(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3667956号
(P3667956)
(45)発行日　平成17年7月6日(2005.7.6)　(24)登録日　平成17年4月15日(2005.4.15)

| (51)Int.Cl.[7] | F I |
|---|---|
| G03F 7/039 | G03F 7/039 601 |
| C08G 18/34 | C08G 18/34 Z |
| C08G 63/12 | C08G 63/12 |
| C08L 67/00 | C08L 67/00 |

請求項の数 5　(全 56 頁)

(21)出願番号　特願平9-272534
(22)出願日　平成9年10月6日(1997.10.6)
(65)公開番号　特開平10-171120
(43)公開日　平成10年6月26日(1998.6.26)
審査請求日　平成13年10月9日(2001.10.9)
(31)優先権主張番号　特願平8-269758
(32)優先日　平成8年10月11日(1996.10.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(74)代理人　100084618
弁理士　村松　貞男
(74)代理人　100068814
弁理士　坪井　淳
(74)代理人　100092196
弁理士　橋本　良郎
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明性樹脂、感光性組成物、およびパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

脂環式骨格および共役多縮合芳香族骨格の少なくとも一方を主鎖に有し、かつ主鎖が酸で分解または加水分解し得るオリゴマーと、光酸発生剤とを含有し、前記オリゴマーは、少なくとも１つ以上のメチル基を有する３級アルコールとカルボン酸で形成されるカルボン酸エステル結合を主鎖に含む感光性組成物。

【請求項２】

前記オリゴマーは、酸無水物結合を主鎖に含む請求項１に記載の感光性組成物。

【請求項３】

前記オリゴマーは、酸で分解可能な脱保護基を側鎖に有する請求項１または２に記載の感光性組成物。

【請求項４】

溶解抑止剤を含有する請求項１ないし３のいずれか１項に記載の感光性組成物。

【請求項５】

請求項１ないし４のいずれか１項に記載の感光性組成物を含む樹脂層を基板上に形成する工程と、

前記樹脂層の所定の領域に化学放射線を照射して露光を施す工程と、

前記露光後の樹脂層を加熱処理する工程と、

前記加熱処理後の樹脂層を現像して、樹脂層の露光部または未露光部を選択的に除去する工程と

を具備するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）および光ディスクなどの製造工程における微細加工に用いられる感光性組成物およびこれを用いたパターン形成方法に関する。また本発明は、光学材料およびコーティング材料として使用できる透明性樹脂に関する。

【０００２】

【従来の技術】

以前よりＬＳＩを始めとする電子部品の製造プロセスでは、フォトリソグラフィーを利用した微細加工技術が採用されている。すなわち、まずレジスト液を基板などの上に塗布してレジスト膜を成膜し、次いで得られたレジスト膜に対してパターン光の露光を行なう。その後、アルカリ現像等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして露出した基板などの表面をドライエッチングすることによって、微細な幅の線や開孔部を形設し、最後にレジストをアッシング除去するというものである。

【０００３】

したがって、ここで用いられるレジストには、一般に高いドライエッチング耐性が求められる。こういった観点から、これまでは芳香族化合物を含有するレジストが広く用いられてきており、具体的にはアルカリ可溶性であるノボラック樹脂などをベース樹脂としたものが数多く開発されている。

【０００４】

一方ＬＳＩなどの高密度集積化に伴い、上述したような微細加工技術は近年サブハーフミクロンオーダーにまで及んでいるので、今後こうした微細化はさらに顕著になることが予想されている。このため、フォトリソグラフィーにおける光源の短波長化が進行しており、現在波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザ光や波長２１８ｎｍのＹＡＧレーザの５倍高調波光による微細なレジストパターンの形成が試みられている。

【０００５】

然るに、これまで一般的であったノボラック樹脂をベース樹脂としたレジストでは、上述した通りの短波長光に対してノボラック樹脂のベンゼン核での光吸収が大きい傾向がある。したがってレジストパターンを形成しようとすると、露光時にレジスト膜の基板側にまで光を充分に到達させることが難しく、結果的にパターン形状の良好なパターンを高感度、高精度で形成することは困難であった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、ノボラック樹脂をベース樹脂としたレジストはドライエッチング耐性が高くかつアルカリ現像が可能であるものの、短波長光に対する透明性が不充分であるため、ＡｒＦエキシマレーザ光（１９３ｎｍ）やＹＡＧレーザ（２１８ｎｍ）の５倍高調波光を用いたフォトリソグラフィーにも適したレジストの開発が強く望まれている。このような点を考慮して、最近は芳香族化合物にかわり脂環式化合物を含有するレジストが注目されており、例えば特開平４－３９６６５号には、ドライエッチング耐性、短波長光に対する透明性とも良好なレジストとして、アダマンタン骨格を有する重合体をベース樹脂としたものが提案されている。またここでは、アダマンタン骨格を有する化合物を、カルボン酸基を有するアクリル系化合物と共重合させることで重合体にアルカリ溶解性を付与し、アルカリ現像でレジストパターンを形成した例も示されている。

【０００７】

しかしながら、脂環式化合物を含有するレジストについてこうしてアルカリ現像でレジストパターンを形成する場合、アダマンタン骨格のような脂環式構造とカルボン酸基との間でアルカリ溶解性が大きく相違するため、様々な問題が発生する。例えば、現像時にレジ

スト膜の所定の領域の溶解・除去が不均一なものとなり解像性の低下を招く一方、レジスト膜が残存するはずの領域でも部分的な溶解が生じてクラックや表面あれの原因となる。また、レジスト膜と基板との界面にアルカリ溶液が浸透して、レジストパターンが剥離することもある。さらに、重合体において脂環式構造を有する部分とカルボン酸基部分との相分離が進みやすく、均一なレジスト液が調製され難いうえその塗布性も充分ではない。また、アルカリレジスト特有の高い重合性のため、前述のような重合体は高分子量化が進みやすい。過剰に分子量の大きな重合体の場合には、アルカリ溶解性が著しく阻害されてしまい、その結果、レジスト用アルカリ可溶性樹脂として十分な溶解性を得ることが困難となる。しかしながら、低分子量化によって溶解性を向上せしめた場合には、レジストの透明性のみならず、塗布時、現像後のパターン密着性が低下するという問題が発生する。さらには、得られたパターンのドライエッチング耐性も、様々なドライプロセスに対して芳香族化合物を含有するレジストと比較して十分なものとはいえなかった。

【０００８】

本発明は、このような問題を解決して、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつコントラストが高く露光後のアルカリ溶解性にも優れ、解像性の良好なレジストパターンを形成し得る感光性組成物を提供することを目的する。

【００１０】

さらに本発明は、ドライエッチング耐性に優れ、コントラストが高く解像性の良好なレジストパターンを、アルカリ現像により形成し得るパターン形成方法を提供することを目的とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、脂環式骨格および共役多縮合芳香族骨格の少なくとも一方を主鎖に有し、かつ主鎖が酸で分解または加水分解し得るオリゴマーと、光酸発生剤とを含有し、前記オリゴマーは、少なくとも１つ以上のメチル基を有する３級アルコールとカルボン酸で形成されるカルボン酸エステル結合を主鎖に含む感光性組成物を提供する。

【００１６】

本発明におけるエステルオリゴマーは、モノマーを溶融させ、脱水縮合させることにより合成することができる。

【００１７】

また本発明におけるエステルオリゴマーは、
脂環または共役多縮合芳香族骨格をもつテトラカルボン酸二無水物と、一価の脂肪族アルコールの金属塩または一価の脂環構造または共役多縮合芳香族骨格をもつアルコールの金属塩とを反応させてモノまたはジカルボン酸エステルを得る工程と、
得られたモノカルボン酸モノエステルまたはジカルボン酸ジエステルを、脂環構造または共役多縮合芳香族構造を有するエポキシドと塩基の存在下で反応させる工程と
を具備する方法により合成することができる。

【００１８】

すなわち、本発明の感光性組成物においては、樹脂主鎖も含めた分子骨格の分解が露光前後に生じることを１つの特徴とするものである。こうした主鎖の分解機構と、脂環式骨格および共役多環縮合芳香族骨格の少なくとも一方の骨格とを主鎖に導入することによって、良好なレジスト塗布性や密着性を維持しつつ、レジスト露光部の溶解性を著しく向上させ、ひいては、レジスト膜の露光部と未露光部との溶解コントラストの向上を図ったものである。さらには、レジスト中の主鎖に脂環式骨格および共役多環縮合芳香族骨格の少なくとも一方の骨格を有するため、ドライエッチング耐性も十分なものとなり得る。

【００１９】

以下、本発明を詳細に説明する。

【００２０】

本発明の感光性組成物において、オリゴマーの主鎖に含まれる脂環式骨格としては、一般

式$C_n H_{2n}$（ｎは３以上の整数）で表わされる環状シクロ化合物や環状ビシクロ、トリシクロ化合物、およびそれらの縮合環などが挙げられる。具体的には、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環やこれらに橋かけ炭化水素が導入されたもの；スピロヘプタン、スピロオクタンなどのスピロ環；ノルボニル環、アダマンチル環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環などのテルペン環；ツジャン、サビネン、ツジョン、カラン、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、フェンカン、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド骨格、タンジュウサン、ジギタロイド類、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、およびステロイドサポニン類などが例示される。

【００２１】

また、オリゴマー中の共役多環縮合芳香族骨格としては、具体的には、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ナフタセン環、クリセン環、３，４－ベンゾフェナントレン環、ペリレン環、ペンタセン環、ピセン環、ピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、クロメン環、キノリンジンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、チアントレン環、インドリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環およびフルオレン環などを有する化合物が挙げられ、中でもナフタレン環、アントラセン環およびフェナントレン環などを有する共役多環縮合芳香族骨格が好ましい。

【００２２】

なお本発明においては、このような共役多環縮合芳香族骨格のみを主鎖に有するオリゴマーでも効果が得られるが、脂環式骨格と組み合わせた場合には、透明性の向上の点で、いっそう好ましいものとなる。共役多環縮合芳香族骨格のみを主鎖に有するオリゴマーの場合には、ドライエッチング耐性またはアルカリ溶解性の点で好ましいものとなる。

【００２３】

一方、上述したような脂環状骨格および／または共役多環縮合芳香族骨格（以下、主鎖構成骨格と称する）をつないで鎖状構造を形成し、かつ酸分解性を付与するためには、主鎖構成骨格は、酸により分解可能な結合を介してオリゴマー主鎖に結合されていることが好ましい。この結合としては、例えばアセタール結合、シラノール結合、アミド結合、イミノ結合、ウレタン結合、エステル結合および酸無水物結合などが挙げられる。各結合は、それぞれ以下のようにして形成することができる。

【００２４】

アセタール結合を形成するに当たっては、例えば、主鎖構成骨格に多価のアルデヒドを有する化合物を、ルイス酸触媒を用いて縮合してポリアセタール化合物を生成するか、あるいは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を複数有する主鎖構成骨格を、酸触媒を用いて複数の二重結合を有するジビニルエーテル系化合物と縮合反応せしめる。

【００２５】

シラノール結合を形成するに当たっては、例えば、主鎖構成骨格に複数のヒドロキシル基を有する化合物にハロゲン化シランを加え、塩基性触媒を用いて脱ハロゲン縮合してポリシラノール化合物を生成する。

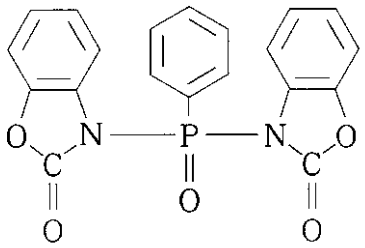
【００２６】

上記イミノ結合またはアミド結合は、例えば、主鎖構成骨格を有する多価カルボン酸あるいは多価アルデヒドを、多価アミノ化合物と脱水縮合することにより、あるいは主鎖構成骨格を有する多価アミンを、多価アルデヒドまたは多価カルボン酸化合物と脱水縮合することにより得られる。

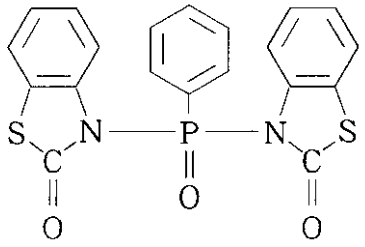
【００２７】

上記ウレタン結合は、主鎖構成骨格を有する多価カルボン酸または多価ヒドロキシ化合物に、多価イソシアネート化合物を反応させて得ることができる。あるいは、上記主鎖構成骨格を有する多価イソシアネートに、多価カルボン酸やポリヒドロキシ化合物を反応させてもよい。

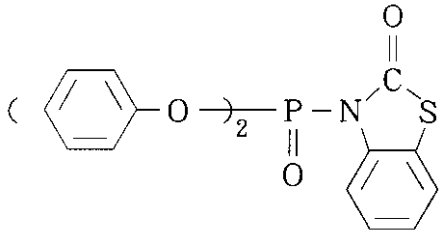
【００２８】
上記エステル結合は、主鎖構成骨格を有する多価カルボン酸に多価アルコール化合物を脱水縮合させることによって、あるいは主鎖構成骨格を有する多価アルコールに多価カルボン酸化合物または多価酸無水物を反応させることによって得られる。また、上記主鎖構成骨格を有し、多価カルボン酸多価アルコール基を有する化合物を１種以上脱水縮合させてもよい。また、脱水縮合の代わりにアルコールと酸クロリドを塩基触媒の作用により縮合させて得ることもできる。
【００２９】
上記酸無水物結合は、上記主鎖構成骨格を有する多価カルボン酸化合物１種以上を脱水縮合させて得ることができる。また、酸クロリドと酸とを塩基触媒の作用により縮合させてもよい。
【００３０】
上述したような結合は、同種類の反応、特に脱水縮合反応などによって結合が生成するような場合、複数種（例えば、エステル結合と酸無水物結合など）がオリゴマー中に同時に混在していてもよい。
【００３１】
なお、脱水結合は、一般に加熱や酸触媒によって形成することが可能である。また、シクロヘキシルカルボジイミド、「有機合成化学　第４８巻第２号ｐ．１４４～１５６（１９９０）」に記載されているポリリン酸エチルエステル、ポリリン酸トリメチルシリルエステル、ポリリン酸、五酸化リンとメタンスルホン酸の混合物、以下に示す化学式（１）～（４）で表わされる化合物を縮合剤として用いて、脱水縮合を得ることもできる。
【００３２】
【化５】



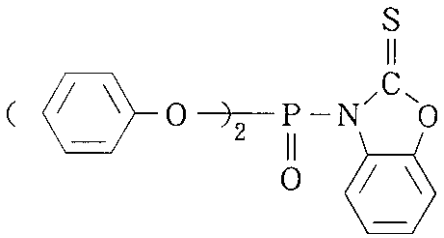
（１）



（２）



（３）



（４）

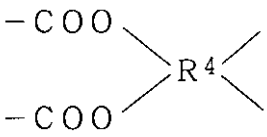
【００３３】
特に、本発明の感光性組成物に配合されるオリゴマーは、カルボキシル基とヒドロキシル基および／またはカルボキシル基どうしの脱水縮合より生成したオリゴマーである場合には、酸分解性に優れるのみならず安定性もよく、高い透明性を有し、しかも容易に合成し得るため望ましいものとなる。
【００３４】
カルボキシル基とヒドロキシル基および／またはカルボキシル基同士の脱水縮合より生成するオリゴマーとしては、例えば、下記一般式（５）、（６）および（７）に示される化合物を脱水縮合せしめて得られた化合物が挙げられる。
【００３５】
【化６】

$$HOOC-R^1-COOH \qquad (5)$$

$$HO-R^2-OH \qquad (6)$$

$$HO-R^3-COOH \qquad (7)$$

【００３６】
ここで、$R^1$，$R^2$ および$R^3$ は、２価の有機基であって（あるいは$R^2$ は２価のＳｉ含有基でもよい）、少なくとも縮合オリゴマーのうち、$R^1$，$R^2$ および$R^3$ の少なくとも１成分は、脂環族または共役多環縮合芳香族である。より詳細には、前記一般式（５）で表わされる化合物および一般式（６）で表わされる化合物の少なくとも１種と、一般式（７）で表わされる化合物とを脱水縮合させて得られた化合物が挙げられる。あるいは、一般式（７）で表わされる化合物を少なくとも１種以上用いて、これを脱水縮合させてもよい。
【００３７】
$R^1$，$R^2$ および$R^3$ は、さらに複数のカルボキシル基やヒドロキシル基を有していても構わず、さらにカルボキシル基の場合、分子内で酸無水物を形成していても構わない。
【００３８】
また、生成するポリマーが複数のカルボン酸と多価アルコールとによって、酸無水物や環状ラクトン化合物が分子間で形成されたものでもよい。より具体的には、結合に下記一般式（８）で表わされるようなラクトン構造が含まれていても構わない。
【００３９】
【化７】



(8)

