

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4557497号
(P4557497)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/075 (2006.01)	GO3F 7/075 511
C08G 77/14 (2006.01)	C08G 77/14
G03F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 601
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08 K

請求項の数 18 外国語出願 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2003-54579 (P2003-54579)
(22) 出願日	平成15年2月28日 (2003.2.28)
(65) 公開番号	特開2004-38143 (P2004-38143A)
(43) 公開日	平成16年2月5日 (2004.2.5)
審査請求日	平成18年2月7日 (2006.2.7)
(31) 優先権主張番号	60/361590
(32) 優先日	平成14年3月3日 (2002.3.3)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	591016862 ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ、エル.エル.シー. アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1 752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(74) 代理人	100112586 弁理士 橋本 幸治
(74) 代理人	100101281 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シランモノマー及びポリマーを製造する方法及びそれを含むフォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ビニル炭素環式アリールエステル化合物とシラン化合物とを含む試薬を反応させることによりモノマーを製造し、該モノマーを重合させてシロキサンポリマーを提供し；及び b) 該ポリマーとフォト活性成分を混合させ化学增幅ポジ型フォトレジストを提供することを含む、化学增幅ポジ型フォトレジスト組成物の調製方法。

【請求項 2】

該炭素環式アリール化合物が置換フェニル化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該炭素環式アリール化合物が式 $\text{C}_\text{H}_2 = \text{C}_\text{H} - \text{C}_6\text{H}_4$ エステルを有する請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

該エステルが $\text{O}\text{C}(\text{=O})\text{R}$ であり、ここで R が任意に置換された $\text{C}_1 \sim _6$ アルキルである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

該エステルが $\text{O}\text{C}(\text{=O})\text{C}_\text{H}_3$ である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

該フェニル基が 1 , 4 置換又は 1 , 3 置換である請求項 2 乃至 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

該シラン化合物がトリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選択される請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

該シラン化合物がトリハロシランである請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

該シラン化合物がトリクロロシランである請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がホスフィン試薬の存在下で反応させられる請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 11】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物が金属触媒の存在下で反応させられる請求項 1 乃至 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がパラジウム化合物の存在下で反応させられる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

該パラジウム化合物が Pd (II) 化合物である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

該シロキサンポリマーが、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを重合して該シロキサンポリマーを提供することにより得られる請求項 1 乃至 13 のいずれか一つに記載の方法。

20

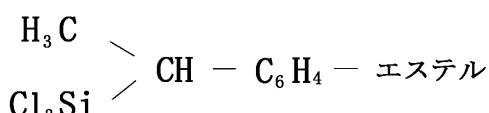
【請求項 15】

該炭素環式アリール化合物と該シラン化合物が、ホスフィン試薬と金属触媒の存在下で反応させられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

下記式を有する化合物。

【化 1】



30

【請求項 17】

該エステルが $\text{O}=\text{C}(=\text{O})\text{R}$ であり、ここで R が任意に置換された $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルである請求項 16 に記載の化合物。

【請求項 18】

a) (i) 1 , 4 置換又は 1 , 3 置換のビニルフェニルエステル化合物と (ii) 反応性シラン化合物とを含む試薬を反応させることによりモノマーを製造することを含む工程によって Si ポリマーを提供し、

b) 前記 Si ポリマーは、前記モノマーを重合することで提供され；及び

c) 前記ポリマーとフォト活性成分を混合させ 化学增幅ポジ型フォトレジスト組成物を提供することを含む、化学增幅ポジ型フォトレジスト組成物の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規な Si 含有モノマー及び斯かるモノマーの合成方法；斯かるモノマーから製造されるポリマー；及び樹脂成分として斯かるポリマーを含有するフォトレジストに関する。本発明のフォトレジストは、特に多層リトグラフィー加工用に有用である。

【0002】

フォトレジストは、基体へのイメージ転移のために使用される感光性フィルムである。フォトレジストのコーティング層は基体上に形成され、フォトレジスト層は、それから活性

50

放射線源でフォトマスクを通して露光される。フォトマスクは活性放射線が不透過な領域及び活性放射線を透過する領域を有する。活性放射線での露光は、フォトレジストコーティングのフォト誘導された化学転移を提供し、それによりフォトレジストコート基体にフォトマスクのパターンを転移する。露光に引き続き、フォトレジストは現像されて基体の選択的加工を許容するレリーフイメージを提供する。

【0003】

フォトレジストは、ポジ型又はネガ型のいずれかであり得る。大部分のネガ型フォトレジストについては、活性放射線で露光されるこれらのコーティング層部分はフォト活性化合物と重合性試薬との間の反応において重合し又は架橋する。結果的に、露光されたコーティング部分は、非露光部分より現像液溶液に対し難溶性となる。ポジ型フォトレジストについては、露光されない領域が比較的現像液に難溶性のままであるのに対し、露光部分は現像液溶液に対しより可溶性となる。

【0004】

集積回路の増大する密度は、高解像力パターン化能の必要性を生み出した。解像力を改善する一つの方法は、パターン形成の過程でより短い波長光線を使用することを伴う。約200から280nmの短波長は、適当なフィルターを有する水銀／キセノン(Hg/Xe)ランプのような深部UV(「DUV」)源を使用することにより得ることができる。追加的に、KrF(248nm)又はArF(193nm)エキシマーレーザーが、露光源として使用され得る。

【0005】

露光過程で短波長を使用することに加えて、またレジストの薄層を使用することが望ましい。しかしながら、レジストの薄層を使用することの主たる欠点は、パターン寸法が小さくなるにつれて基体上及びエッチングされるパターーン内への拡散工程にわたるレジスト厚さの変動が増加することである。この変動は、ステップジオメトリー(step geometry)をトラバースするときレジスト中でイメージされる任意のパターンの寸法が変化することを意味する。それ故、単一層レジスト系において、ウェーハについての寸法調節の欠如は、レジスト全体にわたり電子パッケージの品質を低下させる異なる線幅を生じ得る。

【0006】

寸法調節を改善するためには、二層(又は二平面又は多平面)レジスト系が利用されてきた。典型的な二平面系においては、底部レジストがウェーハトポグラフィ(wafer topography)を平面化するために第一に適用される。底部レジストは硬化され、第二のより薄いイメージ上部レジストが、その後底部レジスト上に適用される。上部レジストは、それからソフトベークされ、慣用のレジスト露光及び現像法を使用してパターン化(又はイメージ)され、エッチングマスクとしてのレジストパターンを使用して底部レジストを通して上部パターンのエッチング転移が行われる。一般的には、スギヤマ等の「脂肪族ジアゾケトンにより調製されたポジ型エキシマーレーザーレジスト」、Soc. Plastic Eng., 議事録、51~60頁(1988年、11月); 及び米国特許第4,745,169号; 第5,338,818号; 第5,691,396号、第5,731,126号; 6,296,985号; 及び6,340,734号に記載されている。

【0007】

我々は、ここで、新規なSi含有モノマー及びそれから製造されたシロキサンポリマー及びこれらのモノマー及びポリマーの合成方法を見出した。

【0008】

本発明の方法を介して製造されたポリマーは、特にフォトレジスト樹脂成分として有用である。

【0009】

好みしい本発明のモノマーの合成は、ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させることを含む。

10

20

30

40

50

【0010】

好ましくは、炭素環式アリール化合物は置換フェニル化合物であり、例えば、式 $\text{C}_\text{H}_2 = \text{C}_\text{H} - \text{C}_6\text{H}_4$ エステルの化合物である。このエステル基は、好ましくは式 $\text{O}\text{C}(=\text{O})\text{R}$ についてのものであり、ここで、Rは任意に置換された $\text{C}_1 \sim _6$ アルキル、好ましくはアセチル基、即ち、 $\text{O}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ である。フェニル基は、例えば、1,4置換又は1,3置換等の任意の位置において置換され得る。炭素環式基は、また、アルケン及びエステル以外の基、例えば、ハロ、 $\text{C}_1 \sim _8$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim _8$ アルキル、二トロ、シアノ等により環の位置において好適に置換され得る。

【0011】

多様な反応性シラン試薬が、トリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシランが好ましいものであることを条件として、採用され得る。特に好ましいのはトリハロシランであり、とりわけトリクロロシランである。10

【0012】

好ましくは、シラン化合物及び置換炭素環式アリール化合物は、トリフェニルホスフィン又は他の好適なホスフィン試薬のようなホスフィン試薬の存在下で反応させられる。いっそより好ましいのは、パラジウム試薬、特にPd(II)化合物のような金属触媒の存在下で反応を行なうことである。

【0013】

反応は、好ましくはビニル基にシラン試薬を付加し、特に炭素-Si結合を形成して更に置換されたアルケン炭素となる。ビニルフェニル化合物の場合は、反応は、好ましくはベンジルシラン基を提供する。より好ましくは、 $\text{C}_\text{H}_2 = \text{C}_\text{H} - \text{C}_6\text{H}_4$ エステルの炭素環式アリール化合物とトリハロシランとを反応させることによる好ましい反応生成物は、 $\text{C}_\text{H}_3\text{CH}(\text{Si}(\text{ハロ})_3)\text{C}_6\text{H}_4$ エステルである。その後、そのモノマーはシロキサンポリマーを提供するために重合され得る。下記に記載されるように、好ましい重合方法は、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でSiモノマーを重合させてシロキサンポリマーを提供することを含む。20

【0014】

本発明のポリマーは、フォトレジスト組成物の樹脂成分として特に有用である。本発明の典型的なフォトレジスト組成物はフォト活性成分、例えば、1以上のフォト酸発生剤化合物を含有するであろう。化学增幅ポジ型フォトレジストは、1以上のフォト酸レイビル(photoacid-labile)脱プロッキング基、例えば、t-ブチルエステル又はアダマンチルエステルのようなフォト酸レイビルアセタール又はエステル基を有する成分を含有するであろう。斯かるフォト酸レイビル基は、好適には珪素含有樹脂の置換基であり、例えばフォト酸レイビル部位は形成されたポリマーのフェノール基上にグラフトされ得るが、また、その樹脂は斯かるフォト酸レイビル基を含有する別個のオリゴマー又はポリマーのような別個の成分を含有することができる。本発明のネガ型レジストは、典型的には1以上のレジスト成分の架橋用薬剤、典型的にはアミンベース試薬、例えばメラミン又はベンゾグアナミン樹脂のような別個の架橋剤成分を含有するであろう。30

