

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6513208号
(P6513208)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日 (2019.4.19)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 6 O 1
C08F 232/04 (2006.01)	C08F 232/04
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 3 B
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 1
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 2
請求項の数 7 (全 64 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-542905 (P2017-542905)	(73) 特許権者	303043461
(86) (22) 出願日	平成28年2月12日 (2016.2.12)		プロメラス, エルエルシー
(65) 公表番号	特表2018-508824 (P2018-508824A)		アメリカ合衆国 オハイオ 44141,
(43) 公表日	平成30年3月29日 (2018.3.29)		ブレックスビル, ブレックスビル ロー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/017656		ード 9921
(87) 国際公開番号	W02016/133795	(74) 代理人	100117606
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016.8.25)		弁理士 安部 誠
審査請求日	平成30年7月5日 (2018.7.5)	(74) 代理人	100136423
(31) 優先権主張番号	62/117,774		弁理士 大井 道子
(32) 優先日	平成27年2月18日 (2015.2.18)	(74) 代理人	100121186
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山根 広昭
早期審査対象出願		(72) 発明者	カンダナラチ, プラモド
			アメリカ合衆国 オハイオ州 44141
			, ブレックスビル, ブレックスビル
			ロード 9921
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光塩基発生剤を含有する光イメージ化可能なポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

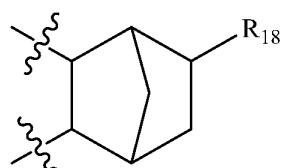
a) 化学式 (V I I I) のモノマー由来の化学式 (V I I I A) の1つ以上の繰り返し単位からなるポリマー、

b) 化学式 (I V) の化合物、化学式 (V) の化合物、化学式 (V I) の化合物、化学式 (V I I A) の化合物、化学式 (V I I B) の化合物、及び化学式 (V I I C) の化合物、からなる群より選択された光塩基発生剤、及び

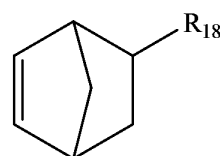
c) 担体溶媒

を含む、光イメージ化可能な組成物。

【化6】



(V I I I A)



(V I I I)

〔式中、

【化 7】

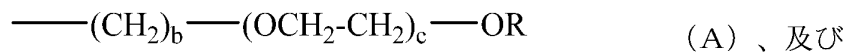


は、他の繰り返し単位との結合が起こる位置を示し、

R_{1-8} は、 $(C_6 - C_{18})$ アルキル、パーフルオロ $(C_1 - C_{18})$ アルキル、 $(C_6 - C_{10})$ アリール $(C_1 - C_6)$ アルキル、 $-(CH_2)_a - C(CF_3)_2OR$ 、 $-(CH_2)_a - CO_2R_2$ 、

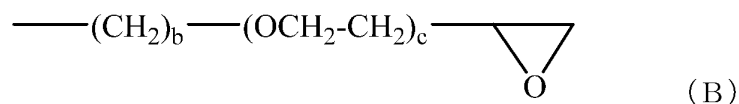
【化 8】

化学式 (A) の基



10

化学式 (B) の基



(式中、

a は 0 ～ 4 の整数であり、

b は 0 ～ 10 の整数であり、

c は 0、1、2、3 又は 4 の整数であり、

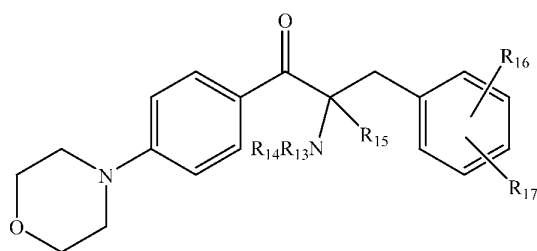
R は、水素、直鎖もしくは分岐鎖 $(C_1 - C_6)$ アルキル、 $(C_5 - C_8)$ シクロアルキル、 $(C_6 - C_{10})$ アリール、及び $(C_7 - C_{12})$ アラルキルからなる群から選択され、かつ

R_2 は、水素及び $(C_1 - C_4)$ アルキルからなる群から選択される。) からなる群から選択される。]

20

【化 9】

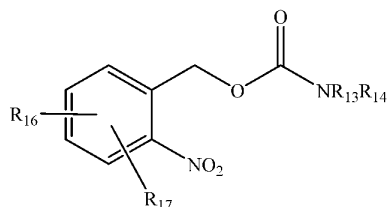
化学式 (I V) の化合物



(I V)

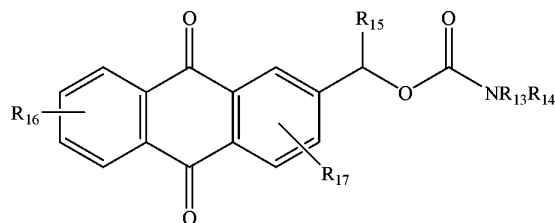
10

化学式 (V) の化合物



(V)

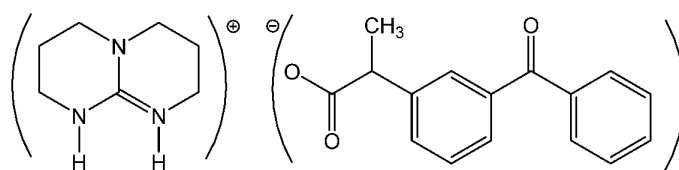
化学式 (V I) の化合物



(V I)

20

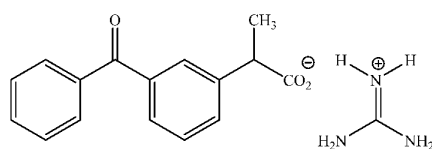
化学式 (V I I A) の化合物



(V I I A)

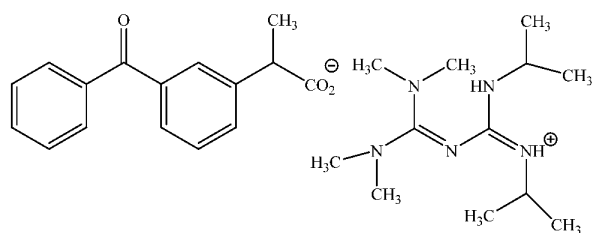
30

化学式 (V I I B) の化合物



(V I I B)

化学式 (V I I C) の化合物



(V I I C)

40

〔式中、

R₁₃ 及び R₁₄ は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₈) アル

50

キル、及び ($C_6 - C_{10}$) アリールからなる群から選択されるか、又は、 R_{13} と R_{14} はそれらが結合する窒素原子と共に 5～7 員モノサイクリック環又は 6～12 員バイサイクリック環を形成し、前記環は O 及び N から選択された 1 つ以上のヘテロ原子を含んでもよく、前記環は直鎖もしくは分岐鎖 ($C_1 - C_8$) アルキル、($C_6 - C_{10}$) アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖 ($C_1 - C_8$) アルコキシ及び ($C_6 - C_{10}$) アリールオキシからなる群から選択される基で置換されていてもよく、

R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ($C_1 - C_{16}$) アルキル、($C_6 - C_{10}$) アリール、($C_6 - C_{10}$) アリール ($C_1 - C_3$) アルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシ及び ($C_6 - C_{10}$) アリールオキシからなる群から選択される。

10

【請求項 2】

前記ポリマーは、

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール、

トリオキサノナンノルボルネン、

テトラオキサドデカンノルボルネン、

5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン、

5-(3-メトキシプロパンオキシ)メチル-2-ノルボルネン、

エチル 3-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-2-イル)プロパノエート、

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸、及び

ノルボルネニルプロパン酸

20

からなる群より選択される前記化学式 (VII) の相応するモノマー由来の 1 つ以上の繰り返し単位からなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーは、

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール、及び

ノルボルネニルプロパン酸

からなる群より選択された相応するモノマー由来の 1 つ以上の繰り返し単位からなる、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 4】

前記光塩基発生剤は、

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-ニトロベンジル 4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、

4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 2, 6-ジメチルピペリジン-1-カルボキシレート、

40

1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチルシクロヘキシルカルバメート、

1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチル 1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、

ジアミノメタンイミニウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート、及び

(Z)-N-((ビス(ジメチルアミノ)メチレン)アミノ)(イソプロピルアミノ)メチレン)プロパン-2-アミニウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエートからなる群より選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

架橋剤、

50

酸化防止剤、及び
接着促進剤

からなる群より選択された1つ以上の添加剤をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

前記添加剤として少なくとも前記架橋剤を含み、
前記架橋剤は、

2, 2' - (((2 - エチル - 2 - ((オキシラン - 2 - イルメトキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (オキシ)) - ビス (メチレン)) ビス (オキシラン) 、 及び

グリセロールのポリ (オキシプロピレン) エポキシドエーテルのトリグリシジルエーテル

から選択される、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

再分配層 (RDL) 構造、チップスタッキング構造、及びCMOSイメージセンサダム構造のうちの1つ以上を含むマイクロ電子デバイス又は光電子デバイスであって、前記構造は、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物の硬化物を含む、電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年2月18日に出願された米国仮出願62/117, 774に基づく優先権を主張し、この出願の全文は参照により本願に組み込まれる。

【0002】

本発明による実施形態は、概して、特定の光塩基発生剤 (PBG) を含有するマイクロ電子デバイス及び／又は光電子デバイス及びその組立体形成用の光イメージ化可能な組成物に関し、より詳しくは、安価でありながらも低いウエハストレス及びより良好な熱機械的特性をはじめとする向上した特性を示すオレフィンモノマー、例えばノルボルネン (NB) 、及び／又はスチレン、及び無水マレイン酸由来のポリマーを含む組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

有機ポリマー物質は、マイクロ電子工学産業や光電子工学産業において様々な用途にますます広く用いられている。これらの有機ポリマー物質の用途の例には、各種マイクロ電子デバイスや光電子デバイスの作製において、特に、層間誘電体、再分配層 (RDL) 、ストレス緩和層、チップスタッキング及び／又はボンディング、レベリング層又は平坦化層、アルファ粒子バリア、パッシベーション層が含まれる。これらの有機ポリマー物質が感光性であり、したがって自己イメージ化が可能な場合、そのことによって、該物質から作製された層や構造の使用において求められる加工ステップの数を減らすという、さらなる利点が提供される。さらに、これらの有機ポリマー物質は、デバイス及びデバイス部品を直接接着により結合して様々な構造を形成することを可能にする。そのようなデバイスには、マイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) 、マイクロオプトエレクトロメカニカルシステム (MOEMS) 、相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) のイメージセンサダム構造を包含する半導体デバイス、などが含まれる。

【0004】

現在利用可能な有機感光性組成物のあるものは前述の用途の一部に用いられているが、特にRDL、チップスタッキング／ボンディング及びCMOSのような用途で水性ネガティブトーン現像又は水性ポジティブトーン現像が可能な有機感光性組成物が依然として必要であるところ、このような用途での需要の増加はより多くの溶剤の浪費をもたらすため、溶剤使用の回避に対する関心が高まっている。同時に、任意の新規な水性現像性組成物は、依然として、現在用いられる溶媒現像性組成物と同一であるかそれよりも良好な特性を示すべきである。特に、現在の組成物のいくつかは、ポリイミド、ベンゾシクロブテン

10

20

30

40

50

(BCB)、及びシリコンのようなポリマーを用いており、これらは高価であり、その一部は現像のために溶媒を用いている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、例えば、i) パターン完全性を依然として維持するより低温での硬化、ii) 向上した熱機械的特性、iii) 向上した破断伸び率(ETB)、及びiv) より低いウエハストレスのようなより良好な特性を特徴とする、より安価な水性一現像性ネガティブトーン又はポジティブトーン組成物に対する必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

10

【0006】

1つ以上の光塩基発生剤(TBG)を採用することで、これまで達成できなかった特性、すなわち向上した熱機械的特性、向上した破断伸び率、及びより低いウエハストレスを特徴としながら、例えばCMOSイメージセンサ(CIS)への適用又は再分配層(RDL)への適用などのような通常の適用に容易に組み込むことができる半導体デバイスを作製可能であることが、本発明によってはじめて明らかになった。

【0007】

したがって、

a) 化学式(IA)で表される1つ以上の第1タイプの繰り返し単位及び／又は化学式(IIA)で表される第2タイプの繰り返し単位、及び化学式(IIIA)、又は(IIIB)で表される第3タイプの繰り返し単位を有するポリマー、

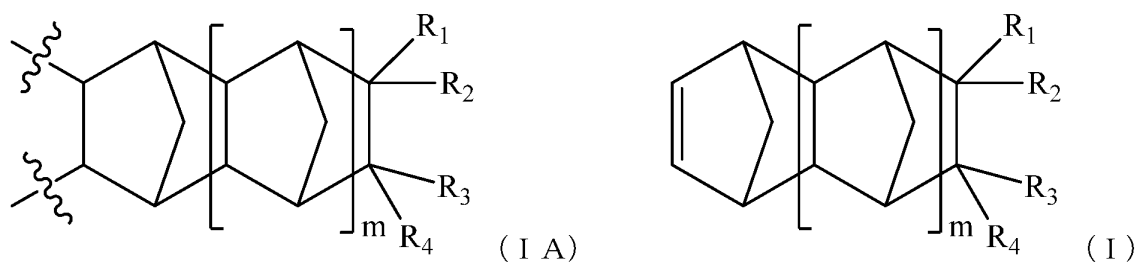
20

b) 光塩基発生剤、及び

d) 担体溶媒

を含み、前記第1タイプの繰り返し単位は化学式(I)のモノマー由来であり、前記第2タイプの繰り返し単位は化学式(II)のモノマー由来であり、前記第3タイプの繰り返し単位は化学式(III)のモノマー由来である、光イメージ化可能な組成物が提供される。

【化1】



30

【0008】

[式中、

mは0、1又は2の整数であり、

40

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖(C_1-C_{12})アルキル、ヒドロキシ(C_1-C_{12})アルキル、パーフルオロ(C_1-C_{12})アルキル、(C_3-C_{12})シクロアルキル、(C_6-C_{12})ビシクロアルキル、(C_7-C_{14})トリシクロアルキル、(C_6-C_{10})アリール、(C_6-C_{10})アリール(C_1-C_6)アルキル、パーフルオロ(C_6-C_{10})アリール、パーフルオロ(C_6-C_{10})アリール(C_1-C_3)アルキル、(C_5-C_{10})ヘテロアリール、(C_5-C_{10})ヘテロアリール(C_1-C_3)アルキル、ヒドロキシ、(C_1-C_{12})アルコキシ、(C_3-C_{12})シクロアルコキシ、(C_6-C_{12})ビシクロアルコキシ、(C_7-C_{14})トリシクロアルコキシ、(C_6-C_{10})アリールオキシ(C_1-C_3)アルキル、(C_5-C_{10})ヘテロアリールオ

50

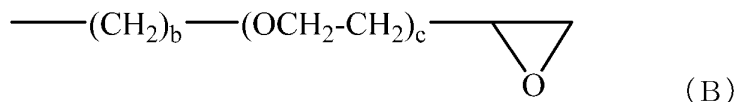
キシ (C₁ - C₃) アルキル、(C₆ - C₁₀) アリールオキシ、(C₅ - C₁₀) ヘテロアリールオキシ、(C₁ - C₆) アシルオキシ、 $-(CH_2)_a-C(CF_3)_2OR$ 、 $-(CH_2)_a-CO_2R$ 、

【化 2】

化学式 (A) の基



化学式 (B) の基



(式中、

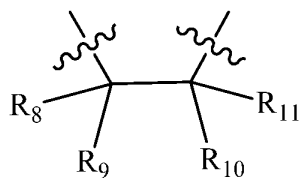
a は 0 ~ 4 の整数であり、

b は 0 ~ 10 の整数であり、

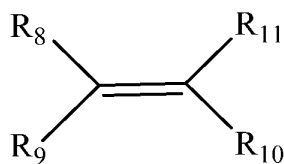
c は 0、1、2、3 又は 4 の整数であり、かつ

R は、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₆) アルキル、(C₅ - C₈) シクロアルキル、(C₆ - C₁₀) アリール、又は (C₇ - C₁₂) アラルキルである) から選択されたヒドロカルビル又はハロヒドロカルビル基を示し、

【化 3】



(I I A)

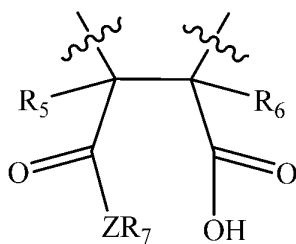


(I I)

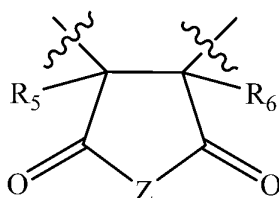
式中、

R₈、R₉、R₁₀ 及び R₁₁ は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₆) アルキル、(C₅ - C₈) シクロアルキル、(C₆ - C₁₀) アリール、及び (C₇ - C₁₂) アラルキルから選択され、

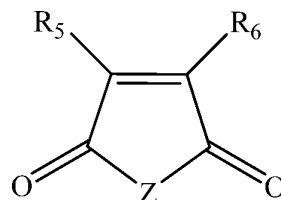
【化 4】



(I I I A)



(I I I B)



(I I I)

式中、Z は、O 又は N-R₁₂ (ここで、R₁₂ は、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₉) アルキル、(C₃ - C₇) シクロアルキル、及び (C₆ - C₁₂) アリールである) であり、

R₅、R₆ 及び R₇ は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₉) アルキル、フッ素化又は過フッ素化 (C₁ - C₉) アルキル、(C₆ - C₁₂) アリール、

10

20

30

40

50

及び (C₆ - C₁₂) アリール (C₁ - C₁₂) アルキルから選択され、

前述の基のそれぞれは、原子価により許容される場合、直鎖もしくは分岐鎖 (C₁ - C₆) アルキル、(C₃ - C₇) シクロアルキル、(C₁ - C₆) パーフフルオロアルキル、(C₁ - C₆) アルコキシ、(C₃ - C₇) シクロアルコキシ、(C₁ - C₆) パーフフルオロアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖ヒドロキシ (C₁ - C₆) アルキル、アセトキシ、フェニル、ヒドロキシフェニル及びアセトキシフェニルから選択された1つ以上の基で置換されていてもよい。]

【図面の簡単な説明】

【0009】

本発明による実施形態を、下記の添付図面及び／又はイメージを参照して以下に説明する。図面が提供される場合、それは本発明の様々な実施形態を単純化した部分であり、単に例示を目的として提供される図面である。

10

【0010】

【図1】図1は、本発明の組成物の実施形態から形成されたネガティブトーンのフォトリソグラフィの走査型電子顕微鏡写真 (SEM) を示す。

【0011】

【図2】図2は、本発明の組成物の実施形態から形成されたポジティブトーンのフォトリソグラフィの他の SEM を示す。

【0012】

【図3】図3A～3Cは、本発明の組成物の実施形態から得た75 μmのビアの断面の SEM を示す。

20

【0013】

【図4】図4A～4Cは、本発明の他の組成物の実施形態から得た75 μmのビアの断面の SEM を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

この明細書において用いられる用語は下記の意味を有する。

【0015】

この明細書において、冠詞「a」、「an」、及び「the」は、別途に明示的かつ明確に1個の指示対象に限定しない限り、指示対象が複数である場合を含む。

30

【0016】

この明細書及びここに添付の特許請求の範囲で用いられる成分、反応条件などの数量を言及するすべての数、値及び／又は表現は、それらの値を得るときに生じる計測の様々な不確実性の影響を受けるため、特記しない限り、すべての場合において用語「約」によって修飾されていると理解されるべきである。

【0017】

この明細書において数値範囲が開示される場合、それらの範囲は、該範囲の最小値と最大値、及び上記最小値と上記最大値との間のすべての値を含み、連続的である。さらに、範囲が整数を言及する場合、かかる範囲の最小値と最大値との間のすべての整数が含まれる。また、複数の範囲を提供して特徴又は特性を記述する場合、それらの範囲は組み合わせることができる。すなわち、特記しない限り、本明細書に開示されたすべての範囲は、そのなかに包含される任意の、及びすべての下位の範囲が含まれるものであると理解されるべきである。例えば、「1～10」という範囲の記載には、最小値1と最大値10との間の任意の、及びすべての下位の範囲が含まれるものであると考えられるべきである。1～10という範囲の下位の範囲の例示には、1～6、1、3、5～7、8、及び5、5～10などが含まれるが、それらに限定されない。

