

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6770071号
(P6770071)

(45) 発行日 令和2年10月14日 (2020. 10. 14)

(24) 登録日 令和2年9月28日 (2020. 9. 28)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 45/00 (2006.01) CO8L 45/00
CO8L 35/00 (2006.01) CO8L 35/00
CO8K 5/3462 (2006.01) CO8K 5/3462
CO8L 71/00 (2006.01) CO8L 71/00
CO8K 5/17 (2006.01) CO8K 5/17

請求項の数 17 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-527885 (P2018-527885)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月30日 (2016. 11. 30)
 (65) 公表番号 特表2018-538396 (P2018-538396A)
 (43) 公表日 平成30年12月27日 (2018. 12. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/064047
 (87) 国際公開番号 W02017/095829
 (87) 国際公開日 平成29年6月8日 (2017. 6. 8)
 審査請求日 令和1年10月10日 (2019. 10. 10)
 (31) 優先権主張番号 62/260, 881
 (32) 優先日 平成27年11月30日 (2015. 11. 30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 303043461
 プロメラス、エルエルシー
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141,
 ブレックスビル、ブレックスビル ロード
 9921
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 プラモド・カンダナラチ
 アメリカ合衆国・オハイオ・44141・
 ブラックスビル・ブラックスビル・ロード
 ・9921

最終頁に続く

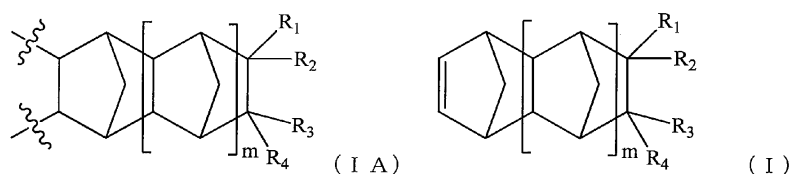
(54) 【発明の名称】 光酸発生剤及び塩基を含有する永久誘電体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれ式 (I) の単量体に由来する、式 (I A) で表される 1 つ以上の個別の第 1 繰
り返し単位；

【化 1】



10

(式中、

【化 2】



は、他の繰り返し単位と結合が発生する位置を示し、

m は、0、1 又は 2 の整数であり、

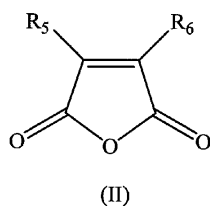
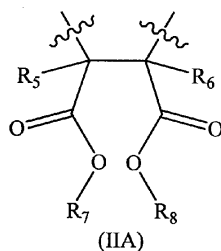
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_{16}$)
 アルキル、ヒドロキシ ($C_1 - C_{12}$) アルキル、パーフルオロ ($C_1 - C_{12}$) アルキ

20

ル、(C₃ - C₁₂)シクロアルキル、(C₆ - C₁₂)ビスシクロアルキル、(C₇ - C₁₄)トリシクロアルキル、(C₆ - C₁₀)アリール、(C₆ - C₁₀)アリール(C₁ - C₃)アルキル、パーフルオロ(C₆ - C₁₀)アリール、パーフルオロ(C₆ - C₁₀)アリール(C₁ - C₃)アルキル、(C₅ - C₁₀)ヘテロアリール、(C₅ - C₁₀)ヘテロアリール(C₁ - C₃)アルキル、ヒドロキシ、(C₁ - C₁₂)アルコキシ、(C₃ - C₁₂)シクロアルコキシ、(C₆ - C₁₂)ビスシクロアルコキシ、(C₇ - C₁₄)トリシクロアルコキシ、 $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_{1-4})$ アルキル(a、b、cは1~4の整数)、(C₆ - C₁₀)アリールオキシ(C₁ - C₃)アルキル、(C₅ - C₁₀)ヘテロアリールオキシ(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、ハロゲンである)、及び、

式(II)の単量体に由来する、式(IIA)で表される第2繰返し単位；

【化3】



(式中、

R₅及びR₆は、それぞれ独立に、水素及びメチルから選択され、

R₇は、メチル、エチル、n-プロピル及びn-ブチルから選択され、

R₈は、水素である)

を含む、重合体、

活性光線に露光されたとき酸を発生する光酸発生剤、

活性光線に露光されたとき塩基を発生する光塩基発生剤、並びに、

キャリア溶媒

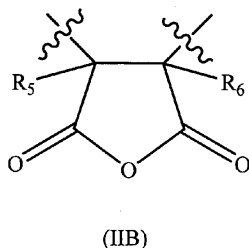
を含み、

組成物が活性光線に露光されたとき発生する酸を中和するのに十分な量で発生する塩基が存在することを特徴とする、組成物。

【請求項2】

前記重合体は、式(II)の単量体に由来する、式(II B)で表される個別の第2繰返し単位をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【化4】



(式中、R₅及びR₆は、請求項1に記載のとおり)

【請求項3】

前記重合体は、式(IA)で表される1つ以上の個別の繰返し単位を含み、

mは0であり、

R₁、R₂、R₃、R₄は独立に、水素、メチル、エチル、直鎖又は分岐の(C₁ - C₁₂)アルキル、フェニル(C₁ - C₃)アルキル、 $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_2)$

10

20

30

40

50

b) c - O - (C₁ - C₄) アルキル (ただし、a は 1 又は 2、b は 2 ~ 4、C は 2 又は 3) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記重合体において、R₅ 及び R₆ は、それぞれ、水素であり、R₇ は、メチル及びエチルから選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記重合体は、

5 - ヘキシルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ;

5 - オクチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ;

5 - デシルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ;

5 - ((2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) メチル) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ;

1 - (ピシクロ [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 ;

5 - ベンジルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ;

5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン からなる群より選択される単量体由来の 1 つ以上の第 1 繰り返し単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記重合体は、

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) ;

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)

からなる群より選択される単量体由来の第 2 繰り返し単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記重合体は、

5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) と無水マレイン酸との共重合体 (50 : 50 モル比) (無水マレイン酸繰り返し単位はメタノールで開環) ;

5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) と無水マレイン酸との共重合体 (50 : 50 モル比) (無水マレイン酸繰り返し単位はエタノールで開環) ;

5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) と無水マレイン酸との共重合体 (50 : 50 モル比) (無水マレイン酸繰り返し単位は n - ブタノールで開環)

からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記光酸発生剤は、

(p - イソプロピルフェニル) (p - メチルフェニル) - ヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ;

(2 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキソエチル) ジメチルスルホニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート ;

ビス (4 - ((4 - アセチルフェニル) チオ) フェニル) (4 - (フェニルチオ) シクロヘキシル) スルホニウムトリス ((トリフルオロメチル) スルホニル) メタニド ;

1 , 3 - ジオキソ - 1 H - ベンゾ [d e] イソキノリン - 2 (3 H) - イル トリフルオロメタンスルホネート (N I T) ;

1 , 3 - ジオキソ - 1 H - ベンゾ [d e] イソキノリン - 2 (3 H) - イル 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート

からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

10

20

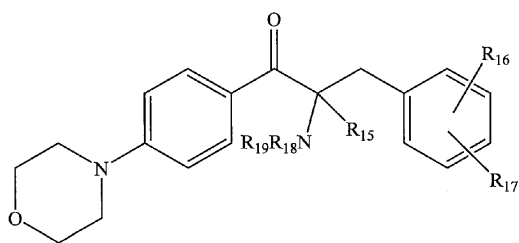
30

40

50

【請求項 9】

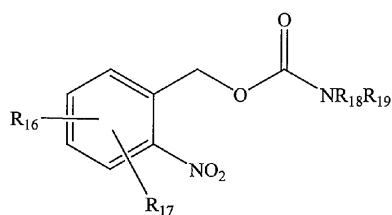
前記光塩基発生剤は、
式 (V I) の化合物、
【化 5】



(V I)

10

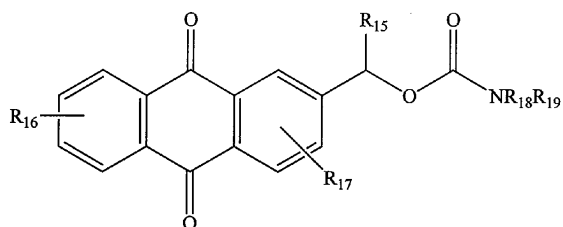
式 (V I I) の化合物、
【化 6】



(V I I)

20

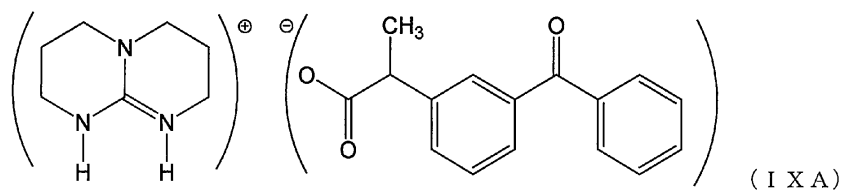
式 (V I I I) の化合物、
【化 7】



(V I I I)

30

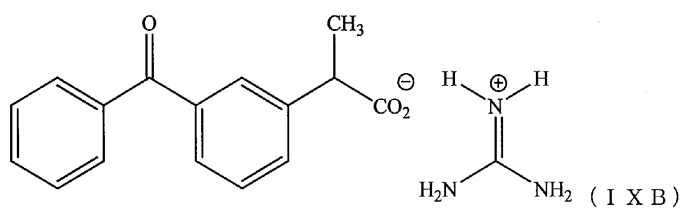
式 (I X A) の化合物、
【化 8】



(I X A)

40

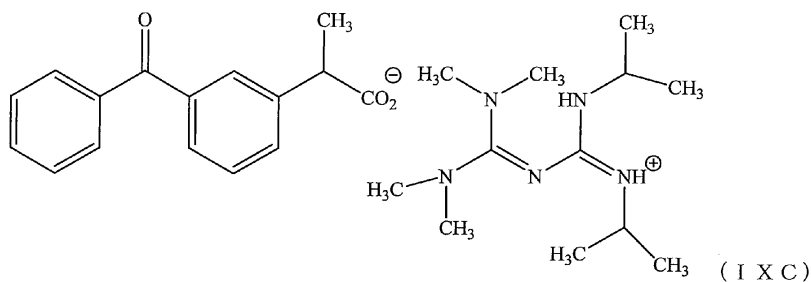
式 (I X B) の化合物、
【化 9】



(I X B)

50

式 (IXC) の化合物、
【化 10】



10

(式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} は同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_{16}$) 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、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_{12}$) アルコキシ、($C_6 - C_{10}$) アリールオキシからなる群より選択され、

R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_8$) アルキル、($C_6 - C_{10}$) アリールからなる群より選択されるか、又は、 R_{18} 及び R_{19} は、それらが結合した窒素原子と共に 5 ~ 7 員の単環又は 6 ~ 12 員の二環を形成し、前記環は、O 又は N より選択される 1 つ以上の追加のヘテロ原子を任意に含有してもよく、また、前記環は、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_8$) アルキル、($C_6 - C_{10}$) アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖又は分岐の ($C_1 - C_8$) アルコキシ、($C_6 - C_{10}$) アリールオキシで置換されていてよい) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

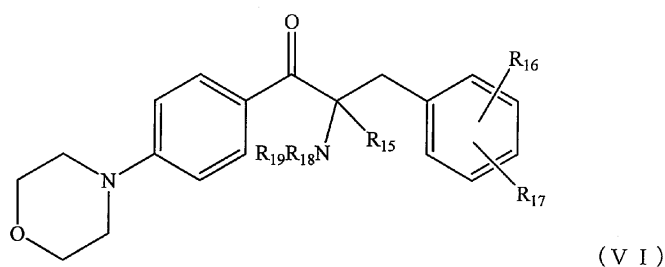
20

【請求項 10】

前記光塩基発生剤は、

式 (VI) の化合物、

【化 11】

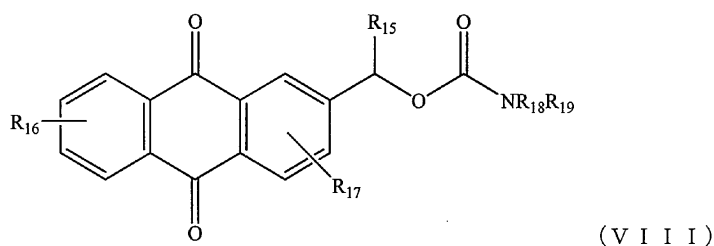


(VI)

30

式 (VII) の化合物、

【化 12】



(VII)

40

(式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} は同一であるか異なっており、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、フェニルからなる群よ

50

り選択され、

R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*s*o*-プロピル、*n*-ブチルからなる群より選択されるか、又は、 R_{18} 及び R_{19} は、それらが結合した窒素原子と共にピリジン環又はピリミジン環を形成する) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

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；

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1*H*-イミダゾール-1-カルボキシレート；及び

1-(9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イル)エチルピリミジン-1(6*H*)-カルボキシレートからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記組成物は、

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；

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル；

ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；

ポリプロピレングリコールエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；

ビス(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)メタン；

p-*tert*-ブチルフェノールのグリシジルエーテル；

ポリエチ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；及び

これらを組み合わせた混合物からなる群より選択されるエポキシ樹脂をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記溶媒は、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)、*n*-ブチロラクトン(GBL)、*N*-メチルピロリドン(NMP)、及びこれらを組み合わせた混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記組成物は、

接着促進剤；

抗酸化剤；

界面活性剤；

熱酸発生剤又は熱塩基発生剤；及び

これらを組み合わせた混合物からなる群より選択される1種以上の添加剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

(i) 請求項 1 に記載の組成物を基板に塗布して被覆膜を形成するステップ、(ii) 所望のパターンのマスクを通じて前記被覆膜を露光するステップ、(iii) アルカリ現像剤で現像して露光された部分を溶解及び除去して、前記所望のパターンを得るステップ、(iv) 前記所望のパターンを加熱するステップを含むことを特徴とする、硬化物形成方法。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

請求項 1 の組成物を硬化して得られる硬化物。

【請求項 17】

1 MHz で 3 . 2 以下の誘電率を有する請求項 16 の硬化物を含むことを特徴とする、光電子デバイス又はマイクロ電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2015年11月30日付で出願して本願に組み込まれた米国仮出願第62/260,881号の権利を主張する。

【0002】

本発明は、永久誘電体としての効能を有し、光酸発生剤(PAG)及び塩基を含有する一連の組成物に関する。より詳しくは、本発明は、各種のノルボルネン型シクロオレフィン単量体と、完全に又は部分的に加水分解された(開環されかつ完全に又は部分的にエステル化された)無水マレイン酸との一連の共重合体、PAG、塩基を含有する組成物に関する。本発明の組成物は、その他の様々な使用の中でも特に、各種の電子材料の用途に有用な永久誘電体の形成に有用である。

【背景技術】

【0003】

マイクロ電子デバイスが小型の形状で製造されるにつれ、小型の形状の厳格な要求条件を満たすことができる優れた材料の需要が高くなっている。特に、メモリ及び論理集積回路(IC)、液晶ディスプレイ(LCD)、有機発光ダイオード(OLED)、その他の無線周波数(RF)及びマイクロ波装置に用いられる各種のマイクロ電子パッケージの製造において、サブミクロンデバイスの構造形状が一般のものとして位置付けられている。例えば、無線周波数集積回路(RFIC)、マイクロマシン集積回路(MMIC)、スイッチ、カプラ、位相シフタ、弾性表面波(SAW)フィルタ、SAWデュプレクサなどのデバイスの場合、最近ではサブミクロン寸法で製造されている。

【0004】

このような小型の形状では、容量性カップリングにより隣接した信号線の間や信号線とデバイスの特定要素(例えば画素電極など)との間で発生するクロストークを低減又は除去するために低誘電率の誘電体が必要となる。マイクロ電子デバイスには多様な低誘電率(低K)材料が利用可能であるが、光電子デバイスに適用する場合、当該材料は、必ず可視光線スペクトルで広く透過性を有していなければならない。光電子デバイスの他の素子とは互換性がない高温処理(300以上)を必要とせず、また安価で大規模な光電子デバイスの製造を実現しなければならない。

【0005】

また、上述の用途は、多くの場合、低いウェハ応力、及び高い破断伸び(ETB)を含む、優れた熱機械的特性を有する材料が求められる。さらに、従来のポジ型組成物は、一般に多官能ジアゾナフトキノン(DNQ)光活性化化合物(PAC)を含有しており、当該化合物はETBを低め、ウェハ応力を増加させる結果をもたらす。

【0006】

したがって、向上した熱機械的特性を示す自己画像形成層を形成可能な材料を有することが望ましい。このような材料はまた、基板に塗布しやすく、誘電率が低く(3.9以下)、250を超えて温度で熱安定性を有していなければならない。もちろん、上記材料を低コストで入手できること、またポジ撮像性、水性塩基現像性、熱応力後の高透過性、硬化温度における低い重量損失などの特徴を有することが望ましい。安価で、優れた撮像性を有し、水性塩基で現像が可能な脂環式重合体が、例えば特開平5-165214号公報に記載されており、一方、特開2003-162054号公報には、脂環式オレフィン樹脂を含む感光性樹脂組成物が開示されている。同様にポリイミドは、優れた熱安定性を有することが報告されている。しかし、これらの材料は何らかの欠点があり、本明細書で意図する用途には適合しない。例えば、アクリルは高熱における熱安定性(200より

10

20

30

40

50

高い温度)を要する用途には適合せず、一般に、大部分のポリイミドは、水性塩基現像性を要するポジ型又はネガ型の製造には適合せず、一般に所望の透明を示さないため、一部の光電子デバイスの用途には適合しない。一部のポリイミド及びポリベンゾオキサゾールは、誘電率が低いといっても十分に低いものではないため、配線密度と信号速度が増大した高度の集積デバイス及び/又は小型デバイスには適用できない。さらに、ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールはいずれも、300 を超える高温の硬化温度を要するため、多くの用途に適合しない。このような公知のポリイミド材料の例には、特許第3262108号公報に開示された、ポリイミド前駆体とジアゾキノン型化合物からなるポジ型感光性樹脂が含まれる。