【0015】

本発明のフォトレジストは、特にディープUV波長、特に約248nmのような300nm以下の波長においてイメージするのに有用である。本発明のフォトレジストは、また、より短波長、例えば193nm及び157nmのような200nm以下においてイメージされ得る。40

【0016】

本発明のフォトレジストは、好ましくは多層リトグラフィー系に採用される。より詳細には、本発明のレジストの好ましい使用は、例えばマイクロエレクトロニクスウェーハの基体に最初の有機ポリマーコーティングを塗布し、その上に本発明のフォトレジストを塗布することを含む。有機下部層は、好適にはフォトイメージ可能でないものでもよいが(例えば、フォト酸発生剤化合物を含有しない)、上部レジスト層の塗布前に熱的に架橋され得るものである。下部層は、熱酸発生剤化合物と混合されたノボラックのよう50

なフェノールポリマー及び架橋剤を含むことができる。斯かる下部層の使用は、非常に薄い上部層の塗布を可能にする。

【0017】

本発明は、また、各線が本質的に垂直の側壁を有し、約0.40ミクロン以下の線幅、及び更に約0.25、0.20又は0.16ミクロン以下の線幅を有する線のパターンのような高解像レリーフイメージを形成する方法をはじめとするレリーフイメージの形成方法を提供する。本発明は、更に、その上に本発明のポリマー、フォトレジスト又はレジストトレリーフイメージをコートさせたマイクロエレクトロニクスウェーハ基体、オプトエレクトロニクス基体又は液晶ディスプレー又は他のフラットパネルディスプレー基体のような基体を含む製品を提供する。本発明は、また、本発明のフォトレジストの使用を含む斯かる製品を生産する方法をも含む。

10

【0018】

本発明は、また、本発明の方法により入手可能な又は入手されるポリマーを含む。本発明の他の態様は、下記に記載される。

【0019】

上記したように、好ましい本発明のモノマー合成は、ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させることを含む。

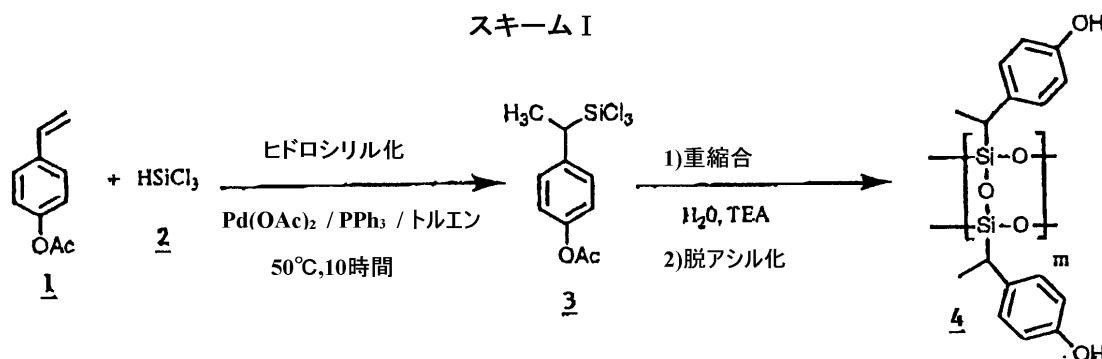
【0020】

下記の例示的なスキームIは、好ましい試薬及び条件について本発明の好ましい合成を説明する。しかしながら、多様な他の化合物及び条件が、例示される化合物及び条件に関して下に記載されるものと同様の仕様で採用され得るものと理解される。

20

【0021】

【化1】



30

【0022】

スキームIに示されるように、ビニルエステル炭素環式アリール化合物₁は、好ましいトリハロシラン試薬として示される反応性シラン試薬₂と反応させられる。上記したように、反応は、好ましくはトリフェニルホスフィンのようなホスフィン試薬の存在下で、いっそうより好ましくは白金、ニッケル、パラジウム又は他の好適な触媒のような金属触媒、好ましくはPd(I I)試薬のようなパラジウム触媒の存在下で遂行される。

40

【0023】

反応は、多様な条件下で遂行され得る。最適条件は、任意の特定系について経験的に容易に決定され得る。一つの特定のプロトコルとしては、テトラヒドロフランのような好適な溶媒又はトルエン又はキシレンのような芳香族溶媒内の置換炭素環式アリール試薬及びホスフィン及び、採用されるならば金属触媒を反応容器に充填することが提示される。その混合物に対し時間をかけて反応性シランが添加されることができ、完全な反応混合物は、少なくとも約40、50、60又は70のような高められた温度において反応が終了するまで攪拌されてモノマー₃を提供する。好ましい反応条件の例については、下記の実施例1に記載される。

50

【0024】

モノマー₃は、その後それ自身で又は他のモノマーと重合されてより高次のポリマーを形成することができる。ポリマー₄の形成後、炭素環式アリール基のエステルは、分解されて（例えば、加水分解されて）アルコール置換基を有する相当する炭素環式アリール、例えば、上記スキームIにおいてポリマー₄として一般的に例示されるフェノール基を提供することができる。エステルは、強塩基又は他の適当な手順により脱保護され得る。こうして製造された炭素環式アリールアルコール（例えば、フェノール）は、また、その後、例えば、ビニルエーテルとの反応により更に官能化されフォト酸レイビルアセタール基を、又は酸塩化物と反応によりフォト酸レイビルエステルを提供することができる。ポリマー₄のm値は、任意の特定のポリマーについて、少なくともフォトレジスト用途に対して例えば、5から10,000、より典型的には10、20、30、40、50、80又は100から約1,000、2,000、3,000、4,000又は5,000等に広く変化することができる。10

【0025】

上記したように、本発明に従い製造されるモノマーを重合する方法は、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを反応させシロキサンポリマーを提供することを含む。

【0026】

任意の理論に拘束されるわけではないが、多窒素化合物は、その中で反応性シラン化合物試薬が重合の進行過程で結合することができる有効な「テンプレート」として役立つことができると信じられる。その窒素化合物は、その後ポリマーマトリックスから離脱し、実質的量は最終ポリマーには混入されない。窒素化合物の斯かる離脱は、「テンプレート」プロセスの過程で存在すると信じられている比較的弱いS i N結合により促進される。多少の量の窒素含有化合物がポリマー中に組み入れられ得るが、しかし典型的には反応に利用される窒素含有化合物の、少なくとも60、70、80又は90モルパーセントは最終ポリマーには組み入れられない。20

【0027】

好ましい態様において、複数の別個のシラン試薬が重合反応において採用され得る、例えば、少なくとも二つ、三つ、または四つの別個のシラン試薬は重合されて、相当するコポリマー、ターポリマー、テトラポリマー又はペンタポリマーを提供する。例えば、一つのシラン試薬はフォト酸レイビルエステル又はアセタールのようなフォト酸レイビル置換基を有することができ、他の別個のシラン試薬は、ヘキサフルオロプロパンノール基のような溶解調節基を有することができる。好適には、斯かる基は、シラン試薬の炭素脂環式又はヘテロ脂環式部位の置換基であり得る。30

【0028】

窒素含有「テンプレート」試薬は、好ましくは1以上のアミン基を含む。第一アミンは、一般的に好ましいが、第二級アミン及び第三級も、また、有用であろう。

【0029】

特に好ましい窒素含有「テンプレート」試薬は、例えば、約500未満の分子量、より好ましくは約400、300、200又は更に100未満の分子量を有する小分子である。40 斯かる小分子は、重合過程でシラン試薬の最適な位置決めを容易にする。

【0030】

特に好ましい窒素含有「テンプレート」試薬は、また、更に重合反応の過程でシラン試薬の位置決めを最適化するために比較的硬質構造を有する。従って、たとえば、環員として又は環式化合物への置換基としてのいずれかの1以上好ましくは2以上の窒素基を有する炭素脂環式、ヘテロ脂環式、炭素環式アリール又はヘテロ芳香族化合物のような窒素置換基を有する環式化合物は、好ましいテンプレート試薬である。複数アミン置換基を有する炭素脂環式、ヘテロ脂環式、炭素環式アリール又はヘテロ芳香族化合物が、特に好ましい。特に好ましいテンプレート試薬はジアミンフェニル化合物である。

【0031】

斯かるより硬質なテンプレート試薬が少なくとも幾つかの用途において特に好ましいが、
1 以上の窒素部位、特にアミン部位を有する非環式 $C_{1 \sim 1_2}$ アルキル又は $C_{1 \sim 1_2}$ アルコキシのように非環式テンプレート試薬も、また、有効である。

