

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月13日(13.10.2022)



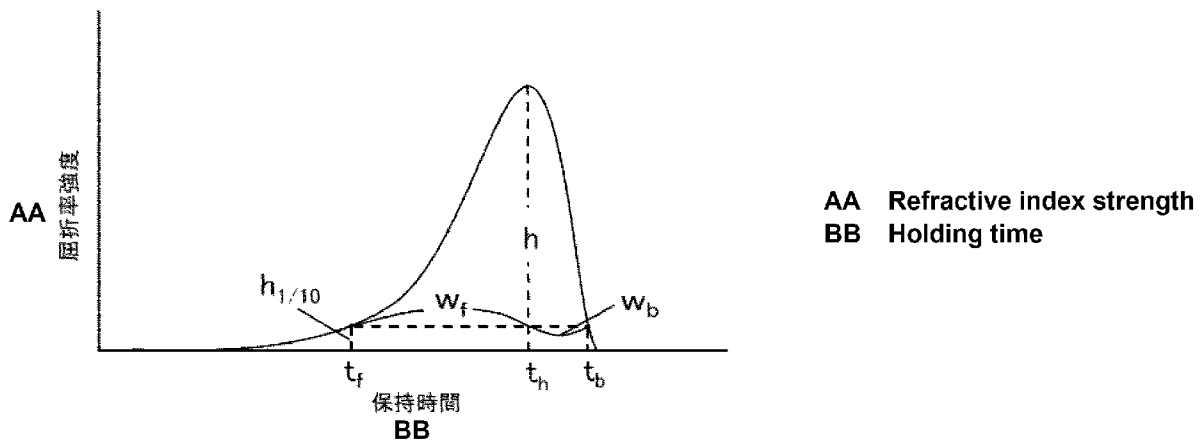
(10) 国際公開番号

WO 2022/215456 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011547
- (22) 国際出願日: 2022年3月15日(15.03.2022)
- (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 2021-064980 2021年4月6日(06.04.2021) JP
- (71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 彩花 (YAMADA, Ayaka);
〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 河野 瑞貴 (KAWANO, Mizuki); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内 Kanagawa (JP). 長澤 敦 (NAGASAWA, Atsushi); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime);
〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

(54) Title: PHOTORESIST RESIN, PHOTORESIST, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: フォトレジスト用樹脂、フォトレジストおよび硬化物



(57) Abstract: The present invention provides a photoresist resin that is a copolymer of a monomer (A) that is a specific polyalkylene glycol mono(meth)acrylate, a monomer (B) having a carboxyl group, and another copolymerizable monomer (C). Relative to a total of 100 moles of monomer (A) constituent units, monomer (B) constituent units, and monomer (C) constituent units, the amount of monomer (A) constituent units therein is 0.5-15 moles, the amount of monomer (B) constituent units therein is 5-35 moles, and the amount of monomer (C) constituent units therein is 50-94.5 moles.

(57) 要約: 本発明は、特定のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートであるモノマー(A)、カルボキシ基を有するモノマー(B)、およびその他の共重合可能なモノマー(C)の共重合体であって、前記モノマー(A)の構成単位、前記モノマー(B)の構成単位および前記モノマー(C)の構成単位の合計100モルに対して、前記モノマー(A)の構成単位の量が0.5~15モルであり、前記モノマー(B)の構成単位の量が5~35モルであり、且つ前記モノマー(C)の構成単位の量が50~94.5モルであるフォトレジスト用樹脂を提供する。

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

フォトレジスト用樹脂、フォトレジストおよび硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジスト用樹脂、フォトレジストおよび硬化物に関するものである。ここで、「フォトレジスト」とは、現像液に対する溶解性が光照射によって変化する組成物を意味し、「フォトレジスト用樹脂」とは、フォトレジストを製造するために用いられる樹脂を意味する。

背景技術

[0002] フォトレジストは、テレビやスマートフォン等の電子製品の製造のために広く使用されている。フォトリソグラフィーでは、一般に、フォトレジストの塗布、塗布されたフォトレジストの加熱（プリベーク）、プリベーク後の塗膜への光照射（露光）、露光後の塗膜の現像、現像後の塗膜（パターン）の加熱（ポストベーク）が行われる。ネガ型フォトレジストを用いるフォトリソグラフィーでは、しばしば、アルカリ現像液によって未露光部分の塗膜が除去される。

[0003] 近年では、電子製品の小型化、集積回路の微細化、表示装置の高精細化に伴い、微細なパターン形成が求められている。そのため、塗布性に優れ、且つ現像残渣を生じないフォトレジストが求められている。

[0004] また、フォトレジストを用いた塗膜（パターン）の形成プロセスにおいて、現像残膜率（％）（＝現像後の塗膜の厚さ／プリベーク後の塗膜の厚さ×１００）、および残膜率（％）（＝ポストベーク後の塗膜の厚さ／プリベーク後の塗膜の厚さ×１００）が高いこと求められる。現像残膜率および残膜率が高いほど、少ないフォトレジストで所望の厚さの塗膜（パターン）を得ることができるというメリットがある。

[0005] 現像残渣を低減したフォトレジストでは、現像残膜率および該フォトレジストから得られる硬化物の密着性が低下する傾向がある。そこで、現像残渣

の低減、高い現像残膜率および硬化物の高い密着性を同時に達成できるフォトレジストが求められている。硬化物の密着性は、例えばカラーフィルターの形成に用いられる、顔料を含有するフォトレジストで特に求められている。

[0006] 特許文献1には、オキシアルキレン単位を有する（メタ）アクリル系樹脂と、感光性成分と、光反応開始剤とを含有するレジスト材料が、熱分解性に優れ、低温で分解除去できることが開示されている。しかし、特許文献1に開示されている、熱による分解除去で現像残渣を除去する方法では、熱の影響で現像残膜率や残膜率が低下するリスクがあった。

[0007] 特許文献2には、アルカリ可溶性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基を有する化合物、1分子中に2個以上のブロックイソシアネート基を有する化合物、光酸発生剤および溶剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物が開示されている。しかし、特許文献2に記載のポジ型感光性樹脂組成物は、高い現像残膜率および高い残膜率を両立することは容易ではなかった。

[0008] 特許文献3には、フォトレジスト用樹脂として特定のノボラック型フェノール樹脂を含有するフォトレジストが、耐熱性および残膜率に優れることが開示されている（なお、特許文献3では「残膜率（％）＝（現像後の感光性樹脂の膜厚／現像前の感光性樹脂の膜厚）×100」と定義されている）。しかし、特許文献3に記載のフォトレジストから得られる硬化物の密着性は十分でなかった。

[0009] 特許文献4には、アルカリ可溶性樹脂、光重合モノマー、光重合開始剤、および溶剤を含み、前記光重合開始剤が、イミダゾール系、オキシム系およびアセトフェノン系光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物が開示されている。しかし、特許文献4に記載されているようにオキシム系開始剤を用いた場合、現像残渣発生リスクがある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2007-171311号公報

特許文献2：特開2008-3532号公報

特許文献3：特開2017-25236号公報

特許文献4：特開2016-170400号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、現像残渣の発生を抑制でき、且つ現像残膜率、残膜率および硬化物の密着性に優れるフォトレジストを製造することができるフォトレジスト用樹脂を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成し得る本発明は、以下の通りである。

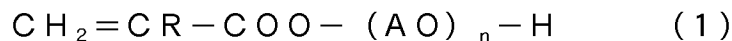
[1] モノマー（A）、

カルボキシ基を有するモノマー（B）、および

その他の共重合可能なモノマー（C）

の共重合体であって、

前記モノマー（A）が、式（1）：



（式（1）中、

Rは、水素原子またはメチル基を示し、

AOは、炭素数2～4のオキシアルキレン基の少なくとも1種を示し、2種以上のAOが存在する場合、 $(\text{AO})_n$ の付加形態は、ブロックまたはランダムいずれでもよく、および

nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、5～100の数である。）

で表され、且つゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められるクロマトグラムから算出される w_b と w_f の比率が、式（2）：