【0007】

10

2013年9月24日付で出願された同時係属中の米国出願第14/034682号を参照すると、最近、ペンダントマレイミド基及び無水マレイン酸型繰返し単位を有するノルボルネン型繰返し単位を含む特定の重合体が、活性光線によって画像様露光を行った際に、自己画像形成層機能を有する特定のマイクロ電子デバイスの用途に有用であることが報告されている。

【0008】

しかし、自己光パターン形成が可能な特性を有すると共に、DNQ型PACを含有してはいないが、熱機械的特性の改善、ポジ型製造時における未露光領域からの膜厚の維持(すなわち低い暗視野損失率(dark field loss)、硬化後の低い熱リフロー(thermal reflow)、下流側工程の製造ステップ、例えば再分配層(re-distribution layer、RDL)を含むデバイス及び/又は溶媒除去分離作業に適用される各種の化学物質及び工程条件に対する向上した安定性を含む優れた特性を有する、コスト効率に優れた永久誘電体に対する需要は未だに満たされていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平5-165214号公報

【特許文献2】特開2003-162054号公報

【特許文献3】特許第3262108号公報

【特許文献4】米国特許出願公開2014/0087293号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、各種の電子デバイス及び/又は光電子デバイス製造の用途のための上述の特性を有する有機重合体材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の実施形態は、本明細書に記載の特定タイプのノルボルネン型単量体由来の少なくとも1つの繰返し単位、本明細書の後述で定義する無水マレイン酸型単量体由来の少なくとも1つの第2繰返し単位、マレイミド由来の少なくとも1つの第3繰返し単位を包含する重合体を含むが、それらに限定されない各種の重合体と、前記重合体を包含する組成物に関する。自己画像形成膜を形成可能な前記重合体組成物は、マイクロ電子及び光電子デバイスの製造に用いられる層として有用である。すなわち、活性光線(actinic radiation)によって画像様露光を行った後、前記層(又は膜)を現像してパターン層(又はパターン膜)を形成することができる。前記パターンは、それを通じて層(又は膜)を露光させた画像を反映する。このようにして、前記マイクロ電子及び/又は光電子デバイスの一部であるか、又は一部となる構造を設けることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

本発明による実施形態を下記の添付図面及び/又は画像を参照して下記のように説明す

50

る。図面は、単に説明のためのものであり、デバイスの部品を単純化して示した。

【図 1】下記でより詳しく説明する本発明の 2 種の異なる組成物の実施形態における F T - I R スペクトルを示した図である。

【図 2 A】本発明の感光性組成物の実施形態のうちの 1 つを $255 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光したときに撮影された $5 \mu\text{m}$ の分離溝 (i s o l a t e d t r e n c h) のポジ型リソグラフィ画像の断面走査電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 2 B】本発明の感光性組成物の実施形態のうちの 1 つを $255 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光したときに撮影された $10 \mu\text{m}$ の分離溝 (i s o l a t e d t r e n c h) のポジ型リソグラフィ画像の断面走査電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 3】本発明の感光性組成物の実施形態のうちの 1 つを $283 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光したときに撮影された $10 \mu\text{m}$ の分離溝のポジ型リソグラフィ画像の断面走査電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 4 A】本発明の感光性組成物の実施形態のうちの 1 つを硬化前に撮影した、 $25 \mu\text{m}$ のコンタクトホール of ポジ型リソグラフィ画像の断面走査電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 4 B】本発明の感光性組成物の実施形態のうちの 1 つが硬化した後 (図 4 B) に撮影した、 $25 \mu\text{m}$ のコンタクトホール of ポジ型リソグラフィ画像の断面走査電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本明細書で用いられる用語は下記のような意味を有する。

【 0 0 1 4 】

本明細書で冠詞「 a 」、「 a n 」、「 t h e 」は、明確かつ明白に 1 つの対象に限定されていない限り、複数の対象を含む。

【 0 0 1 5 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いられる成分の量、反応条件などを表す全ての数字、数値及び / 又は式は、当該数値を得るために行った測定における様々な不確定要素を反映しているので、別途の記載がない限り、全て「約」という用語で修飾されていると理解されるべきである。

【 0 0 1 6 】

本明細書で数字の範囲が開示されている場合、上記範囲は連続しており、当該範囲の最大値と最小値、及び上記最大値と最小値間の全ての値を含む。さらに、上記範囲が整数を示す場合、範囲の最大値と最小値間の全ての整数が含まれる。さらには、特徴又は特性を説明するために複数の範囲が開示されている場合、上記複数の範囲を組み合わせることも可能である。すなわち、別途の指示がない限り、本明細書で開示される全ての範囲は、当該範囲に含まれる全ての下位範囲を包含すると理解される。例えば「 1 ないし 1 0 」という範囲を開示した場合、当該範囲は最小値 1 と最大値 1 0 間の全ての下位範囲を含むと見なすべきである。 1 ~ 1 0 の下位範囲の例には、 1 ~ 6 . 1 、 3 . 5 ~ 7 . 8 、 5 . 5 ~ 1 0 などを含むが、これらに限定されない。

