

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月12日 (12.04.2001)

PCT

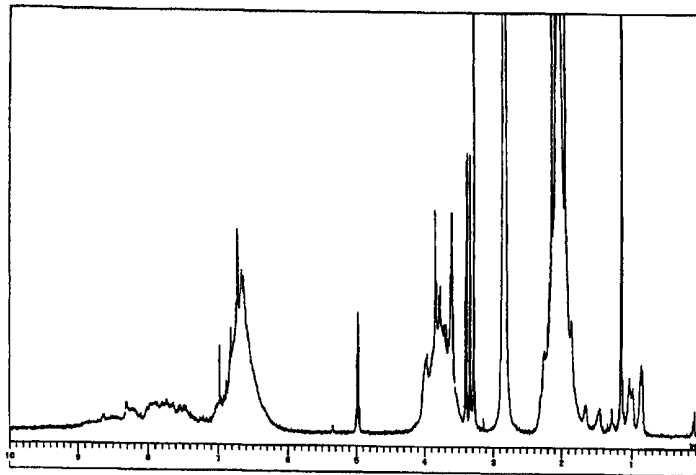
(10) 国際公開番号
WO 01/25853 A1

- (51) 国際特許分類: **G03F 7/023**, 特願2000/47391 2000年2月24日 (24.02.2000) JP
C08L 33/06, H01L 21/027 特願2000/201837 2000年7月4日 (04.07.2000) JP
特願2000/255215 2000年8月25日 (25.08.2000) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06903
- (22) 国際出願日: 2000年10月4日 (04.10.2000)
- (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:
特願平11/286418 1999年10月7日 (07.10.1999) JP
特願平11/333048 1999年11月24日 (24.11.1999) JP
特願平11/362994 1999年12月21日 (21.12.1999) JP
特願平11/367237 1999年12月24日 (24.12.1999) JP
特願2000/45430 2000年2月23日 (23.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ1 ロートハウスシュトラッセ 61 Muttenz (CH).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋修一 (TAKAHASHI, Shuichi) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.) ; 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性組成物



ノボラック樹脂: アクリルポリマー = 100:10 (レジストフィルム)

NOVLAK RESIN/ACRYLIC POLYMER = 100/10 (RESIST FILM)

(57) Abstract: A photosensitive composition comprising a resin composition and a photosensitive substance and useful as a photoresist, wherein the resin composition is either a mixture of two or more resins among which the difference in refractive index is at least 0.03 or a mixture of an alkali-soluble resin as a base resin with as a resinous additive a resin functioning as a dissolution inhibitor for the photosensitive composition, such as an acrylic polymer, methacrylic polymer, or styrene polymer. The photosensitive composition is preferably one having a rate of dissolution in 2.38 wt.% tetramethylammonium hydroxide solution of 5,000 Å/min or lower. Use of the resin composition is effective in reducing the amount of a quinonediazide photosensitizer to be used and in obtaining a photosensitive composition satisfying both of high sensitivity and high film thickness retention.

[続葉有]



WO 01/25853 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

樹脂組成物と感光性物質を含有するフォトレジストとして有用な感光性組成物において、該樹脂組成物として、屈折率差が少なくとも0.03である2種以上の樹脂混合物を用いる、あるいは樹脂組成物の樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂を用い、樹脂添加剤として、アクリル系ポリマー、メタクリル系ポリマー、スチレン系ポリマーなど、感光性組成物の溶解抑止剤として機能する樹脂の混合物を用いた感光性組成物。感光性組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度は5000 Å/分以下であるものが好ましい。これらの樹脂組成物を用いることにより、キノンジアジド感光剤の使用量を減少することができ、かつ高感度、高残膜性の両特性を同時に満たす感光性組成物が得られる。

感光性組成物

技術分野

本発明は、樹脂組成物と感光性物質を含む感光性組成物、さら
5 らに詳細にはL S Iなどの半導体デバイス、液晶ディスプレイ
(LCD)などのフラットパネルディスプレイ(FPD)の製造等においてフォトレジスト材料などとして好適に用いることができる感光性組成物に関する。

10 背景技術

L S Iなどの半導体集積回路や、FPDの製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来から
15 フトリソグラフィ技術が用いられている。このフトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するために、樹脂成分と感光性物質を含むポジ型またはネガ型の感光性組成物が用いられている。これら感光性組成物のうち、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられて
20 いる。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報(米国特第3,666,473号明細書)、特公昭56-30850号公報(米国特許4,115,128号明細書)、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献
25 に種々の組成のものが記載されている。

これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物

は、これまでノボラック樹脂および感光性物質の両面から研究
開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹
脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善
することにより優れた特性を有する感光性組成物を得ることも
5 なされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特
開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特
有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97
347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第25
90342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラッ
ク樹脂を用いることにより優れた特性を有する感光性組成物を
10 提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性組成物で
は、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラ
ミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンを組み合せたも
の（特開平5-303196号公報）などが挙げられる。これ
15 まで種々の組成を有する感光性組成物が開発され、またこれら
感光性組成物の特性の改善の結果、多数の感光性組成物が実用
化されてきた。

しかしながら、半導体素子の集積度は、年々高まっており、
その製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工
20 が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなってきた
いる。また、LCDなどの表示面の製造においてもマザーガラ
スの大型化が進んでいる。このマザーガラス基板の大型化に伴
い、レジスト材料として従来の感光性組成物を使用した場合、
次のような問題が発生する。

25 すなわち、まず、マザーガラスの大型化に伴うレジスト感度
の問題が挙げられる。これは、基板の大型化に伴い、露光装置

でのパターン露光回数が増えるため、従来の感光性組成物を使用した場合、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）が低下する。このため、このスループットの向上のために、レジストの更なる高感度化が要求される。

5 従来、レジストを高感度化するために、低分子量の樹脂の使用、感光性物質の添加量の低減、アルカリ溶解速度の速い物質の添加、高感度感光性物質の使用などの方法がとられている。しかし、これらの方法のうち、低分子量の樹脂の使用および感光性物質の添加量の低減の方法によると、塗布性の向上および
10 レジストパターンの線幅均一性の向上は図られるが、レジストの耐熱性が低下し、半導体デバイス等の製造工程における耐エッチング性が低下するとか、現像性が悪化してスカム（現像残り）が生じるとか、残膜率が低下するなどの問題が生じる。例えば、感光性物質の使用量を従来普通に用いられている量より
15 少ない、樹脂100重量部に対し例えば20重量部以下とすると、樹脂成分としてノボラック樹脂のみを用いる場合残膜性が非常に悪くなり、レジストとしての機能をなさない。因みに、従来の感光性物質の使用量は、感光性組成物中の樹脂成分100重量部当たり25重量部程度である。

20 このような問題を解決するために、ノボラック樹脂として、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の二種以上を用い、かつその分子量範囲を特定したものを用いる技術（特開平7-271024号公報）、ノボラック樹脂として、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で、その
25 分子量範囲、分散度が特定されたものを用い、更にフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を用いる技術（特開

平 8 - 1 8 4 9 6 3 号公報)、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンとをある一定の割合で混合した感光成分を用いる技術(特開平 8 - 8 2 9 2 6 号公報)などが提案されている

5

また、大型ガラス基板を用い、従来の感光性組成物を塗布する場合、塗布むらが増大するとか、レジスト膜厚の不均一さにより、パターン線幅の面内均一性が十分には得られないという問題も発生する。このような感光性組成物の塗布性を改善すべく、これまで感光性組成物に界面活性剤を添加することおよび

10

添加する界面活性剤の種類や量について検討が行われてきた。また、塗布性改善のための溶剤の検討では、特定の沸点、動粘度、蒸発速度を有する溶剤を用いること(特開平 1 0 - 1 8 6 6 3 7 号公報)、プロピレングリコール、ジプロピレングリ

15

ールから選ばれた溶剤を含む混合溶剤を用いること(特開平 1 0 - 1 8 6 6 3 8 号公報)が報告されている。

しかしながら、これら種々の提案によっても、感度、残膜性、解像性、パターンの再現性、製造時のスループットの向上、塗布性、更にはプロセス依存性などの問題が同時かつ十分に改善されたものはない。したがってこのような問題がない、すなわち高感度化、高残膜性、高解像性、良好なパターンの再現性、製造時のスループットの向上、良好な塗布性、更には低プロセス依存性を同時かつ十分に満足させうる感光性組成物の提示が強く望まれている。また、感光性組成物の低コスト化のため

20

25

、単価の高い感光性物質の添加量を減らすことも望まれているが、感光性物質の添加量を減らすと上記したような問題が発生

する。

一方、屈折率の異なる2種以上の樹脂を特定の条件を満たすように混合することにより、光散乱現象が起こることは既に知られている。例えば、特開平5-249319号公報には、重合性モノマーに、これとは屈折率の異なるポリマー固体粒子、
5 重合性モノマーまたは液体を混入して重合を行うことにより、単一または多方向から入射する光を散乱させながら導波せしめることができ、これにより散乱・光伝送体を得ることができることが紹介されている。この光散乱効果を用いた代表的な応用例として液晶表示装置のバックライト導光板（例えば、特開平6-1
10 86560号公報、特開平7-169311号公報など）が挙げられる。また、特開平8-255983号公報には、ネガ型感光性組成物中に、感光性組成物との屈折率差が0.1~0.7の光散乱性フィラーが含有された感光性組成物絶縁材を用い
15 、光の散乱によりバイアホールにテーパーを設ける方法が開示されている。しかしながら、これは感光性組成物の感度、現像性などを改善するものではない。

上記のような状況のもと、本発明は、樹脂成分と感光性物質とを含む感光性組成物の感光性物質の添加量を従来のものに比べ少量にした場合においてもなお従来と同様あるいはそれ以上の感度を有し、且つ高残膜性を有する感光性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能なうえ、現像性にも優れ、かつ良好なパターンを
25 形成することができる感光性組成物を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明は、上記諸特性を満たすと共に、塗布特性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性の低い感光性組成物を提供することを目的とするものである。

5 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、樹脂と感光性物質とを含有する感光性組成物において、該樹脂として互いの屈折率が0.03以上異なる少なくとも2種の樹脂を用いることにより、感光性物質の作用効果を高めることができ、感光性物質の使用量を減少させることができること、および、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤を含有する感光性組成物中に溶解抑止剤として機能する樹脂を更に含有させることにより感光性物質の添加量を減少させた場合にも残膜量の低下なく良好なレジストパターンを形成することができることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本第一の発明は、樹脂組成物と感光性物質を含有する感光性組成物において、該樹脂組成物が屈折率の異なる2種以上の樹脂からなり、かつそれらの樹脂の屈折率差が少なくとも0.03であることを特徴とする感光性組成物に関する。

