し、その後、ホットプレート又はオープン等で予備乾燥することにより、低感度層を形成することができる。続いて、高感度層用のポジ型感光性樹脂組成物の溶液を低感度層と同様の方法で塗布しホットプレート又はオープン等で予備乾燥することにより、高感度層が形成される。

[0116] この予備乾燥の条件としては、例えば、温度70°C乃至160°C、時間0.3分乃至60分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。加熱温度及び加熱時間は、好ましくは80°C乃至140°C、0.5分乃至10分間である。

この予備乾燥においては溶剤が除去され、又、(B)成分のビニルエーテル基を有する化合物が(A)成分の樹脂に架橋することにより、アルカリ現像液に難溶な膜となる。この場合、予備乾燥の温度が上記の温度範囲の下限よりもより低い場合には、溶剤が膜中に多く残存し目的とするパターンが形成されない場合や、高感度層の塗布時に低感度層とインターミキシングが起こる場合があり、さらには、熱架橋が不十分なものとなり、未露光部において膜減りが生じることがある。また、上記の温度範囲の上限を超えて高すぎる場合には、未露光部の架橋が進行し現像不良を起こす場合、さらに一旦形成された熱架橋部が再び切断され、未露光部において膜減りを引き起こすことがある。

[0117] また、ポジ型感光性樹脂層(低感度層と高感度層を併せた層)の膜厚は、例えば0.1乃至30 $\mu$ mであり、また例えば0.2乃至10 $\mu$ mであり、更に例えば0.2乃至5 $\mu$ mである。

その際、低感度層及び高感度層それぞれの膜厚は、本発明の効果を損なわない限りにおいて任意に選択できる。

[0118] 上記の如き方法で得られたポジ型感光性樹脂層は、所定のパターンを有するハーフトーンマスクを用いて紫外線、ArF、KrF、F<sub>2</sub>レーザー光等の光で露光されると、ポジ型感光性樹脂層中に含まれる(D)成分の光酸発生剤から発生する酸の作用によ



って、該膜のうち露光部はアルカリ性現像液に可溶なものとなる。

上記露光はi線、g線及びh線のうちの少なくとも1種の波長を有する光、又は、ArF、KrF又はF<sub>2</sub>レーザーの光により行われることが好ましい。

[0119] 次に、ポジ型感光性樹脂層に対して露光後加熱が行われる。この場合の加熱の条件としては、温度80°C乃至140°C、時間0.3分乃至60分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。

[0120] その後、アルカリ性現像液を用いて現像が行われる。これにより、ポジ型感光性樹脂層のうち、ハーフ露光された部分は高感度層のみ、完全露光された部分は高感度層とともに低感度層も除去され、パターン様のレリーフが形成される。

[0121] 使用されるアルカリ性現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化第四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液が挙げられる。さらに、これらの現像液には、界面活性剤などを加えることもできる。

上記の中、水酸化テトラエチルアンモニウム0.1乃至2.38質量%水溶液は、フォトレジストの現像液として一般に使用されており、本発明の感光性樹脂組成物においても、このアルカリ性現像液を用いて、膨潤などの問題をひき起こすことなく良好に現像することができる。

[0122] また、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法など、いずれも用いることができる。その際の現像時間は、通常、15秒乃至180秒間である。

[0123] 現像後、ポジ型感光性樹脂層に対して流水による洗浄を例えば20乃至90秒間行い、続いて圧縮空気もしくは圧縮窒素を用いて又はスピニングにより風乾することにより、基材上の水分が除去され、そしてパターン形成された膜が得られる。

[0124] <透明性硬化膜の形成>

続いて、斯かるパターン形成膜に対して、熱硬化のためにポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより、耐熱性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐薬品性などに優れ、良好なレリーフパターンを有する膜が得られる。