【 0 0 1 7 】

本明細書で記号

【化 1】

~~~~~

は、示された基の構造によって、他の繰り返し単位、又は他の原子、分子、基、部分と共に結合される位置を示す。

【 0 0 1 8 】

本明細書で「ヒドロカルビル」は、炭素原子及び水素原子を含有する基のラジカルを示し、非制限的な例には、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニルなどが含まれる。「ハロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも 1 つの

10

20

30

40

50

水素がハロゲンで置換されたヒドロカルビル基を示す。「パーハロカルビル」という用語は、全ての水素がハロゲンで置換されたヒドロカルビル基を示す。

#### 【0019】

本明細書で「 $(C_1 - C_{15})$ アルキル」という表現は、メチル基及びエチル基、並びに直鎖又は分枝のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、その他の各種の同族体(homolog)を含む。特にアルキル基は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、tert-ブチルなどである。「 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ」、「 $(C_1 - C_{15})$ チオアルキル」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「ヒドロキシ $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル」、「アミノ $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノ」、「 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルバモイル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「 $(C_1 - C_{15})$ ジアルキルカルバモイル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「モノ-又はジ- $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノ $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「アミノ $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル」、「ジフェニル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「フェニル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「フェニルカルボニル $(C_1 - C_{15})$ アルキル」、「フェノキシ $(C_1 - C_{15})$ アルキル」などの派生表現も同様に解釈することができる。

10

#### 【0020】

本明細書で「シクロアルキル」という表現は、公知の環状ラジカルを全て含む。「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を含むが、これらに制限されない。「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」などの派生表現も同様に解釈することができる。

20

#### 【0021】

本明細書で「 $(C_2 - C_6)$ アルケニル」という表現は、エテニル基、及び直鎖又は分枝のプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基を含む。同様に、「 $(C_2 - C_6)$ アルキニル」という表現は、エチニル基及びプロピル基、並びに直鎖又は分枝のブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基を含む。

#### 【0022】

本明細書で「 $(C_1 - C_4)$ アシル」という表現は、「 $(C_1 - C_4)$ アルカノイル」と同義を有し、構造的には「R-CO-」と表すことができる。ここでRは、本明細書で定義する $(C_1 - C_3)$ アルキルである。さらに、「 $(C_1 - C_3)$ アルキルカルボニル」も $(C_1 - C_4)$ アシルと同義を有する。特に、「 $(C_1 - C_4)$ 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。「 $(C_1 - C_4)$ アシルオキシ」及び「 $(C_1 - C_4)$ アシルオキシアルキル」などの派生表現も同様に解釈することができる。

30

#### 【0023】

本明細書で「 $(C_1 - C_{15})$ パーフルオロアルキル」という表現は、前記アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換されたものを意味する。具体例には、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロエチル基、直鎖又は分枝のヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基が含まれる。「 $(C_1 - C_{15})$ パーフルオロアルコキシ」などの派生表現も同様に解釈することができる。

40

#### 【0024】

本明細書で「 $(C_6 - C_{10})$ アリール」という表現は、置換若しくは非置換のフェニル又はナフチルを示す。置換フェニル又は置換ナフチルの具体例には、o-、p-、m-トリル、1,2-、1,3-、1,4-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」は、本明細書で定義しているか、又は当該分野で公知のものの中で可能な置換基を全て含む。「 $(C_6 - C_{10})$

50

「アリールスルホニル」などの派生表現も同様に解釈することができる。

【0025】

本明細書で「(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル」という表現は、本明細書で定義する(C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>)アリールが、本明細書で定義する(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキルにさらに結合され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。

【0026】

本明細書で「ヘテロアリール」という表現は、公知の全てのヘテロ原子含有芳香族ラジカルを含む。代表的な5員ヘテロアリールラジカルには、フラニル、チエニル、チオフェニル、ピロリル、イソピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリルなどが含まれる。代表的な6員ヘテロアリールラジカルには、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニルなどのラジカルが含まれる。二環式ヘテロアリールラジカルの代表的な例には、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリル、ベンゾイミダゾリル、インダゾリル、ピリドフラニル、ピリドチエニルなどのラジカルが含まれる。

【0027】

本明細書で「複素環」という表現は、公知の還元ヘテロ原子含有環状ラジカルを全て含む。代表的な5員複素環ラジカルには、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピロリジニル、2 - チアゾリニル、テトラヒドロチアゾリル、テトラヒドロオキサゾリルなどが含まれる。代表的な6員複素環ラジカルには、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チオモルホリニルなどが含まれる。その他の各種の複素環ラジカルには、アジリジニル、アゼパニル、ジアゼパニル、ジアザピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、トリアゾカニルなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0028】

「ハロゲン」又は「ハロ」は、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨードを意味する。

【0029】

広義に、「置換」という用語は、有機化合物の許容可能な置換基を全て含むと解釈することができる。本明細書に開示されている一部の特定の実施形態において、「置換」という用語は、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)アルケニル、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)パーフルオロアルキル、フェニル、ヒドロキシ、-CO<sub>2</sub>H、エステル、アミド、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルコキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)チオアルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)パーフルオロアルコキシ、-NH<sub>2</sub>、Cl、Br、I、F、-NH(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル、-N((C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)アルキル)<sub>2</sub>からなる群より独立に選択される1つ以上の置換基で置換されることを意味する。しかし、当該実施形態では、当業者に公知の適切な他の置換基を用いることもできる。

【0030】

下記の説明において、例えば「R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、置換基からなる群より独立に選択される」とは、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は独立に選択される一方、一分子中でR<sub>5</sub>(変数)が1回以上発生する場合、その変化も独立に選択できることを意味する(すなわち、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>がそれぞれ式(A)の基を含んでいる場合、R<sub>5</sub>は、R<sub>1</sub>では水素、R<sub>2</sub>ではメチルであってもよい)。当業者であれば、置換基のサイズと性質が、存在し得る他の置換基の数と特性に影響を及ぼし得ることを理解するであろう。

【0031】

本文、スキーム、実施例、表において、原子が原子価を満たしていない場合、当該原子価を満たす適切な数字の水素原子を有していると見なす。

【0032】

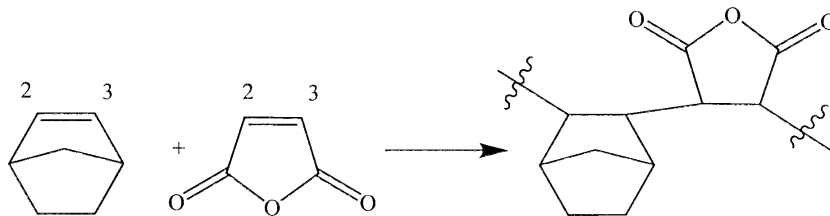
本明細書において、「重合体組成物」又は「三元重合体組成物」という用語は、略同義として用いられており、少なくとも1つの合成重合体又は三元重合体と、上記重合体合成による開始剤、溶媒又はその他要素の残存物を含むことを意味する。ただし、前記残存物は、当該重合体に共有結合的に含まれることはない。「重合体」又は「重合体組成物」の

一部としてみなされる前記残存物及びその他の元素は、通常、重合体と混合又は混成されて、容器間、又は溶媒もしくは分散媒体の間で伝達されるときに重合体と共に残る傾向がある。重合体組成物はまた、重合体合成後に添加されて前記組成物に特定の特性を付与するか、又は改善する物質を含むこともできる。前記物質には、溶媒、抗酸化剤、光開始剤、感光剤、その他の物質が含まれるが、これらに限定されない。これらについては下記でさらに詳しく説明する。

#### 【0033】

本明細書において、「由来」という用語は、重合体繰り返し単位が、例えば、式(I)による多環ノルボルネン型単量体、及び式(II)による無水マレイン酸単量体から重合(形成)されることを意味する。この場合、結果的に得られた重合体は、下記のようにノルボルネン型単量体と無水マレイン酸単量体が交互に存在する2,3連鎖(enchainment)によって形成される。

#### 【化2】



#### 【0034】

特定重合体の単量体組成物によって繰り返し単位が交互していない場合もあることに留意すべきである。すなわち、例えば、重合体内で無水マレイン酸及びマレイミド単量体の合計モル量とノルボルネン型単量体のモル比が50:50でない場合、繰り返し単位は常に交互になってはいないが、よりモル量の高い単量体のランダムブロックが存在することもある。

#### 【0035】

「低誘電率(低K)」という用語は、一般に熱形成二酸化ケイ素の誘電率(3.9)より低い誘電率を意味し、「低誘電率材料」という表現を用いる場合、3.9未満の誘電率を有する材料を意味すると理解される。

#### 【0036】

「感光性」という用語は、本発明の実施形態による重合体組成物のような材料又は材料組成物の特徴を示し、パターン層又はパターン構造の内部及びそれ自体に形成される特徴を示す。すなわち、「感光性層」は、上述したパターン層又はパターン構造の形成に、感光性層上に形成されたその他材料の層、例えばフォトリジスト層を要しない。すなわち、上記特徴を有する重合体組成物をパターン形成スキームに採択してパターン膜/層又はパターン構造を形成することができる。また、上記スキームは、感光性材料又は感光性層の「画像様露光」を含む。画像様露光とは、層の選択部位を活性光線に露光させ、選択されていない部位は活性光線の露光から保護することを意味する。

#### 【0037】

「触媒フォトリソ形成物質」という用語は、「活性光線」に露光されたとき、分解、崩壊、又はその他の方式を通じて自らの分子組成物を変形して重合体で架橋反応を開始することができる化合物を形成する物質を示す。ここで「活性光線」という用語は、分子組成物で上述した変化を起こすことができる放射光を全て含むことを意味する。例えば、放射光発生源に関係なく全ての波長の紫外線及び可視光線がこれに該当し、適切なX線又は電子ビーム源から発生した放射光も含まれる。「触媒をフォトリソ形成する」適切な物質の非制限的な例には、光酸発生剤及び光塩基発生剤が含まれ、これについては下記にさらに詳しく説明する。一般に、「触媒フォトリソ形成物質」は、適切な温度に加熱する場合においても、触媒を形成するという点にも注目すべきである。このような露光は、ポジ型画像の現像後に行うことが望ましい場合があり、適切な放射光で全面露光を行って

10

20

30

40

50

現像した後に画像が固定される。

【 0 0 3 8 】

組成物、例えば「硬化組成物」に関連して用いられる「硬化」という用語は、組成物に含まれる架橋性成分の少なくとも一部が少なくとも部分的に架橋することを意味する。このような架橋は、本発明のある実施形態では重合体膜が現像剤に溶解しないように変形し、他の実施形態では、重合体膜が一般に用いられる溶媒に溶解しないようにする。当業者は、架橋の存在と程度（架橋密度）を各種の方法、例えば、動的粘弾性測定（DMTA）で判定できることを理解するであろう。当該方法は、コーティング又は重合体の遊離膜のガラス転移温度及び架橋密度を判定する。硬化物質のこのような物理的特性は架橋網の構造と密接に関連する。架橋密度値が高いほどコーティング又は膜における架橋度は高くなる。

10

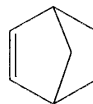
【 0 0 3 9 】

単量体

本明細書に記載されている、本発明による重合体の実施形態の一部に該当する各種の第1型単量体は、当該分野で一般的に知られている。一般に、本発明の重合体は、広範囲な第1型の「多環」繰り返し単位を包含する。本明細書で定義するように、「多環オレフィン」又は「ポリシクロオレフィン」という用語は同義であり、いずれも本発明の重合体の調製に用いられる第1型単量体化合物の一部を示すことができる。上記化合物又は単量体の代表的な例は、「ノルボルネン型」単量体であり、ここでは一般に、下記のようなノルボルネン部分を少なくとも1つ含む、付加重合可能な単量体（又は結果的繰り返し単位）を示す。

20

【化3】



【 0 0 4 0 】

本発明による実施形態が含むものの中で、最も単純なノルボルネン型単量体又は多環オレフィン単量体はノルボルネン自体であり、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンともいう。ただし、本明細書で用いられるノルボルネン型単量体又は繰り返し単位という用語は、ノルボルネン自体だけでなく、その他の置換ノルボルネン、又は置換若しくは非置換の高級環状誘導体を含む。上記単量体の代表例には、ビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン、1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン、1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-エポキシ-5, 8-メタノナフタレンなどが含まれる。

30

【 0 0 4 1 】

上述したように、本発明が用いる「ノルボルネン型」単量体化合物は、当業者に周知の任意の方法で合成することができる。特に、本明細書で用いられる第1型単量体の調製に用いられる各種の出発物質は周知の物質であるか、又は市中で容易に得ることができる。本発明が用いる第1型単量体と各種前駆体化合物は、引用文献に開示されており、また、本明細書でより具体的に説明される類似化合物の調製に用いた方法で調製してもよい。例えば、米国出願第2012/0056183号を参照する。

40

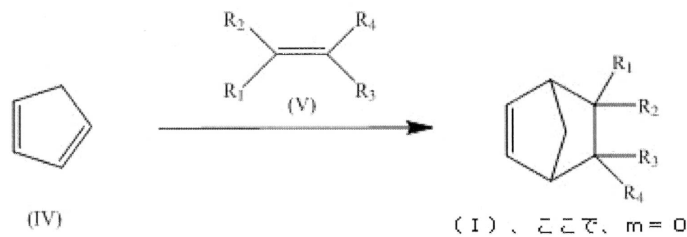
【 0 0 4 2 】

一般に、式(I)の第1型単量体(m=0)を安価に調製する方法は、シクロペンタジエン(CPD、IV)を、式(V)又は式(VI)の適合するジエノフィルと、適切な反応温度、通常は高温で反応させるディールス・アルダー(Diels-Alder)添加反応によって式(I)又は式(III)の単量体を形成することであり、下記の反応スキームIで表すことができる。

【 0 0 4 3 】

## 【化 4】

## スキーム I



10

## 【0044】

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、本明細書で定義した通りである。

## 【0045】

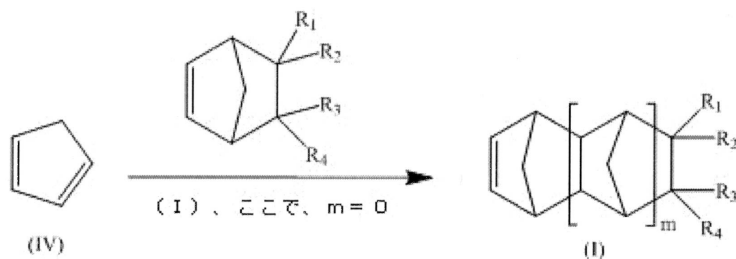
式 (I) の他の単量体化合物 ( $m$  は 1 又は 2) もまた、式 (V) の適合するジエノフィルの存在下でジシクロペンタジエン (DCPD, VI) の熱分解を通じて同様に調製することができる。この場合、形成された式 (I) の化合物はそれ自体でジエノフィルとして作用し、CPD、IV と反応して式 (I) の化合物 ( $m = 1$ ) を生成し、この化合物はCPV、IV の他の分子と再び反応して式 (I) の化合物 ( $m = 2$ ) を形成し、その後続けられる。これをスキーム I I で表した。

## 【0046】

20

## 【化 5】

## スキーム I I



30

## 【0047】

$m$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、本明細書で定義した通りである。式 (V) のジエノフィルは、一般的に市中で得ることもでき、引用文献に記載の各種の周知の方法 (下記参照) で調製することもできる。

## 【0048】

同様に、本明細書に記載の式 (II) の他の単量体も当該分野において周知の物質であるか、又は市中で得ることができる。また、式 (II) の単量体は、当業者に周知の任意の方式で合成することができる。

## 【0049】

40

## 重合体

本発明による実施形態は、本明細書で定義する式 (I) のノルボルネン型単量体由来の少なくとも 1 つの繰り返し単位と、本明細書で定義する式 (II) の無水マレイン酸型単量体由来の少なくとも 1 つの繰り返し単位とを有する重合体を包含する。その他の各種の単量体を、式 (I) 及び式 (II) の単量体と共に用いて、本発明が用いる重合体を形成することも可能である。当該重合体は、当該技術分野における周知の任意の方法で調製することができる。一般に、当該重合体はフリーラジカル重合法によって調製される。例えば、米国特許第 8715900 号を参照すると、本明細書で説明するように、アルコールで開環した無水マレイン酸重合体 (ROMA) を各種のノルボルネン単量体と共重合する方法が開示されており、当該特許の関連部分は、本明細書に組み込まれている。その他の

50

多様な方法、例えば、ニッケル又はパラジウムなどの遷移金属触媒を用いるビニル付加重合法を採択して、本発明の光画像形成性組成物の調製に用いられる重合体を生成することも可能である。

【0050】

光画像形成性組成物

したがって、本発明の実施によると、

式(I A)で表される個別の第1繰り返し単位を1つ以上含み、前記第1繰り返し単位はそれぞれ式(I)の単量体に由来し、

【化6】



ここで、

【化7】



は、他の繰り返し単位と結合が発生する位置を示し、

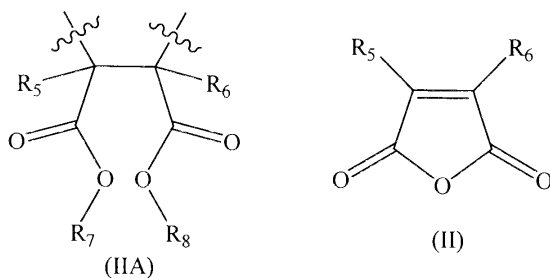
mは0、1又は2の整数であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の( $C_1 - C_{16}$ )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、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルキル、( $C_7 - C_{14}$ )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( $C_1 - C_3$ )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、( $C_6 - C_{12}$ )ビスシクロアルコキシ、( $C_7 - C_{14}$ )トリシクロアルコキシ、 $-(CH_2)_a - (O - (CH_2)_b)_c - O - (C_1 - C_4)$ アルキル(a、b、cは1~4の整数)、( $C_6 - C_{10}$ )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、ハロゲンであり、

