

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4068260号  
(P4068260)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int. Cl. F 1  
**G 0 3 F 7/023 (2006.01)** G O 3 F 7/023 5 1 1  
**H O 1 L 21/027 (2006.01)** H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-96352	(73) 特許権者	504435829
(22) 出願日	平成11年4月2日(1999.4.2)		A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2000-292919(P2000-292919A)		東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート
(43) 公開日	平成12年10月20日(2000.10.20)	(74) 代理人	100108350
審査請求日	平成18年3月16日(2006.3.16)		弁理士 鐘尾 宏紀
		(74) 代理人	100091948
			弁理士 野口 武男
		(72) 発明者	荒野 明男
			静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内
		(72) 発明者	山元 研二
			静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

上記薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂が、分別処理される前のノボラック樹脂の280nmの検出器を用いたゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにより得られたパターンの高分子領域をA<sub>1</sub>、中分子領域をB<sub>1</sub>、モノマー・ダイマー領域をC<sub>1</sub>とし、分別処理されたノボラック樹脂のものをそれぞれA<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>としたとき、面積比が $B_2 / B_1 = 0.95$ 、 $C_2 / (A_2 + B_2 + C_2) = 0.060$ であることを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

上記薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂は、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~25,000であることを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

上記薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が、100 / sec以上であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、半導体製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等に好適な、アルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

## 【背景技術】

LSIなどの半導体製造や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ法が用いられている。また、フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型感放射線性樹脂組成物が用いられている。これら感放射線性樹脂組成物の内、ポジ型感放射線性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が最も広く用いられている。この組成物は、例えばノボラック樹脂およびキノンジアジド化合物を用いた系として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3,666,473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4,115,128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報、特開昭62-51459号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、優れた特性を有する感放射線性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。

【0003】

しかしながら従来の感放射線性樹脂組成物は、感度、解像力、焦点深度、パターンプロファイル、残膜率、耐熱性などの諸特性のバランスが十分でないなどの問題点を有するものが多く、より一層の改善が望まれてきた。特にフラットパネルディスプレイの製造工程では、これらの諸特性に加えてアルカリ可溶性樹脂成分中のモノマー、ダイマー成分の低減が大きな課題となっている。すなわち、感放射線性樹脂組成物を基板に塗布した後ににおいてプリベークを行うと、プリベーク中にアルカリ可溶性樹脂中のモノマー、ダイマー成分が溶剤と共に蒸発し、これによりプリベーク炉の内部が汚染され、その結果、デバイス製作過程で不純物の混入を引き起こすという問題を有している。例えば、特開昭57-86831号公報、特開昭60-230136号公報、特開平3-230164号公報では、溶剤分別により低分子量樹脂成分を分別しているが、この方法ではモノマー、ダイマー成分のみならず、樹脂中の中分子量成分も同時に分別されるため、感度の低下を招く原因となっている。これを防ぐ方法として、あらかじめ重量平均分子量を小さくしたアルカリ可溶性樹脂を溶剤分別する方法も考えられるが、このようなアルカリ可溶性樹脂では、十分な感度は得られるものの、残膜率や耐熱性が悪く、上記の諸特性をバランスよく備えた感放射線性樹脂組成物を得ることは非常に難しいものであった。また、溶剤分別により分別したアルカリ可溶性樹脂の低分子量成分の大部分は、感放射線性樹脂組成物の原料として用いられずに廃棄処理されるのが現状であり、このような製造工程は、感放射線性樹脂組成物の製造コストを押し上げるだけでなく、周辺環境へ多大なる負荷を与えている。

【0004】

一方、化合物の分別法として、薄膜蒸留法は既に公知である。この薄膜蒸留法は、機械的遠心力、慣性力、分散装置などによって伝熱皿などに蒸留対象物の薄膜を形成させて蒸留を行い、モノマーなどの蒸発を促進させて分別する方法である。従来、薄膜蒸留法については、エポキシ樹脂の原料であるポリヒドロキシ化合物の製造法（特開平10-8753