また、本第二の発明は、樹脂組成物と感光性物質を含有する感光性組成物において、該樹脂組成物が少なくとも、(a)アルカリ可溶性樹脂からなる樹脂成分および(b)溶解抑止剤として機能する樹脂添加剤からなり、感光性物質が(c)キノンジアジド基を有する感光性物質であることを特徴とする感光性組成物に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本第一の発明においては、感光性組成物は、樹脂組成物として互いの屈折率差 (Δn) が 0.03 以上である樹脂を少なくとも一組合むものであればよい。このとき、用いる樹脂の種類や数により、本発明が限定されるということはない。これら感光性組成物の樹脂組成物中で用いられる屈折率の異なる樹脂のうちの一つ、すなわち樹脂成分としては、アルカリ可溶性樹脂が好ましいものである。樹脂組成物の樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂が用いられる場合、本第一の発明の樹脂組成物は、

(a) アルカリ可溶性樹脂からなる樹脂成分、および (b) 該樹脂成分の樹脂との屈折率差が 0.03 以上である屈折率を有する樹脂からなる樹脂添加剤からなる。また、本第一の発明においては、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂が好ましいものである。

本第一の発明においては、感光性組成物に用いられる樹脂組成物として、屈折率差 (Δn) が 0.03 以上である樹脂を少なくとも一組用いることにより感光性物質の作用効果が高められ、結果として感光性物質の使用量を減少させることが可能となるし、感光性組成物の高感度化によりスループットの向上も可能となる。

しかし、上記感光性組成物において、例えば、樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂が用いられ、感光性物質としてキノンジアジド感光剤が用いられるような場合、感光性物質の添加量を従来のものに比べ少なくすると、樹脂添加剤として用いられる樹脂によっては、感光性組成物の残膜性が低下する場合がある。このとき、樹脂添加剤が感光性組成物に対し溶解抑止剤として機能するものである場合、このような残膜性の低下がおこら

ないことが分かった。これは、感光性組成物中の樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂のみが用いられる従来の感光性組成物の場合、感光性組成物のアルカリ現像液に対する溶解速度は、ノボラック樹脂の重量平均分子量および添加される感光性物質の量に大きく依存し、これらを調整して高感度化を図ろうとすると、すでに記載したように、現像性、残膜性の低下を伴うものであったが、溶解抑止剤として機能する樹脂を樹脂添加剤としてノボラック樹脂と併用すると、これにより、感光性物質のノボラック樹脂に対する添加量が少なくなっても、高残膜性が維持され、感光性物質の少量使用による高感度化も図られ、残膜性の低下なく高感度化が達成できると推測される。

このように、溶解抑止剤として機能する樹脂添加剤を用いる本第二の発明においては、感光性物質の添加量を減少させることにより感度の向上を図ることができるため、樹脂添加剤の樹脂として、樹脂成分の屈折率と少なくとも0.03以上異なる屈折率を有する樹脂を用いる必要は必ずしもない。しかし、樹脂添加剤の樹脂の屈折率が樹脂成分の樹脂の屈折率と0.03以上異なれば、これにより感光性組成物の感度の向上が図られるため、感光性物質の添加量の減少などの観点からより好ましい結果が得られる。このため、第二発明においても、樹脂添加剤の樹脂の屈折率がアルカリ可溶性樹脂の屈折率と少なくとも0.03以上異なるものであることが望ましい。

なお、本発明において「溶解抑止剤として機能する樹脂」とは、感光性組成物中に樹脂成分の樹脂とともに添加された場合に、未露光部の感光性組成物膜の現像液に対する溶解速度を未

添加の場合に比べ抑制することができる樹脂をいう。

この溶解抑止剤として機能する樹脂としては、感光性組成物に添加された場合に、添加後の感光性組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が5
5 000 Å/分以下であるものが好ましい。

そして、本発明の感光性組成物において用いられる各樹脂は、溶解度の差はあっても同じ溶媒に溶解可能なことが必要である。

なお、2種以上の屈折率の異なる樹脂を用いることにより、
10 感光性組成物中の感光性物質の作用効果を高めることができる理由は、未だ十分には明らかでないが、次のようなことによるものと考えられる。しかし、これにより本発明が限定されるものではない。

すなわち、本発明においては、2種以上の屈折率の異なる樹脂
15 を含む感光性組成物が塗布されて、フォトレジストフィルムが形成される。本発明者が確認したところによれば、2種以上の屈折率の異なる樹脂を溶剤に溶解した溶液から薄膜を作成した場合であっても、形成された薄膜はミクロ的には不均一構造となり、それに光が照射されることにより、光散乱現象が起こ
20 る。この現象は、樹脂溶液にレーザー光を照射することによっても確認することができる。例えば、ノボラック樹脂やポリメチルメタクリレート樹脂のそれぞれの単一組成溶液にレーザー光を照射しても、レーザー光は散乱することなく進行するが、ノボラック樹脂と屈折率の異なる、例えばポリメチルメタクリ
25 レートをノボラック樹脂とともに溶解した樹脂溶液にレーザー光を照射すると、入射部から光散乱現象が確認できる。

屈折率の異なる2種以上の樹脂を溶媒に溶かして溶液とし、それを塗布することにより薄膜を形成してもなおマイクロ不均一構造を有するのは、それぞれの樹脂の溶媒への溶解度差に起因するものと考えられる。即ち、樹脂溶液の塗布後、ベーク時に塗布膜から溶媒が蒸発するが、その際溶媒に対する溶解度の小さい樹脂より析出して固体となり、後から溶解度の大きな樹脂が析出して結果的にマイクロ不均一構造が形成されて光散乱を起こす条件が整うものと考えられる。

このように屈折率の異なる2種以上の樹脂を含有する感光性組成物から形成された薄膜に光が照射されると、上記した要因により薄膜中で光散乱現象が起き、薄膜中に入射した光は散乱を繰り返して、光散乱現象のない従来の感光性組成物を用いて作成した薄膜中に光が入射した場合に比べて、その光路長は非常に長いものとなり、照射光の利用効率が格段に高くなると考えられる。この様に従来の感光性組成物は、照射光の反射による感光性樹脂膜外への損失などにより照射光の利用効率が悪いのに対して、本発明の感光性組成物は、光散乱効果により入射光の伝播距離が長くなることによって照射光の利用効率が非常に高いものとなり、感光性物質への作用効果が大きく向上して、高感度化が図られるものと考えられる。

以下、本発明の感光性組成物の樹脂成分、樹脂添加剤およびその他の成分について更に詳細に説明する。

樹脂成分

本発明の感光性組成物中の樹脂組成物の樹脂成分の樹脂としては、従来感光性組成物において樹脂成分として用いられているもののいずれをも用いることができる。これら従来感光性組

成物において用いられている樹脂成分の中、本発明の樹脂成分としてはアルカリ可溶性樹脂が好ましいものである。

本発明の感光性組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、従来公知の感光性組成物において用いられているアルカリ可溶性樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではないが、ノボラック樹脂が好ましいものである。

本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をフォルマリンなどのアルデヒド類の少なくとも一種により重縮合することによって得ることができる。

該ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、

α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性組成物において用いられるノボラック樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000~50,000であり、より好ましくは3,000~30,000であり、さらに好ましくは3,000~15,000である。

樹脂添加剤

本発明の感光性組成物を構成する樹脂組成物の樹脂添加剤の樹脂としては、樹脂成分の樹脂との屈折率差が0.03以上である樹脂および/または溶解抑止剤として機能する樹脂であれば何れのものでもよい。このような特性を有する樹脂としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルフェニルアセテート、ポリビニルアセテート、ポリビニルクロルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリ α -メチルアクリロニトリル、ポリビニルフタルイミド、および、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体、ビニルベンゾエート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセテート、ビニルクロルアセテート、アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルイミダゾール、N

ービニルカルバゾール、2ービニルキノリン、ビニルシクロヘキササン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、Nービニルピロリドン等から選ばれる二種以上の単量体から得られる共重合体が挙げられる。

- 5 これらの樹脂のうち、本発明の樹脂添加剤の樹脂としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体およびアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体が好ましいものである。また、これらの樹脂
- 10 に、繰り返し単位として、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する繰り返し単位を更に含有させると、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体などから形成された繰り返し単位からなる重合体のアルカリ不溶性部が溶解抑止効果を示すとともに、カルボキシル基あるいはカルボ
- 15 ン酸無水物基を有する繰り返し単位からなるアルカリ可溶性部が現像時現像液への溶解性を向上させ、これにより樹脂添加剤による感光性組成物の溶解抑止効果と溶解性向上効果のバランスを図ることができる。このため、上記単量体、すなわちアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から
- 20 選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から形成された共重合体もまた本発明の樹脂添加剤の樹脂として好ましいものである。

本発明において樹脂添加剤の樹脂として好ましく用いることができるポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル

25 、ポリスチレン誘導体の例としては、次のものが挙げられる。
ポリアクリル酸エステル：

ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn
-プロピルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリ
n-ヘキシルアクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、
ポリイソブチルアクリレート、ポリt-ブチルアクリレート、
5 ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリベンジルアクリレート
、ポリ2-クロルエチルアクリレート、ポリメチル- α -クロ
ルアクリレート、ポリフェニル α -プロモアクリレートなど
ポリメタクリル酸エステル：

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポ
10 リn-プロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレー
ト、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメ
タクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチル
メタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベ
ンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1
15 -フェニルエチルメタクリレート、ポリ2-フェニルエチルメ
タクリレート、ポリフルフリルメタクリレート、ポリジフェニ
ルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリ
レート、ポリナフチルメタクリレートなど

ポリスチレン誘導体：

20 ポリ4-フルオロスチレン、ポリ2,5-ジフルオロスチレ
ン、ポリ2,4-ジフルオロスチレン、ポリp-イソプロピル
スチレン、ポリスチレン、ポリo-クロルスチレン、ポリ4-
アセチルスチレン、ポリ4-ベンゾイルスチレン、ポリ4-ブ
ロモスチレン、ポリ4-ブトキシカルボニルスチレン、ポリ4
25 -ブトキシメチルスチレン、ポリ4-ブチルスチレン、ポリ4
-エチルスチレン、ポリ4-ヘキシルスチレン、ポリ4-メト

キシスチレン、ポリ4-メチルスチレン、ポリ2,4-ジメチルスチレン、ポリ2,5-ジメチルスチレン、ポリ2,4,5-トリメチルスチレン、ポリ4-フェニルスチレン、ポリ4-プロポキシスチレン、ポリアミノスチレンなど