40

【0018】

この明細書において、記号

【化5】

~~~~~

50

は、示されている基の構造と、他の繰り返し単位、もしくは他の原子、分子、基又は部分とが適切に結合する位置を示す。

#### 【0019】

この明細書において、「ヒドロカルビル」とは、炭素原子及び水素原子が含まれる基を言及し、非限定的な例として、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、及びアルケニルが挙げられる。「ハロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1つの水素がハロゲンで置換されているヒドロカルビル基を言及する。パーハロカルビルという用語は、すべての水素がハロゲンで置換されているヒドロカルビル基を言及する。

#### 【0020】

この明細書において、用語「 $(C_1-C_6)$  アルキル」には、メチル及びエチル基、直鎖もしくは分岐鎖のプロピル、ブチル、ペンチル及びヘキシル基が含まれる。特定のアルキル基は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル及びtert-ブチルである。派生用語、例えば、「 $(C_1-C_4)$  アルコキシ」、「 $(C_1-C_4)$  チオアルキル」、「 $(C_1-C_4)$  アルコキシ $(C_1-C_4)$  アルキル」、「ヒドロキシ $(C_1-C_4)$  アルキル」、「 $(C_1-C_4)$  アルキルカルボニル」、「 $(C_1-C_4)$  アルコキシカルボニル $(C_1-C_4)$  アルキル」、「 $(C_1-C_4)$  アルコキシカルボニル」、「アミノ $(C_1-C_4)$  アルキル」、「 $(C_1-C_4)$  アルキルアミノ」、「 $(C_1-C_4)$  アルキルカルバモイル $(C_1-C_4)$  アルキル」、「 $(C_1-C_4)$  ジアルキルカルバモイル $(C_1-C_4)$  アルキル」、「モノー又はジ- $(C_1-C_4)$  アルキルアミノ $(C_1-C_4)$  アルキル」、「アミノ $(C_1-C_4)$  アルキルカルボニル」、「ジフェニル $(C_1-C_4)$  アルキル」、「フェニル $(C_1-C_4)$  アルキル」、「フェニルカルボニル $(C_1-C_4)$  アルキル」及び「フェノキシ $(C_1-C_4)$  アルキル」も、同様に解釈されるべきである。

#### 【0021】

この明細書において、用語「シクロアルキル」には、公知のサイクリック基のすべてが含まれる。「シクロアルキル」の代表例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどが含まれるが、これらに限定されない。派生用語、例えば、「シクロアルコキシ」、「シクロアルキルアルキル」、「シクロアルキルアリール」、「シクロアルキルカルボニル」も、同様に解釈されるべきである。

#### 【0022】

この明細書において、用語「 $(C_2-C_6)$  アルケニル」には、エテニル、ならびに、直鎖もしくは分岐鎖のプロペニル、ブテニル、ペンテニル及びヘキセニル基が含まれる。同様に、用語「 $(C_2-C_6)$  アルキニル」にはエチニル及びプロピニル、及び直鎖もしくは分岐鎖のブチニル、ペンチニル及びヘキシニル基が含まれる。

#### 【0023】

この明細書において、用語「 $(C_1-C_4)$  アシル」は、「 $(C_1-C_4)$  アルカノイル」と同じ意味を有し、また構造的には「 $R-CO-$ 」と表すことができ、ここで式中のRは本明細書において定義したような $(C_1-C_3)$  アルキルである。さらに、「 $(C_1-C_3)$  アルキルカルボニル」は、 $(C_1-C_4)$  アシルと同じ意味である。具体的には、「 $(C_1-C_4)$  アシル」は、ホルミル、アセチル又はエタノイル、プロパノイル、 $n$ -ブタノイルなどを意味する。派生用語、例えば、「 $(C_1-C_4)$  アシルオキシ」や「 $(C_1-C_4)$  アシルオキシアルキル」も、同様に解釈されるべきである。

#### 【0024】

この明細書において、用語「 $(C_1-C_6)$  パーフルオロアルキル」は、前記アルキル基中のすべての水素原子がフッ素原子で置換されていることを意味する。例示としては、トリフルオロメチル及びペンタフルオロエチル、ならびに、直鎖もしくは分岐鎖のヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、ウンデカフルオロペンチル及びトリデカフルオロヘキシル基が含まれる。派生用語「 $(C_1-C_6)$  パーフルオロアルコキシ」も、同様

に解釈されるべきである。本明細書に記載されているアルキル基のいくつか、例えば「( $C_1-C_6$ ) アルキル」は、部分的にフッ素化、すなわち前記アルキル基中の水素原子の一部だけがフッ素原子で置換されていてもよく、状況に応じて適切に解釈されるべきである点に留意されたい。

#### 【0025】

この明細書において、用語「( $C_6-C_{10}$ ) アリール」とは、置換又は非置換の、フェニル又はナフチルを意味する。置換フェニル又はナフチルの具体例には、*o*-、*p*-、*m*-トリル、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-キシリル、1-メチルナフチル、2-メチルナフチルなどが含まれる。また、「置換フェニル」又は「置換ナフチル」には、本明細書においてさらに定義されるか、又は当該技術分野において公知の、可能な置換基のいずれ

10

#### 【0026】

この明細書において、用語「( $C_6-C_{10}$ ) アリール ( $C_1-C_4$ ) アルキル」とは、本明細書において定義したような( $C_6-C_{10}$ ) アリールが、さらに本明細書において定義したような( $C_1-C_4$ ) アルキルに結合していることを意味する。代表例には、ベンジル、フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチルなどが含まれる。

#### 【0027】

この明細書において、用語「ヘテロアリール」には、公知のヘテロ原子含有芳香族ラジカル

20

#### 【0028】

この明細書において、用語「ヘテロサイクル」には、公知の還元ヘテロ原子含有サイクリックラジカル

30

#### 【0029】

「ハロゲン」又は「ハロ」とは、クロロ、フルオロ、ブロモ及びヨードを意味する。

#### 【0030】

広義には、用語「置換」は、有機化合物のすべての許容可能な置換基を含むことが意図される。本明細書に開示されるような具体的な実施形態のいくつかにおいて、用語「置換」は、 $C_1-C_6$  アルキル、 $C_2-C_6$  アルケニル、 $C_1-C_6$  パーフルオロアルキル、フェニル、ヒドロキシ、 $-CO_2H$ 、エステル、アミド、 $C_1-C_6$  アルコキシ、 $C_1-C_6$  チオアルキル、 $C_1-C_6$  パーフルオロアルコキシ、 $-NH_2$ 、Cl、Br、I、F、 $-NH$ -低級アルキル、及び $-N$  (低級アルキル)<sub>2</sub> からなる群より独立に選択された1つ以上の置換基での置換を意味する。とはいえ、当業者に知られている他の好適な置換基のいずれをも、このような実施形態において用いることができる。

40

#### 【0031】

本明細書中のテキスト、スキーム、実施例及び表において、原子価が満たされていない

50

任意の原子は、それらの原子価を満たすために適切な数の水素原子を有すると想定されるべきことに留意されたい。

#### 【0032】

この明細書において、用語「マイクロ電子デバイス」は、「マイクロ光電子デバイス」及び「光電子デバイス」を含むと理解されるべきである。よって、マイクロ電子デバイス又はマイクロ電子デバイス組立体を言及することは、光電子デバイス及びマイクロ光電子デバイスだけでなく、それらの組立体も含む。同様に、マイクロエレクトロメカニカルシステム(MEMS)は、マイクロオプトエレクトロメカニカルシステム(MOEMS)を含む。

#### 【0033】

用語「再分配層(RDL)」は、好ましくかつ信頼性がある特性を特徴とする電気信号ルーティング絶縁物質を言及すると理解されるべきである。用語「RDL」は、例えば、ソルダボールと脆弱な低-K(Low-K)構造との間のストレス緩和層又は緩衝層のような緩衝コーティング層を記述するために、互換的に用いることができる。

#### 【0034】

この明細書において、用語「ポリマー組成物」、「コポリマー組成物」、「ターポリマー組成物」又は「テトラポリマー組成物」は、互換的に用いられ、少なくとも1つの合成されたポリマー、コポリマー、ターポリマー又はテトラポリマー、及びそれらのポリマーの合成に伴う開始剤、溶媒又は他の要素からの残渣を含むことを意味し、ここでそのような残渣は必ずしもそれに共有結合的に組み込まれているとは限らないものとして理解される。とはいえ、いくつかの触媒又は開始剤は、ポリマー鎖の開始端及び／又は末端のいずれかでポリマー鎖の一部に共有結合されていてよい。「ポリマー」又は「ポリマー組成物」の一部とみなされるそれらの残渣及び他の要素は、典型的にはポリマーと混合又は混在しており、容器間、溶媒間又は分散媒間での移動に際しても上記ポリマーと共に残る傾向がある。ポリマー組成物はまた、かかる組成物の特定の性質を提供又は改変するために、ポリマーの合成後に添加される物質を含むことができる。そのような物質の例には、以下でより詳しく述べるように、溶媒、酸化防止剤、光開始剤、光増感剤及び他の物質が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0035】

この明細書において、用語「モジュラス」とは、応力とひずみとの比を意味すると理解され、他に明示されない限り、応力-ひずみ曲線の線形弾性領域で測定したヤング率又は引張弾性率をいう。モジュラスの値は、一般的にASTM法D1708-95に準じて測定される。低モジュラスの膜は、内部応力も低いものと理解される。

#### 【0036】

用語「フォトディファイナブル」とは、本発明の実施形態に係るポリマー又はポリマー組成物のように、その内部又はそれ自体によりパターン化された層又は構造として形成される、物質又は物質の組成物の特徴を言及する。代替用語として、「フォトディファイナブル層」は、前述のパターン化された層又は構造を形成するために、その上にさらに形成された別の層、例えばフォトレジスト層の使用を必要としない。また、これらの特性を有するポリマー組成物は、パターン化された膜／層又は構造を形成するためのパターン形成方式において一般的に採用されるものと理解されるべきである。これらの方式は、フォトディファイナブル物質又はそれから形成された層の「イメージ状露光(imagewise exposure)」を含むことがわかる。かかるイメージ状露光は、層の選択部分の化学線への露光を意味するものと解釈され、ここで、非選択部分はそのような化学線への露光から保護される。

#### 【0037】

この明細書において、用語「自己イメージ化可能な組成物」はフォトディファイナブルであり、そのことによって、該組成物から形成された膜を直接イメージ状露光した後、次いでその膜内のイメージを適切な現像液で現像することにより、パターン化された層及び／又は構造を提供できる物質を意味すると理解されるべきである。

10

20

30

40

50

## 【0038】

用語「誘電性」及び「絶縁性」は、本明細書において互換的に用いられると理解されるべきである。よって、絶縁性物質又は層に対する言及は、誘電性物質又は層を含み、逆も同様である。また、この明細書において、用語「有機エレクトロニックデバイス」は、用語「有機半導体デバイス」及びかかるデバイスのいくつかの特定の具体例、例えば有機電界効果トランジスタ（O F E T）などを含むと理解されるべきである。

## 【0039】

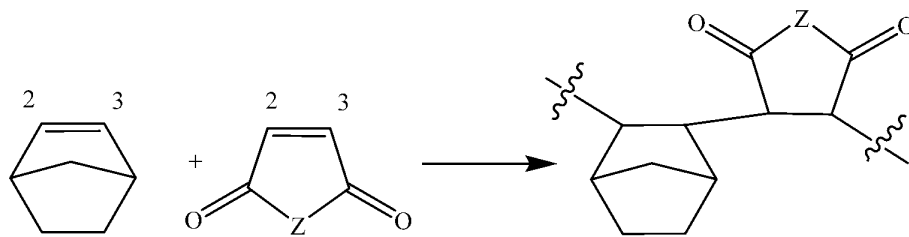
この明細書において、用語「光塩基発生剤」（P B G）及び類似の用語、例えば「光活性化された塩基発生剤」及び「光開始剤」は、適切な放射線に曝されることで1つ以上の塩基を生成する任意の物質を意味する。

10

## 【0040】

用語「由来」は、ポリマーの繰り返し単位が、例えば、化学式（I）によるポリサイクリックノルボルネン型モノマー（又は化学式（I I）のオレフィンモノマー）、又は化学式（I I I）の無水マレイン酸型のモノマーから重合（形成）されることを意味し、この場合、結果として生じるポリマーは、以下に示すような交互様式でのノルボルネン型モノマーと無水マレイン酸型モノマーとの2，3－鎖結合によって形成される。

## 【化6】



20

## 【0041】

与えられたポリマー中のモノマーの組成に応じて、繰り返し単位は常に交互的ではないと理解すべきである。すなわち、例えば、ノルボルネン型モノマーと無水マレイン酸モノマーとのモル比が50：50以外であるコポリマーでは、繰り返し単位は常に交互的なものではなく、モノマーのランダムブロックがより高いモル含量で存在する。

30

## 【0042】

したがって、本発明の実施によると、

a) 化学式（I A）で表される1つ以上の第1タイプの繰り返し単位及び／又は化学式（I I A）で表される第2タイプの繰り返し単位、及び化学式（I I I A）、又は（I I I B）で表される第3タイプの繰り返し単位を有するポリマー、

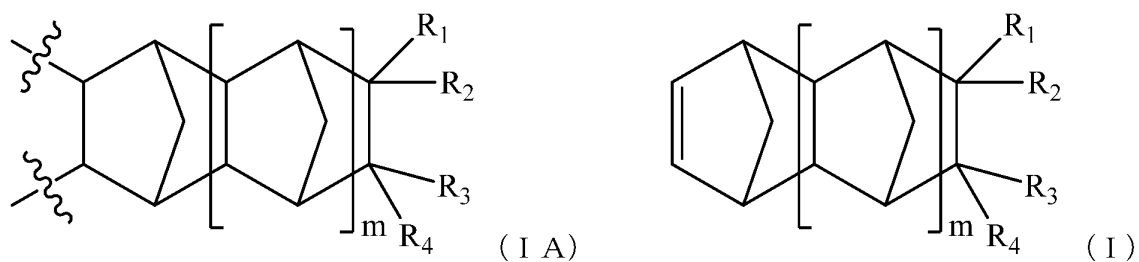
b) 光塩基発生剤、及び

d) 担体溶媒

を含み、前記第1タイプの繰り返し単位は化学式（I）のモノマー由来であり、前記第2タイプの繰り返し単位は化学式（I I）のモノマー由来であり、前記第2タイプの繰り返し単位は化学式（I I I）のモノマー由来である、光イメージ化可能な組成物が提供される。

40

## 【化 7】



10

## 【 0 0 4 3 】

[式中、

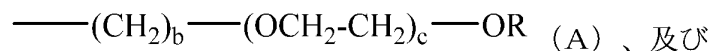
mは0、1又は2の整数であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキル、ヒドロキシ ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキル、パーフルオロ ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキル、( $C_3 - C_{12}$ ) シクロアルキル、( $C_6 - C_{12}$ ) ビシクロアルキル、( $C_7 - C_{14}$ ) トリシクロアルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、パーフルオロ ( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、パーフルオロ ( $C_6 - C_{10}$ ) アリール ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、( $C_5 - C_{10}$ ) ヘテロアリール、( $C_5 - C_{10}$ ) ヘテロアリール ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、ヒドロキシ、( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ、( $C_3 - C_{12}$ ) シクロアルコキシ、( $C_6 - C_{12}$ ) ビシクロアルコキシ、( $C_7 - C_{14}$ ) トリシクロアルコキシ、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシ ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、( $C_5 - C_{10}$ ) ヘテロアリールオキシ ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシ、( $C_5 - C_{10}$ ) ヘテロアリールオキシ、( $C_1 - C_6$ ) アシルオキシ、 $-(CH_2)_a - C(CF_3)_2 OR$ 、 $-(CH_2)_a - CO_2 R$ 、

20

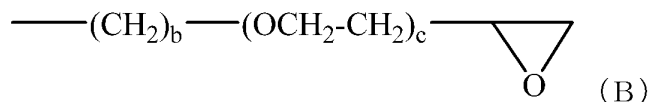
## 【化 8】

化学式 (A) の基



30

化学式 (B) の基



(式中、

aは0～4の整数であり、

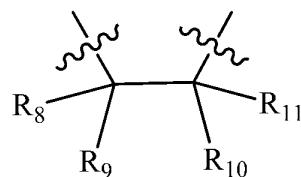
bは0～10の整数であり、

cは0、1、2、3又は4の整数であり、かつ

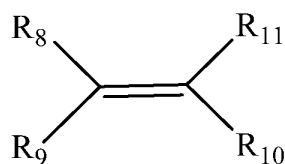
Rは、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_5 - C_8$ ) シクロアルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、又は ( $C_7 - C_{12}$ ) アラルキルである) から選択されたヒドロカルビル又はハロヒドロカルビル基を示し、

40

## 【化 9】



(I I A)

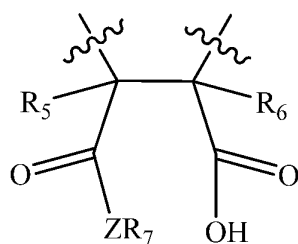


(I I)

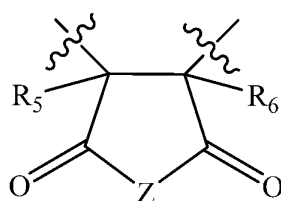
式中、

$R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_5 - C_8$ ) シクロアルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、及び ( $C_7 - C_{12}$ ) アラルキルから選択され、

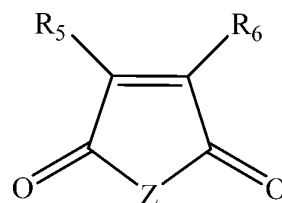
## 【化 10】



(I I I A)



(I I I B)



(I I I)

式中、Z は、O 又は  $N - R_{12}$  (ここで、 $R_{12}$  は、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルキル、及び ( $C_6 - C_{12}$ ) アリールである) であり、

$R_5$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、フッ素化又は過フッ素化 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、( $C_6 - C_{12}$ ) アリール、及び ( $C_6 - C_{12}$ ) アリール ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキルから選択され、

前述の基のそれぞれは、原子価が許容する場合、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルキル、( $C_1 - C_6$ ) パーフルオロアルキル、( $C_1 - C_6$ ) アルコキシ、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルコキシ、( $C_1 - C_6$ ) パーフルオロアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖ヒドロキシ ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、アセトキシ、フェニル、ヒドロキシフェニル及びアセトキシフェニルから選択された 1 つ以上の基で置換されていてもよい。]

## 【0044】

本発明の光イメージ化可能な組成物に用いられるポリマーは、当業者に公知の任意の手法により合成できる。そのようなポリマーは、一般的に、フリーラジカル重合によって製造される。例えば、本明細書に記載したような様々なノルボルネンモノマーと共重合される、アルコールで開環された無水マレイン酸ポリマー (ROMA) を開示する米国特許第 8, 715, 900 号を参照されたい。この特許の関連部分は参照により本願に組み込まれる。また、本明細書に記載したような様々なノルボルネンモノマーと共重合される、アミンで開環された無水マレイン酸ポリマー (ROMI) をさらに開示する、2014 年 9 月 5 日出願された同時係留中の米国特許出願第 14/477, 928 号を参照されたい。この特許出願の関連部分は、参照により本願に組み込まれる。本願において用いられるようなノルボルネン繰り返し単位を含有する様々な他のタイプのポリマーはまた、例えばニッケル又はパラジウムのような遷移金属触媒を用いて、ビニル付加重合によって製造できる。例えば、関連部分が参照により本願に組み込まれる米国特許第 5, 929, 181 号; 第 6, 455, 650 号; 第 6, 825, 307 号、及び第 7, 101, 654 号が参照される。

10

20

30

40

50

## 【0045】

一般的に、本発明に係るポリマーの実施形態は、前述した第1の個別タイプの化学式（I A）の繰り返し単位の1つ以上を化学式（I I I A）、又は（I I I B）の繰り返し単位と組み合わせて含み、以下でわかるように、このようなポリマーの実施形態に含まれる様々な繰り返し単位は、このような実施形態が指向する用途に適合し、このようなポリマーの実施形態に好ましい特性を提供するように選択され、したがって、このようなポリマーの実施形態は、様々な特定の応用に合わせることができる。

## 【0046】

例えば、ポリマーの実施形態は、一般的に、イメージ化性能の提供に関する少なくとも1つの繰り返し単位を必要とする。よって、構造式（I A）で表される個別タイプの繰り返し単位は、例えばR<sub>1</sub>がフェネチル基であるなど、上記で定義したように用いることができる。とはいえ、類似の結果をもたらす任意の他の官能基、例えばフェニル、ベンジル又は置換フェニルなども、代わりに用いることができる。また、カルボン酸ペンダント基を含有する化学式（I I I A）の繰り返し単位は、一般的に、適切に選択された添加剤、又は適切な放射線に露出される間、ネガティブトーンイメージの固定をもたらす得る他の繰り返し単位との反応に参加し、以下でより詳しく説明するような露光後のベーク条件によってさらに硬化されるために有用である。有利には、同様の組成物を、以下でより詳しく説明するようなポジティブトーンイメージ露光後の熱架橋を固定することにも用いることができる。また、当業者であれば、酸性ペンダント基を含有するこのようなポリマー組成物が、適切なモノマーを用いて後重合され得ることが容易にわかることが留意される。例えば、化学式（I I I B）の繰り返し単位を含有するコポリマーがまず形成され、続いて当該技術分野の公知の手法の任意のものによってカルボン酸ペンダント基を含有するコポリマーを形成するように好適なアルコール又はアミンと反応される。よって、化学式（I I I B）の無水物モノマー繰り返し単位の特定の残留量が、ここで採用されるポリマーのなかに常に存在できる。

## 【0047】

有利には、本発明の組成物に用いられたポリマーは、化学式（I A）の繰り返し単位と共に、そして化学式（I I I A）及び（I I I B）の繰り返し単位と組み合わせて、化学式（I I A）の第2タイプの繰り返し単位を含有することがさらに明らかになった。いくつかの実施形態において、本発明のポリマーは、化学式（I I I A）及び（I I I B）の繰り返し単位と組み合わせて、化学式（I A）の繰り返し単位のみを含有する。他のいくつかの実施形態において、本発明のポリマーは、化学式（I I I A）及び（I I I B）の繰り返し単位と組み合わせて、化学式（I I A）の繰り返し単位のみを含有する。よって、このようなすべての繰り返し単位の組み合わせが本発明の範囲内に包含される。

## 【0048】

一般的に、本発明において用いられるポリマーは、化学式（I A）の繰り返し単位又は化学式（I I A）の繰り返し単位と、化学式（I I I A）及び（I I I B）の繰り返し単位の組み合わせとを、50：50のモル比で含有するコポリマーである。とはいえ、いくつかの実施形態において、本発明のポリマーは、化学式（I A）及び化学式（I I A）の繰り返し単位の組み合わせと、化学式（I I I A）及び（I I I B）の繰り返し単位の組み合わせとを、50：50のモル比で含有できる。すなわち、上記ポリマーは、一般的に、化学式（I A）又は（I I A）の繰り返し単位と、化学式（I I A）及び（I I B）を組み合わせた繰り返し単位とを、等モル数で含む。換言すれば、本発明の組成物の実施形態に用いられるポリマーを製造するために1つより多くのタイプのノルボルネンモノマーが用いられる場合、ノルボルネン由来の繰り返し単位の総モル数は、無水マレイン酸由来の繰り返し単位の総モル数（すなわち、化学式（I I I A）及び（I I I B）の合算モル数）と同じである。同様に、本発明の組成物の実施形態に用いられるポリマーを製造するために1つより多くのタイプの化学式（I I）のモノマーが用いられる場合、化学式（I I A）由来の繰り返し単位の総モル数は、無水マレイン酸由来の繰り返し単位の総モル数（すなわち、化学式（I I I A）及び（I I I B）の合算モル数）と同じである。よって