10

20

30

40

50

8号公報)やキシレノールの精製法(チェコスロヴァキア発明者証239793号)、静電荷像現像用トナーに用いられるワックスの低融点物を除去する方法(特開平7-36218号公報)において採用されたことが報告されているが、感放射線性樹脂組成物のバインダー樹脂にこの技術を適用することについて具体的に適用された例は知られていない。因みに前記特開平3-230164号公報には薄膜蒸留法によりノボラック樹脂の低分子量成分除去ができる旨の記載も見られるが、溶剤分別処理法と等価なものとして単に例示されているだけであって処理条件等具体的記載はなく、可能性を示すに止まり、薄膜蒸留法が溶剤分別法以上のものであることを示すものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記欠点を有さない、感度、解像力、パターン形状、耐熱性等、フォトレジストに要求される各種特性がいずれも優れ、しかもこれら諸特性をバランスよく備えた感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂を用い、該ノボラック樹脂を薄膜蒸留法により処理して、樹脂中のモノマー、ダイマー量が所定の範囲に収まるようモノマーおよびダイマーを部分的に且つ選択的に除去することにより上記目的を達成することができることを見出して本発明を成したものである。

【0007】

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物に関するものである。

【0008】

本発明において用いられるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られるノボラック型のフェノール樹脂であり、この樹脂は、薄膜蒸留法によりモノマーおよびダイマーの含有率が所定の範囲に収まるように除去される。本発明においては、薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂は、280nmの検出器を用いたゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により得られたパターンの高分子領域、中分子領域、モノマー・ダイマー領域の各々を $A_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$ とし、処理前の原料ノボラック樹脂のそれらを各々を $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ としたとき、面積比が $C_2 / (A_2 + B_2 + C_2) > 0.060$ 、即ちモノマー・ダイマー含有率が6%以下でしかもトリマー以上の中分子領域の処理前後の面積比、 $B_2 / B_1$ が0.95以上と中分子領域がほとんど除去されていないものが好ましい。

【0009】

これら領域の境界値をポリスチレン換算重量平均分子量で示すと、中分子領域Bと高分子領域Aとの境界値は、所定のGPC測定条件下で $12,000 \pm 10\%$ 程度、トリマーを含む中分子領域Bとモノマー・ダイマー領域Cとの境界値は、同様に $160 \pm 10\%$ 程度であり、これをノボラック樹脂の280nmの検出器を用いたGPCにより得られるパターンの一例である図1により示すと、図1のA、B、Cで示される範囲が各々ノボラック樹脂の高分子領域、中分子領域、モノマー・ダイマー領域にあたる。

【0010】

また処理後のノボラック樹脂の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2,000 \sim 25,000$ であることが好ましい。薄膜蒸留処理後のノボラック樹脂の重量平均分子量が $2,000$ より小さいとパターンの残膜性や塗布性が低下し、 $25,000$ を超えると感度が低下する。

更に、上記薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂の2.38重量%水酸化テトラメ

10

20

30

40

50

チルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は100 / sec以上であることが好ましい。薄膜蒸留法により処理されたノボラック樹脂の溶解速度が100 / secを下回ると感度の低下が大きく、パターン形成能が低下したり、アルカリ現像時間が長くなって実用に供されず、それを防ぐために低分子の化合物を添加すると耐熱性が悪化する傾向を示す。

#### 【0011】

なお、本発明においては、モノマーおよびダイマーを薄膜蒸留法により中分子量域が除去されないよう分離するため、特開平3-230164号公報等に見られる溶剤分別処理のように感度の低下を招くことがない。また特開平3-230164号公報では、低分子の化合物を溶解促進剤として加えることによりこの感度の低下は防ぐことができるが、添加量が多過ぎると耐熱性が悪くなり感度と耐熱性のバランスをとるのが難しい。

10

#### 【0012】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

先ず、本発明の感放射線性樹脂組成物の原料として用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、例えば、フェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド類とを、蓚酸を触媒として用い重縮合する方法など従来より公知の方法のいずれの方法により製造されたものでもよい。

#### 【0013】

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェノール類としてはo-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール等のクレゾール類、3,5-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3-キシレノール、3,4-キシレノール等のキシレノール類、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等のトリメチルフェノール類、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール等のt-ブチルフェノール類、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,5-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール等のメトキシフェノール類、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、3,5-ジエチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、3,4,5-トリエチルフェノール等のエチルフェノール類、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール等のクロロフェノール類、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール等のレゾルシノール類、5-メチルカテコール等のカテコール類、5-メチルピロガロール等のピロガロール類、ビスフェノールA, B, C, D, E, F等のビスフェノール類、2,6-ジメチロール-p-クレゾール等のメチロール化クレゾール類、-ナフトール、-ナフトール等のナフトール類などを挙げることができる。