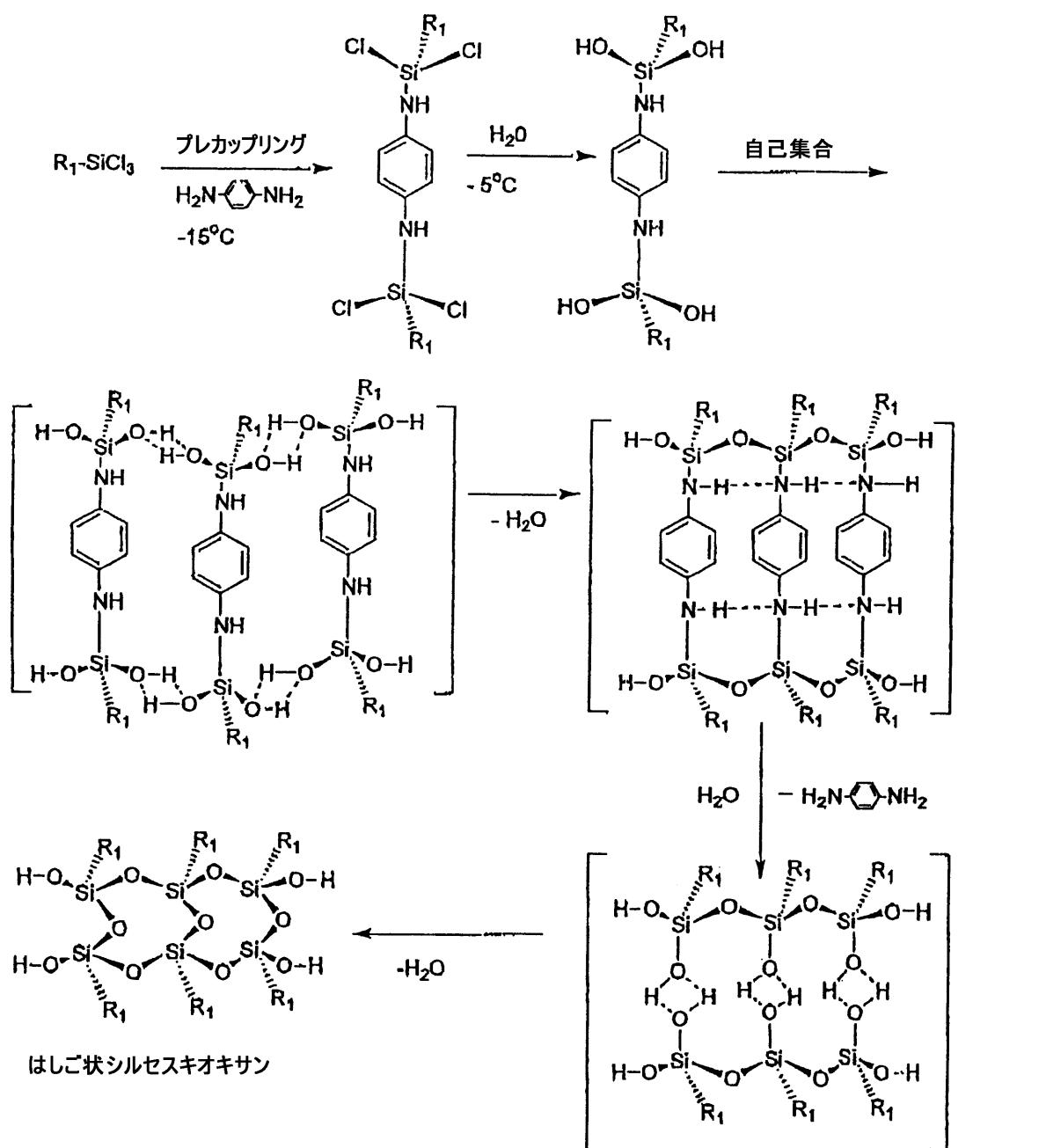
【0032】

次のスキームIIは、上記の好ましい重合条件を説明する。例示だけの目的で、特に好ましい化合物、試薬及び条件は、次のスキームIIにおいて説明され、スキームIについてのように、多様な他の化合物および条件が例示された化合物及び条件に関して下に記載されたのと同様な仕様で採用され得るものと理解される。例えば、下記スキームIIにおいて、反応の過程において置換されない多くの好ましいシラン試薬置換基(R_1)が記載され；多岐に亘る他の非置換置換基が、また、採用され得る。スキームIIは、また、1,4ジアミンフェニルの特に好ましい窒素含有テンプレート試薬を記載するが、多岐に亘る他のテンプレート試薬が、また、採用され得る。
10

【0033】

【化2】

スキーム II



【0034】

上記スキーム I Iにおいて示されたように、R₁が上記スキーム Iにおいて示された保護炭素環式アリール基である、反応性シラン化合物R₁-SiCl₃は、多窒素基を有する化合物(1,4ジアミノフェニル)と混合される。好ましくは、シラン及びテンプレート化合物は、0以下のような低下した温度においてテトラヒドロフラン又は他のエーテルまたはトルエン及びキシレン等のような芳香族溶媒のような好適な溶媒内において混合される。

【0035】

好ましくは、反応は、塩基、例えばトリエチルアミンのような有機塩基の存在下で遂行される。好適には、窒素含有化合物は、1以上のシラン試薬が充填された反応容器に時間をかけて添加され得る。

【0036】

40

50

反応添加が終了した後で、僅かにモル過剰な（シラン試薬と比較して）水は、自己集合反応を促進するために反応混合物に添加され得る。反応混合物は、その後、攪拌され水の添加により有意に中和され、そして一晩、攪拌されながら無水硫酸ナトリウムの添加により乾燥される。

【0037】

複合窒素含有テンプレート試薬の除去は、更なる水及び塩基（例えば、トリエチルアミンのような有機塩基）の添加により、且つ、例えば、約40、50、60、70以上のような、室温以上に増加された温度により達成され得る。反応混合物は、反応終了まで、例えば12、24、26、48、74時間以上の時間まで高められた斯かる温度において攪拌され得る。その時点で、反応混合物は中和され、ポリマーは分離され、洗浄され、乾燥され得る。好ましい反応条件の例については、下記の実施例2に記載がある。

10

【0038】

上記されたように、シリル化合物の保護エステル（例えばアセトキシ）は、ポリマー形成の後で塩基加水分解等により脱保護され、炭素環式アリールアルコール、特に上記のスキームIに記載されたフェノールを提供することができる。

【0039】

本明細書において、アルキル基は、典型的には1から約16炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子、更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有する。本明細書において、用語アルキルは、勿論環式基は少なくとも三つの炭素環員を含むが、特記のない限り、環式及び非環式基双方を意味する。

20

【0040】

本明細書における好ましいアルコキシ基としては、1以上の酸素結合基及び1から約16の炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子及び更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有するこれらの基が挙げられる。

【0041】

好ましいアミン基としては、1以上の第一級、第二級及び/又は第三級アミン基及び1から約12の炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子、更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有する基を含むアミノアルキル基が挙げられる。

【0042】

本明細書で使用される好適なヘテロ芳香族基は、1以上の縮合又は結合環典型的には1、2又は3個の環を有し、少なくとも一つの環は1、2、又は3個のN、O又はS原子を有するもの、たとえば、8-クマリニルを含むクマリニル、8-キノリニルのようなキノリニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、オキシジゾリル、トリアゾール、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフランニル及びベンゾチアゾールであることができる。

30

【0043】

本明細書において使用される好適な炭素環式アリール基としては、別個の及び/又は縮合アリール基を含有する多環化合物が挙げられる。典型的な炭素環式アリール基は、1~3個の別個の又は縮合環及び約6から18の炭素環原子を有する。具体的に好ましい炭素環式アリール基としては、フェニル；1-ナフチル及び2-ナフチルを含むナフチル；ビフェニル；フェナントリル；アントラシル；及びアセナフチルが挙げられる。

40

【0044】

上記したように、本発明のポリマーは、好ましくはフォト酸レイビル基を含む1以上の繰り返し単位を含む。フォト酸レイビル基は、例えばポリマーに組み入れられる炭素環式アリール基の脱保護されたヒドロキシ置換基に結合されてもよいし、例えばフォト酸レイビル基はスキームIに描写されたポリマーのフェノール基にグラフトされてもよい。上記したように、フォト酸レイビル基は、例えば、酸レイビルエステルであり得る。フォト酸レイビル基は、また、ビニルエーテルとポリマー繰り返し単位のヒドロキシ置換基との反応により提供され得るようなアセタール基でもよい。

【0045】

50

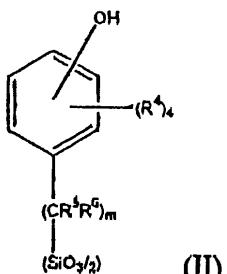
上記のように、種々のポリマー部位が、任意に置換され得る。「置換された」置換基は、1以上の可能な位置で、典型的には1、2又は3の位置において例えば、ハロゲン（特にF、C1又はBr）；シアノ；C₁～₈アルキル；C₁～₈アルコキシ；C₁～₈アルキルチオ；C₁～₈アルキルスルホニル；C₂～₈アルケニル；；C₂～₈アルキニル；ヒドロキシリ；ニトロ及びC₁～₆アルカノイル、例えばアシル等のアルカノイルのような1以上の好適な基で置換され得る。

(0 0 4 6)

本発明の方法により製造された特に好ましいポリマーとしては、下記式 I 及び / 又は II のモノマーにより提供された 1 以上の繰り返し単位を含有するものが挙げられる：

(0 0 4 7)

【化 3】



[0 0 4 8]

ここで、R¹は、(C₁～C₁₋₂)アルキル、置換(C₁～C₁₋₂)アルキル、(C₂～C₆)アルケニル、置換(C₂～C₆)アルケニル、フェニル、C₆(R⁷)₅、(C₁～C₅)アルキル(C₆(R⁷)₄)、(C₁～C₅)アルキル(C₆H₄OZ)、ビニル及び置換ビニルから選択され；Zは(C₁～C₆)アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステルから選択され；それぞれのR⁷は独立してH、F、(C₁～C₆)アルキル、(C₁～C₆)アルコキシ、ハロ(C₁～C₆)アルキル、ヒドロキシハロ(C₁～C₆)アルキル又はハロ(C₁～C₆)アルコキシから選択され；それぞれのR⁴はR⁷及びOHから独立して選択され；それぞれのR⁵は独立してH又はFから選択され；それぞれのR⁶は独立してH、F、CH₃、CF₃、CHF₂及びCH₂Fから選択され；及びm=0～2である。

[0 0 4 9]

これらの式 I 及び IIにおいて、 $m = 0$ のとき、珪素及び芳香族環の間に化学結合があることが理解されるであろう。好ましくは $m = 0$ 又は 1 であり、より好ましくは $m = 1$ である。これらの式において、「置換アルキル」又は「置換アルケニル」とは、アルキル又はアルケニル基の 1 以上の水素が、それぞれ、1 以上の他の置換基により置換されていることを意味する。好適な置換基としては、(C₁ ~ C₆) アルキル；置換(C₁ ~ C₆) アルキル；(C₁ ~ C₆) アルコキシ；一般式(R²O C(O)) を有するアルコキシカルボニル、ここで R² は下記に定義されるものである；トリフルオロメチルのようなハロ(C₁ ~ C₆) アルキル；(C₁ ~ C₁₀) アルキルスルホネート；及びアリールスルホネートが挙げられるが、これらに限定されない。フッ素は、好ましいハロゲン置換基である。R¹についての好ましいアルキル及び置換アルキル基は、(C₁ ~ C₁₀) アルキル、置換(C₁ ~ C₁₀) アルキル及び(R²O C(O)) (C₁ ~ C₁₀) アルキルであり、ここで R² は下記に定義した通りである。R¹についての好ましい(C₂ ~ C₆) アルケニル基はハロ(C₂ ~ C₆) アルケニル及びより好ましくはフルオロ(C₂ ~ C₆) アルケニルである。R¹ が(C₁ ~ C₅) アルキル(C₆H₄OZ) 基であるとき、本明細書において、斯かる Z はアルキルスルホナト又はアリールスルホナト置換基、又は代替的にアリールスルホニルオキシ置換基のアルキルスルホニルオキシと称される。Z の(C₁ ~ C₆) アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステル基は、任意に水素及び特にフッ素により置換され得る。R¹ が(C₁ ~ C₅) アルキル(C₆H₄OZ) 基であるとき、Z はアルキルスルホニルオキシ置換基のアルキルスルホニルオキシと称される。