式(II A)で表される第2繰り返し単位を含み、前記第2繰り返し単位は式(II)の単量体に由来し、

【0051】

【化8】



ここで、

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の( $C_1 - C_9$ )アルキル、フッ素化又は過フッ素化( $C_1 - C_9$ )アルキル、( $C_1 - C_{12}$ )アルコキシ

( $C_1 - C_{12}$ ) アルキル、又は ( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ ( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキルである重合体；

光酸発生剤；

塩基；及び

キャリア溶媒を含む組成物が提供される。

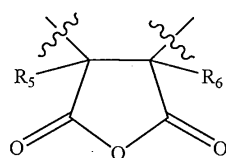
#### 【0052】

上述したように、本発明の重合体は一般に、式 (I) 及び (II) の単量体を少なくともそれぞれ1つ含む。しかし、本発明の重合体は、互いに異なる式 (I) の単量体を2つ以上含んでいてもよい。同様に、互いに異なる式 (II) の単量体を2つ以上含んでいてもよい。よって、本発明の感光性組成物又は光画像形成性組成物の形成に用いられる重合体は、1つの式 (I) の単量体と、1つの式 (II) の単量体とを含有する共重合体であってもよく、式 (I) 及び式 (II) の単量体をそれぞれ少なくとも1つと、式 (I) 又は式 (II) から選択される個別の1つの単量体をさらに含有する三元重合体であってもよく、あるいは、式 (I) 及び式 (II) の単量体をそれぞれ少なくとも1つと、式 (I) 及び / 又は (II) から選択される個別の2つの単量体をさらに含む四元重合体などであってもよい。このような様々な組み合わせは、全て本発明の一部である。よって、本発明の一実施形態において、本発明の組成物は、式 (I) 及び式 (II) の単量体をそれぞれ1つ有する共重合体を含む。本発明の他の実施形態において、本発明の組成物は、式 (I) の異なる2つの単量体由来の個別の2つの繰り返し単位と、式 (II) の単量体由来の1つの繰り返し単位とを有する三元重合体を含む。さらに、本発明の他の実施形態において、本発明の組成物は、式 (I) の異なる3つの単量体由来の個別の繰り返し単位3つと、式 (II) の単量体由来の1つの繰り返し単位とを有する四元重合体、あるいは式 (I) の異なる2つの単量体由来の個別の2つの繰り返し単位と、式 (II) の異なる2つの単量体由来の個別の2つの繰り返し単位とを有する四元重合体を含む。

#### 【0053】

他の実施形態において、本発明の組成物は、式 (IIB) で表され、式 (II) の単量体由来の個別の第2繰り返し単位をさらに含み、

#### 【化9】



(IIB)

ここで、 $R_5$  及び  $R_6$  は請求項1で定義したような重合体を含む。

#### 【0054】

他の実施形態において、本発明の組成物は、式 (IA) で表される1つ以上の個別の繰り返し単位を含み、

ここで、 $m$  は0であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、水素、メチル、エチル、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_{12}$ ) アルキル、フェニル ( $C_1 - C_3$ ) アルキル、 $-(CH_2)_a - (O - (CH_2)_b)_c - O - (C_1 - C_4)$  アルキル (ただし、 $a$  は1又は2、 $b$  は2~4、 $c$  は2又は3) からなる群より独立に選択される重合体を包含する。

#### 【0055】

他の実施形態において、本発明の組成物は、 $R_5$  及び  $R_6$  は、水素及びメチルからそれぞれ独立に選択され、 $R_7$  及び  $R_8$  は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、 $n$ -プロピル及び  $n$ -ブチルから独立に選択される重合体を包含する。

#### 【0056】

本発明による実施形態に有用な単量体については、本明細書に一般に記載されており、



本明細書により提供される単量体と置換基構造でさらに説明する。さらに、本発明の重合体は、一般に1つ以上の式(I)の単量体由来の繰り返し単位と、1つ以上の式(II)の単量体由来の繰り返し単位を同じモル量で含有する。すなわち、式(I)の1つ以上の個別のタイプの単量体の合計モル量と、式(II)の1つ以上の個別のタイプの単量体の合計モル量は一般に同一である。この観点から、式(IA)、式(IIA)又は式(II B)の2つの個別のタイプの繰り返し単位が存在する場合、重合体の主鎖において、当該繰り返し単位は大部分が、式(I)のノルボルネン型繰り返し単位と、式(IIA)又は式(II B)の無水マレイン酸繰り返し単位とが交互に存在するであろう。しかし、式(IA)、式(IIA)又は式(II B)の前記繰り返し単位は、ランダムに配列されるかブロックを形成することもあり、前記重合体は全て本発明の一部として見なすことができる。ある実施形態において、ノルボルネン型繰り返し単位の大部分は、無水マレイン酸型繰り返し単位と交互に存在する。他の実施形態において、前記重合体組成物は、本明細書で説明したように、2つ以上の個別のタイプのノルボルネン型繰り返し単位と、少なくとも1つの無水マレイン酸型繰り返し単位とを含有する重合体、又は少なくとも1つのノルボルネン型繰り返し単位と、個別のタイプの2つ以上の無水マレイン酸繰り返し単位とを含有する重合体を包含する。

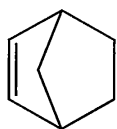
#### 【0057】

一般に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ で定義される各種の置換基は、広義的に「ヒドロカルビル」基として定義することができる。上記の定義のように、「ヒドロカルビル」基は、任意の $C_1 - C_{30}$ アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基又はヘテロアルキル基を含む。代表的なアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどが含まれる。代表的なシクロアルキル基には、アダマンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどが含まれる。代表的なアリール基には、フェニル、ナフチル、アントラセニルなどが含まれる。代表的なアラルキル基には、ベンジルとフェネチルなどが含まれる。さらに、上述したヒドロカルビル基は置換されていてもよいが、この場合、水素原子の少なくとも1つが、例えば、( $C_1 - C_{10}$ )アルキル基、ハロアルキル基、パーハロアルキル基、アリール基、及び/又はシクロアルキル基で置換されていてもよい。代表的な置換シクロアルキル基には、4-*t*-ブチルシクロヘキシルと2-メチル-2-アダマンチルが含まれる。非制限的な代表的な置換アリール基は、4-*t*-ブチルフェニルである。

#### 【0058】

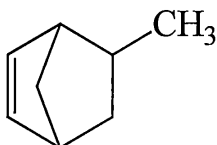
式(I)のノルボルネン型単量体の各種の形態は、それに由来の第1繰り返し単位を含有する本発明の重合体を形成するために用いることができる。より詳しくは、式(I)の周知の任意のノルボルネン型単量体であればいずれも利用可能である。例えば、米国特開第2012/0056183号には多様な種類の単量体が開示されている。第1繰り返し単位を形成する単量体の例には、

#### 【化10】



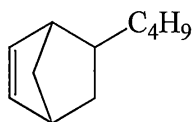
ノルボルネン (NB) ;

#### 【化11】



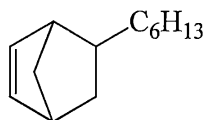
5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (MeNB) ;

## 【化 1 2】



5 - ブチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( B u N B ) ;

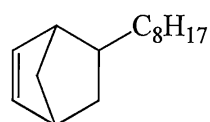
## 【化 1 3】



10

5 - ヘキシルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( H e x N B ) ;

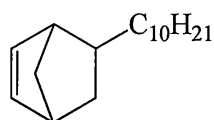
## 【化 1 4】



20

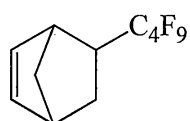
5 - オクチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( O c t N B ) ;

## 【化 1 5】



5 - デシルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( D e c N B ) ;

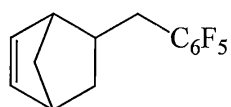
## 【化 1 6】



30

5 - パーフルオロブチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( N B C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) ;

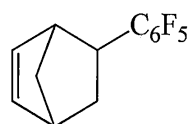
## 【化 1 7】



40

5 - ペンタフルオロベンジルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P F B N B ) ;

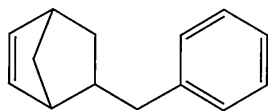
## 【化 1 8】



5 - ペンタフルオロフェニルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P F P N B ) ;

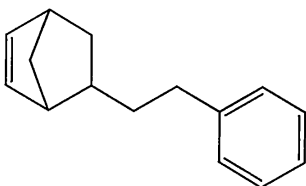
50

## 【化 19】



5 - ベンジルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( B z N B )

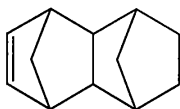
## 【化 20】



10

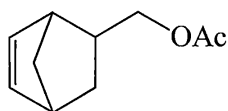
5 - フェネチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P E N B ) ;

## 【化 21】



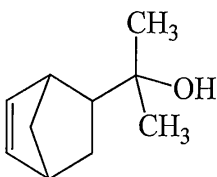
1 , 2 , 3 , 4 , 4 a , 5 , 8 , 8 a - オクタヒドロ - 1 , 4 : 5 , 8 - ジメタノナフ 20  
タレン ( T D ) ;

## 【化 22】



ビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメチルアセテート ( M e O A c N  
B ) ;

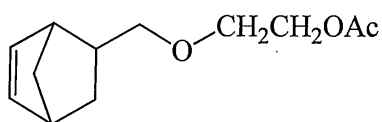
## 【化 23】



30

2 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル ) プロパン - 2 - オール (   
N B X O H ) ;

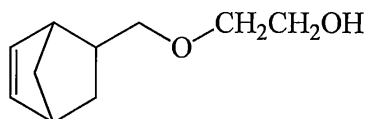
## 【化 24】



40

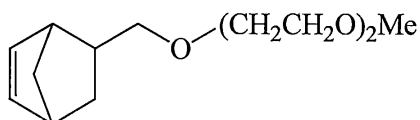
2 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメトキシ ) エチルアセテ  
ート ( N B C H 2 G l y O A C ) ;

## 【化 2 5】



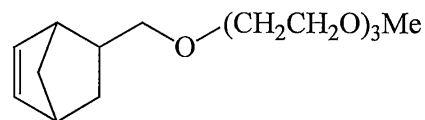
2 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメトキシ ) エタノール ( NBCH<sub>2</sub>Gl y OH ) ;

## 【化 2 6】



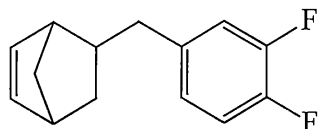
5 - ( ( 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エトキシ ) メチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( NBTON ) ;

## 【化 2 7】



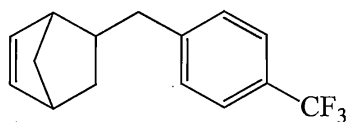
1 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル ) - 2 , 5 , 8 , 11 - テトラオキサドデカン ( NBTODD ) ;

## 【化 2 8】



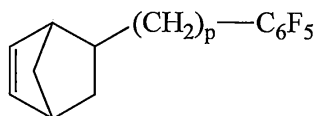
5 - ( 3 , 4 - ジフルオロベンジル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub> ) ;

## 【化 2 9】



5 - ( 4 - ( トリフルオロメチル ) ベンジル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> ) ;

## 【化 3 0】



5 - ( ( パーフルオロフェニル ) アルキル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( NBアルキルC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ) ( ここで、 p は 1 ( メチル ) 、 2 ( エチル ) 、 3 ( プロピル ) 、 4 ( ブチル ) 、 5 ( ペンチル ) 又は 6 ( ヘキシル ) ) ;

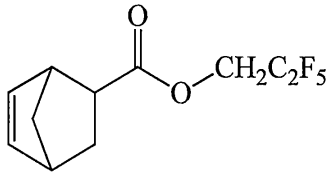
10

20

30

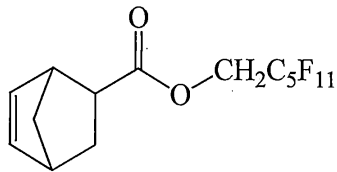
40

## 【化 3 1】



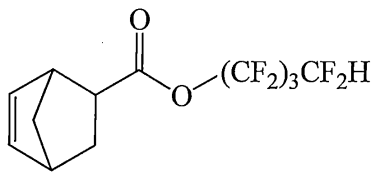
2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート ( P F P r C N B ) ;

## 【化 3 2】



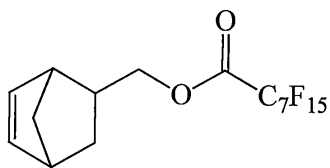
パーフルオロペンチルメチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート ( P F P M e C N B ) ;

## 【化 3 3】



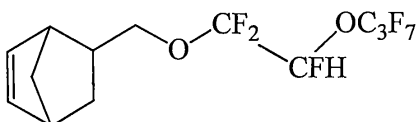
1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート ( F O C H N B ) ;

## 【化 3 4】



ビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメチルパーフルオロオクタノエート ( C 8 P F A c N B ) ;

## 【化 3 5】



5 - ( ( 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( パーフルオロプロポキシ ) エトキシ ) メチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( P P V E N B ) からなる群より選択される単量体が含まれるが、これらに限定されない。

## 【0059】

よって、一実施形態において、本発明の組成物は、

5 - ヘキシルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

5 - オクチルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

5 - デシルビスクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

10

20

30

40

50

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 ;

1 - ( ビシクロ [ 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 ;

5 - ベンジルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

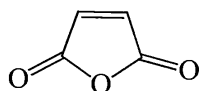
5 - フェネチルビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エンからなる群より選択される対応する単量体由来の1つ以上の第1繰返し単位を有する重合体を包含する。

【 0 0 6 0 】

次いで、本発明の重合体を形成する第2繰返し単位を検討する。任意の無水マレイン酸誘導体が無水マレイン酸それ自体を含んで、単量体として用いることができる。上記タイプの単量体の例には、

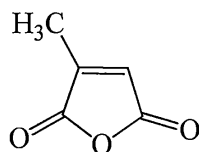
10

【 化 3 6 】



無水マレイン酸 ;

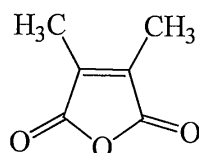
【 化 3 7 】



20

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

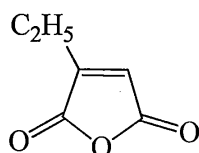
【 化 3 8 】



30

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 ) ;

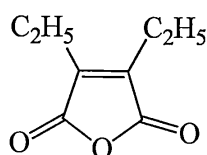
【 化 3 9 】



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

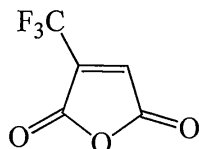
【 化 4 0 】

40



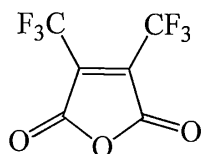
2 , 3 - ジエチル - 無水マレイン酸 ( 3 , 4 - ジエチルフラン - 2 , 5 - ジオン ) ;

## 【化 4 1】



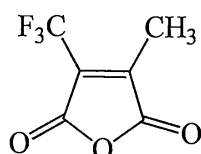
2 - トリフルオロメチル - 無水マレイン酸 ( 3 - トリフルオロメチルフラン - 2 , 5 - ジオン ) ;

## 【化 4 2】



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 ) ;

## 【化 4 3】



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 ) からなる群より選択される単量体が含まれるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 6 1】

他の実施形態において、本発明の組成物は、

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 ) ;

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 ) ;

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 ) ;

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 ) ;

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 ) からなる群よりそれぞれ選択される対応する単量体由来の 1 つ以上の第 2 繰り返し単位を有する重合体を包含する。

## 【 0 0 6 2】

有利には、上述したように、本発明の重合体は、特に本明細書に開示されているフリーラジカル重合で重合体が調製された場合、式 ( I A ) の第 1 タイプの 1 つ以上の繰り返し単位と、式 ( I I A ) 又は式 ( I I B ) で表される無水マレイン酸の 1 つ以上の繰り返し単位とが交互に存在する配列を特徴とすることが分かる。よって、本発明の重合体は一般に、式 ( I A ) の繰り返し単位を約 4 0 モル % ~ 約 6 0 モル % 含む。残りの繰り返し単位は、式 ( I I A ) 及び式 ( I I B ) の繰り返し単位の組み合わせに由来する。

## 【 0 0 6 3】

また、上述したように、式 ( I A ) の 1 つ以上の個別のタイプの繰り返し単位が本発明の重合体に存在していてもよい。よって、本発明の重合体の一実施形態においては、式 ( I A ) の繰り返し単位を一種のみ含有するようになる。他の実施形態において、本発明の

10

20

30

40

50

重合体は、式(ⅠA)の個別のタイプの繰り返し単位を2種含有する。本発明の他の実施形態において、本発明の重合体は、式(ⅠA)の個別のタイプの繰り返し単位を2種よりも多く含有する。同様に、式(ⅠIA)及び式(ⅠIB)の繰り返し単位を本発明の重合体の形成に用いることができる。