20

30

#### 【0014】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、サリチルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどを単独でまたは複数種の混合物として用いることができる。

40

#### 【0015】

本発明においては、上記ノボラック樹脂を遠心薄膜蒸留装置等の薄膜蒸留装置により、圧力5~10トル(Torr)、温度260~280 の条件で滞留時間をコントロールし、モノマー、ダイマー成分を主体的に除去する。上記したように、従来より薄膜蒸留法は、未反応モノマー、低分子量物、揮発性成分等を除去する目的で種々のポリマー系に応用されてきたが、本発明に適用した方法もこれら公知の方法と原理的には同じである。

上記蒸留条件の最適化により、処理後のノボラック樹脂のモノマー・ダイマー含有率を6%以下にし、しかもトリマー以上のオリゴマーをなるべく除去しないようにコントロールすること、即ちトリマー以上の中分子領域の処理前後の面積比、 $B_2 / B_1$  が0.95以上とすることが本発明の目的を達成するうえで望ましいが、これはモノマー・ダイマー含

50

有率が6%を超えると所望の残膜率、耐熱性が得られないし、また、 $B_2 / B_1$  が0.95未満では十分な感度が得られないからである。

【0016】

また、キノンジアジド基を含む感光剤としては、従来キノンジアジド-ノボラック系レジストで用いられている公知の感光剤のいずれのものも用いることができる。本発明においては、この感光剤として、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリド等と、これら酸クロリドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましいものである。ここで酸クロリドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む酸クロリドと縮合可能な化合物としては、例えば、10 10  
 ハイドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-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、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、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、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、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、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4,4',2'',3'',4''-ペンタヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等を挙げることができる 20

これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせて用いてもよい。キノンジアジド基を含む感光剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常5~50重量部、好ましくは、10~40重量部である。

【0017】

また、本発明のノボラック樹脂は、感光性ノボラック樹脂でもよい。このような感光性ノボラック樹脂は、上記アルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を反応させ、該ノボラック樹脂の水酸基を置換することによって得ることができる。

【0018】

本発明の感放射線性樹脂組成物を溶解させる溶剤としては、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等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノ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、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、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等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。 30 40

【0019】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じ従来感放射線性樹脂組成物の添加剤として用いられている染料、接着助剤、界面活性剤等を任意に配合することができる。染料としては、例えばメチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤としては、例えばアルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 $t$ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤としては、例えば、ポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類およびその誘導体の非イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロ(商品名、旭硝子社製) 50

等、有機シロキサン界面活性剤、例えばK P 3 4 1 (商品名、信越化学工業社製)等が挙げられる。

#### 【0020】

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、TiN, SiN, SiONなどの無機反射防止膜やAZ BARLi («AZ»および«BARLi»は何れも登録商標)、AZ BARLi II («AZ»および«BARLi»は何れも登録商標)(両者ともクラリアントジャパン社製)などの有機反射防止膜と組み合わせて用いることもできる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、例えば反射防止膜が設けられたシリコンウェハの基板に、スピコートなどにより塗布され、感放射線性樹脂組成物が塗布された基板はベーキングされて基板に感放射線性樹脂膜が形成される。この感放射線性樹脂膜が形成された基板は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線により露光された後、アルカリ性現像液によって現像されて、高解像度で、パターン形状の良好なポジのレジストパターンが形成される。

10

#### 【0021】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 【0022】

合成例1 原料ノボラック樹脂A-1の合成

m-クレゾール58.6g、p-クレゾール42.8g、2,5-キシレノール15.8g、2,4-キシレノール6.1g、37%ホルマリン水溶液85.2gおよび蔞酸0.986gを攪拌機、コンデンサーおよび温度計を付した1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、攪拌しながら95~100で5時間反応させた。この後、180まで昇温しながら1時間かけて水、未反応モノマーを留去し、さらに、195まで昇温しながら10mmHgまで減圧し、水、未反応モノマー、ホルムアルデヒド及び蔞酸をできる限り除去した後、室温付近に戻してノボラック樹脂を回収した。得られたノボラック樹脂A-1を、下記「ノボラック樹脂の分子量測定条件」のもと280nmの検出波長ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)にかけることにより、図2の結果が得られた。この測定結果より、ノボラック樹脂A-1の重量平均分子量(Mw)は、10,900であり、分子領域A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>の面積比は0.267:0.635:0.098であった。