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

（式（2）中、前記クロマトグラムのピークにおいて、最大ピーク高さ（h）における保持時間を t_h とし、最大ピーク高さの1/10の高さ（ $h_{1/10}$ ）

における2つの保持時間を t_f および t_b （但し、 $t_f < t_b$ ）とした場合、 w_f は t_h と t_f との差（ $t_h - t_f$ ）を示し、および w_b は t_b と t_h との差（ $t_b - t_h$ ）を示す。）

の関係を満たす、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートであり、並びに

前記モノマー（A）に由来する構成単位、前記モノマー（B）に由来する構成単位および前記モノマー（C）に由来する構成単位の合計100モルに対して、前記モノマー（A）に由来する構成単位の量が0.5～15モルであり、前記モノマー（B）に由来する構成単位の量が5～35モルであり、且つ前記モノマー（C）に由来する構成単位の量が50～94.5モルであるフォトレジスト用樹脂。

〔2〕 前記〔1〕に記載のフォトレジスト用樹脂、光重合開始剤、および多官能モノマーを含むフォトレジスト。

〔3〕 前記〔2〕に記載のフォトレジストから形成される硬化物。

発明の効果

〔0013〕 本発明のフォトレジスト用樹脂を用いれば、現像残渣の発生を抑制でき、且つ塗布性、現像残膜率、残膜率および硬化物の密着性に優れるフォトレジストを得ることができる。

図面の簡単な説明

〔0014〕 〔図1〕図1は、 w_f および w_b を説明するための、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められるクロマトグラムモデルである。

発明を実施するための形態

〔0015〕 本明細書において記号「～」を用いて規定された数値範囲は、「～」の両端（上限および下限）の数値を含むものとする。例えば「2～4」は、2以上、4以下を表す。

本明細書において「（メタ）アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを表す。ここで、（メタ）アクリレートは、1種のみを使用して

もよく、2種以上を併用してもよい。そのため、2種以上の（メタ）アクリレートが存在し得る場合、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよび／またはメタクリレートを表す。「（メタ）アクリロイル基」等の用語も、「（メタ）アクリレート」と同様の意味である。

[0016] <フォトレジスト用樹脂>

本発明のフォトレジスト用樹脂は、

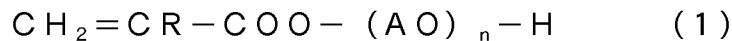
モノマー（A）、

カルボキシ基を有するモノマー（B）（本明細書中、単に「モノマー（B）」と記載することがある）、および

その他の共重合可能なモノマー（C）（本明細書中、単に「モノマー（C）」と記載することがある）

の共重合体であって、

前記モノマー（A）が、式（1）：



（式（1）中、

Rは、水素原子またはメチル基を示し、

AOは、炭素数2～4のオキシアルキレン基の少なくとも1種を示し、2種以上のAOが存在する場合、 $(\text{AO})_n$ の付加形態は、ブロックまたはランダム of the いずれでもよく、および

nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、5～100の数である。）

で表され、且つゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められるクロマトグラムから算出される w_b と w_f の比率が、式（2）：

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

（式（2）中、前記クロマトグラムのピークにおいて、最大ピーク高さ（h）における保持時間を t_h とし、最大ピーク高さの1／10の高さ（ $h_{1/10}$ ）における2つの保持時間を t_f および t_b （但し、 $t_f < t_b$ ）とした場合、 w_f は t_h と t_f との差（ $t_h - t_f$ ）を示し、および w_b は t_b と t_h との差（ $t_b -$

t_h)を示す。)

の関係を満たす、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートであり、並びに

前記モノマー（A）に由来する構成単位、前記モノマー（B）に由来する構成単位および前記モノマー（C）に由来する構成単位の合計100モルに対して、前記モノマー（A）に由来する構成単位の量が0.5～15モルであり、前記モノマー（B）に由来する構成単位の量が5～35モルであり、且つ前記モノマー（C）に由来する構成単位の量が50～94.5モルであることを特徴とする。

[0017] モノマー（A）、モノマー（B）およびモノマー（C）は、いずれも、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。以下、モノマー（A）、モノマー（B）およびモノマー（C）について順に説明する。

[0018] [モノマー（A）]

まず、モノマー（A）について説明する。モノマー（A）は、上記式（1）で表され、且つ上記式（2）の要件を満たすポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートである。

[0019] 式（1）中のRは、モノマー（A）の重合のしやすさの観点から、好ましくはメチル基である。

式（1）中のAOは、炭素数2～4のオキシアalkylene基の少なくとも1種であり、好ましくはオキシエチレン基、オキシプロピレン基およびオキシブチレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはオキシエチレン基および／またはオキシプロピレン基であり、さらに好ましくはオキシプロピレン基（即ち、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）である。

[0020] 式（1）中のnは、オキシアalkylene基の平均付加モル数である。そのため、nは、小数であってもよい。nは、本発明のフォトレジスト用樹脂を含むフォトレジストの現像残膜率の向上、および硬化物の密着性の向上の観点から、好ましくは5～60、より好ましくは5～50、さらに好ましくは5

～40である。

- [0021] モノマー（A）は、示差屈折率計を用いるゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定により求められるクロマトグラム（縦軸：屈折率強度、横軸：保持時間）から算出される w_b と w_f の比率 w_b/w_f が、上記式（2）の関係を満たすことを特徴とする（図1参照）。
- [0022] モノマー（A）の w_b/w_f が0.25より小さくなると、モノマー（A）の分子量分布における高分子量側の偏りが大きくなり、重合性官能基の濃度が低くなり、モノマー（A）の重合性が低下する可能性がある。重合性の観点から、 w_b/w_f が、0.30以上であることが好ましく、0.35以上であることがより好ましい。
- [0023] 一方、モノマー（A）の w_b/w_f が0.90より大きくなると、モノマー（A）自体およびそのようなモノマー（A）を含む反応溶液がゲル化しやすくなる。また w_b/w_f が0.90より大きくなると、モノマー（A）、モノマー（B）およびモノマー（C）の共重合体である本発明のフォトレジスト用樹脂の分子量分布が大きくなり、この樹脂を含むフォトレジストの現像残渣が発生するおそれがある。ゲル化抑制および現像残渣の抑制の観点から w_b/w_f が0.80以下であることが好ましく、0.60以下であることがより好ましい。
- [0024] 本発明において、 w_b/w_f を算出するためのクロマトグラム（縦軸：屈折率強度、横軸：保持時間）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）のシステムとしてHLC-8320GPC（登録商標）、ガードカラムとしてShodex KF-G、カラムとしてShodex KF804Lを3本連続装着し、カラム温度40℃、展開溶剤としてテトラヒドロフランを1mL／分の流速で流し、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートの0.1質量％テトラヒドロフラン溶液0.1mLを注入し、EcoSEC GPC計算プログラムを用いて得られるものである。
- [0025] 上記式（2）の要件を満たすポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートであるモノマー（A）は、複合金属シアン化物錯体触媒（以下「D

MC触媒」と略称することがある）の存在下で、出発原料（例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート）にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド（好ましくはプロピレンオキシド）を付加させることによって製造することができる。具体的には、反応容器内に、出発原料とDMC触媒を加え、不活性ガス雰囲気の下で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド（以下、これらをまとめて「炭素数2～4のアルキレンオキシド」と記載する）を連続または断続的に添加し付加重合する。炭素数2～4のアルキレンオキシドは加圧して添加しても良く、大気圧下で添加してもよい。