【００４０】
ここで、$R^4$ は炭素原子である。
【００４１】
前記一般式（５）で表わされる化合物として、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、テトラメチルコハク酸、フマル酸、シトラコン酸、アセチレンジカルボン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アリルマロン酸、テラコン酸、ムコン酸、ブチン二酸、トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸、クロロコハク酸、ブロモコハク酸、２，３－ジブロモコハク酸、クロロマレイン酸、クロロフマル酸、ブロモマレイン酸、ブロモフマル酸、タルトロン酸、リンゴ酸、アセトキシコハク酸、シトラマル酸、酒石酸、ブドウ酸、テトラヒドロキシコハク酸、クエン酸、デソキサル酸、ジグリコール酸、オキソマロン酸、オキソコハク酸、アセトキシジカルボン酸、ヒドロケリドン酸、チオリンゴ酸、シスチン、アミノコハク酸、アスパラギン、グルタミン酸、β－ヒドロキシグルタミン酸、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ジチオジグリコール酸、１，１－シクロプロパンジカルボン酸、１，２－シクロプロパンジカルボン酸、１，１－シクロブタンジカルボン酸、トルキシル酸、トルキシン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジ

カルボン酸、１－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、２－シクロヘキセン－１，４－ジカルボン酸、シネオール酸、ショウノウ酸、イソショウノウ酸、カンホロン酸、イソカンホロン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、５－メチルイソフタル酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸、プレーニト酸、メロファン酸、ピロメリト酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリト酸、クロロフタル酸、ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、ニトロフタル酸、ニトロイソフタル酸、ニトロテレフタル酸、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ノルヘミピン酸、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、フェノール－２，４，６－トリカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フェニルコハク酸、ホモフタル酸、ｏ－フェニレン二酢酸、ベンジリデンマロン酸、ｏ－カルボキシケイ皮酸、フタロン酸、ｏ－カルボキシアニリノ酢酸、ｏ－カルボキシオキサニル酸、アゾベンゼンジカルボン酸、アゾキシベンゼンジカルボン酸、２，２’－ヒドラゾベンゼンジカルボン酸、ジフェン酸、２，２’－ベンジジンジカルボン酸、ｏ－クレゾールフタレインコンプレキソン、キシレノールオレンジ、ナフタル酸、アリザリンコンプレキソン、デヒドロ粘液酸、ケリドン酸、メコン酸、ピリジンジカルボン酸、Ｄ－グルカル酸、およびガラクタル酸などが挙げられる。これらの化合物の水素添加物や置換化合物を用いることもできる。

【００４２】

さらに$R^1$が脂環族または共役多環縮合芳香族の化合物としては、例えば、シクロブタンジカルボン酸、ショウノウ酸、ノルボルナンジカルボン酸誘導体、１，１－シクロプロパンジカルボン酸、１，２－シクロプロパンジカルボン酸、１，１－シクロブタンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、２－シクロヘキセン－１，４－ジカルボン酸、ショウノウ酸、イソショウノウ酸、カンホロン酸、イソカンホロン酸、エンドメチレンテトラヒドロフタロイル酸、アダマンタンジカルボン酸誘導体、シクロヘキサンジカルボキシリックアンハイドライド、シクロブタンテトラカルボキシリックジアンハイドライド、水添した無水ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸誘導体およびアントラセンジカルボン酸誘導体などが挙げられる。

【００４３】

前記一般式（６）で表わされる化合物としては、具体的には、グリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、モノクロロヒドリン、ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ピナコール、ブチンジオール、ジヒドロキシアセトンダイマー、グリセリン、ペンタグリセロール、ペンタエリトリトール、およびジオキサンジオールなどが挙げられる。さらに$R^2$が脂環族または共役多環縮合芳香族の化合物としては、例えば、シクロヘキサンジオール、フロログルシトール、イノシトール、ビシクロデカンジオール誘導体、ピナンジオール、メンタンジオール、メンテンジオール、アダマンタンジオール、ベツリン、ジギタロイドラクトン、ジヒドロキシナフタレン誘導体およびジヒドロキシアントラキノン誘導体などが挙げられる。

【００４４】

また、前記一般式（７）で表わされる化合物としては、具体的には、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシメチルプロパン酸、ヒドロキシペンタンカルボン酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、ブドウ酸およびクエン酸などが挙げられる。さらに$R^3$が脂環族または共役多環縮合芳香族の化合物としては、例えば、コール酸やデオキシコール酸のようなヒドロキシコラン酸誘導体、オレアノル酸、ナフトールカルボン酸誘導体、ヒドロキシアントラセンカルボン酸誘導体などが挙げられる。

【００４５】

一般に、酸無水物結合を有するオリゴマーは、アルカリ溶解性に優れるという大きな利点を有しているものの、通常これらの酸無水物化合物は、加水分解されやすく安定性が悪いと考えられている。しかしながら、本発明で用いられるオリゴマーにおける酸無水物結合は、脂環式化合物や共役多環縮合芳香族化合物といったかさ高い主鎖構成骨格にはさまれているので、その安定性は格段に高められたものとなる。しかも、パターン形成のために

必要とされる適度なアルカリ溶解性を有している。他方、エステル結合を有するオリゴマーは溶媒によらず安定であり、さらに酸触媒分解に伴って大きな溶解度変化を呈するため、得られるパターンの解像性を高めるという利点を有している。

【００４６】

上述したような酸無水物結合およびエステル結合の２つの結合は、混合して用いることによって、レジストとしてさらに好ましい溶解性と解像性とを兼ね備えることができる。この場合，酸無水物結合とエステル結合との比率は、１：２０～５：１の範囲内であることが好ましく、さらには酸無水物結合が全結合中の１０％以上５０％未満であることが好ましい。これらの範囲を逸脱すると、感度低下またはアルカリ溶解性減少のおそれがある。

【００４７】

本発明の感光性組成物は、その樹脂側鎖にカルボキシル基が多く含まれる場合がある。この場合、その一部または全部を後述する酸で分解する保護基で置換しても構わない。

【００４８】

なお、シラノール結合や環状ラクトン結合を有するオリゴマーは、アルカリ溶解性に優れており、そのような結合は酸無水物結合よりもさらに安定であるため、かかる結合のみを有するオリゴマーを用いても効果を得ることができる。しかしながら、エステル結合と混合して用いることによって、レジストとしてさらに好ましい溶解性と解像性とが得られる。この場合、上述した結合は全結合中、２０％以上１００％未満であることが好ましい。

【００４９】

上述した一般式（６）で表わされる化合物および一般式（７）で表わされる化合物において、少なくとも１つ以上のヒドロキシル基の結合している炭素原子が、少なくともメチル基を含有する３級炭素であることが好ましい。これは、酸触媒による分解の際、水分子の供給を必要としないためである。

【００５０】

上述したような脂環式骨格のオリゴマー中に占める割合は、少なくとも２０～９０ｗｔ％であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、ドライエッチング耐性またはアルカリ溶解性が低下するおそれがある。また、共役多環芳香族骨格の全オリゴマー部分に占める割合は、０～５０ｗｔ％であることが好ましく、５０ｗｔ％を越えると短波長光に対するレジストの透明性が劣化するおそれがある。なお、本発明においては波長１９３ｎｍの光に対するオリゴマーの吸光度が、１μｍ当たり５以下であることが望まれるので、この範囲を確保するように含有量を決定することが好ましい。

【００５１】

また、本発明において上述したようなオリゴマーの平均分子量は、１００～１０，０００の範囲内に設定されることが好ましい。なぜならば、オリゴマーの平均分子量が１００未満であると、機械的強度、耐熱性および塗布性の十分なレジスト膜を成膜するうえで不利となり、一方、オリゴマーの平均分子量が１０，０００を越えると、アルカリ溶解性が劣化して、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。

【００５２】

これらの化合物は、通常、種々の分子量成分を含む混合物であるが、本発明においては、２量体程度の比較的低い分子量においても効力を発揮し、例えば１００～１，０００の平均分子量に多く局在した場合も溶解性が向上する。さらにこの場合、オリゴマー中に単量体が１０％未満残存しても、溶解特性やドライエッチング耐性を劣化させることは少ない。

【００５３】

本発明において、上述したようなオリゴマーの含有量は、化合物中、２０ｗｔ％以上１００ｗｔ％以下とすることが好ましい。２０ｗｔ％未満であるとアルカリ溶解性が低下するおそれがある。

【００５４】

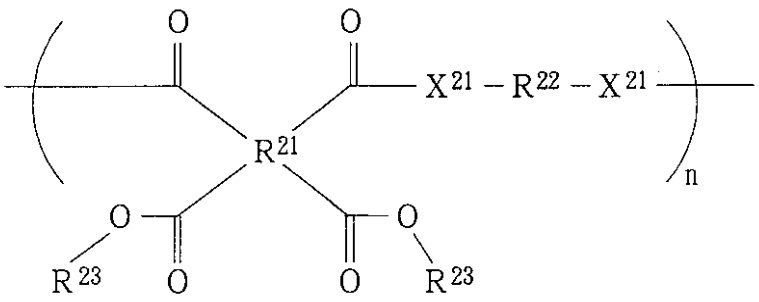
上述したようなオリゴマーの側鎖に保護基を導入した場合には、レジストコントラストをさらに高めることができる。具体的には、オリゴマー中に残存しているカルボキシル基を

、酸で分解可能な基により保護することによって、達成することができる。
【００５５】
ここで用い得る酸で分解可能な基としては、カルボン酸とのエステル化合物である。具体的には、酸分解性基としては、イソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフラニルエステル、メトキシエトキシメチルエステル、２－トリメチルシリルエトキシメチルエステル、３－オキソシクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ－ｔ－ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、２－アルキル－１，３－オキサゾリン、４－アルキル－５－オキソ－１，３－オキサゾリン、５－アルキル－４－オキソ－１，３－ジオキソランなどのエステル類；ｔ－ブトキシカルボニルエーテル、ｔ－ブトキシメチルエーテル、４－ペンテニロキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、３－ブロモテトラヒドロピラニルエーテル、１－メトキシシクロヘキシルエーテル、４－メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、４－メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、１，４－ジオキサン－２－イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、２，３，３ａ，４，５，６，７，７ａ－オクタヒドロ－７，８，８－トリメチル－４，７－メタノベンゾフラン－２－イルエーテル、ｔ－ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、ｔ－ブチルジメチルシリルエーテルなどのエーテル類；メチレンアセタール、エチリデンアセタール、２，２，２－トリクロロエチリデンアセタール、２，２，２－トリブロモエチリデンアセタール、２，２，２－トリヨードエチリデンアセタールなどのアセタール類；１－ｔ－ブチルエチリデンケタール、イソプロピリデンケタール（アセトニド）、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、シクロヘプチリデンケタールなどのケタール類；メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンオルソエステル、１－メトキシエチリデンオルソエステル、１－エトキシエチリデンオルソエステル、１，２－ジメトキシエチリデンオルソエステル、１－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチリデンオルソエステル、２－オキサシクロペンチリデンオルソエステルなどのサイクリックオルソエステル類；トリメチルシリルケテンアセタール、トリエチルシリルケテンアセタール、トリイソプロピルシリルケテンアセタール、ｔ－ブチルジメチルシリルケテンアセタールなどのシリルケテンアセタール類；ジ－ｔ－ブチルシリルエーテル、１，３－１’，１’，３’，３’－テトライソプロピルジシロキサニリデンエーテル、テトラ－ｔ－ブトキシジシロキサン－１，３－ジイリデンエーテルなどのシリルエーテル類；ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス－２，２，２－トリクロロエチルアセタール、ビス－２，２，２－トリブロモエチルアセタール、ビス－２，２，２－トリヨードエチルアセタール、ビス－２，２，２－トリクロロエチルケタール、ビス－２，２，２－トリブロモエチルケタール、ビス－２，２，２－トリヨードエチルケタール、ジアセチルアセタール、ジアセチルケタールなどの非環状アセタール類またはケタール類；１，３－ジオキサン、５－メチレン－１，３－ジオキサン、５，５－ジブロモ－１，３－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、４－ブロモメチル－１，３－ジオキソラン、４－３’－ブテニル－１，３－ジオキソラン、４，５－ジメトキシメチル－１，３－ジオキソランなどのサイクリックアセタール類またはケタール類；Ｏ－トリメチルシリルシアノヒドリン、Ｏ－１－エトキシエチルシアノヒドリン、Ｏ－テトラヒドロピラニルシアノヒドリンなどのシアノヒドリン類などを挙げることができる。
【００５６】
なお、本発明で上述したような酸分解性基を有する樹脂を用いる場合、こうした樹脂の配合量は、感光性組成物の固形分中１０～９９．５ｗｔ％程度に設定されることが好ましい。すなわち配合量が１０ｗｔ％未満だと、感光性組成物の塗膜性が低下する傾向があり、逆に９９．５ｗｔ％を越えると、充分な感度を得ることが困難となるおそれがある。
【００５７】
以上説明したようなオリゴマーのうち、下記一般式（９）で表わされる化合物は、主鎖分

解性は若干乏しいものの、合成が容易で生産性に優れるために好ましい。

【００５８】

【化８】



（９）

【００５９】

上記一般式（９）中、$X^{21}$は酸素原子、$R^{21}$は脂環または共役多縮合芳香族骨格を有する４価の有機基、$R^{22}$は、脂環または共役多縮合芳香族骨格を有する２価の有機基、$R^{23}$は、水素原子または１価の有機基であり、ｎは整数である。

【００６０】

前記一般式（９）で表わされる繰り返し単位を有するオリゴマーにおいて、$R^{21}$および$R^{22}$として導入される脂環式構造あるいは共役多環縮合芳香族骨格としては、すでに説明したようなものを用いることができる。$R^{23}$として導入される１価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、アダマンチル基、フリル基、およびピラニル基などが挙げられる。

【００６１】

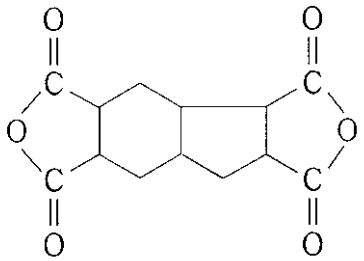
かかる樹脂は、例えば、次のようにして合成することができる。すなわち、まず、脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物と脂環構造を有するジヒドロキシ化合物とを、所定の極性溶媒中で混合攪拌してポリエステルを得る。

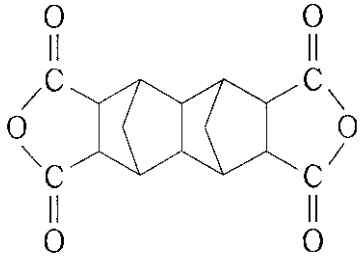
【００６２】

脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、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、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、さらに下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

【００６３】

【化９】





【００６４】
また、ここで用い得る極性溶媒としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルホキシド等の非プロトン性の極性溶媒が挙げられる。
【００６５】
次いで、得られた溶液中に、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン、あるいは、ジヒドロフランと触媒量の塩酸等を加えて攪拌して反応させる。反応終了後、溶液を、メタノール、エタノール、水、ヘキサン等の溶媒に滴下して、ポリマーを析出させる。その後、ポリマーを濾取し、乾燥させることによって、目的のポリマーが得られる。
【００６６】
また、前記一般式（９）で表わされる化合物は、次のような方法で合成してもよい。すなわち、まず、脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物と一価の金属アルコキシドとをＴＨＦやアセトン等の有機溶媒中で反応させることにより、ジカルボン酸ジエステルを得る。反応液からジカルボン酸ジエステルを単離して、これに脂環構造を有するジヒドロキシ化合物と、トリエチルアミンやピリジン等の塩基性触媒とを加えて反応させることにより重合する。次いで、濾過により不溶成分を取り除き、濾液をメタノール、エタノール、水、ヘキサン等の溶媒に滴下してポリマーを析出させる。最後に、濾取し、乾燥させて目的のポリマーが得られる。
【００６７】
なお、ここで金属アルコキシドとしては、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、１－アダマンタノールのカリウム塩、１－アダマンタノールのナトリウム塩等が挙げられる。縮合剤は、上述したような化合物が好適に用いられる。すなわち、シクロヘキシルカルボジイミド、「有機合成化学　第４８巻第２号　ｐ．１４４～１５６（１９９０）」に記載されているポリリン酸エチルエステル、ポリリン酸トリメチルシリルエステル、ポリリン酸、五酸化リンとメタンスルホン酸の混合物、および前記化学式（１）～（４）で表わされる化合物を用いることができる。
【００６８】
さらに、次のような方法で合成することも可能である。すなわち、まず、脂環構造を有するテトラカルボン二無水物と金属アルコキシドとを、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ、Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルミアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒中、室温から１２０℃の温度で、３０分から１００時間反応させる。次いで、この反応溶液を、その２倍から１０倍の体積の水に注ぎ、析出したものを濾取し

、乾燥させることによりジカルボン酸ジエステルを単離する。必要に応じて、ジカルボン酸ジエステルをジエチルエーテル等に溶かして溶液を得、この溶液を該ジカルボン酸ジエステルよりも強い酸の希釈水溶液と振とうする。その後、ジエチルエーテル層を回収し、エーテルを除去してカリウムやナトリウム等の金属不純物を取り除くこともできる。