- [0125] ポストベークとしては、一般に、温度150°C乃至270°Cの範囲の中から選択された加熱温度にて、ホットプレート上の場合には5分乃至30分間、オープン中の場合には30分乃至90分間処理するという方法が採られる。
- [0126] 而して、斯かるポストベークにより、目的とする、良好なパターン形状を有する透明性硬化膜を得ることができる。
- [0127] 本発明において、低感度層に高い透明性と高感度層に高いリフロー性を付与することによって、半透過型液晶表示素子のTFTアレイ平坦化膜を作製することが可能となる。
- [0128] 以上のように、本発明の製造方法により、十分高感度であり且つ現像の際に未露光部の膜減りが非常に小さく、ハーフ露光マージンの広い微細なパターンを有する塗膜を形成することができる。
- [0129] そのため、例えば、TFT型液晶素子のアレイ平坦化膜、液晶又は有機ELディスプレイにおける各種の膜、例えば層間絶縁膜、保護膜、絶縁膜、カラーフィルターなどの製造工程で高いスループットを実現することができる。

### 実施例

- [0130] 以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものでない。
- [0131] [実施例で用いる略記号]

以下の実施例で用いる略記号の意味は、次のとおりである。

MAA:メタクリル酸

MMA:メチルメタクリレート

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

CHMI:N-シクロヘキシルマレイミド

AIBN:アゾビスイソブチロニトリル

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

PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル

PAG1:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 CGI1397(商品名)／化合物名:2-メチルー $\alpha$ -[5-[[プロピルスルフォニル]オキシ]イミノ]-(5H)-チエニリデ

ン]ベンゼンアセトニトリル(式(7)の化合物)

PVE1: トリス(4-(ビニルオキシ)ブチル)トリメテート

PVE2: 1, 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル

NCO1: デグサAG製 VESTAGON(登録商標)B 1065(商品名)/化合物名:  
ε-カプロラクタムブロックポリイソシアナート(式(S-4)の化合物)

R30: 大日本インキ化学工業(株)製 メガファック R-30(商品名)(フッ素系界面  
活性剤)

MPTS: γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

P200: 東洋合成工業(株)製 P-200(商品名)4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロ  
キシフェニル)-1メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール1モルと1, 2-  
ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド2モルとの縮合反応によって合成  
される感光剤(1, 2-キノジアジド化合物)

GT4: エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)  
修飾 ε-カプロラクトン

[0132] [数平均分子量及び重量平均分子量の測定]

以下の合成例に従い得られる特定共重合体の数平均分子量及び重量平均分子  
量は、日本分光(株)製GPC装置(Shodex(登録商標)カラムKF803LおよびKF8  
04L)を用い、溶出溶媒テトラヒドロフランを流量1ml/分でカラム中に(カラム温度4  
0°C)流して溶離させるという条件で測定した。なお、下記の数平均分子量(以下、M  
nと称す。)及び重量平均分子量(以下、Mwと称す。)は、ポリスチレン換算値にて表  
される。

[0133] <合成例1>

特定共重合体を構成するモノマー成分として、MAA 19.4g、CHMI 35.3g、  
HEMA 25.5g、MMA 19.8gを使用し、ラジカル重合開始剤としてAIBN 5gを  
使用し、これらを溶剤PGMEA 212.5g中において温度60°C乃至100°Cで重合  
反応させることにより、Mnが4,100、Mwが7,600である(A)成分(特定共重合体)  
の溶液(特定共重合体濃度:32.0質量%)を得た。(P1)

[0134] <合成例2>

特定共重合体を構成するモノマー成分として、MAA 15.5g、CHMI 35.3g、HEMA 25.5g、MMA 23.7gを使用し、ラジカル重合開始剤としてAIBN 5gを使用し、これらを溶剤PGMEA 212.5g中において温度60°C乃至100°Cで重合反応させることにより、Mnが4,400、Mwが7,000である(A)成分(特定共重合体)の溶液(特定共重合体濃度:32.0質量%)を得た。(P2)