[0026] 炭素数2～4のアルキレンオキシドの平均供給速度に制限はないが、炭素数2～4のアルキレンオキシドの仕込み量によって変化させることが望ましい。具体的には炭素数2～4のアルキレンオキシドの全供給量の5質量%以上20質量%以下を供給する間の速度（単位時間あたりの供給量）を V_1 、炭素数2～4のアルキレンオキシドの全供給量の20質量%超50質量%以下を供給する間の速度を V_2 、炭素数2～4のアルキレンオキシドの全供給量の50質量%超100質量%以下を供給する間の速度を V_3 としたとき、モノマー（A）を製造するための一態様では、 $V_1/V_2 = 1.1 \sim 2.0$ 、 $V_2/V_3 = 1.1 \sim 1.5$ となるように炭素数2～4のアルキレンオキシドの平均供給速度を制御することが好ましい。また、モノマー（A）を製造する別の一態様では、 $V_1/V_2 = 0.4 \sim 0.9$ 、 $V_2/V_3 = 0.5 \sim 0.95$ となるように炭素数2～4のアルキレンオキシドの平均供給速度を制御することが好ましい。

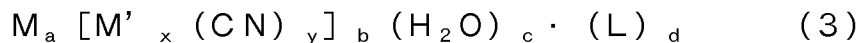
[0027] また、出発原料に炭素数2～4のアルキレンオキシドを付加させるための反応温度は、50℃～120℃が好ましく、70℃～90℃がより好ましい。この反応温度が50℃より低いと反応速度が非常に小さく、120℃より高いと、出発原料における重合性基の重合や、着色の問題が生じる。

[0028] 出発原料および炭素数2～4のアルキレンオキシドに含まれる微量の水分量については特に制限はないが、出発原料に含まれる水分量は、0.5質量

%以下、炭素数2～4のアルキレンオキシドに含まれる水分量は、0.01質量%以下であることが望ましい。

[0029] DMC触媒の使用量は、特に制限されるものではないが、製造されるモノマー(A) (即ち、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート) 100質量部に対して、0.0001～0.1質量部が好ましく、0.001～0.05質量部がより好ましい。DMC触媒の反応系への投入は初めに一括して行ってもよいし、順次分割して行ってもよい。重合反応終了後、DMC触媒の除去を行う。触媒の除去は、ろ別や遠心分離、合成吸着剤による処理などの公知の方法により行うことができる。

[0030] 製造されるモノマー(A) (即ち、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート)の製造において、DMC触媒は公知のものを用いることができる。DMC触媒は、例えば、式(3)：



(式(3)中、MおよびM'は、金属原子を示し、Lは、有機配位子を示し、a、b、c、d、xおよびyは、正の整数を示す。)

で表されるものを使用することができる。

[0031] 金属原子(金属カチオン)Mとしては、例えば、Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)等が挙げられる。なかでもZn(II)が好ましく用いられる。

[0032] 金属原子(金属カチオン)M'としては、例えば、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)等が挙げられる。なかでもFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)が好ましく用いられる。

[0033] 有機配位子Lとしては、例えば、アルコール、エーテル、ケトン、エステルなどが使用でき、アルコールがより好ましい。好ましい有機配位子は、水

溶性のものであり、具体例としては、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*iso*-ブチルアルコール、*N,N*-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が挙げられる。特に好ましいDMC触媒は、*tert*-ブチルアルコールが配位した $Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(tert\text{-ブチルアルコール})_2$ である。

[0034] 出発原料に炭素数2～4のアルキレンオキシドを付加させる反応においては、その他の添加剤を使用してもよい。例えば、重合禁止剤としてヒドロキノン（HQ）、ヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）、2,6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ジ-*tert*-ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロールなどを反応系に添加することができる。重合禁止剤は、好ましくはMQおよび／またはBHTであり、より好ましくはBHTである。重合禁止剤の添加量としては、出発原料（例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート）と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの合計100質量部に対し、0.001～0.3質量部が好ましい。この添加量が0.001質量部より少ないと、重合禁止剤の機能が不十分となり、炭素数2～4のアルキレンオキシドの付加中にゲル化が生じる可能性がある。一方、この添加量が0.3質量部より多いと、得られるモノマー（A）（即ち、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート）の純度が低くなる場合がある。

[0035] モノマー（A）、モノマー（B）およびモノマー（C）の共重合体である本発明のフォトレジスト用樹脂中のモノマー（A）に由来する構成単位の量は、モノマー（A）に由来する構成単位、モノマー（B）に由来する構成単位およびモノマー（C）に由来する構成単位の合計100モルに対して、0.5～15モル、好ましくは1～10モル、より好ましくは1.5～5モルである。モノマー（A）に由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、本発明のフォトレジスト用樹脂を含むフォトレジストの現像残

渣を抑制でき、且つ前記フォトレジストから形成される硬化物の密着性を向上させることができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

[0036] [モノマー (B)]

次にモノマー (B) について説明する。モノマー (B) は、カルボキシ基を有するモノマーである。また、本発明のフォトレジスト用樹脂は、モノマー (A)、モノマー (B) およびモノマー (C) の共重合体であるため、モノマー (B) は、モノマー (A) およびモノマー (C) と共重合可能なモノマーである。

[0037] モノマー (B) は、好ましくはカルボキシ基およびオレフィン性二重結合を有するモノマーであり、より好ましくはカルボキシ基および(メタ)アクリロイル基を有するモノマーである。

[0038] 本発明の一態様において、モノマー (B) は、好ましくは(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸およびイタコン酸からなる群から選ばれる少なくとも一つである。モノマー (B) の反応性および入手容易性、並びに本発明のフォトレジスト用樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性の観点から、モノマー (B) は、好ましくは(メタ)アクリル酸であり、より好ましくはメタクリル酸である。

[0039] モノマー (A)、モノマー (B) およびモノマー (C) の共重合体である本発明のフォトレジスト用樹脂中のモノマー (B) に由来する構成単位の量は、モノマー (A) に由来する構成単位、モノマー (B) に由来する構成単位およびモノマー (C) に由来する構成単位の合計 100 モルに対して、5～35 モル、好ましくは 10～30 モル、より好ましくは 15～25 モルである。モノマー (B) に由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、本発明のフォトレジスト用樹脂を含むフォトレジストの現像残渣を抑制することができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

[0040] [モノマー (C)]

次に、その他の共重合可能なモノマー（C）について説明する。「その他の共重合可能なモノマー（C）」とは、前記モノマー（A）および前記モノマー（B）と異なり、且つこれらと共重合可能なモノマーを意味する。

[0041] モノマー（C）としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、マレイミド化合物が挙げられる。

[0042] （メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸グリセロール、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル等が挙げられる。これらの中で、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリセロール、（メタ）アクリル酸ヒドロキシフェニル、および（メタ）アクリル酸グリシジルが好ましく、（メタ）アクリル酸メチルおよび（メタ）アクリル酸シクロヘキシルがより好ましく、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルがさらに好ましい。

[0043] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチ

ルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、4-クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-*tert*-ブトキシスチレン、4-ビニルトルエン、2-ビニルナフタレン、4-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。これらの中で、スチレンが好ましい。

[0044] マレイミド化合物としては、例えば、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-メチルフェニル)マレイミド、*N*-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-ベンジルマレイミド等が挙げられる。これらの中で、*N*-フェニルマレイミドおよび*N*-シクロヘキシルマレイミドが好ましく、*N*-フェニルマレイミドがより好ましい。

[0045] 本発明の一つの態様において、モノマー (C) は、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物およびマレイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0046] 本発明の別の態様において、モノマー (C) は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリセロール、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン

、4-tert-ブチルスチレン、4-クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-ビニルトルエン、2-ビニルナフタレン、4-イソプロペニルフェノール、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-ベンジルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0047] 本発明の別の態様において、モノマー(C)は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリセロール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシフェニル、(メタ)アクリル酸グリシジル、スチレン、N-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0048] 本発明の別の態様において、モノマー(C)は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、スチレン、およびN-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つである。この態様において、モノマー(C)は、(i)(メタ)アクリル酸シクロヘキシルであるか、または(ii)(メタ)アクリル酸メチル、スチレン、およびN-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つ、並びに(メタ)アクリル酸シクロヘキシルであることが好ましい。

[0049] 本発明の別の態様において、モノマー(C)は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、スチレン、およびN-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つである。この態様において、モノマー(C)は、(i)メタクリル酸シクロヘキシルであるか、または(ii)メタクリル酸メチル、スチレン、およびN-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも一つ、並びにメタクリル酸シクロヘキシルであることが

好ましい。

[0050] モノマー（Ａ）、モノマー（Ｂ）およびモノマー（Ｃ）の共重合体である本発明のフォトレジスト用樹脂中のモノマー（Ｃ）に由来する構成単位の量は、モノマー（Ａ）に由来する構成単位、モノマー（Ｂ）に由来する構成単位およびモノマー（Ｃ）に由来する構成単位の合計１００モルに対して、５０～９４．５モル、好ましくは６０～８９モル、より好ましくは７０～８３．５モルである。モノマー（Ｃ）に由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、現像残膜率および残膜率に優れるフォトレジストを製造できるフォトレジスト用樹脂を得ることができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

[0051] 本発明のフォトレジスト用樹脂中の、（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位の量は、モノマー（Ａ）に由来する構成単位、モノマー（Ｂ）に由来する構成単位およびモノマー（Ｃ）に由来する構成単位の合計１００モルに対して、好ましくは３０～９４．５モル、より好ましくは５０～８９モルである。（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、本発明のフォトレジスト用樹脂を用いて、現像残膜率および残膜率が良好なフォトレジストを製造することができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

[0052] 本発明のフォトレジスト用樹脂中の芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の量は、モノマー（Ａ）に由来する構成単位、モノマー（Ｂ）に由来する構成単位およびモノマー（Ｃ）に由来する構成単位の合計１００モルに対して、好ましくは０～４０モル、より好ましくは０～３０モルである。芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、本発明のフォトレジスト用樹脂を用いて、現像残膜率、および残膜率が良好なフォトレジストを製造することができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

る。

[0053] 本発明のフォトレジスト用樹脂中のマレイミド化合物に由来する構成単位の量は、モノマー（A）に由来する構成単位、モノマー（B）に由来する構成単位およびモノマー（C）に由来する構成単位の合計100モルに対して、好ましくは0～30モル、より好ましくは0～20モルである。芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の量を前記範囲内に調整することによって、本発明のフォトレジスト用樹脂を用いて、現像残膜率および残膜率が良好なフォトレジストを製造することができる。前記構成単位の量は、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造時のモノマー使用量から算出することができる。

[0054] [フォトレジスト用樹脂の重量平均分子量（Mw）]

本発明のフォトレジスト用樹脂の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは3,000～100,000、より好ましくは4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。前記Mwは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めることができる。前記Mwが低すぎると、本発明のフォトレジスト樹脂を含むフォトレジストから形成される硬化物の密着性が不足するおそれがあり、前記Mwが高すぎると、前記フォトレジストの現像性などが悪化するおそれがある。

[0055] [フォトレジスト用樹脂の製造方法]

次に、本発明のフォトレジスト用樹脂の製造方法について説明する。

本発明のフォトレジスト用樹脂は、モノマー混合物をラジカル重合させることにより製造することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられる。これらの中で、本発明のフォトレジスト用樹脂の重量平均分子量を、上述の好ましい範囲内に調整しやすいという点から、溶液重合が好ましい。

[0056] 重合開始剤は、公知のものを使用することができる。重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。重合開始剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 有機過酸化物としては、例えば、tert-ブチルパーオキシネオデカノ

エート、*tert*-ヘキシルパーオキシバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、1, 1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)バレート、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(*tert*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。

[0058] アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチル-バレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-

イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。

[0059] 重合開始剤の使用量は、用いるモノマーの組み合わせや、反応条件などに応じて適宜設定することができる。重合開始剤およびモノマーを反応器に添加する方法に特に限定はない。例えば、重合開始剤およびモノマーの全量を一括で反応器に添加してもよく、重合開始剤およびモノマーを、分割して(例えば滴下して)反応器に添加してもよい。

[0060] 溶液重合に使用する溶媒は、モノマーおよび重合開始剤を溶解できるものである限り、特に限定はない。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0061] 溶液中の各モノマー濃度の合計は、好ましくは10~60質量%、より好ましくは20~50質量%である。前記濃度の合計が低すぎると、重合後に

モノマーが残存しやすく、得られる本発明のフォトレジスト用樹脂の重量平均分子量が低下するおそれがあり、前記濃度の合計が高すぎると、重合時の発熱を制御し難くなるおそれがある。

[0062] 重合温度は、モノマーの種類、重合開始剤の種類、溶媒の種類等に応じて、当業者であれば適宜設定できる。重合温度は、例えば、50℃～120℃である。重合時間は、重合開始剤の種類、重合温度等に応じて、当業者であれば適宜設定できる。例えば、重合開始剤として *tert*-ブチルパーオキシネオデカノエートを使用し、重合温度が70℃である場合、重合時間は、例えば6時間程度である。

[0063] 溶液重合によって得られた本発明のフォトレジスト用樹脂の溶液を、そのまま、フォトレジストの製造に用いてもよい。また、得られた本発明のフォトレジスト用樹脂の溶液から、公知の手段（例えば、溶媒留去、固液分離等）によって本発明のフォトレジスト用樹脂を単離し、単離した前記樹脂を、フォトレジストの製造に用いてもよい。

[0064] <フォトレジスト>

本発明のフォトレジストは、本発明のフォトレジスト用樹脂、光重合開始剤、および多官能モノマーを含む。本発明のフォトレジストは、光照射によって現像液に対する溶解性が低下する組成物、即ち、露光後に現像部分が残るネガ型フォトレジストである。本発明のフォトレジスト用樹脂、光重合開始剤、および多官能モノマーは、いずれも1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 本発明のフォトレジスト中で使用するフォトレジスト用樹脂の説明は、上述の通りである。以下、光重合開始剤および多官能モノマーについて、順に説明する。

[0066] [光重合開始剤]

光重合開始剤としては、特に限定はなく、フォトレジストの分野で公知の光重合開始剤を使用することができる。

[0067] 光重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン、キノン化合物、ベンゾイ

ン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ベンジル誘導体、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、グリシン化合物、アクリジン誘導体、オキシムエステル、クマリン化合物、チオキサントン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物等が挙げられる。これらは、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 芳香族ケトンとしては、例えば、ベンゾフェノン、N, N, N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等々が挙げられる。

[0069] キノン化合物としては、例えば、アルキルアントラキノン、フェナントレンキノン等が挙げられる。

ベンゾイン化合物としては、例えば、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等が挙げられる。

ベンゾインエーテル化合物としては、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等が挙げられる。

[0070] ベンジル誘導体としては、例えば、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2-(オークロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(オークロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(オーフルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(オーメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。

[0071] グリシン化合物としては、例えば、N-フェニルグリシン等が挙げられる。

アクリジン誘導体としては、例えば、9-フェニルアクリジン等が挙げられる。

オキシムエステルとしては、例えば、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン 2-(O-ベンゾイルオキシム)等が挙げられる。

[0072] クマリン化合物としては、例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等が挙げられる。

チオキサントン化合物としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0073] 光重合開始剤は、好ましくは芳香族ケトン、キノン化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ベンジル誘導、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、グリシン化合物、アクリジン誘導体、オキシムエステル、クマリン化合物、チオキサントン化合物、およびアシルホスフィンオキサイド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つであり、より好ましくは芳香族ケトン、キノン化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ベンジル誘導、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、グリシン化合物、アクリジン誘導体、オキシムエステル、クマリン化合物、チオキサントン化合物、またはアシルホスフィンオキサイド化合物であり、さらに好ましくは芳香族ケトンであり、特に好ましくは2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノンである。

[0074] フォトレジストの硬化性の観点から、光重合開始剤の含有量は、本発明のフォトレジスト用樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~50質量部、より好ましくは0.1~40質量部、さらに好ましくは0.1~30質量部である。

[0075] [多官能モノマー]

多官能モノマーとは、2個以上の重合性官能基を有する化合物を意味する。多官能モノマーは、好ましくは2個以上のオレフィン性二重結合を有する化合物であり、より好ましくは2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。

[0076] 多官能モノマーは、好ましくはエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、およびジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、より好ましくはジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートであり、さらに好ましくはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。

[0077] フォトレジストの硬化性の観点から、多官能モノマーの含有量は、本発明のフォトレジスト用樹脂100質量部に対して、好ましくは10～300質量部、より好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは30～150質量部である。

[0078] [溶媒]

本発明のフォトレジストは、好ましくは溶媒を含む。溶媒は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] 溶媒は、フォトレジストの分野で公知のものを使用することができる。溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、

酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、N，N－ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。フォトレジストの塗布性の観点から、溶媒の含有量は、フォトレジスト全体に対して、好ましくは40～95質量％、より好ましくは45～85質量％である。

[0080] [他の成分]

本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のフォトレジストは、上述のレジスト用樹脂、光重合開始剤、多官能モノマー、および溶媒とは異なる他の成分を含んでいてもよい。他の成分は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0081] 他の成分としては、例えば、耐熱向上剤、レベリング剤、現像助剤、カップリング剤、フィラー（例、無機微粒子）、熱硬化性樹脂（例、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール等）、硬化剤、可塑剤、重合禁止剤、酸化防止剤、消泡剤、粘度調整剤、顔料等が挙げられる。他の成分の含有量の合計は、フォトレジスト全体に対して、好ましくは0～20質量％、より好ましくは0～15質量％、さらに好ましくは0～10質量％である。

[0082] [フォトレジストの製造方法]

本発明のフォトレジストは、本発明のフォトレジスト用樹脂、光重合開始剤、および多官能モノマー、並びに必要に応じて溶媒および他の成分を混合することによって製造することができる。各成分の混合方法に特に限定はなく、全成分を同時に混合してもよく、各成分を混合機内に順次添加し、混合してもよい。各成分の混合順序および混合条件に特に限定はない。当業者であれば、混合順序および混合条件を適宜設定して、フォトレジストを製造することができる。

[0083] <硬化物>

本発明は、本発明のフォトレジストから形成される硬化物も提供する。一般に、フォトレジストの塗布、塗布されたフォトレジストの加熱（プリベーク）、プリベーク後の塗膜への光照射（露光）、露光後の塗膜の現像、現像後の塗膜（パターン）の加熱（ポストベーク）によって、フォトレジストから硬化物である塗膜（パターン）が形成される。

[0084] フォトレジストの塗布方法に特に限定はなく、公知の塗布装置を使用してフォトレジストを塗布することができる。塗布装置としては、例えば、スピンコーター、スプレーコーター、スリットコーター、インクジェットコーター等が挙げられる。

[0085] プリベークの条件は、使用する溶媒の種類等に応じて、当業者であれば適宜設定することができる。プリベークの温度は、例えば70～150℃である。プリベークの時間は、例えば1～30分である。

[0086] プリベーク後の塗膜に、紫外線（例、i線、h線、g線）、ArFレーザー、KrFレーザーなどを照射することによって、露光を行うことができる。所定のパターンを有するマスクを介して、塗膜に光を照射してもよい。

[0087] 現像は、アルカリ現像液を用いて行うことが好ましい。アルカリ現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムなどの水酸化第四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミンなどのアミンの水溶液等が挙げられる。アルカリ現像液は、界面活性剤などの添加剤を含んでもよい。

[0088] 露光後の塗膜の現像方法に特に限定はない。現像方法としては、例えば、シャワー法、ディッピング法、浸漬法等が挙げられる。現像時間は、例えば、15～150秒である。アルカリ現像液で処理した塗膜（パターン）を、水でリンスまたは洗浄することが好ましい。水でのリンスまたは洗浄後に、公知の方法で塗膜（パターン）を乾燥させることが好ましい。

[0089] ポストベークの条件は、使用するフォトレジスト用樹脂の種類等に応じて

当業者であれば、適宜設定することができる。ポストベークの温度は、例えば150～250℃である。ポストベークの時間は、例えば30～90分である。

実施例

[0090] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

[0091] (合成例1：複合金属シアン化物錯体(DMC)触媒の合成)

塩化亜鉛2.1gを含む2.0mLの水溶液中に、カリウムヘキサシアノコバルテート $K_3Co(CN)_6$ を0.84g含む15mLの水溶液を、40℃にて攪拌しながら15分かけて滴下した。滴下終了後、水16mL、およびtert-ブチルアルコール16gを加え、70℃に昇温し、1時間攪拌した。室温まで冷却後、濾過操作(1回目)を行い、固体を得た。この固体に、水14mL、およびtert-ブチルアルコール8.0gを加え、30分攪拌したのち、濾過操作(2回目)を行い、固体を得た。得られた固体にtert-ブチルアルコール18.6g、およびメタノール1.2gを加え、30分攪拌したのち、濾過操作(3回目)を行い、得られた固体を40℃、減圧下で3時間乾燥し、DMC触媒 $Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(tert-ブチルアルコール)_2$ 0.7gを得た。

[0092] (合成例2：モノマー(A1)の合成)

温度計、圧力計、安全弁、窒素ガス吹き込み管、攪拌機、真空排気管、冷却コイルおよび蒸気ジャケットを装備したステンレス製5リットル(内容積4,890mL)の耐圧反応装置に2-ヒドロキシプロピルメタクリレート500g(水分量0.02質量%)、合成例1と同様にして得られたDMC触媒0.3g、および2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン(BHT)0.6gを仕込んだ。窒素置換後、70℃へと昇温し、0.3MPa以下の条件で、攪拌しながら、窒素ガス吹き込み管より、プロピレンオキシド(メチルオキシラン、水分量0.005質量%)403gを滴下し、反応槽内の圧力と温度の経時的変化を観察したところ、プロピレンオキシド403g滴下終了後から5時間後、反応槽内の圧力が急激に減少した。その後

、反応槽内を70℃に保ちながら、0.5MPa以下の条件で、窒素ガス吹き込み管より、徐々にプロピレンオキシド1132gを滴下した。なお、平均供給速度については、 V_1 が260g/時間、 V_2 が203g/時間、 V_3 が152g/時間であった（ $V_1/V_2=1.28$ 、 $V_2/V_3=1.34$ ）。滴下終了後、70℃で0.5時間反応させた後、反応層から反応混合物を抜き取り、反応混合物の濾過操作を行って、固体を除去し、液状のモノマー（A1）を得た。得られたモノマー（A1）について、上述のHLC-8320GPC（登録商標）を使用したゲル浸透クロマトグラフィー測定を行った。

[0093]（合成例3：モノマー（A2）の合成）

プロピレンオキシドの付加モル数以外を変更したこと以外は合成例2と同様にして、モノマー（A2）を合成した。得られたモノマー（A2）について、上記と同様にして、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定を行った。

[0094] モノマー（A1）および（A2）の合成に使用した出発原料、上記式（1）のR、AOおよびn、これらのクロマトグラフから求められた w_b/w_f 、並びに分子量を表1に示す。但し、分子量は、JIS K-1557-1jに準拠して測定した水酸基価より算出したものである。

[0095] [表1]

	モノマー(A1)	モノマー(A2)
出発原料	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート
R	メチル基	メチル基
AO	プロピル基	プロピル基
n	9	34
w_b/w_f	0.79	0.42
分子量	582	2133

[0096]（実施例1：フォトレジスト用樹脂1の製造）

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロートおよび窒素導入管を取り付けた1Lセパラブルフラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル400gを仕込み、フラスコ内を窒素置換して、窒素雰囲気下にした。モノマー（A）としてモノマー（A1）9.0g（0.026mol）、モノマー（B）としてメタクリル酸（株式会社クラレ製「MAAモノマー」）3

0.0 g (0.349 mol)、モノマー (C) としてメタクリル酸シクロヘキシル (日油株式会社製「ブレンマーCHMA」) 261.0 g (1.516 mol) を含むモノマー混合物と、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g、および重合開始剤として *tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート (日油株式会社製「パーブチルND」) 18.0 g (0.074 mol) を含む重合開始剤溶液とを、それぞれ調製した。

[0097] 反応容器内を 75℃ まで昇温し、モノマー混合物および重合開始剤溶液を、同時にそれぞれ 3 時間かけて 1 L セパラブルフラスコに滴下した。その後、反応混合物を 75℃ で 3 時間反応させ、フォトレジスト用樹脂 1 (以下「樹脂 1」と記載することがある) のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0098] (実施例 2 : フォトレジスト用樹脂 2 の製造)

モノマー (A1) の使用量を 30.0 g (0.052 mol) に、およびメタクリル酸シクロヘキシルの使用量を 240.0 g (1.427 mol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、フォトレジスト用樹脂 2 (以下「樹脂 2」と記載することがある) のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0099] (実施例 3 : フォトレジスト用樹脂 3 の製造)

モノマー (A1) の使用量を 30.0 g (0.052 mol) に、メタクリル酸シクロヘキシルの使用量を 180.0 g (1.070 mol) に変更し、さらにモノマー (C) としてスチレン (NS スチレンモノマー株式会社製「NS スチレン」) 60.0 g (0.576 mol) を使用し、および *tert*-ブチルパーオキシネオデカノエートの使用量を 15.0 g (0.061 mol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、フォトレジスト用樹脂 3 (以下「樹脂 3」と記載することがある) のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0100] (実施例 4 : フォトレジスト用樹脂 4 の製造)

モノマー (A1) の使用量を 30.0 g (0.052 mol) に、メタク

リル酸シクロヘキシルの使用量を210.0g (1.249mol)に変更し、さらにモノマー(C)としてN-フェニルマレイミド(株式会社日本触媒製「イミレックスP」)30.0g (0.173mol)を使用し、およびtert-ブチルパーオキシネオデカノエートの使用量を12.0g (0.049mol)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、フォトレジスト用樹脂4(以下「樹脂4」と記載することがある)のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0101] (実施例5：フォトレジスト用樹脂5の製造)

モノマー(A1)の使用量を120.0g (0.206mol)に、およびメタクリル酸シクロヘキシルの使用量を150.0g (0.892mol)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、フォトレジスト用樹脂5(以下「樹脂5」と記載することがある)のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0102] (実施例6：フォトレジスト用樹脂6の製造)

モノマー(A1)9.0g (0.026mol)の代わりにモノマー(A2)60.0g (0.028mol)をモノマー(A)として使用し、メタクリル酸シクロヘキシルの使用量を150.0g (0.892mol)に変更し、さらにモノマー(C)としてメタクリル酸メチル(株式会社クラレ製「MMAモノマー」)60.0g (0.599mol)を使用し、およびtert-ブチルパーオキシネオデカノエートの使用量を24.0g (0.098mol)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、フォトレジスト用樹脂6(以下「樹脂6」と記載することがある)のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0103] (実施例7：フォトレジスト用樹脂7の製造)

モノマー(A1)の使用量を15.0g (0.026mol)に変更し、さらにモノマー(A)としてモノマー(A2)15.0g (0.007mol)を使用し、およびメタクリル酸シクロヘキシルの使用量を240.0g (1.427mol)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、フォト

レジスト用樹脂 7（以下「樹脂 7」と記載することがある）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0104]（比較例 1：フォトレジスト用樹脂 8 の製造）

モノマー（A）の代わりのモノマー（以下「モノマー（A'）」と記載することがある）としてポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製「ブレンマー PP-500」）30.0 g（0.049 mol）、モノマー（B）としてメタクリル酸 30.0 g（0.349 mol）、およびモノマー（C）としてメタクリル酸シクロヘキシル 240.0 g（1.427 mol）を含むモノマー混合物を使用したこと、および *tert*-ブチルパーオキシネオデカノエートの使用量を 15.0 g（0.061 mol）に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、フォトレジスト用樹脂 8（以下「樹脂 8」と記載することがある）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0105] 比較例 1 で使用したブレンマー PP-500（ポリプロピレングリコールモノメタクリレート）の w_b/w_f を、上記と同様にして測定および算出した。その w_b/w_f は 1.39 であり、ブレンマー PP-500 は、上記式（2）の要件を満たさないポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートである。

[0106]（比較例 2：フォトレジスト用樹脂 9 の製造）

モノマー（A'）としてメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（日油株式会社製「ブレンマー PME-1000」）30.0 g（0.027 mol）、モノマー（B）としてメタクリル酸 30.0 g（0.349 mol）、およびモノマー（C）としてメタクリル酸シクロヘキシル 240.0 g（1.427 mol）を含むモノマー混合物を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、フォトレジスト用樹脂 9（以下「樹脂 9」と記載することがある）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0107] 比較例 2 で使用したブレンマー PME-1000（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）は、末端ヒドロキシ基がメトキシ基に変換され

たポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートであり、上記式（１）の要件を満たさない。また、ブレンマーPME-1000の w_b/w_f を、上記と同様にして測定および算出した。その w_b/w_f は0.95であり、ブレンマーPME-1000は、上記（２）の要件も満たさないメトキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）クリレートである。

[0108]（比較例３：フォトレジスト用樹脂１０の製造）

モノマー（Ａ）を使用せず、モノマー（Ｂ）としてメタクリル酸30.0g（0.349mol）、並びにモノマー（Ｃ）としてメタクリル酸シクロヘキシル210.0g（1.249mol）およびメタクリル酸メチル60.0g（0.599mol）を含むモノマー混合物を使用したこと以外は実施例１と同様にして、フォトレジスト用樹脂１０（以下「樹脂１０」と記載することがある）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。

[0109] [重量平均分子量（Mw）、多分散度（Mw/Mn）の測定]

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件により、樹脂１～樹脂１０の重量平均分子量（Mw）および多分散度（Mw/Mn）を求めた。

装置：東ソー株式会社製、HLC-8220

カラム：昭和電工株式会社製、Shodex KF-805L

標準物質：ポリスチレン

溶離液：THF（テトラヒドロフラン）

流量：1.0mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI（示差屈折率検出器）

[0110] 実施例１～７および比較例１～３におけるモノマー合計100molに対するモノマー使用量（mol）、並びに得られた樹脂１～樹脂１０の重量平均分子量（Mw）および多分散度（Mw/Mn）を表２および３に示す。なお、表２および３に記載の略号の意味は、以下の通りである。

PP-500：日油株式会社製「ブレンマーPP-500」（ポリプロピレ

ングリコールモノメタクリレート) (上記式(2)の要件を満たさないポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート)

PME-1000: 日油株式会社製「ブレンマーPME-1000」(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート) (上記式(1)および(2)の要件を満たさない、末端ヒドロキシ基がメトキシ基に変換されたポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート)

MAA: メタクリル酸

CHMA: メタクリル酸シクロヘキシル

MMA: メタクリル酸メチル

ST: スチレン

PMI: N-フェニルマレイミド

Mw: 重量平均分子量

Mn: 数平均分子量

Mw/Mn: 多分散度

[0111] [表2]

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7
フォトレジスト用樹脂		樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7
モノマー(A) (モル)	モノマー(A1)	1.4	2.8	2.5	2.8	14.3		1.4
	モノマー(A2)						1.5	0.4
モノマー(A') (モル)	PP-500							
	PME-1000							
モノマー(B) (モル)	MAA	18.4	19.1	17.0	19.1	24.1	18.7	19.3
モノマー(C) (モル)	CHMA	80.2	78.1	52.3	68.5	61.6	47.7	78.9
	MMA						32.1	
	ST			28.2				
	PMI				9.5			
Mw		16,300	17,100	20,600	29,200	15,400	12,500	14,300
Mw/Mn		2.01	2.03	2.11	2.22	2.19	2.05	1.98

モノマー使用量: モノマー合計100モルに対する使用量

[0112]

[表3]

		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
フォトレジスト用樹脂		樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10
モノマー(A) (モル)	モノマー(A1)			
	モノマー(A2)			
モノマー(A') (モル)	PP-500	2.7		
	PME-1000		1.5	
モノマー(B) (モル)	MAA	19.1	19.3	15.9
モノマー(C) (モル)	CHMA	78.2	79.2	56.8
	MMA			27.3
	ST			
	PMI			
Mw		22,000	18,700	16,100
Mw/Mn		2.85	2.64	2.08

モノマー使用量：モノマー合計100モルに対する使用量

[0113] (実施例8～14および比較例4～6：フォトレジストおよび硬化物の製造)

[フォトレジストの製造]

実施例1～7または比較例1～3で得られたフォトレジスト用樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液10gに、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社化学株式会社製「ライトアクリレートDPE-6A」）5.0g、光重合開始剤（IGM Resins社製「Omni-rad907」）0.5g、および溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル40gを添加および混合し、得られた混合物を孔径0.5μmのフィルターを通過させて、フォトレジストを得た。

[0114] [硬化物の製造]

上記のようにして得られたフォトレジスト（約3g）を基板上にスピコートにより塗布し、塗布したフォトレジストを120℃のホットプレートで2分加熱して（プリバーク）、厚さ3μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に、超高圧水銀ランプを使用し、マスクを介して200mJ/cm²の強度で

紫外線を照射した（露光）。露光後の塗膜を、0.4質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に30秒間浸漬し、水でリンスした（現像）。現像後の塗膜を230℃のオーブンで1時間加熱して（ポストバーク）、ポストバーク後の塗膜（硬化物）を得た。

[0115] [塗布性の評価]

上記のようにして得られたフォトレジスト（約3g）を4インチのシリコンウエハにスピンコートし、塗布したフォトレジストを90℃のホットプレートで5分加熱して（プリバーク）、厚さ3 μ mの塗膜を形成した。プリバーク後の塗膜を目視で観察し、塗布ムラ発生の有無を評価した。塗布ムラの発生が認められないものを○、塗布ムラの発生が部分的もしくは全体的に認められるものを×と評価した。

[0116] [現像残渣の評価]

上記のようにして得られたフォトレジスト10gに、プロピレングリコールモノメチルエーテル10gを添加および混合して、希釈したフォトレジストを調製した。希釈したフォトレジストをシリコンウエハにスピンコートし、120℃のホットプレートで2分加熱して（プリバーク）、厚さ5 μ mの塗膜を得た。得られた塗膜に、超高压水銀ランプを使用して200mJ/cm²の強度で紫外線を照射した（露光）。露光後の塗膜を、2.4質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に30秒間浸漬し、次いで水で30秒間リンスした（現像）。次いで、目視にて未露光部の現像残渣の有無を観察した。現像残渣が全くない場合を○、少しでも現像残渣がある場合を×と評価した。

[0117] [現像残膜率の評価]

上記のようにして得られたフォトレジスト（約3g）をガラス基板上に塗布し、120℃のホットプレートで2分加熱して（プリバーク）、塗膜を形成した。プリバーク後の塗膜の厚さ（以下「プリバーク後の膜厚」と記載する）を測定した。次いでプリバーク後の塗膜に、超高压水銀ランプを使用して200mJ/cm²の強度で紫外線を照射した（露光）。露光後の塗膜を、

0.4質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸漬し、水でリンスした（現像）。現像後の塗膜の厚さ（以下「現像後の膜厚」と記載する）を測定した。プリベーク後の膜厚および現像後の膜厚は、それぞれ触針法で3点測定し、それらの平均値を使用した。下記式：

$$\text{現像残膜率 (\%)} = \text{現像後の膜厚 (\mu m)} / \text{プリベーク後の膜厚 (\mu m)} \times 100$$

から現像残膜率を算出し、現像残膜率が95%以上のものを◎、95%未満90%以上のものを○、90%未満のものを×と評価した。

[0118] [残膜率の評価]

上記のようにして得られたフォトレジスト（約3g）をガラス基板上に塗布し、120℃のホットプレートで2分加熱して（プリベーク）、塗膜を形成した。プリベーク後の塗膜の厚さ（以下「プリベーク後の膜厚」と記載する）を測定した。次いでプリベーク後の塗膜に、超高圧水銀ランプを使用して200mJ/cm²の強度で紫外線を照射した（露光）。露光後の塗膜を、0.4質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸漬し、水でリンスした（現像）。現像後の塗膜を、230℃のオーブンで1時間加熱した（ポストベーク）。ポストベーク後の塗膜の厚さ（以下「ポストベーク後の膜厚」と記載する）を測定した。プリベーク後の膜厚およびポストベーク後の膜厚は、それぞれ触針法で3点測定し、それらの平均値を使用した。下記式：

$$\text{残膜率 (\%)} = \text{ポストベーク後の膜厚 (\mu m)} / \text{プリベーク後の膜厚 (\mu m)} \times 100$$

から残膜率を算出し、残膜率が85%以上のものを◎、85%未満80%以上のものを○、80%未満のものを×と評価した。

[0119] [密着性の評価]

上記のようにして得られたフォトレジストをポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡株式会社製「A4100」、厚さ50μm）に塗布し、120℃のホットプレートで5分間加熱して（プリベーク）、厚さ

5 μm の塗膜を得た。得られた塗膜に、超高圧水銀ランプを使用して 200 mJ/cm^2 の強度で紫外線を照射した（露光）。現像を行わずに、露光後の塗膜を、オーブン内 230℃ で 1 時間加熱した（ポストベーク）。ポストベーク後の塗膜の密着性を、JIS K-5600-5-6:1999 に準拠して評価した。詳しくはポストベーク後の塗膜に、1 mm 幅で 100 マスの基盤目状の切り込みを入れ、セロハンテープ（ニチバン株式会社製）を貼り付け、セロハンテープを剥離して、残った塗膜を目視で観察した。剥離したマス（1 mm 角の塗膜）およびマスの角にカケが無いものを◎、剥離したマスは無いが、マスの角にカケがあるものを○、剥離したマスがあるものを×と評価した。

[0120] 実施例 8～14 および比較例 4～6 のフォトレジストの評価結果（塗布性、現像残渣、現像残膜率、残膜率および密着性）を表 4 および表 5 に記載する。また、表 4 および表 5 には、実施例 8～14 および比較例 4～6 でのフォトレジストの製造に使用したフォトレジスト用樹脂も記載する。

[0121] [表 4]

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
使用したフォトレジスト用樹脂	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
現像残渣	○	○	○	○	○	○	○
現像残膜率	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
残膜率	○	○	◎	◎	○	○	○
密着性	○	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0122]

[表5]

	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
使用したフォトレジスト用樹脂	樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10
塗布性	×	○	○
現像残渣	×	○	○
現像残膜率	○	×	○
残膜率	○	×	○
密着性	◎	○	×

[0123] 表4に示す通り、実施例8～14で得られたフォトレジストは、いずれの評価項目においても良好な結果を示した。

[0124] 比較例4では、上記式(2)の要件を満たさないポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートであるブレンマーPP-500を使用して製造された樹脂8を使用して、フォトレジストを製造した。比較例4のフォトレジストは、塗布性および現像残渣が不十分であった。

[0125] 比較例5では、上記式(1)および(2)の要件を満たさない、末端ヒドロキシ基がメトキシ基に変換されたポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートを使用して製造された樹脂9を使用して、フォトレジストを製造した。比較例5のフォトレジストは、現像残膜率および残膜率が不十分であった。

[0126] 比較例6では、モノマー(A)を使用せずに製造された樹脂10を使用してフォトレジストを製造した。比較例6のフォトレジストは、密着性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明のフォトレジスト用樹脂を用いれば、現像残渣の発生を抑制でき、且つ現像残膜率、残膜率および硬化物の密着性に優れるフォトレジストを製造することができる。本発明のフォトレジストは、テレビやスマートフォン等の電子製品の製造のために有用である。

[0128] 本願は、日本で出願された特願2021-64980号を基礎としており

、その内容は本願明細書に全て包含される。

符号の説明

[0129] h 最大ピーク高さ

$h_{1/10}$ 最大ピーク高さの1/10の高さ

t_h 最大ピーク高さ (h) における保持時間

t_f 最大ピーク高さの1/10の高さ ($h_{1/10}$) における保持時間 (但し、 $t_f < t_b$)

t_b 最大ピーク高さの1/10の高さ ($h_{1/10}$) における保持時間 (但し、 $t_f < t_b$)

w_f t_h と t_f との差 ($t_h - t_f$)

w_b t_b と t_h との差 ($t_b - t_h$)

請求の範囲

[請求項1]

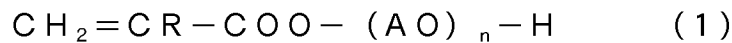
モノマー（A）、

カルボキシ基を有するモノマー（B）、および

その他の共重合可能なモノマー（C）

の共重合体であって、

前記モノマー（A）が、式（1）：



（式（1）中、

Rは、水素原子またはメチル基を示し、

AOは、炭素数2～4のオキシアルキレン基の少なくとも1種を示し、2種以上のAOが存在する場合、 $(\text{AO})_n$ の付加形態は、ブロックまたはランダム of the いずれでもよく、および

nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、5～100の数である。）

で表され、且つゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められるクロマトグラムから算出される w_b と w_f の比率が、式（2）：

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

（式（2）中、前記クロマトグラムのピークにおいて、最大ピーク高さ（h）における保持時間を t_h とし、最大ピーク高さの $1/10$ の高さ（ $h_{1/10}$ ）における2つの保持時間を t_f および t_b （但し、 $t_f < t_b$ ）とした場合、 w_f は t_h と t_f との差（ $t_h - t_f$ ）を示し、および w_b は t_b と t_h との差（ $t_b - t_h$ ）を示す。）

の関係を満たす、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートであり、並びに

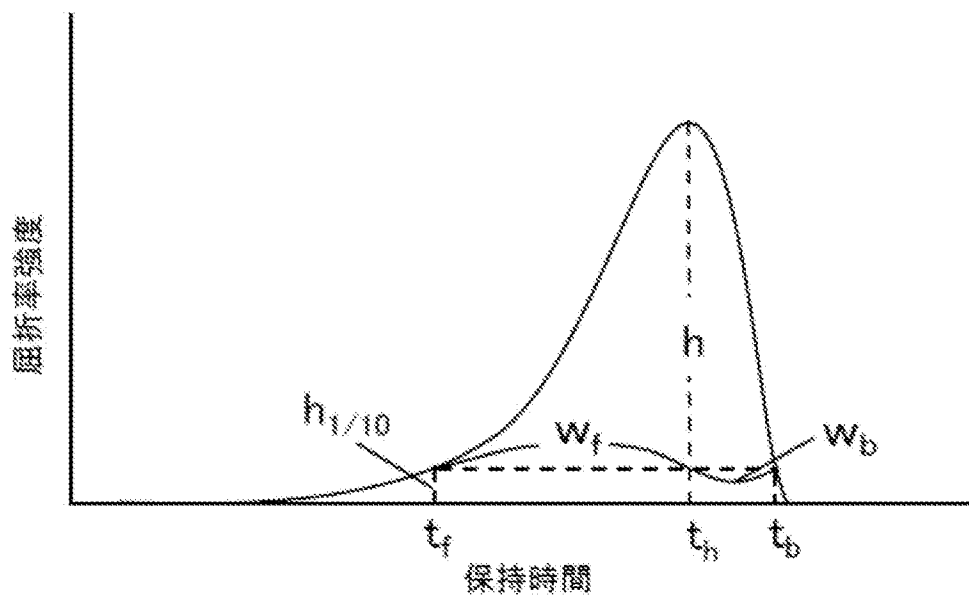
前記モノマー（A）に由来する構成単位、前記モノマー（B）に由来する構成単位および前記モノマー（C）に由来する構成単位の合計100モルに対して、前記モノマー（A）に由来する構成単位の量が0.5～15モルであり、前記モノマー（B）に由来する構成単位の

量が5～35モルであり、且つ前記モノマー（C）に由来する構成単位の量が50～94.5モルであるフォトレジスト用樹脂。

[請求項2] 請求項1に記載のフォトレジスト用樹脂、光重合開始剤、および多官能モノマーを含むフォトレジスト。

[請求項3] 請求項2に記載のフォトレジストから形成される硬化物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; **C08F 220/04**(2006.01)i; **C08F 220/28**(2006.01)i; **G03F 7/027**(2006.01)i; **G03F 7/033**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i

FI: G03F7/033; C08F220/04; C08F290/06; G03F7/027 502; G03F7/20 501; C08F220/28

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)

C08F290/06; C08F220/04; C08F220/28; G03F7/027; G03F7/033; G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-161310 A (JSR CORP) 19 June 1998 (1998-06-19) claims, paragraphs [0068]-[0076]	1-3
A	JP 2012-163769 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 30 August 2012 (2012-08-30) paragraph [0051]	1-3
A	JP 2009-069814 A (FUJIFILM CORP) 02 April 2009 (2009-04-02) entire text	1-3
A	JP 2018-022153 A (FUJIFILM CORP) 08 February 2018 (2018-02-08) entire text	1-3
A	WO 2017/145771 A1 (DIC CORPORATION) 31 August 2017 (2017-08-31) entire text	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011547

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	10-161310	A	19 June 1998	(Family: none)	
JP	2012-163769	A	30 August 2012	(Family: none)	
JP	2009-069814	A	02 April 2009	KR 10-2009-0019731 entire text	A
JP	2018-022153	A	08 February 2018	(Family: none)	
WO	2017/145771	A1	31 August 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/033; C08F220/04; C08F290/06; G03F7/027 502; G03F7/20 501; C08F220/28		
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）） C08F290/06; C08F220/04; C08F220/28; G03F7/027; G03F7/033; G03F7/20 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-161310 A（ジェイエスアール株式会社）19.06.1998（1998-06-19） 特許請求の範囲、[0068] - [0076]	1-3
A	JP 2012-163769 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）30.08.2012（2012-08-30） [0051]	1-3
A	JP 2009-069814 A（富士フイルム株式会社）02.04.2009（2009-04-02） 全文	1-3
A	JP 2018-022153 A（富士フイルム株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 全文	1-3
A	WO 2017/145771 A1（DIC株式会社）31.08.2017（2017-08-31） 全文	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 13.05.2022		国際調査報告の発送日 24.05.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 倉本 勝利 2C 4463 電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011547

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-161310	A	19.06.1998	(ファミリーなし)	
JP	2012-163769	A	30.08.2012	(ファミリーなし)	
JP	2009-069814	A	02.04.2009	KR 10-2009-0019731 全文	A
JP	2018-022153	A	08.02.2018	(ファミリーなし)	
WO	2017/145771	A1	31.08.2017	(ファミリーなし)	