【００６９】

金属不純物を除去するために用いる酸の希釈溶液としては、塩酸、蓚酸、酢酸の水溶液などが好適であり、０．５から５重量％の割合で調製したものが用いられる。該ジカルボン酸ジエステルをアルコールやＴＨＦなどに溶かし、再結晶させて純度を高めることも可能である。

【００７０】

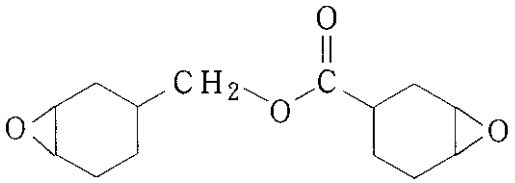
こうして得られたジカルボン酸ジエステルを単離し、脂環構造を有するジエポキシドと塩基性化合物とを加えて、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランなどの溶媒に溶解する。得られた混合溶液を、－２０℃から１５０℃で、３０分間から１００時間攪拌する。

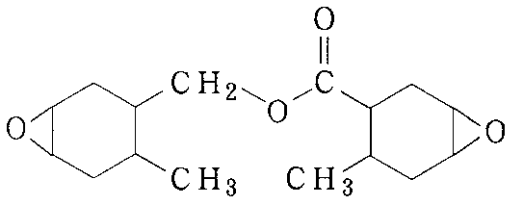
【００７１】

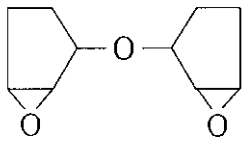
なお、ここで用い得る脂環構造を有するジエポキシ化合物としては、下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

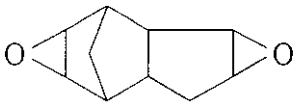
【００７２】

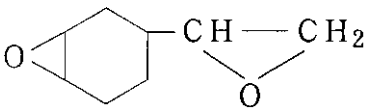
【化１０】

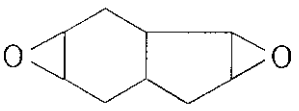












【００７３】
上述したようなジカルボン酸ジエステルと、脂環構造を有するジエポキシ化合物は、化学量論上当量混合されるが、必要に応じてどちらかを過剰に加えて反応させてもよい。また、ポリマーの$T_g$を高めたり、アルカリ現像液に対する溶解速度を調節する目的で、脂環構造を有する酸無水物を少量加えて合成を行なってもよい。ゲル化を抑制するためには、ジカルボン酸ジエステルと脂環構造を有するジエポキシ化合物との反応が終了した後、酸無水物を１００℃以下で反応させることが好ましい。
【００７４】
使用し得る塩基性化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ベンジルメチルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ポリアミド樹脂（アミン価２００から３５０）、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素モノエチルアミン、メンタンジアミン、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルテトラオキサスピロウンデカン付加物、エチルメチルイミダ

ゾール等のアミン類、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物またはその誘導体、ＤＢＵ（１．８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７）またはその塩等、ベンジメチルアミン、α－メチルベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール等の第３級アミンが挙げられ、これらの塩や錯化合物を用いることもできる。

【００７５】

有機ホスフィンとしては、具体的には、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ（ｐ－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、１，２－ビス（ジフェニルホスフィン）エタン、およびビス（ジフェニルホスフィン）メタンなどが挙げられる。

【００７６】

イミダゾール化合物としては、具体例には、２－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、および２－ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。

【００７７】

ＤＢＵのフェノール塩としては、具体的には、ＳＡ－８５３（サンアプロ）等が挙げられる。

【００７８】

重合後、濾過により不溶成分を取り除き、溶液をメタノール、エタノール、水、ヘキサン等の溶媒中に滴下し、析出させる。次いで、濾取し、乾燥させることにより目的のポリマーが得られる。

【００７９】

上述したようなオリゴマーの平均分子量は、感光性組成物として用いる場合、５００から５００，０００の範囲内に設定されることが好ましい。ポリマーの平均分子量が５００未満の場合には、機械的強度の十分なレジスト膜を成膜するうえで不利となる。一方、ポリマーの平均分子量が５００，０００を越えると、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。光学材料として用いる場合には、ポリマーの平均分子量は、１，０００～５００，０００の範囲が好ましい。平均分子量が１，０００未満の場合には、成形品の強度が不十分であり、５００，０００を越えると成形が困難になるおそれがある。

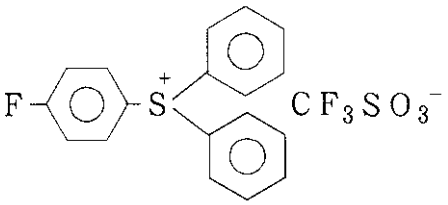
【００８０】

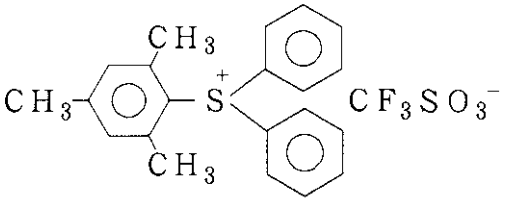
次に、本発明の感光性組成物に配合される光酸発生剤について詳細に説明する。光酸発生剤としては、例えば、アリールオニウム塩、ナフトキノンジアジド化合物、ジアゾニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、スルファミド化合物、ヨードニウム化合物、スルフォニルジアゾメタン化合物などを用いることができる。これらの化合物の具体例としては、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、２，３，４，４´－テトラヒドロキシベンゾフェノン－４－ナフトキノンジアジドスルフォネート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムｐ－エチルフェニルスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウム２－ナフチルスルフェート、４－Ｎ－フェニルアミノ－２－メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、２，５－ジエトキシ－４－Ｎ－４’－メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム３－カルボキシ－４－ヒドロキシフェニルスルフェート、２－メトキシ－４－Ｎ－フェニルフェニルジアゾニウム３－カルボキシ－４－ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、α－メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、みどり化学製ＭＰＩ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［８７７０９－４１－９］）、みどり化学製ＢＤＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４５６１２－６６－４

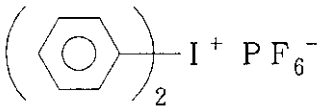
］）、みどり化学製ＮＤＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１００９８－９７－０］）、みどり化学製ＭＤＳ－２０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７８５５－１５－５］）、みどり化学製Pyrogallol tritosylate（ＣＡＳ．ＮＯ．［２００３２－６４－８］）、みどり化学製ＤＴＳ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［７５４８２－１８－７］）、みどり化学製ＤＴＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［７１４４９－７８－０］）、みどり化学製ＭＤＳ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７２７９－７４－７］）、みどり化学製ＭＤＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１６８０８－６７－４］）、みどり化学製ＭＤＳ－２０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［８１４１６－３７－７］）、みどり化学製ＢＭＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４９９３４－６８－９］）、みどり化学製ＴＭＳ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１２７８２０－３８－６］）、みどり化学製ＮＢ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［２０４４４－０９－１］）、みどり化学製ＮＢ－２０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［４４５０－６８－４］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［１１４７１９－５１－６］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３１５０９－５５－２］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３５－２］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０４（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３６－３］）、みどり化学製ＤＮＢ－１０５（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３２８９８－３７－４］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［１８８６－７４－４］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０２（ＣＡＳ．ＮＯ．［２８３４３－２４－０］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０３（ＣＡＳ．ＮＯ．［１４１５９－４５－６］）、みどり化学製ＤＡＭ－１０４（ＣＡＳ．ＮＯ．［１３０２９０－８０－１］、ＣＡＳ．ＮＯ．［１３０２９０－８２－３］）、みどり化学製ＤＡＭ－２０１（ＣＡＳ．ＮＯ．［２８３２２－５０－１］）、みどり化学製ＣＭＳ－１０５、みどり化学製ＤＡＭ－３０１（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３８５２９－８１－４］）、みどり化学製ＳＩ－１０５　（ＣＡＳ．Ｎｏ．［３４６９４－４０－７］）、みどり化学製ＮＤＩ－１０５　（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３３７１０－６２－０］）、みどり化学製ＥＰＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３５１３３－１２－９］）などが挙げられる。さらに、以下に示す化合物を用いることもできる。