[0135] <組成物例1乃至5>

次の表1に示す組成に従い、(A)成分の溶液に、(B)成分、(C)成分、(D)成分、及び(E)溶剤、更に(F)成分を所定の割合で混合し、温度23°Cで30分間攪拌するか、又は、35°Cで3日間攪拌して均一な溶液とすることにより、各実施例及び各比較例のポジ型感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

[0136] [表1]

|       | (A)成分の溶液<br>(g) | (B)成分<br>(g) | (C)成分<br>(g) | (D)成分<br>(g) | (E)溶剤<br>(g)  | (F)成分<br>(g)  | 調製条件<br>温度/時間 |
|-------|-----------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 組成物例1 | P1<br>25        | PVE2<br>2.4  | NCO1<br>1.6  | PAG1<br>0.32 | PGMEA<br>11.8 | R30<br>0.0062 | 23°C<br>30分   |
| 組成物例2 | P1<br>25        | PVE1<br>2.4  | NCO1<br>1.6  | PAG1<br>0.32 | PGMEA<br>11.8 | R30<br>0.0062 | 23°C<br>30分   |
| 組成物例3 | P2<br>25        | PVE1<br>0.4  | NCO1<br>0.8  | PAG1<br>0.32 | PGMEA<br>16.8 | R30<br>0.0047 | 35°C<br>3日    |
| 組成物例4 | P2<br>25        | PVE1<br>0.4  | NCO1<br>0.8  | PAG1<br>0.24 | PGMEA<br>16.5 | R30<br>0.0047 | 35°C<br>3日    |
| 組成物例5 | P1<br>25        | PVE1<br>2.4  | NCO1<br>0.8  | PAG1<br>0.32 | PGME<br>7.5   | R30<br>0.0058 | 23°C<br>30分   |

[0137] <組成物例6>

アルカリ可溶性樹脂溶液として、合成例1で得られた特定共重合体溶液(P1)17.2gに、1,2-キノンジアジド化合物としてP200を1.1g、エポキシ系架橋性化合物としてGT4を1.1g、界面活性剤としてR30を0.0039g、密着助剤としてMPTSを0.25g、溶剤としてPGMEA5.2gを混合し、室温で8時間攪拌してポジ型感光性樹脂組成物の溶液を調整した。

[0138] <組成物例7>

アルカリ可溶性樹脂溶液として、合成例2で得られた特定共重合体溶液(P2) 17.2 gに、1, 2-キノンジアジド化合物としてP200を1.7g、エポキシ系架橋性化合物としてGT4を1.1g、界面活性剤としてR30を0.0039g、密着助剤としてMPTSを0.25g、溶剤としてPGMEA6.5gを混合し、室温で8時間攪拌してポジ型感光性樹脂組成物の溶液を調整した。

[0139] <実施例1乃至4及び比較例1乃至3>

表2に示す実施例1乃至実施例4の2層膜と、比較例1乃至比較例3の各単層膜について、それぞれ高温焼成後の光透過率(透明性)、感度、未露光部の膜減り、ハーフ露光マージンを測定した。

尚、ポジ型感光性樹脂組成物から硬化膜を得る際、比較例2及び3については、現像後、ポストバーク前の段階でフォトブリーチングが行われる。一方、実施例1乃至4及び比較例1については、該フォトブリーチングをせずに、露光後、現像前の段階で露光後加熱(PEB)が行われることから、この点で、両者の評価手順は、以下のとおり異なるものとなっている。

[0140] [高温焼成後の光透過率(透明性)の評価]

<実施例1乃至4>

下層用ポジ型感光性樹脂組成物の溶液を石英基板上にスピコーターを用いて塗布した後、温度110°Cで120秒間ホットプレート上においてプリバークを行い、膜厚2.0  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。続けてその塗膜の上に上層用ポジ型感光性樹脂組成物の溶液をスピコーターを用いて塗布した後、温度110°Cで120秒間ホットプレート上においてプリバークを行い、膜厚1.0  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜を0.4%の水酸化テトラメチルアンモニウム(以下、TMAHと称す)水溶液に60秒間浸漬した後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。ついで230°Cで30分加熱することによりポストバークを行い、膜厚2.4  $\mu\text{m}$ の硬化膜を形成した。この硬化膜を紫外線可視分光光度計((株)島津製作所製SHIMADZU UV-2550型番)を用いて400nmの波長で初期透過率を測定した。さらにこの塗膜を250°Cで30分間加熱後、同様に400nmの波長で加熱後透過率を測定した。この評価における膜厚は、FILMETRICS製 F20を用いて測定した。

