

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6442618号
(P6442618)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)
 C O 8 G 59/20 (2006.01)
 C O 8 F 232/08 (2006.01)
 C O 8 G 59/68 (2006.01)
 G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 Z
 C O 8 G 59/20
 C O 8 F 232/08
 C O 8 G 59/68
 G O 3 F 7/038 5 O 3

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2017-542867 (P2017-542867)
 (86) (22) 出願日 平成28年2月12日 (2016.2.12)
 (65) 公表番号 特表2018-511819 (P2018-511819A)
 (43) 公表日 平成30年4月26日 (2018.4.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/017654
 (87) 国際公開番号 W02016/133794
 (87) 国際公開日 平成28年8月25日 (2016.8.25)
 審査請求日 平成30年10月5日 (2018.10.5)
 (31) 優先権主張番号 62/117,769
 (32) 優先日 平成27年2月18日 (2015.2.18)
 (33) 優先権主張国 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 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100136423
 弁理士 大井 道子
 (74) 代理人 100121186
 弁理士 山根 広昭
 (72) 発明者 イング, ヘンドラ
 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組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (6 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - フェネチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (4 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

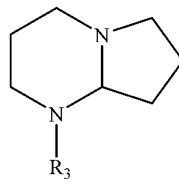
5 - ベンジルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (6 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、及び

5 - ベンジルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (4 - (ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン由来の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ポリマー、

b) 化学式 (I I) で表される光塩基発生剤

【化 4】



(I I)

[上記式において、 R_3 は、($C_6 - C_{10}$) アリール ($C_1 - C_6$) アルキルである。]、及び

10

c) 担体溶媒
を含む、光イメージ化可能な溶媒現像性ネガティブトーン組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーは、

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (6 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、及び

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

20

からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーは、

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (6 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、及び

5 - ベンジルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

30

からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記光塩基発生剤は、1 - (1 - フェニルエチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジンである、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】

a) 5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン及び 2 - (6 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

40

b) 1 - (1 - フェニルエチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、及び

c) 担体溶媒

を含む、光イメージ化可能な溶媒現像性ネガティブトーン組成物。

【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 , 769 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 (P B G) を含有するマイクロ

50

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、向上したパターニングが示されるノルボルネン型繰り返し単位を有するポリノルボルネン（PNB）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。

10

【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ものの、依然として、減少されたポリマーリフローによって有機ポリマー物質が高温硬化中にその光 - パターニング完全性を維持する、特にRDL、チップスタッキング／ボンディング及びCMOSのような用途において向上したパターニング特性を示す有機感光性組成物が求められている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、向上したイメージ化性を特徴とする自己イメージ化可能な感光性ポリマー組成物の開発の必要性が依然として存在する。さらに、そのような向上したイメージ化性は、例えば、i) 硬化後のパターン完全性の維持、ii) 接着力の向上、iii) 溶剤膨潤の最小化、すなわち、耐薬品性の向上、及び、iv) 機械的特性の向上、などの様々な他の特性も向上させる。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

一連の光塩基発生剤（PBG）を採用することで、向上したイメージ化性、硬化後のパターン完全性維持、向上した接着力、及び改善された溶剤膨潤を特徴とし、また、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のできる半導体デバイスを作製可能であることが、いまや明らかになった。

【0007】

したがって、

40

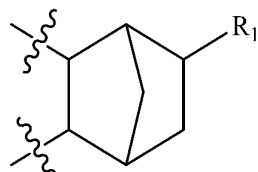
a) 化学式（I）のモノマー由来の化学式（IA）の1つ以上の繰り返し単位を有するポリマー、

b) 光塩基発生剤、及び

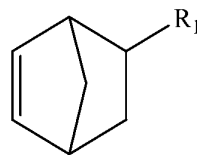
c) 担体溶媒

を含む、光イメージ化可能な溶媒現像性ネガティブトーン組成物が提供される。

【化 1】



(I A)



(I)

【0008】

ここで、上記式において、

10

【化 2】



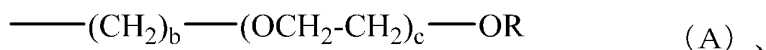
は、他の繰り返し単位との結合が生じる位置を示し、

R_1 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； $-(CH_2)_a-CO_2R_2$ （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）；

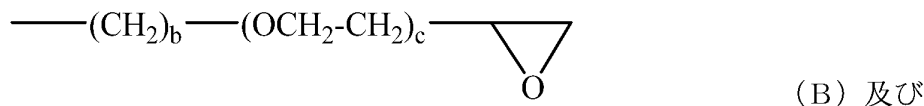
【化 3】

化学式 (A) の基：

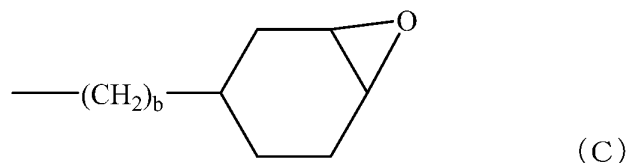
20



化学式 (B) の基：



化学式 (C) の基：



30

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、 $(C_6 - C_{10})$ アリール又は $(C_7 - C_{12})$ アラルキルである。

【図面の簡単な説明】

【0009】

40

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。

【0010】

【図 1】図 1 は、本発明の組成物の実施形態において異なる露光量で得られたフォトリソグラフィイメージである。

【図 2】図 2 は、本発明の組成物の実施形態において異なる露光量で得られたフォトリソグラフィイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

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。

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

本明細書に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、この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。