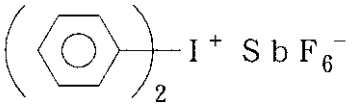
【００８１】

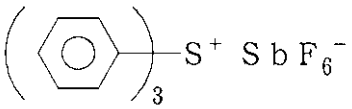
【化１１】

FDS－１０５ 

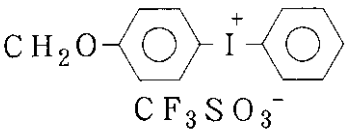
MDS－３０５ 

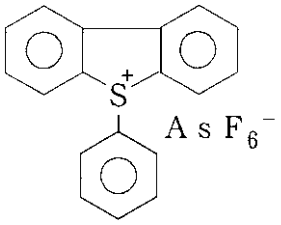


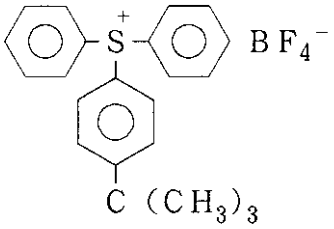


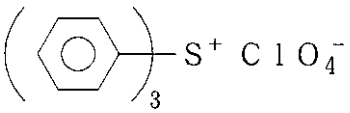


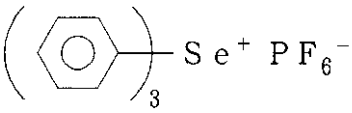
【００８２】
【化１２】



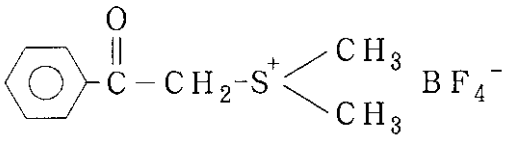


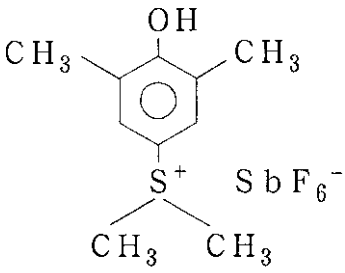


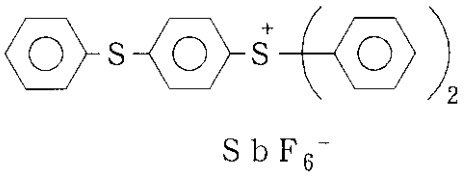


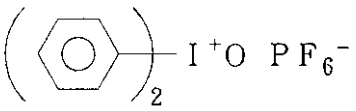


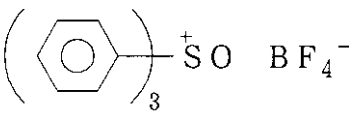
【００８３】
【化１３】



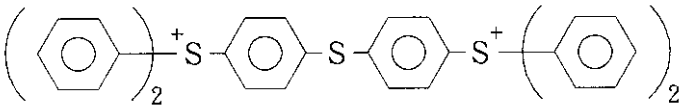


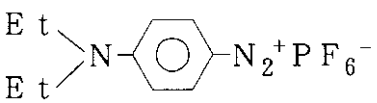


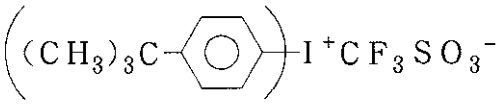


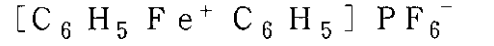


【００８４】
【化１４】



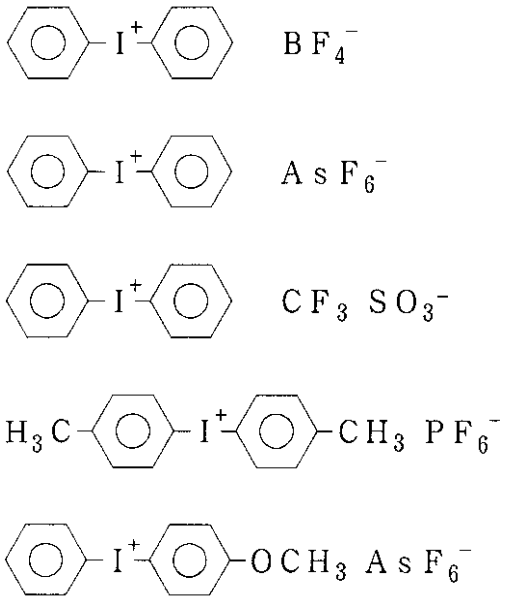




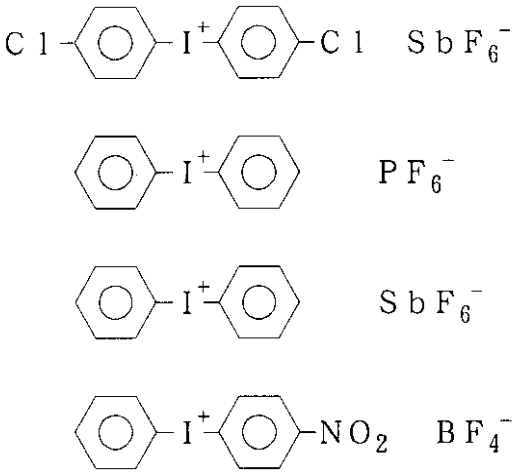


【００８５】

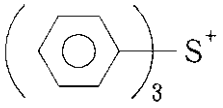
【化１５】

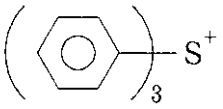


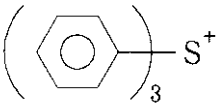
【００８６】
【化１６】

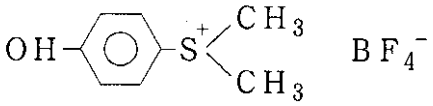


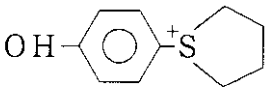
【００８７】
【化１７】



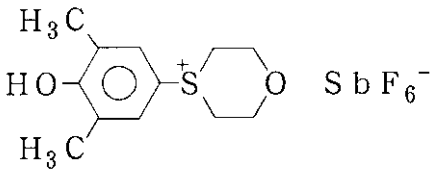


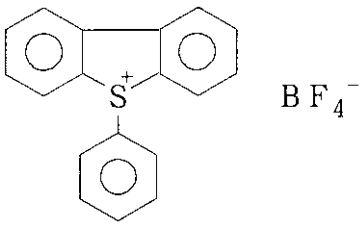


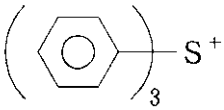


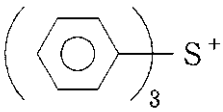


【００８８】
【化１８】

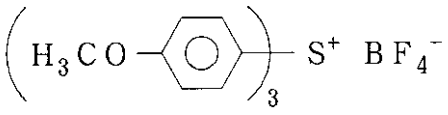


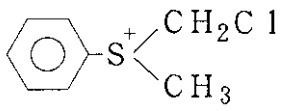


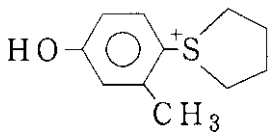


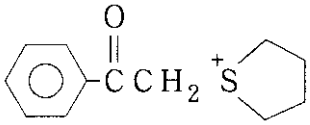


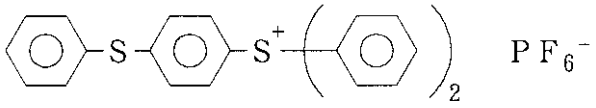
【００８９】
【化１９】



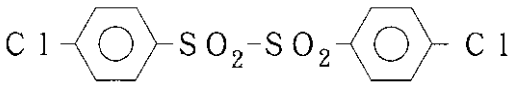


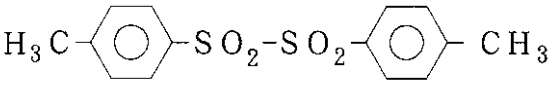


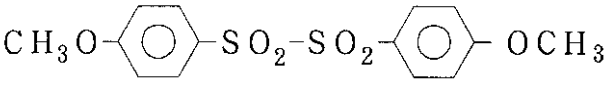




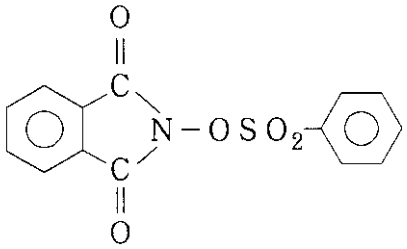
【００９０】
【化２０】

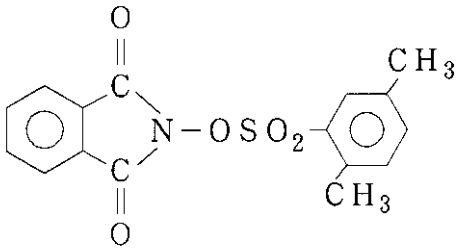


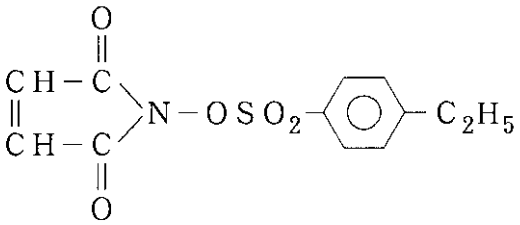




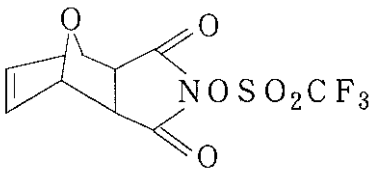
【００９１】
【化２１】

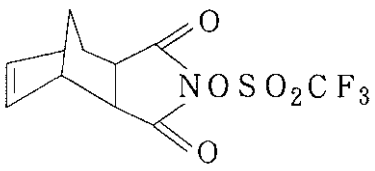


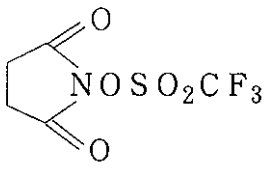


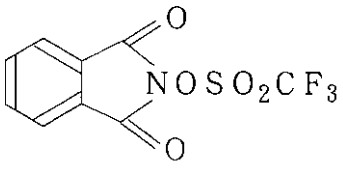


【００９２】
【化２２】

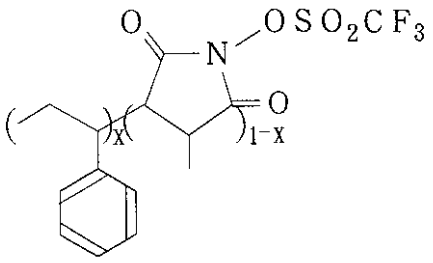


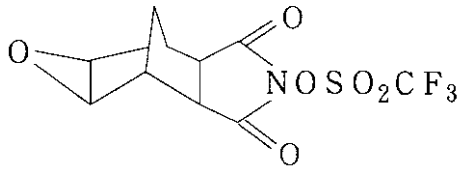


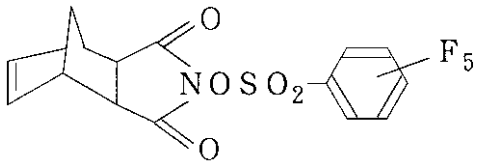




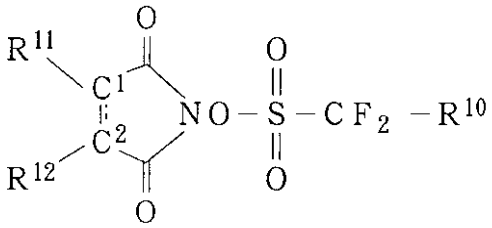
【００９３】
【化２３】



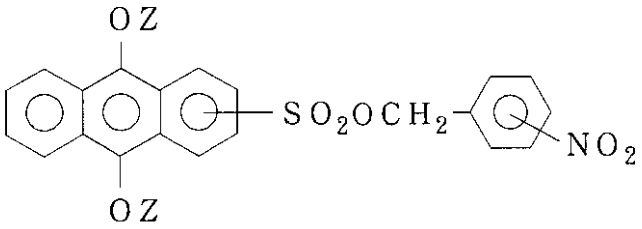


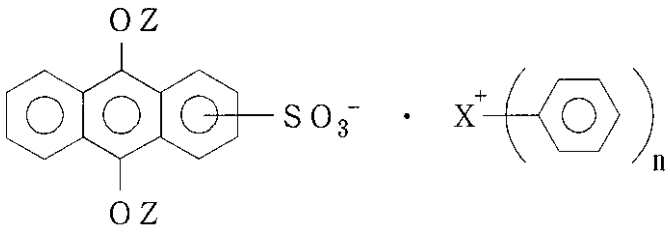


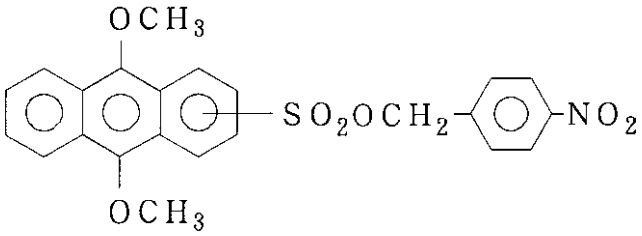
【００９４】
【化２４】

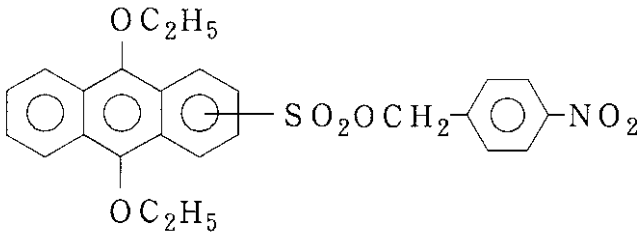


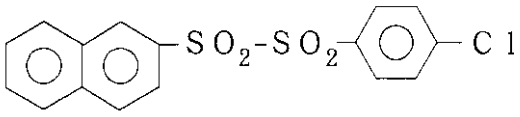
【００９５】
（式中、$C^1$ 及び$C^2$ は単結合または二重結合を形成し、$R^{10}$は水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基またはアリール基、$R^{11}$，$R^{12}$は、互いに同一であっても異なっていてもよく、それぞれ１価の有機基を示し、$R^{11}$と$R^{12}$はこれらが結合して環構造を形成していてもよい。）
【化２５】



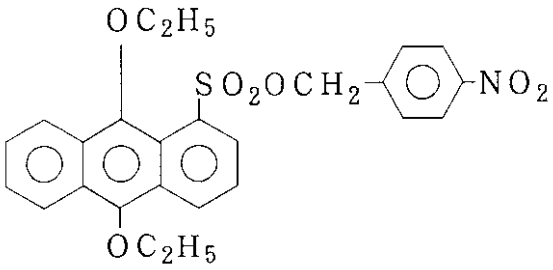


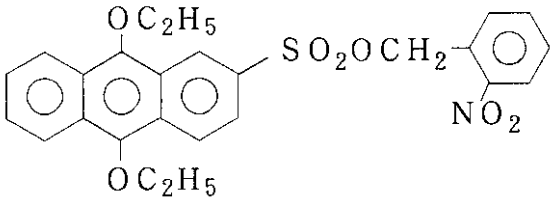


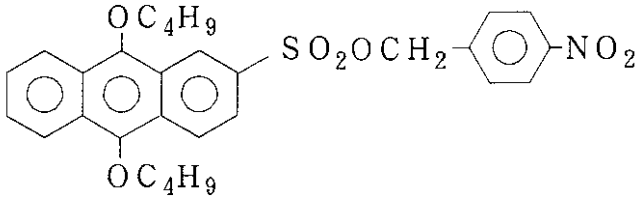


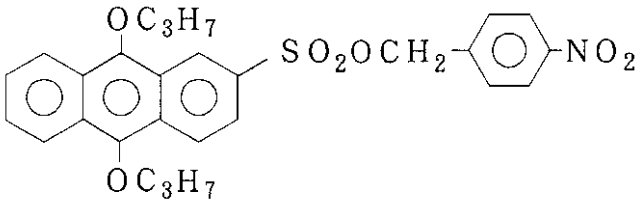


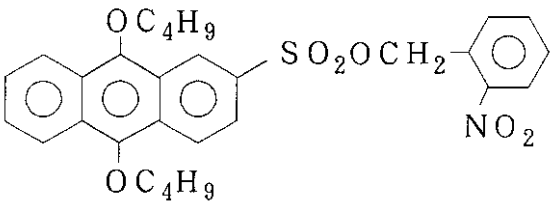
【００９６】
式中、Ｚはアルキル基を示す。
【００９７】
【化２６】











【００９８】
また上述したような光酸発生剤についても、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェン骨格を有するアリールオニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニル化合物、スルファミド化合物など共役多環芳香族系化合物は、短波長光に対する透明性、耐熱性の点で有利である。具体的には、水酸基が導入されたナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプ

タレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセン環を有する4-キノンジアジド化合物；ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、ａｓ－インダセン環、ｓ－インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ［ａ］アントラセン環、ジベンゾ［ａ，ｊ］アントラセン環、インデノ［１，２－ａ］インデン環、アントラ［２，１－ａ］ナフタセン環、１Ｈ－ベンゾ［ａ］シクロペント［ｊ］アントラセンを側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩などが挙げられる。特に、ナフタレン環またはアントラセン環を有するスルフォニルスルファミドまたはスルフォネート化合物；水酸基が導入されたナフタレン環またはアントラセン環を有する４－キノンジアジド化合物；ナフタレン環またはアントラセン環を側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩が好ましい。

【００９９】

このような光酸発生剤のうち、本発明ではトリフェニルスルフォニウムトリフレートやジフェニルイオドニウムトリフレート，トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製ＮＡＴ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３７８６７－６１－９］）、みどり化学製ＮＡＴ－１０３（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３１５８２－００－８］）、みどり化学製ＮＡＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［８５３４２－６２－７］）、みどり化学製ＴＡＺ－１０６（ＣＡＳ．Ｎｏ．［６９４３２－４０－２］）、みどり化学製ＮＤＳ－１０５、みどり化学製ＰＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［４１５８０－５８－９］）や、ｓ－アルキル化ジベンゾチオフェントリフレート、s-フルオロアルキル化ジベンゾチオフェントリフレート（ダイキン製）などが好ましく用いられる。これらの中でも、トリフェニルスルフォニウムトリフレート，トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製ＮＡＴ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３７８６７－６１－９］）、みどり化学製ＮＤＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［１３３７１０－６２－０］）、みどり化学製ＮＡＩ－１０５（ＣＡＳ．Ｎｏ．［８５３４２－６２－７］）などは特に好ましい。

【０１００】

本発明の感光性組成物において、光酸発生剤の好ましい配合量は、他の固形成分全体に対して０．００１～５０モル％、さらに好ましくは０．０１～４０モル％、特に好ましくは０．１～２０モル％の範囲内である。すなわち、０．００１モル％未満では高い感度でレジストパターンを形成することが困難であり、５０モル％を越えるとレジスト膜を形成したときにその機械的強度などが損なわれるおそれがある。

【０１０１】

上述したような成分に加えて、さらに本発明の感光性組成物は、塗布性や感度向上のために、他のアルカリ可溶性の樹脂や放射線の照射によりアルカリ溶液に対する溶解度が増大する樹脂性化合物を含有していても構わない。

【０１０２】
アルカリ可溶性樹脂としては、以下に示すようなビニル系化合物の単重合体または共重合体が挙げられる。例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、α－クロロアクリレート、シアノアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、α－メチルスチレン、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルα－クロロアクリレート、トリメチルシリルメチルα－クロロアクリレート、無水マレイン酸、テトラヒドロピラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルα－クロロアクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルα－クロロアクリレート、ブタジエン、グリシジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メンチルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレートおよびアリルメタクリレート等である。

【０１０３】
上述したようなアルカリ可溶性樹脂の平均分子量は、１０００～２００００の範囲内に設定されることが好ましい。何となれば、アルカリ可溶性樹脂の平均分子量が１０００未満だと、塗布性が悪いか機械的強度の十分なレジスト膜を成膜することが困難となり、逆にアルカリ可溶性樹脂の平均分子量が２００００を越えると、アルカリ現像性が劣化して解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。

【０１０４】
また、本発明の感光性組成物中にアルカリ可溶性樹脂を配合する場合には、その配合量は、通常、組成物中１０ｗｔ％以上６０ｗｔ％以下であることが好ましい。１０ｗｔ％未満だと感光性組成物の塗布性が低下するおそれがあり、一方６０ｗｔ％を越える場合には、十分な感度を得ることが困難となる。

【０１０５】
本発明の感光性組成物は、単独でも酸分解を生じてレジストを形成し得るが、さらに高感度化のためにアルカリ溶液に対する溶解抑止能を有する酸分解性基が導入された化合物を、溶解抑止剤として配合してもかまわない。本発明で用いられる溶解抑止剤としては、アルカリ溶液に対する充分な溶解抑止能を有するとともに、酸による分解後の生成物がアルカリ溶液中で－（Ｃ＝Ｏ）ＯＨ、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$ＯＨ、または－ＯＨを生じ得る酸分解性基を有する化合物が例示される。こうした化合物は、例えばビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ，トリ（ヒドロキシフェニル）メタン、フェノールフタレイン、クレゾールフタレイン、チモールフタレイン、カテコール、ピロガロール、ナフトール、ビスナフトールＡ、ビスナフトールＦ、安息香酸誘導体などの低分子芳香族系化合物やコレート、ステロイド類、テルペノイド誘導体、糖類などの低分子脂肪族アルコール類に酸分解性基を導入することで得ることができる。

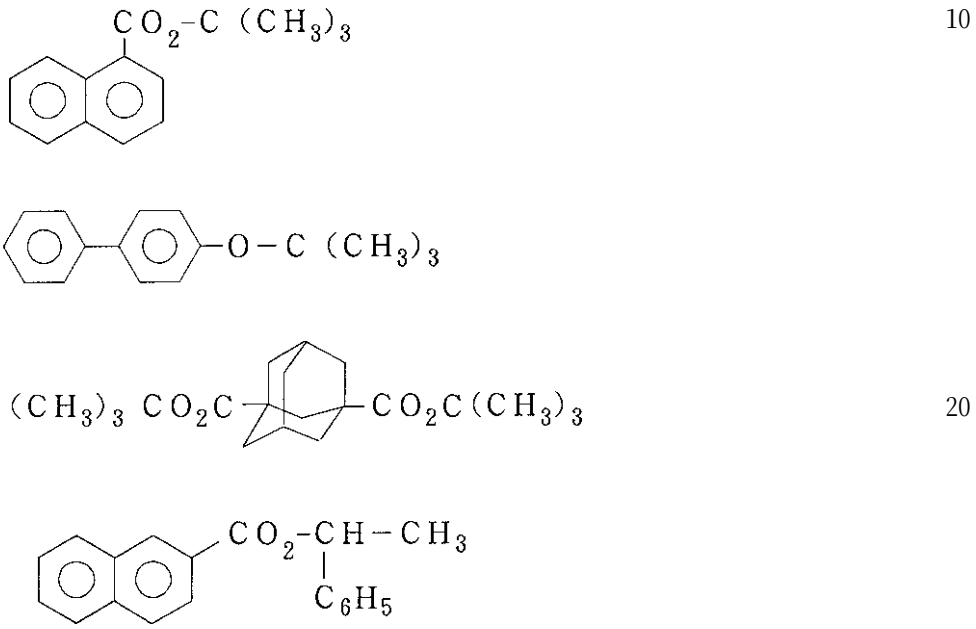
【０１０６】
具体的には、フェノール性化合物をｔ－ブトキシカルボニルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、３－ブロモテトラヒドロピラニルエーテル、１－メトキシシクロヘキシルエーテル、４－メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、１，４－ジオキサン－２－イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、２，３，３ａ，４，５，６，７，７ａ－オクタヒドロ－７，８，８－トリメチル－４，７－メタノベンゾフラン－２－イルエーテル、ｔ－ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、ｔ－ブチルジメチルシリルエーテルなどに変性した化合物、メルドラム酸誘導体などが挙げられる。これらのうちでは、フェノール性化合物の水酸基をt-ブトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、あるいはテトラヒドロピラニル基などで保護した化合物；ナフタルデヒドにメルドラム酸を付加してなる化合物；脂環式構造を有するカルボニル化合物にメルドラム酸を付加してなる化合物などが好ましい。

【０１０７】
さらに本発明に用いられる溶解抑止剤は、多価カルボン酸のイソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフラニルエステル、メトキシエトキシメチルエ

ステル、２－トリメチルシリルエトキシメチルエステル、ｔ－ブチルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、ｔ－ブチルジメチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ－ｔ－ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、２－アルキル－１，３－オキサゾリン、４－アルキル－５－オキソ－１，３－オキサゾリン、５－アルキル－４－オキソ－１，３－ジオキソランなどであってもよい。また、以下に示す化合物を用いることもできる。

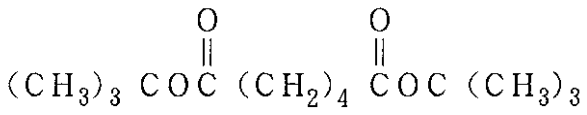
【０１０８】

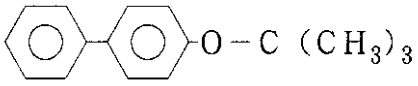
【化２７】

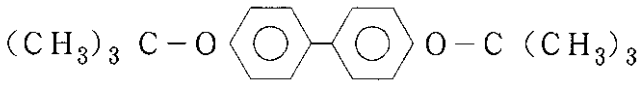


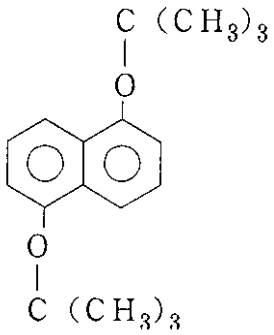
【０１０９】

【化２８】

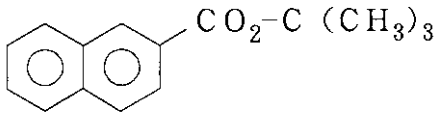


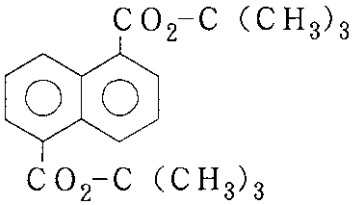


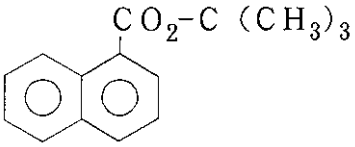


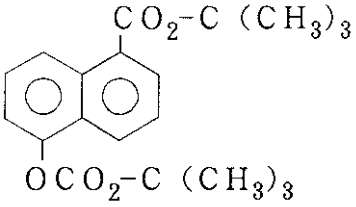


【０１１０】
【化２９】

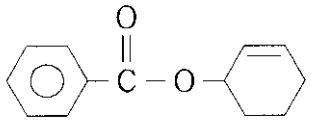


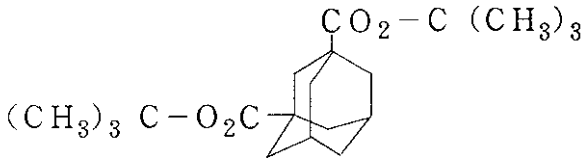


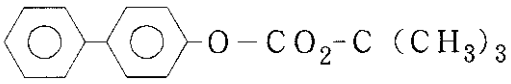


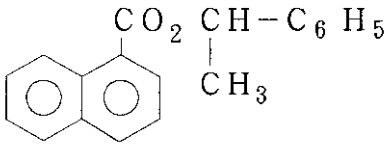


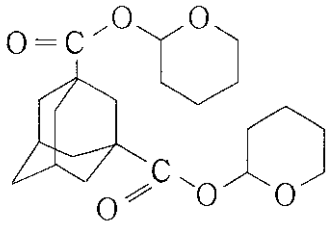
【０１１１】
【化３０】

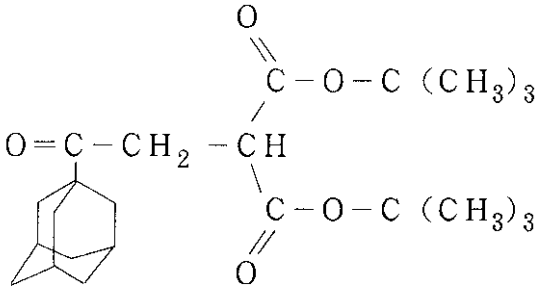




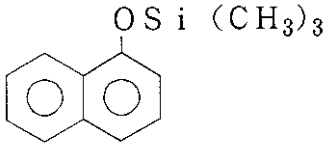


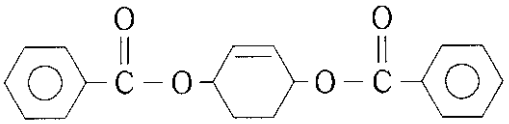


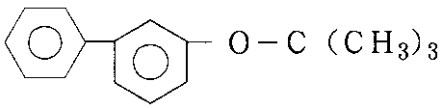


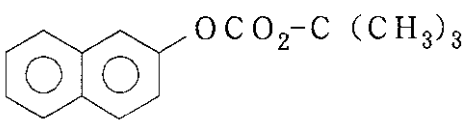


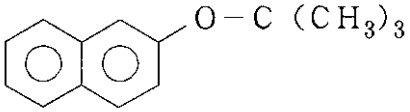
【０１１２】
【化３１】



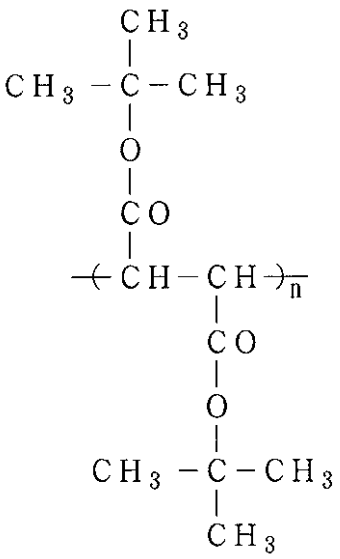


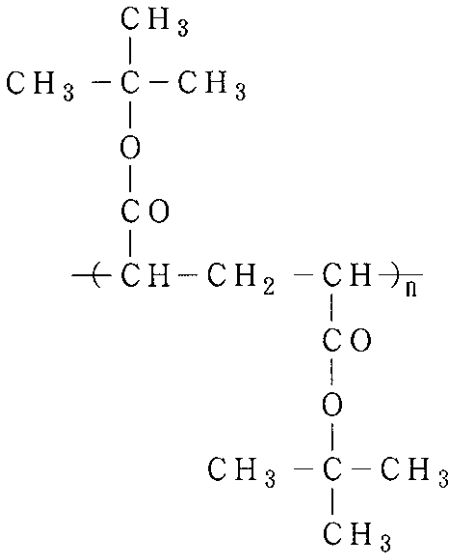


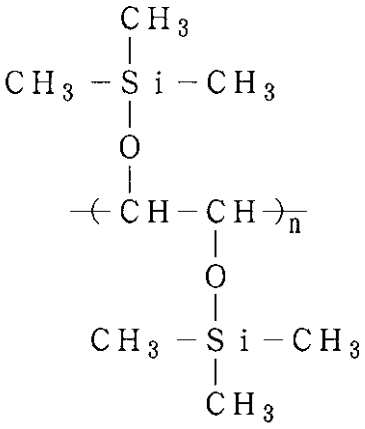


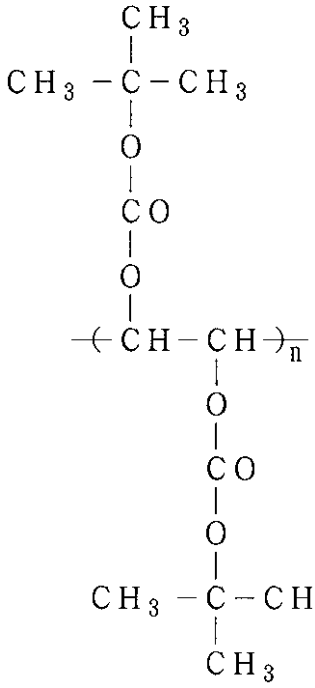


【０１１３】
【化３２】

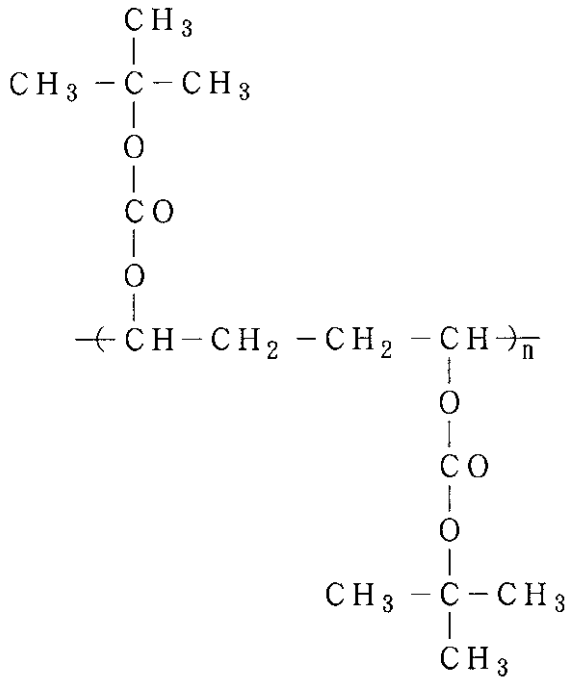


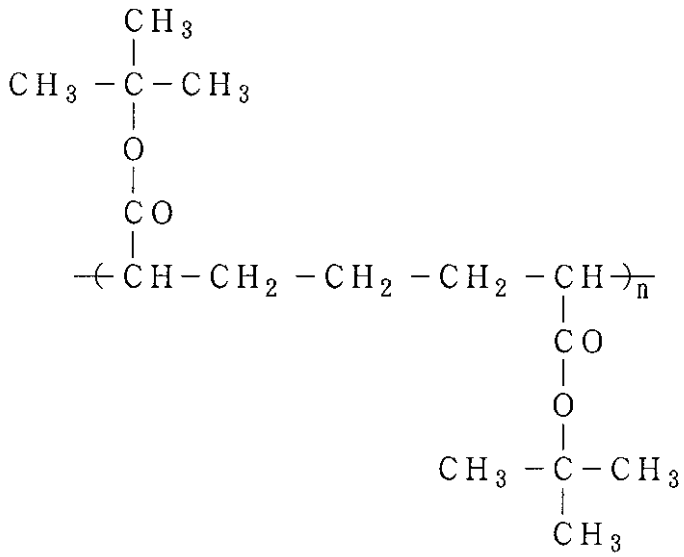






【０１１４】
【化３３】





【０１１５】
本発明においてはこれらの溶解抑止剤のうち、共役多環芳香族系化合物が短波長光に対する透明性が優れる点で好ましい。すなわち、こうした化合物はπ電子の共役安定化に起因して光吸収帯が低波長にシフトしているので、溶解抑止剤として配合した場合には、短波長光に対して優れた透明性を有し、しかも十分な耐熱性を有する感光性組成物を得ることができる。

【０１１６】
本発明の感光性組成物において、溶解抑止剤の配合量はベース樹脂の重量に対し、３～６０％さらには１０～４０％の範囲内に設定されることが好ましい。これは溶解抑止剤の配合量が３％未満だと、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となり、逆に６０％を越えると、レジスト膜を形成したときにその機械的強度などが損なわれるおそれがあるうえ、露光部のレジスト膜をアルカリ溶液で溶解・除去するときの溶解速度が大きく低下する傾向があるからである。

【０１１７】
なお、本発明において酸無水物構造を含むオリゴマーを配合した場合には、放射線の照射

量により架橋し得るので、この場合にはネガ型の像を形成することができる。あるいは、本発明の感光性組成物は、光酸発生剤を含み、露光・加熱することによって脱水縮合し、ネガ型レジストになり得る場合がある。例えば、多価ヒドロキシコラン誘導体のオリゴマーなどがそれである。また、樹脂組成内部にカルボン酸と水酸基とを有する場合には、加熱条件によってはネガ型の像を形成することができる。

【０１１８】

かかる性状を積極的に利用し、ネガ型のレジストを形成することも可能である。具体的には、カルボキシル基と水酸基とを有する脂環式骨格または共役多環縮合芳香族骨格を有する化合物が挙げられる。具体的には、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシメチルプロパン酸、ヒドロキシペンタンカルボン酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、ブドウ酸、クエン酸グリコール、乳酸、２－ヒドロキシ酪酸、２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン酸、２－ヒドロキシ－４－メチルペンタン酸、３－ヒドロキシ－３－ペンタンカルボン酸、ヒドロアクリル酸、１０－ヒドロキシオクタデカン酸、リシノレイン酸、リシネライジン酸、β，β，β－トリクロロ乳酸、グリセリン酸エチル、８，９－ジヒドロキシオクタデカン酸、リンゴ酸ジエチル、シトラマル酸、β－ヒドロキシグルタル酸、酒石酸、ｄ－酒石酸水素エチル、テトラヒドロキシコハク酸、クエン酸、およびデソキサル酸等が挙げられる。

【０１１９】

また、さらに脂環式骨格を有する２－ヒドロキシ－１－シクロヘキサンカルボン酸、１－キナ酸、ステロイド骨格を有するコール酸、α－ヒオデオキシコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、縮合多環式骨格を有する４－ヒドロキシ－１－ナフトエ酸等が挙げられ、これらを縮合重合した化合物などが挙げられる。

【０１２０】

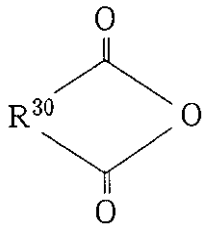
さらに本発明の感光性組成物のベースポリマーであるエステル化合物は、例えば、コール酸、α－ヒオデオキシコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等、ステロイド骨格に水酸基とカルボキシル基とを有するものを縮合することによって得た場合、耐熱性が向上するため望ましいものとなる。すなわち、カルボキシル基と水酸基をもつ脂環式骨格を有する化合物が、カルボキシル基と水酸基をもつステロイド骨格を有する化合物、またはエステルオリゴマーである感光性組成物である。

【０１２１】

かかるポリマーの溶解性を向上させるため、下記一般式（１０）で表わされるような、酸無水物もしくはカルボン酸誘導体を用いエステル化し、ポリマー中のカルボン酸量を増加させることができる。

【０１２２】

【化３４】




(10)

【０１２３】

上記一般式（１０）中、$R^{30}$は、任意の原子または分子であり、環状の－（ＣＯ）Ｏ（ＣＯ）－は、$R^{30}$に複数個結合していてもよい。

【０１２４】

前記一般式（１０）で表わされる酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ショウノウ酸無水物、無水フタル酸、ピロメリト酸無水物、メリト酸無水物、クロロフタル酸無水物、ジクロロ

フタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、３－ニトロフタル酸無水物、およびこれらの水素添加物が挙げられる。また、前記一般式（５）で表わされる化合物を、縮合剤を用いて結合させても構わない。

【０１２５】

あるいは、コール酸、α－ヒオデオキシコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等、脂環式骨格に水酸基とカルボキシル基をもつものと、予め反応させたものをさらに縮合させることによっても、オリゴマーを得ることができる。

【０１２６】

こうして得られたオリゴマーに上述したような光酸発生剤を配合することにより、感光性組成物を調製することができる。

【０１２７】

ここで、ポリマーに水酸基とカルボキシル基とが十分に含まれている場合には、露光後のベーク（ＰＥＢ）により発生した酸を触媒として脱水縮合反応が起こり、露光部において架橋反応を生じさせることができる。上述したような一般式（９）で表わされるオリゴマーを含有する感光性組成物においては、この特性をいかしてネガ型レジストとすることができる。この場合は、エステルの加水分解反応よりも脱水縮合反応のほうが激しく起こることが必要であるので、ＰＥＢ温度は１００℃以上であることが好ましく、１５０℃以上であることがより好ましい。また、配合される光酸発生剤としては、そのＰＥＢ温度における耐熱性をもつものを用いることが好ましい。

【０１２８】

一方、ポリマーに水酸基が多く存在しない場合は、上述したような架橋反応は起こりにくく、ネガ型レジストとはならない。この場合は、エステルの加水分解反応のほうが脱水縮合反応よりも激しく起こり、ポジ型レジストとなる。

【０１２９】

上述したネガ、ポジ反応を補助するため、適宜、架橋剤、添加剤を加えてもよい。特に、ネガ型の場合には、架橋剤を添加すると感度が上昇するために好ましいものとなる。

【０１３０】

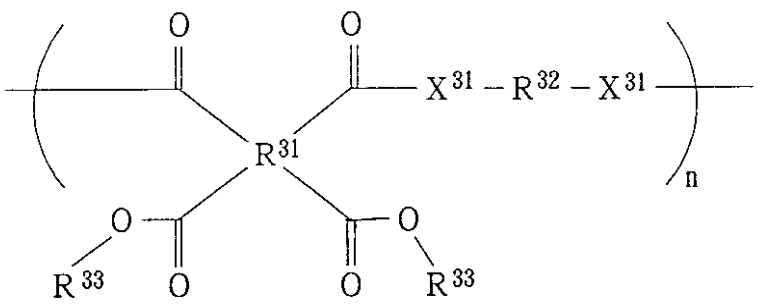
架橋剤としては、サイメルシリーズに代表されるメラミン樹脂（三井サイアナミッド）が好適に用いられる。さらに、エポキシ樹脂やジエポキサイド化合物、ジイソシアネート化合物、ビスアジド化合物、ラジカル二重結合を有する化合物なども使用することができる。

【０１３１】

なお本発明において、ヒドロキシコラン骨格を有するエステルオリゴマーまたはポリイソシアネート、あるいは、下記一般式（１１）で表わされるエステルまたはアミドオリゴマーは、２００℃以上の高い軟化点を有するので、耐熱性の透明性樹脂として好適に用いることができる。

【０１３２】

【化３５】




(11)

【０１３３】

上記一般式（１１）中、$X^{31}$はＮＨまたはＯであり、$R^{31}$は脂環または共役多縮合芳香族

骨格を有する４価の有機基であり、$R^{32}$は脂環または共役多縮合芳香族骨格を有する２価の有機基であり、$R^{33}$は水素原子または１価の有機基である。また、ｎは整数である。

【０１３４】

これらの材料は、透明であるために光学材料およびコーティング材料として有用であり、さらに熱によっても硬化可能であるので望ましい。さらには、天然物であるため、生分解性もあり、環境にも優しいという利点も有している。

【０１３５】

前記一般式（１１）で表わされるオリゴマーは、脂環構造を有するジヒドロキシ化合物の代わりに脂環構造を有するジアミン化合物を用いる以外は、前述の一般式（９）で表わされるオリゴマーの場合と同様の手法で合成することができる。

【０１３６】

脂環構造を有するジアミン化合物としては、例えば、１，４－ジアミノシクロヘキサン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、およびトリシクロ（６，２，１，０２，７）－ウンデシレンジメチルジアミン等が挙げられる。

【０１３７】

上述したような硬化樹脂がポリアミド酸の場合、熱硬化が可能であるが、光酸発生剤を触媒として熱架橋せしめてもよい。光酸発生剤としては、すでに列挙したような化合物を用いることができる。

【０１３８】

本発明の感光性組成物は、塩基性化合物を配合することによって安定性を高めることができる。塩基性化合物としては、含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ベンジルアミン、α－フェニルエチルアミン、β－フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ｏ－トルイジン、ｍ－トルイジン、ｏ－アニシジン、ｍ－アニシジン、ｐ－アニシジン、ｏ－クロルアニリン、ｍ－クロルアニリン、ｐ－クロルアニリン、ｏ－ブロムアニリン、ｍ－ブロムアニリン、ｐ－ブロムアニリン、ｏ－ニトロアニリン、ｍ－ニトロアニリン、ｐ－ニトロアニリン、２，４－ジニトロアニリン、２，４，６－トリニトロアニリン、ｏ－フェニレンジアミン、ベンジジン、ｐ－アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ピリジン、ベンジルピリジン、トリメチルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、４－フェニルピリジン、３－フェニルピリジン、２－フェニルピリジン、ピペリジン、ピペラジン、尿素、キノリン、メチルキノリン、メトキシキノリン、イソキノリン、ピラゾール、ピラゾロン、イミダゾール、メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ニコチンアミド、２－ベンゾイミダゾリノン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、ニトロン、ベンゾトリアゾール、プリン、オキサゾール、インドール、インダゾール、ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（γ－アミノプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルシロキサン、およびピリジニウム塩等が挙げられる。

【０１３９】

これらの含窒素化合物としては、ピリジン化合物が好ましく、具体的には次の３種類が挙げられる。

【０１４０】

（１）炭素原子と水素原子とで構成された有機基、またはアルコキシ基が１つ以上置換されたピリジン化合物

（２）置換または非置換の２つ以上のピリジン環が、直接あるいは炭素原子と水素原子と

で構成された２価の有機基を介して間接的に結合することにより形成されたピリジン化合物

（３）ピリジン環を側鎖に有する重合体等

以下、ここで挙げた３種類のピリジン化合物について詳細に説明する。

【０１４１】

第１のピリジン化合物における炭素原子と水素原子とで構成される有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、１－エチルプロピル基、１－プロピルブチル基、１－ブチルペンチル基、１－ペンチルヘプチル基、１－ヘプチルオクチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、イソプロペニル基、１－プロペニル基、アリル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、スチリル基、シンナミル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、キシリル基、およびトリチル基等を挙げることができる。

【０１４２】

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、およびヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【０１４３】

前述の有機基を有するピリジン化合物としては、２－プロピルピリジン、４－イソプロピルピリジン、３－ブチルピリジン、５－エチル－２－メチルピリジン、５－ブチル－２－メチルピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、２，４，６－トリエチルピリジン、２－フェニルピリジン、３－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、３－メチル－２－フェニルピリジン、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、２－（ｐ－トリル）ピリジン、２，６－ジフェニルピリジン、２，６－ジ－ｐ－トリルピリジン、４－（１－ブチルペンチル）ピリジン、２－ベンジルピリジン、２－（３－ペンテニル）ピリジン、２－メトキシピリジン、２－ブトキシピリジン、２，６－ブトキシピリジン、および２，６－ジメトキシピリジン等を挙げることができる。

【０１４４】

第２のピリジン化合物の結合基となる、炭素原子と水素原子とから構成される２価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、プロペニレン基、ヘキサメチレン基、ペンタメチレン基、ビニレン基、および２－ブテニレン基等を挙げることができる。

【０１４５】

前記構造を有する第２のピリジン化合物としては、例えば、２，２’－ジピリジル、２，４’－ジピリジル、４，４’－ジピリジル、２，２’，６，６’－ターピリジン、４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジル、４，４’－ジフェニル－２，２’－ジピリジル、１，２－ビス（４－ピリジル）エタン、および１，２－ビス（２－ピリジル）エチレン等を挙げることができる。

【０１４６】

第３のピリジン化合物であるピリジン環を側鎖に有する重合体または共重合体としては、例えば、ポリ（２－ビニルピリジン）、ポリ（３－ビニルピリジン）、ポリ（４－ビニルピリジン）、ポリ（２－ビニル－４－メチルピリジン）、ポリ（４－ビニル－３，５－ジメチルピリジン）、２－ビニルピリジン－スチレン共重合体、４－ビニルピリジン－スチレン共重合体、４－ビニルピリジン－メタクリル酸共重合体、２－ビニルピリジン－アクリル酸共重合体、４－メチルピリジン－メタクリル酸ブチル共重合体、および４－ビニルピリジン－ジビニルベンゼン共重合体等を挙げることができる。

【０１４７】

前記ピリジン環を側鎖に有する重合体もしくは共重合体は、例えば、日本化学会編「新実験化学講座１９　高分子化学［Ｉ］」２７９頁（１９７８）に記載された方法に準じて合成することができる。

【０１４８】

なお、上述したような含窒素塩基性化合物の配合量は、前記成分酸発生剤の配合量から計算されるモル数に対して、２モル％以上６０モル％以下の範囲が好ましく、５モル％以上５０モル％以下の範囲がより好ましい。

【０１４９】

本発明の感光性組成物は、上述したようなオリゴマーや光酸発生剤、および必要に応じてアルカリ可溶性樹脂や溶解抑止剤、架橋剤などを有機溶媒に溶解させ濾過することで、通常ワニスとして調製される。ただし本発明の感光性組成物においては、これらの成分以外にエポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、プロピレンオキシド－エチレンオキシド共重合体、ポリスチレンなどのその他のポリマーや、耐環境性向上のためのアミン化合物、ピリジン誘導体などの塩基性化合物、塗膜改質用の界面活性剤、反射防止剤としての染料などが適宜配合されても構わない。

【０１５０】

これは、特に化学増幅型レジスト組成物中に塩基性化合物を添加し、レジスト特性の向上を図ることが有効であることによる。例えば、特開昭６３－１４９６４０号公報には、化学増幅型レジストにアミン化合物を添加して、露光後の感度変化を抑止することが開示されている。また、特開平５－１２７３６９号公報には、照射により発生した酸に対して塩基として作用するアニリン系、イミダゾール系、ピリジン系、アンモニア系の各種誘導体を化学増幅型レジストに添加して解像性を高めることが開示されている。

【０１５１】

ここでの有機溶媒には、例えばシクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メチルセロルブ、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、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、γ－ブチロラクトンなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒や、溶解性向上のためこれらにジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、Ｎ－メチルピロリジノン等を添加した混合溶媒を用いることができる。また、メチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類やＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノエチルアセテート）等も、低毒性であり好ましく用いられ得る。なお本発明において、このような溶媒は単独または２種以上を混合して用いることができ、さらにイソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの脂肪族アルコールや、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒が含有されていても構わない。ただし、本発明の感光性組成物に含有されるオリゴマーが酸無水物構造を有する場合には、溶媒に水酸基があると反応しやすく安定性が損なわれるため、ヒドロキシル基を有さない溶媒であることが好ましい。

【０１５２】

次に、本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法について、ポジ型の化学増幅型レジストの場合を例に挙げ説明する。まず、上述したような有機溶媒に溶解されたレジストのワニスを回転塗布法やディッピング法などで所定の基板上に塗布した後、１５０℃以下好ましくは７０～１２０℃で乾燥してレジスト膜を成膜する。なおここでの基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線などが形成されたシリコンウェハ、ブランクマスク、ＧａＡｓ、ＡｌＧａＡｓなどのＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体ウェハ、クロムまたは酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、ＩＢＰＳＧコート基板、ＰＳＧコート基板、ＳＯＧコート基板、カーボン膜スパッタ基板などを使用することができる。

【０１５３】
なお、基板からの反射光の影響を抑えるために、基板の上に反射防止膜を形成した後、本発明の感光性組成物を塗布してもよい。また、本発明の感光性組成物を塗布した後、その上層に適切な反射防止膜を形成することによって、基板からの反射光の影響を抑えることができる。
【０１５４】
次いで、所定のマスクパターンを介して化学線を照射するか、またはレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、レジスト膜を露光する。上述した通り本発明の感光性組成物は、短波長光をはじめ広範囲の波長域の光に対して優れた透明性を有しているので、ここでの化学線としては紫外線、Ｘ線、低圧水銀ランプ光のｉ線、ｈ線、ｇ線、キセノンランプ光、ＫｒＦやＡｒＦのエキシマレーザ光等のｄｅｅｐＵＶ光やシンクロトロンオービタルラジエーション（ＳＯＲ）、電子線（ＥＢ）、γ線、イオンビームなどを使用することが可能である。
【０１５５】
続いて熱板上やオーブン中での加熱あるいは赤外線照射などにより、レジスト膜に１７０℃以下程度のベーキング処理を適宜施す。特に、本発明の感光性組成物が化学増幅型レジストの場合には、ベーキング処理を施すことが好ましい。この後浸漬法、スプレー法などでレジスト膜を現像し、露光部または未露光部のレジスト膜をアルカリ溶液に選択的に溶解・除去して、所望のパターンを形成する。このときアルカリ溶液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液、これらにアルコールや界面活性剤などを添加した溶液が挙げられる。なおここでのアルカリ溶液の濃度は、露光部と未露光部とで溶解速度の差を充分なものとする観点から、１５重量％以下であることが好ましい。
【０１５６】
こうして、本発明の感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンは極めて解像性が良好であり、例えばこのレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板などにクォーターミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。特に、脂環式構造を主鎖に有するオリゴマーを配合した感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンでは、このオリゴマー中の脂環式構造において一方の炭素－炭素結合が切れても他方の結合が残るため、高いドライエッチング耐性を有している。
【０１５７】
基板等へパターンを転写するに当たっては、ウェットエッチング法またはドライエッチング法を用いることができる。なお、３μｍ以下の微細なパターンを形成する場合には、ドライエッチング法が好ましい。ウェットエッチング剤は、エッチング対象に応じて適宜選択することができる。例えば、エッチング対象がシリコン酸化膜の場合には、リン酸水溶液、フッ酸水溶液、および硝酸水溶液等を用いることができる。また、エッチング対象クロム系膜の場合には、硝酸セリウムアンモニウム水溶液等を使用することができる。ドライエッチング用ガスとしては、$CF_4$、$C_2F_6$、$CCl_4$、$BCl_3$、$Cl_2$、およびＨＣｌ等が挙げられる。これらのガスは、必要に応じて組み合わせて用いてもよい。
【０１５８】
なお、エッチング条件は、微細パターンが形成される基板の種類とレジスト組成物との組合せに基づいて適宜決定することができる。すなわち、反応槽内のウェットエッチング剤の濃度またはドライエッチング用のガスの濃度、反応温度、反応時間等をそれぞれ設定することができる。さらに、エッチング後には、前記基板上に残存するレジスト組成物のパターン、さらには多層プロセス技術が採用された場合に残存する平坦化層等を、例えば、剥離剤（Ｊ－１００：ナガセ化成社製）等、酸素ガスプラズマ等によって除去する。
【０１５９】
上述したような工程以外の他の工程が付加されても何ら差支えなく、例えばレジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、

レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程を適宜施すことが可能である。

【０１６０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【０１６１】

（モノマーの合成）

まず、以下のようにしてジカルボニルクロリド化合物を合成した。

【０１６２】

アダマンタンジカルボン酸（アルドリッチ試薬，化合物Ｎ）０．１モルを２００ｍｌのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解し、０．３モルのチオニルクロライドを加えて還留を３時間行なった。ガスの生成が終わった後、未反応のチオニルクロライドを留去し、さらに減圧して溶媒であるＴＨＦを留去し、アダマンタンジカルボニルクロリド（化合物Ａ）を得た。

【０１６３】

アダマンタンジカルボン酸をナフタレンジカルボン酸に変更する以外は、上述と同様にして、ナフタレンジカルボニルクロリド（化合物Ｂ）を得た。

【０１６４】

トランス－３，６－エンドメチレン－１，２，３，６－テトラヒドロフタロイルクロリド（化合物Ｃ）は、アルドリッチの試薬をそのまま用いた。

【０１６５】

また、ジヒドロキシ化合物としては、以下の化合物（アルドリッチ試薬）を用いた。

【０１６６】

（＋）－シス－ｐ－メンタン－３，８ジオール（化合物Ｄ）

ピナンジオール　（化合物Ｅ）

１，５－ジヒドロキシナフタレン　（化合物Ｍ）

さらに、末端をキャップする目的で以下の化合物（アルドリッチ試薬）を用いた。

【０１６７】

２メチル－２アダマンタノール　（化合物Ｆ）

１アダマンタンカルボン酸　（化合物Ｇ）

メントール　（化合物Ｈ）

１－アダマンタンカルボニルクロリド　（化合物Ｌ）

5-(2-アダマンチリデン)2,2- ジメチル1,3-ジオキサン-4,6ジオン（化合物Ｏ）

水添ピロメリット酸無水物（化合物Ｐ）は、関東高圧化学（株）よりサンプルを得た。

【０１６８】

カルボン酸とヒドロキシル基とを同時に含む化合物としては、デオキシコール酸（化合物Ｉ、アルドリッチ試薬）およびリトコール酸（化合物Ｊ、アルドリッチ試薬）を使用した。また、１－アダマンタンカルボン酸を過マンガン酸カリ水溶液で酸化した後、水酸化ナトリウム水溶液に加え、アダマンタン１－カルボン酸３－オール（化合物Ｋ）を合成した。

【０１６９】

（オリゴマーの合成）

上述のように用意したモノマーを用いて、本発明の感光性組成物の成分であるオリゴマーを合成した。

【０１７０】

まず、アダマンタンジカルボニルクロリド（化合物Ａ）０．０５モルをＴＨＦに溶解して得られた溶液に、アダマンタン１－カルボン酸３－オール（化合物Ｋ）０．０５モルを加えた。この溶液の温度を０℃に維持して攪拌しつつ、０．１モルのトリエチルアミンのＴＨＦ溶液を徐々に滴下した。２時間攪拌した後、室温でさらに２時間攪拌して反応液を濾別した。水中に徐々に反応液を滴下して析出した沈殿をさらに水－アセトン系溶媒で再沈

し、オリゴマー（１）を得た。

【０１７１】

以下、同様にして下記表１に示すモノマーの組み合わせで、オリゴマー（２）～（１０）を合成した。

【０１７２】

また、デオキシコール酸（化合物Ｉ）１０ｇをアルゴン雰囲気下、２００℃で１５分間撹拌加熱してオリゴマー（１１）を得た。

【０１７３】

さらに、デオキシコール酸（化合物Ｉ）４．９ｇと、５－（２－アダマンチリデン）２，２－ジメチル１，３－ジオキサン－４，６ジオン（化合物Ｏ）０．８６ｇとをアルゴン雰囲気下、２００℃で３０分、低沸点成分を留去しながら撹拌加熱してオリゴマー（１２）を得た。

【０１７４】

デオキシコール酸４．９ｇに水添ピロメリット酸無水物（化合物Ｐ）３．２５ｇを加え、アルゴン雰囲気下、２００℃で１５分間撹拌してオリゴマー（１４）を得た。

【０１７５】

０．０１２５モルのオリゴマー（１４）に０．００４モルの３，４ジヒドロ２Ｈピランを塩酸触媒で反応させて、オリゴマー（１５）を得た。

【０１７６】

【表１】

表　１

| オリゴマー番号 | モノマー１<br>（　）内は比率 | モノマー２<br>（　）内は比率 | モノマー３<br>（　）内は比率 | 分　子　量 |
|---|---|---|---|---|
| １ | Ａ（５０） | Ｋ（５０） | | ２，５００ |
| ２ | Ｇ（５０） | Ｌ（５０） | | ２量体 |
| ３ | Ｂ（２５） | Ａ（２５） | Ｉ（５０） | ４，５００ |
| ４ | Ｃ（５０） | Ｄ（５０） | | ３，０００ |
| ５ | Ａ（５０） | Ｅ（５０） | | ２，５００ |
| ６ | Ａ（３３） | Ｆ（６７） | | ３量体 |
| ７ | Ａ（３３） | Ｈ（６７） | | ３量体 |
| ８ | Ａ（５０） | Ｊ（５０） | | ２，５００ |
| ９ | Ａ（５０） | Ｍ（２５） | Ｄ（２５） | ２，２００ |
| １０ | Ｃ（５０） | Ｎ（５０） | | ３，５００ |
| １１ | Ｉ（１００） | | | ７～単量体 |
| １２ | Ｉ（７５） | Ｏ（２５） | | ２，０００ |
| １４ | Ｉ（５０） | Ｐ（５０） | | １０～単量体 |

【０１７７】

なお、表１には、得られたオリゴマーの分子量を併記した。

【０１７８】

マロン酸ｔｅｒｔ－ブチル０．１ｇをＴＨＦに溶解し、－２０℃で水酸化ナトリウム０．１モルを作用させた後、この溶液に１，３－ジブロモアダマンタン０．０５モルのＴＨＦ溶液を滴下し、攪拌しつつ３時間で室温まで昇温した。その後、生成塩を濾別し、反応液を塩化メチレンで抽出してアダマンタンの１，３マロン酸ｔｅｒｔ－ブチル置換体を得た。これにアセチルアセトンを等モル量添加し、触媒としての無水酢酸－硫酸を微量加え、１００℃で１時間重合してオリゴマー（１３）を得た。得られたオリゴマーの分子量は２５００であった。

【０１７９】

（アルカリ可溶性樹脂の合成）

メンチルメタクリレート（ＭＭ）、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート（t-ＢＭ）およびメタクリル酸（ＭＡ）をＴＨＦに混合し、ＡＩＢＮ（１０モル％）を開始剤として４０時間反応させて、３５：３０：３５の共重合体ＭＭ－t-ＢＭ－ＭＡを得た。得られた共重合体の分子量は７，０００であった。

【０１８０】

（比較ポリマーの合成）

アダマンチルメタクリレート（ＡＭＭ）、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート　（t-ＢＭ）およびメタクリル酸（ＭＡ）をＴＨＦに混合し、ＡＩＢＮ（１０モル％）を開始剤として４０時間反応させて、３５：４０：２５の共重合体ＡＭＭ－t-ＢＭ－ＭＡを得た。得られた共重合体の分子量は１０，０００であった。

【０１８１】

（溶解抑止剤の合成）

１，１″ビ－２－ナフトール０．１モルをＴＨＦに溶解し、水酸化ナトリウム０．２２モルの存在下、充分な量のジｔ－ブチル２炭酸エステルと室温で４時間攪拌して反応させた。その後、反応液を水中に投入して生成した沈殿を濾別することで、ｔ－ブトキシカルボニル化１，１″ビ－２－ナフトール（ｔＢｏｃＢＮ）を得た。

【０１８２】

０．１モルナフトール当量のβ－ナフトールノボラックをＴＨＦに溶解し、水酸化ナトリウム０．１モルの存在下、充分な量のジｔ－ブチル２炭酸エステルと室温で６時間攪拌して反応させた。その後、反応液を水と混合して酢酸エチルで抽出することで、分子量３，０００のジｔ－ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック（ｔＢｏｃＮＮ）を得た。

【０１８３】

なお、ここで得られたｔＢｏｃＢＮおよびｔＢｏｃＮＮにおけるｔ－ブトキシカルボニルの導入率は、全水酸基の１００モル％であった。

【０１８４】

（レジストの調製およびレジストパターンの形成）

上述した通り合成した化合物、溶解抑止剤および光酸発生剤を用い、下記表２および表３に示す処方にしたがってシクロヘキサノンに溶解させ、実施例１～１８のレジストのワニスを調製した。ここで、光酸発生剤としては、みどり化学製ＮＡＴ－１０５、ＴＰＳ－１０５およびＮＡＩ－１０５（ナフタリジルトリフレート）を用いた。

【０１８５】

【表２】

表　2

| 実　施　例<br>（レジスト番号） | 成分１（　）内は重量比率（％） | 成分２<br>（アルカリ可溶性樹脂） | 成分３<br>（酸発生剤） | 成分４<br>（溶剤抑止剤） |
|---|---|---|---|---|
| 1 | オリゴマー１<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |
| 2 | オリゴマー２<br>（４０） | MM-t-BM-MA<br>（５９） | TPS105<br>（１） | |
| 3 | オリゴマー３<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |
| 4 | オリゴマー４<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |
| 5 | オリゴマー５<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |
| 6 | オリゴマー６<br>（４０） | MM-t-BM-MA<br>（５９） | TPS105<br>（１） | |
| 7 | オリゴマー７<br>（４０） | MM-t-BM-MA<br>（５９） | TPS105<br>（１） | |
| 8 | オリゴマー８<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |
| 9 | オリゴマー９<br>（９９） | | TPS105<br>（１） | |

【０１８６】
【表３】

表　3

| 実　施　例<br>(レジスト番号) | 成分１(　)<br>内は重量比率<br>(％) | 成分２<br>(アルカリ<br>可溶性樹脂) | 成分３<br>(酸発生剤) | 成分４<br>(溶剤抑止剤) |
|---|---|---|---|---|
| １０ | オリゴマー１<br>(９５) | | NAT-105<br>(５) | |
| １１ | オリゴマー１<br>(７５) | | NAT-105<br>(５) | tBocBN<br>(２０) |
| １２ | オリゴマー１<br>(７５) | | NAT-105<br>(５) | tBocNN<br>(２０) |
| １３ | オリゴマー10<br>(９９) | | NAI-105<br>(５) | |
| １４ | オリゴマー11<br>(７９) | | TPS-105<br>(１) | tBocNN<br>(２０) |
| １５ | オリゴマー12<br>(９９) | | TPS-105<br>(１) | |
| １６ | オリゴマー13<br>(９９) | | TPS-105<br>(１) | |
| １７ | オリゴマー14<br>(７９) | | TPS-105<br>(１) | tBocNN<br>(２０) |
| １８ | オリゴマー15<br>(９５) | | NAI-105<br>(５) | |
| 比較例 | | AMM-tBM-MA<br>(９９) | TPS-105<br>(１) | |

【０１８７】
次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウェハ上に回転塗布して厚さ０．５μｍのレジスト膜を成膜し、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光を光源としたＮＡ０．５４のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて１１０℃で２分のベーキング処理を施した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（ＴＭＡＨ）またはＴＭＡＨとイソプロピルアルコールとの混合溶液で、レジスト膜の露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの現像液濃度および感度、解像度を表４に示す。
【０１８８】
【表４】

表　4

| レジスト番号 | 感　度 (mJ／cm$^2$) | 解像度 (ミクロン) | プロセス条件等 |
|---|---|---|---|
| 1 | 15 | 0．16 | 膜厚0.35ミクロン (以下すべて同じ) |
| 2 | 25 | 0．16 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 3 | 45 | 0．16 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 4 | 20 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 5 | 25 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 6 | 10 | 0．15 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 7 | 15 | 0．15 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 8 | 25 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 9 | 35 | 0．16 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 10 | 55 | 0．15 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 11 | 85 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 12 | 95 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 13 | 23 | 0．15 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 14 | 45 | 0．16 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 15 | 36 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 16 | 25 | 0．17 | 1.19%TMAH水溶液 |
| 17 | 40 | 0．16 | 0.238%TMAH水溶液 |
| 18 | 12 | 0．16 | 0.238%TMAH水溶液 |
| 比較例 | 200 | 0．20 | 2.38 %TMAH＋ イソプロパノール　溶液 |

【０１８９】

表４に示される通り、実施例１～１８のレジストにおいては、いずれも高い感度で解像性の良好なレジストパターンが形成されており、波長１９３ｎｍの光に対する透明性、アルカリ現像性とも優れていることが判る。一方比較例のレジストでは、ＴＭＡＨに３０ｗｔ％のイソプロピルアルコールを配合した現像液を用いた場合は解像性の良好なレジストパターンが形成されたものの、感度は著しく劣っている。なお、ＴＭＡＨを単独で用いた場合には、比較例のレジストの現像を行なうことができなかった。

【０１９０】

（実施例１９）

まず、グリオキサールトリメリックジハイドレート（アルドリッチ）０．１モルと、トランス－３，６－エンドメチレン－１，２，３，６－テトラヒドロフタロイルクロリド０．

１モルとをＴＨＦ中に混合した。このＴＨＦ溶液を０℃で攪拌しつつ、０．２モルのトリエチルアミンを徐々に滴下した。反応を室温でその後１２時間行なった。析出した塩を濾別し、反応液を水中に滴下してポリアセタール系ポリエステルオリゴマー（１６）を合成した。得られたオリゴマーの分子量は１００００であった。

【０１９１】

このポリマーと、ポリマーに対し１％のＴＰＳ－１０５とをシクロヘキサノンに溶解してシクロヘキサノン溶液を得、これを濾過してレジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液をウェハー上に０．２５μｍ膜厚で塗布し、レジスト膜を形成した。かかるレジスト膜をＡｒＦ露光装置で露光し、１１０℃でベークし、２．３８％のＴＭＡＨ現像液で現像したところ、０．１６μｍのラインアンドスペースパターンを５５ｍＪ／ｃｍ$^2$ の感度で形成することができた。

【０１９２】

（実施例２０）

イソフォロンジイソシアネート（アルドリッチ）０．１モルと、デオキシコール酸０．１モルとをＴＨＦ中に混合し、撹拌しつつ６０℃で４８時間、反応させた。次いで、反応液を水中に滴下して、ポリウレタン系オリゴマー（１７）を得た。こうして得られたオリゴマーの分子量は、１００００であった。

【０１９３】

このポリマーと、ポリマーに対して５％の２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン４スルフォン酸エステルをシクロヘキサノンに溶解してシクロヘキサノン溶液を得、これを濾過してレジスト溶液を調製した。

【０１９４】

得られたレジスト溶液をウェハー上に０．２５μｍの膜厚で塗布し、レジスト膜を形成した。かかるレジスト膜をＡｒＦ露光装置で露光し、１２０℃でベークして、２．３８％のＴＭＡＨ現像液で現像したところ、０．１９μｍのラインアンドスペースパターンを７５ｍＪ／ｃｍ$^2$ の感度で形成することができた。

【０１９５】

さらに、以下に合成例および実施例を示す。

【０１９６】

（合成例１：デオキシコール酸の縮合によるポリエステル化合物の合成）

デオキシコール酸を攪拌しつつ２３０℃で１０分間加熱することにより、共重合体を得た。得られた共重合体は、ブロードな分布を有し、平均分子量は約５，０００であった。

【０１９７】

（合成例２：酸無水物を含む化合物の合成）

ショウノウ酸無水物とデオキシコール酸とを等モルずつ混合し、この混合物を２３０℃で攪拌しながら１０分間保って共重合体を得た。

【０１９８】

得られた共重合体は、ブロードな分布を有し平均分子量は約５，０００であった。

【０１９９】

（合成例３：前段階において、コール酸と酸無水物とを溶液系で反応させる工程を含む合成）

１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物とコール酸とを、等モルずつ混合して、１５ｇの混合物を得た。この混合物をＴＨＦ８０ｇに溶解して、得られた溶液を６０℃で攪拌しながら１００時間加熱することにより反応させた。反応液を乾燥することで、反応物を得た。さらにこの反応物を撹拌しつつ２３０℃で１０分間加熱することにより、ブロードな分布を有する平均分子量約６，０００の共重合体を得た。

【０２００】

（合成例４：複数のヒドロキシコラン誘導体を原料とした合成）

デオキシコール酸、リトコール酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物を、モル比で１：１：２の割合で混合して、１５ｇの混合物を得た。この混合物を撹拌しつつ、２

３０℃で１０分間加熱することにより反応させた。その結果、ブロードな分布を有する平均分子量約５，５００の共重合体が得られた。

【０２０１】

（合成例５：水酸基のキャップ）

合成例３で得られた樹脂２．５ｇを、３，４－ジヒドロ－α－ピラン３０ｇ中に混合して溶液を得、この溶液を３０時間攪拌することにより反応させた。その後、反応液を乾燥することにより、ブロードな分布を有する平均分子量約６，１００の反応物を得た。

【０２０２】

（実施例２１）

合成例３で得たポリマーに対し、光酸発生剤としてのナフタリジルカンファースルフォネートを、ポリマーの５ｗｔ％加えて混合物を調製した。この混合物をシクロヘキサノンに溶解して、１２ｗｔ％のシクロヘキサノン溶液とした。得られたシクロヘキサン溶液を０．２μｍのメンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をＳｉウェハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で９０秒間プリベークして、膜厚０．２μｍのレジスト膜を成膜した。

【０２０３】

得られたレジスト膜に対し、ＡｒＦエキシマレーザー（ＮＡ＝０．５５）で露光を施し、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像した。その結果、３０ｍＪ／ｃｍ$^2$ のＤＯＳＥ量で、線幅０．２５μｍのネガのラインアンドスペースパターンを解像することができた。

【０２０４】

こうして得られたレジストパターンは、基板との密着性も優れていた。

【０２０５】

（実施例２２）

合成例３で得られたポリマーに、前述の実施例２１と同様の光酸発生剤を２ｗｔ％加え、さらに１－ナフトール－４－カルボン酸を該ポリマーの２ｗｔ％加えて混合物を調製した。この混合物をシクロヘキサノンに溶解して、１２ｗｔ％のシクロヘキサノン溶液とした。得られたシクロヘキサン溶液を０．２μｍのメンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、Ｓｉウェハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で９０秒間プリベークして、膜厚０．２μｍのレジスト膜を成膜した。

【０２０６】

得られたレジスト膜に対し、ＡｒＦエキシマレーザー（ＮＡ＝０．５５）で露光を施し、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像した。その結果、２０ｍＪ／ｃｍ$^2$ のＤＯＳＥ量で、線幅０．２５μｍのネガのラインアンドスペースパターンを解像することができた。

【０２０７】

こうして得られたレジストパターンは、基板との密着性も優れていた。

【０２０８】

（実施例２３）

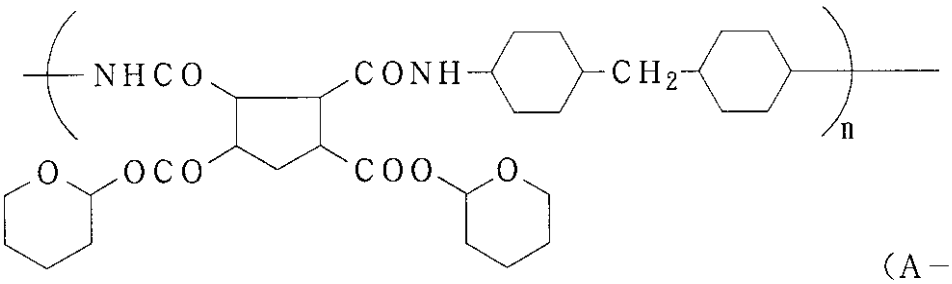
合成例５で得たポリマーに対し、光酸発生剤としてのＴＰＳ－１０５（みどり化学製）を、該ポリマーの１ｗｔ％加えて混合物を調製した。この混合物をシクロヘキサノンに溶解して、１２ｗｔ％のシクロヘキサノン溶液とした。得られたシクロヘキサン溶液を０．２μｍのメンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を得た。このレジスト溶液を、Ｓｉウェハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で９０秒間プリベークして、膜厚０．２μｍのレジスト膜を成膜した。

【０２０９】

得られたレジスト膜に対して電子線露光を施し、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像したところ、５０ｋＶの加速電圧、３０μＣ／ｃｍ$^2$ のＤＯＳＥ量で、線幅０．２０μｍのラインアンドスペースパターンを解像することができた。

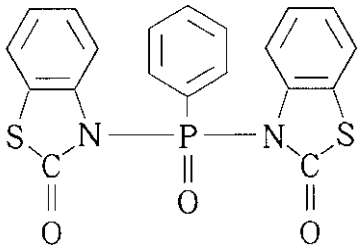
【０２１０】

こうして得られたレジストパターンは、基板との密着性も優れていた。
【０２１１】
（実施例２４）
合成例５で得られたポリマーに対し、酸発生剤としてのＴＰＳ－１０５（みどり化学製）を、該ポリマーの１ｗｔ％加えて混合物を調製した。この混合物をシクロヘキサノンに溶解して、１２ｗｔ％のシクロヘキサノン溶液とした。得られたシクロヘキサン溶液を０．２μｍのメンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を得た。
【０２１２】
一方、Ｓｉウェハー上にノボラック系フォトレジストを塗布し、１９０℃でプリベークして膜厚０．８μｍの下層レジスト膜を形成した。こうして得られた下層レジスト膜の上に、前述のレジスト溶液をＳｉウェハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で９０秒間プリベークして、膜厚０．２μｍのレジスト膜を成膜した。
【０２１３】
得られたレジスト膜に対し、ＡｒＦエキシマレーザー（ＮＡ＝０．５５）で露光を施し、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像した。その結果、１５ｍＪ／ｃｍ$^2$ ＤＯＳＥ量で、線幅０．２０μｍのネガのラインアンドスペースパターンを解像することができた。
【０２１４】
こうして得られたレジストパターンは、基板との密着性も優れていた。
【０２１５】
以上のようにして調製した実施例１～２４のレジストについて、$CF_4$ プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した。この結果、ノボラック樹脂をベース樹脂とするレジストのエッチング速度を１．０としたとき、比較例のレジストのエッチング速度が１．２であるのに対し、実施例１～２４のレジストのエッチング速度は０．９～１．１であり、いずれも高いドライエッチング耐性を有していることが確認された。
【０２１６】
（合成例６）
撹拌機、温度計を装備し、窒素置換した５００ｍｌの４つ口フラスコに、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン２１．０ｇ（０．１ｍｏｌ）と、乾燥したＮ－メチルピロリドン２００ｍｌとを収容し、室温で撹拌した。この溶液に、ｃｉｓ，ｃｉｓ，ｃｉｓ，ｃｉｓ－１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物２１．０ｇ（０．１ｍｏｌ）を加え、室温で４時間撹拌した。その後、６０℃で１０時間撹拌することにより粘稠なポリアミド溶液を得た。
【０２１７】
このポリアミド溶液に３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン６９ｇと触媒量の塩酸とを加え、室温で７日間反応させた。この溶液を２０００ｍｌのメタノールに滴下した。析出したポリマーを濾取し、次いで、５０℃の真空乾燥機中１０時間乾燥させて、下記化学式で表わされる繰り返し単位を有する透明ポリマー（Ａ－１）４１ｇを得た。収率は７５％であった。
【０２１８】
【化３６】

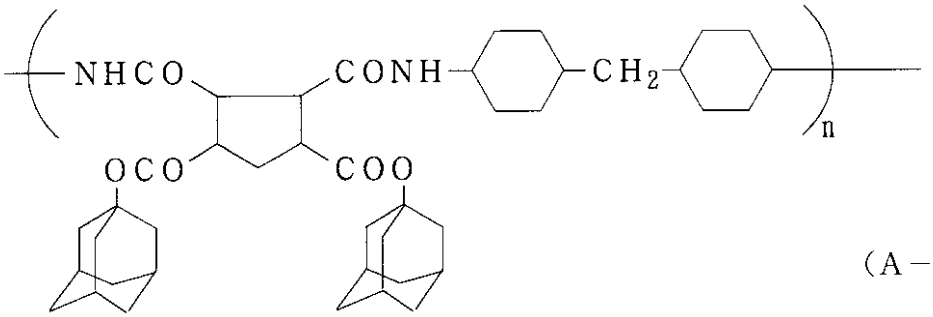


（Ａ－１）

【０２１９】
（合成例７）
攪拌機、温度計、水分定量器を装備し、窒素置換した５００ｍｌの４つ口フラスコに、１－アダマンタノール６１ｇと２００ｍｌのＮ－メチルピロリドンとを収容して、室温で攪拌した。２７ｇの水酸化カリウムを５０ｍｌの水に溶解して得られた溶液を、前述のアダマンタノールの溶液に加えた。さらにこの溶液に１００ｍｌのトルエンを加え、１３０～１５０℃に加熱して、水とトルエンとを共沸除去した。
【０２２０】
水およびトルエンが留去されなくなったのを確認した後、溶液を室温に戻し、ｃｉｓ，ｃｉｓ，ｃｉｓ，ｃｉｓ－１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物４２．０ｇ（０．２ｍｏｌ）を加え、室温で５０時間攪拌した。続いて、反応溶液を水冷し、希塩酸を少量ずつ滴下して弱酸性とした。
【０２２１】
反応液を濾過し、２００ｍｌの水に滴下して析出したジエステルジカルボン酸を濾取し、減圧下で乾燥させた。得られたジエステルジカルボン酸の収率は、３５％（３６ｇ）であった。
【０２２２】
次いで、攪拌基、温度計を装備し、窒素置換した５００ｍｌの４つ口フラスコで、ジエステルジカルボン酸３０．１ｇ（０．０６ｍｏｌ）と、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン１２．６ｇ（０．０６ｍｏｌ）と、１２．５ｇのトリエチルアミンを１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解した。
【０２２３】
溶液を－１０℃に冷却し、下記化学式で表わされる化合物４５．２ｇを８０ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶かした溶液を滴下し、３０分間攪拌した。
【０２２４】
【化３７】

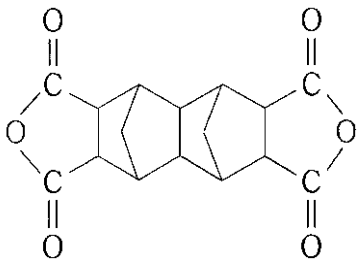


次いで、溶液を室温で２０時間攪拌した後、濾過して不溶分を除去し、２０００ｍｌのメタノールに注いでポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾取し、５０℃の真空乾燥機中１０時間乾燥させて、下記化学式で表わされる繰り返し単位を有する透明ポリマー（Ａ－２）３３ｇを得た。収率は、８０％であった。
【０２２５】
【化３８】

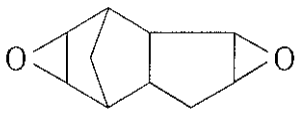


（Ａ－２）

【０２２６】
（合成例８）
攪拌機、温度計を装備し、窒素置換した５００ｍｌの４つ口フラスコに、下記化学式で表わされる酸無水物３０．２ｇ（０．１ｍｏｌ）と、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド２２．４ｇ（０．２ｍｏｌ）と、２００ｍｌの乾燥させたＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドとを収容し、室温で２０時間攪拌することにより反応させた。続いて、反応溶液を水冷し、希塩酸を少量ずつ滴下して弱酸性にした。
【０２２７】
【化３９】



【０２２８】
反応液を濾過して２０００ｍｌの水に滴下し、析出したジエステルジカルボン酸を濾取して減圧下で乾燥させた。得られたジエステルジカルボン酸の収率は、７６％（３４ｇ）であった。
【０２２９】
次いで、撹拌機、温度計を装備し、窒素置換した５００ｍｌの４つ口フラスコ中で３１．５ｇ（０．０７ｍｏｌ）のジエステルジカルボン酸と、下記化学式で表わされるジエポキシ化合物１１．５ｇ（０．０７ｍｏｌ）と、２ｇのトリフェニルホスフィンを２００ｍｌの乾燥させたＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに溶かし、１００℃で２時間撹拌することにより反応させた。
【０２３０】
【化４０】



【０２３１】
反応溶液を濾過し、２０００ｍｌのメタノールに滴下し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾取し、５０℃の真空乾燥機で１０時間乾燥させて、透明ポリマー（Ａ－３）３４ｇを得た。収率は、８０％であった。

【０２３２】
（実施例２５）
透明ポリマー（Ａ－１）１０ｇと、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０．２ｇとを、２０ｇの乳酸エチルに溶かし、０．５μｍのフィルターで濾過して感光性組成物を得た。次いで、この感光性組成物をＳｉウェハーに塗布し、１００℃で６０秒間加熱することにより乾燥し、膜厚１０μｍのレジスト膜を形成した。
【０２３３】
こうして得られたレジスト膜に、所定のパターンを有するマスクを介して、水銀ランプの光を照射した後、９５℃のホットプレート上で３分間加熱した。続いて、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に９０秒間浸漬して現像し、さらに水洗いしてレジストパターンを得た。
【０２３４】
このパターンの断面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、２００ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で、線幅２μｍの矩形状のパターンが形成されていた。レジストパターンを形成した基板を、２００℃で２時間加熱して、レジストをイミド化させることにより、耐熱性パターンが得られた。
【０２３５】
（実施例２６）
透明ポリマー（Ａ－１）１０ｇと、ジ（パラターシャリブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート０．１５ｇとを乳酸エチル５０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過して感光性組成物を得た。次いで、該感光性組成物をＳｉウェハー上に塗布し、１００℃で６０秒間加熱することにより乾燥して、厚さ０．８μｍのレジスト膜を形成した。
【０２３６】
こうして得られたレジスト膜に、所定のパターンを有するマスクを介して、ＫｒＦエキシマレーザー光を照射して露光を施した後、１００℃のホットプレート上で９０秒間加熱した。続いて、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に９０秒間浸漬して現像し、さらに水洗いしてレジストパターンを得た。
【０２３７】
このパターンの断面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、８８ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で、線幅０．２５μｍの矩形状のパターンが形成されていた。
【０２３８】
（実施例２７）
透明性ポリマー（Ａ－３）１０ｇと、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０．１ｇと０．０７５ｇの４－フェニルピリジンとを３－メトキシプロピオン酸メチル５０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過して感光性組成物を得た。次いで、該感光性組成物をＳｉウェハー上に塗布し、１００℃で６０秒間加熱することにより乾燥して、厚さ０．５μｍのレジスト膜を形成した。
【０２３９】
こうして得られたレジスト膜に、所定のパターンを有するマスクを介してＡｒＦエキシマレーザー光を光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった後、１００℃のホットプレート上で９０秒間加熱した。続いて、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に６０秒間浸漬して現像し、さらに水洗いしてレジストパターンを得た。
【０２４０】
このパターンの断面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、１２０ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で、線幅０．１５μｍの矩形状のパターンが形成されていた。
【０２４１】
該感光性組成物を石英ウェハ上に１μｍの厚みで塗布し、１９３ｎｍに対する吸光度を測定したところ、０．４４であった。

【０２４２】
（比較例２）
４－フェニルピリジンを配合しない以外は、前述の実施例２７と同様の組成で感光性組成物を調製した。こうして得られた感光性組成物を用いて、実施例３と同様の操作により、露光、現像を行なってレジストパターンを形成した。
【０２４３】
得られたパターンの断面をＳＥＭで観察したところ、パターンの上部に庇状の難溶化層が生じており、０．０５μｍｍまでしか解像していなかった。
【０２４４】
（実施例２８）
透明ポリマー（Ａ－１）１０ｇと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０．５ｇとを３－メトキシプロピオン酸メチル５０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過して感光性組成物を得た。次いで、該感光性組成物をＳｉウェハーに塗布し、１００℃で６０秒間加熱することにより乾燥し、膜厚０．５μｍのレジスト膜を形成した。
【０２４５】
こうして得られたレジスト膜に、所定のパターンを有するマスクを介してＡｒＦエキシマレーザー光を光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった後、１００℃のホットプレート上で９０秒間加熱した。続いて、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に６０秒間浸漬して現像し、さらに水洗いしてレジストパターンを得た。
【０２４６】
このパターンの断面をＳＥＭにより観察したところ、２２０ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で線幅０．１７μｍの矩形状のパターンが形成されていた。
【０２４７】
該感光性組成物を石英ウェハの上に１μｍの厚みで塗布し、１９３ｎｍの光に対する吸光度を測定したところ、０．６０であった。
【０２４８】
（比較例３）
透明ポリマー（Ａ－１）５ｇと、水酸基をｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシ基に置換したポリヒドロキシスチレン５ｇと、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０．５ｇとを３－メトキシプロピオン酸メチル５０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過して感光性組成物を得た。次いで、該感光性組成物をＳｉウェハーに塗布し、１００℃で６０秒間加熱することにより乾燥し、厚さ０．５μｍのレジスト膜を形成した。
【０２４９】
こうして得られたレジスト膜に、所定のパターンを有するマスクを介してＡｒＦエキシマレーザー光を光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった後、１００℃のホットプレート上で９０秒間加熱した。続いて、加熱処理後のレジスト膜を、２．３８％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に６０秒間浸漬して現像し、さらに水洗いしてレジストパターンを得た。
【０２５０】
このレジストパターンの断面をＳＥＭにより観察したところ、１９０ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で０．４μｍのパターンが形成されていたが、形状は三角形であり、膜厚は０．３μｍまで低下していた。
【０２５１】
該感光性組成物を石英ウェハの上に１μｍの厚みで塗布し、１９３ｎｍに対する吸光度を測定したところ、３．１であった。
【０２５２】
（実施例３０）

クレゾールノボラック樹脂、アクリル樹脂、および本発明の感光性組成物のエッチングレートを比較した。具体的には、クレゾールノボラック樹脂を乳酸エチルに溶かし、０．５μｍのフィルターで濾過した溶液と、アクリル樹脂を乳酸エチルに溶かし、０．５μｍのフィルターで濾過した溶液とを容易した。

【０２５３】

本発明の感光性組成物としては、実施例２６から２８の感光性組成物を用いた。

【０２５４】

これらの５種類の溶液を、それぞれシリコンウェハの上に塗布し、１μｍ厚の塗布膜を形成した。

【０２５５】

$CF_4$ ２０ｓｃｃｍ、$H_2$ ５ｓｃｃｍ、０．００５Ｔｏｒｒ、出力１７０Ｗの条件下で、それぞれのレジスト膜をエッチングした。下記表５にそのエッチングレートをまとめる。

【０２５６】

【表５】

表　５

| 樹　　脂 | エッチングレート |
|---|---|
| クレゾールノボラック樹脂 | １８nm／min |
| アクリル樹脂 | ８７ |
| 実施例２６の感光性組成物 | ２９ |
| 実施例２７の感光性組成物 | ２１ |
| 実施例２８の感光性組成物 | ２５ |

【０２５７】

実施例２６から２８の感光性組成物は、クレゾールノボラック樹脂よりはドライエッチング耐性は劣るもののが、アクリル樹脂よりも耐性が高く、ほぼポリヒドロキシスチレンのドライエッチング耐性に匹敵することがわかった。

【０２５８】

（実施例３１）

オリゴマー（１１）の反応時間をさらに６０分に延長したところ、樹脂はさらに高分子量化（硬化）して、分子量５０００程度のオリゴマーが得られた。この樹脂は、熱分析結果により、２３０℃以上の$T_g$ を有する高耐熱性樹脂であることがわかった。

【０２５９】

さらに、ここで得られたオリゴマーの赤外吸収スペクトルの測定結果を図１に示す。１７４０$cm^{-1}$にエステルの吸収が出現しており、ポリエステルであることがわかる。

【０２６０】

（実施例３２）

実施例２０の手順に従って合成したポリ（イソシアネート）を熱分析した結果、耐熱性は２００℃以上であった。この樹脂は、さらに加熱することによって、炭酸ガスを放出しながら硬化していくことがわかった。

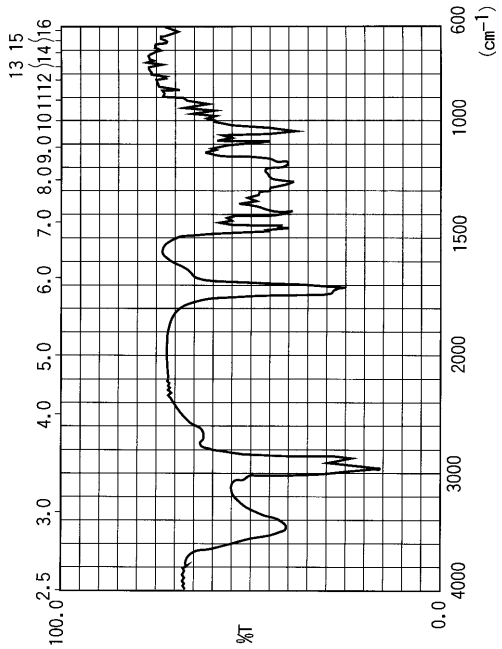
【０２６１】

ここで得られたオリゴマーの赤外吸収スペクトルの測定結果を図２に示す。イソシアネートの吸収がなく、１７００$cm^{-1}$と１５２０$cm^{-1}$とにウレタンの吸収が出現しており、ポリウレタンであることがわかる。

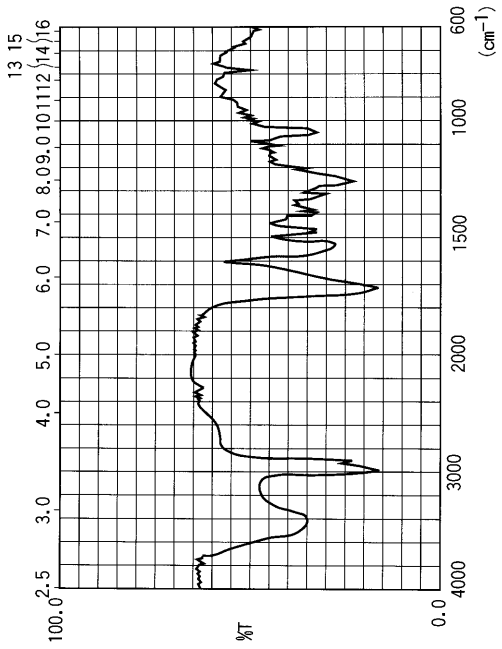
【０２６２】

【発明の効果】
以上詳述したように本発明によれば、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で解像性の良好なレジストパターンを形成することができる感光性組成物、およびレジストパターン形成方法が提供される。また本発明によれば、光学材料およびコーティング材として好適に使用され得る透明性樹脂が提供される。
【０２６３】
本発明の感光性組成物は、塗布溶媒への溶解性も優れており、相分離も生じることがない。かかる感光性組成物は、高密度デバイスの微細加工等のフォトリソグラフィ技術において有効である。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例３１で合成されたオリゴマーの赤外吸収スペクトル。
【図２】実施例３２で合成されたオリゴマーの赤外吸収スペクトル。

【図１】




【図２】



フロントページの続き

(74)代理人　100070437
　　弁理士　河井　将次
(72)発明者　後河内　透
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　浅川　鋼児
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　沖野　剛史
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　信田　直美
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　中瀬　真
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　早瀬　留美子
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　川門前　善洋
　　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　中澤　俊彦

(56)参考文献　特開平０７－０５６３５４（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０６－３４０８０２（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭５３－１３３４２９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０６－２３６０３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　G03F 7/00～7/42
　　C08G 18/34
　　C08G 63/12
　　C08L 67/00