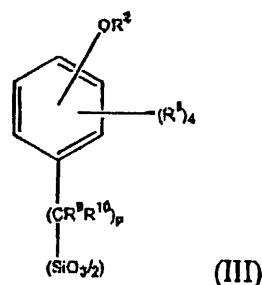
H_4OZ)であるときの好適な基としては、フェニルスルホナトベンジル、フェニルスルホナトフェニルエチル、メチルスルホナトベンジル、エチルスルホナトベンジル、プロピルスルホナトベンジル、トリフルオロメチルスルホナトベンジル、メチルスルホナトフェニルエチル、トリルスルホナトベンジル、トリルスルホナトフェニルエチル、カンファースルホナトベンジル、カンファースルホナトフェニルエチル、フェニルスルホナトフェニル、メチルスルホナトフェニル、トリルスルホナトフェニル、カンファースルホナトフェニル、エチルスルホナトフェニル、プロピルスルホナトフェニル、トリフルオロメチルスルホナトフェニル、エチルスルホナトフェニルエチル、プロピルスルホナトフェニルエチル及びトリフルオロメチルスルホナトフェニルエチル等が挙げられるが、これらに限定されない。R¹についての他の好適な基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル、
10
2,2,2 トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、フェニル、ベンジル、フェネチル、トリル、トリフルオロメチルフェニル、メトキシフェニル、トリフルオロメトキシフェニル、ノルボルニル、シクロヘキシル、1,2,2 トリフルオロビニル等、及び好ましくはメチル、エチル、トリフルオロメチル、2,2,2 トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、フェニル、ベンジル、フェネチル、トリル、トリフルオロメチルフェニル、トリフルオロメトキシフェニル、ノルボルニル、シクロヘキシル及び1,2,2 トリフルオロビニルが挙げられるが、これらに限定されない。特に好適な式IIのモノマーとしては、ヒドロキシフェニル、ヒドロキシベンジル、及びヒドロキシフェニルエチルが挙げられるが、これらに、限定されない。R⁷についての好適なヒドロキシハロ(C₁~C₆)アルキル基は、C(CF₃)₂OHが挙げられるが、これらに限定されない。
20

【0050】

フォトイメージ可能な組成物は、ネガ型又はポジ型であり得る。上記したように、ポジ型組成物については、そのポリマーとしては、典型的には更に、酸感受性又は開裂性基を含有する1以上のモノマーが挙げられる。重合されて斯かる基を提供することができる斯かる酸感受性モノマーとしては、下記式IIIのものが挙げられるが、これらに限定されない：

【0051】

【化4】



【0052】

ここで、R²は酸開裂性基；それぞれのR⁸は独立してH、F、(C₁~C₆)アルキル、(C₁~C₆)アルコキシ、ハロ(C₁~C₆)アルキル、ヒドロキシハロ(C₁~C₆)アルキル又はハロ(C₁~C₆)アルコキシから選択され；それぞれのR⁹は独立してH又はFから選択され；それぞれのR¹⁰は独立してH、F、CH₃、CF₃、CHF₂及びCH₂Fから選択され；及びp=0から2である。好ましくは、p=0又は1、及びより好ましくはp=1である。R³は、エチル、プロピル又はシクロヘキシルであることが好ましい。R²は任意の好適な酸開裂性基である。好適な酸開裂性基又は脱離基は、典型的には容易にカルボニウムイオンを形成するものであり、その例としては；a) C(O)OC(CH₃)₃；CH(CH₃)O(C₁~C₆)アルキル；CH₂C(O)OC(CH₃)₃；(C₅H₈O(「テトラヒドロピラニル」)又はラクトンから選択される基；b) 6以上の炭素原子を有する任意に置換された非環式アルキル部位、但し
40
50

、少なくとも 2 つの炭素原子は第二級、第三級及び第四級炭素原子から選択され、且つここでエーテル酸素は第四級炭素原子に直接結合されている；c) 任意に置換されたフェンチル；d) 任意に置換されたフェニル；e) 置換された 3 , 2 , 0 橋かけ系；f) 任意に置換された橋かけヘテロ脂環式基；g) 3 又は 4 個の環式炭素原子を有する任意に置換されたシクロアルキル基；及び h) 任意に置換された 2 , 2 , 1 橋かけ系が挙げられるが、これらに限定されない。好適なラクトンには、パレロラクトンのような第三級炭素により酸素に結合されるものが含まれる。

【 0 0 5 3 】

脱離基として好適な非環式アルキル部位としては、1、2 以上の第三級炭素原子及び / 又は 2 以上の第四級炭素原子を有するものが挙げられる。本明細書において「第二級」とは炭素原子が二つの非水素置換基（即ち、 $\text{CH}_2\text{RR}'$ ここで R 及び R' は同一又は異なり及びそれそれは水素ではない）を有することを示し；本明細書において「第三級」炭素とは炭素原子が 3 個の非水素置換基（即ち、 $\text{CHRR}'\text{R}''$ ここで R 、 R' 、及び R'' は同一又は異なり及びそれそれは水素ではない）を有することを示し；本明細書において「第四級」炭素と引用されるものは炭素原子が 4 個の非水素置換基（即ち $\text{CRR}'\text{R}'''$ ここで R 、 R' 、 R'' 及び R''' はそれぞれ同一又は異なり及びそれそれは水素ではない）を有することを示す。これらの用語第二級、第三級及び第四級についてはの説明のためには、例えば、モリソン・ボイド有機化学、特に 85 頁（第 3 版、アリン及びベーコン）に記載がある。それは、第四級炭素が直接酸素に結合されていること（即ち、他の介入原子と共有結合されていない）が、しばしば好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

本発明の好ましい酸開裂性基は、飽和炭素原子だけを含有する。従って、例えば、本発明の好ましい態様においては、その基の第二級、第三級及び第四級炭素についての上記式の R 、 R' 、 R'' 、 R''' （即ち、 $\text{CH}_2\text{RR}'$ 、 $\text{CHRR}'\text{R}''$ 、 $\text{CRR}'\text{R}'''$ ）は、それぞれ飽和アルキル、典型的には（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ）アルキル、より典型的には（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ）アルキル、更により典型的には 1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有するアルキルである。好ましいアルキル部位としては、結合のエーテル酸素原子に結合している 1 個の第四級炭素及び 1 以上の追加の第三級又は第四級炭素原子及び 1 を超えない单環脂環式基を有するものが挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

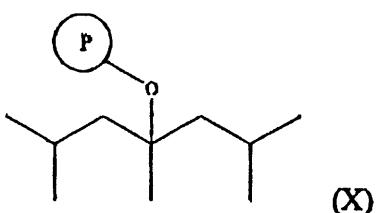
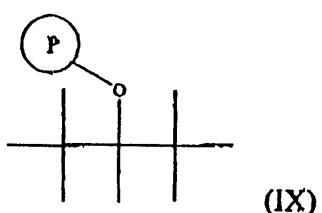
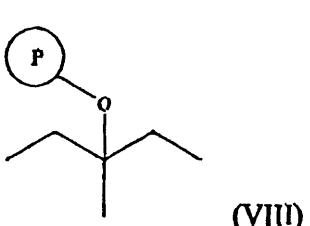
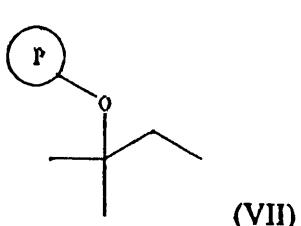
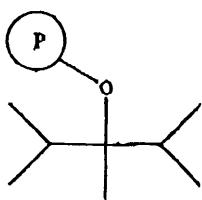
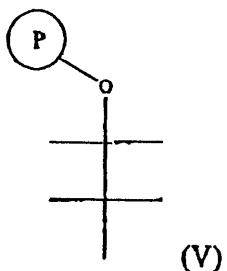
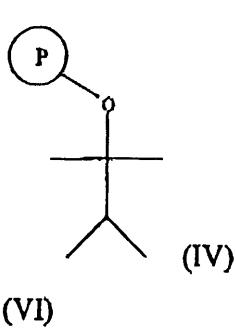
30

追加の好ましいアルキル部位としては、エーテル結合の酸素原子に結合している 1 個の第四級炭素及び 1 以上の追加の第二級炭素原子及び 1 個の環を超えない脂環式基が挙げられる。最適には、エーテル基は炭素及び水素原子だけを含有し、二重又は三重結合は含まないであろう。より好ましいアルキル部位としては、結合のエーテル酸素原子に結合している 1 個の第四級炭素及び 1 以上の追加の第四級又は第三級炭素原子及び 1 を超えない单環脂環式基を有するものが挙げられる。最適には、基は炭素及び水素原子だけを含有し、二重又は三重結合は含まないであろう。特に酸素に直接結合している第四級炭素を含有する好適な脱離基としては、式（IV）～（X）、ここで、P はポリマーを意味する、の構造を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 5 6 】

40

【 化 5 】



10

20

30

【0057】

エーテル結合に直接結合している第四級炭素を有する好適な脱離基としては、2,3ジメチル2ブチル; 2,3,3トリメチル2ブチル; 2メチル2ブチル; 3メチル3ペンチル; 2,3,4トリメチル3ペンチル; 2,2,3,4,4ペンタメチル3ペンチル; 1メチル1シクロペンチル; 1,2ジメチル1シクロペンチル; 1,2,5トリメチル1シクロペンチル; 1,2,2トリメチルシクロペンチル; 2,2,5,5テトラメチル1シクロペンチル; 1メチル1シクロヘキシリル; 1,2ジメチル1シクロヘキシリル; 1,2,6トリメチル1シクロヘキシリル; 1,2,2,6テトラメチル1シクロヘキシリル; 及び2,4,6トリメチル4ヘプチルが挙げられるが、これらに限定されない。