【0015】

この明細書において、記号

【化4】



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。

【0016】

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。

【0017】

この明細書において、用語「(C₁-C₆)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を含む。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「(C₁-C₄)アルコキシ」、「(C₁-C₄)チオアルキル」、「(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル」、「ヒドロキシ(C₁-C₄)アルキル」、「(C₁-C₄)アルキルカルボニル」、「(C₁-C₄)アルコキシカルボニル(C₁-C₄)アルキル」、「(C₁-C₄)アルコキシカルボニル」、「アミノ(C₁-C₄)-アルキル」、「(C₁-C₄)アルキルアミノ」、「(C₁-C₄)アルキルカルバモイル(C₁-C₄)アルキル」、「(C₁-C₄)ジアルキルカルバモイル-(C₁-C₄)アルキル」、「モノ-又はジ-(C₁-C₄)アルキルアミノ(C₁-C₄)アルキル」、「アミノ(C₁-C₄)アルキルカルボニル」、「ジフェニル(C₁-C₄)アルキル」、「フェニル(C₁-C₄)アルキル」、「フェニルカルボニル(C₁-C₄)アルキル」及び「フェノキシ(C₁-C₄)アルキル」も、同様に解釈されるべきである。

【0018】

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。

【0019】

この明細書において、用語「 $(C_2 - C_6)$ アルケニル」には、エテニル及び直鎖もしくは分岐鎖プロフェニル、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ブチニル、ペンチニル及びヘキシニル基が含まれる。

10

【0020】

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「 $R - CO -$ 」として表すことができ、式中Rは、本明細書で定義したような $(C_1 - C_3)$ 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」及び「 $(C_1 - C_4)$ アシルオキシアルキル」も、同様に解釈されるべきである。

【0021】

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、及び直鎖もしくは分岐鎖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を含む。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。さらに注目すべき点は、本明細書に記載のアルキル基のいずれか1つ、例えば、「 $(C_1 - C_6)$ アルキル」は、部分的にフッ素化されてもよく、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、状況に応じて適切に解釈されるべきであるという点である。

20

【0022】

この明細書において、用語「 $(C_6 - C_{10})$ アリール」は置換又は非置換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としては、 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。「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ような、可能な置換基のいずれか、又は当該技術分野における公知のものが含まれる。派生用語「 $(C_6 - C_{10})$ アリールスルホニル」も、同様に解釈されるべきである。

30

【0023】

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」は、本明細書で定義したような $(C_6 - C_{10})$ アリールが、さらに本明細書で定義したような $(C_1 - C_4)$ アルキルに結合することを意味する。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。

40

【0024】

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すべてのが含まれる。代表的な5員ヘテロアリールラジカルには、フラニル、チエニル又はチオフェニル、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、トリアジニルラジカルなどが含まれる。バイサイクリックヘテロアリールラジカル代表例には、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、ベンズイ

50

ミダゾリル、インダゾリル、ピリドフラニル、ピリドチエニルラジカルなどが含まれる。

【 0 0 2 5 】

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すべてのが含まれる。代表的な 5 員ヘテロサイクリックラジカルには、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 員ヘテロサイクリックラジカルはピペリジニル、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。他の様々なヘテロサイクリックラジカルとしては、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、及びトリアゾカニルなどが含まれるが、これに限定されない。

10

【 0 0 2 6 】

「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。

【 0 0 2 7 】

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)₂ 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

20

【 0 0 2 8 】

注目すべき点は、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。

【 0 0 2 9 】

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。

30

【 0 0 3 0 】

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」はまた、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。

【 0 0 3 1 】

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、本明細書において互換的に用いられ、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

40

50

及び他の物質が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 2 】

この明細書において、用語「モジュラス」は応力と変形率の比を意味すると理解され、特に明示されない限り、応力 - 変形率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言及する。モジュラスの値は一般的に A S T M 法 D I 7 0 8 - 9 5 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。

【 0 0 3 3 】

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、その上に形成された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。

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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。

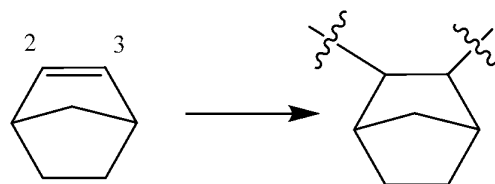
【 0 0 3 6 】

この明細書において、用語「光塩基発生剤」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。

【 0 0 3 7 】

用語「モノマー繰り返し単位は ~ 由来する」は、ポリマーの繰り返し単位が、例えばポリサイクリックノルボルネン型モノマーから重合 (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、以下に示すようなノルボルネン型モノマーの 2 , 3 - 連結によって形成される。

【 化 5 】



【 0 0 3 8 】

したがって、本発明の実施によると、

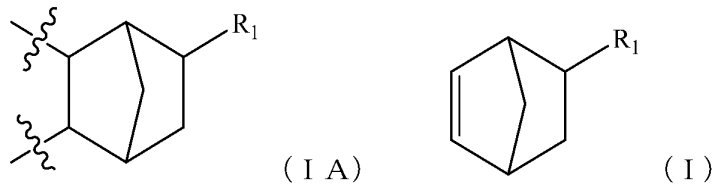
a) 化学式 (I) のモノマー由来の化学式 (I A) の 1 つ以上の繰り返し単位を有するポリマー、

b) 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溶媒現像性ネガティブトーン組成物が提供される。

【化 6】



10

【 0 0 3 9 】

上記式において、

【化 7】

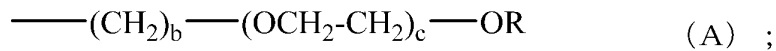


は、他の繰り返し単位との結合が生じる位置を示し、

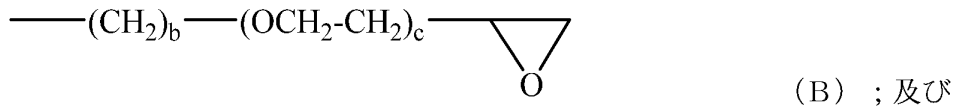
R_1 は、($C_6 - C_{18}$) アルキル；パーフルオロ ($C_1 - C_{18}$) アルキル；($C_6 - C_{10}$) アリール ($C_1 - C_6$) アルキル；- (CH_2) a - $CO_2 R_2$ (ここで、 a は 0 ~ 4 の整数であり、 R_2 は水素及び ($C_1 - C_4$) アルキルから選択される) ；