## [0141] &lt;比較例1&gt;

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液を石英基板上にスピコーターを用いて塗布した後、温度120°Cで120秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚3.0  $\mu$ mの塗膜を形成した。この塗膜を0.4%のTMAH水溶液に60秒間浸漬した後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。ついで230°Cで30分加熱することによりポストベークを行い、膜厚2.4  $\mu$ mの硬化膜を形成した。この硬化膜を紫外線可視分光光度計((株)島津製作所製SHIMADZU UV-2550型番)を用いて400nmの波長で初期透過率を測定した。さらにこの塗膜を250°Cで30分間加熱後、同様に400nmの波長で加熱後透過率を測定した。この評価における膜厚は、FILMETRICS製F20を用いて測定した。

## [0142] &lt;比較例2及び3&gt;

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液を石英基板上にスピコーターを用いて塗布した後、温度110°Cで120秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚3.0  $\mu$ mの塗膜を形成した。この塗膜を0.4%のTMAH水溶液に60秒間浸漬した後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。この塗膜にキヤノン(株)製紫外線照射装置PLA-600FAにより365nmにおける光強度が5.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を露光量800mJ/cm<sup>2</sup>で照射し(フォトブリーチング)、ついで230°Cで30分加熱することによりポストベークを行い、膜厚2.4  $\mu$ mの硬化膜を形成した。この硬化膜を紫外線可視分光光度計((株)島津製作所製SHIMADZU UV-2550型番)を用いて400nmの波長で初期透過率を測定した。さらにこの塗膜を250°Cで30分間加熱後、同様に400nmの波長で加熱後透過率を測定した。この評価における膜厚は、FILMETRICS製F20を用いて測定した。

## [0143] [感度および膜減りの評価]

## &lt;実施例1乃至4&gt;

下層用ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピコーターを用いて塗布した後、温度110°Cで120秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚2.0  $\mu$ mの塗膜(低感度層)を形成した。続けて前記の塗膜上に、上層用ポジ型感光性樹脂組成物をスピコーターを用いて塗布した後、温度110°Cで120秒間ホットプレ

ート上においてプリベークを行い膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の塗膜(高感度層)を形成した。膜厚はFILMETRICS製 F20を用いて測定した。この塗膜にキヤノン(株)製紫外線照射装置PLA-600FAにより $365\text{nm}$ における光強度が $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を種々の露光量で照射し、次いで温度 $110^\circ\text{C}$ で120秒間ホットプレート上において露光後加熱を行った。その後 $0.4\%$ のTMAH水溶液に60秒間浸漬することで現像を行った後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。露光部において溶け残りのなくなる最低の露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を感度とした。また、未露光部の膜厚の減少量を膜減りとした。

[0144] <比較例1>

ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンドクターを用いて塗布した後、温度 $110^\circ\text{C}$ で120秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚 $3.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。膜厚はFILMETRICS製 F20を用いて測定した。この塗膜にキヤノン(株)製紫外線照射装置PLA-600FAにより $365\text{nm}$ における光強度が $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を種々の露光量で照射し、次いで温度 $110^\circ\text{C}$ で120秒間ホットプレート上において露光後加熱を行った。その後 $0.4\%$ のTMAH水溶液に60秒間浸漬することで現像を行った後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。露光部において溶け残りのなくなる最低の露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を感度とした。また、未露光部の膜厚の減少量を膜減りとした。