、一般的に、本発明において用いられるポリマーは、ノルボルネン（又は化学式（I I A）の他のオレフィン繰返し単位）と無水マレイン酸単位との交互繰返し単位を特徴とする。とはいえ、過剰量のノルボルネン繰返し単位が共に存在し得る特定のポリマー、例えばノルボルネンと無水マレイン酸とを60：40、70：30、又は80：20のモル比で含有するポリマーを製造するために、ノルボルネン型単位をより高いモル比で用いることも可能である。同様に、過剰量の無水マレイン酸由来の繰返し単位が存在することも可能であり、例えばノルボルネンと無水マレイン酸とが40：60、30：70、又は20：80のモル比で存在することも可能である。このようなポリマーの組み合わせのすべてが、本発明の組成物において採用され得る。

#### 【0049】

一般的に、酸性ペンダント基を有するモノマー繰返し単位（一般的に、ZがOであり、R<sub>7</sub>が水素であるか、又は、ZがN-R<sub>12</sub>であり、R<sub>7</sub>が水素である化学式（I I I A）のモノマー繰返し単位）を含有するポリマーは、有利には、本発明の感光性組成物において所定の有益な効果を提供することが明らかになった。よって、本発明のいくつかの実施形態において、本発明の感光性組成物に用いられるポリマーは、酸性ペンダント基を約10～50モル%（いくつかの他の実施形態で20～40モル%）含有するモノマー繰返し単位を有する。他のいくつかの実施形態において、ポリマー中のZがOであり、R<sub>7</sub>が水素である（完全開環して加水分解されていることを意味する）化学式（I I I A）のモノマー繰返し単位のモル%は、約10～50モル%、約20～45モル%、いくつかの他の実施形態においては約30～40モル%であってもよい。いくつかの他の実施形態において、ポリマー中の化学式（I A）のノルボルネン型のモノマー繰返し単位のモル%は、約50～60モル%であってもよい。

#### 【0050】

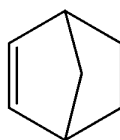
したがって、本発明のこの側面において、化学式（I）の公知のモノマーのうちの任意のものを用いることができる。化学式（I）のモノマーの代表例には、以下のものが含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0051】

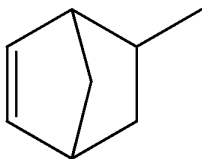
10

20

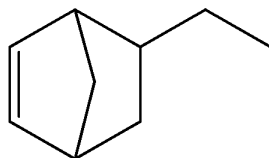
【化 1 1 - 1】



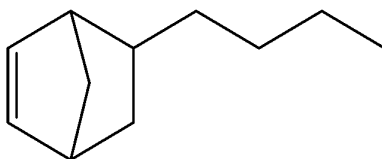
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(NB)、



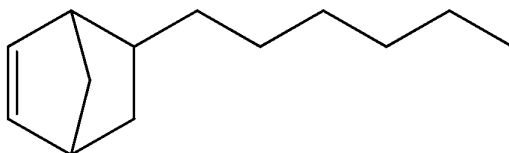
5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(MeNB)、



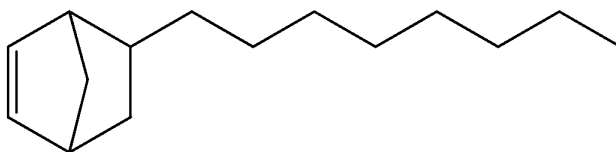
5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(EtNB)、



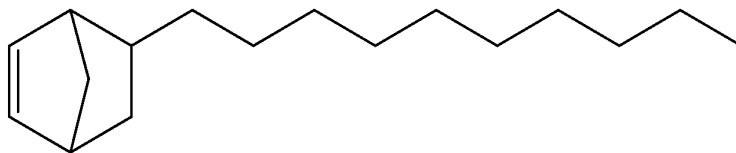
5-n-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(BuNB)、



5-ヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(HexNB)、



5-オクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(OctNB)、



5-デシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(DecNB)、

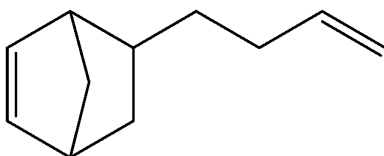
10

20

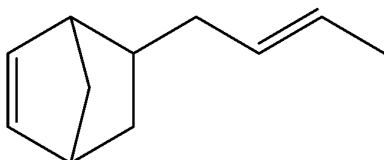
30

40

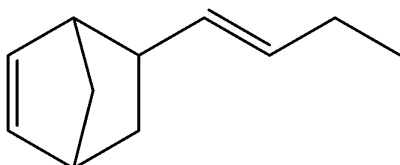
【化 1 1 - 2】



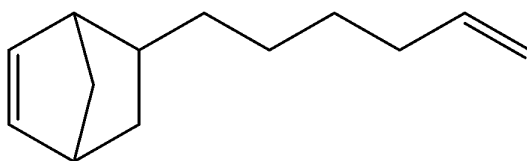
5-(ブト-3-エン-1-イル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(1-ButenyINB)、



5-(ブト-2-エン-1-イル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(2-ButenyINB)、



5-(ブト-1-エン-1-イル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(3-ButenyINB)、

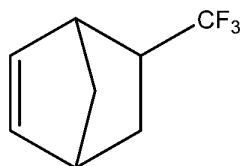
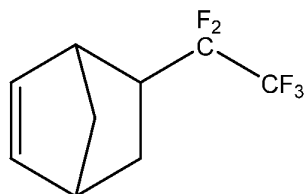
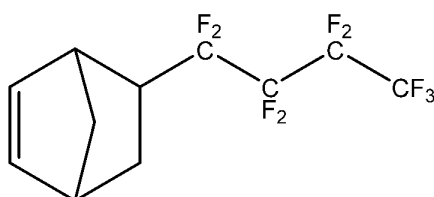
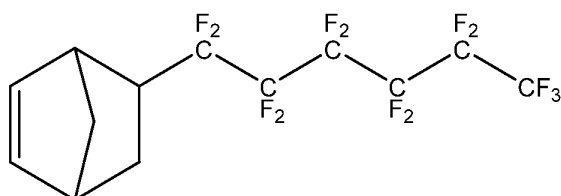
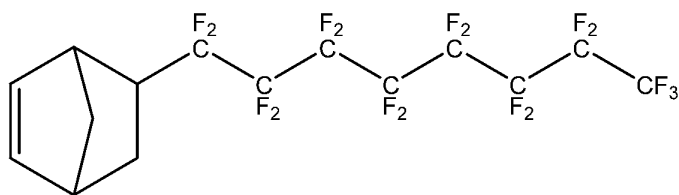
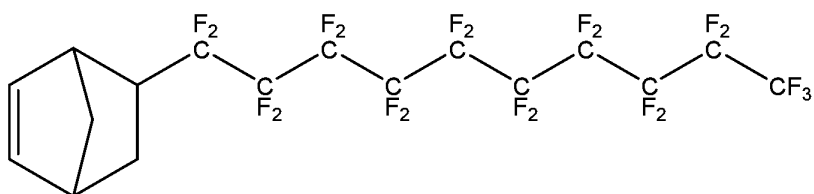


5-(ヘキサー5-エン-1-イル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(HexenyINB)、

10

20

【化 1 1 - 3】

5-トリフルオロメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(CF<sub>3</sub>NB)、5-パーフルオロエチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>NB)、5-n-パーフルオロブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NB)、5-パーフルオロヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>NB)、5-パーフルオロオクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>NB)、5-パーフルオロデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>NB)、

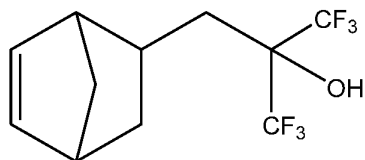
10

20

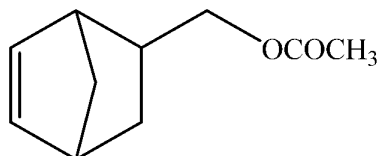
30

40

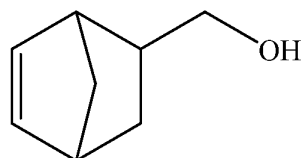
【化 1 1 - 4】



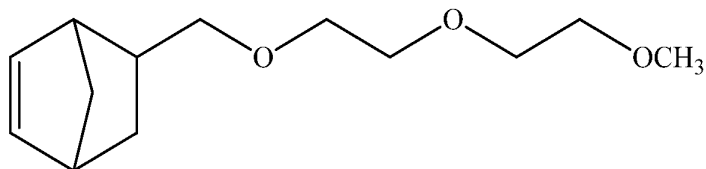
ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール(HFANB)、



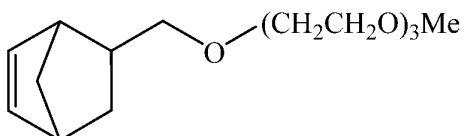
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート(MeOAcNB)、



ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール(MeOHNB)、



5-((2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(NBTON)、



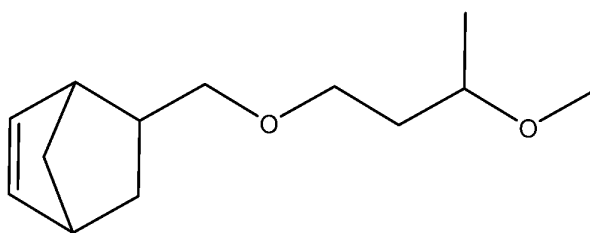
1-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)-2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカン(NBTODD)、

10

20

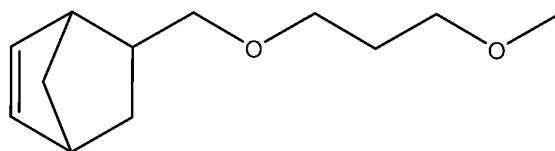
30

【化 1 1 - 5】

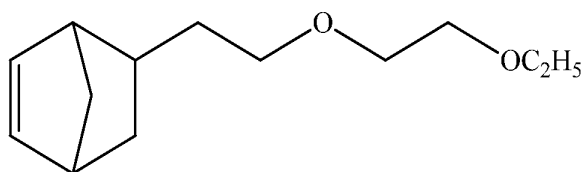


5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MBM)、

10

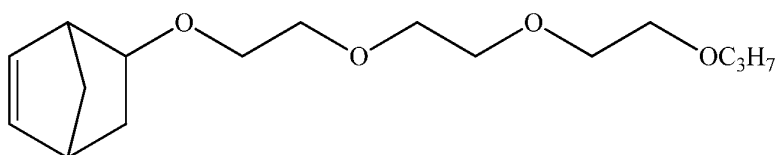


5-(3-メトキシプロパンオキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MPM)、

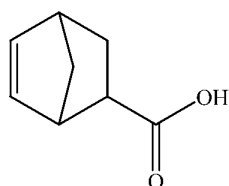


5-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

20

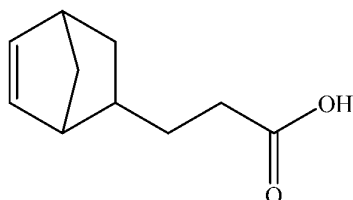


5-(2-(2-(2-プロポキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、



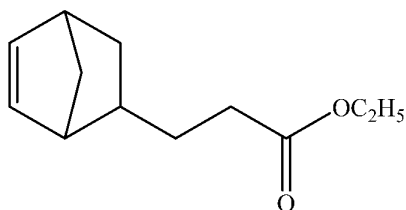
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(酸NB)、

30



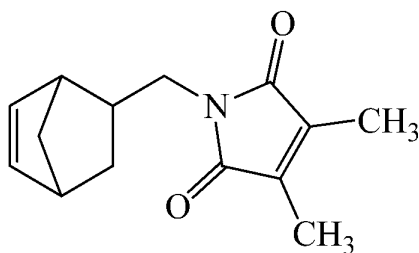
3-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパン酸(NBEtCOOH)、

40



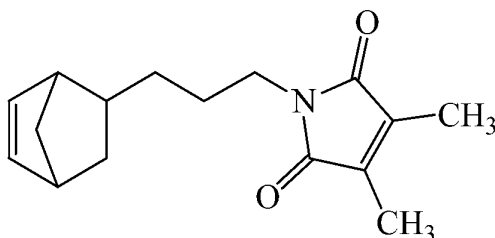
エチル3-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパノエート(EPEsNB)、

【化 1 1 - 6】



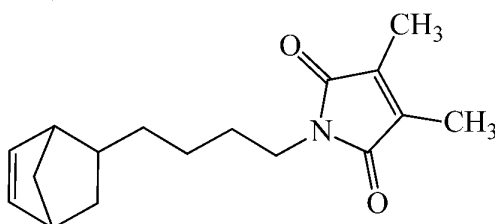
1-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)-3, 4-ジメチル-1H-ピロール-2, 5-ジオン(MeDMMINB)、

10

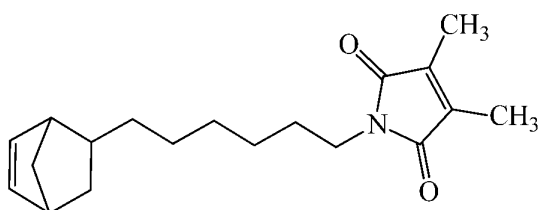


1-(3-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロピル)-3, 4-ジメチル-1H-ピロール-2, 5-ジオン(PrDMMINB)、

20



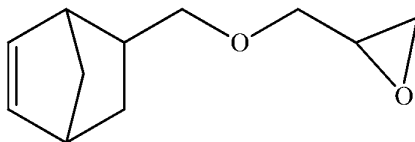
1-(4-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)-3, 4-ジメチル-1H-ピロール-2, 5-ジオン(BuDMMINB)、



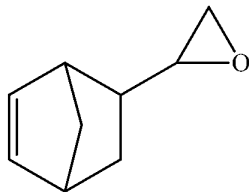
1-(6-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)-3, 4-ジメチル-1H-ピロール-2, 5-ジオン(HexDMMINB)、

30

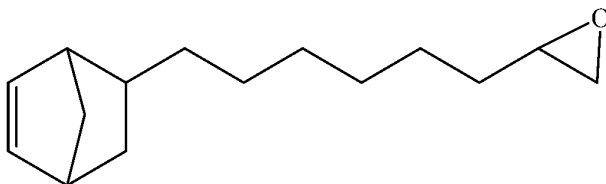
【化 1 1 - 7】



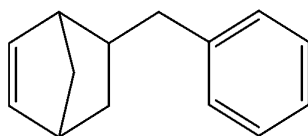
2-((ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)オキシラン(MGENB)、



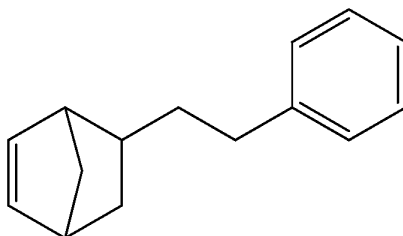
2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)オキシラン、



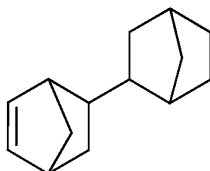
2-(6-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)オキシラン(EONB)、



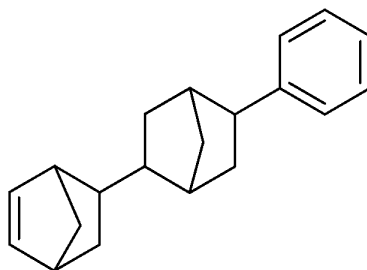
5-ベンジルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(BenNB)、



5-フェネチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(PENB)、



2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン(本明細書ではNBNBAとも称する)、



2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)-5-フェニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン(本明細書ではNBNBAPhとも称する)、

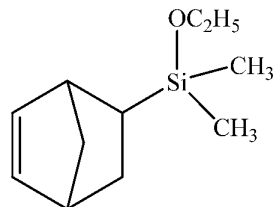
10

20

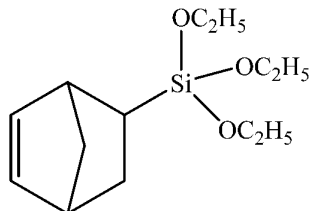
30

40

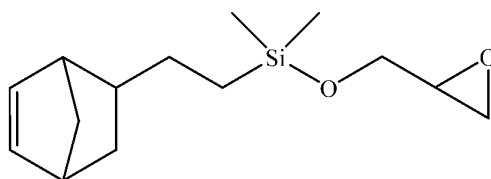
【化 1 1 - 8】



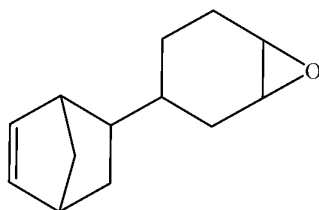
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル(エトキシ)ジメチルシラン(NBSiMe<sub>2</sub>(OEt))、



ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル(トリエトキシ)シラン(TESNB)、



(2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)エチル)ジメチル(オキシラン-2-イルメトキシ)シラン(NB-SiMe<sub>2</sub>O-MGE)、及び



3-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)-7-オキサビスクロ[4. 1. 0]ヘプタン(NBCHEp)。

【0052】

本発明の組成物に用いるポリマーを形成するための化学式 (I I A) の第2繰り返し単位に戻ると、化学式 (I I) の任意のモノマーを用いることができると考えられる。このようなタイプのモノマーの例としては、下記からなる群より選択されたものなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0053】

2-メチルプロプ-1-エン、  
2-メチルペン-1-エン、  
2, 4, 4-トリメチルペン-1-エン、  
2, 4, 4-トリメチルペン-2-エン、  
トリメチル(ビニル)シラン、  
スチレン、及び  
α-メチルスチレン。

【0054】

本発明の組成物に用いるポリマーを形成するための化学式 (I I I A) 又は (I I I B) の第3繰り返し単位については、無水マレイン酸そのものを含み、任意の無水マレイン酸誘導体をモノマーとして用いられ得る。このようなタイプのモノマーの例には、下記からなる群より選択されたものなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0055】

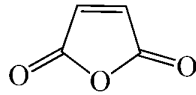
10

20

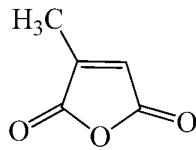
30

40

## 【化 1 2】

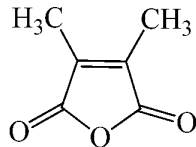


無水マレイン酸、

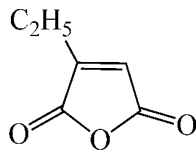


2-メチル-無水マレイン酸(3-メチルフラン-2, 5-ジオン)、

10

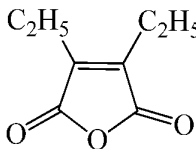


2, 3-ジメチル-無水マレイン酸(3, 4-ジメチルフラン-2, 5-ジオン)、

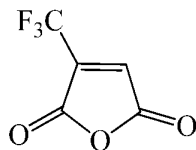


2-エチル-無水マレイン酸(3-エチルフラン-2, 5-ジオン)、

20

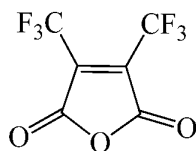


2, 3-ジエチル-無水マレイン酸(3, 4-ジエチルフラン-2, 5-ジオン)、



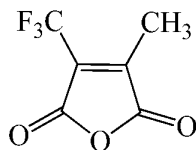
2-トリフルオロメチル-無水マレイン酸(3-トリフルオロメチルフラン-2, 5-ジオン)、

30



2, 3-ビス(トリフルオロメチル)-無水マレイン酸(3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フラン-2, 5-ジオン)、及び

40



2-メチル-3-トリフルオロメチル-無水マレイン酸(3-メチル-4-(トリフルオロメチル)フラン-2, 5-ジオン)。

## 【0 0 5 6】

さらなる実施形態において、本発明の組成物は、化学式 (I) の 1 つ以上のモノマーと、化学式 (I I I A) 又は (I I I B) の繰り返し単位をもたらし化学式 (I I I) の少

50

なくとも1つのモノマーと、を含有するコポリマー又はターポリマーであるポリマーを含む。

#### 【0057】

さらに別の実施形態において、本発明の組成物は、化学式(I I)の1つ以上のモノマーと、化学式(I I I A)又は(I I I B)の繰り返し単位をもたらし化学式(I I I)の少なくとも1つのモノマーと、を含有するコポリマー又はターポリマーであるポリマーを含む。

#### 【0058】

さらなる実施形態において、本発明の組成物は、化学式(I)の1つ以上のモノマーと、化学式(I I)の1つ以上のモノマーと、化学式(I I I A)又は(I I I B)の繰り返し単位をもたらし化学式(I I I)の少なくとも1つのモノマーと、を含有するポリマーを含む。

10

#### 【0059】

さらに別の実施形態において、本発明の組成物は、ZがOであり、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>が水素であり、R<sub>7</sub>が水素又は直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>)アルキルであるポリマーを含む。すなわち、このような実施形態において、用いられるポリマーは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコールなどをはじめとする任意の(C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>)アルコールで開環された無水マレイン酸モノマーに由来する。しかし、サイクリックアルコールをはじめとする任意の高級アルコールを用いてもよいことに留意されたい。

20

#### 【0060】

さらに別の実施形態において、本発明の組成物は、ZはN—R<sub>12</sub>であり、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>が水素であり、R<sub>7</sub>が水素であり、R<sub>12</sub>が水素又は直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>)アルキルであるポリマーを含む。すなわち、このような実施形態において、用いられるポリマーは、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン及びn-ノニルアミンなどをはじめとする任意の(C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>)アルキルアミンで開環された無水マレイン酸モノマーに由来する。

30

#### 【0061】

さらに別の実施形態において、本発明の組成物は、mが0であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が独立に、水素、ヘキシル、デシル、—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH、—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>H、ベンジル及びフェネチルを示す化学式(I)のモノマーに由来するポリマーを含む。

#### 【0062】

また、本明細書に記載したような重合性モノマーのうちの任意のものを用いることができる。よって、実施形態のいずれか1つにおいて、本発明のポリマーは、下記からなる群より選択された相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を含む。

#### 【0063】

40

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NB)、  
 5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(He x NB)、  
 5-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(Oct NB)、  
 5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(Dec NB)、  
 ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール(HF ANB)、  
 5-n-パーフルオロブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NB)  
 )、  
 テトラオキサドデカンノルボルネン(NBTODD)、  
 5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MBM)、

50

5- (3-メトキシプロパンオキシ) メチル-2-ノルボルネン (NB-3-MPM)  
 、  
 5- ( (2- (2-メトキシエトキシ) エトキシ) メチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
 プト-2-エン (NBTON)、  
 2- ( (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) メチル) オキ  
 シラン (MGENB)、  
 2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) オキシラン、  
 2- (7- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) ヘキシル) オキシ  
 ラン、  
 5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (BenNB)、  
 5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (PENB)、  
 エチル3- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-2-イル) プロパノエート (E  
 PEsNB)、  
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (酸NB)、及び  
 ノルボルネニルプロパン酸 (NB Et COOH)。

10

## 【0064】

さらに別の実施形態において、本発明のポリマーは、下記からなる群より選択された化  
 学式 (I) の相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を含む。