20

30

なお、以下においては、ノボラック樹脂のGPCによる分子量の測定は全て合成例1と同じ方法によった。

#### 【0023】

(ノボラック樹脂の分子量測定条件)

昭和電工社製GPCカラム(KF-804 1本、KF-802 2本、KF-801 1本)を用い、流量1.0ml/分、移動相に液体クロマトグラフィー用THF(テトラヒドロフラン)、カラム温度40にて測定した。

#### 【0024】

合成例2 薄膜蒸留法により低分子量物を除去したノボラック樹脂A-2の製造合成例1で得たノボラック樹脂(A-1)400gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)600gに溶解し、この溶液に純水を入れ15分間攪拌し、室温付近で30分間静置した後、PGMEA樹脂溶液層を取り出し、薄膜蒸留装置(日立製作所社製)に流し込んだ後、PGMEA樹脂溶液を連続して滴下しながら、15mmHgの減圧下、260で薄膜蒸留を行い、ノボラック樹脂A-2を回収した。ノボラック樹脂A-2のGPCによる分子量測定により、図3の結果が得られた。この測定の結果より、ノボラック樹脂A-2の重量平均分子量(Mw)は14,800であり、分子量領域A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>の面積比は、0.304:0.641:0.055であった。

40

#### 【0025】

合成例3 溶剤分別法により低分子量物を除去したノボラック樹脂A-3の製造

上記合成例1で得たノボラック樹脂(A-1)450gをPGMEA1150gに溶解し

50

、3リットルビーカーに注ぎ入れ、攪拌機にて500rpmで攪拌しながらヘプタン1071gを徐々に入れた後、4000rpmまで回転数を上げ30分間攪拌した。このノボラック樹脂溶液を分液ロートに移し室温付近で12時間静置した後、PGMEA樹脂溶液層(下層)を取り出しエバポレーターによりPGMEA樹脂溶液中の残留ヘプタンを除去し、ノボラック樹脂A-3溶液を得た。ノボラック樹脂A-3のGPCによる分子量測定により、図4の結果が得られた。この測定の結果より、ノボラック樹脂A-3の重量平均分子量(Mw)は18,500であり、分子量領域A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>の面積比は、0.372:0.573:0.055であった。

#### 【0026】

これら各樹脂の面積比から、合成例1~3により得られた樹脂A-1、A-2、A-3のB<sub>2</sub>/B<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>/(A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>)は表1に示すとおりである。

また、樹脂A-1、A-2、A-3の溶解速度の測定および算出を次の方法により行った。結果を表1に示す。

#### 【0027】

(ノボラック樹脂の溶解速度の測定および算出)

合成例で得られたノボラック樹脂A-1、A-2、A-3の各20gをそれぞれ80gの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溶解した後、0.5μmのテフロンフィルターでろ過した。得られた樹脂溶液をリソテックジャパン社製スピンコーター(LARC ULTIMA-1000)にて、HMDS処理した4インチシリコンウェハーに塗布し、100、90秒間ホットプレートにてベークした後、約1μmの樹脂膜を得た。膜厚は大日本スクリーン社製膜厚測定装置(ラムダエース)にて正確に測定しておき、得られたシリコンウェハーを23に保持されたクラリアントジャパン社製アルカリ現像液[AZ(登録商標)300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液]に浸漬し、ウェハー上の樹脂膜が完全に溶解する時間を測定する。この値より、ノボラック樹脂の溶解速度を算出した。

#### 【0028】

合成例4 感光剤B-1の合成

フェノール類として2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン 1モルを用い、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドを3倍モル等量アセトンに溶解して、10%濃度の溶液とした。20~23に温度を制御しながら1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドの1.1倍モル当量分のトリエチルアミンを1時間かけて滴下し、さらに30分間攪拌した。析出してきたトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、反応液の10倍量の0.1N塩酸水溶液に投入した。析出してきた固形分を濾過し、超純水で洗浄した後、真空乾燥して、感光剤であるナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物B-1を得た。