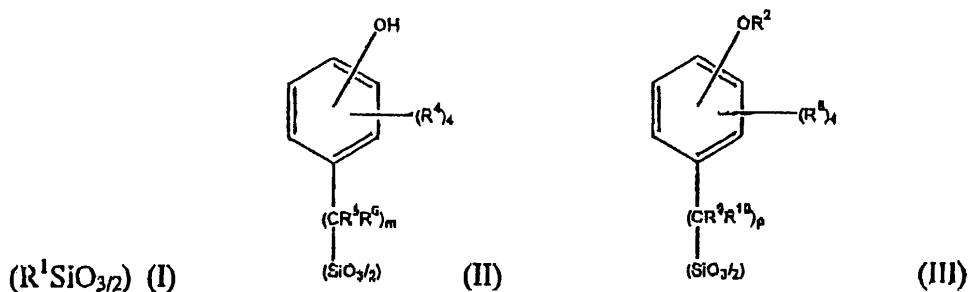
【0058】

本発明の方法により製造される追加の好ましいポリマーとしては、重合単位として式Iの1以上のモノマー、式IIの1以上のモノマー及び式IIIの1以上のモノマーを含有するものが挙げられる：

【0059】

【化6】

40



[0 0 6 0]

ここで、 R^1 は ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、置換 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、($C_2 \sim C_6$) アルケニル、置換 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、フェニル、 $C_6(R^7)_5$ 、($C_1 \sim C_5$) アルキル ($C_6(R^7)_4$)、($C_1 \sim C_5$) アルキル (C_6H_4OZ)、ビニル及び置換ビニルから選択され； Z は ($C_1 \sim C_6$) アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステルから選択され； R^2 は酸開裂基であり；それぞれの R^7 及び R^8 は、独立して H、F、($C_1 \sim C_6$) アルキル、($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、ハロ ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヒドロキシハロ ($C_1 \sim C_6$) アルキル及びハロ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシから選択されそれぞれの R^4 は独立して R^7 及び OH から選択され；それぞれの R^5 及び R^9 は独立して H 又は F から選択され；それぞれの R^6 及び R^{10} は独立して H、F、 CH_3 、 CF_3 、 CHF_2 及び CH_2F から選択され； $m = 0$ から 2 であり；及び $p = 0 \sim 2$ である。ポジ型フォトイメージ可能組成物における使用に特に好適なポリマーは、 $m = 0$ 又は 1 である場合のポリマーである。より好適なのは、 $p = 0$ 又は 1、及び好ましくは $p = 1$ である場合のポリマーである。

[0 0 6 1]

これらのポリマーにおいては、R¹基は、好適には溶解速度を減少させ又は調節するのを助ける。従って、式Iのモノマー含量を増加させることは、より少量の式Iモノマーを有する同一ポリマーと比較して、減少した溶解速度を有する本発明のポリマーを提供する。

〔 0 0 6 2 〕

一般に、式 I ~ I II のモノマーは本発明のポリマーを提供する任意の比率で重合される。例えば、式 I 及び II のモノマーは I : II が 99 : 1 から 1 : 99 の任意の比率で使用され得る。式 I 及び III のモノマーは I : III が 99 : 1 から 1 : 99 の任意の比率で使用され得る。本ポリマーがポジ型フォトイメージ可能組成物において使用されるととき、式 III のモノマーは使用されるモノマーの総モルパーセントを基準にして 5 から 80 % であるのが好ましい。

[0 0 6 3]

本発明の珪素含有ポリマーは、典型的には500から200,000ダルトンの分子量を有し、好ましくは1000から100,000ダルトンの分子量を有する。

【 0 0 6 4 】

1つを超える珪素含有ポリマーが本フォトイメージ可能組成物に使用され得ることは、当業者により認識されるであろう。従って、本フォトイメージ可能組成物は1又は2以上の珪素含有ポリマーを含むことができる。2以上の珪素含有ポリマーが使用されるとき、少なくとも一つは、本発明の珪素含有ポリマーである。残りの珪素含有ポリマーは、慣用の珪素含有ポリマー又は本発明のポリマーである。このようにして、ポリマーのブレンドは、本フォトイメージ可能組成物に有益に使用される。斯かるブレンドには、本珪素含有ポリマーと珪素非含有ポリマーとのブレンドがある。その具体的比率は、組み合わされる具体的なポリマー及び望まれる特性（溶解速度、エッチング抵抗、フォトスピード等）に依存するであろうし、当業者の能力の範囲内である。

[0 0 6 5]

フォト酸発生剤及びフォト塩基発生剤をはじめとするが、これらに限定されない多岐に亘るフォト活性成分が本発明のフォトイメージ可能組成物に使用され得る。フォト酸発生剤

が好ましい。1を超えるフォト活性成分が、本発明のフォトイメージ可能組成物において有益に使用され得ることは、当業者により認識されるであろう。

[0 0 6 6]

本発明に有用なフォト塩基発生剤は、典型的には約320から420ナノメートルであるが、他の波長でも好適である、光線で露光されて塩基を発生する任意の化合物である。好適なフォト塩基発生剤としては：カルバミン酸ベンジル、カルバミン酸ベンゾイン、Oカルバモイルヒドロキシアミン、O カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、アルファ ラクタム、N (2 アリルエテニル)アミド、アリールアジド化合物、N アリールホルムアミド及び4 (オルト ニトロフェニル)ジヒドロピリジンが挙げられるが、これらに限定されない。

10

[0 0 6 7]

本発明に有用な、フォト酸発生剤は、典型的には約320から420ナノメートルであるが、他の波長でも好適である、光線で露光されて酸を発生する任意の化合物である。好適なフォト酸発生剤としては、ハロゲン化トリアジン、オニウム塩、スルホン化エステル及びハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシミドが挙げられる。

(0 0 6 8)

特に有用なハロゲン化トリアジンには、ハロメチル s トリアジンが含まれる。好適なハロゲン化トリアジンの例としては、2 (1 (3, 4 ベンゾジオキソリル)) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 2, 5 トリアジン、2 (1 (2, 3 ベンゾジオキソリル)) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (1 (3, 4 ベンゾジオキソリル)) 4, 6 ビス(トリブロモメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (1 (2, 3 ベンゾジオキソリル)) 4, 6 ビス(トリブロモメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 フルフィルエチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (5 メチルフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (4 メチルフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (3 メチルフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (4, 5 ジメチルフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (5 メトキシフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (4 メトキシフリル) エチリデン) 4, 6 ビス(トリクロロメチル) 1, 3, 5 トリアジン、2 (2 (3 メトキシフリル) エチリデン)

30

4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 , 5
ジメトキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 ト
リアジン、2 (2 フルフィルエチリデン) 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1
, 3 , 5 トリアジン、2 (2 (5 メチルフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(ト
リプロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 メチルフリル)エチリ
デン) 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (3
メチルフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5 ト
リアジン、2 (2 (4 , 5 ジメトキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリブ
ロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (5 メトキシフリル)エチリデン
) 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 メ
トキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5 トリア
ジン、2 (2 (3 メトキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリプロモメチ
ル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 , 5 ジメトキシフリル)エチリデン)
4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 , 4 , 6 ト里斯
(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 , 4 , 6 ト里斯(トリプロモメ
チル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 フェニル 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1
, 3 , 5 トリアジン、2 フェニル 4 , 6 ビス(トリプロモメチル) 1 , 3 , 5
トリアジン、2 (4 メトキシフェニル) 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1

30

ステルフル）エチリデン） 4 , 6 ビス(トリプロセステル) 1 , 3 , 5 トリ
アジン、2 (2 (4 , 5 ジメトキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリブ
ロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (5 メトキシフリル)エチリデン
) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 メ
トキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリア
ジン、2 (2 (3 メトキシフリル)エチリデン) 4 , 6 ビス(トリブロモメチ
ル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (2 (4 , 5 ジメトキシフリル)エチリデン)
4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 , 4 , 6 トリス
(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 , 4 , 6 トリス(トリブロモメチ
ル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 フェニル 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1 ,
3 , 5 トリアジン、2 フェニル 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5
トリアジン、2 (4 メトキシフェニル) 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1 ,

10

3 , 5 トリアジン、2 (4 メトキシフェニル) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル)
) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (1 ナフチル) 4 , 6 ビス(トリクロロメチル)
) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (1 ナフチル) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル)
) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (4 メトキシ 1 ナフチル) 4 , 6 ビス(ト
 リクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (4 メトキシ 1 ナフチル) 4
 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (4 クロロフェニル)
) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 スチリル 4 ,
 6 ビス(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 スチリル 4 , 6 ビス
 (トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (4 メトキシスチリル) 4 ,
 6 ビス(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (4 メトキシスチリル)
) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン、2 (3 , 4 , 5
 トリメトキシスチリル) 4 , 6 ビス(トリクロロメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン
 、2 (3 , 4 , 5 トリメトキシスチリル) 4 , 6 ビス(トリブロモメチル) 1
 , 3 , 5 トリアジン、2 (3 クロロ 1 フェニル) 4 , 6 ビス(トリクロロ
 メチル) 1 , 3 , 5 トリアジン及び2 (3 クロロフェニル) 4 , 6 ビス(ト
 リブロモメチル) 1 , 3 , 5 トリアジン等が挙げられる。本発明に有用な他のトリア
 ジンタイプフォト酸発生剤は、本明細書において参照され、挿入される米国特許第5 , 3
 66 , 846号において開示される。
 10

【0069】

s トリアジン化合物は、ある種のメチル ハロメチル s トリアジンとある種のアル
 デヒド又はアルデヒド誘導体との縮合反応生成物である。斯かる s トリアジン化合物は
 、米国特許第3 , 954 , 475号及びワカバヤシ等の日本化学会誌、第42巻、292
 4 ~ 30頁(1969年)に開示された手順に従い調製され得る。
 20

【0070】

弱求核性アニオンとのオニウム塩は、本発明のフォト酸発生剤としての使用に特に好適で
 ある。斯かるアニオンの例としては、二価から五価の金属又は非金属、例えば、アンチモン、
 スズ、鉄、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム
 、スカンジウム、クロム、ハフニウム、銅、ホウ素、リン及び砒素、のハロゲン錯体アニ
 オンが挙げられる。好適なオニウム塩の例としては：ジアリール ジアゾニウム塩及び周
 期律表のVA及びB族、IIA及びB及びI族のオニウム塩、例えば、ハロニウム塩、第
 四級アンモニウム塩、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩及びスル
 ホキソニウム塩又はセレニウム塩が挙げられるが、これらに限定されない。好適なオニウ
 ムの例は、米国特許第4 , 442 , 197号；第4 , 603 , 101号；第4 , 624 ,
 912号に開示され、その開示全体が参照され、本明細書に挿入される。トリフェニルス
 ルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のスルホニウム塩が、好ましい。
 30