#### 【0064】

上述したように、上記のようにして得られた重合体を式(ⅠIB)の無水マレイン酸繰り返し単位を開環させる適切な反応条件下で反応させることによって、本発明の組成物に用いられるROMA重合体を形成する。このような開環をもたらす周知の方法であれば、いずれも本発明の方法に用いることができる。開環反応の非制限的な例には、重合体を、必要に応じて適切な塩基又は酸の存在下で、好適なアルコールと反応させることが含まれる。前記アルコールの非制限的な例には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、フルオロアルカノール、メトキシエタノール、メトキシエトキシメタノール、メトキシエトキシエタノールなどが含まれる。前記塩基の非制限的な例には、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、アンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどが含まれる。その他の周知の各種の有機塩基を用いることも可能である。代表例には、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)、ピリジン、イミダゾールなどが含まれる。前記酸の非制限的な例には、酢酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、塩酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸及びこれらの混合物が含まれる。上述したように、ある実施形態では、酸又は塩基を用いることなく開環を行うことができる。

#### 【0065】

前記開環反応は、当該分野における周知の任意の方法を用いて行うことができる。一般に、塩基及びアルコールの存在下に、適切な溶媒又は溶媒混合物で反応が行われる。塩基及びアルコールの例は既に上記に記載されている。前記溶媒の非制限的な例には、テトロヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、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)、酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)、トルエン、ヘキサン、水及びこれらの混合物が含まれる。上記反応は、周囲条件、サブ周囲(sub-ambient)条件、スーパー周囲(super-ambient)条件を含む適切な温度で行うことができる。一般に、反応温度は約40~90の範囲であり、ある実施形態では50~80の範囲であってもよく、他の実施形態では60~70の範囲であってもよい。

#### 【0066】

本発明により、前述したような試薬との接触によって形成されたROMA重合体は、式(ⅠIA)の繰り返し単位を形成する無水マレイン酸繰り返し単位を完全に又は一部開環させる。これによって、前記ROMA重合体は、式(ⅠA)、式(ⅠIA)及び式(ⅠIB)のランダムに配列された繰り返し単位を有していてもよく、ここで、式(ⅠIA)の繰り返し単位は、アルコールによるエステル化の程度によって、二酸(R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はいずれも水素)、モノエステル(R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>のいずれか一方が水素)、又はジエステル(R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はいずれもアルキルなど)の組み合わせを含んでいてもよい。よって、本発明の上記実施形態によって、式(ⅠIA)の無水マレイン酸繰り返し単位の開環部分は約1モル%から約100モル%を占める。ある実施形態では40モル%を超え、他の実施形態では60モル%を超え、また他の実施形態では80モル%を超える。他の実施形態では90モル%を超える無水マレイン酸単位が開環しており、当該単位でR<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>のいずれか一方は水素である。すなわち、上記実施形態の重合体は、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>のいずれか一方が水素である、式(ⅠIA)の無水マレイン酸繰り返し単位を包含する。よって、開環無水マレイン酸繰り返し単位は、部分的に加水分解されてモノカルボン酸(R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>



のいずれか一方が水素)となってもよく、又は完全に加水分解されてジカルボン酸( $R_7$ 及び $R_8$ はいずれも水素)となってもよい。存在する遊離酸の量は、アルコールによるエステル化の程度を制御することで調節することができる。一実施形態では、式(IIA)の無水マレイン酸繰返し単位に存在する二酸の量が、約0モル%から約100モル%であり、他の実施形態では約20モル%から約80モル%、また他の実施形態では約40モル%から約60モル%、他の実施形態では約45モル%から約55モル%である。すなわち、式(IIA)の繰返し単位の50モル%が二酸である場合、繰返し単位の残りの部分はエステル化され、よって、繰返し単位の一部がモノエステル化又はジエステル化されるので、繰返し単位でエステル化された部分は合計50%になる。

#### 【0067】

したがって、本発明の組成物に採択される重合体は一般に、式(IA)及び式(II B)の繰返し単位を含有する重合体(COMA)の加水分解から形成されたものである。この場合は大部分、加水分解の結果として式(IA)及び式(II A)の繰返し単位を含有する開環重合体、すなわちROMA重合体を得るようになる。本発明で用いられるCOMA重合体及びROMA重合体は一般に、少なくとも約2,000の重量平均分子量( $M_w$ )を示す。他の実施形態において、本発明の重合体は少なくとも約6,000の $M_w$ を有する。また他の実施形態において、本発明の重合体は少なくとも約10,000の $M_w$ を有する。他の実施形態において、本発明の重合体は少なくとも約25,000の $M_w$ を有する。他の実施形態において、本発明の重合体は25,000を超える $M_w$ を有する。重合体の重量平均分子量( $M_w$ )は、周知の任意の方法、例えば適切な検出器と校正基準(calibration standard)、例えば、狭分布ポリスチレン標準(narrow-distribution polystyrene standard)で校正された示差屈折計を装備したゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

#### 【0068】

したがって、本明細書で提示される定義の範囲に属する共重合体、三元重合体、四元重合体は、いずれも本発明の組成物を形成するのに用いることができる。前記重合体の例には、

5 - フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)と無水マレイン酸との共重合体(50:50モル比)(無水マレイン酸繰返し単位はメタノールで開環)；

5 - フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)と無水マレイン酸との共重合体(50:50モル比)(無水マレイン酸繰返し単位はエタノールで開環)；

5 - フェネチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)と無水マレイン酸との共重合体(50:50モル比)(無水マレイン酸繰返し単位はn-ブタノールで開環)が含まれるが、これらに限定されない。

上述したように、本発明の重合体組成物は光酸発生剤(PAG)をさらに含有する。本明細書に開示されている所望の結果がもたらされる当業者に周知のPAGであれば、いずれも本発明の組成物として用いることができる。広義的には、本発明で用いることができるPAGは、求核性ハロゲン化物(例：ジフェニルヨードニウム塩、ジフェニルフルオロニウム塩)及び錯体金属ハロゲン化物アニオン(例：トリフェニルスルホニウム塩)がある。PAGの例には、非制限的に(p-イソプロピルフェニル)(p-メチルフェニル)-ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(DPI-TPFPB)(Rhodia社製、商品名RHODORSIL<sup>TM</sup> Photoinitiator 2074)；(2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート(MNDS-TPFPB)(東洋合成工業株式会社製、商品名TAG382)；トリス(4-tert-ブチル)フェニル)スルホニウムテトラキス-(ペンタフルオロフェニル)ボレート(TTBPS-TPFPB)；トリス(4-tert-ブチル)フェニル)スルホニウムヘキサフルオロ

10

20

30

40

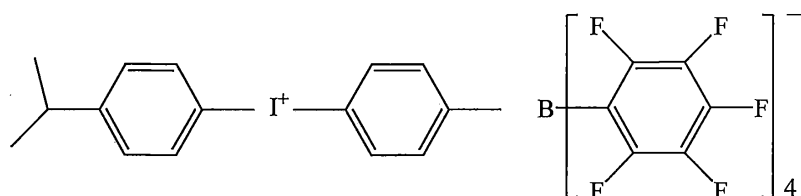
50

ホスフェート (TTBPS - HFP) ; トリフェニルスルホニウムトリフラート (TPS - Tf) ; トリアジン (TAZ - 101) ; トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (TPS - 103) ; トリフェニルスルホニウムビス (パーフルオロメタンスルホニル) イミド (TPS - N1) ; ジ - (p - tert - ブチル) フェニルヨードニウムビス (パーフルオロメタンスルホニル) イミド (DTBPI - N1) ; カリウムトリス (トリフルオロメタンスルホニル) メタニド (Synquest Laboratories 社製) ; ジ - (p - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムトリス (トリフルオロメタンスルホニル) メタニド (DTBPI - C1) ; ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロスチバート、ビス (4 - (tert - ブチル) フェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (4 - (tert - ブチル) フェニル) ヨードニウムヘキサフルオロスチバート (DTBPI - Tf)、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート ; ビス (4 - (tert - ブチル) フェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート ; ビス (4 - (tert - ブチル) フェニル) ヨードニウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート及びこれらの組み合わせが含まれる。

【0069】

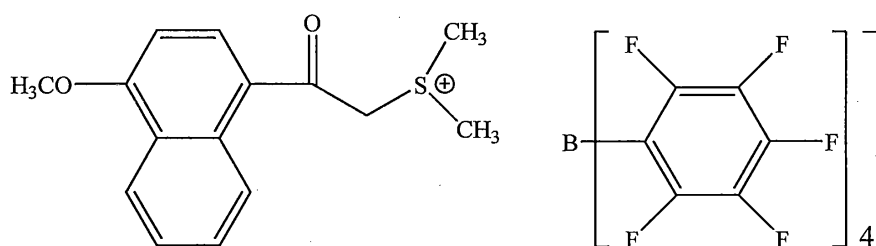
本発明の一実施形態においては、下記のようなPAGが採択される。

【化44】



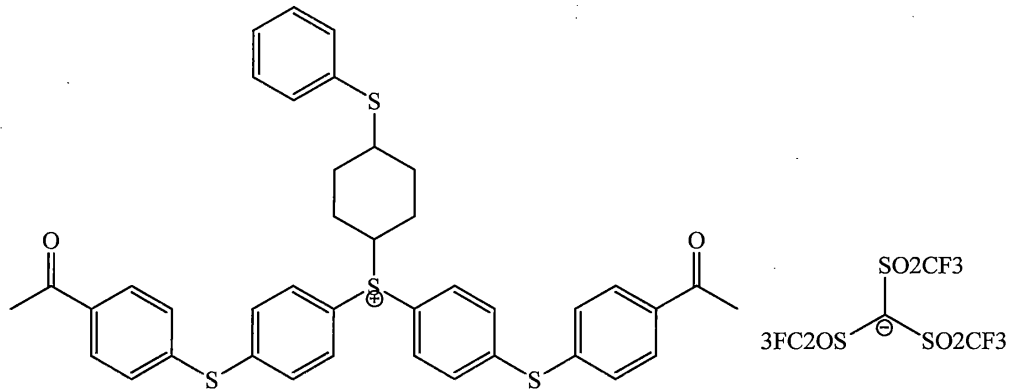
(p - イソプロピルフェニル) (p - メチルフェニル) - ヨードニウムテトラキス (ペ  
ンタフルオロフェニル) ボレート (DPI - TPFPB) ;

【化45】



(2 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル) - 2 - オキソエチル) ジメチルスルホニ  
ウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート (MND S - TPFPB) ;

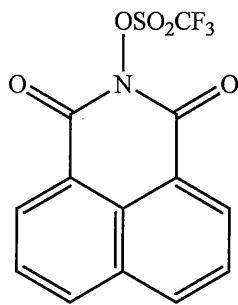
## 【化 4 6】



10

ビス(4 - ((4 - アセチルフェニル)チオ)フェニル)(4 - (フェニルチオ)シクロヘキシル)スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド(GSID 26 - A) ;

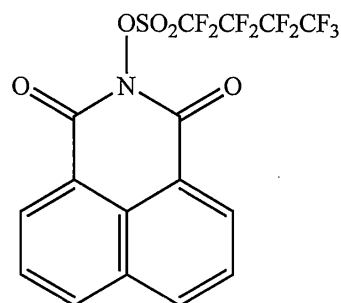
## 【化 4 7】



20

1,3 - ジオキソ - 1H - ベンゾ[de]イソキノリン - 2(3H) - イル トリフルオロメタンスルホネート(NIT) ;

## 【化 4 8】



30

1,3 - ジオキソ - 1H - ベンゾ[de]イソキノリン - 2(3H) - イル 1,1,2,2,3,3,4,4,4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート(NIN)

## 【0070】

上述したように、本発明の組成物は塩基をさらに含む。一般に、光パターン形成可能な組成物の形成という所望の結果をもたらす塩基であれば、いずれも用いることができる。多様な種類の塩基を用いることができるが、100より高い融点を示す周囲条件で固体状態である塩基がより適合するものと知られている。すなわち、蒸気圧が低い固体塩基とオリゴマーアミンが、多様な周知の他の塩基の中でも特に適合する。高品質の膜を生成しかつ熱機械的特性を維持することができる塩基も適合である。

## 【0071】

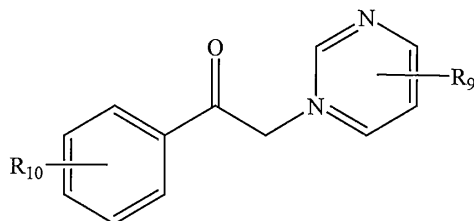
40

50

上記のような塩基の例には、下記のものが含まれるが、これらに限定されない。

式 (I I I) の化合物：

【化 4 9】



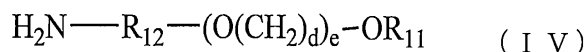
( I I I )

10

(式中、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は同一であるか又は異なっており、水素、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_{16}$ ) 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、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシからなる群よりそれぞれ独立に選択される)

式 (I V) の化合物：

【化 5 0】

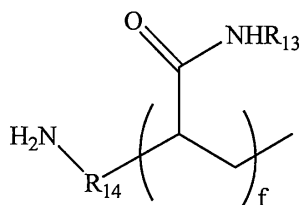


20

(式中、 $d$  は 1 ~ 4 の整数、 $e$  は 5 ~ 50 の整数、 $R_{11}$  は、メチル、エチル、直鎖又は分岐の ( $C_3 - C_6$ ) アルキルからなる群より選択され、 $R_{12}$  は置換若しくは非置換の ( $C_1 - C_4$ ) アルキレンである)

式 (V) の化合物：

【化 5 1】



( V )

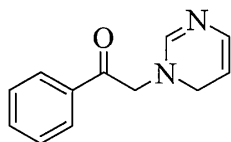
30

(式中、 $f$  は 25 ~ 100 の整数であり、 $R_{13}$  は、メチル、エチル、直鎖又は分岐の ( $C_3 - C_6$ ) アルキルからなる群より選択され、 $R_{14}$  は置換若しくは非置換の ( $C_1 - C_4$ ) アルキレンである)

【0072】

このような塩基の特定の例には、

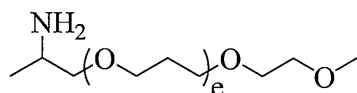
【化 5 2】



40

1 - フェニル - 2 - (ピリミジン - 1 (6H) - イル) エタノン (N - B I) ;

【化 5 3】



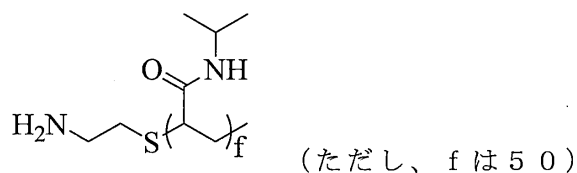
(ただし、 $e$  は 8)

O - (2 - アミノプロピル) - O' - (2 - メトキシエチル) ポリプロピレングリコー

50

ル ( A P M E P P G ) ;

【化 5 4】



アミン末端ポリ ( N - イソプロピルアクリルアミド ) ( P O N I A - N H <sub>2</sub> ) からなる群より選択することができる。

10

【 0 0 7 3 】

有利には、光塩基発生剤 ( P B G ) は、本発明の組成物に用いることができる他の種類の塩基である。すなわち、P B G は、適切な放射光に露光することで塩基を生成し、生成された塩基によって、本明細書に開示されている所望の結果がもたらされる。

【 0 0 7 4 】

P B G の例には、適切な放射光に露光させて分解することでアミンを放出する各種のカルバメートと、各種のアミン誘導体及び適合するアミン塩が含まれるが、これらに限定されない。その他採択可能な P B G には、アミン又はその等価物のカルボン酸又はその官能等価誘導体が含まれる。これらは、適切な放射光に露光させると分解して遊離塩基を放出する。これらの化合物はいずれも、単一成分としてあるいは組み合わせた混合物として本発明の組成物に用いることができる。

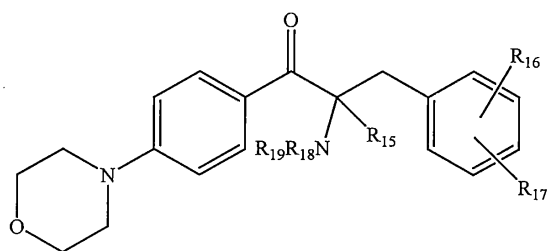
20

【 0 0 7 5 】

より詳しくは、下記の P B G は本発明の組成物に適宜用いることができるが、これらに限定されない。

式 ( V I ) の化合物 :

【化 5 5】

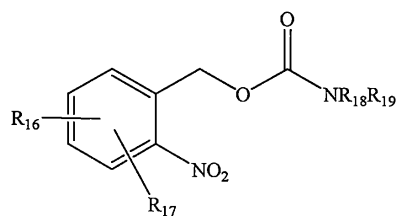


( V I ) ;

30

式 ( V I I ) の化合物 :

【化 5 6】

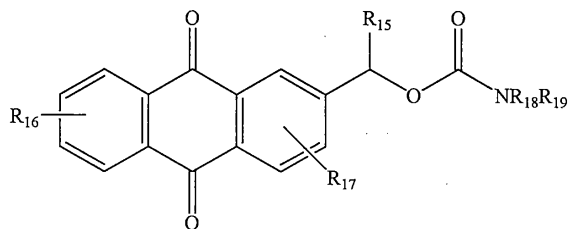


( V I I )

40

式 ( V I I I ) の化合物 :

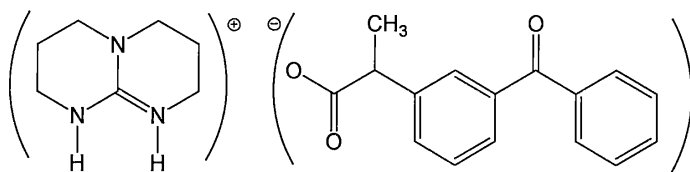
## 【化 5 7】



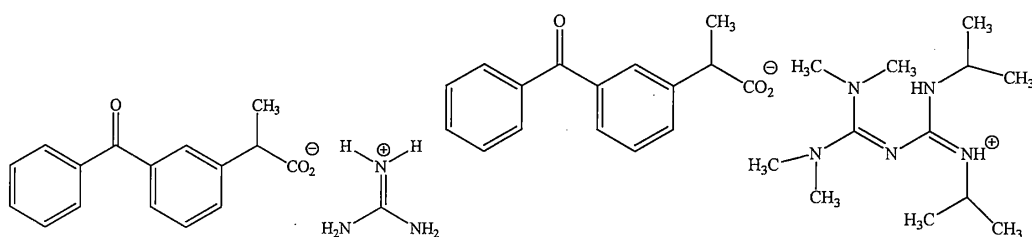
(VIII)

式 (IXA)、式 (IXB)、式 (IXC) の化合物：

## 【化 5 8】



(IXA)



(IXB)

(IXC)

(式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  は同一であるか異なり、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_{16}$ ) 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、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_{12}$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシからなる群より選択され、

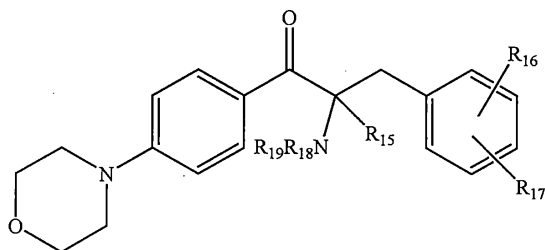
$R_{18}$  及び  $R_{19}$  は、それぞれ独立に、水素、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_8$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールからなる群より選択されるか、又は、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  は、それらが結合した窒素原子と共に 5 ~ 7 員の単環又は 6 ~ 12 員の二環を形成し、前記環は、O 又は N より選択される 1 つ以上の追加のヘテロ原子を任意に含有してもよく、また、前記環は、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_8$ ) アルキル、( $C_6 - C_{10}$ ) アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、直鎖又は分岐の ( $C_1 - C_8$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{10}$ ) アリールオキシで置換されていてもよい)。

## 【0076】

一実施形態において、本発明の組成物に採択される PBG は、下記のものからなる群より選択される。

式 (VI) の化合物：

## 【化 5 9】



(VI) ;

10

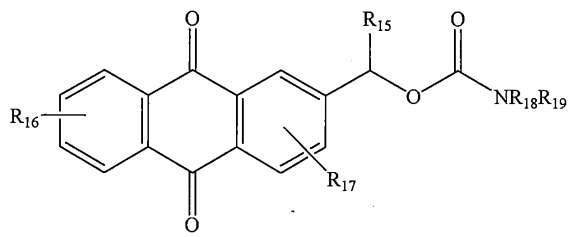
20

30

40

50

式 (V I I I) の化合物：  
【化 6 0】



(V I I I) ;

10

(式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  は同一であるか異なり、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ so-プロピル、 $n$ -ブチル、フェニルからなる群より選択され、

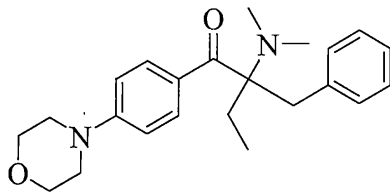
$R_{18}$  及び  $R_{19}$  は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ so-プロピル、 $n$ -ブチルからなる群より選択されるか、又は、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  は、それらが結合した窒素原子と共にピリジン環又はピリミジニル環を形成する)

【0077】

本発明の組成物に用いることができる P B G は、

【化 6 1】

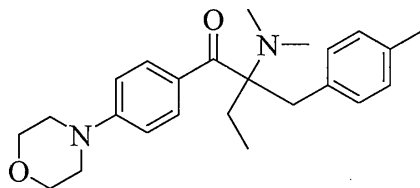
20



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 (B A S F 社製、商品名 I R G A C U R E (登録商標) 3 6 9) ;

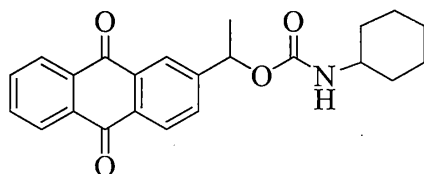
【化 6 2】

30



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 (B A S F 社製、商品名 I R G A C U R E (登録商標) 3 7 9) ;

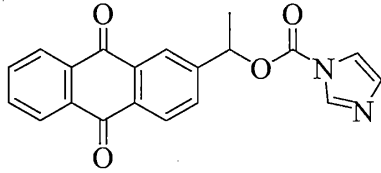
【化 6 3】



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 (和光純薬工業社製) ;

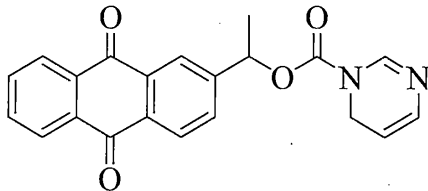
## 【化 6 4】



1 - ( 9 , 1 0 - ジオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロアントラセン - 2 - イル ) エチル 1 H - イミダゾール - 1 - カルボキシレート、又は 1 - ( アントラキノン - 2 - イル ) エチル イミダゾールカルボキシレート ( 和光純薬工業社製、商品名 W P B G - 1 4 0 ) ;

10

## 【化 6 5】



1 - ( 9 , 1 0 - ジオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロアントラセン - 2 - イル ) エチルピリミジン - 1 ( 6 H ) - カルボキシレートからなる群より選択されるが、これらに限定されない。