## 【0065】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (NB)、  
 5-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (DecNB)、  
 ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-  
 オール (HFANB)、  
 5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (PENB)、及び  
 ノルボルネニルプロパン酸 (NB Et COOH)。

20

## 【0066】

本発明のさらに別の実施形態において、上記組成物は、下記からなる群より選択された  
 化学式 (II) の相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を有するポリマーを含  
 む。

スチレン、及び

$\alpha$ -メチルスチレン。

30

## 【0067】

本発明のさらなる実施形態において、上記組成物は、下記からなる群より選択された化  
 学式 (III) の相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を有するポリマーを含  
 む。

無水マレイン酸、及び

2-メチル-無水マレイン酸。

## 【0068】

このようなコポリマー又はターポリマーの非限定的な例には、下記のものが含まれる。

5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (PENB) 由来の繰り返し  
 単位と、メタノールで開環された (すなわち、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $Z$  が  $O$  であり  
 、 $R_7$  がメチルである) 化学式 (IIIA) の完全開環無水マレイン酸繰り返し単位と、  
 を含有するコポリマー、

40

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (NB) 由来の繰り返し単位と、 $n$ -ブタノ  
 ールで開環された (すなわち、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $Z$  が  $O$  であり、 $R_7$  が  $n$ -ブ  
 チルである) 化学式 (IIIA) の完全開環無水マレイン酸繰り返し単位と、を含有する  
 コポリマー、

5-フェネチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (PENB) と、5-デシル  
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (DecNB) 由来の繰り返し単位と、メタノ  
 ールで開環された (すなわち、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $Z$  が  $O$  であり、 $R_7$  がメチル

50

である) 化学式 (I I I A) の完全開環無水マレイン酸繰返し単位と、を含有するターポリマー、及び

スチレン由来の繰返し単位と、 $n$ -ブチルアミンで開環された(すなわち、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $Z$  が  $N$ - $n$ -ブチルであり、 $R_7$  が水素である) 化学式 (I I I A) の完全開環無水マレイン酸繰返し単位と、を含有するコポリマー。

#### 【0069】

本発明の組成物を形成するために用いられるポリマーは、一般的に、少なくとも約 2, 000 の数平均分子量 ( $M_w$ ) を示す。一般的に、フリーラジカル重合によって製造された本明細書に記載したようなポリマーは、ビニル付加重合法によって製造されたポリマーに比べて低い分子量を示す。よって、さらに別の実施形態において、本発明の組成物に用いられるポリマーは、少なくとも約 5, 000 の  $M_w$  を有する。さらに別の実施形態において、本発明の組成物に用いられるポリマーは、少なくとも約 8, 000 の  $M_w$  を有する。いくつかの他の実施形態において、本発明のポリマーは、少なくとも約 10, 000 の  $M_w$  を有する。いくつかの他の実施形態において、本発明のポリマーは、約 20, 000 ~ 50, 000 の範囲の  $M_w$  を有する。いくつかの他の実施形態において、特にポリマーがビニル付加重合技術の手法によって製造される場合、本発明のポリマーは、少なくとも約 10, 000 の  $M_w$  を有する。いくつかの他の実施形態において、本発明に用いられるこのようなビニル付加ポリマーは、約 50, 000 ~ 500, 000 の範囲の  $M_w$  を有する。ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、任意の公知技術により、例えば適切な検出器及び校正標準(例えば分布の狭いポリスチレンで校正された示差屈折率検出器)を備えたゲル透過クロマトグラフィ (GPC) により測定できる。

#### 【0070】

有利には、本発明による組成物の実施形態において用いられる光塩基発生剤は、適切な放射線に曝されると塩基を生成し、生成した塩基は、それ自体で又はさらに後述される架橋剤のような他の添加剤と共にポリマーの架橋を引き起こし、それによってイメージが固定される。

#### 【0071】

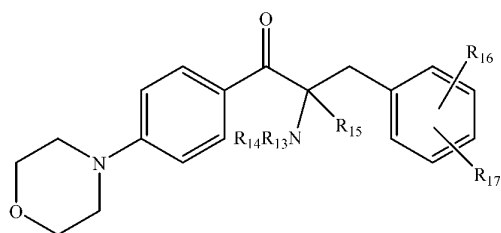
したがって、上述の意図された変化をもたらす公知の光塩基発生剤のうちの任意のものを、本発明の組成物に用いることができる。広義には、光塩基発生剤の例としては、特に、適切な放射線に曝されたときに分解されてアミンを放出する様々なカルバメート、及び様々なアミン誘導体と好適なアミン塩が含まれるが、これに限定されない。用いることができる他の光塩基発生剤には、好適な放射線に曝されると分解して遊離塩基を放出する、カルボン酸、これと機能的に等価な誘導体であるアミン、又はその等価物が含まれる。このような化合物のすべてを、単一成分又は任意の組み合わせによる混合物として、本発明の組成物に用いることができる。

#### 【0072】

このような光塩基発生剤の例示としては、次のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

## 【化 1 3】

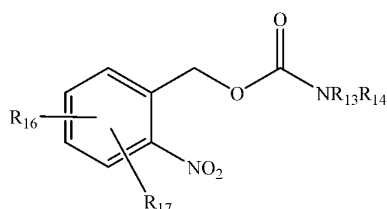
化学式(IV)の化合物



(IV)

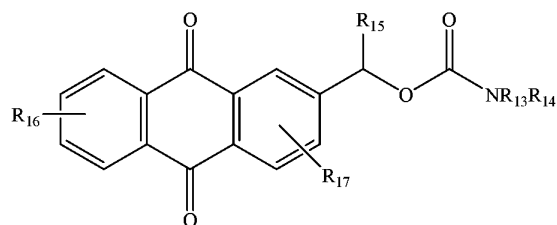
10

化学式(V)の化合物



(V)

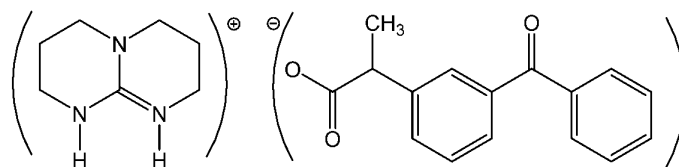
化学式(VI)の化合物



(VI)

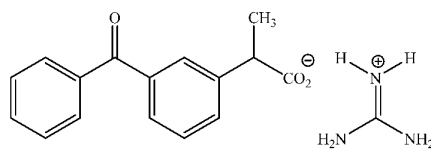
20

化学式(VIIA)、(VIIB)、又は(VIIC)の化合物

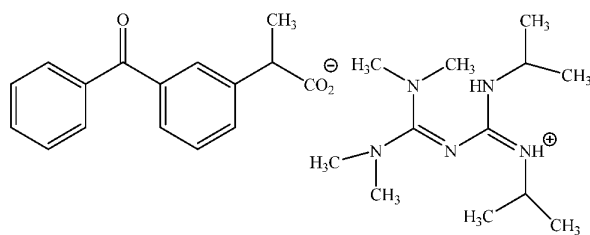


(VIIA)

30



(VIIB)



(VIIC)

40

## 【0073】

上記式において、

R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>) アル

50

キル、及び ( $C_6 - C_{10}$ ) アリールから選択されるか、 $R_{13}$  と  $R_{14}$  は、それらが結合する窒素原子と共に 5～7 員モノサイクリック環又は 6～12 員バイサイクリック環を形成し、前記環は O 及び N から選択された 1 つ以上のヘテロ原子を含有してもよく、前記環は直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_8$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_8$ ) アルコキシ及び ( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシで置換されていてもよく、

$R_{15}$ 、 $R_{16}$  及び  $R_{17}$  は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ及び ( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシから選択される。

10

【0074】

この明細書において定義されるように、 $R_{13}$  と  $R_{14}$  は、それらが結合する窒素原子と共に、前述の化学式 (IV) ～ (VI) の任意の化合物において、5～7 員モノサイクリック環又は 6～12 員バイサイクリック環を形成する。そのような 5～7 員モノサイクリック環又は 6～12 員バイサイクリック環には、上記で特に定義したように、任意の公知の「ヘテロアリール」又は「ヘテロサイクル」環が含まれるが、これに限定されない。

【0075】

いくつかの実施形態において、本発明の組成物は、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  が互いに独立に水素、メチル又はエチルであり、 $R_{15}$  が、水素、メチル又はエチルであり、 $R_{16}$  及び  $R_{17}$  が互いに独立に、水素、メチル又はエチルである化学式 (IV) の光塩基発生剤を含む。

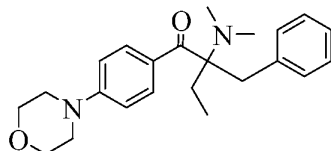
20

【0076】

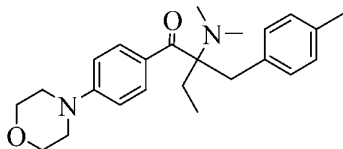
本発明の組成物の実施形態において用いることができる、特定の化合物 (VIIA)、(VIIB) 及び (VIIC) を含み、化学式 (IV)、(V)、(VI) の化合物の範囲に包含される光塩基発生剤の具体例としては、下記の群より選択されるが、これに限定されない。

【0077】

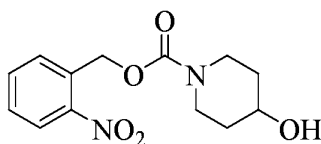
【化 1 4】



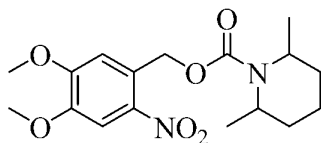
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、BASFからIRGA CURE<sup>®</sup>369として市販、



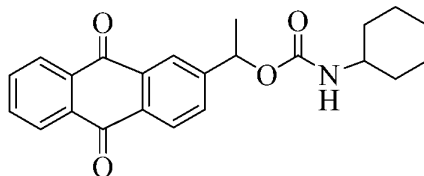
2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、BASFからIRGACURE<sup>®</sup>379として市販、



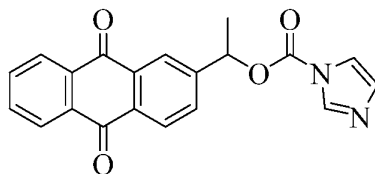
2-ニトロベンジル4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG-158として市販、



4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル2, 6-ジメチルピペリジン-1-カルボキシレート、



1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチルシクロヘキシルカルバメート、和光純薬工業株式会社(日本)から市販、



1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチル1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、1-(アントラキノ-2-イル)エチルイミダゾールカルボキシレートとしても知られている、和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG-140として市販、

3, 4, 6, 7, 8, 9-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジン-1-イウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート(VIIA)、1, 5, 7-トリアザ-ビシクロ[4. 4. 0]デス-5-エニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエートとしても知られている(PT-393として市販)、

ジアミノメタンイミニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート(VIIB)、グアニジニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオネートとしても知られている、和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG-82として市販、及び

10

20

30

40

50

(Z)－N－((ビス(ジメチルアミノ)メチレン)アミノ)(イソプロピルアミノ)メチレン)プロパン－2－アミニウム2－(3－ベンゾイルフェニル)プロパノエート(VIIC)、和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG－266として市販。

#### 【0078】

紫外線又は可視光線のような適切な放射線に曝されたときに好ましい変化をもたらす様々な他の公知のPBGも、本発明の組成物に用いることができる。このようなPBGのさらに他の例には、 $\alpha$ －アミノアセトフェノン化合物、オキシムエステル化合物、及びアシルオキシイミノ基、N－ホルミル化芳香族アミノ基、N－アシル化芳香族アミノ基、ニトロベンジルカルバメート基及びアルコキシベンジルカルバメート基のような置換基を有する化合物が含まれる。このようなPBGの具体例は、9－アントリルメチルN，N’－ジエチルカルバメート(和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG－018として市販)、及び(E)－1[3－(2－ヒドロキシフェニル)－2－プロペノイル]ピペリジンジエチルカルバメート(和光純薬工業株式会社(日本)からWPBG－027として市販)をさらに含むことができる。

10

#### 【0079】

本発明に係る組成物の実施形態において有用なPBGの量は、架橋反応を開始させる有効量の塩基を生成させる任意の量であり、したがって、そのような量を有効量と称することができる。いくつかの実施形態において、かかる量は、ポリマーの重量を基準として、2～15pphr(両端値を含む。)であり、他の実施形態においては4～10pphr(両端値を含む。)、さらに別の実施形態においては6～8pphr(両端値を含む。)である。本発明のいくつかの実施形態において、このようなPBGの混合物を、該混合物の有効量が上述した範囲となるように用いることが有利であることが理解されよう。

20

#### 【0080】

本発明の組成物のすべての成分を溶解し得る任意の溶媒を、担体溶媒として用いることができる。これらの溶媒の代表例には、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルアミルケトン(MAK)、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン溶媒；デカン、トルエン、p－メンタンなどの炭化水素溶媒；ベンジルアセテート、エチルアセテートなどのエステル溶媒；ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)などの、グリコール及びエーテル溶媒；及び、様々な他の溶媒、例えば、N－メチル－2－ピロリドン(NMP)、ガンマーブチロラクトン(GBL)、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド(DMF)、アニソール、メチル3－メトキシプロピオネート、テトラヒドロフラン(THF)、3－エトキシ－1，1，1，2，3，4，4，5，5，6，6，6－ドデカフルオロ－2－(トリフルオロメチル)ヘキサン(HFE－7500)、1，1，1，2，2，3，3，4，4－ノナフルオロ－4－メトキシブタン、1，1，1，2，2，3，4，4，4－ノナフルオロ－3－メトキシブタン、及び、これらの任意の組み合わせからなる混合物が含まれる。

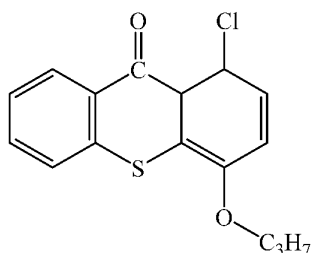
30

#### 【0081】

上述したように、PBGは一般的に広範囲の波長にわたって化学線を吸収するが、現代の露光ツールにおいては、限られた範囲の波長又は単一波長が提供される。したがって、PBG以外にも、光増感剤をポリマー組成物内に含ませることができ、それらの物質はイメージ状露光に用いられる波長から吸収されるように選択される。任意の適当な光増感剤を用いることができるが、248ナノメートルを含む波長における露光のために有用な光増感剤は、下記化学式のCPTXを含む。

40

【化 1 5】



1-クロロ-4-プロポキシ-1, 9a-ジヒドロ-9H-チオキサンテン-9-オン(CPTX、Lambson Fine Chemicalsから市販)。

10

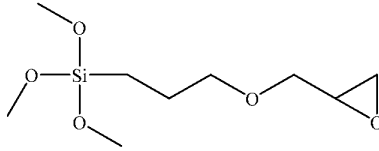
【0082】

また、本発明の組成物には様々な他の添加剤／成分を添加することができ、これは光イメージ化可能な層の形成に用いられてその機械的特性及び他の特性を所望するように調整することができる。また、加工性を変更する（熱及び／又は光放射に対するポリマーの安定性を増加させることを含み得る。）ために他の添加剤を用いることができる。これに関して、上記添加剤は、架橋剤、酸化防止剤、接着促進剤などを含み得るが、これらに限定されない。そのような化合物の非限定的な例は、下記からなる群より選択される。商業的に入手可能な物質は、それらの市販名で示す。

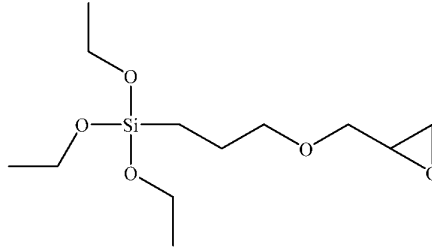
【0083】

20

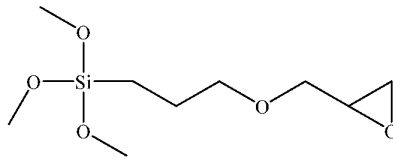
【化 1 6 - 1】



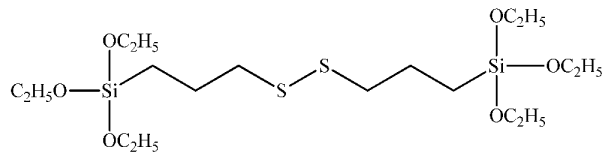
トリメトキシ(3-(オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン、別称3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403、信越化学工業株式会社)、



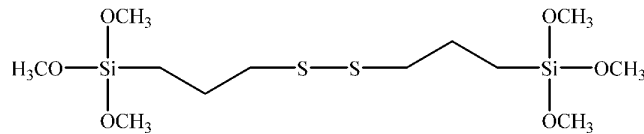
トリエトキシ(3-(オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン、別称3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(KBE-403、信越化学工業株式会社)、



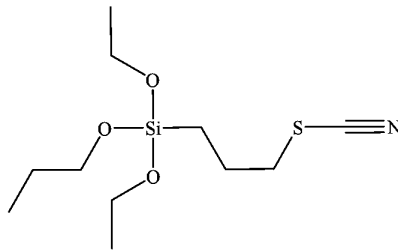
トリメトキシ(3-(オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン、別称3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3-GTS)、



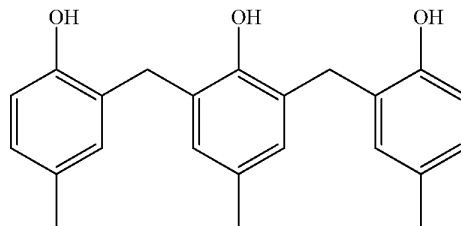
((トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド(Si-75又はSi-266、Evonik)、



((トリメトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、



ジエトキシ(プロポキシ)(3-チオシアナトプロピル)シラン、GelestからSIT-7908。Oとして市販、



2, 2' - ((2-ヒドロキシ-5-メチル-1, 3-フェニレン)ビス(メチレン))ビス(4-メチルフェノール)(酸化防止剤AO-80、TCI Japan)、

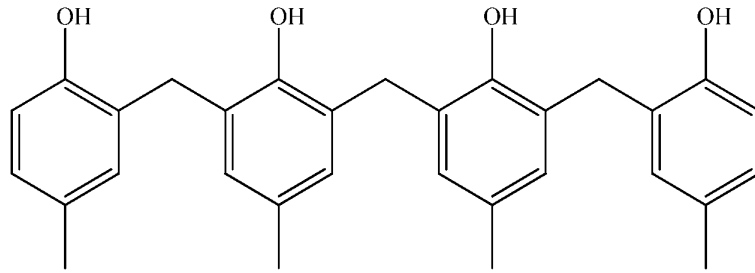
10

20

30

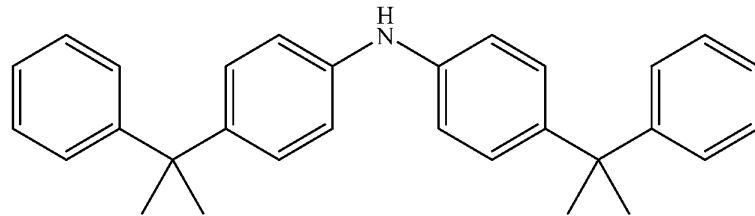
40

## 【化 1 6 - 2】

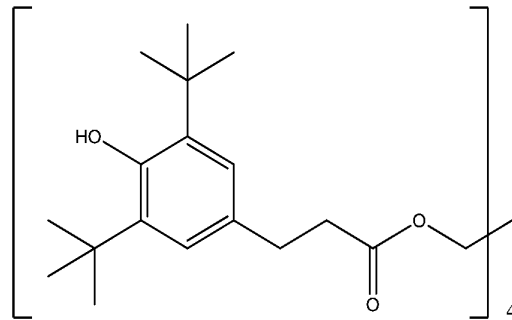


6, 6'-メチレンビス(2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール) (4-PC)、

10

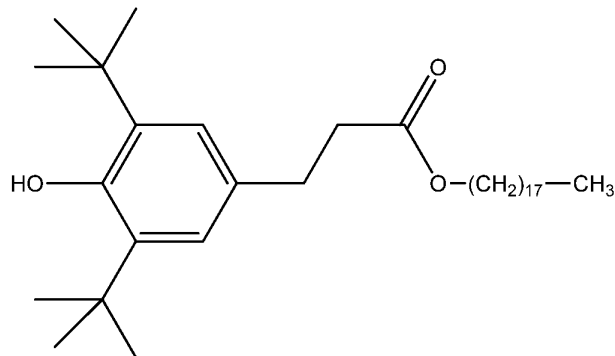


ビス(4-(2-フェニルプロパン-2-イル)フェニル)アミン、AddivantからNaugard-445として市販、



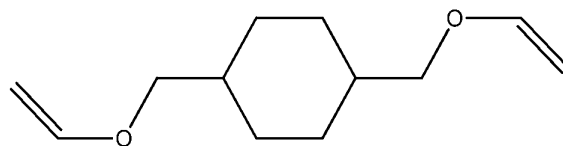
20

ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (Irganox 1010、BASF)、



30

3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシーオクタデシルエステルベンゼンプロパン酸(Irganox 1076、BASF)、



40

1, 4-ビス[(エテニルオキシ)メチル]-シクロヘキササン(シクロヘキササンジビニルエーテル(CHDVE))

## 【0084】

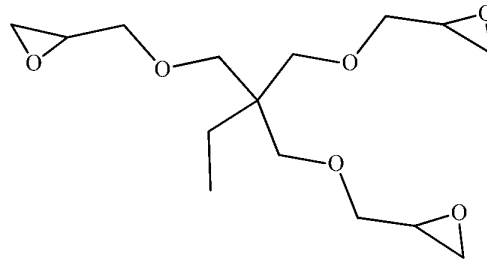
本発明の組成物において、少なくとも1つ以上の架橋剤を含有することが有利であることが明らかになった。硬化ステップの間に好ましい温度で塩基が生成されるときにポリマ

50

ーと他の添加剤との架橋をもたらす任意の文献公知の架橋剤を、本発明の実施形態において用いることができる。よって、本発明のいくつかの実施形態において、本発明の感光性組成物には下記から選択された1つ以上のエポキシ化合物が含有されるが、これに限定されない。

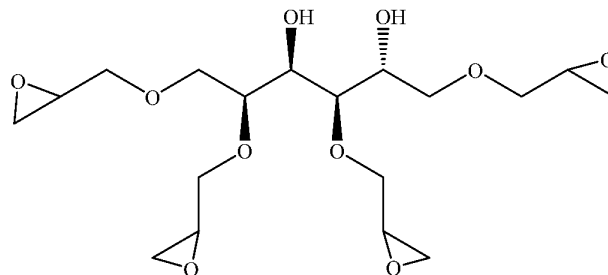
【0085】

【化17-1】



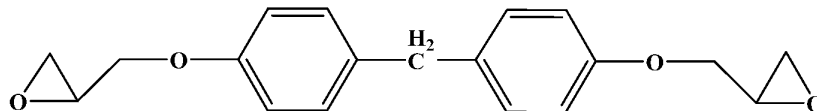
10

2, 2' -(((2-エチル-2-((オキシラン-2-イルメチル)メチル)プロパン-1, 3-ジイル)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(オキシラン)、(TMPTGE)、Denacol EX-321L(長瀬)として市販、



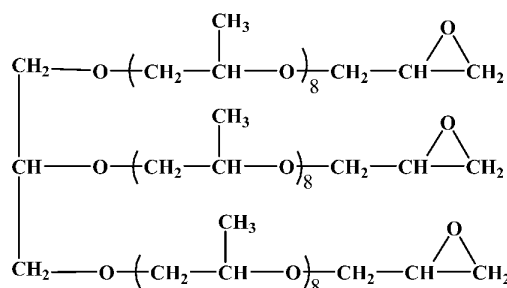
20

(2R, 3R, 4R, 5S)-1, 3, 5, 6-テトラキス(オキシラン-2-イルメチル)ヘキサン-2, 4-ジオール(テトラキス-O-(オキシラニルメチル)-D-グルシトールとしても知られている)(Denacol EX-614、長瀬)、



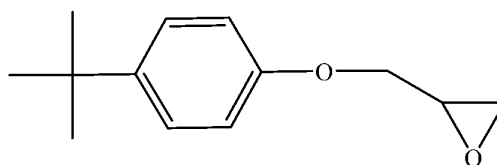
ビス(4-(オキシラン-2-イルメチル)フェニル)メタン(EPON 862<sup>®</sup>、Momentive Specialty Chemicals Inc. )、

30



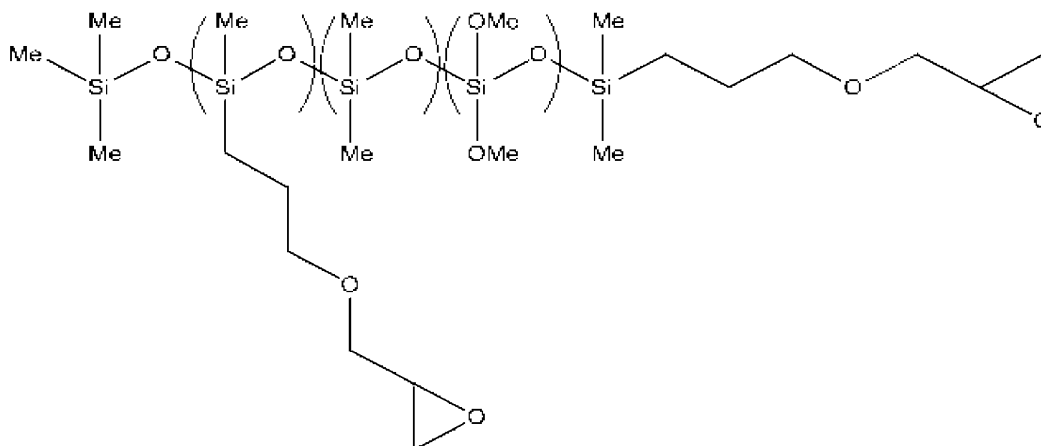
グリセロールのポリ(オキシプロピレン)エポキシドエーテルのトリグリシジルエーテル、Momentive Specialty Chemicals Inc. からHeloxy 84又はGE-36として市販、

40



2-((4-(tert-ブチル)フェノキシ)メチル)オキシラン、Momentive Specialty Chemicals Inc. からHeloxy 65として市販及び

## 【化 17-2】



東レ・ダウコーニングからBY16-115として市販されているシリコーン変成エポキシ化合物。