【0071】

本発明のフォト酸発生剤として有用なスルホン化エステルには、スルホニルオキシケトン
 がある。好適なスルホン化エステルとしては：ベンゾイントシレート、t ブチルフェニ
 ルアルファ (p トルエンスルホニルオキシ) アセテート及びt ブチルアルファ
 (p トルエンスルホニルオキシ) アセテートが挙げられるが、これらに限定されない
 。斯かるスルホン化エステルは、本明細書において参照され、挿入される Journal
 of Photopolymer Science and Technology、
 第4巻、No . 4、3337 ~ 340頁(1991年)において開示される。
 40

【0072】

本発明のフォト酸発生剤として有用な好適なハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシ
 ミドとしては：1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ピロール
 2 , 5 ジオン；N ((ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ) 5 ノルボルネ
 ン 2 , 3 ジカルボキシミド；N ((トリフルオロメチルスルホニル)オキシ)
 5 ノルボルネン 2 , 3 ジカルボキシミド；1 ((トリフルオロメチル)スル
 ホニル)オキシ) 2 , 5 ピロリジンジオン；3a , 4 , 7 , 7a テトラヒドロ 2
 50

((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 4,7 メタノ 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ベンズ(f)イソインドール 1,3(2H) ジオン; 3,4 ジメチル 1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ピロール 2,5 ジオン; 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ベンズ(デ)イソキノリン 1,3(2H) ジオン; 4,5,6,7 テトラヒドロ 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 3a,4,7,7a テトラヒドロ 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 4,7 エポキシ 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 2,6 ビス ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) ベンゾ(1,2c:4,5c')ジピロール 1,3,5,7(2H,6H) テトロン; ヘキサヒドロ 2,6 ビス ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 4,9 メタノ 1H ピロロ(4,4g)イソキノリン 1,3,5,7(2H,3aH,6H) テトロン; 1,8,8 トリメチル 3 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 3 アザビシクロ(3.2.1)オクタン 2,4 ジオン; 4,7 ジヒドロ 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 4,7 エポキシ 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 3 (1ナフタレンイル) 4 フェニル 1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ピロール 2,5 ジオン; 3,4 ジフェニル 1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ピロール 2,5 ジオン; 5,5' (2,2,2 トリフルオロ 1 (トリフルオロメチル)エチリデン)ビス(2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; テトラヒドロ 4 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 2,6 メタノ 2H オキシレノ(f)イソインドール 3,5(IaH,4H) ジオン; 5,5' オキシビス 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 4 メチル 2 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H イソインドール 1,3(2H) ジオン; 3,3,4,4 テトラメチル 1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 2,5 ピロリジンジオン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。ハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシイミドは 1以上の1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ) 1H ピロール 2,5 ジオン; N ((ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ) 5 ノルボルネン 2,3 ジカルボキシイミド; N ((トリフルオロメチルスルホニル)オキシ) 5 ノルボルネン 2,3 ジカルボキシイミド; 1-((トリフルオロメチルスルホニル)オキシ) 2,5 ピロリジンジオン及びより好ましくはN ((ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ) 5 ノルボルネン 2,3 ジカルボキシイミド又はN ((トリフルオロメチルスルホニル)オキシ) 5 ノルボルネン 2,3 ジカルボキシイミドを含むことが好ましい。

【0073】

本発明のポジ型系において、ポジ型成分は、典型的には活性放射線での露光によりレジスト材料のコーティング層において潜像を発生するに十分な量でフォトイメージ可能成分に添加される。フォト活性成分がフォト酸発生剤であるとき、その量は、樹脂の重量を基準にして0.1から10重量%及び好ましくは1から8重量%の範囲である。

【0074】

本発明のネガ型系では、有用なフォト活性成分の量は、珪素含有ポリマー又はオリゴマーの架橋を触媒するのに十分な任意の量である。フォト活性成分は、典型的には組成物の重量を基準にして、0.1から25重量%の範囲で使用される。フォト活性成分は、0.1から15重量%の範囲、より好ましくは0.1から12重量%の範囲、及び更により好ましくは5重量%以下の量で存在する。特に好ましい範囲は、0.1から5重量%である。

【0075】

10

20

30

40

50

本発明の組成物は、任意に1以上の有機架橋剤を含有することができる。本発明のネガ型系は、好ましくは1以上の架橋剤を含む。珪素含有ポリマー又はオリゴマーと反応する任意の芳香族又は脂肪族架橋剤は、本発明での使用に好適である。斯かる有機架橋剤は、硬化して珪素含有ポリマー又はオリゴマーと重合体網目構造を形成し、選択された溶媒への溶解性を減少させる。斯かる有機架橋剤は、モノマー又はポリマーであり得る。架橋剤の組み合わせは、本発明において成功裏に使用され得ることが当業者により認識されるであろう。

【0076】

本発明に有用な好適な有機架橋剤としては：アミン含有化合物、エポキシ含有物質、少なくとも二つのビニルエーテル基を含有する化合物、アリル置換芳香族化合物及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい架橋剤は、アミン含有化合物及びエポキシ含有物質である。

10

【0077】

本発明の架橋剤として有用なアミン含有物としては：メラミンモノマー、メラミンポリマー、アルキロールメチルメラミン、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン ホルムアルデヒド樹脂、尿素 ホルムアルデヒド樹脂、グリコルル ホルムアルデヒド樹脂及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は、アルコール含有溶液中でアクリルアミド又はメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドとの反応により又は代替的にN-アルコキシメチルアクリルアミド又はメタクリルアミドと他の好適なモノマーとの共重合により調製され得る。特に好適なアミンベース架橋剤としては、サイメル(C Y M E L、商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130のような、サイテック社、米国、ニュージャーシー州、ウェストパートーソンにより製造されたメラミン類；サイメル1123及び1125のようなベンゾグアナミン樹脂；サイメル1170、1171及び1172のようなグリコウリル樹脂；及び、また、サイテック社、米国、ニュージャーシー州、ウェストパートーソンにより入手可能な尿素ベース樹脂ビートル(B E E T L E、商標)60、65及び80が挙げられる。たくさんの数の同様なアミンベース化合物が、種々の供給者より商業的に入手可能である。

20

【0078】

メラミンは、好ましいアミンベース架橋剤である。特に好ましいのは、アルキロールメチルメラミン樹脂である。これ樹脂は、典型的にはトリアルキロールメチルメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなアルキルである。アルキル基は1から8以上の炭素原子を有してもよいが、好ましくはメチルである。反応条件及びホルムアルデヒドの濃度に応じて、メチルエーテル同士は反応することができ、より複雑な単位を形成する。

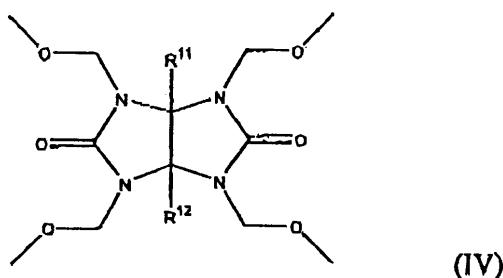
30

【0079】

特に好適なアミンベース架橋剤としては、式IVの架橋剤が挙げられる：

【0080】

【化7】



40

【0081】

ここで、R¹¹及びR¹²は、独立してH、(C₁~C₆)アルキル及びフェニルから選択される。R¹¹及びR¹²についての好ましいアルキル基は、メチル及びプロピルである。

50

【0082】

本発明において架橋剤として有用なエポキシ含有物質は、開環により重合可能な1以上のオキラン環を有する任意の有機化合物である。広く、エポキシドと呼ばれる斯かる物質としては：モノマー性エポキシ化合物及び、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であり得るポリマー性エポキシドが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいエポキシ架橋物質は、一般に平均で分子当たり少なくとも2個の重合性エポキシ基を有する。ポリマー性エポキシドには、末端エポキシ基（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）を有する線状ポリマー、骨格オキシラン単位（例えば、ポリブタジエンポリエポキシド）を有するポリマー及び、ペンドントエポキシ基（例えば、コポリマーのグリシジルメタクリレートポリマー）を有するポリマーが含まれる。エポキシドは、純粋な化合物ではあるが、分子当たり1又は2以上のエポキシ基を含有する一般に混合物である。
10

【0083】

有用なエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質及びオリゴマーから比較的高分子量ポリマーまで変動することができ、それらの主鎖及び置換基の性質は大いに変化することができる。例えば、主鎖は任意の種類でよく、置換基は室温でオキシラン環と反応性の任意の置換基を有さない任意の基である。好適な置換基としては：ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基及びホスフェート基等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

本発明における特に有用なエポキシ含有物質には、グリシジルエーテルがある。その例は、多価フェノールとエピクロルヒドリンのような、過剰のクロロヒドリンとの反応により得られる多価フェノールのグリシジルエーテル（例えば、2,2-(2,3-エポキシブロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル）である。斯かるグリシジルエーテルには、ビスフェノールAエトキシ化ジエポキシドのようなビスフェノールAエポキシドがある。更にこの種のエポキシドの例としては、米国特許第3,018,262号において開示され、この特許は斯かるエポキシドの調製を教示する範囲において参照され、本明細書に挿入される。
20

【0085】

本発明に有用な好適なエポキシドとしては：エピクロルヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、p-ターシャリーブチルフェノールのグリシジルエーテル（例えば、セラニーズ社からEPI REZ 5014の商品名で入手可能なもの）；ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（シェルケミカルCo.からエポン（EPON）828、エポン1004及びエポン1010；及びダウケミカルCo.からDER 331、DER 332、及びDER 334の商品表示で入手可能なもの）、ビニルシクロヘキセンジオキシド（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 4206）、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシリメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 4201）、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシリメチル)アジペート（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 4289）、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 0400）、プロピレングリコールで変性された脂肪族エポキシ（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 4050及びERL 4269）、ジベンテンジオキシド（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL 4269）、難燃性エポキシ樹脂（例えば、ダウケミカルCo.から入手可能なDER 580、臭化ビスフェノールエポキシ樹脂）、フェノールホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（例えば、ダウケミカルCo.からのDEN 431及びDEN 438）及びレゾルシノールジグリシジルエーテル（例えば、コッパーズカンパニー，Inc.からのコポキサイト）が挙げられるが、これらに限定されない。
30
40