- 5 また、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体あるいはこれら単量体の少なくとも一種とカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体を製造するために好ましく用いることのできる単
- 10 量体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体については、上記のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体として例示された重合体を製造するために用いられる単量体が挙げられる。
- 15 また、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体としては、次のものが好ましいものとして挙げられる。

カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体：

- 20 アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートなど

- 25 本発明で好ましく用いられる、酸成分を繰り返し単位中に有する共重合体は、上記のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルあるいはスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の単量体と上記の有機酸単量体類から選ばれる少なくとも一種の単量体とを通常の方法によって共重合することにより製造する

ことができる。これら共重合体の内アクリル系共重合体としては、上記アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる一種の単量体と上記有機酸単量体類から選ばれる少なくとも一種の有機酸単量体との共重合体、および上記アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる二種の単量体と上記有機酸単量体類から選ばれる少なくとも一種の有機酸単量体との共重合体が好ましいものであり、更には、メタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの少なくとも一種と、アクリル酸およびメタクリル酸から選ばれる少なくとも一種とからなる共重合体がより好ましいものである。

また、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の単量体とカルボキシ基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体からなる、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂あるいはポリスチレン系樹脂の酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であるとき、感光性組成物の良好な塗布性が得られ好ましい。また、酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ の樹脂を樹脂添加剤の樹脂として用いることにより、レジストパターンのプロセス依存性が小さく、優れた線幅均一性が得られることも判明した。このポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂あるいはポリスチレン系樹脂の酸価は、より好ましくは $2 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である。

有機酸単量体を共重合体の共重合成分として用いる場合の有機酸単量体の使用量は、他の単量体成分 100 重量部に対して、 $0.1 \sim 10.0$ 重量部が好ましく、更には $0.5 \sim 3.0$

重量部がより好ましい。

5 なお、上記酸成分を含む共重合体は、上記の如き共重合体を構成する繰り返し単位に相当する単量体を共重合することにより得られたものに限られるものではなく、例えばアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一種を重合成分として用いて重合した重合体を加水分解するなどして、重合体中に酸成分を導入する方法など、任意の方法により製造したものでよい。

10 これら樹脂添加剤の樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000～80,000である。そして、該樹脂がポリアクリル酸エステル系またはポリメタクリル酸エステル系樹脂のような、スチレン系モノマーユニットを50モル%未満含むものである場合、該樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は、5,000～40,000がより好ましく、さら

15 に好ましくは7,000～20,000である。また、樹脂添加剤の樹脂がポリスチレン誘導体などのスチレン系モノマーユニットを50モル%以上含むスチレン系樹脂である場合には、重量平均分子量は3,000～25,000がより好ましく、さらに好ましくは5,000～20,000である。

20 また、これら単独重合体あるいは共重合体からなる樹脂は、樹脂添加剤として単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

25 上記樹脂添加剤の樹脂として例示されたものの一部について、以下に概略の屈折率を示す。因みに、樹脂成分として好ましく用いられるノボラック樹脂の屈折率は、1.64である。なお、屈折率は、いずれも436nmでの屈折率である。

屈折率が 1.50 未満のもの

- 5 ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-プロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリビニルアセテートなど

屈折率が 1.50 ~ 1.60 のもの

- 10 ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1-フェニルエチルメタクリレート、ポリ2-フェニルエチルメタクリレート、ポリフルフリルメタクリレート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロルエチルアクリレート、ポリビニルベンゾエート
- 15 、ポリビニルフェニルアセテート、ポリビニルクロルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリ α -メチルアクリロニトリル、ポリメチル α -クロルアクリレート、ポリp-フルオロスチレン、ポリo, p-ジフルオロスチレン、ポリp-イソプロピルスチレン、ポリスチレン、ポリジフェニルメチルメタクリレートなど
- 20

屈折率が 1.6 より大きいもの

- ポリフェニル α -プロモアクリレート、ポリナフチルメタクリレート、ポリビニルフタルイミド、ポリo-クロルスチレン、ポリペンタクロルフェニルメタクリレートなどが挙げられる
- 25 。

これら樹脂添加剤としてノボラック樹脂と共に用いる樹脂と

しては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-プロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリレートなどのメタクリル酸エステルの重合体、ポリスチレンなどのスチレン誘導体の重合体あるいはこれら重合体を製造するために用いた単量体を共重合成分の少なくとも一つとして用いて得られる共重合体が特に好ましいものである。

また、樹脂成分に対する樹脂添加剤の使用割合は、具体的に使用する樹脂成分の樹脂および樹脂添加剤の樹脂の種類により異なるので、一般的に好ましいとする範囲を特定することは難しいが、一例を挙げると、例えばアルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂と、メタクリル酸エステルの単一重合体あるいは共重合体のような樹脂添加剤樹脂中のスチレン誘導体、すなわちスチレン系モノマーユニットの組成が50モル%未満である樹脂との組み合わせである場合、樹脂添加剤の含有量はアルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂100重量部に対して1~20重量部であることが好ましく、更には1~15重量部であることがより好ましい。また、樹脂添加剤が、スチレン系モノマーユニット組成が50モル%以上であるスチレン系樹脂である場合には、その使用割合は、アルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂100重量部に対し、0.5~5.0重量部が好ましく、より好ましくは1.0~3.0重量部である。

樹脂成分および樹脂添加剤以外の他の樹脂成分

本発明の感光性組成物に用いられる樹脂組成物においては、感光性組成物の溶解抑止効果と溶解性向上のバランスを図るため、上記アルカリ可溶性樹脂からなる樹脂成分および上記樹脂添加剤の他に、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する繰り返し単位を50モル%以上含む重合体を更に含有させてもよい。このような有機酸単量体の単独重合体あるいはこれを単量体の主成分とする共重合体の樹脂添加剤に対する使用割合は、樹脂添加剤100重量部に対して、0.1~10.0重量部であることが好ましく、更には0.5~3.0重量部であることがより好ましい。また、この樹脂成分および樹脂添加剤以外の樹脂成分は、ノボラック樹脂100重量部に対し、樹脂添加剤との合計量で、1~20重量部、より好ましくは1~10重量部、更には2~5重量部用いることが好ましい。

本発明において好ましく用いられる、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する繰り返し単位を少なくとも50モル%以上含む重合体としては、次のものが挙げられる。

有機酸単量体を50モル%以上含む重合体：

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリ無水マレイン酸、ポリ-2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、ポリ-2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートおよびこれら重合体を製造するために用いられる単量体を単量体成分の50モル%以上用いて製造された共重合体

更に、本発明の感光性組成物中の樹脂組成物としては、樹脂組成物の重アセトン溶液の¹H-NMRスペクトルの7.2~5.6ppmのピーク積分値をA、1.3~0.95ppmの

ピーク積分値をBとした場合に、 B/A の値Xが0.01~0.13であるものが好ましい。

本発明において、樹脂組成物の重アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの7.2~5.6 ppmの範囲のピーク積分値A、並びに1.3~0.95 ppmの範囲のピーク積分値Bは、
5 以下に記載する方法により測定された樹脂組成物のNMRスペクトルから各スペクトル範囲のピーク積分値A、Bを求め、その値を用いて $X = B/A$ が算出される。

すなわち、まず、アルカリ可溶性樹脂をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、この溶液を回転塗
10 布により基板上に塗布して薄膜を形成する。この薄膜を重アセトンに溶解することによりNMRスペクトル測定試料を調製し、この試料を用いて $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行い、得られたチャートから、7.2~5.6 ppmの範囲のピーク積分
15 値を算出してAとし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの溶剤ピークを除く1.3~0.95 ppmの範囲のピーク積分値を算出してBとし、 B/A の値Xを算出する。

感光性物質

20 本発明の感光性組成物において用いられる感光性物質としては、従来樹脂成分と感光性物質からなる感光性組成物の感光性物質として用いられているものであればいずれをも用いることができる。

本発明の感光性組成物において、樹脂組成物の樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂が用いられる場合には、感光性物質として
25 キノンジアジド基を有する感光性物質が好ましい。

本発明において、感光性物質として用いられるキノンジアジド基を有する感光性物質としては、従来公知のキノンジアジド基を有する感光性物質の何れのものをも用いることができるが、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのようなナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、これら酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好ましい。

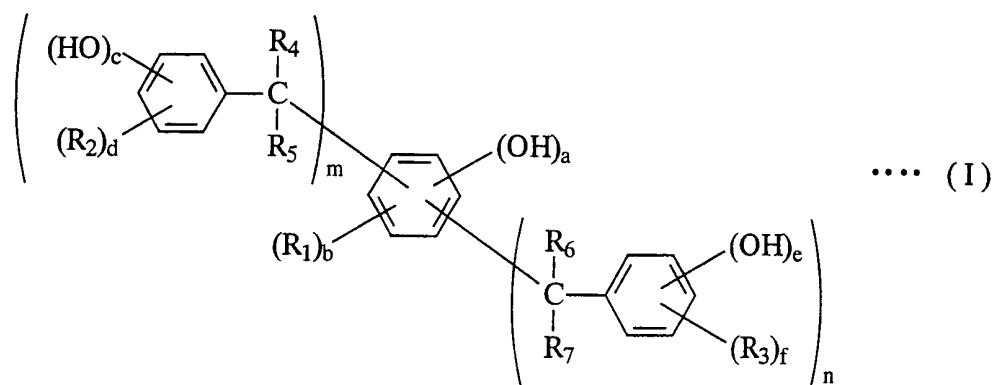
上記水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばヒドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、一方、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。

これらキノンジアジド基を含む感光性物質は、感光性物質の少量使用の観点から、本発明においては、樹脂添加剤の樹脂が、スチレン系モノマーユニット組成が50モル%未満の樹脂からなる場合、感光性組成物中のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、1~20重量部用いることが望ましい。その際、樹

脂添加剤として溶解抑止剤として機能する樹脂が用いられる場合には、キノンジアジド基を含む感光性物質は、感光性組成物の塗布性の観点から、感光性組成物中のアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し、1～18 重量部であることがより好ましい場合が多い。また、樹脂添加剤としてスチレン系モノマーユニット組成が 50 モル% 以上の樹脂が用いられる場合、即ちスチレン系樹脂が用いられる場合には、キノンジアジドを含む感光性物質の含有量は、感光性樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し、10～30 重量部が好ましく、より好ましくは、15～25 重量部である。10 重量部未満の場合は、残膜率が低下する傾向が見られ、また 30 重量部を超えた場合は、低感度に過ぎるため実用上問題となる。

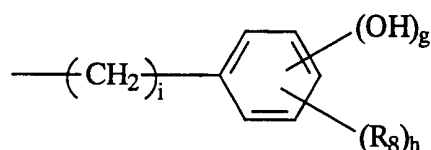
添加剤

また、本発明においては、感光性樹脂組成物に、下記一般式 (I) で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有させることができる。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々