[0145] <比較例2及び3>

ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンドクターを用いて塗布した後、温度 $110^\circ\text{C}$ で120秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚 $3.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。膜厚はFILMETRICS製 F20を用いて測定した。この塗膜にキヤノン(株)製紫外線照射装置PLA-600FAにより $365\text{nm}$ における光強度が $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を種々の露光量で照射した。その後 $0.4\%$ のTMAH水溶液に60秒間浸漬することで現像を行った後、超純水で20秒間流水洗浄を行った。露光部において溶け残りのなくなる最低の露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を感度とした。また、未露光部の膜厚の減少量を膜減りとした。

[0146] [ハーフ露光マージンの評価]

上記[感度および膜減りの評価]と同様の操作で、低感度層の上に高感度層を形成し、紫外線を照射、露光後加熱、現像、洗浄を行った。その際、露光部における残膜量が $2\mu\text{m} \pm 5\%$ となる露光量範囲をハーフ露光マージンとした。

[0147] [評価の結果]

以上の評価を行った結果を、次の表2に示す。

[0148] [表2]

|      |    |       | 透過率(%)<br>( $\lambda = 400\text{nm}$ ) |      | 感度<br>(mJ) | 膜減り<br>( $\mu\text{m}$ ) | ハーフ露光マージン                  |                            |                    |
|------|----|-------|--|------|------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
|      |    |       | 初期                                     | 加熱後* |            |                          | 露光量(mJ)                    |                            | 露光<br>マージン<br>(mJ) |
|      |    |       |  |      |            |                          | 膜厚<br>$2\mu\text{m} + 5\%$ | 膜厚<br>$2\mu\text{m} - 5\%$ |                    |
| 実施例1 | 上層 | 組成物例1 | 90                                     | 90   | 54         | 0                        | 10                         | 34                         | 24                 |
|      | 下層 | 組成物例3 |  |      |            |                          |                            |                            |                    |
| 実施例2 | 上層 | 組成物例1 | 90                                     | 90   | 54         | 0                        | 10                         | 32                         | 22                 |
|      | 下層 | 組成物例4 |  |      |            |                          |                            |                            |                    |
| 実施例3 | 上層 | 組成物例2 | 90                                     | 90   | 48         | 0                        | 15                         | 36                         | 21                 |
|      | 下層 | 組成物例3 |  |      |            |                          |                            |                            |                    |
| 実施例4 | 上層 | 組成物例2 | 90                                     | 90   | 48         | 0                        | 15                         | 33                         | 18                 |
|      | 下層 | 組成物例4 |  |      |            |                          |                            |                            |                    |
| 比較例1 | 単層 | 組成物例5 | 92                                     | 92   | 30         | 0                        | 24                         | 25                         | 1                  |
| 比較例2 | 単層 | 組成物例6 | 90                                     | 75   | 150        | 0.3                      | 45                         | 55                         | 10                 |
| 比較例3 | 単層 | 組成物例7 | 85                                     | 75   | 100        | 0.2                      | 31                         | 38                         | 7                  |

※透過率の加熱後とは、250℃、30分加熱した後の値。

[0149] 実施例1乃至4では上層に高感度層、下層に低感度層を用いることで高い透過率を維持し、高感度で膜減りなく現像することができ、さらにハーフ露光時には広い露光マージンを得ることができた。

一方、比較例1では高感度で膜減りなく現像することが可能であるが、ハーフ露光マージンが著しく低かった。

また、比較例2および3はいずれも実施例1乃至実施例4と比べて低感度で未露光部の膜減りがあり、また両者の結果から、これら単層の系では、感度を高くするほどハーフ露光マージン、透過率の低下が見られた。

産業上の利用可能性



[0150] 本発明の透明性硬化膜の製造方法によって得られる透明性硬化膜は、半透過型液晶表示素子において、TFT平坦化膜の製造に適用可能な、特に、ハーフ露光によりコンタクトホールと反射用凹凸を同時に形成するための透明性硬化膜を形成する材料として好適である。