20

## 【 0 0 7 8 】

驚くべきことに、本明細書に記載の P A G 1 種以上と本明細書に記載の塩基 1 種以上を適切に組み合わせて用いることで、適切な活性光線に画像様露光を行った際に、高解像度の画像を形成する組成物を形成することが可能であることが見出された。これは、露光領域に P A G から酸が形成され、前記酸が組成物中に存在する ( 及び / 又は露光後に P B G により形成された ) 塩基を中和することで、露光後ベーク ( P E B ) を行った後であっても露光領域の溶解率 ( D R ) を高めることができるためである。一方、未露光領域で組成物中に存在する塩基は、無水マレイン酸繰り返し単位の閉環 ( 及び / 又は重合体からのカルボン酸部分と本明細書に開示の組成物に含まれたエポキシ架橋剤との反応 ) を促進して、R O M A 重合体を C O M A 重合体 ( 及び / 又はエポキシ架橋剤がある場合は架橋エステル ) に変換させるものとされる。これによって、未露光領域の溶解率 ( D R ) が低くなり、露光領域と未露光領域の溶解率の差が著しくなるため、高解像度の画像を形成できるようになる。これについては、スキーム I でさらに詳しく説明する。

30

## 【 0 0 7 9 】

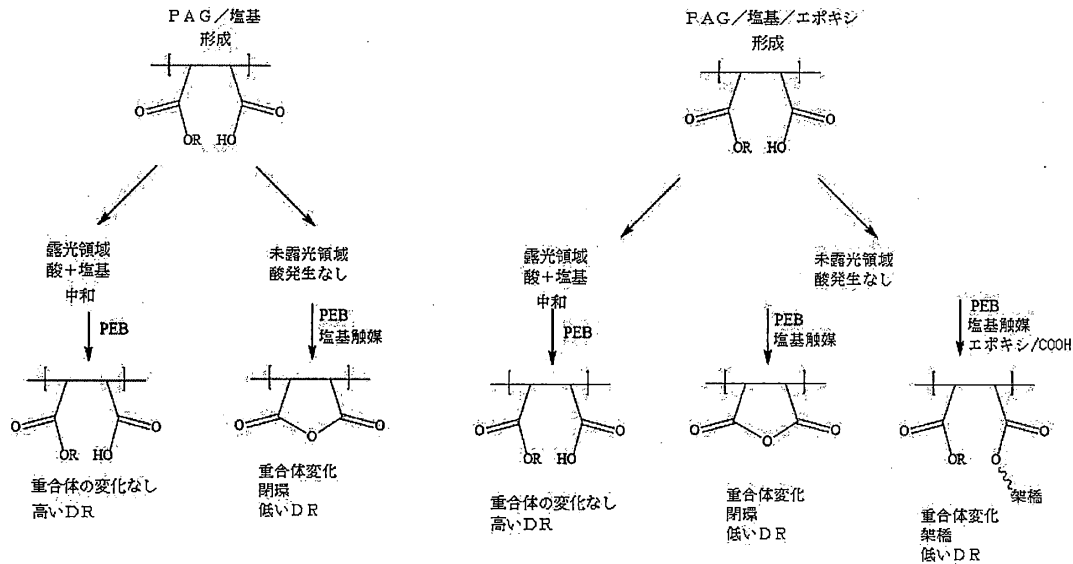
その結果、本発明の組成物は、マイクロ電子デバイス及び光電子デバイスの製造で自己画像形成層として有用な膜を形成することができる。すなわち、活性光線によって画像様露光を行う際、前記層 ( 又は膜 ) は現像してパターン膜を形成することができるのである。ここで、前記パターンは、前記膜を露光させた画像を反映する。

## 【 0 0 8 0 】



## 【化 6 6】

スキーム I



10

## 【0081】

20

このようにして、前記マイクロ電子及び/又は光電子デバイスの部品であるか、又は部品にとる構造を設けることが可能となる。例えば、前記膜は液晶ディスプレイ又はマイクロ電子デバイスの低誘電率の誘電体層として有用に用いることができる。ただし、このような例は、前記自己画像形成膜の様々な使用の極めて一部に過ぎず、また、前記膜と、前記膜の形成に用いられる重合体及び重合体組成物の範囲を限定することもない。

## 【0082】

本発明の重合体組成物が、特に引用文献で開示されている類似用途の各種の重合体と比較して、望ましい各種の特性を提供することは公知である。例えば、いくつかのスチレン-無水マレイン酸共重合体の大部分は、暗視野損失率(DFL)が非常に高いためポジ型(PT)にはあまり望ましくないものと見なされる。本明細書において、DFL又は未露光領域の厚さ損失率という用語は、適切な活性光線による画像様露光及び適切な現像剤を用いた現像後の膜の厚さ損失率を測定することを意味する。すなわち、本発明の重合体組成物を流延して膜を形成し、膜の未露光領域における現像前と現像後の膜厚を測定して、放射光に露光しなかった膜領域の厚さ損失率を百分率で表すことである。一般に、DFLが高いほど重合体組成物の機能は低化する。これは、膜の未露光領域が現像の影響をより受けやすいため、現像液に溶解されたことを意味する。さらに、測定されたDFLは現像時間にも左右される。一般に、現像時間が長いほどDFLは高くなる。

30

## 【0083】

驚くべきことに、本発明の組成物は、DFLが非常に低く、現像時間がより長くても膜の未露光領域が損失されない。これによって、本発明のある実施形態において、組成物のDFLは約20%未満であってもよい。他の実施形態において、DFLは25%未満であってもよい。他の実施形態において、DFLは約0%~約30%の範囲であってもよい。また、本発明の組成物の現像時間は一般に約10秒~約80秒の範囲であってもよい。他の実施形態において、現像時間は約20秒~約60秒の範囲であってもよい。他の実施形態において、現像時間は約30秒~約40秒の範囲であってもよい。

40

## 【0084】

さらに、有利には、本発明の組成物は、現像溶媒、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含む水性アルカリ現像剤に対して高い溶解率を示す。これは、重合体における式(IIA)のマレイミド繰り返し単位に存在する遊離カルボン酸基のモル含有量に基づき、さらに調節することが可能であることも見出された。一般に、開環無水マレ

50

イン酸繰り返し単位のコル比を適切に選択することで、本発明の組成物の溶解率を所望の範囲内に制御できるということが明らかになった。さらに、本発明の組成物は、各種の望ましい特性の中で、要求されるリソグラフィ分解能、フォトスピード、高いレベルの化学物質耐性を保持している。

【0085】

また、各種のその他の添加剤／成分を光画像形成性層の製造に用いられる本発明の組成物に添加して、機械的特性をはじめとする各種の特性を所望通りに調節することも可能である。また、その他の添加剤を用いて、重合体の熱放射及び／又は光放射に対する安定性を向上させることを含む加工性を変化させてもよい。この場合、添加剤は、架橋剤、光増感剤、抗酸化剤、接着促進剤、界面活性剤、熱酸発生剤及び／又は熱塩基発生剤などを含むことができるが、これらに限定されない。これらの添加剤を任意の組み合わせの混合物として用いてもよい。

10

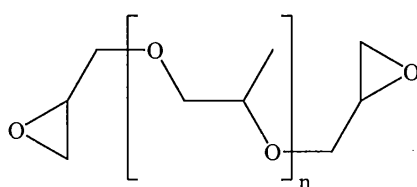
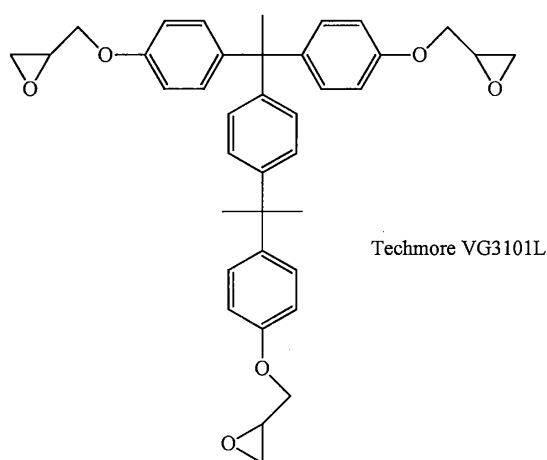
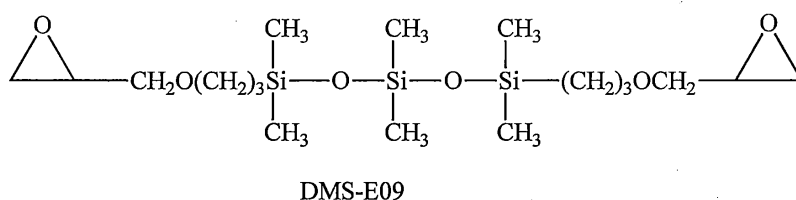
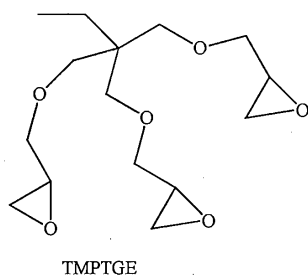
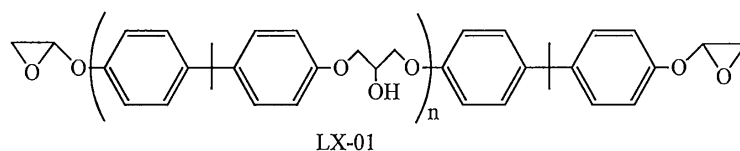
【0086】

上記のスキームIに要約したように、驚くべきことに、適切な架橋化合物を用いると、本発明の組成物から形成される画像の質を向上できることが見出された。すなわち、エポキシ化合物のような適切な架橋剤を用いることで、未露光領域の溶解率を一層減少させ、その結果として、より高解像度の画像を得ることができる。詳しい内容は下記の実施例で説明する。このような効果をもたらす当該分野において公知の架橋化合物であれば、いずれも本発明の組成物の形成に用いることができる。例えば、エポキシ化合物が適合する。上述したエポキシ及びその他の架橋添加剤の例には、ビスフェノールAエポキシ樹脂（LX-01（nは1～2）、日本大阪ダイソーケミカル社製）、2,2'-（（（（1-（4-（2-（4-（オキシラン-2-イルメトキシ）フェニル）プロパン-2-イル）フェニル）エタン-1,1-ジイル）ビス（4,1-フェニレン））ビス（オキシ））ビス（メチレン））ビス（オキシラン）（Techmore VG3101L、三井化学株式会社製、又はEPON<sup>TM</sup> 828（商品名）、Momentive Speciality Chemicals社製）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（TMP TGE、CVC Speciality Chemicals社製）、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス（3-（オキシラン-2-イルメトキシ）プロピル）トリシロキサン（DMS-E09、Gelest社製）、液状エポキシ樹脂（D.E.R.<sup>TM</sup> 732（nは8～10）、D.E.R.<sup>TM</sup> 736（nは4～6）、ダウケミカル社製）、ビス（4-（オキシラン-2-イルメトキシ）フェニル）メタン（EPON<sup>TM</sup> 862、Hexion Speciality Chemicals社製）、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（Helox y 84又はGE-36（商品名）、Momentive Speciality Chemicals社製）、2-（（4-（tert-ブチル）フェノキシ）メチル）オキシラン（Helox y 65（商品名）、Momentive Speciality Chemicals社製）、及びシリコーン変性エポキシ化合物（BY16-115（商品名）、東レ・ダウコーニングシリコーン株式会社製）が含まれるが、これらに限定されない。構造式は下記の通りである。

20

30

## 【化 6 7】

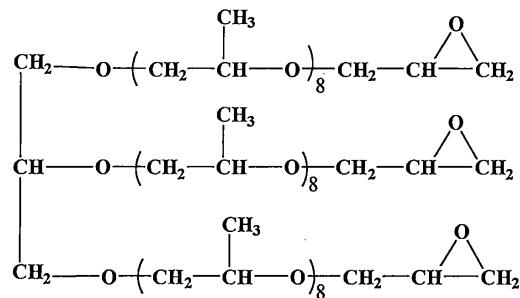
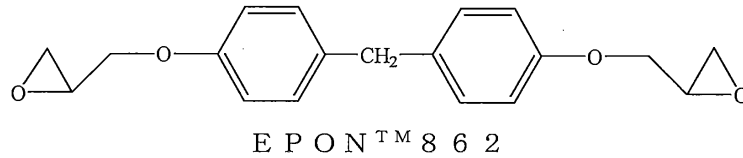


10

20

30

## 【化 6 8】

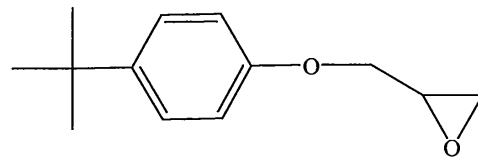


10

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、Heloxyl 84又はGE-36(商品名)、Momentive Specialty Chemicals社製；

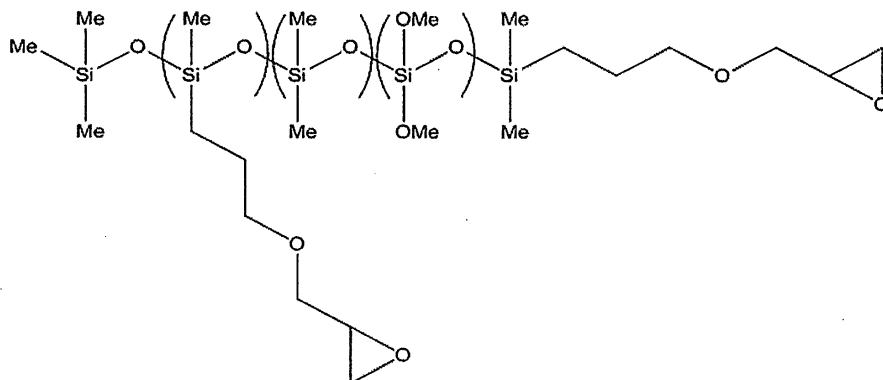
## 【化 6 9】

20



2-(4-(tert-ブチル)フェノキシ)メチルオキシラン、Heloxyl 65(商品名)、Momentive Specialty Chemicals社製；

## 【化 7 0】



30

シリコーン変性エポキシ化合物、BY 16-115(商品名)、東レ・ダウコーニングシリコーン株式会社製

## 【0087】

エポキシ樹脂又は架橋添加剤の他の例には、Araldite MTO163及びAraldite CY179(チバガイギー社製)、EHPE-3150、Epolite GT300(ダイセル社製)が含まれる。

## 【0088】

本発明の組成物の一実施形態において、本発明の組成物に用いることができるエポキシとしては、

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

50

ル；

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル；

ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；

ポリプロピレングリコールエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂（D・E・R・<sup>T M</sup>732）；

ビス（4-（オキシラン-2-イルメトキシ）フェニル）メタン（EPON862）；

p-tert-ブチルフェノールのグリシジルエーテル（Heloxyl 65）；

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（PEGDGE）；

ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（PPGDGE）；及び

これらを組み合わせた混合物からなる群より選択できるが、これらに限定されない。

10

#### 【0089】

使用されるエポキシ化合物の量は、意図した結果によって変わり得る。例えば、一般に、重合体の約0～60重量部であり、通常、約2～約30重量部であるが、本発明の範囲内で他の適正量を適用してもよい。さらに、上記に列挙したエポキシ化合物の中で、異なる1種以上を本発明の組成物に用いてもよく、その場合、各化合物の量は必要に応じて変わり得る。

#### 【0090】

有利に、上述したように、本発明の組成物において、エポキシ化合物を適切に選択することで、予想外の特定の効果が得られることが明らかになった。例えば、特定の望ましいエポキシ当量とログP（Log P）を有するエポキシ化合物は、驚くべき効果を有することが明らかになった。ここで「ログP」とは、分配係数（P）の測定値、すなわち平衡状態の2つの非混和性相（水と1-オクタノール）の混合物における化合物の濃度比を示す。一般に、ログPの値が低いほどエポキシ化合物の水中の混和性が高くなる。上記効果には、DFL特性及び熱リフロー特性の向上が含まれる。このような特徴は、下記の実施形態でより明らかになる。本発明から得られる各種の効果は、本明細書に記載されている様々な要因に左右され、上記要因の一部は、当業者が容易に理解できるものである。これによって、ある実施形態において、本発明の感光性組成物は、およそ200を超えるエポキシ当量を有するエポキシ化合物を含有する。他の実施形態において、エポキシ当量は、約200～400あるいはそれ以上の範囲であってもよい。また、前記エポキシ化合物のログP値は、約-0.3～約-0.8の範囲であってもよい。他の実施形態において、ログP値は約-0.4～約-0.6の範囲であってもよい。他の実施形態において、エポキシ化合物の当量は、約300～400、ログP値は、約-0.3～-0.4である。

20

30

#### 【0091】

本発明の例示的な実施形態は、本発明による重合体組成物の製造及び使用に必要なその他の好適な成分及び/又は物質を含んでもよい。前記その他の好適な成分及び/又は物質は、感光剤成分、溶媒、触媒スカベンジャー、安定剤、反応性希釈剤などから選択される1種以上の成分を含む。

#### 【0092】

本発明による重合体組成物は、組成物及び得られる層の両方の特性、例えば組成物の露光用放射光の所望の特定波長に対する感光性などを向上させる目的に有用な任意の成分をさらに含有していてもよい。前記任意の成分の例には、溶解促進剤、界面活性剤、シランカップリング剤、レベリング剤、抗酸化剤、難燃剤、可塑剤、架橋剤などの各種の添加剤が含まれる。前記添加剤には、ビスフェノールAと5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などの溶解促進剤、TSF4452（東芝シリコン社製）などのシリコン界面活性剤、又はMegafac F-556などのその他の適切な界面活性剤、DIC社製の親水性及び親油性基を有する非イオン性または陰イオン性フッ素化オリゴマー、-アミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤、-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシランなどのレベリング剤、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<sup>T M</sup>1010、BASF社製）、3,5-ビス（1,1-ジメチルエチ

40

50

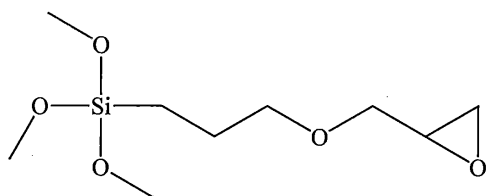
ル) - 4 - ヒドロキシ - オクタデシルエステルベンゼンプロパン酸 (IRGANOX<sup>TM</sup> 1076、BASF社製)、チオジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - フェニル) プロピオネート] (IRGANOX<sup>TM</sup> 1035、BASF社製) などの抗酸化剤、リン酸トリアルキル又はその他の有機リン化合物などの難燃剤、ポリ(プロピレングリコール)などの可塑剤が含まれるが、これらに限定されない。

【0093】

さらに、各種のその他の添加剤/成分を、画像形成層の製造に用いられる本発明の組成物に添加して、機械的特性をはじめとする各種の特性を所望通りに調節することも可能である。また、その他の添加剤を用いて、重合体の熱放射及び/又は光放射に対する安定性を向上させることを含む、加工性を変化させてもよい。この場合、添加剤は、架橋剤、接

10

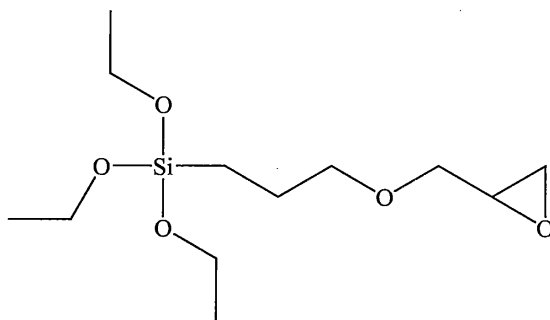
【化71】



20

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランとして一般に知られているトリメトキシ(3 - (オキシラン - 2 - イルメトキシ)プロピル)シラン(KBM - 403E、新越化学工業株式会社製)；

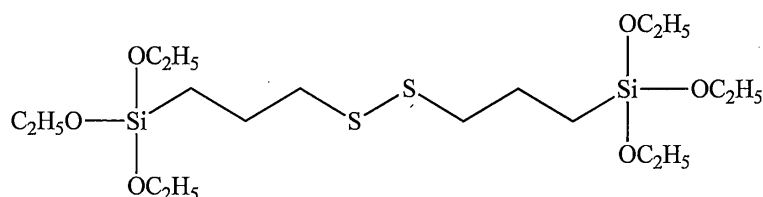
【化72】



30

3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランとして一般に知られているトリエトキシ(3 - (オキシラン - 2 - イルメトキシ)プロピル)シラン、(KBE - 403、新越化学工業株式会社製)；

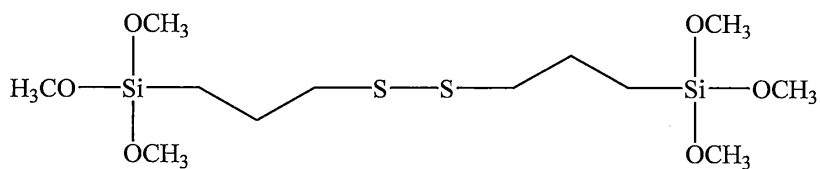
【化73】



40

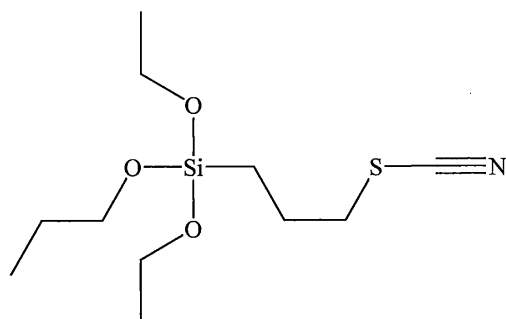
((トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド(Si - 75又はSi - 266、エポニック社製)；

## 【化 7 4】



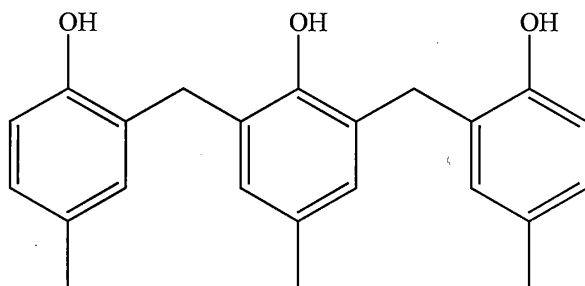
( (トリメトキシシリル) プロピル ) ジスルフィド ;

## 【化 7 5】



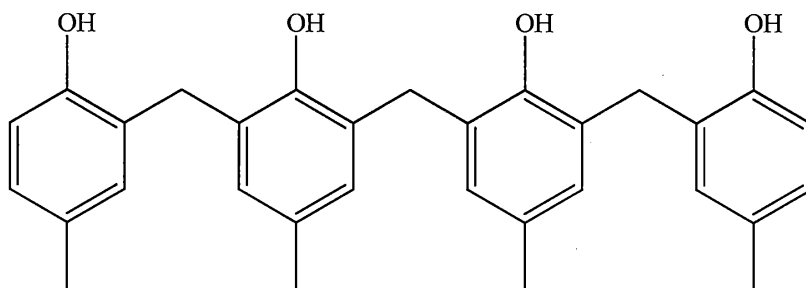
ジエトキシ (プロポキシ) ( 3 - チオシアナトプロピル ) シラン、商品名 S I T - 7 9 0 20  
8 . 0、G e l e s t 社製 ;

## 【化 7 6】



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 ) ( A O - 8 0、東京化成工業株式会社製 ) ;

## 【化 7 7】



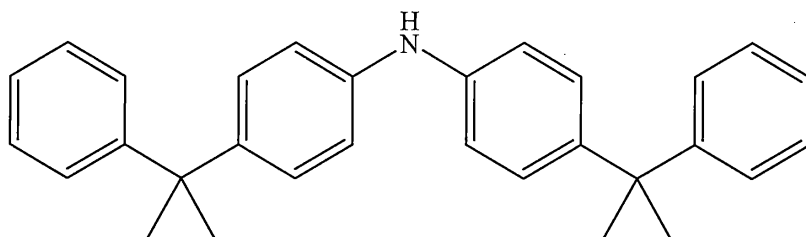
6 , 6 ' - メチレンビス ( 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 4 - メチルフェノール ) ( 4 - P C ) ;

10

30

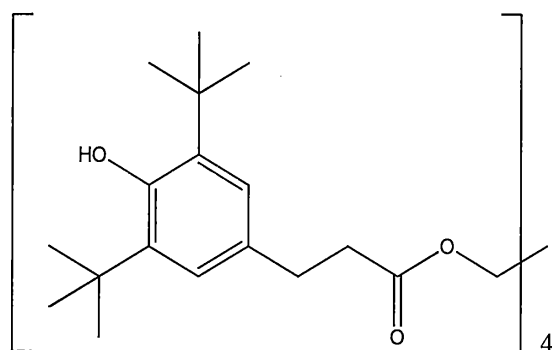
40

## 【化 78】



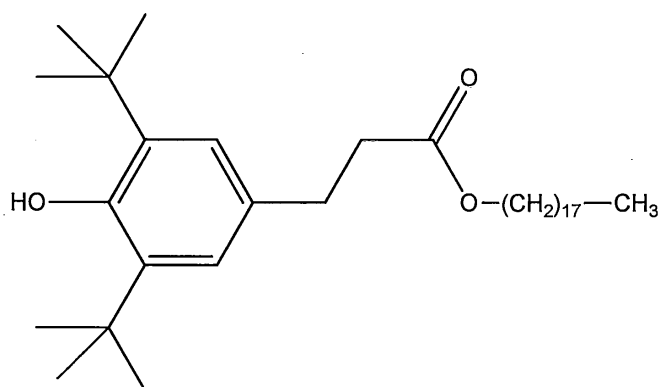
ビス(4-(2-フェニルプロパン-2-イル)フェニル)アミン、商品名Naugar  
d-445、Addivant社製；

## 【化 79】



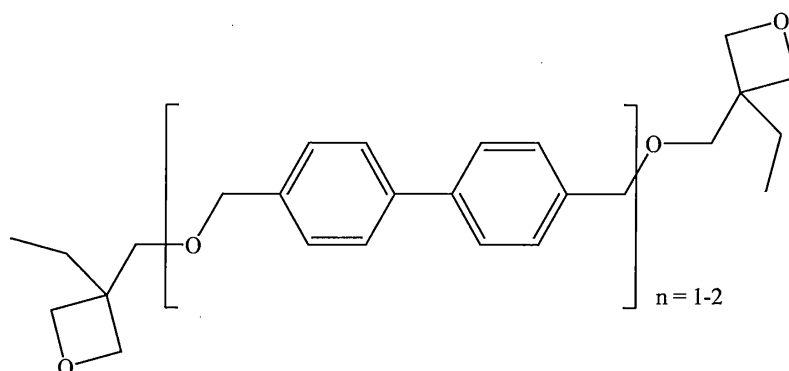
ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010、BASF社製)；

## 【化 80】



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

## 【化 81】



10

20

30

40

50



3, 3' - [ [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジイルビス (メチレンオキシメチレン) ] ビス [ 3 - エチル - オキセタン ]

【 0 0 9 4 】

本発明の実施形態において、これらの成分は、一般に溶媒に溶解され、使用されるワニス形態に調製されている。溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、  
- ブチロラクトン (GBL)、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、テトラヒドロフラン、メチル - 1, 3 - ブチレングリコールアセテート、1, 3 - ブチレングリコール - 3 - モノメチルエーテル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メチル - 3 - メトキシプロピオネートなど用いられ得る。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を任意に選択し混合して用いてもよい。

10

【 0 0 9 5 】

本発明の組成物の一実施形態においては、前記組成物の形成に用いられる溶媒は、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)、  
- ブチロラクトン (GBL)、N - メチルピロリドン (NMP)、及びこれらを組み合わせた混合物からなる群より選択される。

20

【 0 0 9 6 】

上述したように、本発明のある実施形態は、本発明による重合体組成物の実施形態の膜から形成された自己画像形成層を少なくとも 1 つ含む構造、例えば光電子構造を含む。

【 0 0 9 7 】

本発明の上述した構造の実施形態は、先ず重合体組成物を適切な基板上に一次的に流延 (キャスト) 又は塗布して層もしくは膜を形成し、次いで基板を、適切な温度で適切な時間加熱することで、容易に形成される。上記の時間と温度は、前記組成物の流延溶媒を実質的に除去するのに十分である。第 1 の加熱が終了した後、前記層を適切な波長の活性光線に画像様露光させる。上述したように、前記画像様露光は、当該層の露光部分に含有された PAG に化学反応を起こし、前記露光部分の水性塩基溶液 (一般には水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液) に対する溶解率を高める遊離酸を生成する。このようにして、露光部分は除去され未露光部分が残る。次いで、第 2 の加熱を行って重合体の一部の閉環及び / 又はエポキシ添加剤 (存在する場合) の架橋を起こし、前記未露光部分の重合体を実質的に「硬化」させて本発明の上述した構造の実施形態を形成する。

30

【 0 0 9 8 】

第 2 の加熱ステップ、すなわち露光後バーク (PEB) は、画像形成及び現像された層に対して行われることに留意されたい。第 2 の加熱ステップにおいて、重合体層の熱硬化は、添加した添加剤、例えば本明細書に記載のエポキシ及び / 又はその他の架橋剤を用いて達成することができる。

【 0 0 9 9 】

よって、本明細書に開示された本発明の組成物を硬化させることで得られる硬化物が提供される。また、本発明の他の実施形態では、1 MHz で 3 . 2 以下の誘電率を有する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。

40

【 実施例 】

【 0 1 0 0 】

以下の実施例では、本発明による組成物の実施形態の製造方法を説明するが、これらに限定されない。

【 0 1 0 1 】

下記の実施例は、本発明の特定の化合物 / 単量体、重合体、組成物の調製及び利用方法を詳しく説明するものであることに留意されたい。詳細な調製方法は、上述した一般の調

50

製方法の範囲に属しており、その例示に該当する。実施例は説明のみを目的とし、本発明の範囲を限定するためのものではない。実施例及び明細書全般において、単量体と触媒の比はモル対モルの比率である。

# 【 0 1 0 2 】

## 実施例（一般）

別途の記載がない限り、実施例で用いられる定義は下記のように用いられる。

P E N B : 5 - フェネチルピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ;