独立して、H、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシル基、シクロヘキシル基、または式：



- 5 で表される基を表し、 R_8 はH、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシル基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、0、1または2であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の整数であり、 i は0、1
10 または2である。）

上記一般式（I）で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物は、本発明の感光性組成物では通常溶解促進剤として感光性組成物の溶解速度を調整するために、または、感光性組成物の感度の向上あるいは感度の調整のために好適に使用する
15 ことができる。

上記一般式（I）で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物としては、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2，4-キシレノール、2，5-キシレノール、2，6-キシレノール、ビスフェノールA、B、C、E、FおよびG、4，4'，4''-メチリジントリスフェノール、2，6-ビス〔（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メチル〕-4-メチルフェノール、4，4'-〔1-〔4-〔1-（4
20

-ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチ
 リデン] ビスフェノール、 4, 4', 4'' - エチリジントリス
 フェノール、 4 - [ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メチル]
 - 2 - エトキシフェノール、 4, 4' - [(2 - ヒドロキシフ
 5 エニル) メチレン] ビス [2, 3 - ジメチルフエノール]、 4
 , 4' - [(3 - ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2,
 6 - ジメチルフエノール]、 4, 4' - [(4 - ヒドロキシフェ
 ニル) メチレン] ビス [2, 6 - ジメチルフエノール]、 2,
 2' - [(2 - ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5
 10 - ジメチルフエノール]、 2, 2' - [(4 - ヒドロキシフェニ
 ル) メチレン] ビス [3, 5 - ジメチルフエノール]、 4, 4
 ' - [(3, 4 - ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2
 , 3, 6 - トリメチルフエノール]、 4 - [ビス (3 - シクロ
 ヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフエニル) メチル] -
 15 1, 2 - ベンゼンジオール、 4, 6 - ビス [(3, 5 - ジメチ
 ル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - 1, 2, 3 - ベンゼ
 ントリオール、 4, 4' - [(2 - ヒドロキシフェニル) メチ
 レン] ビス [3 - メチルフエノール]、 4, 4', 4'' - (3 -
 メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリジン) トリスフェノール、
 20 4, 4', 4'', 4''' - (1, 4 - フェニレンジメチリジン)
 テトラキスフェノール、 2, 4, 6 - トリス [(3, 5 - ジメ
 チル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル] - 1, 3 - ベンゼン
 ジオール、 2, 4, 6 - トリス [(3, 5 - ジメチル - 2 - ヒ
 ドロキシフェニル) メチル] - 1, 3 - ベンゼンジオール、 4
 25 , 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス
 [(ヒドロキシ - 3 - メチルフエニル) メチル] フェニル] -

1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス[2,6-ビス(ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]フェノールなどを挙げるができる。これらのフェノール性水酸基を有する低分子化合物は、ノボラック樹脂100重量部に対して、通常1~20重量部、好ましくは3~15重量部の量で用いられる。

また、本発明の感光性組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロン(商品名、旭ガラス社製)、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業社製)がある。

溶剤

本発明の感光性組成物に含まれる樹脂組成物の樹脂成分および樹脂添加剤、感光性物質および他の添加剤などを溶解する溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル

アセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチルの乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

15 なお、本発明において、感光性組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は、次のようにして測定、算出されたものである。

(感光性組成物の溶解速度の測定、算出法)

20 感光性組成物をシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、約1.5 μ m厚のフォトレジスト膜を形成する。この時のフォトレジストの膜厚 d_1 (Å)を測定し、このレジスト膜にニコン社製g線ステッパー(FX-604F)にて、ラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光した後、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で、23℃、60秒間現像する。現像後、再度レジストの膜厚 d_2 (Å)

を測定し、現像前後の膜厚差 ($d_1 - d_2$) を感光性組成物の溶解速度 ($\text{\AA}/\text{分}$) とする。

図面の簡単な説明

5 第1図は、ノボラック樹脂：アクリルポリマー＝100：10の混合樹脂フィルムを試料として用いて測定された、樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルチャートである。

第2図は、ノボラック樹脂：アクリルポリマー＝100：10の混合樹脂を樹脂組成物として用いて作成された感光性組成物から形成されたレジストフィルムを試料として用いて測定された、感光性組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルチャートである。
10

発明を実施するための最良の形態

15 以下に本発明をその実施例、比較例、合成例をもって更に具体的に説明するが、本発明の態様がこれらの例により限定されるものではない。なお、以下の例において、「分子量」或いは「重量平均分子量」の記載は、特に言及がない限り、いずれもポリスチレン換算重量平均分子量を表す。

20 (合成例)

合成例1

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル189g、メタクリル酸t-ブチル81g、アクリル酸30g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5
25

g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量15,000、酸価80mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

合成例 2

5 攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml 四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メ
10 タクリル酸t-ブチル89.1g、アクリル酸3g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル
4.5g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃
15 で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価8mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

合成例 3

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml
15 四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メ
タクリル酸n-ブチル89.1g、アクリル酸3g、アゾビス
20 ジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル
4.5g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃
25 で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価8mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

合成例 4

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml
1 四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエー
25 テルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メ
タクリル酸シクロヘキシル89.1g、アクリル酸3g、アゾ

ビスジメチルバレロニトリル 6 g、アゾビスメチルブチロニトリル 4.5 g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量 12,000、酸価 8 mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

5 合成例 5

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した 2000 ml 四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 900 g、メタクリル酸メチル 210 g、メタクリル酸 t-ブチル 90 g、アクリル酸 0.3 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 6 g、アゾビスメチルブチロニトリル 4.5 g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量 13,000、酸価 1 mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

合成例 6

15 攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した 2000 ml 四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 900 g、メタクリル酸メチル 210 g、メタクリル酸 t-ブチル 90 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 6 g、アゾビスメチルブチロニトリル 4.5 g を投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量 13,000、酸価 0.3 mg KOH/g のアクリル共重合物を得た。

(実施例および比較例)

実施例 1

25 ノボラック樹脂 (436 nm での屈折率 1.64) 100 重量部に対し、感光性物質として 2, 3, 4, 4'-テトラヒド

ロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとの反応エステル化物を15重量部、ノボラック樹脂と屈折率が0.03以上異なり、かつ溶解抑止剤として機能する樹脂であるポリメタクリル酸メチル（P M M A、436nmでの屈折率1.48）をノボラック樹脂に対し
5 5重量部添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472（住友3M社製）を
10 300ppm添加して攪拌した後、0.2μmのフィルターでろ過し、本発明の感光性組成物を調製した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にGCA社製g線ステッパー（DSW640
15 0）にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.20重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。現像後、再び膜厚測定を行い、次式から残膜率を測定した。

残膜率 = [(現像前の膜厚 - 現像後の膜厚) / 現像前の膜厚]
20] × 100

また、5μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、各々表1の結果を得た。

実施例2、3

25 P M M Aの添加量を、ノボラック樹脂100重量部に対して表1のようにすること以外は実施例1と同様に行い、表1の結

果を得た。

実施例 4

P M M A の代わりに、ポリ n - ブチルメタクリレート (P n B M A 、 4 3 6 n m での屈折率 1 . 4 7) をノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部添加すること以外は実施例 1 と同様に
5 同様に
行い、表 1 の結果を得た。

実施例 5

P M M A の代わりに、P M M A 、 P n B M A をそれぞれノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して 5 重量部添加すること以外は
10 実施例 1 と同様に
行い、表 1 の結果を得た。

実施例 6

P M M A の代わりに、ポリ (メチルメタクリレート - c o - n - ブチルメタクリレート) [P (M M A - n B M A) 、 4 3 6 n m での屈折率 1 . 4 8] をノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部添加すること以外は実施例 1 と同様に
15 同様に
行い、表 1 の結果を得た。

実施例 7

P M M A の代わりに、ポリ (メチルメタクリレート - c o - スチレン) [P (M M A - S t) 、 4 3 6 n m での屈折率 1 . 5 2] をノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部添加すること
20 以外は
実施例 1 と同様に
行い、表 1 の結果を得た。

実施例 8

P M M A の代わりに、ポリジフェニルメチルメタクリレート [P D P M M A 、 4 3 6 n m での屈折率 1 . 5 9] をノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部添加すること
25 以外は
実施例 1 と同様に
行い、表 1 の結果を得た。

実施例 9

PMMAの代わりに、ポリペンタクロルフェニルメタクリレート〔PPCPMA、436nmでの屈折率1.61〕をノボラック樹脂100重量部に対して10重量部添加すること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

比較例 1

PMMAを用いないことを除き実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

表 1

	ノボラック樹脂に添加した樹脂添加剤	ノボラック樹脂100重量部に対する樹脂添加剤の添加量(重量部)	残膜率(%)	感度(mJ/cm ²)
実施例 1	PMMA	5	100	30
実施例 2	PMMA	10	100	25
実施例 3	PMMA	15	100	35
実施例 4	PnBMA	10	100	26
実施例 5	PMMA/PnBMA	5/5	100	25
実施例 6	P(MMA-nBMA)	10	100	25
実施例 7	P(MMA-St)	10	100	21
実施例 8	PDPMA	10	100	29
実施例 9	PPCPMA	10	100	30
比較例 1	—	0	100	50

なお、実施例1～9により得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、またパターン形状も良好であった。

実施例 10

実施例 1 で調整した感光性組成物をガラス基板上に回転塗布し、100℃、90 秒間ホットプレートにてベーク後、1.2 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜の紫外可視吸収スペクトルをバリアン社製紫外可視分光光度計 (C a r y 4 E) にて測定後、G C A 社製 g 線ステッパー (D S W 6 4 0 0) で 80 m J / c m² のエネルギーで露光後、再び紫外可視吸収スペクトルを測定し、g 線の波長である 436 nm における露光前後の吸光度の変化から、次式により感光性物質の分解率を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

$$\text{分解率} = [(\text{露光前の吸光度} - \text{露光後の吸光度}) / \text{露光前の吸光度}] \times 100$$

実施例 11、12、比較例 2

P M M A の添加量をノボラック樹脂に対して表 2 のようにすること以外は、実施例 10 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

表 2

	PMMA のノボラック樹脂 100 重量部 に対する添加量 (重量部)	感光性物質の分解率 (%@436nm)
実施例 10	5	48
実施例 11	10	51
実施例 12	15	46
比較例 2	0	39

上記実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 2 の結果から、感光性組成物に用いる樹脂組成物の樹脂として、屈折率差が 0.03 以上である少なくとも 2 種の樹脂を用いることにより、高感度