## 【0086】

本発明の感光性組成物の形成において添加剤として用いることができる他の例示的な架橋剤又は架橋性物質は、特に、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、シリコーン含有エポキシ樹脂など；プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ポリメチル（グリシジルオキシプロピル）シクロヘキサンなど；オキサゾリン環を含有するポリマー、例えば、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、1, 3-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、2, 2'-ビス（2-オキサゾリン）、2, 6-ビス（4-イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル）ピリジン、2, 6-ビス（4-フェニル-2-オキサゾリン-2-イル）ピリジン、2, 2'-イソプロピリデンビス（4-フェニル-2-オキサゾリン）、（S, S）-（-）-2, 2'-イソプロピリデンビス（4-tert-ブチル-2-オキサゾリン）、ポリ（2-プロフェニル-2-オキサゾリン）など；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール及びレゾール型フェノール樹脂又はこれらの混合物を含む。

## 【0087】

組成物全体として目的の架橋効果をもたらす任意の量のエポキシ化合物を、本発明の感光性組成物に用いることができる。一般的に、前述のように、その量は本明細書に記載したようにポリマー100質量部当たり10～100部（pphr）（両端値を含む。）の範囲であってもよい。いくつかの実施形態において、その量は15～80pphr（両端値を含む。）の範囲であってもよい。いくつかの実施形態において、その量は40～60pphr（両端値を含む。）の範囲であってもよい。いくつかの実施形態において、本明細書に記載したような1つ以上のエポキシ化合物が用いられる。さらに別の実施形態において、少なくとも2つのエポキシ化合物が用いられる。

## 【0088】

本発明のさらに別の側面において、

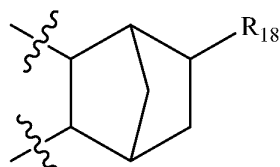
a) 化学式（I）のモノマー由来の化学式（IA）の1つ以上の繰り返し単位を有するポリマー、

b) 前述のような化学式（IV）、（V）、（VI）、（VIIA）、（VII B）、及び（VII C）の化合物からなる群より選択された光塩基発生剤、及び

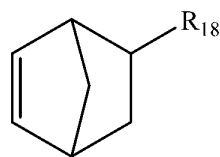
c) 担体溶媒

を含む光イメージ化可能な組成物が、さらに提供される。

## 【化 1 8】



(V I I I A)



(V I I I I)

## 【0089】

10

上記式において、

## 【化 1 9】



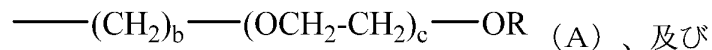
は、他の繰り返し単位との結合が起こる位置を示し、

$R_{18}$  は、 $(C_6 - C_{18})$  アルキル、パーフルオロ  $(C_1 - C_{18})$  アルキル、 $(C_6 - C_{10})$  アリール  $(C_1 - C_6)$  アルキル、 $-(CH_2)_a - C(CF_3)_2OR$ 、 $-(CH_2)_a - CO_2R_2$  (ここで、 $a$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $R_2$  は水素及び  $(C_1 - C_4)$  アルキルから選択される)、

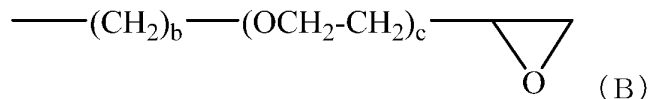
## 【化 2 0】

20

化学式 (A) の基



化学式 (B) の基



であり、

30

$b$  は 0 ~ 10 の整数であり、

$c$  は 0、1、2、3 又は 4 の整数であり、

$R$  は、水素、直鎖もしくは分岐鎖  $(C_1 - C_6)$  アルキル、 $(C_5 - C_8)$  シクロアルキル、 $(C_6 - C_{10})$  アリール、又は  $(C_7 - C_{12})$  アラルキルである。

## 【0090】

本発明のこの側面において、化学式 (VIII I) の相応するモノマー由来の 1 つ以上の繰り返し単位を含む任意のポリマーを用いて、本発明の組成物の実施形態を形成できる。化学式 (VIII I) のそのようなモノマーの具体例としては下記からなる群より選択できるが、これに限定されない。

## 【0091】

40

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール (HFANB)、

トリオキサノナンノルボルネン (NBTON)、

テトラオキサドデカンノルボルネン (NB TODD)、

5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン (NB-3-MBM)、

5-(3-メトキシプロパンオキシ)メチル-2-ノルボルネン (NB-3-MPM)

、

エチル 3-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-2-イル) プロパノエート (EPESNB)、

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (酸NB)、及び

50

ノルボルネニルプロパン酸 (NB Et COOH)。

【0092】

本発明のこの側面を含む実施形態の1つにおいて、ポリマーは、化学式 (V I I I) の下記のモノマー由来である。

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール (HF ANB)、及び

ノルボルネニルプロパン酸 (NB Et COOH)。

【0093】

また、前述したような任意の1つ以上の特定のPBGは、本発明の組成物の実施形態のこの側面に用いることができるが、これに限定されない。

10

【0094】

また、本発明の組成物の実施形態のこの側面は、特に架橋剤、酸化防止剤及び接着促進剤、さらに前述したような様々な他の添加剤をはじめとする、本明細書に記載したような1つ以上の添加剤を含有する。

【0095】

本発明のさらに別の側面において、

適切な基板に本発明に係る組成物をコーティングして膜を形成するステップ、

好適な放射線に露光することにより、上記膜をマスクでパターンニングするステップ、

露光後に上記膜を現像して光パターンを形成するステップ、及び

適切な温度に加熱して上記膜を硬化させるステップ

20

を含む、マイクロ電子デバイス又は光電子デバイス作製用のパターン化膜を形成する方法がさらに提供される。

【0096】

目的の基板に本発明の感光性組成物をコーティングして膜を形成する操作は、本明細書に記載したような及び／又はスピンコーティングなどの当業者に公知のコーティング手法の任意のものによって行われ得る。他の好適なコーティング方法には、スプレーイング、ドクターブレードイング、メニスカスコーティング、インクジェットコーティング及びスロットコーティングが含まれるが、これらに限定されない。適切な基板の例には、電気、電子又は光電子デバイスに用いられるか用いることができる任意の適当な基板、例えば半導体基板、セラミックス基板、ガラス基板が含まれる。

30

【0097】

次に、コーティングされた基板を、硬化前にまずソフトベークする。すなわち、残留キャスト溶媒の除去を容易にするために、例えば60℃～140℃の温度で約1～30分間加熱する。ただし、他の適切な温度及び時間を用いることもできる。いくつかの実施形態において、基板は、約100℃～約130℃の温度で2分～10分間まずソフトベークされる。かかる加熱の後に、上記膜は、一般的に適切な波長の化学線でイメージ状露光される。波長は、一般的に、前述のようなポリマー組成物における光塩基発生剤と、これと組み合わせ用いられる光増感剤（ある場合）との選択に基づいて選択される。とはいえ、一般的にそれらの適切な波長は、用いられた水銀蒸気ランプのタイプに応じて、200～450nmの水銀蒸気ランプにより生成された波長である。用語「イメージ状露光」は、膜の露光部分及び非露光部分から結果として得られるパターンを提供するためにマスクング部材を通じて露光することを意味するものと理解される。

40

【0098】

本発明に係る組成物から形成された膜のイメージ状露光後に、現像工程が行われる。有利には、本発明の組成物は、該において採用された組成のタイプ及びその意図された用途によって、「ポジティブトーン」又は「ネガティブトーン」組成物として機能する。

【0099】

当該分野において周知のように、「ポジティブトーン」組成物において、例えば、現像工程は、膜の露光部分のみを除去して該膜にマスクング層のポジティブイメージを残す。すなわち、好適な化学線で露光することにより、膜は、現像溶媒に対してより可溶性にな

50

る。

#### 【0100】

一般的に、ポジティブトーン組成物のための好適な現像液の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム及びアンモニアのような無機アルカリの水溶液、及び、0.26Nテトラメチルアムモニウムヒドロキシド（TMAH）、エチルアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミンのような有機アルカリの水溶液、が含まれ得る。有機アルカリが用いられる場合、該有機アルカリに対して適切な溶解度を提供するために、一般的に水と完全混和性である有機溶媒が用いられる。TMAHの水溶液は、半導体産業でよく知られている現像液である。好適な現像液は、さらに有機溶媒（特に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、2-ヘプタノン、シクロヘキサ

10

#### 【0101】

したがって、本発明のいくつかの実施形態は、イメージ状露光後に結果として生成されるイメージが塩基水溶液を用いて現像される、自己イメージ化可能な膜を提供する。イメージが現像された後、基板を洗浄して過剰な現像液溶媒を除去する。典型的な洗浄剤は、水又は適切なアルコール及びこれらの混合物である。

#### 【0102】

前述の洗浄後に、基板は乾燥され、イメージ化された膜が最終的に硬化される。すなわち、イメージが固定される。このステップにおいて、組成物の非露光領域に存在する光塩基発生剤は、熱分解されて遊離塩基を放出し得、これは残留ポリマー物質のさらなる架橋反応を促進させる。加熱は、一般的に好ましい温度、例えば160℃～250℃で、十分な時間、すなわち数分から1時間以上かけて行われる。残留層は、本明細書に記載したようなエポキシ添加剤と架橋する。有利には、この硬化ステップはイメージを固定することに役立つだけでなく、膜の熱機械的特性をさらに向上させることが明らかになった。

20

#### 【0103】

したがって、いくつかのの実施形態において、結果として生成されるイメージ状膜又は層は、パターン化されて現像された基板を約170℃～約220℃の温度で約20分～約240分間加熱することで硬化される。いくつかの他の実施形態において、上記硬化は、約190℃～約210℃の温度で約30分～約180分間行われる。いくつかの他の実施形態において、上記硬化は、約180℃～約200℃の温度で約60分～約120分間行われる。最後に、本発明のいくつかの他の実施形態において、硬化は、約5℃/分の増分加熱ランプにて約130℃～約200℃の温度で及び約1～3時間かけて行われる。いくつかの他の実施形態において、硬化ステップ後においてパターンリフローは全く存在せず、これはパターン完全性が維持され、それによって約10μmのイメージ解像度を提供することを意味する。いくつかの他の実施形態において、イメージ解像度は約5μmである。

30

#### 【0104】

前述のように、有利には、本発明の組成物はさらに「ネガティブトーン」組成物として有用であり、例えば現像工程は、膜の非露光部分のみを除去して該膜にマスキング層のネガティブイメージを残す。すなわち、好適な化学線で露光することにより、膜は、現像溶媒における溶解性が低くなり、これにより非露光領域のみが除去される。

40

#### 【0105】

一般的に、ネガティブトーン組成物から形成された膜は、まず適切な放射線で「イメージ状」露光された後、露光中に露光領域において生成した遊離塩基がポリマーと他の添加剤との架橋を助けることを担保するのに十分な時間、約120℃～150℃の温度に加熱される。非露光領域は、本質的に同一に維持される。次いで、膜を現像する。

#### 【0106】

一般的に、本発明のネガティブトーン組成物のための好適な現像液は、前述したような「ポジティブトーン」組成物に用いられる現像液と同じである。すなわち、アンモニアの

50

ような無機アルカリや、及び0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）のような有機アルカリの水溶液のうちの任意のものを、前述したような任意の有機溶媒と組み合わせて用いることができる。

#### 【0107】

したがって、本発明のいくつかの実施形態は、イメージ状露光後に結果として生成されるイメージが膜の非露光領域を除去する塩基水溶液を用いて現像される、自己イメージ化可能な膜を提供する。イメージが現像された後、基板を洗浄して過剰な現像液溶媒を除去する。典型的な洗浄剤は、水又は適切なアルコール及びこれらの混合物である。

#### 【0108】

前述の洗浄後に、基板が乾燥され、イメージ化された膜が最終的に硬化される。すなわち、イメージが固定される。加熱は、一般的に好ましい温度、例えば160℃～250℃で、十分な時間、すなわち数分から1時間以上かけて行われる。残留層は、本明細書に記載したようなエポキシ添加剤と架橋する。有利には、この硬化ステップは、イメージを固定することに役立つだけでなく、下記の実施例から、膜の熱機械的特性をさらに向上させることが明らかになった。

#### 【0109】

したがって、いくつかの実施形態において、結果として生成されるイメージ状膜又は層は、パターン化されて現像された基板を、約170℃～約220℃の温度で、約20分～約240分間加熱することで硬化される。いくつかの他の実施形態において、この硬化は、約190℃～約210℃の温度で、約30分～約180分間行われる。いくつかの他の実施形態において、この硬化は、約180℃～約200℃の温度で、約60分～約120分間行われる。最後に、本発明のいくつかの他の実施形態において、硬化は、約5℃/分の増分加熱ランプにて、約130℃～約200℃の温度で、約1～3時間かけて行われる。いくつかの他の実施形態において、硬化ステップ後においてパターンリフローは全く存在せず、これはパターン完全性が維持され、それによって約10μmのイメージ解像度を提供することを意味する。いくつかの他の実施形態において、イメージ解像度は約5μmである。

#### 【0110】

有利には、本発明のいくつかの実施形態において、ネガティブトーン組成物において、露光量を適切に調整することでイメージ解像度を向上させることが明らかになった。すなわち、用いられる露光量によって、イメージ解像度は一般的に向上する。よって、いくつかの実施形態において、膜は、約100mJ/cm<sup>2</sup>～1000mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で好適な放射線にイメージ状露光される。いくつかの他の実施形態において、用いられる露光量は、200mJ/cm<sup>2</sup>～800mJ/cm<sup>2</sup>である。いくつかの他の実施形態において、用いられる露光量は、少なくとも約250mJ/cm<sup>2</sup>である。本明細書に記述されたような好適な露光量を用いることで、露光後の膜損失程度がより低い膜を得ることが可能である。すなわち、一般的にネガティブトーン（NT）のイメージを示す膜の露光領域の膜厚損失又は明視野損失（BFL）は、膜の露光領域における現像前後の膜厚によって測定されるとき、低い。いくつかの実施形態において、膜をより高い露光量に露光させることで、BFL損失が20%未満であることが明らかになった。いくつかの他の実施形態において、BFL損失は、10%未満である。露光量を増加させることでイメージの側壁角度が実質的に増加し得ることも観察された。すなわち、例えば、半導体の作製において典型的に形成されたビアは、非常に高い側壁角度を維持する。いくつかの実施形態において、形成されたイメージ、例えばビアの側壁角度は、少なくとも65°であることが明らかになった。いくつかの他の実施形態において、形成されたイメージの側壁角度は、少なくとも80°である。

#### 【0111】

本発明の感光性樹脂組成物の実施形態を用いて、向上した機械的特性、高い耐熱性、適切な吸収率、高い透明性及び低い誘電率を特徴とする層を形成することにより、デバイスが製造される。また、これらの層は、下記の実施例から明らかなように、一般的に、他の

10

20

30

40

50

向上した特性のなかでも、有利な硬化後熱弾性係数（CTE）、高い破断伸び率（ETB）、低いウエハストレス、100℃より高いガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する。

#### 【0112】

前述のように、本発明による感光性組成物の実施形態に対する例示的な適用は、プリント配線板をはじめとする様々な半導体デバイス用の、再分配層、ダイアタッチ接着剤、ウエハボンディング接着剤、絶縁膜（層間誘電体層）、保護膜（パッシベーション層）、機械的緩衝膜（ストレス緩和層）、又は平坦化膜を含む。このような実施形態の特定の適用は、単一又は多層の半導体デバイスを形成するためのダイアタッチ接着剤、半導体デバイス上に形成される誘電体膜、パッシベーション膜上に形成される緩衝コート膜、半導体デバイス上に形成された回路上に形成される層間絶縁膜を含む。

10

#### 【0113】

有利には、本発明の感光性組成物は、チップ積層への適用におけるように、半導体チップを互いに接着させるための接着層を形成することに有用となり得ることが明らかになった。例えば、これらの目的に用いられる再分配層は、本発明の感光性接着剤組成物の硬化物で構成される。驚いたことに、接着剤層が単層構造であるにもかかわらず、基板に対して十分な接着性を示すだけでなく、硬化ステップにより発生する顕著な応力がないことが明らかになった。これにより、チップを積層体として含む膜が好ましく厚い層となることを回避できる。本発明によって形成された積層体は、熱膨脹差などによって誘発された層間での応力集中を信頼性よく緩和できることがさらに観察された。その結果、高さが低く、信頼性の高い半導体デバイスを得ることができる。すなわち、アスペクト比が低く、厚さの薄いデバイスを得ることができる。このような半導体デバイスは、例えば、内部体積が非常に小さく、携帯機器として持ち運びながら用いられる電子装置において、特に有利である。さらに有利には、本発明の実施によって、これまで達成できなかった水準の小型化、薄型化及び軽量化を特徴とする様々な電子デバイスを形成することができ、半導体デバイスの機能はそれらのデバイスが揺れや落下のような手荒な扱いを受けても簡単には損傷しない。

20

#### 【0114】

よって、本発明のいくつかの実施形態において、本明細書に記載したような感光性組成物を硬化させることで得られた硬化物がさらに提供される。さらに別の実施形態において、本明細書に記載したような本発明の硬化物を含む光電子デバイス又はマイクロ電子デバイスが提供される。

30

#### 【0115】

以下の実施例は、本発明の特定の化合物／モノマー、ポリマー及び組成物の製造及び使用方法の詳細な説明である。詳細な製造は、前述にてより一般的に説明した製造方法の範囲内に含まれ、それを例証する役割を果たす。実施例は説明の目的にのみ提示され、発明の範囲に対する制限を意図するものではない。実施例及び明細書全般にわたって用いられるように、モノマー対触媒の比はモノマー対モル基準である。

#### 【0116】

実施例

#### 【0117】

上記及び下記において、本発明の特定の実施形態を説明するために用いられる化合物、器具及び／又は方法の一部を記述する際に下記の略語が用いられている。

40

#### 【0118】

NB：ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプトー2-エン、PENB：5-フェネチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプトー2-エン、HFANB：ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール、NBECOOH：ノルボルネニルプロパン酸、DecNB：5-デシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプトー2-エン、MA：無水マレイン酸、PBG-1：1-（9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル）エチルシクロヘキシルカルバメート、PBG-2：2-ニトロベンジル4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、PBG-3：4, 5-ジメトキシ

50

-2-ニトロベンジル2, 6-ジメチルピペリジン-1-カルボキシレート、PBG-4  
 : 2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1  
 -オン、PBG-5: 2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-  
 モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、PBG-6: 3, 4, 6, 7, 8, 9-ヘキ  
 サヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジン-1-イウム2-(3-ベンゾイル  
 フェニル)プロパノエート、PBG-7: 1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒド  
 ロアントラセン-2-イル)エチル1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、PBG  
 -8: グアニジニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオネート、PBG-9: (Z)-N-((  
 (ビス(ジメチルアミノ)メチレン)アミノ)(イソプロピルアミノ)メ  
 チレン)プロパン-2-アミニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート、T  
 MPTGE: 2, 2'-((2-エチル-2-((オキシラン-2-イルメトキシ)メ  
 チル)プロパン-1, 3-ジイル)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(オキシラ  
 ン)、GE-36: グリセロールのポリ(オキシプロピレン)エポキシドエーテルのトリ  
 グリシジルエーテル、BY16-115: シリコーン-変成エポキシ化合物、EPON  
 862: ビス(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)メタン、Si-75:  
 ((トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、3-GTS: トリエトキシ(3-  
 オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン、別称3-グリシドキシプロピルトリ  
 エトキシシラン、CPTX: 1-クロロ-4-プロポキシ-1, 9a-ジヒドロ-9H-  
 チオキサンテン-9-オン、KBM-403: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシ  
 ラン、Naugard-445: ビス(4-(2-フェニルプロパン-2-イル)フェニ  
 ル)アミン、AO-80: 2, 2'-((2-ヒドロキシ-5-メチル-1, 3-フェニ  
 レン)ビス(メチレン))ビス(4-メチルフェノール)、SIT-7908.0: ジエ  
 トキシ(プロポキシ)(3-チオシアナトプロピル)シラン、Megaface F-5  
 56: フルオロ、親水性及び親油性基を有するオリゴマー、DIC Corp.、GBL  
 :  $\gamma$ -ブチロラクトン、PGMEA: プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、  
 PBG: 光塩基発生剤、ROMA: アルコールで開環された無水マレイン酸ポリマー、R  
 OMI: アミンで開環された無水マレイン酸ポリマー、phr: 樹脂100部当たりの部  
 数、R.T.: 室温、LC-MS: 液体クロマトグラフィー質量分光法、GPC: ゲル透  
 過クロマトグラフィー、 $M_w$ : 重量平均分子量、PDI: 多分散指数、phr: 樹脂100  
 部当たりの部数。

10

20

30

#### 【0119】

下記の実施例は、本発明の組成物を用意するにあたり、本明細書に開示されるような様  