M A : 無水マレイン酸 ;

P B G - 1 : I r g a c u r e 3 6 9 : 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 ;

P B G - 2 : W P B G - 1 4 0 : 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 ;

B a s e - 1 : 1 - フェニル - 2 - (ピリミジン - 1 (6 H) - イル) エタノン ;

B a s e - 2 : O - (2 - アミノプロピル) - O' - (2 - メトキシエチル) ポリプロピレングリコール ;

B a s e - 3 : アミン末端ポリ (N - イソプロピルアクリルアミド) ;

P A G - 1 : G S I D 2 6 - A : ビス (4 - (4 - アセチルフェニル) チオ) フェニル (4 - (フェニルチオ) シクロヘキシル) スルホニウムトリス (トリフルオロメチル) スルホニル) メタニド ;

P A G - 2 : 1 , 3 - ジオキソ - 1 H - ベンゾ [ d e ] イソキノリン - 2 (3 H) - イル トリフルオロメタンスルホネート ;

P A G - 3 : 1 , 3 - ジオキソ - 1 H - ベンゾ [ d e ] イソキノリン - 2 (3 H) - イル 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート ;

T H F : テトラヒドロフラン ;

E t O A c : 酢酸エチル ;

M e O H : メタノール ;

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン ;

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ;

T M P T G E : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル ;

S I T - 7 9 0 8 . 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 ;

S i - 7 5 : ( (トリエトキシシリル) プロピル) ジスルフィド ;

K B M - 4 0 3 E : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ;

G E - 3 6 : 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 ;

N a u g a r d - 4 4 5 : ビス (4 - (2 - フェニルプロパン - 2 - イル) フェニル) アミン ;

M e g a f a c e F - 5 5 6 : 親水基及び親油基を有するフッ素系オリゴマー、D I C 社製 ;

H P L C : 高速液体クロマトグラフィー ;

G P C : ゲル浸透クロマトグラフィー ;

M<sub>w</sub> : 重量平均分子量 ;

M<sub>n</sub> : 数平均分子量 ;

P D I : 多分散指数 ;

p p h r : 樹脂 1 0 0 部当たりの部 ;

F T - I R : フーリエ変換赤外線 ;

N M R : 核磁気共鳴 ;

T G A : 熱重量分析

# 【 0 1 0 3 】

## 重合体

10

20

30

40

50

本発明の感光性組成物の形成に用いられる重合体は、一般に周知の物質であり、周知の方法によって調製される。例えば、ROMA重合体に関する全ての合成工程を開示している米国特許第8715900号を参照して本発明の物質を形成することができる。

#### 【0104】

##### 光画像形成性組成物

下記の実施例は、本明細書に開示されている重合体、光酸発生剤、光塩基発生剤及び／又は塩基とその他の各種成分／添加剤を含有する本発明の様々な組成物の調製方法を説明するためのものである。

#### 【0105】

##### [実施例1]

メタノールで開環し、PENB/MAのモル比が50:50の単量体組成物を有する完全開環共重合体(ROMA)( $M_w$ は8700、PDIは2.0、 $R_7$ がメチルであり $R_8$ が水素である、式(IIA)の繰り返し単位を実質的に有する)(樹脂100部)をGBL(150部)に溶解した。前記GBLは、樹脂100部当たりの部数(pphr)として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤PAG-2(2pphr)、塩基添加剤Base-1(0.5pphr)、塩基添加剤Base-3(15pphr)、接着促進剤KBM-403E(3pphr)、及びGBL(300pphr)を適切なサイズの琥珀色(amber)HDPEボトルで混合した。混合物を18時間回転させて均一溶液を生成した。1 $\mu$ m孔のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子HDPE琥珀色ボトルに回収して5で保管した。

#### 【0106】

##### [実施例2~5]

架橋剤としてTMPTGE(30pphr)を組成物に添加し、以下の変更を加える点を除いては、実施例2~5でも実施例1の工程を実質的に繰り返した。PAG-2を、実施例3ではPAG-3(3pphr)に、実施例4ではPAG-4(3pphr)に、実施例5ではPAG-5(3pphr)に変更した。各実施例で形成した混合物を18時間回転させて均一溶液を生成した。1 $\mu$ m孔のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子HDPE琥珀色ボトルに回収して5で保管した

#### 【0107】

##### [実施例6]

メタノールで開環し、PENB/MAのモル比が50:50の単量体組成物を有する完全開環共重合体(ROMA)( $M_w$ は8600、PDIは1.9、 $R_7$ がメチルであり、 $R_8$ が水素である、式(IIA)の繰り返し単位を実質的に有する)(樹脂100部)をPGMEA(800部)に溶解した。前記PGMEAは、樹脂100部当たりの部数(pphr)として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤PAG-1(5pphr)、光塩基発生剤PBG-1(5pphr)、架橋剤TMPTGE(40pphr)、接着促進剤KBM-403E(3pphr)、非イオン性界面活性剤Megafac F-556(0.3pphr)を適切なサイズの琥珀色HDPEボトルで混合した。混合物を18時間回転させて均一溶液を生成した。0.2 $\mu$ m孔のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子HDPE琥珀色ボトルに回収して5で保管した。

#### 【0108】

##### [実施例7]

PBG-1をPBG-2に変更した点を除いては、実施例7でも実施例6の工程を実質的に繰り返した。

#### 【0109】

##### [実施例8]

メタノールで開環し、PENB/MAのモル比が50:50の単量体組成物を有する完

10

20

30

40

50

全開環共重合体 (ROMA) ( $M_w$  は 8600、PDI は 1.9、 $R_7$  がメチルであり、 $R_8$  が水素である、式 (IIA) の繰返し単位を実質的に有する) (樹脂 100 部) を PGMEA (800 部) に溶解した。前記 PGMEA は、樹脂 100 部当たりの部数 (pphr) として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤 PAG-1 (5 pphr)、塩基添加剤 Base-1 (5 pphr)、架橋剤 TMPTGE (40 pphr)、接着促進剤 KBM-403E (3 pphr)、非イオン性界面活性剤 Megaface F-556 (0.3 pphr) を適切なサイズの琥珀色 HDPE ボトルで混合した。混合物を 18 時間回転させて均一溶液を生成した。0.2  $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子 HDPE 琥珀色ボトルに回収して 5 で保管した。

10

【0110】

[実施例 9]

メタノールで開環し、PENB/MA のモル比が 50 : 50 の単量体組成物を有する完全開環共重合体 (ROMA) ( $M_w$  は 8700、PDI は 2.0、 $R_7$  がメチルであり、 $R_8$  が水素である、式 (IIA) の繰返し単位を実質的に有する) (樹脂 100 部) を GBL (150 部) に溶解した。前記 GBL は、樹脂 100 部当たりの部数 (pphr) として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤 PAG-1 (4.7 pphr)、塩基添加剤 Base-2 (2.5 pphr)、架橋剤 TMPTGE (20 pphr)、架橋剤 GE-36 (40 pphr)、SIT7908.0 (3 pphr)、Naugard 445 (5 pphr)、AO-80 (5 pphr)、Megaface F-556 (0.3 pphr)、及び GBL (100 pphr) を適切なサイズの琥珀色 HDPE ボトルで混合した。混合物を 18 時間回転させて均一溶液を生成した。1  $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子 HDPE 琥珀色ボトルに回収して 5 で保管した。

20

【0111】

[実施例 10]

メタノールで開環し、PENB/MA のモル比が 50 : 50 の単量体組成物を有する完全開環共重合体 (ROMA) ( $M_w$  は 8700、PDI は 2.0、 $R_7$  がメチルであり、 $R_8$  が水素である、式 (IIA) の繰返し単位を実質的に有する) (樹脂 100 部) を GBL (150 部) に溶解した。前記 GBL は、樹脂 100 部当たりの部数 (pphr) として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤 PAG-1 (4 pphr)、塩基添加剤 Base-1 (0.25 pphr)、塩基添加剤 Base-3 (16 pphr)、架橋剤 TMPTGE (20 pphr)、架橋剤 GE-36 (40 pphr)、SIT7908.0 (3 pphr)、Naugard 445 (5 pphr)、AO-80 (5 pphr)、Megaface F-556 (0.3 pphr) を適切なサイズの琥珀色 HDPE ボトルで混合した。混合物を 18 時間回転させて均一溶液を生成した。1  $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子 HDPE 琥珀色ボトルに回収して 5 で保管した。

30

40

【0112】

[実施例 11 ~ 16]

溶解率 (DR) 及び FT-IR 測定

下記の実施例は、実施例 1 ~ 10 の組成物に対する溶解率 (DR) の測定法を説明する。実施例 1 及び 2 の組成物を、スピンコート法により 4 インチの熱酸化シリコンウェハに 500 rpm で 30 秒間塗布し、110 で 3 分間塗布してからベーク (PAB) を行って、実施例 1 ~ 10 の各組成物の膜を形成した。ウェハを 2 つに切断した。膜の一部分を一次的に 1 J / cm<sup>2</sup> (EXD) の照射量で全面露光した後、露光後ベーク (PEB) を 130 で 5 分間行った。他の部分は、全面露光を行うことなく露光後ベークと同様に、130 で 5 分間加熱した。これらの膜厚を測定した結果、2 ~ 4  $\mu$ m の範囲に分布して

50

いた。2.38 wt.%のTMAHに浸漬して5～40秒経過した後に膜厚(FT)を再び測定した。2.38 wt.%のTMAHにおける溶解率(DR)を、膜厚に対する時間プロットの傾きとして評価した(単位: nm/sec)。同様に、実施例1で用いたGBL内の重合体溶液をスピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハに500 rpmで30秒間塗布し、110℃で3分間塗布してからベーク(PAB)を行った後、次いでPEBと同様に130℃で5分間二次加熱を行った。膜厚2.03 μmの当該膜の溶解率を上述したような方式で評価した結果、63 nm/secであった。

#### 【0113】

##### FT-IR測定

IR測定のために、TMAH浸漬を省略したことを除いては、組成物の実施例1及び2の膜を上述したDRの測定方法と同一の方式で調製した(実施例13～16)。当該測定対象には、重合体のみの溶液も含まれた(実施例11及び12)。少量の膜を掻き取り、それらのFT-IRスペクトルをダイヤモンドセル上に測定した。約1853 cm<sup>-1</sup>及び1774 cm<sup>-1</sup>で観測されるFT-IRピークは、環状無水物(構造II B)の特徴であり、約1735 cm<sup>-1</sup>で観測されるピークは、カルボン酸及びカルボン酸エステル(R<sub>7</sub>はメチル、R<sub>8</sub>が水素である構造II A)のカルボニル基の特徴である。約1774 cm<sup>-1</sup>で環状無水物を表すピーク高さと、約1735 cm<sup>-1</sup>でカルボン酸及びそのメチルエステルを表すピーク高さを、全スペクトルに対して一貫して引かれた任意のベースラインを基点として測定した。膜に存在する環状無水物の相対量をそれらのピーク高さの比から比較した。

#### 【0114】

これらの膜における、環状無水物の相対残存量の比較基準であるFT-IRピークの比と溶解率を表1にまとめた。表1の実施例11及び12のデータによると、当該重合体溶液では、PEBと類似するように第2のベークステップを組み込むことで、重合体の酸-エステル基の部分的閉環を起こし、環状無水物形態(構造II B)を生成することにより、溶解率を低下させるのに寄与したことが分かる。当該効果は、実施例1の組成物を用いた実施例13の未露光膜でより顕著である。すなわち、露光を行わなくても、PEBは、開環した式(II A)の繰り返し単位の環化を起こして、無水物形態、すなわち式(II B)の繰り返し単位を形成する。ただし、当該効果は、実施例14から明らかなように露光領域ではあまり顕著ではない。すなわち、1 J/cm<sup>2</sup>の活性光線に露光された実施例1の組成物では、式(II B)の繰り返し単位を形成する程度の閉環反応が起きておらず、これは、露光によってPAGが生成した遊離酸が塩基で中和され、無水物形態の閉環に影響を及ぼす塩基が組成物中に十分に存在していないためである。その結果、膜の露光領域が未露光領域よりも高い溶解率(DR)を有することにより、両領域のDR差が著しくなるため、これらの膜でポジ型画像の形成が可能になり、画像の解像度が改善される。PAGと塩基添加剤に加え、三官能エポキシ架橋剤も組成物(すなわち実施例2の組成物)中に存在する実施例15及び16で、DR差はより顕著である。

#### 【0115】

【表 1】

| 実施例 | 組成物の実施例                         | E X D<br>( $1 \text{ J} / \text{cm}^{-2}$ ) | P E B | ピークの比<br>( $1774 \text{ cm}^{-1} / 1735 \text{ cm}^{-1}$ ) | D R (nm<br>/ sec) |
|-----|---------------------------------|---------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1 1 | P E N B / M A のみ<br>R O M A 重合体 | 省略                                          | 省略    | 0 . 5 7                                                    | 8 4               |
| 1 2 | P E N B / M A のみ<br>R O M A 重合体 | 省略                                          | 実施    | 0 . 7 0                                                    | 6 3               |
| 1 3 | 1                               | 省略                                          | 実施    | 0 . 8 7                                                    | 1 9               |
| 1 4 | 1                               | 実施                                          | 実施    | 0 . 6 4                                                    | 5 6               |
| 1 5 | 2                               | 省略                                          | 実施    | 0 . 9 3                                                    | 0<br>(非常に低い)      |
| 1 6 | 2                               | 実施                                          | 実施    | 0 . 7 6                                                    | 2 4               |

## 【0116】

図 1 は、実施例 1 5 及び 1 6 で得られた膜の F T - I R スペクトルを示した図である。図 1 によると、実施例 1 5 の放射光に未露光の膜の場合、膜の  $1774 \text{ cm}^{-1}$  (閉環又は無水物のピーク) と  $1735 \text{ cm}^{-1}$  (遊離酸のカルボニル、エステル、又はエポキシと架橋したカルボン酸のピーク) における相対ピーク高さは、無水物のピークがより明らかなのであるので、無水物のピークがより小さな実施例 1 6 の膜に比べて閉環反応がさらに活発に起きていたということを明白に示している。

## 【0117】

上述したスキーム 1 で説明したように、露光領域の塩基添加剤は、P A G の光変換によって膜の露光領域で形成された酸により中和される。よって、露光領域では、P E B 工程中に著しい変化は起こらない。しかし、未露光領域では、塩基添加剤を中和する酸が存在していないので、上述した F T - I R 分光測定で明らかにされたように、塩基添加剤は、式 (I I A) ~ 式 (I I B) の繰り返し単位で閉環を起こし、それによって露光領域の水溶性塩基の溶解度を制限するようになる。さらに、エポキシ架橋剤も組成物中に存在する場合、塩基添加剤は、未露光領域で重合体の架橋反応を促進させることができる。これにより、未露光領域の水溶性塩基現像性をさらに減少させ得る。その結果、高解像度のポジ型画像を得ようになり、これについては下記の実施例でより詳しく説明する。

## 【0118】

## 光画像形成性の実施例

## [実施例 1 7 ~ 2 4]

下記の実施例は、実施例 1 ~ 8 の組成物の光画像形成性を説明するためのものである。実施例 1 ~ 8 の組成物を、スピンコート法により 4 インチの熱酸化シリコンウェハに 30 秒間塗布し、実施例 1 ~ 5 の組成物はスピン速度  $800 \text{ rpm}$  で、実施例 6 ~ 8 の組成物はスピン速度  $4500 \text{ rpm}$  で塗布した。塗布膜をホットプレート上で 3 分間塗布後ベーク (P A B) し、実施例 1 ~ 5 の組成物は  $110^\circ \text{C}$  で、実施例 6 ~ 8 の組成物は  $100^\circ \text{C}$  でベークした。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせで広帯域の H g - 蒸気光源に (バンドパスフィルタを用いて  $365 \text{ nm}$  で)  $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の照射量で露光した。露光膜を露光後ベーク (P E B) し、2 . 3 8 w t . % の T M A H に一定時間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。P A B 及び現像の後に膜厚 (F T) を測定した。未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率 (D F L) を現像後における膜の未露光領域の F T 損失率から計算した。一部の場合、未露光領域の膜厚が増加したが、これは膜の膨張によるものであり、正の値でし、膜の通常の損失は負の

値で表す。画像形成（トレンチ、ピラー、コンタクトホール）を光学顕微鏡で観察し、トップダウン画像からトレンチ、ピラー、コンタクトホール（ＣＨ）の解像度能力を判定した。

#### 【 0 1 1 9 】

これらの画像が形成された膜をオープンに入れ、窒素雰囲気下で 200 で 1 時間硬化させてサーマルフローを判定した。光学顕微鏡で観察されたように、硬化後にも特徴が損失することなくそのまま維持されたので、実施例 17 ~ 24 のサーマルフローが良好であると認められた。

#### 【 0 1 2 0 】

表 2 に実施例 1 ~ 8 の組成物から生成された膜の光画像形成性結果と観測特性をまとめた。

#### 【 0 1 2 1 】

#### 【表 2】

| 実施例 | 組成物の<br>実施例 | FT<br>( $\mu\text{m}$ ) | 照射量<br>( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) | PEB<br>( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | Dev.<br>(sec) | DFL<br>(%) | 解像度<br>( $\mu\text{m}$ )<br>トレンチ／ピラー／CH |