#### 【0029】

実施例1、比較例1~2

合成例で得られたノボラック樹脂A-1~A-3、感光剤B-1をそれぞれ下記表1の割合で混合し、界面活性剤メガファックR-08(大日本インキ化学工業社製)を加え、PGMEAに溶解した。次に、この溶液を0.5μmのメンブランテフロンフィルターで濾過し、実施例1、比較例1および比較例2の感放射線性樹脂組成物を得た。

#### 【0030】

これら感放射線性樹脂組成物をリソテックジャパン社製スピンコーター(LARC ULTIMA-1000)にて、HMDS(ヘキサメチルジシラザン)処理した4インチシリコンウェハーに各々塗布し、100、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、1.5μmのレジスト膜が得られるように調製した。膜厚は大日本スクリーン社製膜厚測定装置(ラムダエース)にて測定した。次いで、g線(436nm)の露光波長を有するステッパー(GCA社製、DSW6400 NA=0.42)を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。これをクラリアントジャパン社製アルカリ現像液[AZ(登録商標)300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液]

10

20

30

40

50

で23の条件下で60秒間パドル法により現像してレジストパターンを得た。その後、再度膜厚測定をおこなった。

【0031】

次に得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、感度、耐熱性を観察した。以上の結果を表1に示す。

【0032】

なお、表中の感度、残膜率、耐熱性の評価は、以下のようにして行った。

（1）感度

10μmのライン・アンド・スペース（L/S）が解像する最低露光エネルギー量を $E_{th}$ （Threshold Energy）とし、10μmのL/Sがマスクの設計寸法通りに形成できる露光エネルギー量を $E_o$ （Optimum Energy）とした。

10

（2）残膜率

次式で表される値を残膜率（%）とした。

残膜率 = [（露光前膜厚 - 現像後未露光部膜厚） / 露光前膜厚] × 100

（3）耐熱性

10μmのL/Sのパターンを形成したウエハをホットプレート上で温度を変更しながら120秒間づつ加熱処理を行った。ラインパターンの断面形状をSEMにより観察し、レジストパターンのトップの形状が丸くなるところを耐熱性の温度とした。

【0033】

【表1】

20



表 1

	ノボラック樹脂		溶解速度 (Å/sec)	感光剤		感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		残膜率 (%)	耐熱性 (°C)	GPCチャートの面積比	
	種類	添加量 (重量部)		種類	添加量 (重量部)	Eth	E <sub>0</sub>			B <sub>2</sub> /B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> /(A <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> )
実施例 1	A-2	100	183	B-1	22.5	40.9	51.6	99.1	130	1.01	0.055
比較例 1	A-1	100	415	B-1	22.5	3.1	3.9	58.7	115	-	0.098
比較例 2	A-3	100	95	B-1	22.5	59.2	70.2	98.9	130	0.90	0.055

10

20

30

40

## 【0034】

以上のように、薄膜蒸留法によりノボラック樹脂中のモノマー、ダイマーを所定の範囲内に収まるよう選択的に除去することにより、残膜率の低下を防ぎ、また溶剤分別法により除去する場合に比し、中分子領域の成分を除去しないため、感度の低下を招くこともなく、バランスの良い特性を有する感放射線性樹脂組成物を得ることができた。

## 【0035】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の感放射線性樹脂組成物は、感度、パターン形状、耐熱性等

50

、フォトレジストに要求される各種特性に優れ、かつこれら諸特性をバランスよく備えており、LSIなどの半導体製造や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等のレジスト材料として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

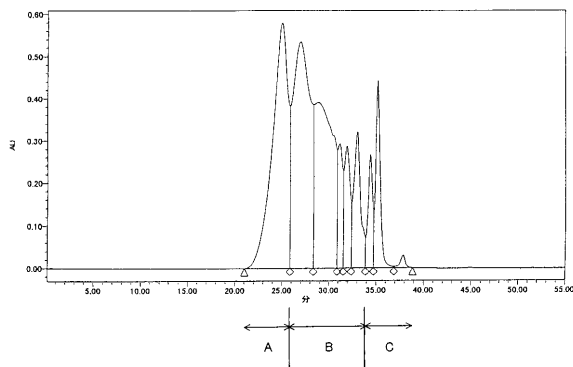
【図1】GPCチャート図によるノボラック樹脂の高分子領域A、中分子領域B、モノマー・ダイマー領域C説明図である。