【化 8】

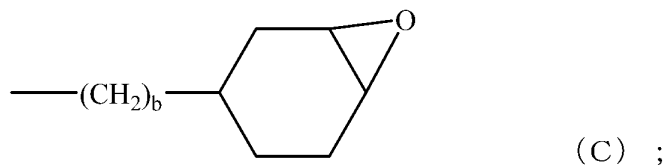
化学式 (A) の基：



化学式 (B) の基：



化学式 (C) の基：



30

であり、

ここで、 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。

40

【 0 0 4 0 】

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。これらのポリマーは、一般的に、ビニル付加重合及び/又はフリーラジカル重合によって製造される。典型的には、ビニル付加性重合体は、遷移金属触媒、例えば、パラジウム、ニッケル、白金などを用いて製造される。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。

【 0 0 4 1 】

一般的に、本発明に係るポリマーの実施形態は、1 つ以上の個別タイプの化学式 (I A) の繰り返し単位を含み、以下でわかるように、これらのポリマーの実施形態に含まれる

50

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、これらの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、これらの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。

【0042】

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、 R_1 が上記で定義したような化学式(B)の基であることを含むことができる。とはいえ、露光時に好ましい効果をもたらす任意の他の官能基も用いることができる。例えば、エポキシ基を含有する化学式(B)の基は、好適な化学線に露光したとき、高解像度イメージを形成するように組成物中の他の成分と効果的に架橋できる。すなわち、露光領域は架橋され、それにより現像液溶媒に不溶性となって、イメージを形成する。他のそのような官能基は、適切に選択された添加剤との反応に参与できるエーテル及びオレフィン基、又は架橋を通じてネガティブトーンイメージの固定に導くことができる他の繰り返し単位をさらに含むこともできる。

10

【0043】

1つより多い繰り返し単位を含有するポリマー、例えば、化学式(I A)の3つの個別のモノマー繰り返し単位を含むポリマーが用いられるとき、それらのモノマー単位の任意のモル比を用いて、それらのターポリマーを形成できる。それらのモノマーのモル比の例は、それぞれ1:1:98ないし98:1:1ないし1:98:1であってもよい。いくつかの他の実施形態において、それらの割合は、30:40:30、40:30:30、40:40:20、40:45:15、40:50:10、45:40:15、45:35:20、50:35:15、50:40:10又はこれらの任意の組み合わせを含む。同様に、化学式(I A)の2つの個別のモノマー繰り返し単位を含むポリマーが用いられるとき、それらの2つのモノマー単位の任意のモル比を用いて、それらのコポリマーを形成できる。それらのモノマーのモル比の例は、それぞれ1:99ないし99:1の範囲であってもよい。いくつかの他の実施形態において、それらの割合は10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10、又はこれらの任意の組み合わせを含む。

20

【0044】

一般的に、エポキシペンダント基を有するモノマー繰り返し単位(一般的に、化学式(B)のモノマー繰り返し単位)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いまや明らかになった。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、エポキシペンダント基を含有するモノマー繰り返し単位を、約10~80モル%含有し、いくつかの他の実施形態においては20~70モル%含有する。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)の第1モノマー繰り返し単位のモル%は、約1~80モル%、約10~80モル%であり、いくつかの他の実施形態においては約20~70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(B)の第2の個別モノマー繰り返し単位のモル%は、約1~80モル%、約10~80モル%、及びいくつかの他の実施形態において、約20~70モル%であってもよい。

30

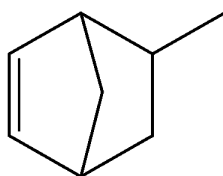
40

【0045】

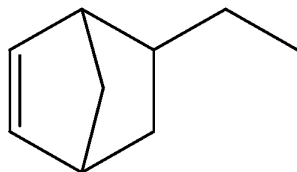
したがって、本発明のこの側面において、化学式(I)の公知のモノマーのうちの任意のものをを用いることができる。化学式(I)のモノマーの代表例には、以下のものが含まれるが、これらに限定されない。

【0046】

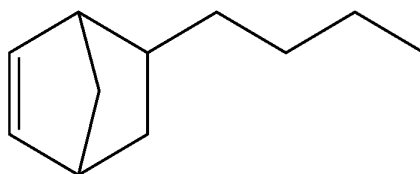
【化 9 - 1】



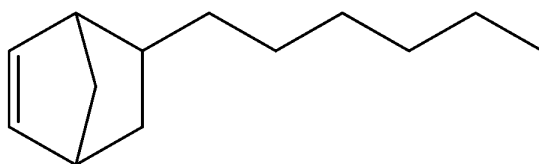
5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(MeNB)、



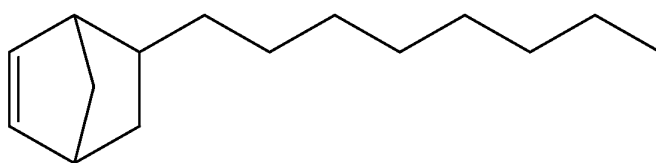
5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(EtNB)、



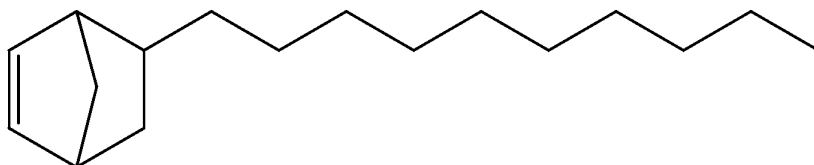
5-n-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(BuNB)、