 々なポリマーの製造に用いた手法を記述する。ただし、これらの実施例は、発明の開示内  
 容を例証することを意図し、その範囲を制限するものではないことに留意されたい。

#### 【0120】

##### ポリマーの実施例

#### 【0121】

本発明の感光性組成物の形成に用いられるポリマーは、一般的に文献公知であり、文献  
 により周知の手法によって製造される。例えば、ROMAポリマーに係るすべての合成手  
 法に対しては、米国特許第8, 715, 900号、及びROMAポリマーに係るすべての  
 合成手法に対しては、2014年9月5日に出願された同時係留中の米国特許出願第14  
 /477, 928号を参照する。本願において用いられる他のポリマーは、特に米国特許  
 第5, 929, 181号、第6, 455, 650号、第6, 825, 307号、及び第7  
 , 101, 654号に記載されているような他の文献の手法のうちの任意のものによって  
 製造できる。

40

#### 【0122】

##### 光イメージ化可能なポリマー組成物及びイメージ化の研究

#### 【0123】

下記の実施例は、本発明の組成物と本明細書に記載したような様々な他の成分とのイメ  
 ージ化性を説明する。

50

## 【0124】

## 実施例1

## 【0125】

PENBとメタノールで開環されたMAとのモル比が50：50であるモノマー組成を有する完全開環コポリマー（ $M_w$ が8,500、PDIが1.9であって、ZがOであり、 $R_7$ がメチルである化学式（IIIA）の繰り返し単位）（樹脂100部）を、pphr（樹脂100部当たりの部）で表して特定量の添加剤、すなわちPBG-4（7.5 pphr）、光増感剤としてCPTX（1 pphr）、架橋剤としてTMPTGE（10 pphr）及びGE-36（50 pphr）、酸化防止剤としてAO-80（5 pphr）、Nau Gard-445（5 pphr）、Megaface F-556（0.3 pphr）、及びSIT-7908.0（3 pphr）を含むGBL（120部）に溶解し、適切な大きさのHDPE褐色ボトル内で混合した。混合物を18時間ローリングして均一な溶液を製造した。このポリマー溶液を35 psiの圧力で0.45  $\mu$ m孔のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ディスクフィルタに通して濾過することで粒子状のコンタミを除去し、濾過されたポリマー溶液を低粒子HDPE褐色ボトルに回収した。得られた溶液を5℃で保管した。

10

## 【0126】

## 実施例2～19

## 【0127】

これらの実施例2～19では、ポリマー及び他の添加剤のタイプを表1～5にまとめたように変更した以外は、実施例1を実質的に繰り返した。実施例8A～8D及び実施例11において用いられた溶媒がPGMEAであるほかは、実施例2～19のすべてにおいてGBLを溶媒として用いた。実施例15～18ではGBL230部を用い、実施例19ではGBL180部を用いた。

20

## 【0128】

## 【表1】

表 1

| 成分             | 実施例2           | 実施例3           | 実施例4           | 実施例5           | 実施例14          |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| ポリマー（量）        | 100 pphr       | 100 pphr       | 100 pphr       | 100 pphr       | 100 pphr       |
| ポリマー（タイプ）      | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH |
| PBG-4          | 7.5 pphr       | 7.5 pphr       | 5 pphr         | 5 pphr         | 7.5 pphr       |
| CPTX           | 1 pphr         | 1 pphr         | 1 pphr         | 1 pphr         | 1 pphr         |
| TMPTGE         | 10 pphr        | 10 pphr        | 25 pphr        | ---            | ---            |
| BY16-115       | ---            | ---            | ---            | 25 pphr        | ---            |
| GE-36          | 50 pphr        | 50 pphr        | 25 pphr        | 25 pphr        | 50 pphr        |
| AO-80          | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         |
| Nau Gard 445   | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         | 5 pphr         |
| Megaface F-556 | 0.2 pphr       | 0.3 pphr       | ---            | ---            | 0.3 pphr       |
| SIT-7908.0     | 3 pphr         | 3 pphr         | 3 pphr         | 3 pphr         | 3 pphr         |

30

40

## 【0129】

【表 2】

表 2

| 成分         | 実施例 6          | 実施例 7          |
|------------|----------------|----------------|
| ポリマー (量)   | 100 phr        | 100 phr        |
| ポリマー (タイプ) | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH |
| PBG-4      | 5 phr          | 5 phr          |
| CPTX       | ---            | 1 phr          |
| TMPTGE     | 40 phr         | 40 phr         |

10

【 0 1 3 0 】

【表 3】

表 3

| 成分             | 実施例 8 A        | 実施例 8 B        | 実施例 8 C        | 実施例 8 D        |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| ポリマー (量)       | 100 phr        | 100 phr        | 100 phr        | 100 phr        |
| ポリマー (タイプ)     | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH | PENB/ROMA-MeOH |
| PBG            | PBG-1、<br>5phr | PBG-2、<br>5phr | PBG-3、<br>5phr | PBG-4、<br>5phr |
| CPTX           | 1 phr          | 1 phr          | 1 phr          | 1 phr          |
| TMPTGE         | 40 phr         | 40 phr         | 40 phr         | 40 phr         |
| Megaface F-556 | 0.15 phr       | 0.15 phr       | 0.15 phr       | 0.15 phr       |
| SIT-7908.0     | 3 phr          | 3 phr          | 3 phr          | 3 phr          |

20

【 0 1 3 1 】

【表 4】

表 4

| 成分             | 実施例 9        | 実施例 1 0       | 実施例 1 1        | 実施例 1 2                    | 実施例 1 3        |
|----------------|--------------|---------------|----------------|----------------------------|----------------|
| ポリマー (量)       | 100 phr      | 100 phr       | 100 phr        | 100 phr                    | 100 phr        |
| ポリマー (タイプ)     | NB/ROMA-BuOH | HFANB/NBECOOH | PENB/ROMA-MeOH | Sty/ROMI-BuNH <sub>2</sub> | PENB/ROMA-MeOH |
| PBG            | PBG-4        | PBG-4         | PBG-6          | PBG-4                      | PBG-5          |
| PBG            | 5 phr        | 5 phr         | 5 phr          | 10 phr                     | 7.6 phr        |
| CPTX           | 1 phr        | 1 phr         | 1 phr          | ---                        | ---            |
| TMPTGE         | 40 phr       | 40 phr        | 40 phr         | 40 phr                     | 10 phr         |
| GE-36          | ---          | ---           | ---            | ---                        | 50 phr         |
| Megaface F-556 | 0.15 phr     | 0.15 phr      | 0.15 phr       | ---                        | 0.3 phr        |
| SIT-7908.0     | 3 phr        | 3 phr         | 3 phr          | ---                        | 3 phr          |

40

【 0 1 3 2 】

【表 5】

表 5

| 成分         | 実施例1 5                   | 実施例1 6                   | 実施例1 7                   | 実施例1 8                   | 実施例1 9                   |
|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ポリマー (量)   | 100 phr                  | 100 phr                  | 100 phr                  | 100 phr                  | 100 phr                  |
| ポリマー (タイプ) | DedNB/PENB/RO<br>MA-MeOH | DedNB/PENB/R<br>OMA-MeOH | DedNB/PENB/R<br>OMA-MeOH | DedNB/PENB/R<br>OMA-MeOH | DedNB/PENB/R<br>OMA-MeOH |
| (モル比)      | (20/30/50)               | (20/30/50)               | (20/30/50)               | (20/30/50)               | (20/30/50)               |
| PBG        | PBG-7                    | PBG-8                    | PBG-2                    | PBG-9                    | PBG-4                    |
| PBG        | 7.5 phr                  | 7.5 phr                  | 7.5 phr                  | 7.5 phr                  | 5 phr                    |
| CPTX       | 2.5 phr                  | 2.5 phr                  | 2.5 phr                  | 2.5 phr                  | 1.5 phr                  |
| EPON-862   | 20 phr                   | 20 phr                   | 20 phr                   | 20 phr                   | 20 phr                   |
| GE-36      | 30 phr                   | 30 phr                   | 30 phr                   | 30 phr                   | 30 phr                   |
| 3-GTS      | 3 phr                    | 3 phr                    | 3 phr                    | 3 phr                    | 3 phr                    |

## 【0133】

上記の表1～5において用いられたポリマー、PENB/ROMA-MeOHは、PENBとメタノールで開環されたMAとのモル比が50：50であるポリマー（ $M_w$ が8,500、PDIが1.9であって、ZがOであり、 $R_7$ がメチルである化学式（IIIA）の繰り返し単位）を意味する。同様に、NB/ROMA-BuOHは、NBとn-ブタノールで開環されたMAとのモル比が50：50であるポリマー（ $M_w$ が12,500、PDIが2.1であって、ZがOであり、 $R_7$ がn-ブチルである化学式（IIIA）の繰り返し単位）を意味し、Sty/ROMI-BuNH<sub>2</sub>は、スチレンとn-ブチルアミンで開環されたMAとのモル比が75：25であるポリマー（ $M_w$ が22,600、PDIが2であって、ZがN-n-ブチルであり、 $R_7$ が水素である化学式（IIIA）の繰り返し単位）であることを意味し、DedNB/PENB/ROMA-MeOHは、MA単位がメタノールで開環された20/30/50のモル比のターポリマー（ $M_w$ 14,500、PDI1.9）であり、HFANB/NBetCOOHは、HFANBとNBetCOOHとの75：25のモル比のコポリマー（ $M_w$ 125,000、PDI2.3）である。

## 【0134】

実施例20

## 【0135】

スピンコーティングの手法

## 【0136】

実施例1～18において、上述のように形成された組成物を室温にした後に、下記に詳しく記述されるように、それぞれを熱酸化シリコンウエハに、まず500rpmで10秒間、次いで選択された回転速度で30秒間スピンコーティングすることで塗布した。

## 【0137】

実施例21

## 【0138】

塗布後ベークの手法（PAB）

## 【0139】

実施例19の手法によって製造された基板を、次いで、高分子膜を得るために、下記の実施例で詳しく説明するように、選択された温度で十分な時間ホットプレート上においた。

## 【0140】

10

20

30

40

50

## 実施例 2 2

## 【0 1 4 1】

光イメージ化の手法

## 【0 1 4 2】

各ポリマー膜を、次いで、下記の実施例に記載したように、有効露光量において、パターン化されたマスクを用いるか又はマスクなしで、広帯域Hg蒸気光源（365nmバンドパスフィルタ使用）を通じてイメージ状露光させた。

## 【0 1 4 3】

## 実施例 2 3

## 【0 1 4 4】

露光後ベーク（PEB）の手法

## 【0 1 4 5】

実施例 2 2 の露光膜の一部を、次いで、下記の実施例でより詳しく記述されるように、選択された時間、選択された温度でホットプレート上で露光後ベークした。

## 【0 1 4 6】

## 実施例 2 4

## 【0 1 4 7】

水性塩基現像の手法

## 【0 1 4 8】

実施例 2 2 の手法による露光後の各膜及び実施例 2 3 に記載の手法による PEB 後の一部の膜のサンプルを、次のように現像した。露光された基板及び場合によっては露光して露光後ベークした基板を、現像液（2.38重量%のTMAH）に様々な時間で浸漬させた（浸漬現像）。ポジティブトーン（PT）のイメージ現像を示す膜の非露光領域の膜厚損失又は暗視野損失（DFL）は、膜の非露光領域における現像前後の膜厚を測定することで決定され、放射線に露光させない膜領域における膜厚の%損失として報告する。ネガティブトーン（NT）のイメージ現像を示す膜の露光領域の膜厚損失又は明視野損失（BFL）は、膜の露光領域における現像前後の膜厚を測定することで決定され、放射線に露光した膜領域における膜厚の%損失として報告する。

## 【0 1 4 9】

## 実施例 2 5

## 【0 1 5 0】

溶解速度の測定

## 【0 1 5 1】

コーティング膜の膜厚は、水性塩基現像液（2.38重量%のTMAH）への浸漬の前後に、プロファイラーを用いて測定した。溶解速度は、測定された膜厚損失及び現像液への浸漬時間に基づいて計算された。

## 【0 1 5 2】

## 実施例 2 6

## 【0 1 5 3】

硬化の手法

## 【0 1 5 4】

残留溶媒をさらに除去して膜を180℃で2時間かけて熱硬化させるために、スピンコーティングされた膜のサンプルを必要に応じて窒素雰囲気の中でベークした。この硬化された膜を用いて、それらの熱機械的特性、例えばウエハストレス、ヤング率、引張強度（TS）、破断伸び率（ETB）、ガラス転移温度（ $T_g$ ）、熱膨張係数（CTE）、熱分解温度、熱サイクリングテスト（TCT）、熱酸化安定性テスト（TOS）、Siに対する接着性、Cuに対する接着性及びパターンフローを測定した。

以下の実施例 2 6～3 3 は、本発明の組成物の光イメージ性を説明する。

## 【0 1 5 5】

## 実施例 2 7

## 【0156】

実施例1の組成物を、4インチの熱酸化シリコンウエハ上に1400rpmで30秒間スピコーティングし、110℃で3分間塗布後ベーク（PAB）して、10.5μmの厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源（365nmバンドパスフィルタ使用）にて327mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で膜を露光した。次いで、140℃で5分間露光後ベーク（PEB）して、10.2μmの膜厚を得た。2.38重量%のTMAHによる45秒間の現像後、露光領域における膜厚は8.1μmに減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、10μmのトレンチ及び20μmのラインパターンが明確に観察された。計算された明視野損失（BFL）は21%であった。

10

## 【0157】

## 実施例28

## 【0158】

実施例2の組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に1300rpmで30秒間スピコーティングし、120℃で3分間塗布後ベーク（PAB）して、9.7μmの厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源（365nmバンドパスフィルタ使用）にて350mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で膜を露光した。次いで140℃で5分間露光後ベーク（PEB）して、9.1μmの膜厚を得た。2.38重量%のTMAHによる50秒間の現像後、露光領域における膜厚は9.3μmとやや増加し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、10μmのトレンチ及び20μmのラインパターンが明確に観察された。計算された明視野損失（BFL）は-2%であり、これは露光領域における2%の膜厚の増加を示す。

20

## 【0159】

## 実施例29

## 【0160】

実施例4の組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に1100rpmで30秒間スピコーティングし、120℃で3分間塗布後ベーク（PAB）して、10.1μmの厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源（365nmバンドパスフィルタ使用）にて400mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で膜を露光した。次いで135℃で5分間露光後ベーク（PEB）して、9.8μmの膜厚を得た。2.38重量%のTMAHによる120秒間の現像後、露光領域における膜厚は9.4μmとやや減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、10μmのトレンチ及び20μmのラインパターンが明確に観察された。計算された明視野損失（BFL）は4%であった。

30

## 【0161】

図1は、ネガティブトーンの光イメージ化によって形成された22.8μmのスペース及び30.9μmのラインのSEM写真を示し、これは本発明の組成物によって高品質のイメージが得られることを証明している。

40

## 【0162】

## 実施例30

## 【0163】

実施例9の組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に4000rpmで30秒間スピコーティングし、100℃で3分間塗布後ベーク（PAB）して、1.8μmの厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源（365nmバンドパスフィルタ使用）にて327mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で膜を露光した。次いで120℃で2分間露光後ベーク（PEB）した。2.38重量%のTMAHによる0秒間の現像後、露光領域における膜厚は1.4μmに減少し、非露光領域の膜が完全に除去され

50

てネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、 $3\mu\text{m}$ のライン、 $10\mu\text{m}$ のピラー及び $50\mu\text{m}$ のコンタクトホールパターンが明確に観察された。計算された明視野損失 (BFL) は  $21\%$ であった。

【0164】

実施例 3 1

【0165】