## 請求の範囲

- [1] 基材上に露光感度の異なる2層のポジ型感光性樹脂層を、低感度のポジ型感光性樹脂層が前記基材及び高感度のポジ型感光性樹脂層間に位置するように積層する工程、この積層された2層のポジ型感光性樹脂層を露光する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を露光後加熱する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層を現像する工程、該2層のポジ型感光性樹脂層をポストバークする工程を含む透明性硬化膜の製造方法であって、
- 該低感度のポジ型感光性樹脂層が下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂層であることを特徴とする、透明性硬化膜の製造方法。
- (A)成分:アルカリ可溶性樹脂
- (B)成分:1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物
- (C)成分:ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物
- (D)成分:光酸発生剤
- [2] 前記露光がハーフ露光である請求項1に記載の透明性硬化膜の製造方法。
- [3] 前記露光後加熱を温度80°C乃至140°Cで行い、且つ前記ポストバークを温度150°C乃至270°Cで行う請求項1又は請求項2に記載の透明性硬化膜の製造方法。
- [4] 前記高感度のポジ型感光性樹脂層が、それぞれ下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有するポジ型感光性樹脂層である、請求項1乃至請求項3のうちのいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。
- (A)成分:アルカリ可溶性樹脂
- (B)成分:1分子中二個以上のビニルエーテル基を有する化合物
- (C)成分:ポストバークにより(A)成分と架橋反応する化合物
- (D)成分:光酸発生剤
- [5] 前記低感度のポジ型感光性樹脂層において、(A)成分100質量部に基づいて、1乃至80質量部の前記(B)成分、3乃至70質量部の前記(C)成分、及び0.5乃至50質量部の前記(D)成分を含有する、請求項1乃至請求項4のうちいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。

- [6] 基材がTFT素子を形成した基材である、請求項1乃至請求項5のうちのいずれか一項に記載の透明性硬化膜の製造方法。
- [7] 請求項1乃至請求項5のうちのいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜からなるTFTアレイ平坦化膜。
- [8] 請求項1乃至請求項5のうちのいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜を有する表示素子。
- [9] 請求項1乃至請求項5のうちのいずれか一項に記載の製造方法によって得られる透明性硬化膜を有する液晶表示素子。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2007/068083

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03F7/26(2006.01) i, G03F7/004(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i, H01L21/027 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03F7/26, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2006-30971 A (Kabushiki Kaisha Techno Network Shikoku),<br>02 February, 2006 (02.02.06),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none) | 1-9                   |
| A         | JP 2004-144905 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>20 May, 2004 (20.05.04),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)                  | 1-9                   |
| A         | JP 2004-20667 A (KYOCERA Chemical Corp.),<br>22 January, 2004 (22.01.04),<br>Full text<br>(Family: none)                                 | 1-9                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|  |   |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>09 October, 2007 (09.10.07) | Date of mailing of the international search report<br>16 October, 2007 (16.10.07) |
|--|---|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/068083

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2005-316117 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>10 November, 2005 (10.11.05),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-9                   |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/26(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/26, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | J P 2 0 0 6 - 3 0 9 7 1 A (株式会社テクノネットワーク四国) 2 0 0 6 . 0 2 . 0 2、全文全図 (ファミリーなし) | 1 - 9            |
| A               | J P 2 0 0 4 - 1 4 4 9 0 5 A (東京応化工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 5 . 2 0、全文全図 (ファミリーなし)    | 1 - 9            |
| A               | J P 2 0 0 4 - 2 0 6 6 7 A (京セラケミカル株式会社) 2 0 0 4 . 0 1 . 2 2、全文 (ファミリーなし)       | 1 - 9            |

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

|   |  |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献   |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                                | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                         | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |  |

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>09.10.2007 | 国際調査報告の発送日<br>16.10.2007 |
|--------------------------|--------------------------|

|   |   |    |      |
|---|---|----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>前田 佳与子<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3231 | 2H | 9019 |
|---|---|----|------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                          | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 2005-316117 A (関西ペイント株式会社)<br>2005. 11. 10、全文 (ファミリーなし) | 1-9              |