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)、

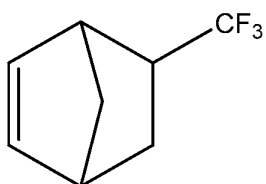
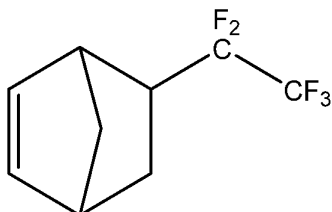
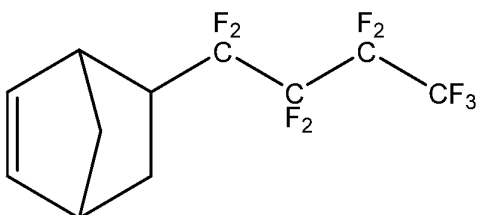
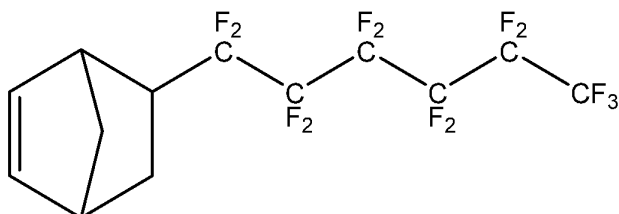
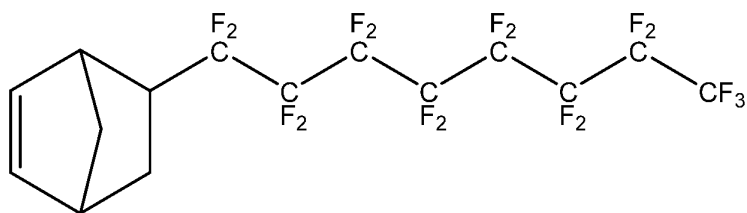
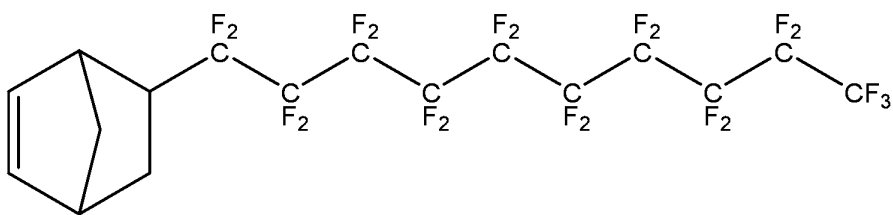
10

20

30

40

【化 9 - 2】

5-トリフルオロメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(CF₃NB)、5-パーフルオロエチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C₂F₅NB)、5-n-パーフルオロブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C₄F₉NB)、5-パーフルオロヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C₆F₁₃NB)、5-パーフルオロオクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C₈F₁₇NB)、5-パーフルオロデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(C₁₀F₂₁NB)、

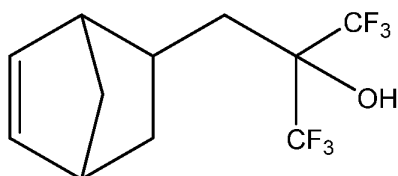
10

20

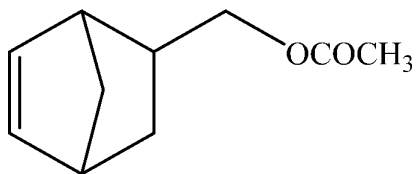
30

40

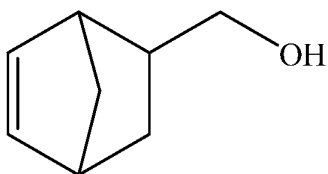
【化 9 - 3】



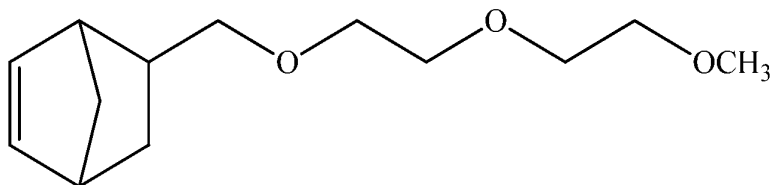
ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロパン-2-オール (HFANB)、



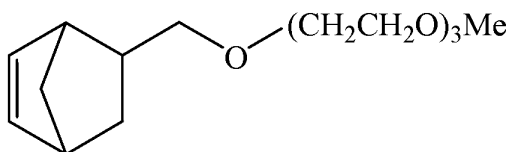
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB)、