【0086】

少なくとも二つのビニルエーテルを含有する化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族又
50

はアラル脂肪族ジオールのジビニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。斯かる物質の例としては、1から12の炭素原子を有する脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリブチレングリコール及びジメチルシクロヘキサンなどのジビニルエーテル等が挙げられる。特に有用な少なくとも二つのビニルエーテル基を有する化合物としては、エチレングリコール、トリメチレン1,3ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、レゾルシノール及びビスフェノールA等のジビニルエーテルが挙げられる。

【0087】

本発明における架橋剤として有用な好適なアリル置換芳香族化合物は、1以上のアリル置換基を含有するもの、即ち、芳香族化合物が1以上の環の位置においてアルキレン基のアリル炭素によって置換されているものである。好適なアリル芳香族には、アリルフェノールのようなアリルフェニル化合物がある。アリルフェノール架橋剤は、フェノール単位がアルキレン基のアリル炭素により1以上の環の位置で置換されている、1以上のフェノール単位を含有するモノマー又はポリマーであり得る。典型的には、アルキレン置換基はプロペニルである、即ち、フェノールは1以上のプロペニル置換基を有する。好ましいアリルフェノールとしては、フェノール及びヒドロキシベンズアルデヒド及び、塩化アリルのようなアリルハライドの重縮合物が挙げられる。多くの好適なアリルフェノールは、例えば、ケネディーアンドクリム、I n c . (米国、ニュージャーシー州、リトルシルバー)によりサーマックス(THE MAX) SH 150ARの商品名で販売されている商業的に入手可能なアリルフェノールである。アリルフェノールを含むアリルフェニル化合物は、また、斯かる化合物の調製を教示する範囲において参照され、本明細書に挿入される米国特許第4,987,264号に開示されている。

【0088】

特に好適な有機架橋剤としては、上記式IVに記載されるもののようなメトキシメチル置換メラミン及びメトキシメチル置換グリコウリルのような1以上のメトキシメチル基を含有するものが挙げられる。ヘキサメトキシメチルメラミンは、好ましいメトキシメチル置換メラミンである。有機架橋剤の1以上の水素、より好ましくはメトキシメチル置換基中の1以上のメチル水素はハロゲン、好ましくはフッ素で置換されるのが、更に好ましい。従って、好ましい架橋剤には、1以上のメトキシフルオロメチル及び/又はメトキシジフルオロメチル置換基を有するものがあげられる。好ましいフッ素化架橋剤の例としては、ヘキサメトキシフルオロメチルメラミン及びヘキサメトキシジフルオロメチルメラミンのようなメトキシフルオロメチル 及びメトキシジフルオロメチル 置換メラミン及びグリコウリルが挙げられる。また、好適なのは、フッ化工ポキシ架橋剤である。ある種の用途については、架橋剤はフッ素化されているものが好ましい。

【0089】

本発明の組成物は、單一種の有機架橋剤のみ、例えば、アミン含有架橋剤のみを好適に含むことができ、又は2以上の異なる架橋剤を含有することができる。有機架橋剤の組み合わせが本発明において使用されるとき、その組み合わせはアミン含有化合物及びエポキシ含有化合物を含むことが好ましい。本発明の組成物における有機架橋剤の濃度は、比較的広い範囲内で変動し得る。好適な有機架橋剤濃度が架橋剤の反応性及びその組成物の具体的用途等の要因により変動し得ることは当業者により認識されるであろう。典型的には、架橋剤は組成物の総重量を基準にして0.1から80重量%、好ましくは0.5から50%の範囲、より好ましくは1から25%に範囲の量で存在する。架橋剤は、本発明の組成物において使用されるのが好ましい。

【0090】

本発明のフォトイメージ可能な組成物は、任意に更に1以上の追加の成分を含むことができるが、それらは溶媒、耐光条剤、可塑剤、界面活性剤、塩基添加剤、スピードエンハンサー、充填剤及び染料等であるが、これらの限定されない。ポジ型系においては、塩基添加剤は、典型的には本組成物のフォトスピードを調整するのに使用される。斯かる任意の添加剤は、比較的大濃度で使用され得る充填剤及び染料を除き、例えば、組成物の乾燥成

10

20

30

40

50

分の総重量を基準にして 5 から 30 重量 % の量で、フォトレジスト組成物において比較的小濃度で存在するであろう。

【 0 0 9 1 】

本発明のフォトイメージ可能組成物は、当業者により容易に調製され得る。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジスト成分、即ち、ポリマー バインダー及びフォト活性成分を好適な溶媒中で溶解させることにより調製され得る。斯かる好適な溶媒としては：乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 エトキシエチルプロピオネート、2 ヘプタノン、ブチロラクトン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 9 2 】

典型的には、フォトレジスト組成物の固形分は、組成物の総重量を基準にして約 5 から約 35 重量 % で変化する。レジンバインダー及びフォト活性成分は、フィルムコーティング層及び良好品質の潜像及びレリーフイメージの形成を提供するのに十分な量で存在すべきである。

【 0 0 9 3 】

斯かるフォトレジスト組成物は、スピニング、浸漬及びローラーコーティング等の任意の公知の手段で基体に塗布され得る。組成物がスピントーニングにより塗布されるとき、コーティング溶液の固形分は、利用される特有のスピニング装置、溶液の粘度、スピナーのスピード及びスピニングに許容される時間量に基づき望ましいフィルム厚さを提供するよう調整され得る。

20

【 0 0 9 4 】

上記したように本フォトイメージ可能な組成物は、二層フォトレジスト系において上部層としての使用に特に好適である。斯かる系において、慣用のフォトレジストの下部層は、ノボラックポリマーベースレジスト、不活性ポリアリールエーテルスルホンコポリマーベースレジスト又はポリヒドロキシスチレンベース熱架橋性系のようなものである。斯かる下部層は、典型的には上記手順のいずれかを使用して基体に塗布され又はコートされる。下部層は、230において2分間等で、ハードベークされ、その後に本フォトイメージ可能組成物が硬化下部層にコートされる。下部層は、好ましくは、アントラセン染料のようなUV吸収成分を、光学濃度及びエッティング性能に十分な量を含有する。下部層は、典型的には0.4から1μmの厚さを有する。本フォトイメージ可能組成物の上部層の厚さは、典型的には0.05から1μm、好ましくは0.1から0.5μm及びより好ましくは0.1から0.3μmである。

30

【 0 0 9 5 】

下部層にコートされた後で、本フォトイメージ可能組成物の上部層は、任意の溶媒を除去するため加熱により乾燥される（ベークされる）。コーティングは、好ましくは粘性がなくなるまで乾燥される。その後、慣用の仕様でマスクを通してイメージングされる。露光は、フォトレジストのフォト活性成分を有效地に活性化しレジストコーティング層にパターン化されたイメージを生成すれば十分であり、より具体的には、露光エネルギーは露光機器及びフォトレジスト組成物に応じて典型的には約1から100mJ/cm²の範囲である。

40

【 0 0 9 6 】

本発明のフォトイメージ可能組成物は、248、193、157nm及び11~15nmのような多様な露光波長により活性化され得る。しかしながら、本発明のフォトイメージ可能組成物は、限定はされないが、可視、e ビーム、イオンビーム及びX線等の他の放射線源と共に使用され得る。

【 0 0 9 7 】

露光に引き続き、組成物のフィルム上部層は、好ましくは約70から160の範囲の温度においてベークされる。その後、上部層フィルムは現像されてエッティングパターンを形成する。露光レジストフィルムは、水酸化テトラアルキルアンモニウムのような水酸化

50

第四級アンモニウム溶液、好ましくは0.15から0.26N水酸化テトラメチルアンモニウム；エチルアミン、nプロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン又はメチルジエチルアミンのような種々のアミン溶液；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアルコールアミン；ピロール及びピリジン等の環式アミンのような極性現像液、好ましくは水性ベース現像液を採用することによりポジ型として作用する。当業者は、与えられた系についてどの現像手順が使用されるべきかを理解するであろう。

【0098】

パターンは、次に酸素反応性イオンエッティング法等のエッティングにより下層又は下部層に転移される。斯かる加工の後で、レジストの上部層及び下部層双方は、当分野で公知の任意の剥離手順を使用して加工基体から除去され得る。

10

【0099】

本フォトイメージ可能組成物は、フォトレジストが典型的に使用される全ての用途において有用である。例えば、マイクロプロセッサー及び他の集積回路部品の生産用のシリコンウェーハ又は二酸化珪素でコートされたシリコンウェーハに塗布され得る。アルミニウム酸化アルミニウム、砒化ガリウム、セラミック、石英、銅、ガラス、スピノン（spin on）有機誘電体及びスピノン又は化学蒸着無機誘電体等が、また、本発明のフォトレジスト組成物用の基体として好適に採用され得る。キャップ層及びエッチストップ等の他の化学蒸着層もまた、基体として使用され得る。

【0100】

代替的に、本組成物は、また、光導波路の製造のようなオプトエレクトロニクス用途に使用され得る。「光導波路」とは、二次元基体表面を横断して光放射線を透過させる任意の装置を意味する。好適な光導波路としては、スプリッター、カップラー、スペクトルフィルター、偏光子、アイソレーター及び波長分割多重送信構造体等が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる導波路は、また、電子光学、熱光学又は音響光学装置についてのような増幅及び切り替えのような活性機能性を含有することができる。増幅器として有用であるためには、本導波路は、典型的には1以上のドープ剤を含有する。エルビウムは、ドープ剤の例である。斯かるドープ剤は、当分野で良く知られている。従って、増幅器としての使用に好適な本導波路は、1以上のドープ剤を含む。

20

【0101】

本発明の導波路は、個々の導波路として又は配列された導波路として製造され得る。斯かる導波路が配列として調製されるかどうかは、具体的な用途に依存し、当業者の能力の範囲内である。

30

【0102】

一態様において、光導波路は、限定はされないが、スクリーンコーティング（又はスクリーンプリンティング）、カーテンコーティング、ローラーコーティング、スロットコーティング、スピノンコーティング、フラッドコーティング（flat coat coating）、静電スプレー、スプレーコーティング、浸漬コーティング又はドライフィルムとしての様々な任意の手段により、基体上に本組成物の層を最初に堆積させることにより調製され得る。本発明の組成物がスプレーコートされるとき、加熱スプレーガンが、任意に使用され得る。本組成物の粘度は、粘度変性剤、チキソトローブ剤及び充填剤等によりそれぞれの塗布方法についての要件に合致するよう調整され得る。導波路を支持するために好適な任意の基体が、本組成物と共に使用され得る。好適な基体としては、プリント配線基板及び集積回路のような電子装置の製造において使用される基体が挙げられるが、これらに限定はされない。特に好適な基体としては、積層体表面及び銅張り板表面、プリント配線基板内部層及び外部層、集積回路の製造に使用されるウェーハ及び液晶ディスプレー（「LCD」）ガラス基体等が、挙げられる。

40

【0103】

コートされた基体は、典型的にはベーキング等により硬化され、任意の溶媒を除去する。斯かる硬化は、選ばれた特定の溶媒に依存して多様の温度を取り得る。好適な温度は、実質的に存在する任意の溶媒を除去するに十分である任意のものである。典型的には、硬化

50

は、室温（即ち、25℃）から170℃の任意の温度においてなされ得る。斯かる硬化は、5秒から30分の期間にわたり生じる。斯かる硬化は、オープン中で又はホットプレート上で基体を加熱することにより実施されることができる。

【0104】

硬化の後、基体上に析出される本組成物の層は、それから適当なアートワーク又はマスクを通して化学線での露光によりイメージされる。露光に統いて、組成物は、それから40℃から170℃の温度において硬化される。硬化時間は変化し得るが、一般的には約30秒から約1時間である。理論に拘束されるわけではないが、化学線での放射に際してシリセスキオキサンオリゴマーは、特に任意の架橋剤と架橋する。露光領域は、非露光領域よりも難溶性とされる。従って、非露光領域は、基体上に露光領域だけを残して好適な溶媒、水性現像液又は溶媒・水混合物との接触により除去され得る。好適な水性現像液としては、水中の水酸化ナトリウム及び水中の水酸化カリウムのような水酸化アルカリ金属並びに水中の水酸化テトラアルキルアンモニウムが挙げられる。斯かる現像液は、典型的には水中0.15から0.26Nの水酸化テトラアルキルアンモニウムのような、0.1から0.3Nの濃度で使用される。現像液の選択は、当業者の能力の範囲内である。斯かる現像は、室温から約100℃のような多様な温度においてなされ得る。斯かる現像時間は、除去される物質及び使用温度に依存するが、一般的には約10秒から約1時間である。

10

【0105】

現像に統いて、本導波路は、最終硬化工程又はリフロー工程に供されることがある。斯かる最終硬化工程においては、導波路は、空気、又は窒素又はアルゴンのような不活性雰囲気において130℃から225℃の温度において加熱され得る。斯かる最終硬化工程は、残存溶媒の除去を促進するとともに、架橋の程度を増加すること等によりシリセスキオキサンポリマーからのヒドロキシル基の除去を促進し、表面粗さを減少する等の導波路プロフィールを変更し、物質の光学透過特性を改善する。

20

【0106】

光導波路は、典型的にコア及びクラッドを有し、そのクラッドは、コアに比べて低い屈折率を有する。特に有用な導波路は、1.4から1.55の屈折率を有するコアを有する。典型的には、好適なクラッドは、1.3から1.54の屈折率を有する。

【0107】

クラッド層は最初に基体上に堆積されるのが好ましい。もしもクラッド層がフォト硬化性又は熱硬化性であるならば、それは第一工程においてプランケット硬化され得る。フォト限定性コア材はクラッド層上に堆積され、イメージされ、非露光領域が任意に除去される。第二クラッド層は、その後イメージされた導波路上に堆積される。第二クラッド層は、第一クラッド層と同一又は異なっても良い。しかしながら、第一クラッド層及び第二クラッド層の屈折率は、同一であるべきである。第二クラッド層は、その後硬化され、又はフォト硬化性組成物の場合においてはイメージされ、導波路構造を提供する。

30

【0108】

シリセスキオキサンオリゴマー及びポリマーは、本光導波路のクラッド及び/又はコアにおける使用に好適である。好ましくは、本光画定性（photodefiable）組成物は、光導波路のコアを調製するのに使用される。本シリセスキオキサンオリゴマー及び1以上の有機架橋剤を含む光画定性組成物の屈折率は、選択される1以上の架橋剤及び/又はフォト活性成分の量及び種類を変化させることにより修正され得る。従って、本組成物は、選択される架橋剤の種類及び量に応じて、コア又はクラッド材として有用となり得る。

40

【0109】

本明細書で記載される全ての文献が参照され、本明細書に挿入される。次の非限定的実施例は、本発明の例示である。

【0110】

実施例1：メチル、4アセチルベンジルトリクロロシランの合成

還流冷却器及び添加漏斗を備えた50m1二口丸底フラスコは、10分間、窒素ラッシュ

50

ユされ、 $Pd(OAc)_2$ 10 mg 及びトリフェニルホスフィン 40 mg 及びトルエン 10 ml が充填された。混合物は、室温で攪拌された。2 g の p-アセトキシスチレンが透明溶液に(全て一度に)添加され、引き続き 4.5 g のトリクロロシランが滴下して添加された。混合物は、50 °C において 10 時間、攪拌され、その後溶媒及び未反応出発物質は蒸留により除去された。
メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランの粗生成物が、¹H 及び ¹³C NMR により評価され、95 % の収率で生成した

【0111】

実施例 2 : メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランを使用したポリマー合成既知量の 1,4-フェニレンジアミン、トリエチルアミン及び過剰の THF の溶液は、-15 °C において既知量のトルエン中に既知量の メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランを含有する三口フラスコに滴下して添加された。この溶液は低温において(-15 °C)において 30 分間攪拌され、その後、既知量の水及びトリエチルアミン及び THF は -5 °C においてフラスコに滴下して添加された。この混合物は、更に 3 時間この温度において攪拌され、中性になるまで水で洗浄され、それから一晩無水硫酸ナトリウムで乾燥された。

【0112】

上記反応からの最終溶液は、モレキュラーシーブ(4 オングストローム)及び触媒量のトリエチルアミンの存在下、50 °C において 72 時間、攪拌された。72 時間の後、ポリマー溶液は、中性になるまで水で洗浄され、溶媒は蒸留により除去された。固体ポリマーは最少量の THF で溶解され、水で沈殿され(2 回)、50 °C において、24 時間、真空乾燥された。

【0113】

実施例 3 : フォトレジスト調製及びリトグラフィー加工
好みしい二層レジスト組成物は下記のように調製され、加工された。

【0114】

上部層

上部レジスト層は、10 重量 % の固形分で配合された。次の成分は、混合されてレジスト組成物を提供する: ポリマー、塩基添加剤、界面活性剤及びフォト酸発生剤成分。

【0115】

ポリマー、塩基添加剤(トロジャー塩基(Troger's base))及び界面活性剤(RO-8 界面活性剤)は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)の溶液として添加された。フォト酸発生剤は、乳酸エチル溶液として添加された。配合されたレジストの最終溶媒ブレンドは、90 : 10 v/v PGMEA : 乳酸エチルであった。ポリマーは、上記実施例 2 において製造された通りである。フォト酸発生剤成分は、総固形分(溶媒を除く全レジスト成分)の 6.5 重量パーセントの量の MDT 及び総固形分を基準にして 2.9 重量パーセントの量の t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロベンゼンスルホネートからなる。塩基添加剤(トロジャー塩基)は、総固形分を基準にして 0.563 重量パーセントの量で存在する。界面活性剤(RO-8、3M 社製)は、総固形分を基準にして 0.2 重量パーセントの量で存在する。

【0116】

下部層

下部層組成物は、18.26 重量パーセントの固形分で配合された。全成分は、PGMEA : 乳酸エチルのいずれかの溶液として添加され、80 : 20 v/v PGMEA : 乳酸エチルの最終溶媒ブレンドとされた。

【0117】

下部層組成物は、ポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び界面活性剤の成分からなる。ポリマー成分は、フェノールノボラック樹脂及び、アントラセン、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含有するコポリマーの樹脂ブレンドからなる。架橋剤は、下部層組成物の総固形分の 1.5 重量パーセントとして存在するベンゾグアナミン樹脂(サイメル 1170)であった。熱酸発生剤は、総固形分の 4 重量パ

10

20

30

40

50

－セントとして存在するナキュア 5 5 2 4 であった。界面活性剤は、総固形分の 0 . 3 重量パーセントとして存在する R 0 8 であった。

【 0 1 1 8 】

組成物は、次のようにリトグラフィー加工された。下部層組成物は、シリコンウェーハにスピンコートされ、175において60秒硬化され、5100オングストローム厚さのコーティング層を提供する。上部層組成物は、下部層上にスピンコートされ、90において90秒間、ソフトベークされた。塗布レジスト層は、その後フォトマスクを通して248 nm放射線で露光され、90において90秒間、後露光ベークされ、0 . 26 N アルカリ水溶液で現像された。

【 0 1 1 9 】

本発明の上記の記載は、それらの単なる例示であり、特許請求の範囲に記載されるような本発明の精神又は範囲から逸脱することなく変更及び修正がなされ得るものと理解される。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョージ・ジー・パークレー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01522, ジェファーソン, メイン・ストリート・1566

(72)発明者 スバラディ・カナガサバパシー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01545, シュルースベリー, ヨークシャー・テレース・3
4, アパートメント・8

(72)発明者 マシュー・エー・キング

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02134, ボストン, ヒギンズ・ストリート・26, アパートメント・ナンバー1

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平08-188649(JP, A)

特開2000-345046(JP, A)

米国特許第06087064(US, A)

特開平11-199672(JP, A)

特開2001-114899(JP, A)

特開2001-163980(JP, A)

特開平02-107638(JP, A)

特開平07-113062(JP, A)

特開平10-310642(JP, A)

特開平02-117681(JP, A)

特開平08-157410(JP, A)

特開平11-167218(JP, A)

特開平06-032905(JP, A)

特開昭63-241542(JP, A)

特開2004-038142(JP, A)

特開2002-060395(JP, A)

特開2000-221687(JP, A)

特開2001-288268(JP, A)

特開2002-308990(JP, A)

特開2003-048984(JP, A)

特開2001-181221(JP, A)

特表2003-520778(JP, A)

特表2003-534462(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62

G03F 7/00- 7/42

C07F 7/00- 7/30

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)