で、現像性、残膜性に優れた感光性組成物を得ることができることが分かる。また、感度の向上は、感光性物質の分解率を向上させること、すなわち感光性物質の作用効果を向上させることに起因していることも分かる。

5 実施例 13

重量平均分子量が 15,000 のノボラック樹脂 100 重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 15 重量部および重量平均分子量が 18,000 のポリ- ϵ -ブチルメタクリレート 4.0 重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するために、さらにフッ素系界面活性剤、フロラド-472（住友 3M 社製）を 300 ppm 添加して攪拌した後、0.2 μ m のフィルターでろ過して、本発明の感光性組成物を調製した。この組成物の感度および塗布性を以下のようにして測定した。結果を表 3 に示す。

（感度）

感光性組成物を 4 インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90 秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μ m 厚のレジスト膜を得る。このレジスト膜にニコン社製 g 線ステッパー（FX-604F）にてラインとスペース幅が 1:1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを種々の露光量で露光し、2.38 重量%水酸化アンモニウム水溶液で 23℃、60 秒間現像する。そして、5 μ m のライン・アンド・スペースが 1:1 に解像されている露光エネルギー量を感度として観

察を行う。

(塗布性)

感光性組成物をクロム膜付ガラス基板(360mm×465mm)上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得る。次いで、面内の600点の膜厚測定を行い、面内最大膜厚差(r)および標準偏差(σ)を測定して、塗布性(膜厚均一性)を確認する。

実施例14

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物を20重量部にすることを除き実施例13と同様に行って、感光性組成物を調製した。実施例13と同様にしてこの感光性組成物の感度と塗布性の測定を行った。結果を表3に示す。

比較例3

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を25重量部とし、ポリt-ブチルメタクリレートを追加しないことを除き実施例13と同様に行って、感光性組成物を調製した。実施例13と同様にしてこの感光性組成物の感度と塗布性の測定を行った。結果を表3に示す。

表 3

	感度 (mJ/cm ²)	塗布性	
		r (Å)	σ (Å)
実施例 13	40	355	50
実施例 14	80	490	80
比較例 3	80	620	100

上記実施例 13、14 および比較例 3 の感光性組成物の残膜率は、94.0、99.0 および 93.5% であった。これら
 5 実施例 13、14 および比較例 3 の結果から、本発明の感光性組成物においては、感光性物質の量を少なくすることによっても高感度、高残膜率を達成することができるのみならず、感光性組成物の塗布性においても優れた結果が得られることが分かる。

10 実施例 15

重量平均分子量が 6,000 のノボラック樹脂と重量平均分子量が 10,000 のポリ t-ブチルメタクリレート (PtBMA) との 100:3 の混合比からなる混合物 100 重量部、
 および 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと
 15 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 19 重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、これに、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472
 20 (住友 3M 社製) を 300 ppm 添加して攪拌した後、0.2 μm のフィルターでろ過して、本発明の感光性組成物を調整した。

この感光性組成物の感度および塗布性を、実施例 13 と同様の方法により測定した。なお、本実施例においては、感度測定のためのレジスト膜を形成する際、バーク温度を 95℃、100℃および 105℃とし、各々のバーク温度でバークされたレジスト膜に対する感度を求めた。結果を表 4 および表 5 に示す。

実施例 16

重量平均分子量が 15,000 のノボラック樹脂を用いることを除き実施例 15 と同様に行い、表 4 および表 5 の結果を得た。

表 4

	ノボラック樹脂 : PtBMA (重量比)	ノボラック樹脂 の分子量	感光性 物質の 量	感度 S (mJ/cm ²)			
				95℃	100℃	105℃	ΔS (105-95)
実施例 15	100:3	6,000	19	18.5	21.2	23.4	4.9
実施例 16	100:3	15,000	19	26.3	30.3	34.0	7.7

表 5

	塗布性	
	r (Å)	σ (Å)
実施例 15	350	60.0
実施例 16	570	111.0

15 なお、実施例 15 および 16 で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、またレジストパターンの形

状も良好であった。

上記表 4 および表 5 から、塗布性、ベーク条件の違いによる感度差 ΔS (ベーク温度 105℃としたときの感度とベーク温度 95℃としたときの感度の差)、すなわちプロセス条件によるレジストパターンの線幅均一性は、ノボラック樹脂の分子量が小さい方が好ましいことが分かる。なお、 ΔS が小さいということは一定露光量のもと、同一基板内で温度分布などにより温度差が生じた場合も所望のレジストパターンの寸法の変動が小さい、すなわち線幅均一性が優れていることになる。

10 実施例 17

重量平均分子量が 15,000 のノボラック樹脂と、重量平均分子量が 10,000 のポリメタクリル酸メチル (PMMA) との 100 : 3 の混合比からなる混合物 100 重量部、および 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 20 重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、これに、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472 (住友 3M 社製) を 300 ppm 添加して攪拌した後、0.2 μm のフィルターでろ過して、本発明の感光性組成物を調整した。この組成物の溶解速度を、前述した「感光性組成物の溶解速度測定法」に基づいて算出した。また、実施例 13 に記載の感度測定法に基づいて感光性組成物の感度観察を行い、表 6 の結果を得た。

実施例 18 ~ 21、比較例 4 ~ 6

ノボラック樹脂とPMMAの混合比および感光性物質の添加量を表6のとおりとすることを除き実施例17と同様に行い、表6の結果を得た。

表 6

	ノボラック樹脂 : PMMA (重量比)	アルカリ可溶性樹脂 100重量部に対する 感光性物質の添加量 (重量部)	溶解速度 (Å/min)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 17	100:3	20	120	35
実施例 18	100:3	15	2100	25
実施例 19	100:3	10	3710	24
実施例 20	100:5	5	120	50
実施例 21	100:5	1	1500	60
比較例 4	100:5	0.5	2400	180
比較例 5	100:0	1	33000	ハタ-ン形成 不可
比較例 6	100:0	15	22800	ハタ-ン形成 不可

5

実施例 22 ~ 26、比較例 7

PMMAに代えて、重量平均分子量が約10,000のポリ
(メチルメタクリレート-コースチレン)〔P(MMA-St)〕
を用い、P(MMA-St)のノボラック樹脂との混合
10 比および感光性物質の添加量を表7のとおりとすることを除き
実施例 17と同様に行い、表7の結果を得た。

表 7

	ノボラック樹脂 : P(MMA-St) (重量比)	アルカリ可溶性樹脂 100重量部に対する 感光性物質の添加量 (重量部)	溶解速度 (Å/min)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 22	100:3	20	110	32
実施例 23	100:3	15	1900	23
実施例 24	100:3	10	3350	22
実施例 25	100:5	5	110	45
実施例 26	100:5	1	1350	53
比較例 7	100:5	0.5	2100	90

上記表 6 および表 7 から、感光性組成物の 2.38 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度が 5000 Å / 分以下で、感光性物質の使用量が樹脂組成物 100 重量部に対し 1 重量部以上とすることにより、高残膜性を維持した上で
5 5 実用可能な感度を得ることができることが分かる。なお、実施例 17 ~ 26 で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

10 実施例 27

重量平均分子量が 6,000 のノボラック樹脂と、メタクリル酸メチル : メタクリル酸 n-ブチル : アクリル酸 = 50 : 50 : 1 のモノマー比率 (重量分率) からなり、重量平均分子量が 13,000 のアクリル系共重合体との 100 : 3 の混合比
15 からなる混合物 100 重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 19 重量部を用いることを除き実施例 17 と同様に行った。感光性組成物のアルカリ

溶解速度は $570 \text{ \AA} / \text{分}$ であり、感度は $25 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。また、得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

実施例 28

- 5 アクリル系共重合体として、メタクリル酸メチル：メタクリル酸 *n*-ブチル：アクリル酸 = $70 : 30 : 1$ のモノマー比率（重量分率）からなり、重量平均分子量が $13,000$ の共重合体を用いることを除き実施例 27 と同様に行った。感光性組成物のアルカリ溶解速度は $590 \text{ \AA} / \text{分}$ であり、感度は $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。
- 10

実施例 29

- 15 アクリル系共重合体として、メタクリル酸メチル：メタクリル酸 *n*-ブチル = $70 : 30$ のモノマー比率（重量分率）からなり、重量平均分子量が $13,000$ の共重合体を用いることを除き実施例 27 と同様に行った。感光性組成物のアルカリ溶解速度は $550 \text{ \AA} / \text{分}$ であり、感度は $22 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

- 20 実施例 27 ~ 29 の結果を下記表 8 にまとめて示す。

表 8

	ノボラック樹脂： アクリル系共重合体 (重量比)	アルカリ可溶性樹脂 100重量部に対する 感光性物質の添加量 (重量部)	溶解速度 (Å/min)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 27	100:3	19	570	25
実施例 28	100:3	19	590	20
実施例 29	100:3	19	550	22

実施例 30

重量平均分子量が6,000のノボラック樹脂と合成例1記載のポリマーとの100:3の混合比(重量比)からなる混合物100重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物19重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するために、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472(住友3M社製)を300ppm添加して攪拌した後、0.2μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性組成物を調製した。この組成物の感度および残膜率を測定した。なお、感度の測定は実施例13と同様な方法によって行った。結果を表9に示す。

実施例 31

合成例1記載のポリマーに代え、合成例2記載のポリマーを用いることを除き実施例30と同様に行い、表9の結果を得た。

実施例 3 2

合成例 1 記載のポリマーに代え、合成例 5 記載のポリマーを用いることを除き実施例 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。

5 実施例 3 3

重量平均分子量が 6, 0 0 0 のノボラック樹脂と合成例 2 記載のポリマーとの 1 0 0 : 3 の混合比 (重量比) からなる混合物 1 0 0 重量部、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 4 重量部を用いることを除き実施例 10 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。

実施例 3 4

合成例 1 記載のポリマーに代え、合成例 3 記載のポリマーを用いることを除き実施例 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。 15

実施例 3 5

合成例 1 記載のポリマーに代え、合成例 4 記載のポリマーを用いることを除き実施例 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。

20 実施例 3 6

合成例 1 記載のポリマーに代え、合成例 6 記載のポリマーを用いることを除き実施例 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。

比較例 8

25 合成例 1 記載のポリマーを用いないことを除き実施例 3 0 と同様に行い、表 9 の結果を得た。

比較例 9

重量平均分子量が 6, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部
に対して、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノ
ンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロラ
5 イドのエステル化物の添加量を 4 重量部とし、また合成例 2 記
載のポリマーを使用しないことを除き実施例 3 3 と同様に行い
、表 9 の結果を得た。