【図2】原料ノボラック樹脂A-1のGPCチャート図およびピークテーブルである。

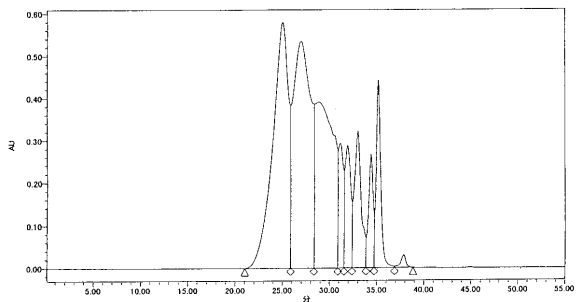
【図3】原料ノボラック樹脂A-1を薄膜蒸留処理して得たノボラック樹脂A-2のGPCチャート図およびピークテーブルである。

【図4】原料ノボラック樹脂A-1を溶液分別法で処理して得たノボラック樹脂A-3のGPCチャート図およびピークテーブルである。

【図1】

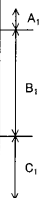


【図2】

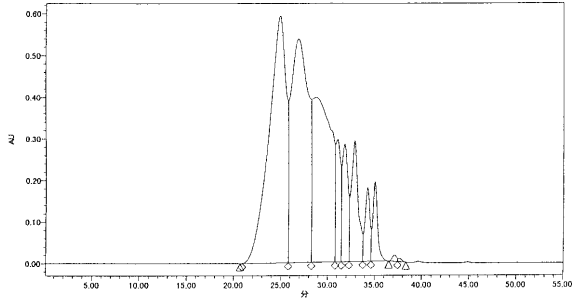


ピークテーブル

保持時間	面積	%面積	高さ	開始時間	終了時間
1	25.026	67233815	26.65	579853	21.033 25.867
2	26.956	67850203	26.90	534477	25.867 28.350
3	28.837	53487766	21.20	390337	28.350 30.883
4	31.123	10498106	4.16	292586	30.883 31.533
5	31.884	12120673	4.81	286890	31.533 32.383
6	32.984	16288815	6.46	320725	32.383 33.850
7	34.358	8989450	3.56	265985	33.850 34.717
8	35.133	14652764	5.81	441041	34.717 36.867
9	37.852	1121678	0.44	29987	36.867 38.867



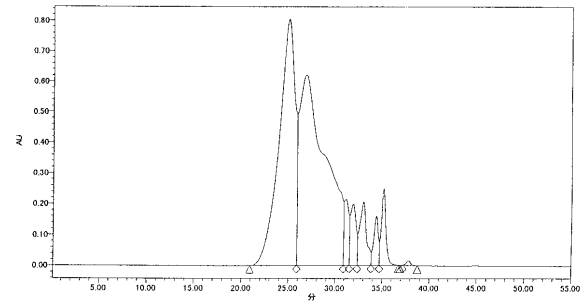
【図3】



ピークテーブル

保持時間	面積	%面積	高さ	開始時間	終了時間
1	20.892	2705	0.00	360	20.692 20.908
2	24.922	75979875	30.42	593490	20.908 25.808
3	28.872	68204855	27.31	537615	25.808 28.275
4	28.746	54384321	21.77	396551	28.275 30.808
5	31.046	10574928	4.23	294354	30.808 31.458
6	31.802	11973323	4.79	282231	31.458 32.308
7	32.886	15002882	6.01	290037	32.308 33.758
8	34.245	6339865	2.54	177161	33.758 36.642
9	35.033	6822175	2.65	190823	36.642 36.508
10	37.133	467363	0.19	15048	36.558 37.458
11	37.458	230074	0.09	7541	37.458 38.358

【図4】



ピークテーブル

保持時間	面積	%面積	高さ	開始時間	終了時間
1	24.976	95226694	37.23	804763	20.918 25.902
2	26.821	120398521	47.07	621385	25.902 30.868
3	31.076	7412291	2.90	213574	30.868 31.502
4	31.844	8314450	3.25	197862	31.502 32.352
5	32.948	10391864	4.06	204556	32.352 33.818
6	34.324	5357992	2.09	159662	33.818 34.685
7	35.094	8216287	3.21	248909	34.685 36.735
8	37.152	6345	0.00	765	36.935 37.168
9	37.803	463856	0.18	14650	37.168 38.735

---

フロントページの続き

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平05-127375(JP,A)  
特開平09-197674(JP,A)  
特開平02-282745(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/023  
H01L 21/027