実施例 1 0 の組成物を 4 インチの熱酸化シリコンウエハ上に  $3000\text{rpm}$  で 3 0 秒間スピンコーティングし、 $100^\circ\text{C}$  で 2 分間塗布後ベーク (PAB) して、 $2.7\mu\text{m}$  の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{nm}$  バンドパスフィルタ使用) にて  $510\text{mJ}/\text{cm}^2$  の露光量で膜を露光した。次いで  $115^\circ\text{C}$  で 4 分間露光後ベーク (PEB) した。 $2.38$  重量%のTMAHによる35秒間の現像後、露光領域における膜厚は  $2.2\mu\text{m}$  に減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、 $3\mu\text{m}$  のライン、 $10\mu\text{m}$  のピラー及び  $50\mu\text{m}$  のコンタクトホールパターンが明確に観察された。計算された明視野損失 (BFL) は  $18\%$ であった。

10

【0166】

実施例 3 2

【0167】

実施例 1 1 の組成物を 4 インチの熱酸化シリコンウエハ上に  $2000\text{rpm}$  で 3 0 秒間スピンコーティングし、 $100^\circ\text{C}$  で 2 分間塗布後ベーク (PAB) して、 $1.6\mu\text{m}$  の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{nm}$  バンドパスフィルタ使用) にて  $791\text{mJ}/\text{cm}^2$  の露光量で膜を露光した。次いで  $120^\circ\text{C}$  で 3 分間露光後ベーク (PEB) した。 $2.38$  重量%のTMAHによる105秒間の現像後、露光領域における膜厚は  $0.1\mu\text{m}$  に減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。計算された明視野損失 (BFL) は  $94\%$ であった。

20

【0168】

実施例 3 3

【0169】

実施例 1 2 の組成物を 4 インチの熱酸化シリコンウエハ上に  $700\text{rpm}$  で 3 0 秒間スピンコーティングし、 $110^\circ\text{C}$  で 2 分間塗布後ベーク (PAB) して、 $13\mu\text{m}$  の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{nm}$  バンドパスフィルタ使用) にて、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$  の露光量で膜を露光した。 $2.38$  重量%のTMAHによる7秒間の現像後、非露光領域における膜厚は  $8.7\mu\text{m}$  に減少し、露光領域の膜は、完全に除去されてポジティブトーンイメージを形成した。計算された暗視野損失 (DFL) は  $33\%$ であった。

30

【0170】

図 2 は、 $7.8\mu\text{m}$  のスペースが明確に可視的なSEM写真を示し、したがって、本発明の組成物がポジティブトーンイメージを形成するように容易に調整することができることを証明している。

40

【0171】

実施例 3 4

【0172】

実施例 1 3 の組成物を 4 インチの熱酸化シリコンウエハ上に  $1000\text{rpm}$  で 3 0 秒間スピンコーティングし、 $100^\circ\text{C}$  で 3 分間塗布後ベーク (PAB) して、 $9.8\mu\text{m}$  の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{nm}$  バンドパスフィルタ使用) にて  $644\text{mJ}/\text{cm}^2$  の露光量で膜を露光した。次いで  $140^\circ\text{C}$  で 3 分間露光後ベーク (PEB) した。 $2.38$  重量%のTMAHによる40秒

50

間の現像後、露光領域における膜厚は $8.6\text{ }\mu\text{m}$ に減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、 $2\text{ }\mu\text{m}$ のラインパターン形成が明確に観察された。計算された明視野損失 (BFL) は6%であった。

【0173】

実施例35

【0174】

実施例17の組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に $1000\text{ rpm}$ で30秒間スピンコーティングし、 $100^\circ\text{C}$ で3分間塗布後ベーク (PAB) して、 $9.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{ nm}$ バンドパスフィルタ使用) に $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で膜を露光した。次いで $140^\circ\text{C}$ で3分間露光後ベーク (PEB) した。2.38重量%のTMAHによる60秒間の現像後、露光領域における膜厚は $8.3\text{ }\mu\text{m}$ とやや減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、 $25\text{ }\mu\text{m}$ のライン及び $100\text{ }\mu\text{m}$ のビアパターンが明確に観察された。計算された明視野損失 (BFL) は9%であった。

【0175】

実施例36

【0176】

実施例19の組成物を5インチの熱酸化シリコンウエハ上に $1800\text{ rpm}$ で30秒間スピンコーティングし、 $100^\circ\text{C}$ で3分間塗布後ベーク (PAB) して、 $9.6\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの膜を得た。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域Hg蒸気光源 ( $365\text{ nm}$ バンドパスフィルタ使用) にて $405\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で膜を露光した。次いで $120^\circ\text{C}$ で5分間露光後ベーク (PEB) した。2.38重量%のTMAHによる25秒間の現像後、露光領域における膜厚は $7.9\text{ }\mu\text{m}$ に減少し、非露光領域の膜が完全に除去されてネガティブトーンイメージを形成した。トップダウン方式で撮影した光学顕微鏡写真イメージから明らかなように、 $10\text{ }\mu\text{m}$ のライン及び $25\text{ }\mu\text{m}$ のビアパターンが明確に観察された。計算された明視野損失 (BFL) は18%であった。

【0177】

溶解速度の測定

【0178】

下記の実施例37及び38は、本発明の組成物の溶解速度を測定してポジティブトーン又はネガティブトーンの挙動を立証する手法を説明する。

【0179】

実施例37

【0180】

実施例6の組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に $2000\text{ rpm}$ で30秒間スピンコーティングし、 $130^\circ\text{C}$ で3分間塗布後ベーク (PAB) した。ウエハを2分割した。一方の部分の膜の溶解速度は、2.38重量%のTMAHに浸漬してTMAH浸漬前後の膜厚を測定することで測定した。測定された溶解速度は $215\text{ nm}/\text{秒}$ であった。他方の部分の膜は、まず $1\text{ J}/\text{cm}^2$ のブランケット露光量 (EXD) で露光した後、同様にその溶解速度を測定したところ、 $536\text{ nm}/\text{秒}$ に増加した。これはポジティブトーン (PT) の挙動を示す。すなわち、露光領域は放射線に露光するときによりさらに可溶性になった。

【0181】

同じ組成物を4インチの熱酸化シリコンウエハ上に $2000\text{ rpm}$ で30秒間スピンコーティングし、 $130^\circ\text{C}$ で3分間塗布後ベークしてから、2つの部分に切断した。一方の部分は、露光後ベーク (PEB) 条件を模倣するために、 $130^\circ\text{C}$ で3分間さらにベークした。この膜の溶解速度は $100\text{ nm}/\text{秒}$ であった。他方の部分の膜を $1\text{ J}/\text{cm}^2$ の放射線量 (EXD) に露光させ、次いで、この露光部分を $130^\circ\text{C}$ で3分間露光後ベーク (

P E B) してから溶解速度を測定したところ、著しく減少して膜厚が 1 % 膨脹した。これはネガティブトーン (N T) の挙動を示す。

【0182】

実施例 38

【0183】

実施例 7 の組成物を 4 インチの熱酸化シリコンウエハ上に 2000 r p m で 30 秒間スピ  
ンコーティングし、130℃で3分間塗布後ベークしてから、2つの部分に切断した。  
第1部分は、露光後ベーク (P E B) 条件を模倣するために、130℃で3分間さらにベ  
ークした。この膜の溶解速度は 61 n m / 秒であった。第2部分の膜は、1 J / c m <sup>2</sup> の  
線量 (E X D) に露光させた。次いで、露光部分を 130℃で3分間露光後ベーク (P E  
B) してから同様にその溶解速度を測定したところ、著しく減少して膜厚が 6 % 膨脹した  
。これはネガティブトーン (N T) の挙動を示す。

【0184】

実施例 39

【0185】

実施例 8 A ~ 8 D の組成物から、それぞれ 2 個のサンプルを次のようにスピ  
ンコーティングした。第1サンプルは、熱酸化シリコンウエハ上に 1000 r p m で 30 秒間スピ  
ンコーティングして、約 2 μ m の膜厚を得た。第2サンプルは、2000 r p m で 30 秒間  
スピ  
ンコーティングして、約 1.5 μ m の膜厚を得た。これらの膜のサンプルは、すべて  
、100℃で3分間塗布後ベークした。膜の膜厚 (F T) を測定してから、510 m J /  
c m <sup>2</sup> の露光量で露光させた。露光膜を様々な温度で5分間露光後ベーク (P E B) し、  
2.38 % T M A H に浸漬して、水で洗浄し、空気乾燥させた後、それらの膜厚を測定し  
た。初期 F T、それぞれのサンプルに用いられた P E B 温度、現像時間、最終 F T 及び %  
F T 維持率を含む結果を表 6 にまとめた。表 6 に示されたデータから明らかなように、膜  
厚が様々な量で維持され、これは光架橋の程度を示す。テストした 4 種の光塩基発生剤の  
うち、P B G - 4 は最も高い光架橋能を有する。

【0186】

【表 6】

表 6

| 実施例<br>番号 | P B G     | 初期 F T、<br>μ m | P E B、<br>℃ | 現像時間<br>s e c | 最終 F T、<br>μ m | % F T 維持率 |
|-----------|-----------|----------------|-------------|---------------|----------------|-----------|
| 8A        | P B G - 1 | 2.13           | 130         | 37            | 0              | 0         |
| 8A        | P B G - 1 | 1.46           | 135         | 30            | 0.07           | 5         |
| 8B        | P B G - 2 | 2.06           | 130         | 15            | 0.51           | 25        |
| 8B        | P B G - 2 | 1.46           | 135         | 30            | 0.81           | 55        |
| 8C        | P B G - 3 | 2.14           | 130         | 15            | 1.13           | 53        |
| 8C        | P B G - 3 | 1.42           | 135         | 30            | 0.85           | 60        |
| 8D        | P B G - 4 | 2.12           | 130         | 120           | 1.96           | 92        |
| 8D        | P B G - 4 | 1.51           | 125         | 80            | 1.32           | 87        |

【0187】

下記の実施例 40 は、本発明の組成物の保存寿命安定性を説明する。

【0188】

実施例 40

【0189】

実施例 3 の組成物の粘度を室温で 14 日間モニタリングした。粘度は次のように変化し  
た。0 日目：340 c p s、6 日目：323 c p s、9 日目：317 c p s、14 日目：  
358 c p s。これらの結果によると、室温で維持された組成物の粘度増加は、2 週間で

わずか約 5 % であり、本発明の組成物が室温で非常に安定であることが示された。

#### 【0190】

下記の実施例 41 は、表 7 にまとめたように、本発明の組成物が特にヤング率、ウエハストレス、引張強度 (T S)、E T B、C T E 及び  $T_g$  のような良好な熱機械的特性を示すことをさらに証明している。

#### 【0191】

実施例 41

#### 【0192】

実施例 1 ~ 5 及び実施例 14 の組成物を 5 インチのペアシリコンウエハ上にスピンコーティングして、9 ~ 13  $\mu\text{m}$  の厚さ範囲の膜を得た。これらの膜を放射線に 500 ~ 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の線量レベルで露光させ、130 ~ 140  $^{\circ}\text{C}$  の範囲で 3 ~ 5 分間露光後ベークした。これらの膜を窒素雰囲気下にて 180  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間かけてオーブンで硬化させた。次いで、これらの膜の様々な熱機械的特性を表 7 にまとめたように測定した。これらの結果から、本発明の組成物から得られた膜は、表 7 にまとめたように、様々な他の向上した特性のなかで、低いウエハストレス及び高い破断伸び率を示すことが明らかである。

#### 【0193】

#### 【表 7】

表 7

| 特性                           | 実施例 1         | 実施例 2          | 実施例 3          | 実施例 4         | 実施例 5         | 実施例 14          |
|------------------------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|
| TCT                          | 合格            | ---            | ---            | 合格            | 合格            | ---             |
| TOS                          | ---           | ---            | 合格             | ---           | ---           | ---             |
| Si に対する接着性                   | ---           | ---            | 合格             | 合格            | ---           | ---             |
| Cu に対する接着性                   | ---           | ---            | 合格             | 合格            | ---           | ---             |
| ヤング率 (GPa)                   | 1.1 $\pm$ 0.1 | 1.4 $\pm$ 0.01 | 1.1 $\pm$ 0.04 | 2.3 $\pm$ 0.1 | 2.0 $\pm$ 0.1 | 0.98 $\pm$ 0.08 |
| 引張強度 (MPa)                   | 19 $\pm$ 2    | 26 $\pm$ 2     | 21 $\pm$ 5     | 43 $\pm$ 3    | 36 $\pm$ 6    | 18 $\pm$ 2      |
| ETB (%)                      | 14 $\pm$ 15   | 35 $\pm$ 15    | 24 $\pm$ 5     | 5 $\pm$ 2     | 4 $\pm$ 3     | 4 $\pm$ 1       |
| CTE ( $\text{ppmK}^{-1}$ )   | 200           | 175            | 130            | ---           | 60            | ---             |
| ウエハストレス (MPa)                | 4 $\pm$ 3     | 4 $\pm$ 2      | 3 $\pm$ 2      | 17            | 8 $\pm$ 1     | 5 $\pm$ 3       |
| $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 122           |                | 119            | 156           | 144           | ---             |

#### 【0194】

下記の実施例 42 及び 43 は、異なる露光量の使用による、得られたイメージの品質向上について説明する。

#### 【0195】

実施例 42 ~ 43

#### 【0196】

実施例 42 では実施例 19 の組成物を用いた。実施例 43 では、20 phr の T M P T G E 及び 30 phr の G E - 36 を架橋剤として用いた以外は、実質的に実施例 4 の組成物を使用した。

#### 【0197】

次いで、実施例 29 及び 36 にそれぞれ記載したような手法を実質的に用いて、4 インチの熱酸化シリコンウエハ上にそれぞれの組成物をスピンコーティングした。ウエハを 120  $^{\circ}\text{C}$  で 3 分間塗布後ベーク (P A B) した。次いで、パターン化されたマスクを用いて、広帯域 H g 蒸気光源 (365 nm バンドパスフィルタ使用) にて膜を露光させて、各膜を表 8 にまとめたように異なる露光量 (E X D、 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) に露光させた。次いで、露光膜のそれぞれを 140  $^{\circ}\text{C}$  で 5 分間露光後ベーク (P E B) し、実施例 29 及び 36 に記述されたように現像した。その後、露光膜のそれぞれを S E M 写真撮影した。形成された膜のそれぞれについて測定された明視野損失 (B F L) 及び 75  $\mu\text{m}$  のビアの側壁角度

の測定値を表9にまとめた。このデータから、より高い露光エネルギーにより側壁角度及び膜損失が改善することが明らかである。

【0198】

図3A～3Cは、実施例42の組成物から得た75 $\mu$ mのビアの断面のSEM顕微鏡写真を示す。これら顕微鏡写真から、露光エネルギー量を150mJ/cm<sup>2</sup>から400mJ/cm<sup>2</sup>に増加させることで、明視野損失(BFL)は38%から10%まで大幅に減少し、同時に側壁角度は53°から68°へと着実に増加したことが非常に明らかである。図4A～4Cに示されたSEM顕微鏡写真からわかるように、実施例43の組成物においても同様の結果が得られた。露光量を100mJ/cm<sup>2</sup>から300mJ/cm<sup>2</sup>に増加させることで、測定されたBFLは図4A～4Cにおいて17%から7%に減少した。側壁角度も25°から82°へと大幅に増加した。したがって、本発明において、組成物の露光量(EXD)によって、側壁角度を増加させ、膜損失の程度を減少させる調整を容易に行い得ることが示された。

【0199】

【表8】

表 9

| EXD, mJ/cm <sup>2</sup> | 実施例42  |      | 実施例43  |      |
|-------------------------|--------|------|--------|------|
|                         | BFL, % | 側壁角度 | BFL, % | 側壁角度 |
| 100                     | —      | —    | 17     | 25°  |
| 150                     | 38     | 53°  | —      | —    |
| 200                     | —      | —    | 8.3    | 57°  |
| 250                     | 21     | 58°  | —      | —    |
| 300                     | —      | —    | 7.2    | 82°  |
| 400                     | 10     | 68°  | —      | —    |

【0200】

以上の特定の例により本発明を説明してきたが、本発明はそれらにより限定されるものと解釈すべきではない。むしろ、本発明は、ここに開示された一般領域を包含するものであり、その趣旨及び範囲から逸脱することなく種々の変更形態及び実施形態を行うことが可能である。

なお、この出願により開示される事項には、以下のものが含まれる。

〔1〕

b) 化学式(I A)で表される1つ以上の第1タイプの繰り返し単位及び／又は化学式(I I A)で表される第2タイプの繰り返し単位と、化学式(I I I A)、又は(I I I B)で表される第3タイプの繰り返し単位と、を有するポリマー、

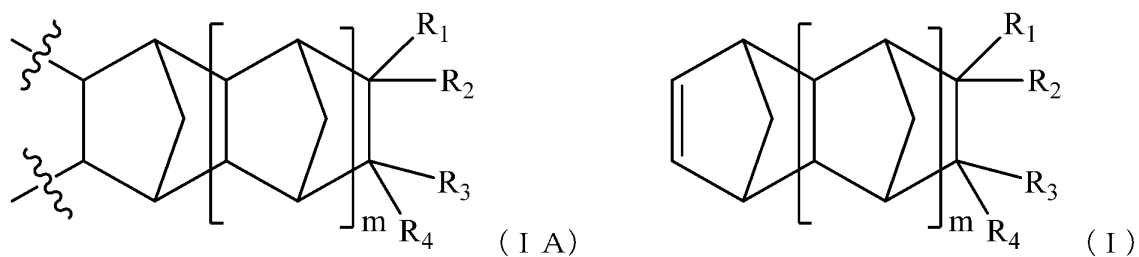
b) 光塩基発生剤、及び

c) 担体溶媒

を含み、

前記第1タイプの繰り返し単位は化学式(I)のモノマー由来であり、前記第2タイプの繰り返し単位は化学式(I I)のモノマー由来であり、前記第3タイプの繰り返し単位は化学式(I I I)のモノマー由来である、光イメージ化可能な組成物。

【化 2 1 - 1】



10

〔式中、