比較例 1 0

重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量
10 部に対して、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェ
ノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロ
ライドのエステル化物の添加量を 2 5 重量部とし、また合成例
1 記載のポリマーを使用しないことを除き実施例 3 0 と同様に行
い、表 9 の結果を得た。

表 9

	アクリル系樹脂					感光剤添加量 (phr ^{**})	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)
	共重成分*	Mw	酸価 (mgKOH/g)	添加量 (phr ^{**})				
実施例 30	MMA, tBuMA, AA	15,000	80	300/103	19	16.8	96.0	
実施例 31	MMA, tBuMA, AA	13,000	8	同上	19	17.6	97.0	
実施例 32	MMA, tBuMA, AA	13,000	1	同上	19	18.4	98.2	
実施例 33	MMA, tBuMA, AA	13,000	8	同上	4	25.3	97.0	
実施例 34	MMA, nBuMA, AA	13,000	8	同上	19	16.4	97.5	
実施例 35	MMA, cHMA, AA	12,000	8	同上	19	17.8	97.3	
実施例 36	MMA, tBuMA	13,000	0.3	同上	19	22.0	98.8	
比較例 8	—	—	—	0	19	パターン形成不可	パターン形成不可	
比較例 9	—	—	—	0	4	パターン形成不可	パターン形成不可	
比較例 10	—	—	—	0	25	35.0	97.0	

* MMA ; メタクリル酸メチル, tBuMA ; メタクリル酸t-ブチル, AA ; アクリル酸, cHMA ; メタクリル酸シクロヘキシル, nBuMA ; メタクリル酸n-ブチル

** 感光性組成物中の樹脂100重量部当りの量 (重量部)

なお、実施例 30～36 で得られたレジストパターンには、何れもスカムは認められず、またレジストパターンの線幅均一性、レジストパターンの形状も良好であった。

しかしながら上記表 9 から、アクリル系共重合体の酸価が 1
5 ～ 80 mg KOH / g の範囲を越えると、例えば感光性物質の添加量が 19 重量部の場合には感度が幾分落ち、またアクリル系共重合体の酸価が 1 ～ 80 mg KOH / g の範囲である場合には感光性物質の添加量を少なくした場合にも感度および残膜率のいずれもが良好な感光性組成物が得られるため、アクリル
10 系共重合体の酸価が 1 ～ 80 mg KOH / g であることが好ましいことが分かる。なお、アクリル系共重合体を使用しないときには残膜率が悪すぎるためにパターンが形成されない。

実施例 37

(樹脂組成物の NMR 測定)

15 重量平均分子量が 10,000 のノボラック樹脂と重量平均分子量が 13,000 のポリ n-ブチルメタクリレートとを 100 : 3 の混合比 (重量) で混合した樹脂組成物の重アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行った。得られたチャート
20 から、7.2～5.6 ppm の範囲のピーク積分値 A と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの溶剤ピークを除く 1.3～0.95 ppm の範囲のピーク積分値 B を算出し、 B/A の値 X を求めたところ、X は 0.042 であった。

なお、測定に際し、上記樹脂薄膜に代え、以下で調製する感光性組成物を用いて得られたレジストフィルムから測定用試料
25 を作成し、NMR スペクトル測定を行ったところ、樹脂組成物による X 値の測定結果と同じ結果が得られた。

(感光性組成物の調整)

上記の樹脂組成物 100 重量部、および 2, 3, 4, 4'-
テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジ
アジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 18 重量部
5 をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解
し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、い
わゆるストリエーションを防止するために、更にフッ素系界面
活性剤、フロラード-472 (住友 3M 社製) を 300 ppm
添加して攪拌した後、0.2 μm のフィルターでろ過して、本
10 発明の感光性組成物を調製した。

得られた感光性組成物の感度、残膜率および塗布性を測定し
た。なお、感度、塗布性の測定は、実施例 13 と同様な方法に
より行った。結果を表 10 に示す。

実施例 38

15 ポリ n-ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が
13,000 のポリ (メチルメタクリレート-co-n-ブチ
ルメタクリレート) [70:30] を用いることを除き実施例
37 と同様に行い、表 10 の結果を得た。

実施例 39

20 ポリ n-ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が
13,000 のポリ (メチルメタクリレート-co-n-ブチ
ルメタクリレート-co-アクリル酸) [70:29:1] を
用いることを除き実施例 37 と同様に行い、表 10 の結果を得
た。

25 実施例 40

ポリ n-ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が

13,000のポリメチルメタクリレートとポリn-ブチルメタクリレートの混合物(70:30)を用いることを除き実施例37と同様に行い、表10の結果を得た。

比較例11

- 5 重量平均分子量が10,000のノボラック樹脂の重アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行ったところ、7.2~5.6ppmの範囲のピーク積分値Aと1.3~0.95ppmの範囲のピーク積分値Bの比 B/A の値Xは0であった。

- 10 上記の樹脂を100重量部とし、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物23重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した後は、実施例37と同様に行い、感度、残膜率、塗布性の評価を行った。結果を表10に示す。

- 15 比較例12

2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物を18重量部にすることを除き比較例11と同様に行った。結果を表10に示す。

表 10

	X = B / A	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)	塗布性	
				r (Å)	σ (Å)
実施例 37	0.042	27	96	360	50
実施例 38	0.042	25	96	350	47
実施例 39	0.042	23	96	350	47
実施例 40	0.042	25	96	350	52
比較例 11	0	40	85	620	100
比較例 12	0	ハ ^o タ ^o ン形成不可	0	-	-

実施例 4 1

5 実施例 3 7 で用いたノボラック樹脂とポリ n - ブチルメタクリレート
の混合比を重量比で 1 0 0 : 1 0 とし、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノ
ンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物の量
を 1 2 重量部とすることを除き実施例 3 7 と同様に行い、感度
、残膜率の評価を行った。結果を表 1 1 に示す。

10 実施例 4 2

ポリ n - ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が
1 3, 0 0 0 のポリ (メチルメタクリレート - c o - n - ブチ
ルメタクリレート) [7 0 : 3 0] を用いることを除き実施例
4 1 と同様に行い、表 1 1 の結果を得た。

15 実施例 4 3

ポリ n - ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が
1 3, 0 0 0 のポリ (メチルメタクリレート - c o - n - ブチ
ルメタクリレート - c o - アクリル酸) [7 0 : 2 9 : 1] を

用いることを除き実施例 4 1 と同様に行い、表 1 1 の結果を得た。

実施例 4 4

5 ポリ n - ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が 1 3 , 0 0 0 のポリメチルメタクリレートとポリ n - ブチルメタクリレートの混合物 (7 0 : 3 0) を用いることを除き実施例 4 1 と同様に行い、表 1 1 の結果を得た。

比較例 1 3

10 ポリ n - ブチルメタクリレートをを用いないことを除き実施例 4 1 と同様に行い、表 1 1 の結果を得た。

表 1 1

	$X = B / A$	感度 (mJ/cm^2)	残膜率 (%)
実施例 41	0.12	80	100
実施例 42	0.12	70	100
実施例 43	0.12	60	100
実施例 44	0.12	70	100
比較例 13	0	パターン形成不可	0

実施例 4 5

15 実施例 3 7 で用いたノボラック樹脂とポリ n - ブチルメタクリレートの混合比を重量比で 1 0 0 : 0 . 2 5 とし、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物を 2 3 重量部とすることを除き実施例 3 7 と同様に行い、表 1 2 の結果を得た。

実施例 4 6

ポリ n-ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が 13,000 のポリ (メチルメタクリレート-co-n-ブチルメタクリレート) [70 : 30] を用いることを除き実施例 45 と同様に行い、表 12 の結果を得た。

実施例 4 7

ポリ n-ブチルメタクリレートに代えて、重量平均分子量が 13,000 のポリ (メチルメタクリレート-co-n-ブチルメタクリレート-co-アクリル酸) [70 : 29 : 1] を用いることを除き実施例 45 と同様に行い、表 12 の結果を得た。

表 1 2

	$X = B / A$	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)
実施例 45	0.012	40	92
実施例 46	0.012	40	92
実施例 47	0.012	40	92

表 12 から、混合樹脂の少量の添加によっても、感度および残膜率の向上が可能であり、また感度向上の可能性もあることが分かる。

なお、第 1 図および第 2 図に、ノボラック樹脂：アクリルポリマー = 100 : 10 の混合樹脂フィルム試料の ¹H-NMR スペクトル測定で得られたチャートと、この混合樹脂を樹脂組成物として用いて作成されたレジストフィルム試料の ¹H-NMR スペクトル測定で得られたチャートを示す。これらのチャ

ートに示されるように、混合樹脂フィルム試料から得られるチャートとレジストフィルム試料から得られるチャートでは、試料中に含有される成分の違いに基づく若干のスペクトル差が見られるものの、7.2～5.6 ppmの範囲のピーク積分値Aとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの溶剤ピークを除いた1.3～0.95 ppmの範囲のピーク積分値Bとの比であるB/Aの値Xには両者ほとんど差はない。このことは、図示されたチャートを得るために用いられている樹脂組成に限られるものでなく、上記各実施例の樹脂組成についても同様である。実施例37にはこのことについて具体的に記載したが、それ以外の実施例の樹脂組成についても、各々の実施例の樹脂フィルム試料とレジストフィルム試料により得られたXの値は実質的に同じ値を示す。

実施例48

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂100重量部に対し、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル化物20重量部と重量平均分子量が14,000のポリスチレン(PSt)3.0重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリーションを防止するために、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472(住友3M社製)を300 ppm添加して攪拌した後、0.2 μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を4インチシリコンウエハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてペー

ク後、1. 5 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にニコン社製g線ステッパー（FX-604F）にてラインとスペース幅が1：1となった種々の線幅がそろったテストパターンを種々の露光量で露光し、2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。現像前後の膜厚測定から残膜率を計算し、さらに5 μm のライン・アンド・スペースが1：1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、表13の結果を得た。

実施例49

10 重量平均分子量が14,000のポリスチレン（PS t）に代えて、重量平均分子量が7,000のポリスチレン（PS t）を用いること以外は実施例48と同様に行い、表13の結果を得た。

実施例50

15 重量平均分子量が14,000のポリスチレン（PS t）に代えて、重量平均分子量が7,000のスチレンとメチルメタクリレートの共重合体（PS t / MMA、モノマー比90 / 10）を用いること以外は実施例48と同様に行い、表13の結果を得た。

20 実施例51

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂100重量部に対し、フェノール性水酸基を有する低分子化合物として、 α -クレゾールを5重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル化物を21.5重量部、重量平均分子量が14,000のポリスチレン（PS t）を3.2

重量部にすること以外は実施例 48 と同様に行い、表 13 の結果を得た。

比較例 14

5 重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PSt) を用いないこと以外は実施例 48 と同様に行い、表 13 の結果を得た。

実施例 52

10 重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PSt) に代えて、重量平均分子量が 10,000 のポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いること以外は実施例 48 と同様に行い、表 13 の結果を得た。

表 13

	ノック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 48	PSt	98.5	23.9
実施例 49	PSt	99.0	28.9
実施例 50	PSt/MMA	99.3	32.0
実施例 51	Pst(フェノール性水酸基を有する低分子化合物を添加)	98.2	21.0
比較例 14	—	52.0 (ハターン形成不可)	—
実施例 52	PMMA	98.0	35.0

15 実施例 53

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエ

ステル化物を 25 重量部にすること以外は、実施例 48 と同様に行い、表 14 の結果を得た。

比較例 15

5 重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PSt) を用いないこと以外は実施例 53 と同様に行い、表 14 の結果を得た。

表 14

	ノボラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 53	PSt	100.0	32.0
比較例 15	—	92.0	32.0

実施例 54

10 重量平均分子量が 5,000 のノボラック樹脂 100 重量部に対し、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物を 30 重量部にすること以外は、実施例 48 と同様に行い、表 15 の結果を得た。

15 比較例 16

重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PSt) を用いないこと以外は実施例 54 と同様に行い、表 15 の結果を得た。

表 15

	ノボラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 54	PS t	100.0	26.0
比較例 16	—	92.0	25.0

実施例 55

重量平均分子量が 10,000 のノボラック樹脂 100 重量部
5 部に対し、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物を 10 重量部および重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PS t) を 4.0 重量部とすること
10 以外は、実施例 48 と同様に行い、表 16 の結果を得た。

比較例 17

重量平均分子量が 14,000 のポリスチレン (PS t) を
用いないこと以外は実施例 55 と同様に行い、表 16 の結果を得た。

表 16

	ノボラック樹脂と 組合わせた樹脂	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 55	PS t	98.5	27.0
比較例 17	—	パターン形成不可	—

15

実施例 48 ~ 55 で得られたレジストパターンには、何れにも
スカムは認められず、レジストパターンの線幅も均一であり、
レジストパターンの形状も良好であった。そして上記表 13

～16から、樹脂添加剤としてスチレン系樹脂を用いる場合、
残膜率および感度の両者とも優れた感光性組成物が得られるこ
とが分かる。また、ノボラック樹脂と組み合わせて用いる樹脂
としてPMMAを選択した場合にも残膜率の向上および感度の
5 向上がみられるが、PStを用いた場合にはPMMAを用いた
場合より更に高感度の感光性樹脂組成物が得られることが表1
3から分かる。これはPMMAも本発明で用いられるPStも
ノボラック樹脂との間で屈折率の差がみられ、これにより感光
性樹脂組成物の感度の向上が図られるものと考えられるが、ノ
ボラック樹脂とPStの屈折率差はノボラック樹脂とPMMA
10 の屈折率差に比べて小さく、PMMAとノボラック樹脂との屈
折率差に比べPStの屈折率差が感光性樹脂組成物の感度向上
性の観点から適切な屈折率差となり、これにより感光性物質の
利用効率が向上したためと考えられる。また、表15から、樹
15 脂添加剤としてスチレン系樹脂を用いる場合、感光性物質を
多く添加した場合においても本発明の感光性樹脂組成物は高感
度、高残膜が維持できる、すなわちプロセス依存性が低いこと
が分かる。

20 発明の効果

本発明の第一の発明によれば、感光性組成物に用いられる樹
脂組成物の樹脂として、屈折率差(Δn)が0.03以上であ
る樹脂を少なくとも一組用いることにより感光性物質の作用効
果が高められる。これにより感光性組成物中での感光性物質の
25 使用量を減少させることが可能となるし、また感光性組成物の
高感度化によりスループットの向上も可能となる。また、本発

明の第二の発明によれば、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含有する感光性物質からなる感光性組成物に、樹脂添加剤として溶解抑止剤として機能する樹脂を含有させることにより、感光性物質の使用量を減少させて感光性物質の高感度化を図る場合にも、残膜性の優れた感光性組成物を得ることができる。また本発明により、高解像度、良好な現像性、優れたパターン形成性をも有する感光性組成物を製造することができ、更には感光性組成物の塗布性、レジストパターンの線幅均一性にも優れ、プロセス依存性の低い感光性組成物を得ることができる。

このように、本発明により、高感度で、現像性、残膜性、塗布性、レジストパターンの線幅均一性など諸特性も優れた感光性組成物を得ることができるとともに、感光性物質の使用量を低減することもできる。したがって、本発明においては、高感度化によるスループットの改善および感光性物質の使用量の減少により、半導体集積回路や、FPDの製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造などにおける大幅なコストダウンが可能となる。

20 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明の感光性組成物は、LSIなどの半導体集積回路や、FPDの製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造などの際のフォトリジスト材料として良好に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 樹脂組成物と感光性物質を含有する感光性組成物において、該樹脂組成物が屈折率の異なる2種以上の樹脂からなり、かつそれらの樹脂の屈折率差が少なくとも0.03であることを特徴とする感光性組成物。
5
2. 請求の範囲1に記載の感光性組成物において、樹脂組成物が(a)アルカリ可溶性樹脂からなる樹脂成分、および(b)当該樹脂成分の樹脂との屈折率差が0.03以上である屈折率を有する樹脂からなる樹脂添加剤からなることを特徴とする感光性組成物。
10
3. 樹脂組成物と感光性物質を含有する感光性組成物において、該樹脂組成物が少なくとも、(a)アルカリ可溶性樹脂からなる樹脂成分および(b)溶解抑止剤として機能する樹脂からなる樹脂添加剤からなり、感光性物質が(c)キノンジアジド基を有する感光性物質であることを特徴とする感光性組成物。
15
4. 請求の範囲第2項または第3項に記載の感光性組成物において、樹脂添加剤が、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体あるいはこれら単量体の少なくとも一種とカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする感光性組成物。
20
5. 請求の範囲第4項記載の感光性組成物において、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ば
25

れる少なくとも一種の単量体とカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体の酸価が1～80 mg KOH/gであることを特徴とする感光性組成物。

5 6. 請求の範囲第4項記載の感光性組成物において、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する繰り返し単位を少なくとも50モル%以上含む重合体を更に含有することを特徴とする感光性組成物。

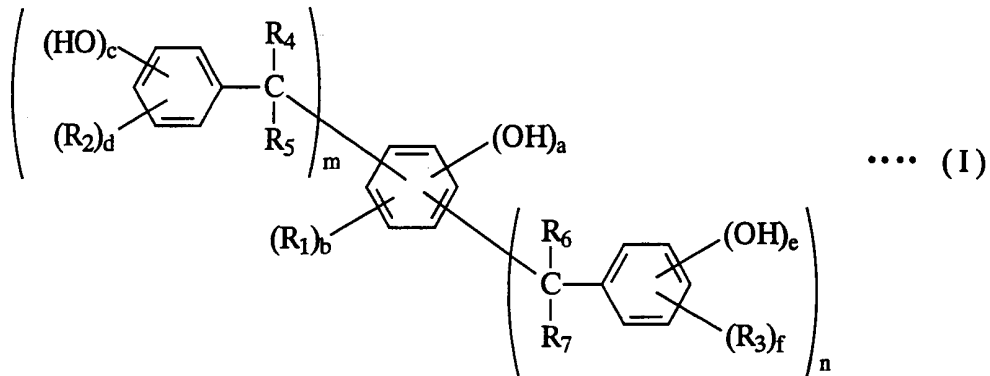
10 7. 感光性組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が5000 Å/分以下であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の感光性組成物。

15 8. 樹脂添加剤としてスチレン系モノマーユニットの組成が50モル%未満の樹脂が用いられる場合、その成分樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は7,000～20,000であり、当該組成が50モル%以上の樹脂が用いられる場合、その成分樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は3,000～25,000であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の感光性組成物。

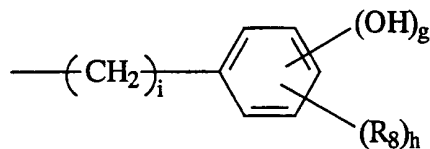
20 9. 請求の範囲第4項に記載の感光性組成物において、感光性組成物中の樹脂組成物の重アセトン溶液の¹H-NMRスペクトルの7.2～5.6 ppmのピーク積分値をA、1.3～0.95 ppmのピーク積分値をBとした場合に、B/Aの値Xが0.01～0.13であることを特徴とする感光性組成物。

25 10. 樹脂成分がノボラック樹脂であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の感光性組成物。

- 1 1. ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量が 3
5 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 であることを特徴とする請求の範囲第
1 0 項記載の感光性組成物。
- 1 2. 請求の範囲第 1 項または第 3 項記載の感光性組成物にお
5 いて、樹脂添加剤としてスチレン系モノマーユニット組成が 5
0 モル%未満の樹脂が用いられる場合、感光性物質の量は、感
光性組成物中のアルカリ可溶性樹脂 1 0 0 重量部に対し 1 ~ 2
0 重量部であり、当該組成が 5 0 モル%以上の樹脂が用いられ
る場合、1 0 ~ 3 0 重量部であることを特徴とする感光性組成
1 0 物。
- 1 3. 請求の範囲第 1 2 項に記載の感光性組成物において、樹
脂添加剤としてスチレン系モノマーユニット組成が 5 0 モル%
未満の樹脂が用いられる場合の感光性物質の量が、感光性組成
物中のアルカリ可溶性樹脂 1 0 0 重量部に対し 1 ~ 1 8 重量部
1 5 であることを特徴とする感光性組成物。
- 1 4. 請求の範囲第 2 項または第 3 項に記載の感光性組成物に
おいて、樹脂添加剤としてスチレン系モノマーユニット組成が
5 0 モル%未満の樹脂が用いられる場合、樹脂添加剤の含有量
はアルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対
2 0 して 1 ~ 2 0 重量部であり、当該組成が 5 0 モル%以上の樹脂
が用いられる場合、樹脂添加剤の含有量は 0 . 5 ~ 5 重量部で
あることを特徴とする感光性組成物。
- 1 5. 下記一般式 (I) で表される、フェノール性水酸基を有
する低分子化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第 1
2 5 項または第 3 項記載の感光性組成物。

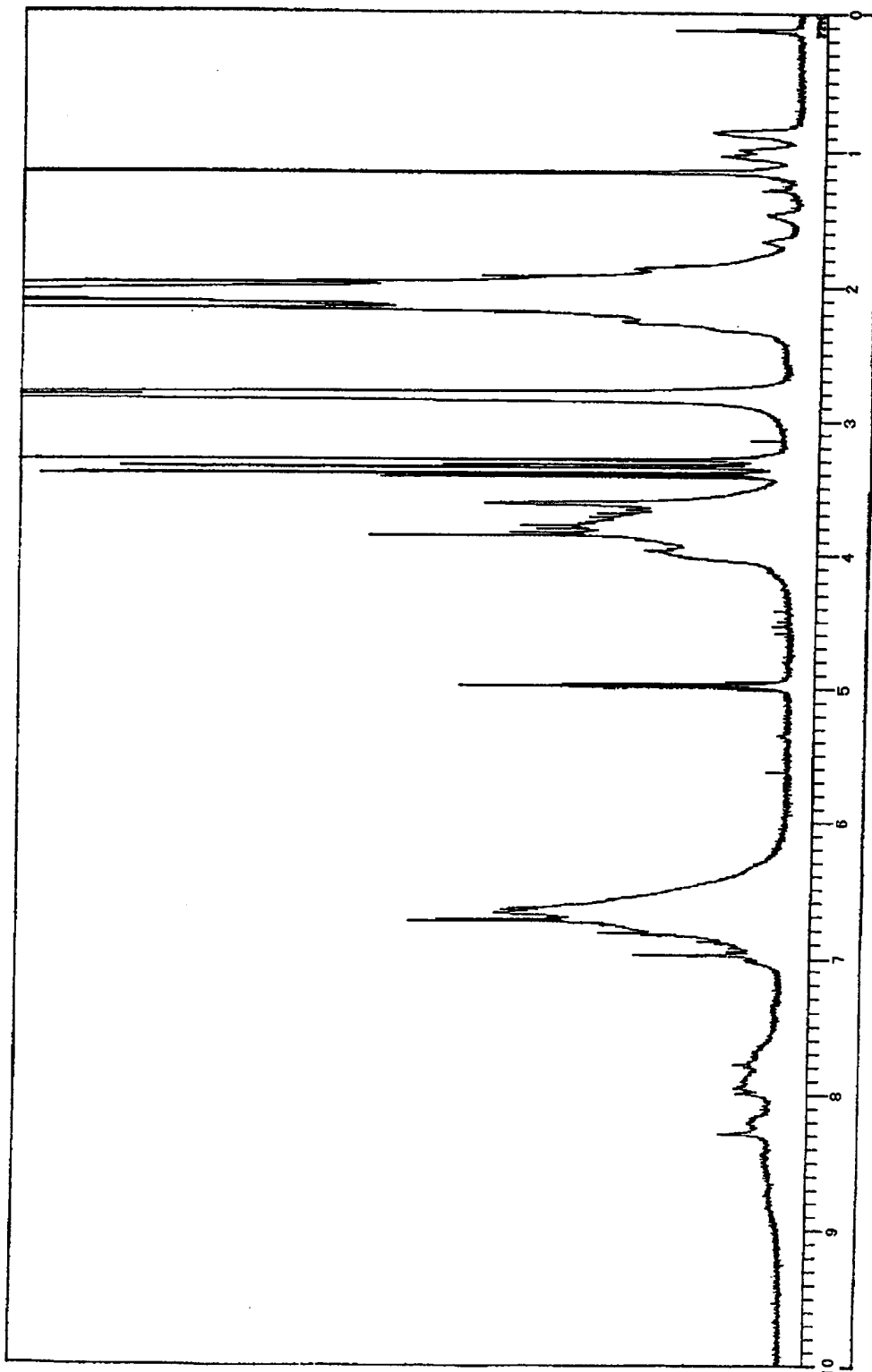


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々独立して、 H 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシル基、シクロヘキシル基、または式：



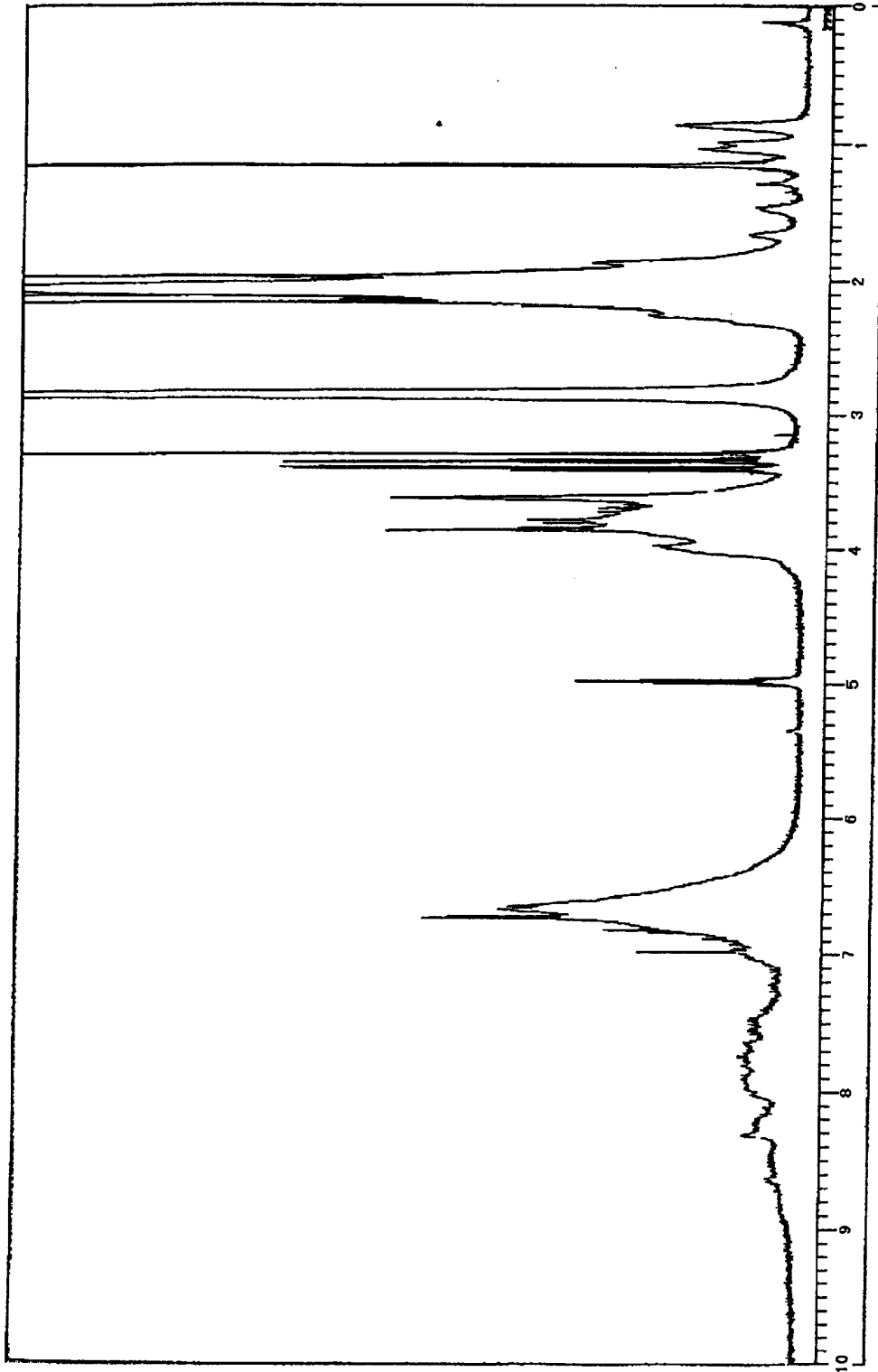
で表される基を表し、 R_8 は H 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシル基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、 0 、 1 または 2 であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす 0 または $1 \sim 5$ の整数であり、 i は 0 、 1 または 2 である。) 10

第1図



ノボラック樹脂：アクリルポリマー = 100:10 (樹脂フィルム)

第2図



ノボラック樹脂：アクリルポリマー = 100:10 (レジストフィルム)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/06903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F 7/023, C08L 33/06, H01L 21/027

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)
Int.Cl⁷ G03F 7/00-7/42, C08L 33/06, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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.
Y	JP, 10-207057, A (JSR Corporation), 07 August, 1998 (07.08.98), Claim 1; Par. No. [0009] & EP, 855620, A (See Claim.1) & US, 5942369, A (See Claim.1) & KR, 98070890, A	1-15
Y	JP, 9-90610, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97), Claim 1 & EP, 766140, A (See Claim.1)	1-15
Y	JP, 4-122939, A (Konica Corporation), 23 April, 1992 (23.04.92), Claim 2; page 5, lower left column, lines 1 to 3 (Family: none)	1-15
Y	JP, 3-119015, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 May, 1991 (21.05.91),	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search 28 December, 2000 (28.12.00)	Date of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims & EP, 421388, A (See Claims)	
Y	JP, 62-151845, A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 06 July, 1987 (06.07.87), Claims; page 4, lower left column, lines 1 to 3 (Family: none)	1-15
Y	JP, 55-129341, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 October, 1980 (07.10.80), Claims (Family: none)	1-15
Y	JP, 49-57055, A (Shipley Co., Inc.), 03 June, 1974 (03.06.74), Claims 10 to 20 & FR, 2188193, A & GB, 1440244, A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ G03F 7/023, C08L 33/06, H01L 21/027		
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 ¹ G03F 7/00-7/42, C08L 33/06, H01L 21/027		
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 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000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 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-207057, A (ジェイエスアール株式会社), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98), 【請求項1】 , 【0009】 , & EP, 855620, A (See Claim.1) & US, 5942369, A (See Claim.1) & KR, 98070890, A	1-15
Y	JP, 9-90610, A (富士写真フィルム株式会社), 4. 4月. 1997 (04. 04. 97), 【請求項1】 , & EP, 766140, A (See Claim.1)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	28. 12. 00	国際調査報告の発送日 16.01.01
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) 山鹿 勇次郎	2M 9223 
		電話番号 03-3581-1101 内線 3273

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 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-122939, A (コニカ株式会社), 23. 4月. 1992 (23. 04. 92), 請求項2, 第5頁左下欄1~3行目, (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 3-119015, A (三菱油化株式会社), 21. 5月. 1991 (21. 05. 91), 特許請求の範囲, & EP, 421388, A (See Claims)	1-15
Y	JP, 62-151845, A (三菱化成株式会社), 6. 7月. 1987 (06. 07. 87), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄1~3行目, (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 55-129341, A (ダイセル化学株式会社), 7. 10月. 1980 (07. 10. 80), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 49-57055, A (シブレー・カンパニー・インコーポレーテッド), 3. 6月. 1974 (03. 06. 74), 請求項10~20 & FR, 2188193, A & GB, 1440244, A	1-15