|-----|-------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|---------------|------------|-----------------------------------------|
| 17  | 1           | 1.74                    | 510                                | 130/5                                    | 30            | -74        | 3/5/3                                   |
| 18  | 2           | 2.15                    | 510                                | 135/3                                    | 150           | -3         | 7/7/3                                   |
| 19  | 3           | 2.36                    | 405                                | 125/3                                    | 45            | -2         | 7/7/3                                   |
| 20  | 4           | 2.53                    | 510                                | 135/3                                    | 385           | +9         | 10/10/5                                 |
| 21  | 5           | 2.27                    | 327                                | 135/3                                    | 95            | -3         | 10/10/5                                 |
| 22  | 6           | 1.00                    | 255                                | 140/3                                    | 45            | -6         | 7/15/10                                 |
| 23  | 7           | 1.06                    | 405                                | 110/2                                    | 30            | +4         | 3/5/5                                   |
| 24  | 8           | 0.90                    | 327                                | None                                     | 36            | -32        | 3/7/5                                   |

#### 【 0 1 2 2 】

#### 【実施例 25】

実施例 9 の組成物を、スピンコート法により 4 インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度 1000 rpm で 30 秒間塗布した。塗布膜をホットプレート上で 120 で 3 分間塗布後ベーク（PAB）し、厚さ 7.89  $\mu\text{m}$  の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせる広帯域の Hg - 蒸気光源に（バンドパスフィルタを用いて 365 nm で）700  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で露光した。露光膜をホットプレート上で 140 で 5 分間露光後ベーク（PEB）した。PEB 後の膜厚は 7.59  $\mu\text{m}$  であった。膜を、2.38 wt. % の TMAH に 30 秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。現像後の膜厚（FT）は 3.48  $\mu\text{m}$  であった。現像前と現像後の膜厚に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率（DFL）は 54

%であった。光学顕微鏡により観測した解像度は、トレンチが約 $7\mu\text{m}$ 、コンタクトホールが約 $25\mu\text{m}$ であった。

【0123】

[実施例26]

実施例10の組成物を、スピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度 $2000\text{rpm}$ で30秒間塗布した。ホットプレート上で $120^\circ\text{C}$ で3分間塗布膜に塗布後ベーク(PAB)し、厚さ $9.55\mu\text{m}$ の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせで広帯域のHg-蒸気光源に(バンドパスフィルタを用いて $365\text{nm}$ で) $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で露光した。露光膜をホットプレート上で $140^\circ\text{C}$ で5分間露光後ベーク(PEB)した。PEB後の膜厚は $9.08\mu\text{m}$ であった。 $2.38\text{wt.}\%$ のTMAHに115秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。現像後の膜厚(FT)は $7.55\mu\text{m}$ であった。現像前と現像後の膜厚に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率(DFL)は $17\%$ であった。図2A及び図2Bは、 $255\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で、 $5\mu\text{m}$ トレンチと $10\mu\text{m}$ トレンチの断面をそれぞれ撮影した走査電子顕微鏡(SEM)写真を示したものである。

10

【0124】

[実施例27]

実施例10の組成物を、スピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度 $1500\text{rpm}$ で30秒間塗布した。ホットプレート上で $120^\circ\text{C}$ で3分間塗布膜に塗布後ベーク(PAB)し、厚さ $13.77\mu\text{m}$ の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせで広帯域のHg-蒸気光源に(バンドパスフィルタを用いて $365\text{nm}$ で) $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で露光した。露光膜をホットプレート上で $140^\circ\text{C}$ で5分間露光後ベーク(PEB)した。PEB後の膜厚は $13.28\mu\text{m}$ であった。 $2.38\text{wt.}\%$ のTMAHに155秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。現像後の膜厚(FT)は $10.67\mu\text{m}$ であった。現像前と現像後の膜厚に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率(DFL)は $20\%$ であった。当該膜をオープンに入れ、窒素雰囲気下で $180^\circ\text{C}$ で2時間硬化した。図3は、硬化後 $283\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で $10\mu\text{m}$ トレンチの断面を撮影したSEM写真を示したものである。

20

30

【0125】

[実施例28]

実施例10の組成物を、スピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度 $1100\text{rpm}$ で30秒間塗布した。ホットプレート上で $110^\circ\text{C}$ で3分間塗布膜に塗布後ベーク(PAB)し、厚さ $10.51\mu\text{m}$ の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせで広帯域のHg-蒸気光源に(バンドパスフィルタを用いて $365\text{nm}$ で) $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で露光した。露光膜をホットプレート上で $140^\circ\text{C}$ で6分間露光後ベーク(PEB)した。PEB後の膜厚は $10.12\mu\text{m}$ であった。 $2.38\text{wt.}\%$ のTMAHに95秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。現像後の膜厚(FT)は $7.85\mu\text{m}$ であった。現像前と現像後の膜厚に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率(DFL)は $22\%$ であった。当該膜をオープンに入れ、窒素雰囲気下で $180^\circ\text{C}$ で2時間硬化した。図4Aは、硬化前の $25\mu\text{m}$ のコンタクトホール(CH)の断面を撮影したSEM写真を示した図であり、図4Bは、硬化後の $25\mu\text{m}$ のコンタクトホール(CH)の断面を撮影したSEM写真を示したものである。

40

【0126】

[実施例29~31]

熱機械的特性の測定

実施例29~31では、実施例10の組成物を、スピンコート法により5インチのベアシリコンウェハに塗布して $9\sim12\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する膜を得た。各々の膜をオ

50



ーブンに入れ、窒素雰囲気下で180 で2時間硬化させた。当該膜の各種の熱機械的特性を測定して表3にまとめた。

【0127】

【表3】

実施例10～12の熱機械的特性

| 測定対象特性                                        | 実施例29   | 実施例30   | 実施例31   |
|-----------------------------------------------|---------|---------|---------|
| ウェハ応力 (MPa)                                   | 8 ± 3   | 10 ± 1  | 10 ± 3  |
| T <sub>g</sub> (TMA)、℃                        | 106     | 111     | 108     |
| ETB (%)                                       | 4       | 3       | 8       |
| 引張強度 (MPa)                                    | 39      | 40      | 40      |
| ヤング率 (GPa)                                    | 1.8     | 2.1     | 1.8     |
| T <sub>d5</sub> /T <sub>d50</sub> 、℃<br>(TGA) | 293/380 | 293/392 | 295/465 |

ETB = 破断伸び、T<sub>g</sub> = ガラス転移温度、TMA = 熱機械的分析、TGA = 熱重量分析；T<sub>d5</sub> = 物質の5重量%損失が観測された温度、T<sub>d50</sub> = 物質の50重量%損失が観測された温度

【0128】

下記の比較例1～4により、PAGを用いることなく形成された組成物では、光画像形成が不可能であり、塩基を用いることなく形成した組成物は、ネガ型の光画像形成性組成物を形成したことが明らかになった。

【0129】

[比較例1]

メタノールで開環し、PENB/MAのモル比が50：50の単量体組成物を有する完全開環共重合体(ROMA)(M<sub>w</sub>は8700、PDIは2、R<sub>7</sub>がメチルであり、R<sub>8</sub>が水素である、式(IIA)の繰り返し単位を実質的に有する)(樹脂100部)をGBL(150部)に溶解した。前記GBLは、樹脂100部当たりの部数(pphr)として表される特定量の添加物を有する。塩基添加剤Base-1(0.5pphr)及びBase-3(15pphr)、架橋剤TMPTGE(30pphr)、接着促進剤KBM-403E(3pphr)、及びGBL(300pphr)を適切なサイズの琥珀色HDPEボトルで混合した。混合物を18時間回転させて均一溶液を生成した。1μm孔のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子HDPE琥珀色ボトルに回収して5

【0130】

[比較例2]

メタノールで開環し、PENB/MAのモル比が50：50の単量体組成物を有する完全開環共重合体(ROMA)(M<sub>w</sub>は8700、PDIは2、R<sub>7</sub>がメチルであり、R<sub>8</sub>が水素である、式(IIA)の繰り返し単位を実質的に有する)(樹脂100部)をGBL(150部)に溶解した。前記GBLは、樹脂100部当たりの部数(pphr)として表される特定量の添加物を有する。光酸発生剤PAG-2(2pphr)、架橋剤TMPTGE(30pphr)、接着促進剤KBM-403E(3pphr)、及びGBL(300pphr)を適切なサイズの琥珀色HDPEボトルで混合した。混合物を18時間

回転させて均一溶液を生成した。1  $\mu\text{m}$  孔のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ディスクフィルタを通して重合体溶液をろ過して汚染粒子を除去した。ろ過した重合体溶液を低粒子HDPE琥珀色ボトルに回収して5 で保管した。

【0131】

[比較例3]

比較例1の組成物を、スピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度800rpmで30秒間塗布した。110 で3分間塗布膜に塗布後ベーク (PAB) し、厚さ2  $\mu\text{m}$  の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせさせて広帯域のHg - 蒸気光源に (バンドパスフィルタを用いて365nmで) 10000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で露光した。5分間135 で露光膜に露光後ベーク (PEB) した。2.38wt.%のTMAHに150秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。未露光領域における現像後の膜厚 (FT) は1.87  $\mu\text{m}$  であった。現像後の膜の未露光領域のFT損失率に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率 (DFL) は7%であった。この場合、光学顕微鏡で観測したが画像は形成されていなかった。これによって、単に塩基添加剤が存在するだけでは、ポジ型光画像の形成に十分に影響を及ぼすことができないことが認められた。

【0132】

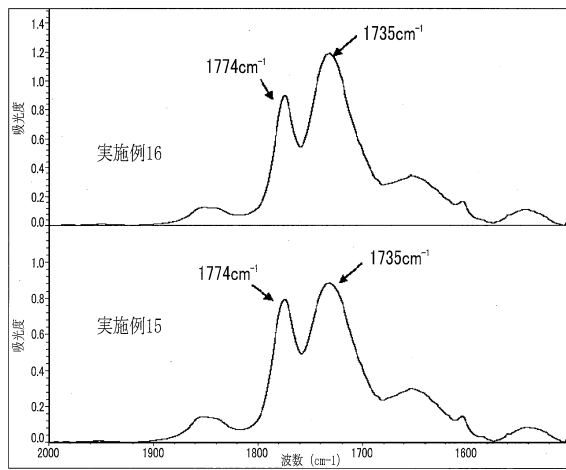
[比較例4]

比較例2の組成物を、スピンコート法により4インチの熱酸化シリコンウェハにスピン速度800rpmで30秒間塗布した。110 で3分間塗布膜に塗布後ベーク (PAB) し、厚さ1.45  $\mu\text{m}$  の膜を得た。次いで、前記膜を、パターンマスクと可変密度マスクを組み合わせさせて広帯域のHg - 蒸気光源に (バンドパスフィルタを用いて365nmで) 10000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で露光した。1分間135 で露光膜に露光後ベーク (PEB) した。2.38wt.%のTMAHに30秒間浸漬して現像し、蒸留水で洗浄し、窒素蒸気流で乾燥させた。現像後の膜厚 (FT) を測定した結果、膜の未露光領域の厚さは0であった。すなわち膜全体が2.38wt.%のTMAHに溶解された。現像後の膜の未露光領域のFT損失率に基づいて計算した未露光膜の膜厚損失率又は暗視野損失率 (DFL) は100%であった。この場合、光学顕微鏡でネガ型画像の形成を観測することができた。これによって、光酸発生剤が存在すると、塩基添加剤がなくてもネガ型光画像の形成に十分に影響を及ぼすことが認められた。510  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で露光した領域の膜厚は、1.64  $\mu\text{m}$  であった。現像後の膜の露光領域のFTの変化率から露光膜の膜厚損失率又は明視野損失率 (BFL) を計算できる。この場合、510  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で露光した領域で12%の膜厚増加が観測された。

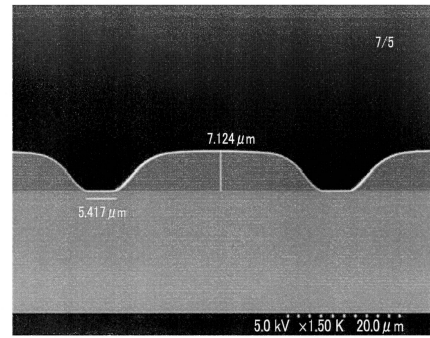
【0133】

上述した特定の実施例を通じて本発明を説明したが、本発明は、本明細書で開示される普遍的な範囲を含むものであり、上記実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の趣旨及び範囲から逸脱しない限り、各種の変形及び実施形態を作製することができる。

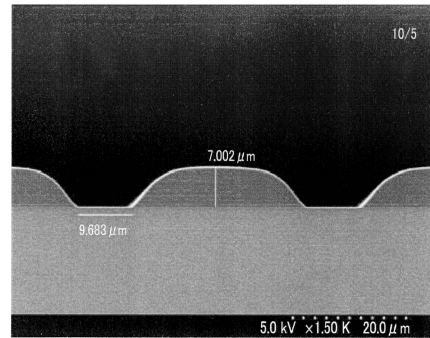
【図 1】



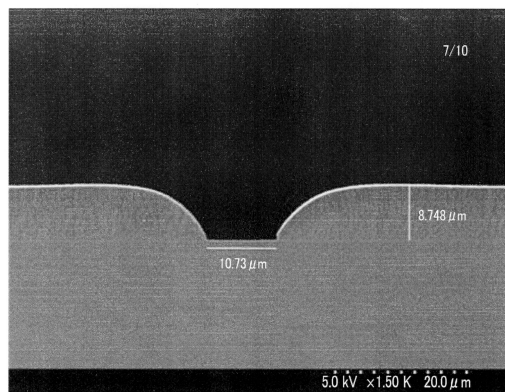
【図 2 A】



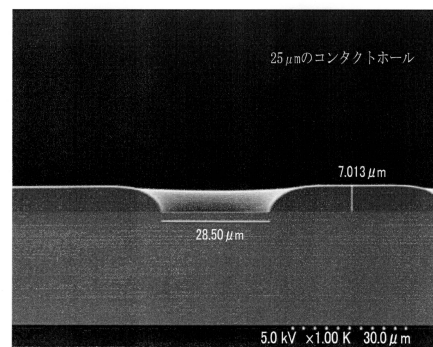
【図 2 B】



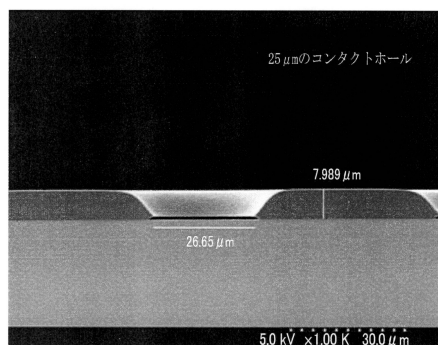
【図 3】



【図 4 B】



【図 4 A】



## フロントページの続き

|             |       |           |         |       |         |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---------|
| (51)Int.Cl. |       |           | F I     |       |         |
| C 0 8 K     | 5/20  | (2006.01) | C 0 8 K | 5/20  |         |
| C 0 8 L     | 63/00 | (2006.01) | C 0 8 L | 63/00 | A       |
| C 0 8 K     | 5/55  | (2006.01) | C 0 8 K | 5/55  |         |
| C 0 8 K     | 5/42  | (2006.01) | C 0 8 K | 5/42  |         |
| G 0 3 F     | 7/004 | (2006.01) | G 0 3 F | 7/004 | 5 0 3 Z |
| G 0 3 F     | 7/039 | (2006.01) | G 0 3 F | 7/039 |         |
| G 0 3 F     | 7/20  | (2006.01) | G 0 3 F | 7/20  | 5 0 1   |
|             |       |           | G 0 3 F | 7/20  | 5 2 1   |

審査官 横山 法緒

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 2 7 0 2 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 1 2 2 4 2 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 2 9 0 0 1 6 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 0 5 5 0 6 9 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 4 - 5 0 4 3 1 0 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 2 - 5 1 0 6 3 9 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 0 8 3 0 7 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 8 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 0 4 7 3 1 7 ( J P , A )  
 特許第 6 5 1 3 2 0 8 ( J P , B 2 )  
 特許第 6 5 6 4 0 6 5 ( J P , B 2 )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 2 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )