(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/034541 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08G 63/19 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072514

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 23 日(23.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-189737 2012 年 8 月 30 日(30.08.2012) JP
特願 2013-171012 2013 年 8 月 21 日(21.08.2013) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 山中 一広(YAMANAKA, Kazuhiro); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 中辻 惇也(NAKATSUJI, Junya); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

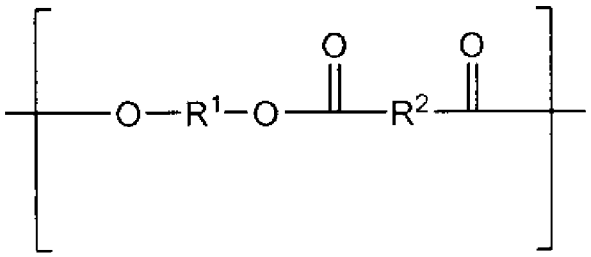
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法



(1)

(57) **Abstract**: This photosensitive resin composition contains (A) a fluorine-containing polymer compound that contains a repeating unit represented by general formula (1), (B) a photosensitizer and (C) a polar solvent. (In the formula, R^1 is a divalent organic group which contains 1-4 hexafluoroisopropanol groups and which is either protected or not protected by a protecting group, and R^2 is a divalent organic group.) The photosensitive resin composition does not contain carboxyl groups or phenolic hydroxyl groups used to enable dissolution in developing solutions but does contain an aromatic polyester able to be dissolved in a polar solvent and coated on a substrate, and therefore imparts a good patterned shape without the pattern swelling.

(57) 要約: 本発明の感光性樹脂組成物は、一般式（１）で表される繰り返し単位を含む含フッ素高分子化合物（Ａ）と、感光剤（Ｂ）と、極性溶剤（Ｃ）を含む。（式中、R^1は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、R^2は２価の有機基である。） 該感光性樹脂組成物は、現像液に可溶とするためのカルボキシル基やフェノール性水酸基を含まなく、極性溶剤に溶解し基板に塗布可能な芳香族ポリエステルを含むため、パターンが膨潤することなく、良好なパターン形状を与える。

WO 2014/034541 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体用保護膜の材料として、ポリイミドまたはポリベンゾオキサゾールが知られており、これらは耐熱性に優れ、低い吸水性および誘電率を有する膜を与える。

[0003] 感光性樹脂組成物としては、ポリアミド酸およびポリアミドフェノールが知られており、これらは加熱による脱水反応によってポリイミドまたはポリベンゾオキサゾールに変換される。前記ポリアミド酸またはポリアミドフェノールを極性溶剤およびアルカリ現像液に可溶とするために、その化学構造中にカルボキシル基やフェノール性水酸基（ヒドロキシフェニル基）を含有させることが行われている。

[0004] リソグラフィにおいては、前記ポリアミド酸またはポリアミドフェノールが極性溶剤に溶けることでレジスト液として基板に塗布可能となりレジスト膜が形成され、ポリイミドまたはポリベンゾオキサゾールがアルカリ現像液に溶けることで現像可能となる。また、前記ポリアミド酸またはポリアミドフェノールに感光剤を加えることで、光照射によってレジスト膜の照射部がアルカリ現像液に溶解するポジ型、または照射部がアルカリ現像液に不溶となるネガ型の感光性樹脂組成物となる。ポジ型、ネガ型の違いは、ポリアミド酸または当該ポリアミドフェノールの化学構造による。しかしながら、ポリイミドは複素環を有するので透明ではなく、レジストとして使用し難いという問題があった。

[0005] 一方、２個のフェノール性水酸基を有する化合物であるビスフェノールは

、ポリエステルまたはポリイミドの原料モノマーとして知られている。

[0006] ビスフェノールを原料モノマーとするポリエステルは、半導体基板等の電子部品の保護膜、接着剤、濾過等の水処理膜、ガス分離膜、または血液の透析膜等に使用されている。当該ポリエステルは、複素環を有しないことから、複素環を有するポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールよりも可視光域の透明性が高く、透明性保護膜等の光学部材に適している。中でも、ビスフェノールＡとテレフタル酸またはイソフタル酸を縮重合して得られるポリアリレートは、透明性、耐候性および難燃性に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られている。例えば、特許文献１に、ビスフェノールとイミド環を含有したジニトロ化合物から得られるポリイミドが開示される。

[0007] しかしながら、ビスフェノールを原料モノマーとする、これらポリエステルおよびポリイミドは、溶剤に難溶である、また成型し難い等の特徴がある。

[0008] 例えば、特許文献２に、水性アルカリ現像液で現像可能な感光性画像形成材料が開示されている。当該感光性画像形成材料は、芳香核に隣接する不飽和二重結合を分子主鎖に有し感光性不飽和二重結合とカルボキシル基を有する感光性ポリエステルまたは変性ポリエステル樹脂を感光層に含むことを特徴とし、前記感光性ポリエステルまたは変性ポリエステルがカルボキシル基を含むことで水性アルカリ現像液に可溶であると記載されている。

[0009] しかしながら、ポリイミドまたはポリベンゾオキサゾールの原料モノマーと同様に、アルカリ現像液に可溶とするために感光性ポリエステルにおいて、ビスフェノールにカルボキシル基を導入したとしても、リソグラフィにおいて、現像液に膨潤するため、微細なパターンを形成し難いという問題があった。また、アルカリ現像液に可溶とするために、化学構造中の芳香環に水酸基またはカルボキシル基を付加させようとしても、ビスフェノールには既に２個のフェノール性水酸基が含まれ、反応が多段階となるため合成が煩雑になるという問題があった。フェノール性水酸基を含有したポリエステルは

、原料モノマーのフェノール性水酸基の一部を、保護基としてトリメチルシリル基、ターシャリーブトキシカルボニル基等を用いて保護し、保護していないフェノール性水酸基により縮重合させてポリエステルを得た後、当該保護基を脱離させる多段階の反応を経て得られる。

[0010] また、フッ素系ポリマーに適度な親水性を与える官能基として、ヘキサフルオロイソプロパノール基（－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ、以下、ＨＦＩＰ基と呼ぶことがある）が知られている。特に、半導体製造時のリソグラフィによるパターニングにおいて、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むフッ素系ポリマーを含むレジストは、基板にレジストとして塗布した際、親水性に加え、高い透明性と基板との密着性を発現する。また、当該レジストは、波長１９３nmのフッ化アルゴンレーザー等を光源とする紫外線露光において、概ね、露光感度が高く、露光部がアルカリ現像液に対し可溶となり、フォトリソグラフィ法によりパターニングが可能である。

[0011] 例えば、特許文献３に、真空紫外線から光通信波長域に至る波長領域で、高い透明性と低屈折率性を有し、かつ基板への密着性、高い成膜性、エッチング耐性、耐久性を併せ持つ反射防止膜材料またはレジスト材料として、芳香環に結合したヘキサフルオロイソプロパノール基を含む含フッ素化合物が開示されている。極性基であるヘキサフルオロイソプロパノール基がフェノールまたはヘキサノールに付加した含フッ素化合物を用い得られた高分子化合物は極性溶剤に可溶であり、また、親水性を有することよりアルカリ現像液に可溶である。

[0012] 極性溶剤への溶解性を向上させるため、ビスフェノールが含むイソプロピリデン（－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－）部位にかえて、ヘキサフルオロイソプロピリデン（－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－）部位を含む含フッ素ビスフェノールを原料モノマーとし共重合させたフッ素系ポリマーが知られている。

[0013] また、特許文献４にヒドロキシポリイミド１００重量部とジアゾナフトキノン化合物１～５０重量部からなるポジ型感光性樹脂組成物であって、該ヒドロキシポリイミド製造の反応溶液から、ヒドロキシポリイミドを単離する

ことなく得たヒドロキシポリイミドを用いるポジ型感光性樹脂組成物が開示されている。特許文献５に特定の構造を有するポリアミド酸とポリイミドからなる共重合体即ち、ポリ（アミド酸－イミド）共重合体、およびジアゾナフトキノン系感光剤を含有する感光性樹脂組成物が開示される。

[0014] ポリエステルを現像液に可溶とする手段には、前述のポリアミド酸やポリヒドロキシアミドの可溶化の場合と同様、化学構造中にカルボキシル基やフェノール性水酸基を導入する方法等が挙げられる。しかしながらリソグラフィにおいて、カルボキシル基を含む樹脂は現像液に膨潤するために、レジストとした際に微細なパターンを得にくいという問題があった。

[0015] また、ポリエステルの重合においては、原料モノマーが反応性基であるカルボキシル基または水酸基、通常、フェノール性水酸基を有し、当該カルボキシル基と水酸基が、脱水縮合反応してエステル結合を形成した結果、ポリエステルが得られる。

[0016] 現像液に可溶とするために、脱水縮合反応後のポリエステルの化学構造中に、反応性基であるカルボキシル基に加え、溶解性基としてフェノール性水酸基を導入しようとするには、煩雑な有機合成操作が必要となる問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：米国特許３８３８０９７号

特許文献2：特開昭６１－５５６４３号公報

特許文献3：特開２００４－８３９００号公報

特許文献4：特開２００１－２９６６５７号公報

特許文献5：特開２０１０－１３４１１６号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、溶解性基としてカルボキシル基およびフェノール性水酸基を含

むことなく、極性溶剤に溶解し基板に塗布可能であり、ポジ型またはネガ型のレジストパターン形成が可能な芳香族ポリエステルを含む感光性樹脂組成物を得ることを目的とする。さらに、本発明は、透明性に優れた芳香族ポリエステルを含む感光性樹脂組成物を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

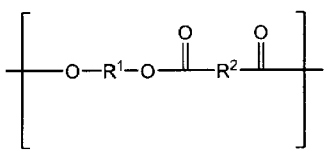
[0019] 本発明の感光性樹脂組成物において、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を含む芳香族ポリエステルである含フッ素高分子化合物（Ａ）を用いる。含フッ素高分子化合物（Ａ）の原料モノマーには、反応性基としてフェノール性水酸基、溶解性基としてヘキサフルオロイソプロパノール基を同一分子中に含む含フッ素化合物を用いる。原料モノマーはフェノール性水酸基を含むので、ジカルボン酸またはその誘導体と縮重合反応することができ、原料モノマーとジカルボン酸またはその誘導体と縮重合反応し、含フッ素高分子化合物（Ａ）が得られる。溶解性基であるヘキサフルオロイソプロパノール基を分子構造中に含む含フッ素高分子化合物（Ａ）は極性溶剤（Ｃ）に可溶である。本発明の感光性樹脂組成物は、当該含フッ素高分子化合物（Ａ）、感光剤（Ｂ）および極性溶剤（Ｃ）を含む。尚、以後、特に断らない限り、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を合わせて、単に「ヘキサフルオロイソプロパノール基」と呼ぶことがある。

[0020] 即ち、本発明は以下の発明１～１６を含む。

[0021] ［発明１］

一般式（１）で表される繰り返し単位を含む含フッ素高分子化合物（Ａ）と、感光剤（Ｂ）と、極性溶剤（Ｃ）と、を含む、感光性樹脂組成物。

[化1]



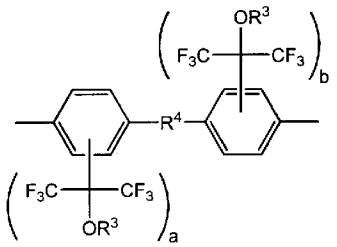
（1）

（式中、R^1は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、R^2は２価の有機基である。）

[0022] ［発明２］

R^1が一般式（２）で表される基である、発明１の感光性樹脂組成物。

[化2]



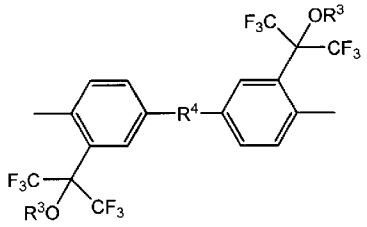
（２）

（式中、R^3はそれぞれ独立に水素原子または保護基であり、R^4は単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、ａとｂはそれぞれ独立に０～２の整数であり、$1 \leqq a+b \leqq 4$である。）

[0023] ［発明３］

R^1が一般式（３）で表される基である、発明１または発明２の感光性樹脂組成物。

[化3]



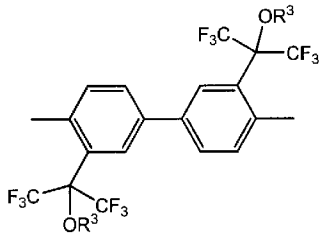
（３）

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、R^4は、単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基である。）

[0024] ［発明４］

R^1が一般式（４）で表される基である、発明１～３の感光性樹脂組成物。

[化4]



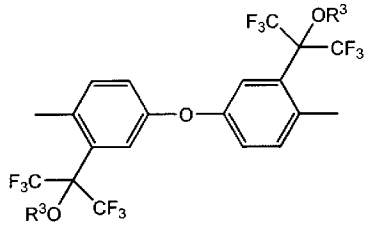
（4）

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[0025] ［発明５］

R^1が一般式（５）で表される基である、発明１～３の感光性樹脂組成物。

[化5]



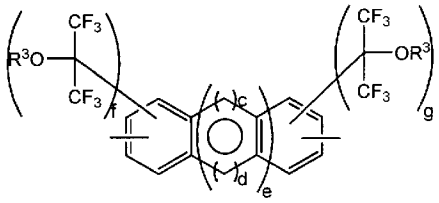
（5）

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[0026] ［発明６］

R^1が一般式（６）で表される基である、発明１の感光性樹脂組成物。

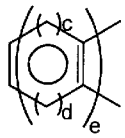
[化6]



(6)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～２の整数であり、ｃ＋ｄ＝０～４である。ｅは０～３の整数である。ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。また、式（６）中、次式：

[化7]

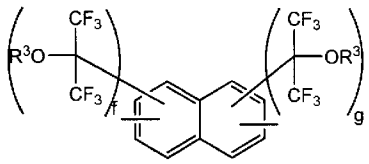


で表される部位は芳香環を表わし、環を構成する炭素原子がヘテロ原子(窒素原子、酸素原子または硫黄原子)で置換してもよく、水素原子は置換基で置換してもよく、この置換基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。尚、式中の円は、これを包む環が芳香環を形成していることを示す。）

[0027] ［発明７］

R^1が一般式（７）で表される基である、発明１または発明６の感光性樹脂組成物。

[化8]



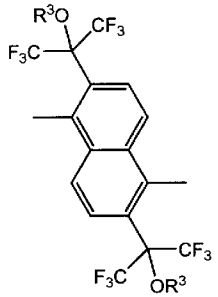
(7)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。）

[0028] ［発明８］

R^1が一般式（８）で表される基である、発明１、発明６または発明７の感光性樹脂組成物。

[化9]



（８）

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[0029] ［発明９］

さらにエポキシ化合物を含む、発明１～８に記載の感光性樹脂組成物。

[0030] ［発明１０］

前記エポキシ化合物が、グリシジル基を含み、化学構造中に炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、芳香環または複素環を含んでいてもよく、エポキシ化合物中の水素原子の一部または全部が、それぞれ独立に、フッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよいエポキシ化合物である、発明９の感光性樹脂組成物。

[0031] ［発明１１］

さらにエポキシ樹脂硬化剤を含む、発明９の感光性樹脂組成物。

[0032] ［発明１２］

感光剤（Ｂ）が、露光により酸を発生する光酸発生剤である、発明１～１１の感光性樹脂組成物。

[0033] ［発明１３］

感光剤（Ｂ）が、露光によりスルホン酸を発生する光酸発生剤である、発

明１～１２に記載の感光性樹脂組成物。

[0034] ［発明１４］

感光剤（Ｂ）が、露光によりインデンカルボン酸を発生するジアゾナフトキノン化合物である、発明１～１３の感光性樹脂組成物。

[0035] ［発明１５］

極性溶剤（Ｃ）が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドまたはＮ－メチルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも一つの極性溶剤である、発明１～１４の感光性樹脂組成物。

[0036] ［発明１６］

発明１～１５の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し溶剤を揮発させる工程と、前記乾燥工程後に得られる感光性樹脂膜を、フォトマスクを介し所定のパターン形状に露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂膜を現像液に接触させて現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱する工程を含む、パターン形成方法。

[0037] 本発明により、溶解性基としてカルボキシル基およびフェノール性水酸基を含むことなく、極性溶剤に溶解し基板に塗布可能であり、ポジ型またはネガ型のレジストパターン形成が可能な芳香族ポリエステルを含む感光性樹脂組成物を得ることができる。さらに、本発明により、透明性に優れた芳香族ポリエステルを含む感光性樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物は、含フッ素高分子化合物（Ａ）と、感光剤（Ｂ）および極性溶剤（Ｃ）を含む。

[0039] 本発明の感光性樹脂組成物は、極性溶剤（Ｃ）に含フッ素高分子化合物（Ａ）と感光剤（Ｂ）が溶解した溶液であり、リソグラフィにより、基板に塗布した後露光することで、ポジ型またはネガ型のレジストパターンとなり、パターン形成が可能である。

[0040] 含フッ素高分子化合物（Ａ）は、２個のフェノール性水酸基、および保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を含む含フッ素化合物を、当該含フッ素化合物中のフェノール性水酸基が選択的にジカルボン酸またはその誘導体と縮重合反応させることによって得られる。当該含フッ素高分子化合物（Ａ）は、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むことで、極性溶剤（Ｃ）に可溶である。

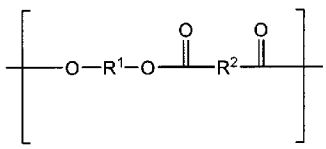
[0041] 当該含フッ素高分子化合物（Ａ）に、感光剤（Ｂ）および極性溶剤（Ｃ）を加えた本発明の感光性樹脂組成物は常温（５℃～３５℃）で液体であり、基板等に塗布し塗膜とし加熱硬化させた際、透明性低下の原因となる複素環を形成することがない。

[0042] 以下、本発明の感光性樹脂組成物に用いる各組成物である、含フッ素高分子化合物（Ａ）、含フッ素高分子化合物（Ａ）を得るための原料モノマーである含フッ素化合物およびジカルボン酸またはその誘導体、感光剤（Ｂ）、極性溶剤（Ｃ）、および感光性樹脂組成物によるパターン形成方法について順を追って説明する。

[0043] １．感光性樹脂組成物に用いる含フッ素高分子化合物（Ａ）

含フッ素高分子化合物（Ａ）は、一般式（１）で表される繰り返し単位を含む。

[化10]

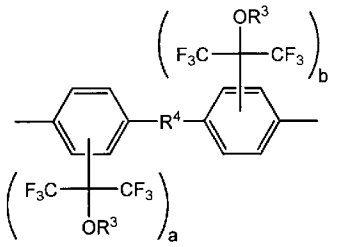


（1）

（式中、R^1は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、R^2は２価の有機基である。）

[0044] R^1は、以下の一般式（２）～（８）で表されるいずれかの基であることが好ましい。

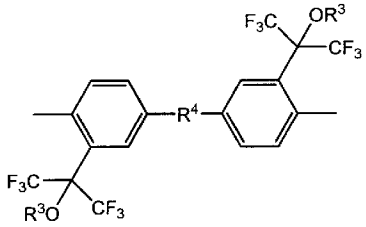
[化11]



(2)

(式(2)中、R^3はそれぞれ独立に水素原子または保護基であり、R^4は単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基であり、aとbはそれぞれ独立に0～2の整数であり、$1 \leqq a+b \leqq 4$である。)

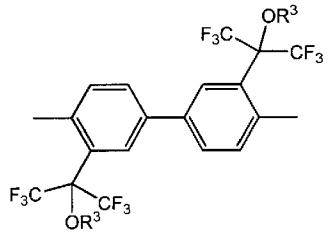
[化12]



(3)

(式(3)中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、R^4は、単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が2個離脱した2価の有機基である。)

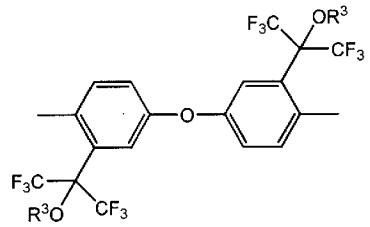
[化13]



(4)

(式(4)中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。)

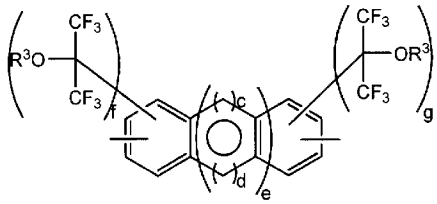
[化14]



(5)

(式(5)中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。)

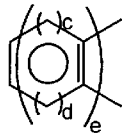
[化15]



(6)

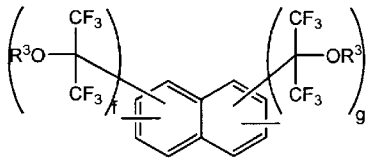
(式(6)中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、c、dはそれぞれ独立に0～2の整数であり、c+d=0～4である。eは0～3の整数である。fとgはそれぞれ独立に0～2の整数であり、1≦f+g≦4である。また、式(6)中、次式:

[化16]



で表される部位は芳香環を表わし、環を構成する炭素原子がヘテロ原子(窒素原子、酸素原子または硫黄原子)で置換してもよく、水素原子は置換基で置換してもよく、この置換基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。尚、式中の円は、これを包む環が芳香環を形成していることを示す。)

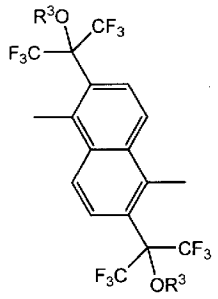
[化17]



(7)

(式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。)

[化18]



(8)

(式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。)

[0045] 本発明の感光性樹脂組成物は、バッファーコート膜または再配線膜等の半導体用保護膜に好適に採用できる。さらに、本発明の感光性樹脂組成物に用いる含フッ素高分子化合物（Ａ）はポリエステルであることから、従来の感光性ポリイミドや感光性ポリベンズオキサゾール等の複素環含有樹脂に比べて透明性が高く、タッチパネル用ディスプレイの保護膜としても好適に採用できる。

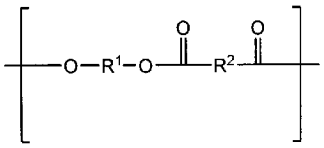
[0046] 含フッ素高分子化合物（Ａ）において、R^1が前述の式（４）、式（５）または式（８）で表わされる基であれば、基板に塗布し膜とした際の透明性が

高く好ましい。

[0047] ２．含フッ素高分子化合物（Ａ）を重合するための原料モノマー

含フッ素高分子化合物（Ａ）は、２個のフェノール性水酸基を有し且つ芳香環にヘキサフルオロイソプロパノール基が結合した含フッ素化合物と、ジカルボン酸またはその誘導体とを原料モノマーとして、当該含フッ素化合物とジカルボン酸またはその誘導体が縮重合反応することによって得られる。即ち、ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨで表わされる含フッ素化合物と、ＨＯＯＣ－Ｒ[2]－ＣＯＯＨで表わされるジカルボン酸またはその誘導体が縮重合反応し、一般式（１Ａ）で表わされる含フッ素樹脂化合物が得られる。

[化19]



（1A）

（式中、Ｒ[1]は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、Ｒ[2]は２価の有機基である。）

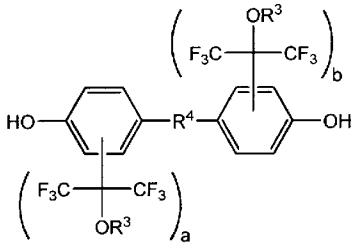
本発明の感光性樹脂組成物に含まれる含フッ素高分子化合物（Ａ）は、ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨ（一般式（１Ａ）に含まれる以下の一般式（２Ａ）～（９Ａ）で表わされる含フッ素化合物と、ＨＯＯＣ－Ｒ[2]－ＣＯＯＨに含まれる以下の一般式（１０）～（１１）で表わされるジカルボン酸またはその誘導体を縮重合させて得られる。順を追って説明する。

[0048] ２－１．含フッ素化合物

含フッ素化合物としては、ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨに含まれる一般式（２Ａ）～（８Ａ）で表わされる化合物が挙げられる。

［一般式（２Ａ）で表わされる含フッ素化合物］

[化20]

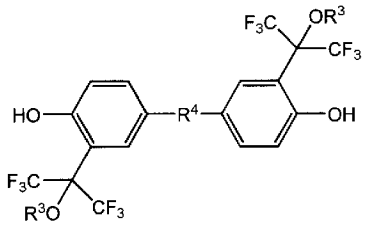


(2A)

（式（２Ａ）中、R^3はそれぞれ独立に水素原子または保護基であり、R^4は単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、ａとｂはそれぞれ独立に０～２の整数であり、$1 \leqq a+b \leqq 4$である。）

［一般式（３Ａ）で表わされる含フッ素化合物］

[化21]

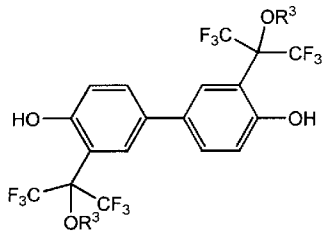


(3A)

（式（３Ａ）中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、R^4は、単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基である。）

［一般式（４Ａ）で表わされる含フッ素化合物］

[化22]

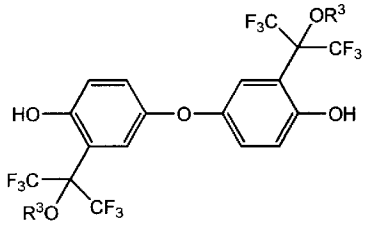


(4A)

(式（４Ａ）中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。)

[一般式（５Ａ）で表わされる含フッ素化合物]

[化23]

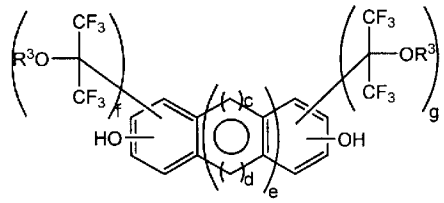


(5A)

(式（５Ａ）中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。)

[一般式（６Ａ）で表わされる含フッ素化合物]

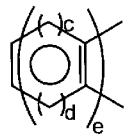
[化24]



(6A)

(式（６Ａ）中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～２の整数であり、ｃ＋ｄ＝０～４である。ｅは０～３の整数である。ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。また、式（６Ａ）中、次式：

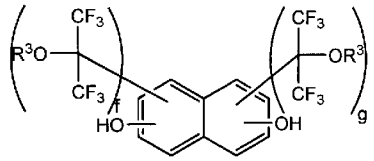
[化25]



で表される部位は芳香環を表わし、環を構成する炭素原子がヘテロ原子(窒素原子、酸素原子または硫黄原子)で置換してもよく、水素原子は置換基で置換してもよく、この置換基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。尚、式中の円は、これを包む環が芳香環を形成していることを示す。)

[一般式（７Ａ）で表わされる含フッ素化合物]

[化26]

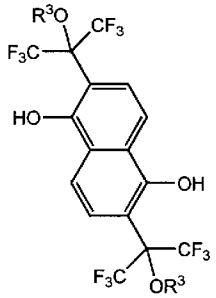


(7A)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。）

[一般式（８Ａ）で表わされる含フッ素化合物]

[化27]



(8A)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[0049] ２－２．保護基

保護基R^3は、光照射された光酸発生剤から発生した酸により加水分解して脱離し、その結果、保護されていたヘキサフルオロプロパノール基は、ＯＨ基を有するヘキサフルオロプロパノール基となる。

[0050] 具体的には、保護基R^3は、以下の（Ｌ－１）～（Ｌ－４）に表わされる基を挙げることができる。

R^{3A}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－　（Ｌ－１）

R^{3A}－Ｏ－ＣＨR^{3B}－　（Ｌ－２）

ＳｉＲ^{3C}Ｒ^{3D}Ｒ^{3E}－　（Ｌ－３）

R^{3A}－Ｃ（＝Ｏ）－　（Ｌ－４）

[0051] これらのうち、（Ｌ－１）、（Ｌ－２）は化学増幅型として機能するので、高エネルギー線で露光するパターン形成方法に適用するレジスト組成物において使用するのに特に好ましい。尚、R^{3A}～R^{3E}は１価の有機基である。

[0052] R^{3A}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－で表されるアルコキシカルボニル基（Ｌ－１）としては、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、イソボルニルオキシカルボニル基またはアダマンタンオキシカルボニル基等を例示できる。中でもｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が好ましく、特にｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。ヘキサフルオロイソプロパノール基を含有する高分子化合物（一般式（２）または一般式（６）で表される基において、R^3が水素である含フッ素高分子化合物（Ａ））を、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基の存在下、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボン酸無水物と反応させることで、目的とするｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基で保護された高分子化合物を得ることができる。

[0053] R^{3A}－Ｏ－ＣＨR^{3B}－で表されるアセタール基（Ｌ－２）としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、１－エトキシエチル基、１－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－シクロヘキシルオキシエチル基、１

ーベンジルオキシエチル基、１ーフェネチルオキシエチル基、１ーエトキシプロピル基、１ーベンジルオキシプロピル基、１ーフェネチルオキシプロピル基、１ーエトキシブチル基、１ーシクロヘキシロキシエチル基、１ーエトキシイソブチル基、１ーメトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基またはテトラヒドロフラニル基等を挙げることができる。また水酸基に対してビニルエーテル類を付加させて得られるアセタール基を挙げることができる。中でも、メトキシメチル基、エトキシメチル基、１ーエトキシエチル基が好ましく、特に入手の容易さからメトキシメチル基が好ましい。ヘキサフルオロイソプロパノール基を含有する高分子化合物（一般式式（２）または一般式（６）で表され、R^3が水素である高分子化合物）を、水素化ナトリウムまたは水素化カルシウム等で処理した後、メトキシメチルクロリドと反応させることで、目的とするメトキシメチル基で保護された高分子化合物を得ることができる。

[0054] ＳｉＲ^{3C}Ｒ^{3D}Ｒ^{3E}ーで表されるシリル基（Ｌ－３）としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ｉープロピルジメチルシリル基、メチルジーｉープロピルシリル基、トリーｉープロピルシリル基、ｔｅｒｔーブチルジメチルシリル基、メチルジーｔｅｒｔーブチルシリル基、トリーｔｅｒｔーブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基またはトリフェニルシリル基等を挙げることができる。中でも、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔｅｒｔーブチルジメチルシリル基、メチルジーｔｅｒｔーブチルシリル基が好ましく、特に、入手の容易さからトリメチルシリル基が好ましい。ヘキサフルオロイソプロパノール基を含有する高分子化合物（一般式（２）または一般式（６）で表され、R^3が水素である高分子化合物）を、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基の存在下、トリメチルシリルクロリドと反応させることで、目的とするトリメチルシリル基で保護された高分子化合物を得ることができる。

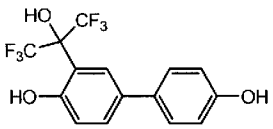
[0055] R^{3A}－Ｃ（＝Ｏ）ーで表されるアシル基（Ｌ－４）としては、アセチル基、

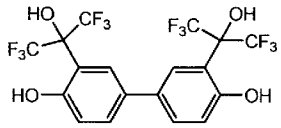
プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基またはイソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、これらの熱不安定性保護基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。中でも、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基が好ましく、特に、入手の容易さから、アセチル基、ベンゾイル基が好ましい。ヘキサフルオロイソプロパノール基を含有する高分子化合物（一般式（２）または一般式（６）で表され、R^3が水素である高分子化合物）を、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基の存在下、無水酢酸、安息香酸無水物と反応させることで、目的とするアセチル基、ベンゾイル基で保護された高分子化合物を得ることができる。

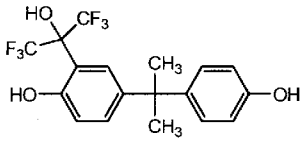
[0056] ２－３．上記含フッ素化合物の例示

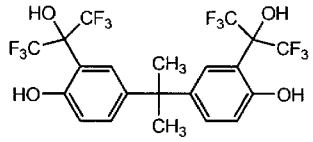
一般式（２Ａ）で表わされる含フッ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

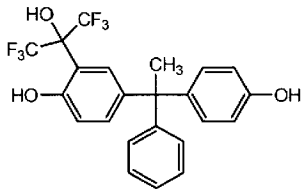
[化28]

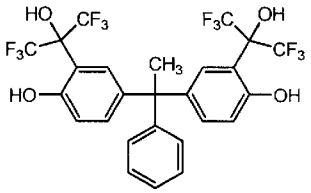


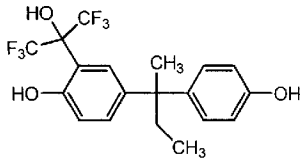


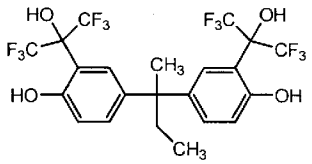


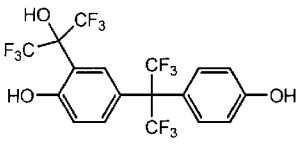


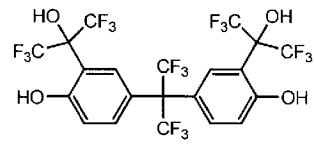


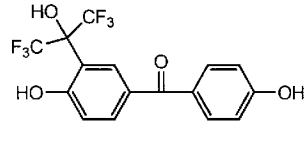


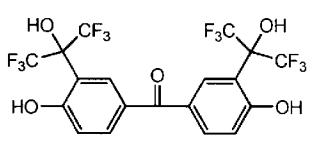




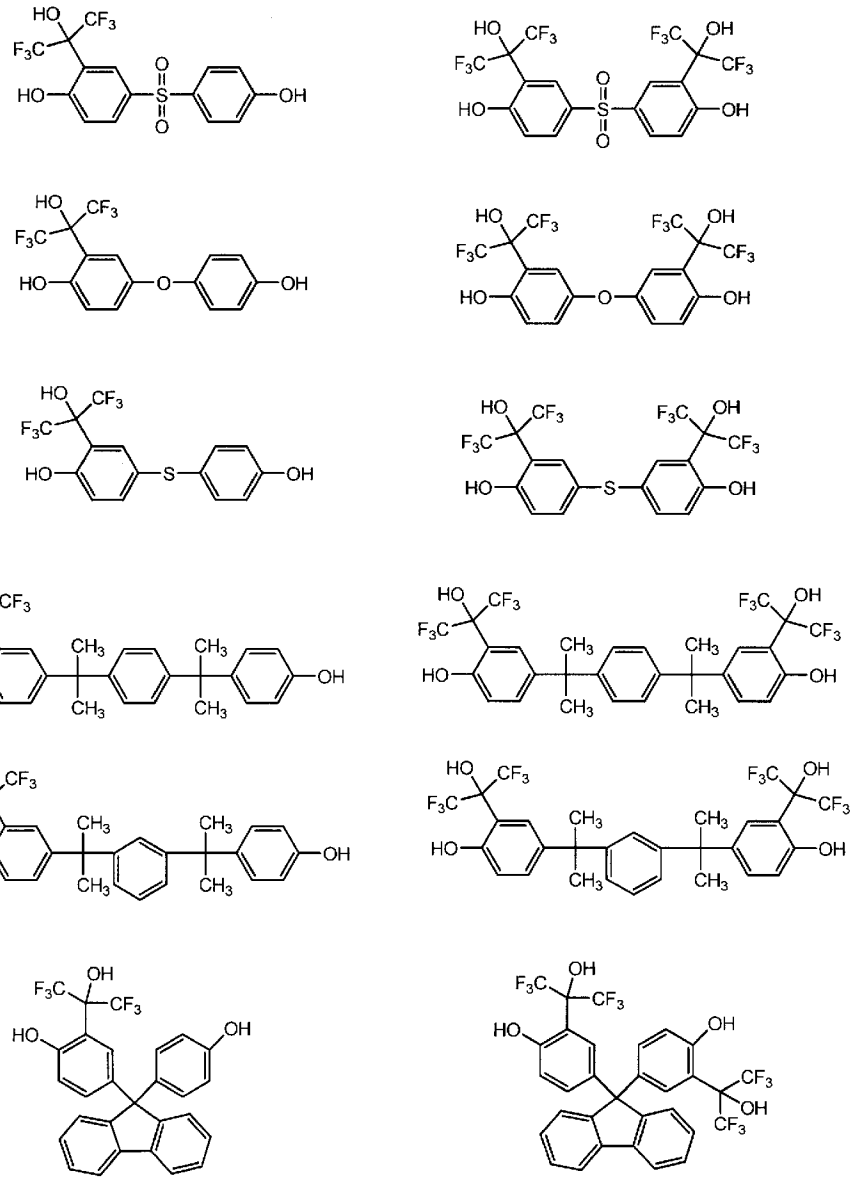






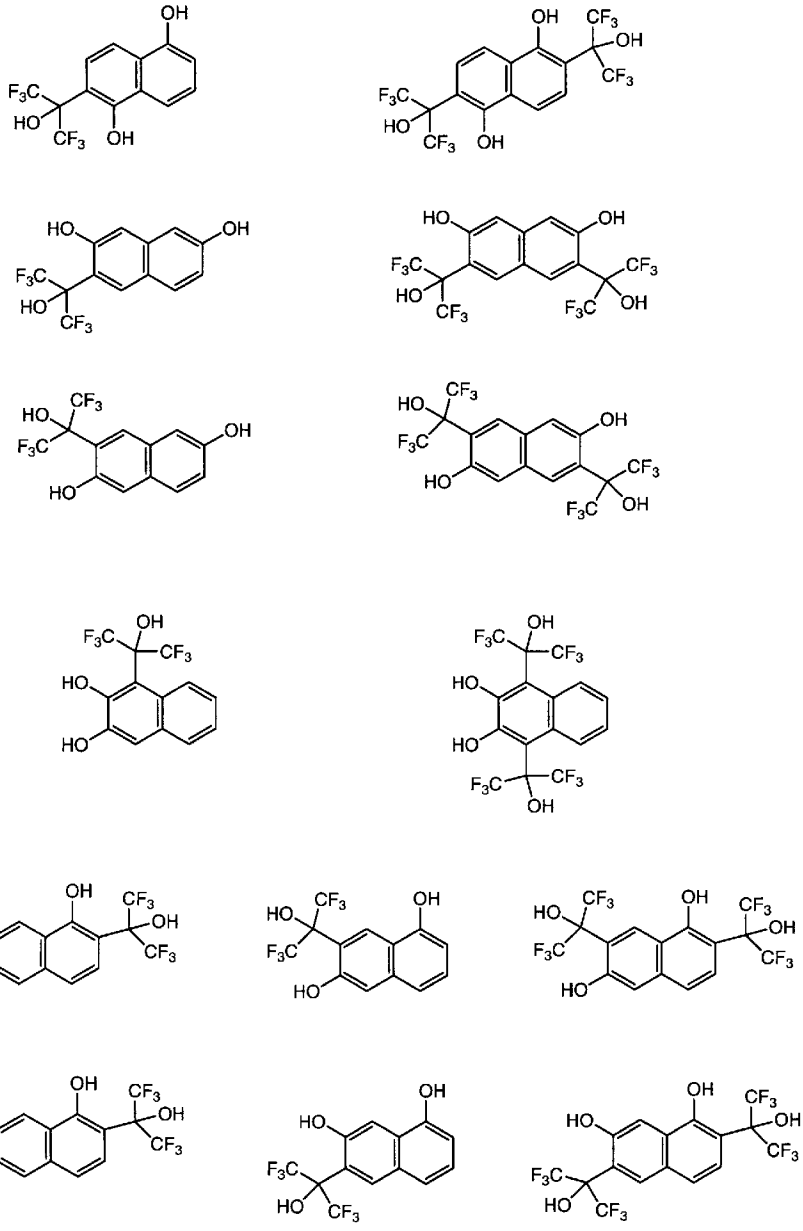


[化29]



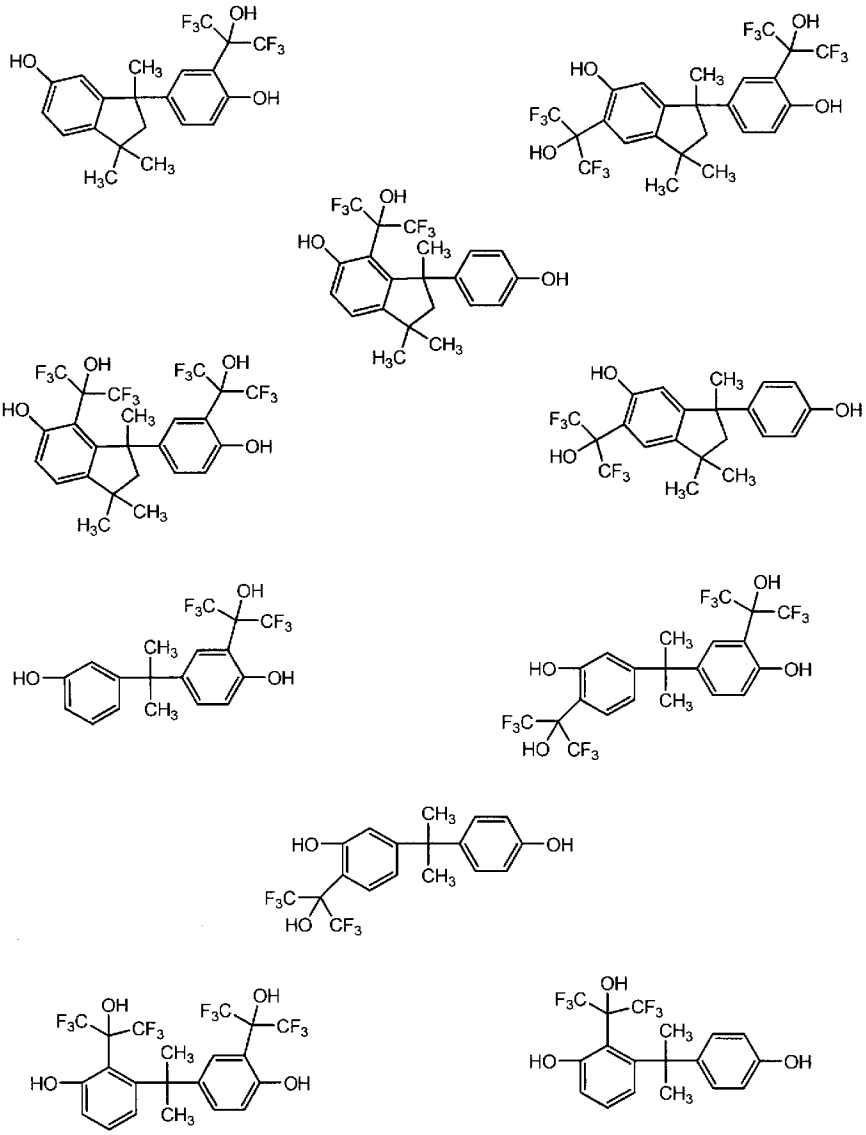
[0057] 一般式（７Ａ）で表わされる含フッ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[化30]



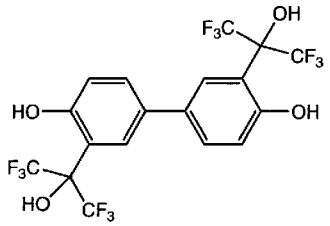
[0058] 以下の含フッ素化合物は、縮重合反応をすることで一般式（１）で表わされる含フッ素高分子化合物（Ａ）を与える。

[化31]

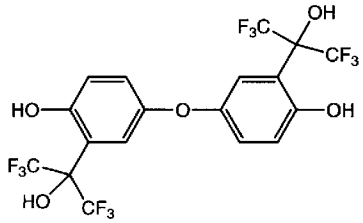


[0059] 上記含フッ素化合物の中でも、合成が容易であること、および重合物の原料としてヘキサフルオロイソプロパノール基が２官能であることが好ましく、含フッ素高分子化合物（Ａ）の原料モノマーとして、以下の構造式の含フッ素化合物（９Ａ）～（１１Ａ）を用いることが好ましい。

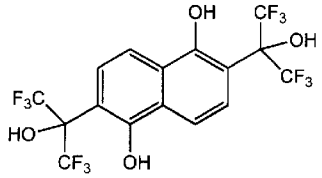
[化32]



(9A)



(10A)



(11A)

[0060] ２－４．含フッ素化合物の合成

一般式（１Ａ）、ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨ（式中、Ｒ[1]は、ヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基である）で表わされる含フッ素化合物（１Ａ）は、ＨＯ－Ｒ[1X]－ＯＨ（式中、Ｒ[1X]は、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含まない２価の有機基である）と、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させることによって得られる。

[0061] ヘキサフルオロアセトンを使用する際は、ＨＯ－Ｒ[1X]－ＯＨ（ヘキサフルオロイソプロパノール基を含まない、以下同じ。）に、ヘキサフルオロアセトンを付加反応させる。ヘキサフルオロアセトンの沸点は－２８℃であるので、ヘキサフルオロアセトンを反応系内に留めるためには、冷却装置または密封反応器を使用することが好ましく、特に密封反応器を使用することが好ましい。

[0062] また、ヘキサフルオロアセトン三水和物を使用する際は、ＨＯ－Ｒ[1X]－ＯＨ

と、ヘキサフルオロアセトン三水和物を混合して反応させる。ヘキサフルオロアセトン三水和物の沸点は１０５℃であるので、ヘキサフルオロアセトンと比較して取り扱いが容易である。この際、反応装置としては、密封容器を使用してもよいが、還流冷却管を用い水冷することで、ヘキサフルオロアセトン三水和物を反応系内に留めることができる。

[0063] 本反応に使用するヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物の量は、ＨＯ－R^{1X}－ＯＨに対して、２．０モル当量以上、８．０モル当量以下が好ましく、好ましくは２．２モル当量以上、３．０モル当量以下である。２．０モル当量未満では、当該含フッ素化合物の収率が低く、８．０モル当量を超えて使用しても反応は進行するが、８．０モル当量を超えて使う必要はない。

[0064] 本反応は、５０℃以上、２００℃以下の温度範囲で行えるが、１２０℃以上、１３０℃以下が特に好ましい。５０℃より低い温度では反応が進行し難く、２００℃より高い温度、特に２５０℃以上では、含フッ素化合物の収率が低下する。

[0065] 本反応は、触媒を使用しなくて進むが、酸触媒を使用することで反応を促進させることができる。使用される酸触媒としては、ルイス酸である塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）またはフッ化硼素、有機スルホン酸であるベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸（ＣＳＡ）、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）一水和物またはピリジニウムｐ－トルエンスルホン酸（ＰＰＴＳ）が好ましく、これらの中でも、塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴｓＯＨ）一水和物が入手し易く特に好ましい。使用される触媒の量は、４，４’－ビフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテルまたは１，５－ジナフトール１モルに対して、１モル％以上、５０モル％以下であり、好ましくは、３モル％以上、４０モル％以下である。１モル％未満では、含フッ素化合物（１Ａ）の収率が低く、５０モル％より多く使用しても反応は進むが、多く加える必要はない

。

[0066] 本反応は無溶媒でも、溶剤を使用してもよい。使用される溶剤としては、反応に関与しないものなら特に制限は無いが、芳香族炭化水素類であるキシレン、トルエン、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼンまたはベンゾニトリル、塩素系溶剤であるクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタンまたはジクロロベンゼン、あるいは水が好ましい。使用する溶剤の量には特に制限が無いが、多量に使用することは反応器単位容積あたりの含フッ素化合物（１Ａ）の収量が減少するので好ましくない。

[0067] 本反応を、密封反応器（オートクレーブ）を使用して行うには、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン３水和物のいずれを用いるかによって態様が異なる。ヘキサフルオロアセトンを用いる場合は、最初に触媒または溶剤を反応器内に入れ、次いで、反応器内の圧力が０．５ＭＰａを越えないように加温しつつ、ヘキサフルオロアセトンを加えることが好ましい。

[0068] ヘキサフルオロアセトン３水和物を用いる場合は、最初にＨＯ－R^{1X}－ＯＨとヘキサフルオロアセトン３水和物を反応器内に入れ、触媒または溶剤を添加し反応を行うことができる。

[0069] 本反応の反応時間に特別な制限はないが、温度または用いる触媒の量等により適宜選択される。従って、ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、原料が十分消費されたことを確認した後、反応を終了することが好ましい。 反応終了後、抽出、蒸留、晶析等の手段により、含フッ素化合物を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィーあるいは再結晶等により、含フッ素化合物（１Ａ）を精製することができる。

[0070] 例えば、含フッ素化合物（９Ａ）は、４，４’－ビフェノールと、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させることによって得られ、含フッ素化合物（１０Ａ）は、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテルと、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させることによって得られ、含フッ素化合物（１１Ａ）は、

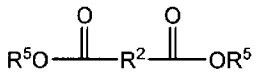
１，５－ジナフトールと、ヘキサフルオロアセトンまたはヘキサフルオロアセトン三水和物を反応させることによって得られる。

[0071] ２－５．ジカルボン酸およびその誘導体

ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨで表される含フッ素化合物と縮重合させて含フッ素高分子化合物（Ａ）を得るためのジカルボン酸誘導体としては、一般式（１０）、（１１）で表わされるジカルボン酸またはその誘導体を用いることが好ましい。ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨで表される含フッ素化合物の有するフェノール性水酸基と、ジカルボン酸の有するカルボキシル基またはジカルボン酸誘導体より保護基が離脱して得られるカルボキシル基との脱水、脱アルコールまたは脱ハロゲン化水素を伴う縮合重反応により含フッ素高分子化合物（Ａ）が得られる。

［一般式（１０）で表されるジカルボン酸またはその誘導体］

[化33]

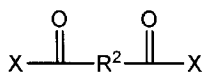


（10）

（式（１０）中、Ｒ[2]はアルキレン基、アリーレン基および脂環基からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む基であり、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、アルキレン基、アリーレン基または脂環基に含まれる水素原子の一部がアルキル基、フッ素原子、塩素原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Ｒ[5]はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１０のフェニル基である。）

［一般式（１１）で表されるジカルボン酸誘導体］

[化34]



（11）

（式（５）中、Ｒ[2]はアルキレン基、アリーレン基および脂環基からなる群か

ら選ばれた少なくとも一種を含む基であり、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んでよく、アルキレン基、アリーレン基または脂環基に含まれる水素原子の一部がアルキル基、フッ素原子、塩素原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。Ｘはそれぞれ独立に塩素、フッ素、臭素またはヨウ素である。）

[0072] 一般式（１０）で表されるジカルボン酸またはその誘導体、または一般式（１１）で表されるジカルボン酸誘導体を、以下に、ジカルボン酸の形で例示する。一般式（１０）または一般式（１１）で表されるジカルボン酸誘導体の原料としてのカルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸のいずれを用いてもよい。

[0073] 脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸またはセバシン酸が挙げられる。

[0074] 芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、４，４’－ジカルボキシビフェニル、３，３’－ジカルボキシルジフェニルエーテル、３，４’－ジカルボキシルジフェニルエーテル、４，４’－ジカルボキシルジフェニルエーテル、３，３’－ジカルボキシルジフェニルメタン、３，４’－ジカルボキシルジフェニルメタン、４，４’－ジカルボキシルジフェニルメタン、３，３’－ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、３，４’－ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、４，４’－ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、３，３’－ジカルボキシルジフェニルスルホン、３，４’－ジカルボキシルジフェニルスルホン、４，４’－ジカルボキシルジフェニルスルホン、３，３’－ジカルボキシルジフェニルスルフィド、３，４’－ジカルボキシルジフェニルスルフィド、４，４’－ジカルボキシルジフェニルスルフィド、３，３’－ジカルボキシルジフェニルケトン、３，４’－ジカルボキシルジフェニルケトン、４，４’－ジカルボキシルジフェニルケトン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，４’－ジカルボキシフェニル）プロパン、２，

２－ビス（４－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３，４’－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，３－ビス（３－カルボキシフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－カルボキシフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－カルボキシフェノキシ）ベンゼン、３，３’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビス安息香酸、３，４’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビス安息香酸、４，４’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビス安息香酸、２，２－ビス（４－（３－カルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（４－カルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（３－カルボキシフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－（４－カルボキシフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－（３－カルボキシフェノキシ）フェニル）スルフィド、ビス（４－（４－カルボキシフェノキシ）フェニル）スルフィド、ビス（４－（３－カルボキシフェノキシ）フェニル）スルホン、ビス（４－（４－カルボキシフェノキシ）フェニル）スルホン、５－（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸、パーフルオロノネニルオキシ基含有の４－（パーフルオロノネニルオキシ）フタル酸のカルボン酸が挙げられる。また、２－（パーフルオロノネニルオキシ）テレフタル酸または４－メトキシ－５－（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸が挙げられる。また、パーフルオロヘキセニルオキシ基含有の５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸、４－（パーフルオロヘキセニルオキシ）フタル酸、２－（パーフルオロヘキセニルオキシ）テレフタル酸、４－メトキシ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸が挙げられる。中でも入手の容易さ、縮重合反応のし易さ、および重合物が透明性に優れることより、イソフタル酸、４，４’－ジカルボキシビフェニル、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0075] ３．含フッ素高分子化合物（Ａ）の製法

前述の様に、ＨＯ－R^1－ＯＨで表わされる含フッ素化合物と、ＨＯＯＣ－R^2－ＣＯＯＨで表わされるジカルボン酸またはその誘導体が縮重合反応し、一般式（１）で表わされる含フッ素高分子化合物（Ａ）が得られる。

[0076] 例えば、２－１～２－４に記載の含フッ素化合物と２－５に記載のジカルボン酸またはその誘導体が縮重合することで、含フッ素高分子化合物（Ａ）が得られる。上記の含フッ素化合物とジカルボン酸またはその誘導体を、所定の反応条件で縮重合反応させ、その際、必要であればヘキサフルオロイソプロパノール基の水素原子を置換反応することで保護し、発明１～８の感光性樹脂組成物が含む含フッ素高分子化合物（Ａ）が得られる。

[0077] この縮重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、２－１～２－４に記載の含フッ素化合物と、一般式（１０）で表されるジカルボン酸もしくはその誘導体または一般式（１１）で表されるジカルボン酸誘導体を含む組成物を、１５０℃以上で相互に溶融させて無溶媒で縮重合反応させる方法、また有機溶剤中、好ましくは１５０℃以上で縮重合反応させる方法、－２０～８０℃の温度で有機溶剤中にて縮重合反応させる方法が挙げられる。

[0078] 使用できる有機溶剤としては原料の両成分が溶解すれば特に限定されないが、アミド系溶剤であるＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドまたはヘキサメチルリン酸トリアミド、芳香族系溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドン、ベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼンまたはベンゾニトリル、ハロゲン系溶剤であるクロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタンまたは１，１，２，２－テトラクロロエタン、ラクトン系溶剤であるγ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトンまたはα－メチル－γ－ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でも２種以上の混合液として使用されてもよい。このような有機溶剤とともに、酸受容体、例えば、ピリ

ジン、トリエチルアミン等を共存させて反応を行うことが効果的である。

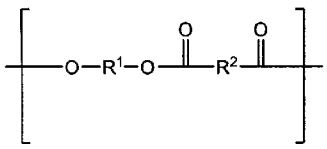
[0079] 前記、含フッ素化合物およびジカルボン酸またはその誘導体以外に、所望の耐熱性または溶剤溶解性等を得るために、他のジオール化合物を加え、共重合成分としてもよい。

[0080] 加えるジオール化合物としては、１，４－シクロヘキサンジオール、１，３－アダマンタンジオール、カテコール、１，３－ベンゼンジオール、１，４－ベンゼンジオール、２，２’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２’－メチレンジフェノール、４，４’－メチレンジフェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３－メチルプロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ブタン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ヘキサン、２，２－ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（３－ブロモ－４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシピリジン、２，４－ジヒドロキシピリジン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンを挙げることができる。

[0081] ４．感光性樹脂組成物

上述の通り、本発明の感光性樹脂組成物は、一般式（１）で表される繰り返し単位を含む含フッ素高分子化合物（Ａ）と、感光剤（Ｂ）と、極性溶剤（Ｃ）とを含む。

[化35]



（1）

（式中、R^1は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、R^2は２価の有機基である。）

[0082] 以下に極性溶剤（Ｃ）および感光剤（Ｂ）について説明する。

[0083] ４－１．極性溶剤（Ｃ）

本発明の感光性樹脂組成物に用いる極性溶剤（Ｃ）としては、含フッ素高分子化合物（Ａ）が溶解可能であれば良く、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドまたはＮ－メチルピロリドンが挙げられる。中でも、コーティング溶剤として広範に利用されている、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンまたはγ－ブチロラクトン用いることが含フッ素高分子化合物（Ａ）の溶解性および塗布性よく好ましい。

[0084] 極性溶剤（Ｃ）は単独でも２種以上組み合わせてもよい。また、その配合量は、好ましくは含フッ素高分子化合物（Ａ）１００質量部に対して１００～２０００質量部、より好ましくは、２００～９００質量部である。即ち、質量比で表して：含フッ素高分子化合物（Ａ）：極性溶剤（Ｃ）＝１：１～２０、より好ましくは、１：２～９である。極性溶剤（Ｃ）が１未満では、含フッ素高分子化合物（Ａ）が少なく溶液（感光性樹脂組成物）の濃度が濃

いと粘度が高くなり成膜し難い、２０より多いと、溶液（感光性樹脂組成物）が薄すぎてパターン形成し難い。

[0085] ４－２．感光剤（Ｂ）

本発明において、含フッ素高分子化合物（Ａ）を極性溶剤（Ｃ）に溶解させ、感光剤（Ｂ）として、例えば、高エネルギー線の作用で酸を発生する光酸発生剤、または、露光によりインデンカルボン酸を発生するジアゾナフトキノン化合物としてのジアゾキノン系感光剤を添加することで感光性樹脂組成物とする。

[0086] 本発明の感光性樹脂組成物に用いる感光剤（Ｂ）としては、高エネルギー線の作用により酸を発生する光酸発生剤、または露光によりインデンカルボン酸を発生するジアゾナフトキノン構造を有するジアゾナフトキノン化合物である感光剤（Ｂ）を用いることができる。光酸発生剤は、特に制限なく化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ヨードニウムスルホネート、スルホニウムスルホネート等のオニウムスルホネート、スルホン酸エステル、Ｎ－イミドスルホネート、Ｎ－オキシムスルホネート、ｏ－ニトロベンジルスルホネートまたはピロガロールのトリスメタンスルホネートを挙げることができる。

[0087] 具体的には、トリフェニルスルホニウムトルフルオロメタンスルホネート、米国ＢＡＳＦ社製、商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＰＡＧ１２１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＰＡＧ１０３、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＣＧＩ１３８０、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＣＧＩ７２５、みどり化学株式会社製、商品名、ＰＡＩ－１０１，ＰＡＩ－１０６、ＮＡＩ－１０５、ＮＡＩ－１０６、ＴＡＺ－１１０、ＴＡＺ－２０４、サンアプロ株式会社製、商品名、ＣＰＩ－２００Ｋ、ＣＰＩ－２１０Ｓ、ＣＰＩ－１０１Ａ、ＣＰＩ－１１０Ａ、ＣＰＩ－１００Ｐ、ＣＰＩ－１１０Ｐ、ＣＰＩ－１００ＴＦ、ＨＳ－１、ＨＳ－１Ａ、ＨＳ－１Ｐ、ＨＳ－１Ｎ、ＨＳ－１ＴＦ、ＨＳ－１ＮＦ、ＨＳ－１ＭＳ、ＨＳ－１ＣＳ、ＬＷ－Ｓ１、ＬＷ－Ｓ１ＮＦ、株式会社三和ケミカル製、商品名、ＴＦＥ－トリア

ジン、ＴＭＥ－トリアジンまたはＭＰ－トリアジンが挙げられる。

[0088] これらの光酸発生剤から光の作用で発生する酸は、アルカンスルホン酸、アリールスルホン酸、部分的にまたは完全にフッ素化されたアリールスルホン酸、アルカンスルホン酸等である。部分的にまたは完全にフッ素化されたアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤は、脱保護しにくい保護基に対しても十分な酸強度を有するので特に好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートまたはトリフェニルスルホニウムパーフルオロｎ－オクタンスルホナートを挙げることができる。

[0089] これらの光酸発生剤は単独でも２種以上組み合わせてもよい。また、その配合量は、好ましくは含フッ素高分子化合物（Ａ）１００質量部に対して０．１～２０質量部、より好ましくは含フッ素高分子化合物（Ａ）１００質量部に対して０．５～１０質量部である。０．１未満では、酸の発生が少な過ぎて、現像時にパターン形成し難く、２０より多いと、酸の発生が多過ぎてパターン形成し難い。

[0090] 光酸発生剤以外に、ジアゾナフトキノン構造を有するジアゾナフトキノン化合物であるジアゾナフトキノン系感光剤としての感光剤（Ｂ）を用いることもできる。当該感光剤（Ｂ）を用いたパターン形成では、ヘキサフルオロイソプロパノール基を有する高分子化合物の水酸基と、当該感光剤（Ｂ）のジアゾ基（Ｃ＝N_2）が水素結合を形成することで、ヘキサフルオロイソプロパノール基を有する高分子化合物が現像液へ不溶となる。一方、当該感光剤（Ｂ）は高エネルギー線の照射による光反応にて、ジアゾナフトキノン構造が消失し、インデンカルボン酸構造が形成される。よって、現像液に対し、未露光部では不溶、露光部では可溶となり、パターン形成が可能となる。当該感光剤（Ｂ）は溶解抑止型の感光剤（Ｂ）であり、一般的に感光性ポリイミド樹脂組成物に応用されている（特許文献３、特許文献４参照）。

[0091] 通常、ジアゾナフトキノン構造を有するジアゾナフトキノン化合物であるジアゾナフトキノン系感光剤はナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとして用いられる。これはナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとフェノ

ール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを構成するナフトキノンジアジドスルホン酸としては１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸または１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホン酸を挙げることができる。

[0092] ジアゾナフトキノン系感光剤を具体的に列挙すれば、１，３－ビス｛３－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホキシ)フェニル〕ウレイドメチル｝ベンゼン、１－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホキシ)フェニル〕－３－フェニル尿素、１－ベンジル－３－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホキシ)フェニル〕尿素、２－アミノ－４，６－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホキシ)ピリミジン等の尿素系化合物、４，４’－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルアミノ)ジアミノジフェニルエーテル、４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルアミノ)－１－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルオキシ)ベンゼン、Ｎ－メチル－１，２－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルアミノ)エタン、２－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルアミノ)－１－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルオキシ)エタン、１，３－ビス｛３－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホキシ)フェニル〕ウレイドメチル｝ベンゼン、１－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホキシ)フェニル〕－３－フェニル尿素、１－ベンジル－３－〔４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホキシ)フェニル〕尿素、２－アミノ－４，６－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホキシ)ピリミジン等の尿素系化合物、４，４’－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルアミノ)ジアミノジフェニルエーテル、４－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルアミノ)－１－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルオキシ)ベンゼン、Ｎ－メチル－１，２－ビス(１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルアミノ)エタン、２－(１，２－ナフトキノン－２－ジアジ

ドー５ースルホニルアミノ)－１－(１,２－ナフトキノン－２－ジアジドー５ースルホニルオキシ)エタンを挙げることができる。

[0093] これらのジアゾナフトキノン系感光剤は単独でも２種以上組み合わせてもよい。また、その配合量は、好ましくは含フッ素高分子化合物（Ａ）１００質量部に対して５～４０質量部、より好ましくは含フッ素高分子化合物（Ａ）１００質量部に対して１０～３０質量部である。５未満または４０より多いとパターン形成し難い。

[0094] ４－３．エポキシ化合物

当該感光性樹脂組成物の構成成分として、透明性または耐熱性等を向上させる目的で、エポキシ化合物を用いても良い。エポキシ化合物と混合し、加熱または光照射等により硬化させて硬化物とすることができる。

[0095] 前記エポキシ化合物は、グリシジル基を含み、化学構造中に炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、芳香環または複素環を含んでいてもよく、エポキシ化合物中の水素原子の一部または全部が、それぞれ独立に、フッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

[0096] また、エポキシ化合物は樹脂であってもよく、その場合、数平均分子量が１００００以下であることが好ましい。

[0097] このようなエポキシ化合物としては、樹脂フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、フェノールトリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールーフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂またはアミノトリアジン変性フェノール樹脂化合物を、エピクロロヒドリンと接触させることによりエポキシ変性させたエポキシ化合物が挙げられる。

[0098] これらは、市販されており、ビスフェノールＡ型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロン８４０、ビスフェノールＦ型の旭電化工業株式会社製、商品名、アデカレジンＥＰ－４９０１、クレゾールノボラック型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロンＮ－６００シリーズ、ジシクロペンタジエン型の大日本インキ工業株式会社製、商品名、エピクロンＨＰ－７２００シリーズ、トリアジン型の日産化学工業株式会社製、商品名、ＴＥＰＩＣシリーズ等を挙げられる。

[0099] エポキシ化合物と、エポキシ樹脂用硬化剤を併用してもよい。当該硬化剤を例示するならば、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、メルカプタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリスルフィド樹脂系化合物またはリン系化合物が挙げられる。具体的には、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、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリアルキレングリコールポリアミン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、２－メチルイミダゾール、トリフェニルフォスフィン、２－エチル－４－メチルイミダゾール、ＢＦ３－アミン錯体、グアニジン誘導体等の熱硬化剤、ジフェニルヨードニウムヘキサフロロフォスフェートまたはトリフェニルスルホニウムヘキサフロロホスフェート等紫外線硬化剤が挙げられる。

[0100] 含フッ素高分子化合物（Ａ）とエポキシ化合物の含有割合は、質量比で表して含フッ素高分子化合物（Ａ）エポキシ化合物＝１０：９０～９０：１０であり、好ましくは３０：７０～７０：３０、より好ましくは４０：６０～６０：４０である。

[0101] エポキシ化合物とエポキシ樹脂用硬化剤の含有割合は、質量比で表して、７０：３０～９９：１であり、好ましくは９０：１０～９９：３０、より好ましくは４０：６０～６０：４０である。

[0102] ５．パターン形成方法

前記溶液状の感光性樹脂組成物を、ガラス基板またはシリコン基板等の基体上に湿式成膜する。例えば、スピンコーター等を用いて、当該基体上に感光性樹脂組成物を塗布した後、プリベーク、即ち加熱して極性溶剤（Ｃ）を除去することで、含フッ素高分子化合物（Ａ）を含む塗布膜を得る。この塗布膜を、リソグラフィによりパターン露光その後現像して、ポジ型またはネガ型パターンを得る。具体的には、パターンが成形されたフォトマスクを介して高エネルギー線を塗布膜に照射し、照射部の光酸発生剤より酸を発生させ、発生した酸が関与した化学反応を進めることで、照射部の塗膜の現像液に対する溶解性を変化させることでポジ型またはネガ型のパターンが形成される。

[0103] ポジ型のパターンを形成する場合の３通りの手法を例示する。

[0104] 第１の手法は、前記エポキシ樹脂用硬化剤を用いることで達成される。前記エポキシ樹脂用硬化剤を含有した感光性樹脂組成物を基体上に塗布した後、プリベークを行なうことで、ヘキサフルオロイソプロパノール基とエポキシ化合物が反応し、現像液に不溶化する。その後、高エネルギー線を照射し、照射部で発生した酸が高分子化合物の主鎖のエステル結合を切断し、カルボン酸部位、およびフェノール部位が発生することで現像液に可溶化する。即ち、ポジ型パターンとなる。

[0105] 第２の手法においては、含フッ素高分子化合物（Ａ）のヘキサフルオロイソプロパノール基を、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基等の保護基で保護し、現像液に不溶化させた後、基体上に塗膜を形成する。照射部で発生した酸の作用で、脱保護反応が起こり、照射部は現像液に可溶化する。即ち、ポジ型パターンが得られる。

[0106] 第３の手法においては、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含有する高分子化合物と前記ジアゾナフトキノン系感光剤とを混合した後、基体上に塗膜を形成する。照射部で発生したインデンカルボン酸の作用で照射部は現像液に可溶化し、未照射部はジアゾ基とヘキサフルオロイソプロパノール基の水素結合により現像液に不溶化する。即ち、ポジ型パターンが得られる。

[0107] ネガ型のパターンを形成する場合、前記エポキシ樹脂用硬化剤を用いないか、またはプリベーク温度ではヘキサフルオロイソプロパノール基と反応しないエポキシ樹脂用硬化剤を用いる。当該感光性樹脂組成物を用いた場合は、プリベーク後も塗布膜は現像液に可溶のままであり、照射部で発生した酸が触媒となってヘキサフルオロイソプロパノール基とエポキシ化合物の反応を促進し、照射部は現像液に不溶化する。即ち、ネガ型パターンとなる。

[0108] この後、ポジ型パターン、ネガ型パターンを加熱焼成し、パターン中に残存するエポキシ化合物とヘキサフルオロイソプロパノール基の反応を完結させる。熱焼成時の温度としては、一般的なエポキシ樹脂硬化温度である１８０℃以上が好ましい。高硬度で高耐熱な薄膜を得るためには高温であることが好ましいが、温度上限がディスプレイの製造プロセスまたは半導体の製造プロセスに依存する。例えば、一般的な液晶ディスプレイにおけるオーバーコートの成膜工程において加熱温度の上限は２５０℃である。

[0109] ジアゾナフトキノン系感光剤を用いた場合も同様に、パターン形成後２５０℃で加熱処理を施すことで、インデンカルボン酸または当該感光剤を熱分解により揮散し、最終パターンを得ることができる。

[0110] 本発明の感光性樹脂組成物を用いてポジ型パターン、ネガ型パターンを形成する方法において用いられる現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド等の水酸化四級アンモニウム水溶液、エタノールアミンまたはプロピルアミン等のアミン系水溶液等がある。中でもテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドの２．３８質量％水溶液が最も一般的である。

[0111] 本発明の感光性樹脂組成物を用いてポジ型パターン、ネガ型パターンを形成する方法において用いられる高エネルギー線としては、波長が紫外領域以下、具体的には波長４００ｎｍ以下の紫外線、または電子線が挙げられる。紫外光としては高圧水銀ランプによる紫外光、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザ（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザ（波長１９３ｎｍ）または極端紫

外光（波長１３．５ｎｍ）が例示できる。

[0112] 本発明で用いられる基板は、シリコンウェハーの他にも金属またはガラスの基板を用いることが可能である。また、基板上には有機系あるいは無機系の膜が設けられていてもよい。例えば、反射防止膜、多層レジストの下層があってもよく、パターンが形成されていても良い。

[0113] 尚、本発明において、フォトマスクとは、半導体回路パターン等をガラス基板または石英基板等の透明基板に形成したものであり、半導体回路パターン等が掲載されたフォトマスクを介して光を照射し現像する転写技術であるリソグラフィによる半導体製造工程で使用される原版である。感光性樹脂とは、紫外線等の高エネルギー線の照射によって化学変化を起こし溶剤に対する溶解度または親和性に変化を生ずる樹脂である。原料モノマーとは、重縮合反応に供され高分子化合物を得るための原料化合物であり、フェノール性水酸基とは、芳香環に結合した水酸基である。

実施例

[0114] 実施例を具体的に示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0115] フェノール性水酸基およびヘキサフルオロイソプロパノール基を含む含フッ素化合物を合成し、ジカルボン酸誘導体と縮重合させて含フッ素高分子化合物（Ａ）としてのポリアリレート樹脂を得た（合成例１～７）。次いで、極性溶剤（Ｃ）に溶かし、感光剤（Ｂ）を加え、感光性樹脂組成物とした。感光性樹脂組成物を基板に塗布後、パターン露光した後アルカリ現像液に浸漬させてパターニングし、パターンの評価を行った。（実施例１～１７）

[0116] 次いで、２個のフェノール性水酸基（カルボン酸）を含みヘキサフルオロイソプロパノール基を含まないポリアリレート樹脂を重合した（合成例８～１１）。当該ポリアリレート樹脂に感光剤（Ｂ）および極性溶剤を加えて、感光性樹脂組成物とし、実施例１～１７と同様の条件で露光、現像、加熱処理を行い、得られたパターンを評価した（比較例１～４）

[0117] ［化合物の同定および物性評価手法］

合成した含フッ素化合物の同定手法、含フッ素高分子化合物（Ａ）であるポリアリレート樹脂の物性評価方法を以下の（１）～（３）に示す。

（１）ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定

共鳴周波数４００ＭＨｚの核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製）を使用し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲの測定を行った。

（２）ＤＩ－ＭＳ（質量分析スペクトル）測定

質量分析計（日本電子株式会社製、型番、ＪＭＳ－Ｔ１００ＧＣ）を使用し、質量分析スペクトルを測定した。

（３）分子量測定

テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶剤としたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を行い、ポリスチレン換算で分子量を算出した。

当該ポリアリレート樹脂から得られる感光性樹脂組成物を用いたパターン形成後の評価法を（４）に、使用した露光機を（５）に示す。

（４）パターニング評価

ニコン株式社製光学顕微鏡（型番ＭＭ－４０）を使用した。

（５）露光機

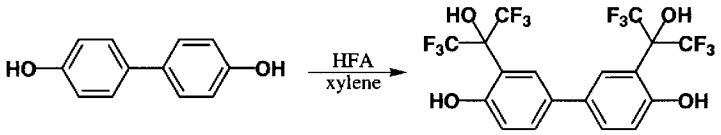
ズースマイクロテック株式会社製マスクアライナー（型番ＭＡ６）を使用した。

[0118] ［合成例１］

＜含フッ素化合物（Ｂ）の合成＞

以下の反応式に示すように４，４’－ビフェノール（Ａ）にヘキサフルオロアセトンを反応させて、含フッ素化合物（Ｂ）、即ち、３，３’－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）－４，４’－ビフェノールを合成した。

[化36]



（A） （B）

室温（２０℃）下で、ステンレス鋼製オートクレーブにキシレン２５０ｇを入れ、原料である４，４’－ビフェノール（Ａ）１００ｇ（０．５４ｍｏｌ）を加え、さらにCH_3SO_3H、１ｇを加えた。次いで、ヘキサフルオロアセトン１９６ｇ（１．１８ｍｏｌ）を加えた後、徐々に昇温し１１０℃に保持した状態で８時間攪拌しつつ反応させた。

未反応の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテルに溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留によりイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、含フッ素化合物（Ｂ）の沈殿を析出させた。このようにして、収率７８％で含フッ素化合物（Ｂ）を得た。

得られた含フッ素化合物（Ｂ）の分析結果を、以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒、ｄ－ＤＭＳＯ，ＴＭＳ）：δ１０．８(１Ｈ，ｓ)，８．６（１Ｈ，ｓ），７．７(１Ｈ，ｓ)，７．５(１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ)，７．０（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（溶媒、ｄ－ＤＭＳＯ，CCl_3F）：δ －７２．８（１２Ｆ，ｓ）

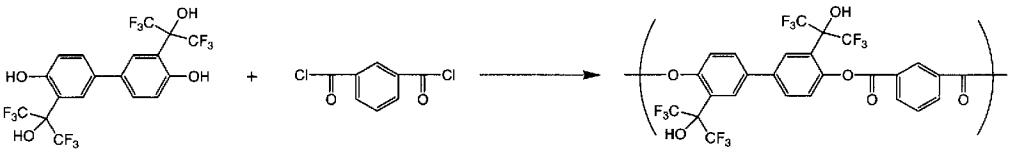
ＤＩ－ＭＳ（ＦＤ＋）：ｍ／ｚ ５１８．０６（Ｍ＋）

[0119] ＜構造式（Ｄ）で表される繰り返し単位を含む重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

次いで、攪拌装置を備えた反応容器中、含フッ素化合物（Ｂ）、即ち、３，３’－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）－４，４’－ビフェノール２５．９１ｇ（０．０５モ

ル）を用意し、予め脱水精製したＮ－メチルピロリドン１６７ｇおよびピリジン８．７ｇの混合溶剤に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド１０．１５ｇ（０．０５モル）を加え、室温で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化37]



反応終了後、貧溶媒である大型ビーカー内のメタノール５０質量％水溶液１．５ｋｇ中に、上記反応液を徐々に注ぎ、重合物を析出させた。この重合物を濾過した後、減圧乾燥機内で、温度１００℃で８時間減圧乾燥させた。重合物は、構造式（Ｄ）で表される繰り返し単位を含む重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）としてのポリアリレート樹脂であり、２７．５ｇ、収率８５％で得られた。当該樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は１５，０００、多分散度、重量平均分子量／数平均分子量（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．１であった。

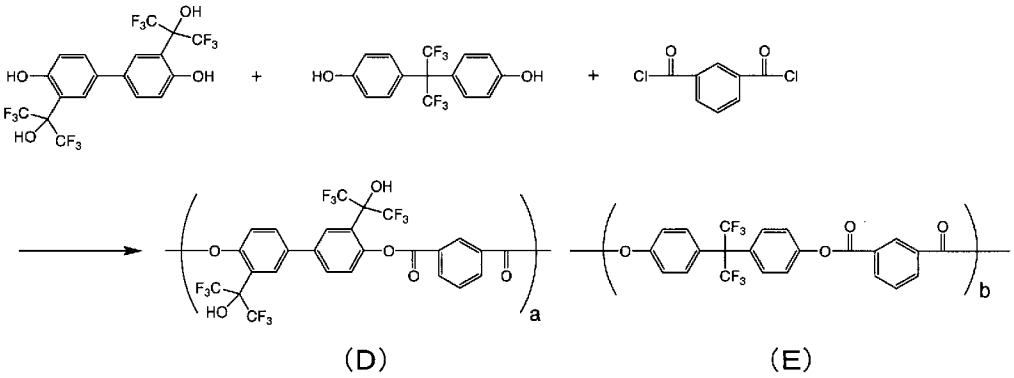
[0120] ［合成例２］

＜構造式（Ｄ）と（Ｅ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

含フッ素化合物（Ｂ）、即ち、３，３’－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）－４，４’－ビフェノール１２．９６ｇ（０．０２５０モル）に加え、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ヘキサフルオロプロパンを８．４０ｇ用いた以外は、合成例１と同様の手法で、イソフタル酸クロライド１０．１５ｇ（０．０５００モル）を用い、下記の反応式に示すように、構造式（Ｄ）と（Ｅ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）としてのポリアリレート樹脂２２．８ｇを収率８２％で得た。当該樹脂の重量

平均分子量（Ｍｗ）は１３０００、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．５であった。

[化38]



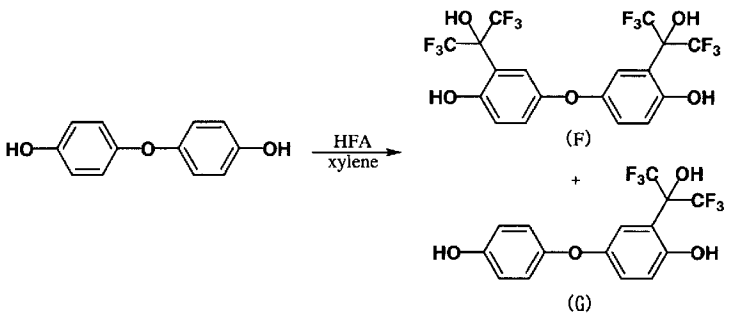
（D） （E）

[0121] ［合成例３］

＜含フッ素化合物（Ｆ）および含フッ素化合物（Ｇ）の合成＞

以下の反応式に示すように、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテルとヘキサフルオロアセトンを反応させて、含フッ素化合物（Ｆ）および含フッ素化合物（Ｇ）を合成した。

[化39]



(F)

(G)

室温（２０℃）下で、ステンレス鋼製オートクレーブにキシレン１５０ｇを入れ、原料であるビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル２５ｇ（０．１６ｍｏｌ）を加え、さらにCH_3SO_3H０．２５ｇを加えた。次いで、ヘキサフルオロアセトン、５７ｇ（０．３４ｍｏｌ）を加えた後、徐々に昇温し１１０℃に保持した状態で８時間攪拌しつつ反応させた。

反応系内の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテル

に溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留しイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、含フッ素重合性単量体の沈殿を析出させた。ＤＩ－ＭＳ分析の結果から、得られた固体は、ヘキサフルオロイソプロパノール基の一置換体である含フッ素重合性単量体（Ｇ）と、ヘキサフルオロイソプロパノール基の二置換体式である含フッ素重合性単量体（Ｆ）の混合物であり、その存在比は、Ｆ：Ｇ＝２：３であった。

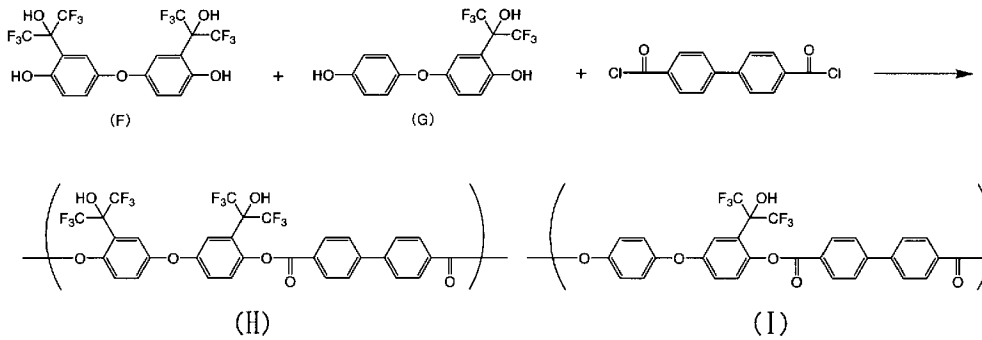
分析結果を、以下に示す。

ＤＩ－ＭＳ（ＦＤ＋）：ｍ／ｚ ５３４．０５（Ｍ＋），３６８．５１（Ｍ＋）

[0122] ＜構造式（Ｈ）と（Ｉ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

次いで、攪拌装置を備えた反応容器中、含フッ素重合性単量体（Ｆ）と（Ｇ）の混合物（その存在比は、モル比で、Ｆ：Ｇ＝２：３）２．２６ｇ（０．００５２モル）を用意し、予め脱水精製したＮ－メチルピロリドン１６ｇおよびピリジン、１．０１ｇの混合溶剤に溶解した。次いで、４，４’－ビフェニルジカルボニルジクロリド、１．４５ｇ（０．００５２モル）を加え、室温で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化40]



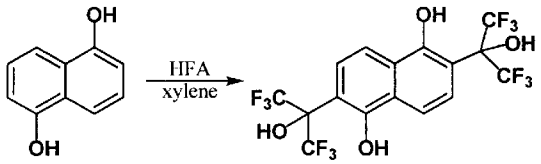
反応終了後、合成例１と同様の操作を行い、構造式（Ｈ）と（Ｉ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物であるフッ素高分子化合物（Ａ）としてのポリアリレート樹脂、２．８９ｇを、収率８７％で得た。

[0123] ［合成例４］

＜含フッ素化合物（Ｊ）の合成＞

以下の反応式に示すように、１，５－ナフトールにヘキサフルオロアセトンを反応させて、含フッ素化合物（Ｊ）として含フッ素多価フェノールを合成した。

[化41]



(J)

室温（２０℃）下で、ステンレス鋼製オートクレーブにトルエン１５０ｇを入れ、原料である１，５－ナフトール２５ｇ（０．５４ｍｏｌ）を加え、さらにCH_3SO_3H、０．２５ｇを加えた。次いで、ヘキサフルオロアセトン５７ｇ（０．３４ｍｏｌ）を加えた後、徐々に昇温し１００℃に保持した状態で８時間攪拌しつつ反応させた。

反応系内の原料を含む反応物を濾過し、濾過残渣をイソプロピルエーテルに溶解させた後に水で洗浄し、分離した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱湿した。減圧蒸留しイソプロピルエーテルを留去し、貧溶媒であるヘキサンを加え、構造式（Ｊ）の含フッ素多フェノールの沈殿を析出させた。このようにして、収率７６％で構造式の含フッ素化合物（Ｊ）を得た。

含フッ素化合物（Ｊ）生成物の分析結果を、以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒、ｄ－ＤＭＳＯ，ＴＭＳ）δ１０．４（２Ｈ，ｂｒ），７．８２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ），７．５２（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ）

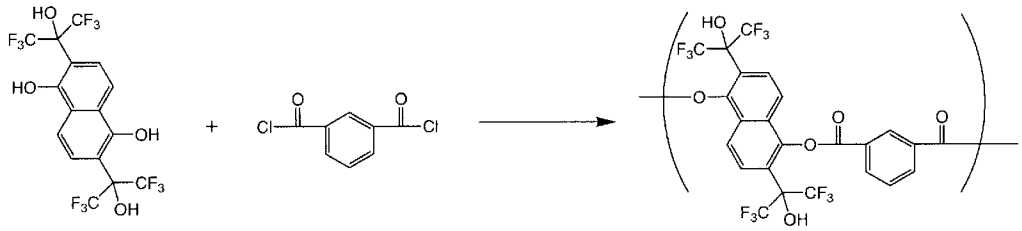
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（溶媒、ｄ－ＤＭＳＯ，CCl_3F）δ －７３．７（１２Ｆ，ｓ）

[0124] ＜構造式（Ｋ）で表される繰り返し単位を含む重縮合物である含フッ素高

分子化合物（Ａ）の合成＞

次いで、攪拌装置を備えた反応容器中、含フッ素化合物（Ｊ）、即ち、２，６－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）－１，５－ジナフトール、１．９７ｇ（０．００４モル）を用意し、予め脱水精製したＮ－メチルピロリドン１２．９ｇおよびピリジン０．７０ｇの混合溶剤に溶解した。次いで、イソフタル酸クロライド０．８１ｇ（０．００４モル）を加え、室温で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化42]



（Ｊ） （Ｋ）

反応終了後、反応液を水１００ｍＬとメタノール１００ｍＬの混合液に加え、得られた沈殿を濾別後、真空下で室温（２０℃）乾燥することで、構造式（Ｋ）で表わされる繰り返し単位を含む含フッ素高分子化合物（Ａ）としての重縮合物、２．１４ｇを収率８６％で得た。当該樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は１２０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．２であった。

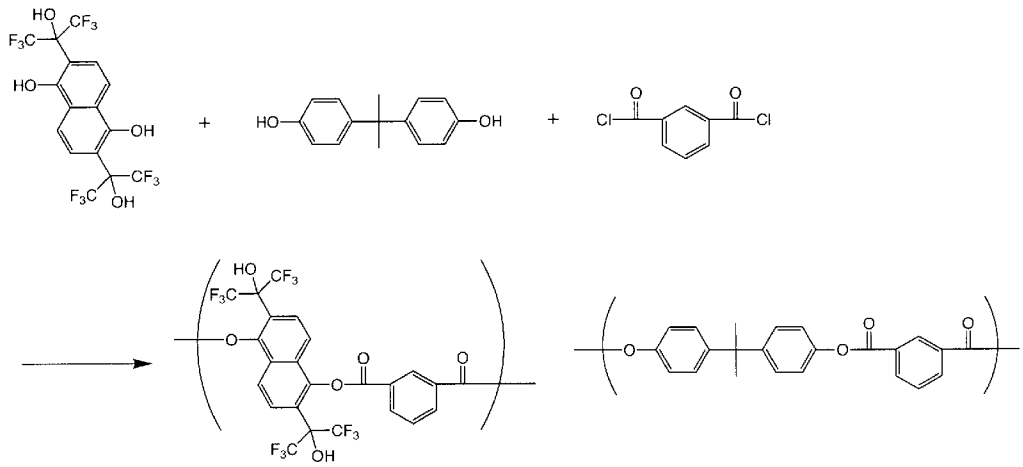
[0125] ［合成例５］

＜構造式（Ｋ）と（Ｌ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

合成例４で用いた含フッ素化合物（Ｊ）、即ち、２，６－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）－１，５－ジナフトールを０．９９ｇ（０．００２００モル）に加え、ビスフェノールＡ０．４５９ｇ（０．００２００モル）を用いたこと以外は、合成例４と同様の手法で、イソフタル酸クロライド０．８１ｇ（０．００４モル

）構造式（Ｋ）と（Ｌ）で表される繰り返し単位を含む共重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）としてのポリアリレート樹脂１．７１ｇを率８７％で得た。当該樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は１４０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．７であった。

[化43]



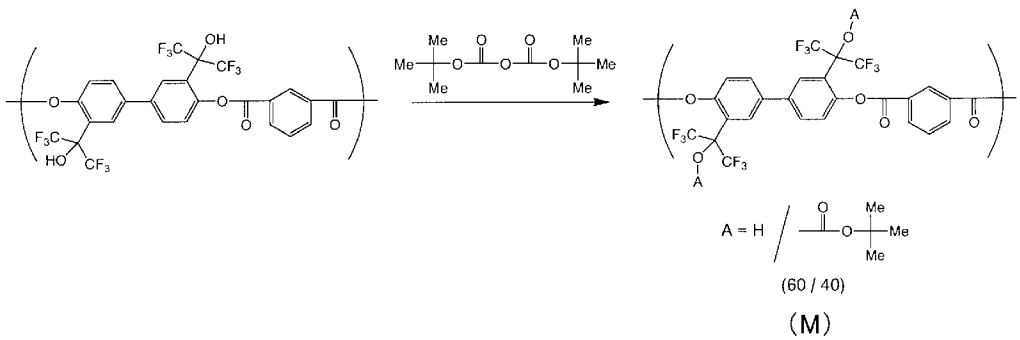
（K） （L）

[0126] ［合成例６］

＜構造式（Ｍ）で表される繰り返し単位を含む重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中、合成例１で得られたポリアリレート樹脂３．００ｇ、ターシャリーブトキシカルボン酸無水物１．０１ｇ（０．００４６モル）、ピリジン０．３９ｇ（０．００５モル）、Ｎ－メチルピロリドン６ｇを加え、室温で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化44]



(60 / 40)

（M）

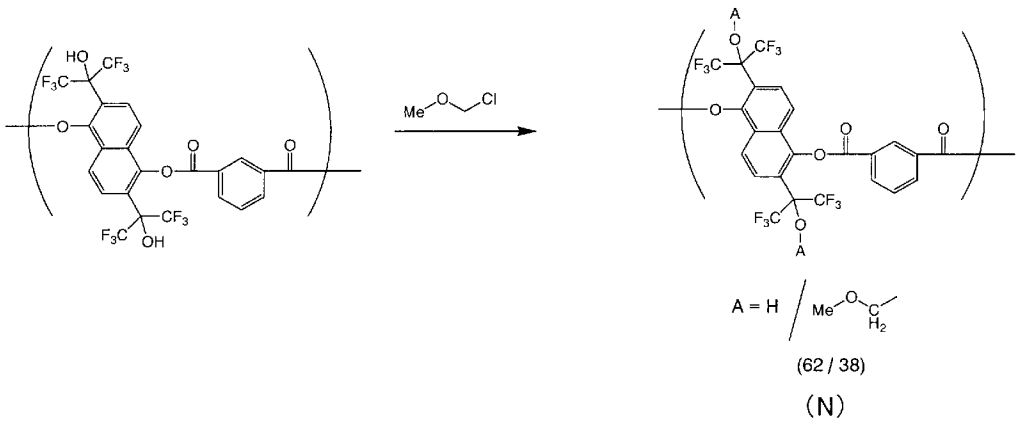
反応終了後、反応液を水１００ｍＬとメタノール１００ｍＬの混合液に加え、得られた沈殿を濾別後、真空下で室温乾燥することで、ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部がターシャリーブトキシカルボニル基で置換された構造式（Ｍ）の繰り返し単位を含む重合物として含フッ素高分子化合物（Ａ）３．０４ｇを、収率９０％で得た。当該樹脂のＭｗは１８０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．８であった。

[0127] ［合成例７］

＜構造式（Ｎ）で表される繰り返し単位を含む重縮合物である含フッ素高分子化合物（Ａ）の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中、合成例４で得られたポリアリレート樹脂２．８９ｇ、水素化ナトリウム（ミネラルオイル４０質量％添加品）０．０６６ｇ、メトキシメチルクロリド０．３７ｇ（０．００４６モル）、ピリジン０．３９ｇ（０．００５モル）、テトラヒドロフラン ６ｇを加え、氷浴下で５時間攪拌して、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化45]



（Ｎ）

反応終了後、反応液を水１００ｍＬとメタノール１００ｍＬの混合液に加え、得られた沈殿を濾別後、真空下で室温乾燥することで、ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部がメトキシメチル基で置換された構造式（Ｎ）の繰り返し単位を含む重合物、２．５０ｇ（収率８２％）を得た。当該樹脂のＭｗは１４０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．６であった。

[0128] [実施例１～１７]

次いで、表１に示すように、含フッ素高分子化合物（Ａ）としての、合成例１～７で得られた各々ポリアリレート樹脂に、感光剤(Ｂ)、エポキシ化合物および極性溶剤（Ｃ）を加えて均一な溶液とし感光性樹脂組成物を得た。

[表1]

実施例	ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ樹脂	感光剤 (B)	ｴﾎﾟｷｼ化合物 (C)	硬化触媒	極性溶剤
1	合成例 1 (15)	DNQ (3)	なし	なし	GBL (82)
2	合成例 1 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	なし	GBL (82)
3	合成例 1 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	2-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞｰﾙ (0. 3)	GBL (81)
4	合成例 2 (15)	DNQ (3)	なし	なし	PGMEA (82)
5	合成例 2 (13)	PAG (0. 3)	ｲｿｼｱﾇﾙ酸ﾄﾘｸﾞﾘｼｼﾞﾙ (5)	なし	PGMEA (82)
6	合成例 2 (13)	PAG (0. 3)	ｲｿｼｱﾇﾙ酸ﾄﾘｸﾞﾘｼｼﾞﾙ (5)	PPh3 (0. 3)	PGMEA (81)
7	合成例 3 (15)	DNQ (3)	なし	なし	CHX (82)
8	合成例 3 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	なし	CHX (82)
9	合成例 3 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	PPh3 (0. 3)	CHX (81)
10	合成例 4 (15)	DNQ (3)	なし	なし	CHX (82)
11	合成例 4 (13)	PAG (0. 3)	ｲｿｼｱﾇﾙ酸ﾄﾘｸﾞﾘｼｼﾞﾙ (5)	なし	CHX (82)
12	合成例 4 (13)	PAG (0. 3)	ｲｿｼｱﾇﾙ酸ﾄﾘｸﾞﾘｼｼﾞﾙ (5)	2-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞｰﾙ (0. 3)	CHX (81)
13	合成例 5 (15)	DNQ (3)	なし	なし	CHX (82)
14	合成例 5 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	なし	CHX (82)
15	合成例 5 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	PPh3 (0. 3)	CHX (81)
16	合成例 6 (11)	PAG (0. 3)	なし	なし	GBL (88)
17	合成例 7 (11)	PAG (0. 3)	なし	なし	GBL (88)

() 内の数字は質量比を表す。

感光剤（B）：

DNQ：2, 3, 4, 4’-テトラヒドロキシベンゾフェノンに5－ナフトキノンジアジドスルホン酸を75％エステル化した化合物　東洋合成株式会社製（品番 4NT-300）

PAG：トリフルオロメチルスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩

エポキシ化合物：

JER828：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂当量：約 190）、三菱化学株式会社製（品番 JER828）

イソシアヌル酸トリグリシジル、東京化成株式会社製

硬化触媒：

PPh3：トリフェニルホスフィン

２－メチルイミダゾール

極性溶剤（C）：

GBL：γ－ブチロラクトン

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

CHX：シクロヘキサノン

[0129] 実施例１～１７で得られた感光性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて

、径４インチのシリコンウェハーに１０００ｒｐｍ、５０ｓｅｃの条件で塗布した。塗布後、８０℃で３分間プリベークした後、露光機を用いて、７０μｍ／７０μｍのラインアンドスペースのマスクを介して、１分間密着露光し、露光後１１０℃で３分間加熱し、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムハイドライド（ＴＭＡＨ）水溶液にて１分間、接触させて現像した。水洗後、１８０℃で３分間加熱処理し、パターンを得た。パターンの評価結果を表２に示した。いずれの場合においても、レジストパターンの倒れ（パターン倒れ）、膨潤によるパターンの形状変化は観測されず、良好なパターンが得られた。

[表2]

実施例	パターニング	パターン倒れ	パターン形状
1	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
2	ネガ型	倒れなし	膨潤なし
3	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
4	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
5	ネガ型	倒れなし	膨潤なし
6	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
7	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
8	ネガ型	倒れなし	膨潤なし
9	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
10	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
11	ネガ型	倒れなし	膨潤なし
12	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
13	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
14	ネガ型	倒れなし	膨潤なし
15	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
16	ポジ型	倒れなし	膨潤なし
17	ポジ型	倒れなし	膨潤なし

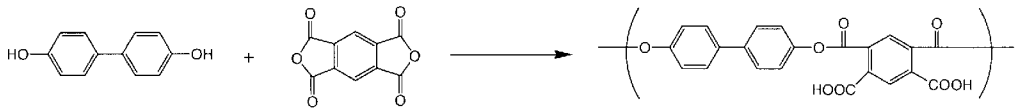
[0130] 次いで、以下合成例８～１１に示すように、カルボン酸は含むがヘキサフルオロイソプロパノール基を含まない、含フッ素高分子化合物の合成を行った。

[0131] [合成例８]

＜構造式（Ｏ）で表される繰り返し単位を含むアリレート樹脂の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中に、４，４’－ビフェノール３．００ｇ（０．０１６モル）、ピロメリット酸無水物３．５１４ｇ（０．０１６モル）、ピリジン２．７８ｇ（０．０３５モル）、Ｎ-メチルピロリドン２６ｇを加え、室温で５時間攪拌し、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化46]



（Ｏ）

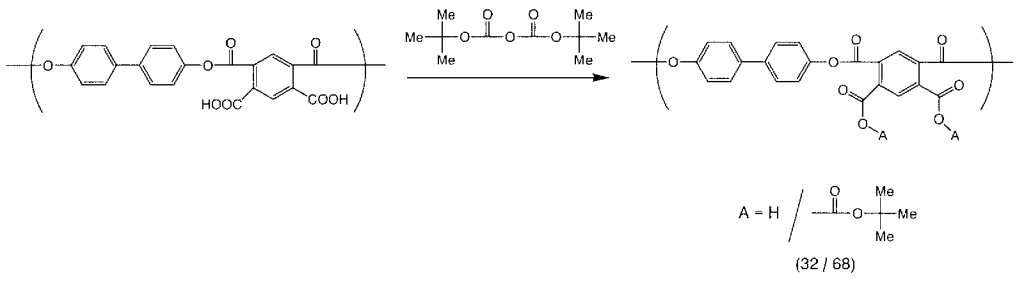
反応終了後、反応液をメタノール２００ｍＬに加え、得られた沈殿を濾別後、減圧乾燥機内で、室温（２０℃）にて減圧乾燥して、構造式（0）の繰り返し単位を含むポリアリレート樹脂６．３０ｇを収率９７％で得た。当該樹脂のＭｗは１４０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．６であった。

[0132] ［合成例９］

＜構造式（Ｐ）で表される繰り返し単位を含むアリレート樹脂の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中、構造式（Ｏ）の繰り返し単位を含むポリアリレート樹脂３．００ｇ、ターシャリーブトキシカルボン酸無水物２．２６ｇ（０．０１０３モル）、ピリジン０．８８ｇ（０．０１１３モル）、Ｎ－メチルピロリドン１０ｇを加え、８０℃で５時間攪拌し、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化47]



（Ｐ）

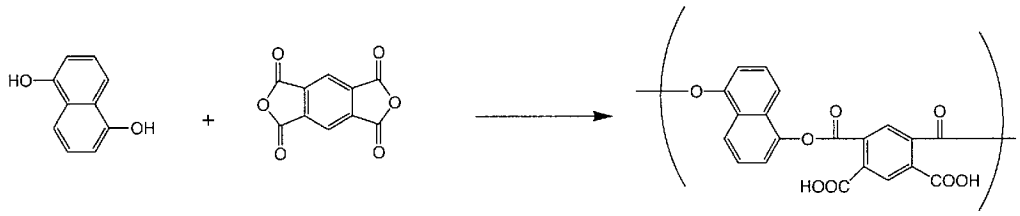
反応終了後、反応液を水１００mLとメタノール１００mLの混合液に加え、得られた沈殿を濾別後、減圧乾燥機内で、室温（２０℃）にて減圧乾燥して、ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部がターシャリーブトキシカルボニル基で置換された構造式（Ｐ）の繰り返し単位を含むポリアリレート樹脂３．４１ｇを収率８５％で得た。当該樹脂のＭｗは１８０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．７であった。

[0133] ［合成例１０］

＜構造式（Ｑ）で表される繰り返し単位を含むアリレート樹脂の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中、１，５－ジナフトール２．５６ｇ（０．０１６モル）、ピロメリット酸無水物３．５１４ｇ（０．０１６モル）、ピリジン２．７８ｇ（０．０３５モル）、N-メチルピロリドン２６ｇを加え、室温で５時間攪拌し、以下に示す重縮合反応を行い、反応液を得た。

[化48]



（Ｑ）

反応終了後、反応液をメタノール２００mLに加え、得られた沈殿を濾別後、減圧乾燥機内で、室温（２０℃）にて減圧乾燥して、構造式（Ｑ）の繰り返し単位を含むポリアリレート樹脂５．４６ｇを収率９０％で得た。当該樹脂のＭｗは１３０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．８であった。

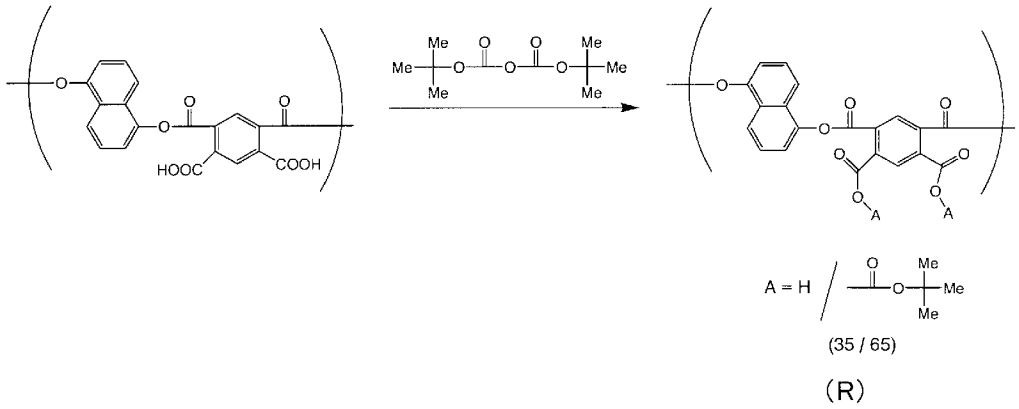
[0134] ［合成例１１］

＜構造式（Ｒ）で表される繰り返し単位を含むアリレート樹脂の合成＞

攪拌装置を備えた反応容器中、構造式（Ｑ）の繰り返し単位を含むポリアリレート樹脂３．００ｇ、ターシャリーブトキシカルボン酸無水物２．４８ｇ（０．０１１モル）、ピリジン０．９６ｇ（０．０１２モル）、Ｎ－メチルピロリドン１０ｇを加え、８０℃で５時間攪拌し、以下に示す重縮合反応を

行い、反応液を得た。

[化49]



反応終了後、反応液を水１００ｍＬとメタノール１００ｍＬの混合液に加え、得られた沈殿を濾別後、減圧乾燥機内で室温（２０℃）にて減圧乾燥して、含フッ素高分子化合物（Ａ）としての、ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部がターシャリーブトキシカルボニル基で置換された構造式（Ｒ）の繰り返し単位を含む重合物３．３４ｇを収率８３％で得た。当該樹脂のＭｗは１７０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．６であった。

[0135] 比較例１～４

次いで、表３に示すように、合成例８～１１で得られた、カルボン酸は含むがヘキサフルオロイソプロパノール基を含まない含フッ素高分子化合物である、各々のポリアリレート樹脂に、感光剤および極性溶剤を加えて均一な溶液とし、感光性樹脂組成物を得た。

[表3]

比較例	ポリアリレート樹脂	感光剤	エポキシ化合物	硬化触媒	極性溶剤
1	合成例 8 (15)	DNQ (3)	なし	なし	DMF (82)
2	合成例 9 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	なし	DMF (88. 7)
3	合成例 10 (15)	DNQ (3)	なし	なし	DMF (82)
4	合成例 11 (11)	PAG (0. 3)	JER828 (7)	なし	DMF (88. 7)

() 内の数字は質量比を表す。

感光剤：

DNQ：2，3，4，4′－テトラヒドロキシベンゾフェノンに5－ナフトキノンジアジドスルホン酸を75%エステル化した化合物　東洋合成株式会社製（品番 4NT-300）

PAG：トリフルオロメチルスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩

エポキシ化合物

JER828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂当量：約１９０）　三菱化学株式会社製（品番 JER828）

極性溶剤：

DMF：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド

[0136] 実施例１～１７と同様の条件で露光、現像、加熱処理を行い、得られたパターンを評価した結果を表４に示した。いずれの場合においても、パターン倒れは観測されなかったが、明らかな膨潤が目視にて観測され、パターン形状としては不良であった。

[表4]

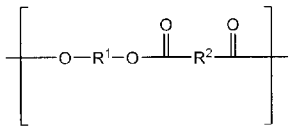
比較例	パターニング	パターン倒れ	パターン形状
1	ポジ型	倒れなし	膨潤あり
2	ネガ型	倒れなし	膨潤あり
3	ポジ型	倒れなし	膨潤あり
4	ネガ型	倒れなし	膨潤あり

[0137] 実施例１～１７の結果と比較例１～４の結果を比較すると明らかなように、本発明のポリアリレート樹脂はカルボキシル基を含まないことから、パターンが膨潤することなく、良好なパターン形状を与えることが判った。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される繰り返し単位を含む含フッ素高分子化合物（Ａ）と、感光剤（Ｂ）と、極性溶剤（Ｃ）を含む、感光性樹脂組成物。

[化50]

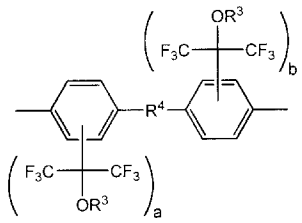


（1）

（式中、R^1は、保護基で保護されたまたは保護基で保護されていないヘキサフルオロイソプロパノール基を１～４個含む２価の有機基であり、R^2は２価の有機基である。）

[請求項2] R^1が一般式（２）で表される基である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[化51]



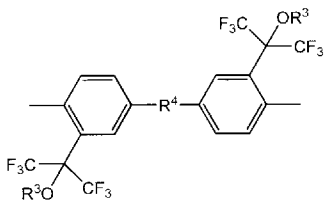
（2）

（式中、R^3はそれぞれ独立に水素原子または保護基であり、R^4は単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基であり、ａとｂはそれぞれ独立に０～２の整数であり、$1 \leqq a+b \leqq 4$である。）

[請求項3] R^1が一般式（３）で表される基である、請求項１または請求項２に

記載の感光性樹脂組成物。

[化52]

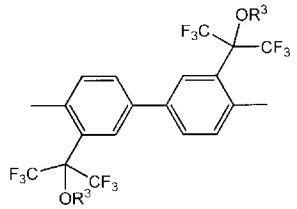


(3)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、R^4は、単結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2、CH_2、CO、$C(CH_3)_2$、$C(CH_3)(CH_2CH_3)$、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)(C_6H_5)$、$CH_2-C_6H_4-CH_2$、またはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、シクロヘキセンもしくはフルオレンから水素原子が２個離脱した２価の有機基である。）

[請求項4] R^1が一般式（４）で表される基である、請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[化53]

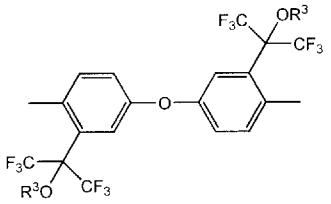


(4)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[請求項5] R^1が一般式（５）で表される基である、請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[化54]

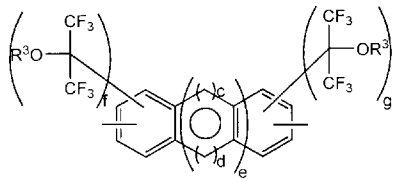


(5)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[請求項6] R^1が一般式（６）で表される基である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

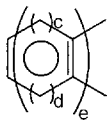
[化55]



(6)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～２の整数であり、ｃ＋ｄ＝０～４である。ｅは０～３の整数である。ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。また、式（６）中、次式：

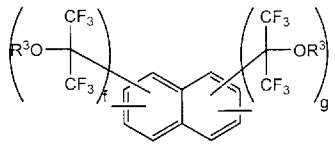
[化56]



で表される部位は芳香環を表わし、環を構成する炭素原子がヘテロ原子(窒素原子、酸素原子または硫黄原子)で置換してもよく、水素原子は置換基で置換してもよく、この置換基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。）

[請求項7] R^1が一般式（７）で表される基である、請求項１または請求項６に記載の感光性樹脂組成物。

[化57]

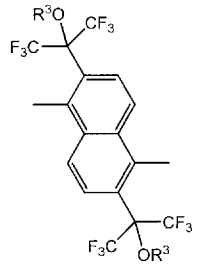


(7)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基であり、ｆとｇはそれぞれ独立に０～２の整数であり、１≦ｆ＋ｇ≦４である。）

[請求項8] R^1が一般式（８）で表される基である、請求項１、請求項６または請求項７に記載の感光性樹脂組成物。

[化58]



(8)

（式中、R^3は、それぞれ独立に、水素原子または保護基である。）

[請求項9] さらにエポキシ化合物を含む、請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記エポキシ化合物が、グリシジル基を含み、化学構造中に炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、芳香環または複素環を含んでいてもよく、エポキシ化合物中の水素原子の一部または全部が、それぞれ独立に、フッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基で置換されていてもよいエポキシ化合物である、請求項９に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] さらにエポキシ樹脂硬化剤を含む、請求項９に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 感光剤（Ｂ）が、露光により酸を発生する光酸発生剤である、請求項１乃至請求項１１のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 感光剤（Ｂ）が、露光によりスルホン酸を発生する光酸発生剤である、請求項１乃至請求項１２のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 感光剤（Ｂ）が、露光によりインデンカルボン酸を発生するジアゾナフトキノン化合物である、請求項１乃至請求項１３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] 極性溶剤（Ｃ）が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドまたはＮ－メチルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも一つの極性溶剤である、請求項１乃至請求項１４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１乃至請求項１５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し溶剤を揮発させ乾燥する工程と、前記乾燥工程後に得られる感光性樹脂膜を、フォトマスクを介し所定のパターン形状に露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂膜を現像液に接触させて現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱する工程を含む、パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/023(2006.01)i, *C08G63/19*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/023, C08G63/19, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-002045 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), example 8 (Family: none)	1,12,13,15, 16 2-11,14
A	JP 2006-293326 A (Canon Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), & US 2006/0210929 A1	1-16
A	JP 2011-237550 A (Yokohama National University), 24 November 2011 (24.11.2011), (Family: none)	1-16
A	JP 2005-091807 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), (Family: none)	1-16

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)	17 September, 2013 (17.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７２５１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/023(2006.01)i, C08G63/19(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/023, C08G63/19, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-002045 A (セントラル硝子株式会社) 2007.01.11, 実施例８ (ファミリーなし)	１，１２，１３，１５，１６
A		２－１１，１４
A	JP 2006-293326 A (キヤノン株式会社) 2006.10.26, & US 2006/0210929 A1	１－１６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 １０．０９．２０１３	国際調査報告の発送日 １７．０９．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３７１８ 外川　敬之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2011-237550 A（国立大学法人横浜国立大学）2011.11.24, （ファミリーなし）	１－１６
Ａ	JP 2005-091807 A（日本曹達株式会社）2005.04.07, （ファミリーなし）	１－１６