mは0、1又は2の整数であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>－C<sub>12</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>－C<sub>12</sub>)アルキル、パーフルオロ(C<sub>1</sub>－C<sub>12</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>－C<sub>12</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>－C<sub>12</sub>)ビスシクロアルキル、(C<sub>7</sub>－C<sub>14</sub>)トリシクロアルキル、(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>)アルキル、パーフルオロ(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリール、パーフルオロ(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>－C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>5</sub>－C<sub>10</sub>)ヘテロアリール、(C<sub>5</sub>－C<sub>10</sub>)ヘテロアリール(C<sub>1</sub>－C<sub>3</sub>)アルキル、ヒドロキシ、(C<sub>1</sub>－C<sub>12</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>－C<sub>12</sub>)シクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>－C<sub>12</sub>)ビスシクロアルコキシ、(C<sub>7</sub>－C<sub>14</sub>)トリシクロアルコキシ、(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリールオキシ(C<sub>1</sub>－C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>5</sub>－C<sub>10</sub>)ヘテロアリールオキシ(C<sub>1</sub>－C<sub>3</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリールオキシ、(C<sub>5</sub>－C<sub>10</sub>)ヘテロアリールオキシ、(C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>)アシルオキシ、－(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>－C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OR、

20

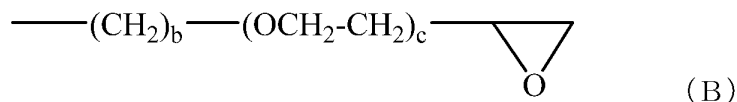
【化 2 1 - 2】

化学式 (A) の基



30

化学式 (B) の基



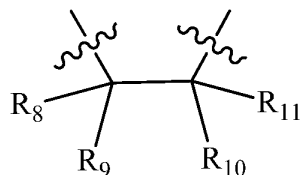
(式中、

aは0～4の整数であり、bは0～10の整数であり、cは0、1、2、3又は4の整数であり、かつ

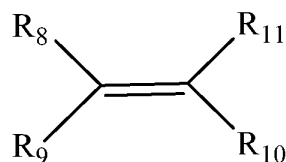
Rは、水素、直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>5</sub>－C<sub>8</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>－C<sub>10</sub>)アリール、又は(C<sub>7</sub>－C<sub>12</sub>)アラルキルである)から選択されるヒドロカルビル又はハロヒドロカルビル基を示し、

40

【化 2 1 - 3】



(I I A)

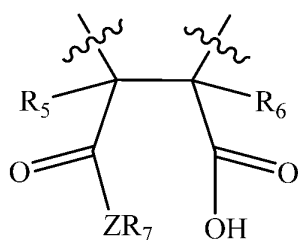


(I I)

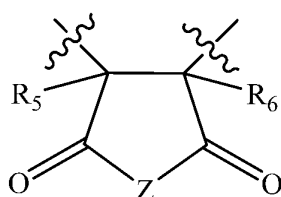
式中、

$R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_5 - C_8$ ) シクロアルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、及び ( $C_7 - C_{12}$ ) アラルキルから選択され、

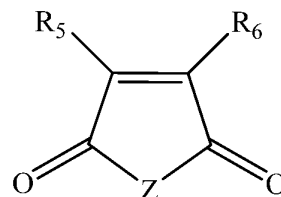
【化 2 1 - 4】



(I I I A)



(I I I B)



(I I I)

式中、Z は、O 又は  $N - R_{12}$  (ここで、 $R_{12}$  は、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルキル、及び ( $C_6 - C_{12}$ ) アリールである) であり、

$R_5$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、フッ素化又は過フッ素化 ( $C_1 - C_9$ ) アルキル、( $C_6 - C_{12}$ ) アリール、及び ( $C_6 - C_{12}$ ) アリール ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキルから選択され、

前述の基のそれぞれは、原子価により許容される場合、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルキル、( $C_1 - C_6$ ) パーフルオロアルキル、( $C_1 - C_6$ ) アルコキシ、( $C_3 - C_7$ ) シクロアルコキシ、( $C_1 - C_6$ ) パーフルオロアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖ヒドロキシ ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、アセトキシ、フェニル、ヒドロキシフェニル及びアセトキシフェニルから選択された 1 つ以上の基で置換されていてもよい。]

〔2〕

Z が O であり、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $R_7$  が水素、又は直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキルである、上記〔1〕に記載の組成物。

〔3〕

Z は  $N - R_{12}$  であり、 $R_5$  及び  $R_6$  が水素であり、 $R_7$  が水素であり、 $R_{12}$  が水素、又は直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_9$ ) アルキルである、上記〔1〕に記載の組成物。

〔4〕

m は 0 であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、独立に、水素、ヘキシル、デシル、 $-(CH_2)_2 - C(CF_3)_2 OH$ 、 $-(CH_2)_2 - CO_2 H$ 、ベンジル及びフェネチルを示す上記〔1〕に記載の組成物。

〔5〕

前記ポリマーは、

ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン (NB)、

5-デシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン (DecNB)、

10

20

30

40

50

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール (HFANB)、

5-フェネチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (PENB)、及び  
ノルボルネニルプロパン酸 (NBETCOOH)

からなる群より選択された相応するモノマー由来の1つ以上の第1タイプの繰り返し単位を含む、上記〔1〕に記載の組成物。

〔6〕

前記ポリマーは、

スチレン、及び

α-メチルスチレン

からなる群より選択された相応するモノマー由来の1つ以上の第2タイプの繰り返し単位を含む、上記〔1〕に記載の組成物。

〔7〕

前記ポリマーは、

無水マレイン酸、及び

2-メチル-無水マレイン酸

からなる群より選択された相応するモノマー由来の1つ以上の第3タイプの繰り返し単位を含む、上記〔1〕に記載の組成物。

〔8〕

前記ポリマーは、

5-フェネチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン由来の繰り返し単位及びメタノールで開環された開環無水マレイン酸繰り返し単位を含有するコポリマー、

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン由来の繰り返し単位及びn-ブタノールで開環される開環無水マレイン酸繰り返し単位を含有するコポリマー、

5-フェネチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-デシルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン由来の繰り返し単位及びメタノールで開環された開環無水マレイン酸繰り返し単位を含有するターポリマー、及び

スチレン由来の繰り返し単位及びn-ブチルアミンで開環された開環無水マレイン酸繰り返し単位を含有するコポリマー

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔9〕

前記光塩基発生剤は、

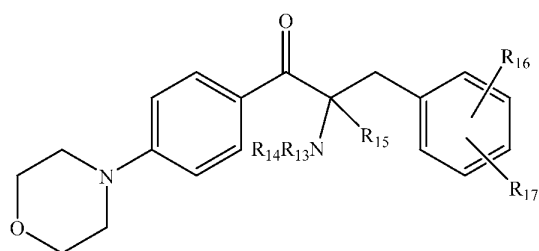
10

20

30

【化 2 1 - 5】

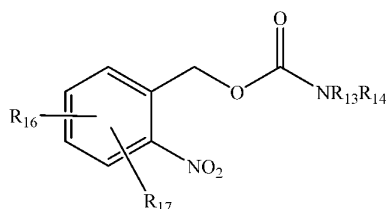
化学式 (I V) の化合物



(I V)

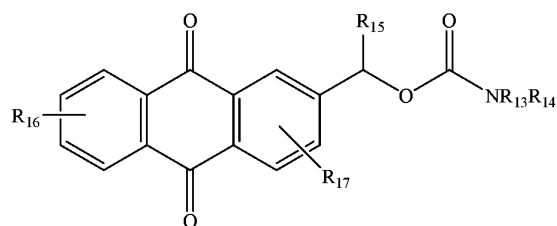
10

化学式 (V) の化合物



(V)

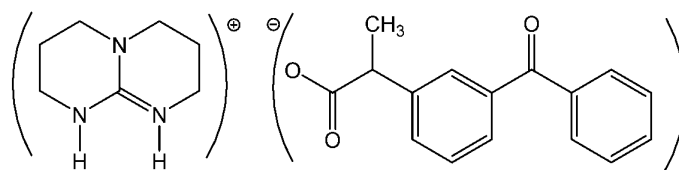
化学式 (V I) の化合物



(V I)

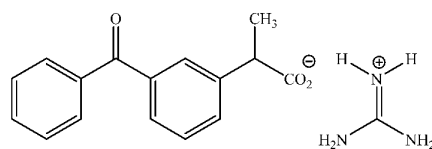
20

化学式 (V I I A)、(V I I B)、又は (V I I C) の化合物

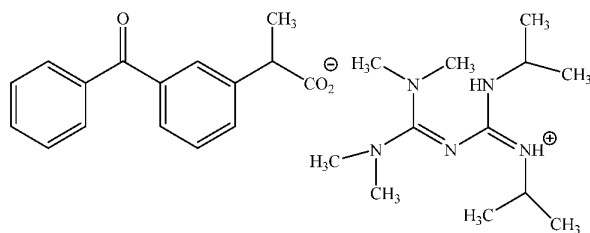


(V I I A)

30



(V I I B)



(V I I C)

40

からなる群より選択され、  
式中、

$R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_8$ ) アル

50

キル、及び (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールから選択されるか、又は、R<sub>13</sub> と R<sub>14</sub> はそれらが結合する窒素原子と共に 5～7 員モノサイクリック環又は 6～12 員バサイクリック環を形成し、前記環は、O 及び N から選択された 1 つ以上のヘテロ原子を含んでもよく、前記環は、直鎖もしくは分岐鎖 (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖 (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>) アルコキシ及び (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールオキシで置換されていてもよく、

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 及び R<sub>17</sub> は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 (C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) アルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖 (C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>) アルコキシ及び (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>) アリールオキシから選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

10

〔10〕

前記光塩基発生剤は、

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-ニトロベンジル 4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、

4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 2, 6-ジメチルピペリジン-1-カルボキシレート、

20

1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチルシクロヘキシルカルバメート、

3, 4, 6, 7, 8, 9-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジン-1-イウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート、

1-(9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチル 1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、

ジアミノメタンイミニウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート、及び

(Z)-N-((ビス(ジメチルアミノ)メチレン)アミノ)(イソプロピルアミノ)メチレン)プロパン-2-アミニウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエートからなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

30

〔11〕

架橋剤、

酸化防止剤、及び

接着促進剤

からなる群より選択された 1 つ以上の添加剤をさらに含む、上記〔1〕に記載の組成物。

〔12〕

前記架橋剤は、

2, 2'-((2-エチル-2-((オキシラン-2-イルメトキシ)メチル)プロパン-1, 3-ジイル)ビス(オキシ))-ビス(メチレン)ビス(オキシラン)(TMPTGE)、及び

40

グリセロールのポリ(オキシプロピレン)エポキシドエーテルのトリグリシジルエーテル(GE-36)

から選択される、上記〔11〕に記載の組成物。

〔13〕

a) 化学式(I)のモノマー由来の化学式(IA)の 1 つ以上の繰り返し単位を有するポリマー、

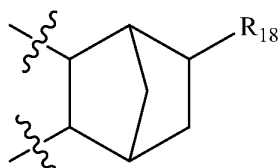
b) 化学式(IV)の化合物、化学式(V)の化合物、化学式(VI)の化合物、化学式(VIIA)、(VIIB)、又は(VIIC)の化合物、からなる群より選択された光塩基発生剤、及び

50

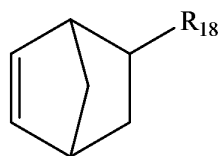
c) 担体溶媒

を含む、光イメージ化可能な組成物。

【化 2 1 - 6】



(V I I I A)



(V I I I I)

10

[式中、

【化 2 1 - 7】



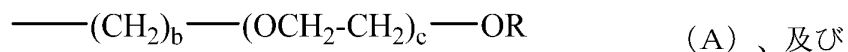
は、他の繰り返し単位との結合が起こる位置を示し、

$R_{18}$  は、 $(C_6 - C_{18})$  アルキル、パーフルオロ  $(C_1 - C_{18})$  アルキル、 $(C_6 - C_{10})$  アリール  $(C_1 - C_6)$  アルキル、 $-(CH_2)_a - C(CF_3)_2OR$ 、 $-(CH_2)_a - CO_2R_2$  (ここで、 $a$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $R_2$  は、水素及び  $(C_1 - C_4)$  アルキルから選択される)、

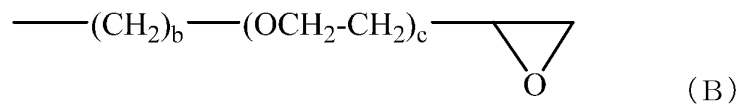
【化 2 1 - 8】

20

化学式 (A) の基



化学式 (B) の基



30

(式中、

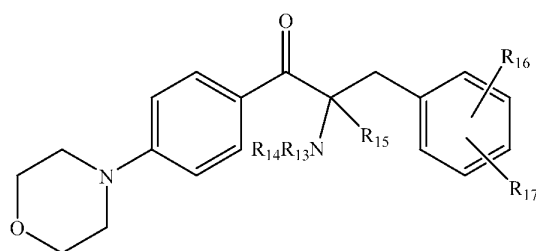
$b$  は 0 ~ 10 の整数であり、

$c$  は 0、1、2、3 又は 4 の整数であり、かつ

$R$  は、水素、直鎖もしくは分岐鎖  $(C_1 - C_6)$  アルキル、 $(C_5 - C_8)$  シクロアルキル、 $(C_6 - C_{10})$  アリール、又は  $(C_7 - C_{12})$  アラルキルである) ] であり、

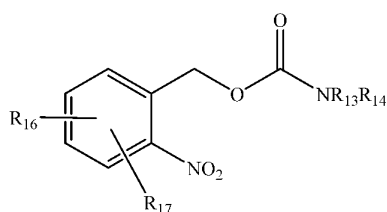
【化 2 1 - 9】

化学式 (I V) の化合物



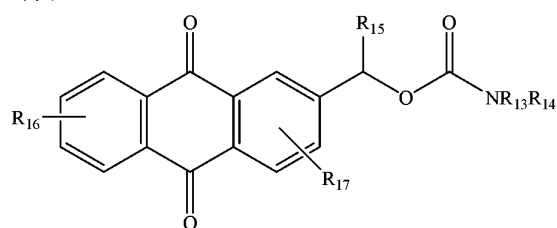
(I V)

化学式 (V) の化合物



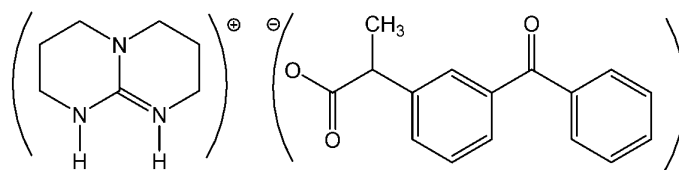
(V)

化学式 (V I) の化合物

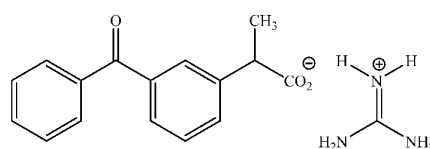


(V I)

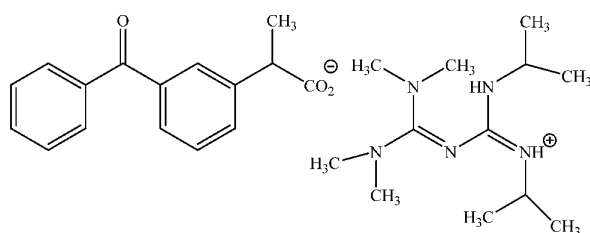
化学式 (V I I A)、(V I I B)、又は (V I I C) の化合物



(V I I A)



(V I I B)



(V I I C)

[式中、

$R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖 ( $C_1 - C_8$ ) アルキル、及び ( $C_6 - C_{10}$ ) アリールから選択されるか、 $R_{13}$  と  $R_{14}$  はそれらが結合

10

20

30

40

50

する窒素原子と共に5～7員モノサイクリック環又は6～12員バイサイクリック環を形成し、前記環はO及びNから選択された1つ以上のヘテロ原子を含んでいてもよく、前記環は直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)アルコキシ及び(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)アリールオキシで置換されていてもよく、

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>)アルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、直鎖もしくは分岐鎖(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)アルコキシ及び(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)アリールオキシから選択される。]である。

10

[14]

前記ポリマーは、

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール(HFANB)、

トリオキサノナンノルボルネン(NBTON)、

テトラオキサドデカンノルボルネン(NBTODD)、

5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MBM)、

5-(3-メトキシプロパンオキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MPM)

、  
エチル3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-2-イル)プロパノエート(EPESNB)、

20

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(酸NB)、及び

ノルボルネニルプロパン酸(NBEtCOOH)

からなる群より選択される化学式(VIII)の相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を含む、上記[13]に記載の組成物。

[15]

前記ポリマーは、

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール(HFANB)、及び

ノルボルネニルプロパン酸(NBEtCOOH)

30

からなる群より選択された相応するモノマー由来の1つ以上の繰り返し単位を含む、上記[13]に記載の組成物。

[16]

前記光塩基発生剤は、

2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、

2-ニトロベンジル4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、

4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル2,6-ジメチルピペリジン-1-カルボキシレート、

40

1-(9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチルシクロヘキシルカルバメート、

1-(9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチル1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、

ジアミノメタンイミニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート、及び

(Z)-N-((ビス(ジメチルアミノ)メチレン)アミノ)(イソプロピルアミノ)メチレン)プロパン-2-アミニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロパノエート  
からなる群より選択される、上記[13]に記載の組成物。

[17]

50

架橋剤、  
酸化防止剤、及び  
接着促進剤

からなる群より選択された１つ以上の添加剤をさらに含む、上記〔１３〕に記載の組成物。

〔１８〕

前記架橋剤は、

２，２′－（（（２－エチル－２－（（オキシラン－２－イルメトキシ）メチル）プロパン－１，３－ジイル）ビス（オキシ））－ビス（メチレン））ビス（オキシラン）（ＴＭＰＴＧＥ）、及び

グリセロールのポリ（オキシプロピレン）エポキシドエーテルのトリグリシジルエーテル（ＧＥ－３６）

から選択される、上記〔１７〕に記載の組成物。

〔１９〕

再分配層（ＲＤＬ）構造、チップスタッキング構造、及びＣＭＯＳイメージセンサダム構造のうちの１つ以上を含むマイクロ電子デバイス又は光電子デバイスであって、前記構造は、上記〔１〕ないし〔１２〕のいずれか一項に記載の組成物をさらに含む、電子デバイス。

〔２０〕

再分配層（ＲＤＬ）構造、チップスタッキング構造、及びＣＭＯＳイメージセンサダム構造のうちの１つ以上を含むマイクロ電子デバイス又は光電子デバイスであって、前記構造は、上記〔１３〕ないし〔１８〕のいずれか一項に記載の組成物をさらに含む、電子デバイス。

【図１】

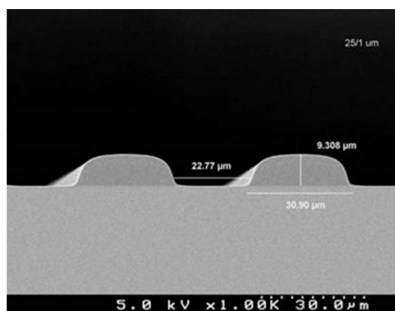


FIG. 1

【図２】

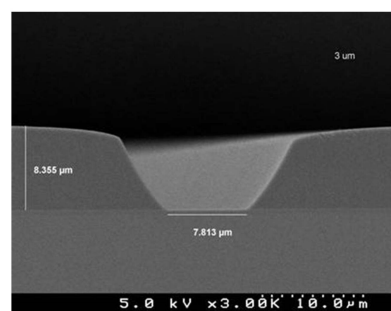
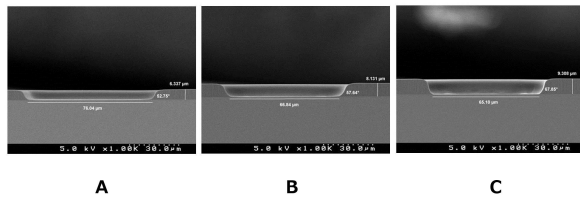
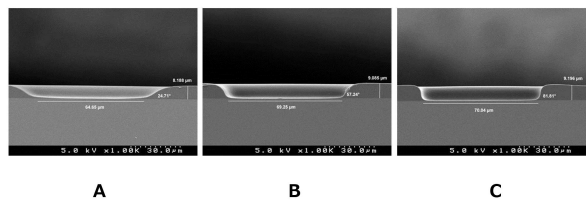


FIG. 2

【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/075 5 0 1  
G 0 3 F 7/20 5 0 1

(72)発明者 ローズ, ラリー  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9  
2 1

(72)発明者 イング, ヘンドラ  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9  
2 1

(72)発明者 チャン, ウェイ  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9  
2 1

(72)発明者 ナップ, ブライアン  
アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9  
2 1

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2015-007770 (JP, A)  
特開2015-018049 (JP, A)  
国際公開第2014/176490 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 F 7/038  
C 0 8 F 232/04  
G 0 3 F 7/004  
G 0 3 F 7/075  
G 0 3 F 7/20