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-テトラオキサデカン (NBTODD)、

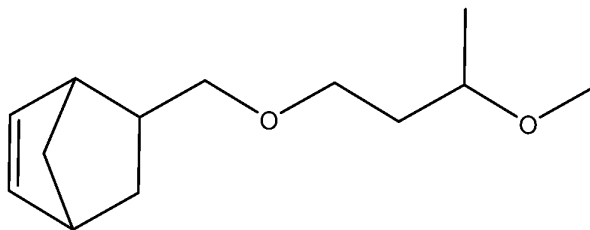
10

20

30

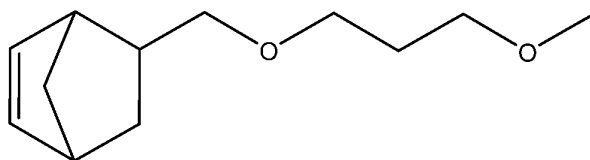
40

【化 9 - 4】

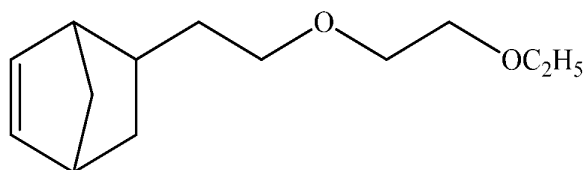


5-(3-メトキシブトキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MBM)、

10

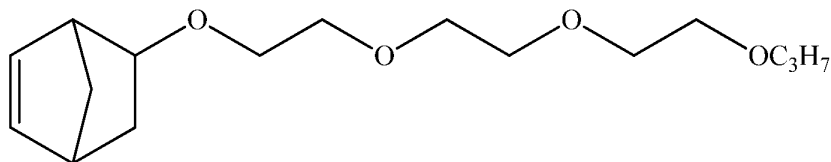


5-(3-メトキシプロパンオキシ)メチル-2-ノルボルネン(NB-3-MPM)、

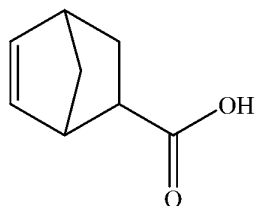


5-(2-(2-エトキシエトキシ)エチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

20

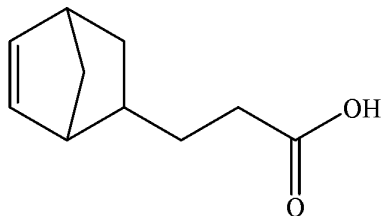


5-(2-(2-(2-プロポキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、



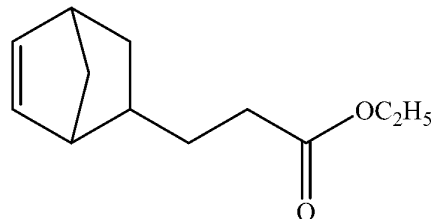
30

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸(酸NB)、



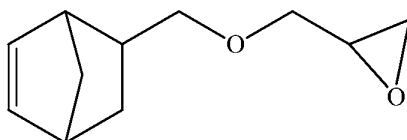
3-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパン酸(NBEtCOOH)、

40

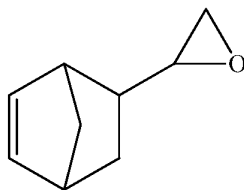


エチル3-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパノエート(EPEsNB)、

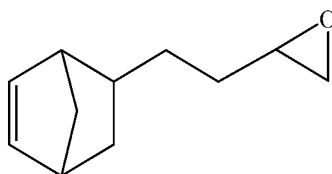
【化 9 - 5】



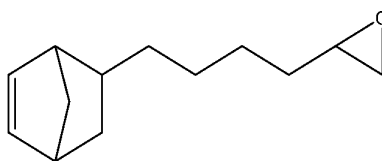
2-((ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)オキシラン(MGENB)、



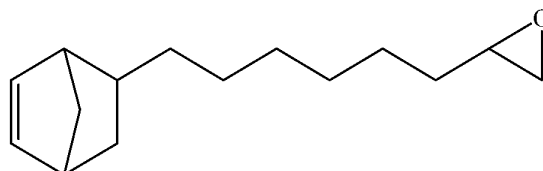
2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)オキシラン(ENB)、



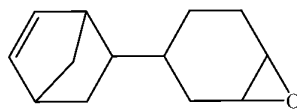
2-(2-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)エチル)オキシラン(EBNB)、



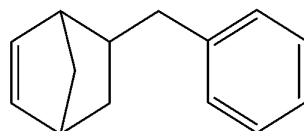
2-(4-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)オキシラン(EHNB)、



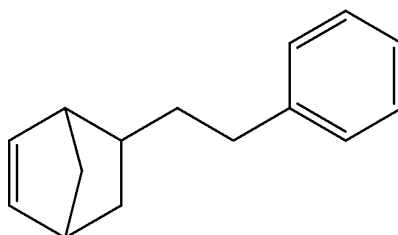
2-(6-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)オキシラン(EONB)、



3-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2-イル)-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン(CHEPNB)、



5-ベンジルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(BenNB)及び



5-フェネチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン(PENB)。

【 0 0 4 7】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0048】

5 - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (H e x N B) 、
 5 - オクチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (O c t N B) 、
 5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B) 、
 5 - パーフルオロエチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (C ₂ F ₅ N B) 、
 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 ₄ F ₉ N B) 、
 5 - パーフルオロヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (C ₆ F ₁₃ N B) 、
 5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 、
 5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) 、
 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 及び
 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 (E O N B) 。

【0049】

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。

【0050】

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B) 、
 5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 、
 5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) 、
 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 及び
 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 (E O N B) 。

【0051】

さらなる実施形態において、本発明の組成物は、化学式 (I) のそれぞれの 2 又は 3 種のモノマー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。

【0052】

これらのコポリマー又はターポリマーの非限定的な例としては、下記のものを含む。

5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) 及び 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 (E O N B) 由来の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 (P E N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B) 、 5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するターポリマー、

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B) 、 5 - フェネチル

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)及び2-(6-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)オキシラン(EONB)由来の繰り返し単位を含有するターポリマー、

5-デシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(DecNB)、5-フェネチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)及び2-(4-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)オキシラン(EHNB)由来の繰り返し単位を含有するターポリマーなど。

【0053】

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5,000の数平均分子量(M_w)を示す。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たポリマーは、少なくとも約10,000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たポリマーは、少なくとも約50,000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100,000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100,000~500,000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。

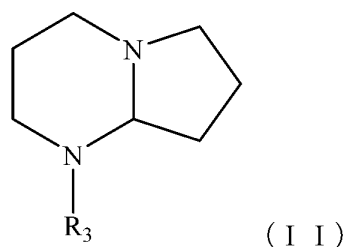
【0054】

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、有効な化学線に曝されたときに塩基を発生させる。生成された塩基は、ポリマーと他の添加剤との架橋を引き起こし、それによって露光領域にイメージを固定する。また、25 μ mまでの開口部を有する高解像度イメージを形成することが可能となった。

【0055】

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中の任意のものを、本発明の組成物に用いることができる。これらの光塩基発生剤の代表例は、化学式(II)で表される。

【化10】



【0056】

上記式において、 R_3 は、($C_1 - C_6$)アルキル又は($C_6 - C_{10}$)アリール($C_1 - C_6$)アルキルである。

【0057】

化学式(II)の化合物の範囲内における非限定的な代表例は、下記のように挙げられる。

- 1-ベンジルオクタヒドロピロロ[1,2-a]ピリミジン、
- 1-(1-フェニルプロピル)オクタヒドロピロロ[1,2-a]ピリミジン、
- 1-(1-フェニルエチル)オクタヒドロピロロ[1,2-a]ピリミジン、Ciba社からCGI-90(登録商標)として市販、
- 1-(1-(o-トリル)エチル)オクタヒドロピロロ[1,2-a]ピリミジン、及び
- 1-(1-(p-トリル)エチル)オクタヒドロピロロ[1,2-a]ピリミジン。

【0058】

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、0.1～10パーツパーハンドレッドパーツレジ（樹脂100部当たりの部数；pphrと表される。）（両端値を含む。）であり、他の実施形態においては0.5～5pphr（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。

【0059】

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-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。

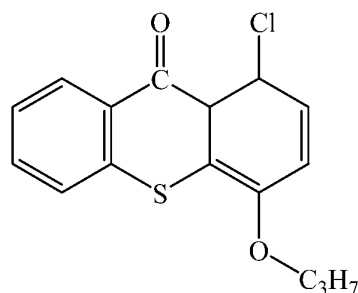
【0060】

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、光増感剤、酸化防止剤、接着促進剤を含み得るが、これらに限定されない。

【0061】

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。

【化11】



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）。

【 0 0 6 2 】

上述したように、本発明の組成物は、光イメージ化可能なネガティブトーン組成物として好適である。ネガティブトーン成分は、ポリマーの架橋を引き起こすリアクタントを生成する化合物を含むことができる。そのようなネガティブトーン成分は、化合物、例えば感光性フリーラジカル発生剤を含むことができるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 3 】

組成物のうち、光塩基発生剤、光酸発生剤、上記ポリマー（例えば、約 5 0 % ~ 約 9 9 % ）、及び後述するような他の添加剤が占めない残りのパーセンテージは、一般的に溶媒により構成される。上記溶媒の例には、M A K、メシチレン、N - メチル - 2 - ピロリジノン、プロピレンカルボネート、アニソール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N - ブチルアセテート、ジグライム、エチル 3 - エトキシプロピオネート及びこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。

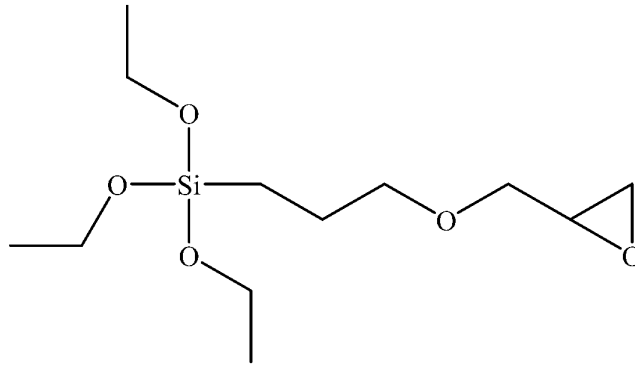
10

【 0 0 6 4 】

前述のように、本発明の感光性組成物は、特に接着促進剤、酸化防止剤、架橋剤、カップリング剤又は硬化剤などとして有用な 1 つ以上の化合物をさらに含む。それらの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。

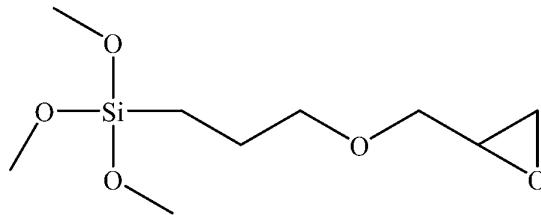
【 0 0 6 5 】

【化 1 2 - 1】



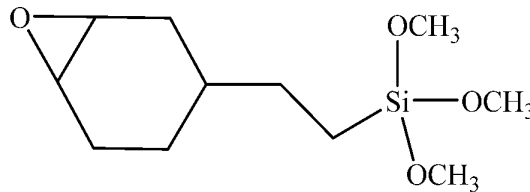
10

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)、



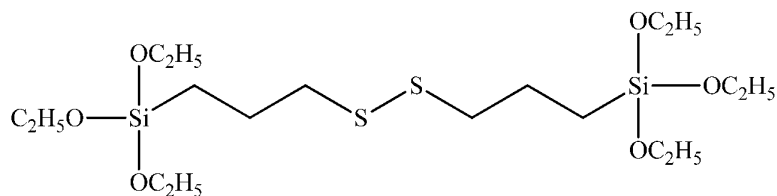
20

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又はSilquest® A-187 Silane、Momentive Performance Materials Inc.)、

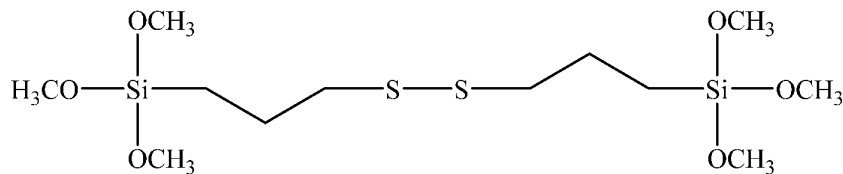


(2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-イル)エチル)トリメトキシシラン、別称 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(Silquest® A-186 Silane、Momentive Performance Materials Inc.)、

30



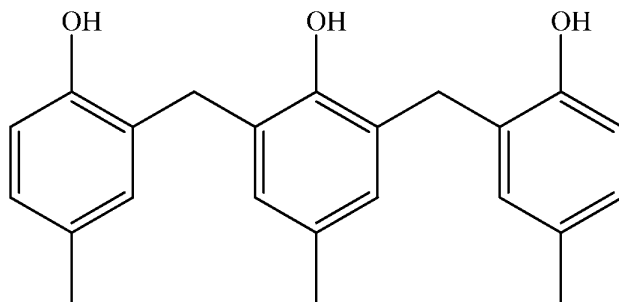
((トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド(Si-75又はSi-266、Evonik)、



40

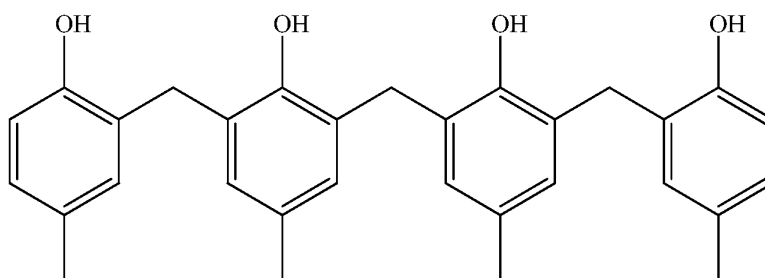
((トリメトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、

【化 1 2 - 2】



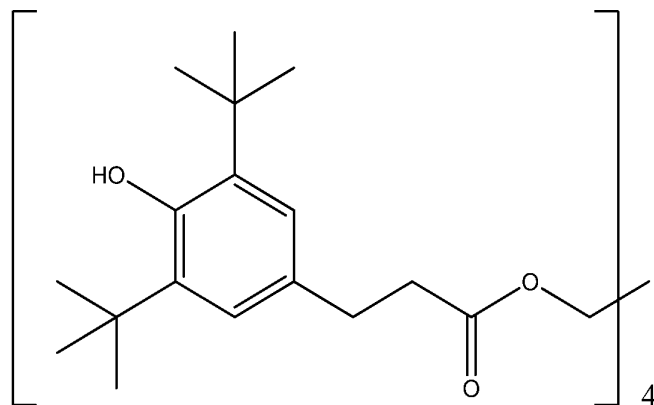
10

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 80、TCI Japan)、



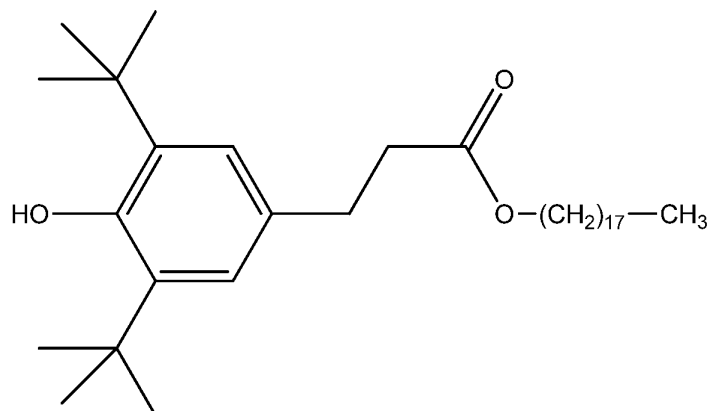
20

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)、



30

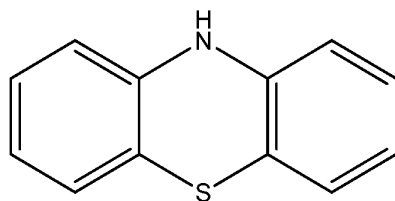
ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (Irganox 1010、BASF)、



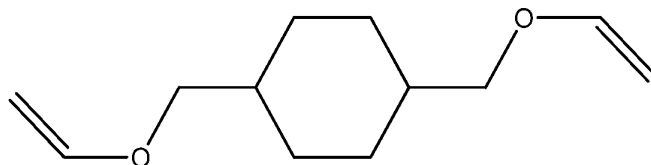
40

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)、

【化 1 2 - 3】



10H-フェノチアジン (Phenothiazine, Kanto)



10

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

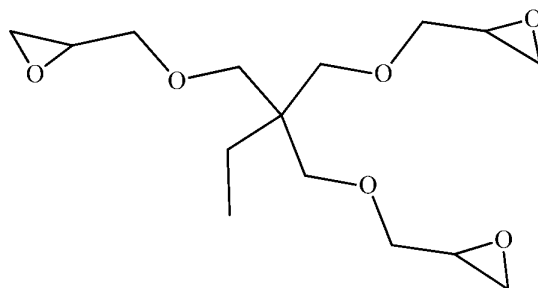
【0066】

本発明の組成物は、また、少なくとも1つ以上の架橋剤をさらに含有することができる。露光後に塩基が生成されるときにポリマ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。

20

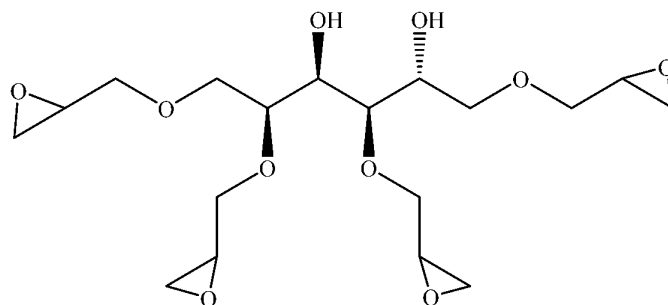
【0067】

【化 1 3】



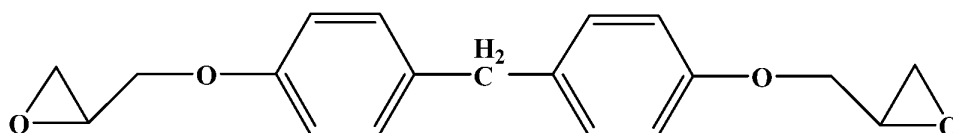
10

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)、Denacol EX321(長瀬)として市販、



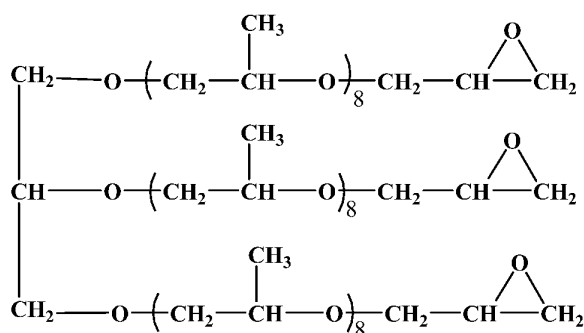
20

(2R, 3R, 4R, 5S)-1, 3, 5, 6-テトラキス(オキシラン-2-イルメトキシ)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-6 14、長瀬)、



ビス(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)メタン(EPON 862[®]、Momentive Specialty Chemicals Inc.)及び

30



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、Momentive Specialty Chemicals Inc. からHeloxy 84として市販。

【0068】

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

50

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。

10

【0069】

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、これら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0~70部(pphr)の範囲であってもよい。いくつかの他の実施形態において、これらの量は10~60pphrの範囲であってもよい。いくつかの実施形態では、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では、少なくとも2つのエポキシ化合物が用いられる。

【0070】

本発明の他の側面において、

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膜の形成方法が提供される。

【0071】

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うち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切な基板、例えば半導体基板、セラミック基板、ガラス基板が含まれる。

30

【0072】

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60~120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、硬化前に、約70~約100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用いられた光活性化化合物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と理解される。

40

【0073】

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。前述のように、本発明の組成物は、主に「ネガティブトーン」組成物として機能する。すなわち、現像工程は、膜の非露光部分のみを除去して、膜にマスクング層のネガティブイメージを残す。

【0074】

50

好適な現像液は、本発明の組成物を製造するために上記において担体溶媒として言及した溶媒のうち任意のものを含むことができる。好適な現像溶媒の非限定的な例は、ケトン溶媒、例えばMEK又はMAKである。

【0075】

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有機溶媒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。

【0076】

したがって、いくつかの実施形態において、用いられる現像液はMEK、MAK、デカン、p-メンタン、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)、及びこれらの任意の組み合わせの混合物からなる群より選択される有機溶媒である。

【0077】

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。このステップにおいて、光塩基発生剤は遊離塩基を放出し、これは残留ポリマー物質、すなわち、組成物の露光領域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110℃以上で数分から1時間以上行われる。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、これらの硬化ステップは、イメージを固定することに役立つだけでなく、パターンリフローをさらに減少させてイメージ解像度を向上させることが明らかになった。

【0078】

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120℃～約250℃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130℃～約200℃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150℃～約180℃の温度で約60分～約120分間行われる。最後に、本発明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。

【0079】

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、一般的に硬化後に有利な弾性係数を有する。

【0080】

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。これらの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。

【0081】

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、熱膨張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。

【0082】

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。

10

【0083】

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ル対モル基準である。

【0084】

実施例

20

【0085】

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。

【0086】

DecNB: 5 - デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、PENB: 5 - フェネチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、EONB: 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、CPTX: 1 - クロロ-4 - プロポキシ-1, 9a - ジヒドロ-9H - チオキサテン-9 - オン、CGI-90: 1 - (1 - フェニルエチル)オクタヒドロピロロ[1, 2-a]ピリミジン、A-187又は3 - GTS: 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、MAK: メチルアミルケトン、PBG: 光塩基発生剤、pphr又は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-質量分光法、GPC: ゲル透過クロマトグラフィ、M_w: 重量平均分子量、PDI: 多分散指数。

30

【0087】

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た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。

【0088】

ポリマーの実施例

40

【0089】

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。

【0090】

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

【0091】

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及び架橋を説明する。

【0092】

実施例 1

50

【0093】

モノマー組成DecNB/PENB/EONB (^{13}C NMRで測定して31/42/27) (樹脂100部)、 $M_w = 73,800$ 、 $PDI = 2.6$ のターポリマーを、樹脂100部当たりの部(pphr)で表して特定量の添加剤、すなわちCGI-90 (5 pphr)、CPTX (7.5 pphr) 及びA-187 (5 pphr) を含有するMAKに溶解し、適当な大きさのHDPE褐色ボトル内で、溶媒としての適量のMAKと混合した。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 μm 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

【0094】

このようにして生成された組成物を、室温にした後、複数の直径4インチのシリコンウエハ(厚さ:10 μm)に、800 rpmから1000 rpmで10秒間、及び3500 rpmから1000 rpmのランプ速度で30秒間、スピンコーティングによって塗布した。次いで、基板を150 のホットプレート上に5分間おいて、10 μm の厚さのポリマー膜を得た。次いで、膜を50~730 mJ/cm^2 の範囲の露光エネルギーによりイメージ状露光した。次いで、膜を洗浄(リンス)することなく、溶媒としてMAKを用いて2分間現像した。次いで、ウエハを150 又は170 で4分間ベークした。イメージ化されて現像されたウエハのすべてを顕微鏡下で検討した。

20

【0095】

様々なUV露光条件を、露光後ベーク(PEB)条件及びこれらの各条件下で得られたイメージの品質と共に、表1にまとめた。

【0096】

【表1】

表 1

露光条件	PEB	光イメージ性能
3 J/cm^2 I-線	150℃、4min	膜が洗い落された。
3 J/cm^2 広帯域	150℃、4min	30秒未満で、ほぼ全部洗い落された。
5 J/cm^2 広帯域	170℃、4min	非常にイメージパターン性に乏しい
10 J/cm^2 広帯域	170℃、4min	わずかなパターン&膜の剥離

30

PEB:露光後ベーク

【0097】

実施例 2

【0098】

本実施例2では、モノマー組成PENB/EONB (40/60)、 $M_w = 81,500$ 、 $PDI = 2.6$ のコポリマーを用いた点を除き、実施例1の手法を実質的に繰り返した。その組成物で3個のシリコンウエハをスピンコーティングし、表2にまとめたように、様々な露光量及び露光波長で、実施例1に記載の手法に従ってイメージ化した。イメージを現像した後、ウエハを150 で4分間露光後ベークした。イメージの品質を表2にまとめた。

40

【0099】

【表 2】

表 2

露光条件	光イメージ性能
2 J/cm^2 I-線	不明瞭なパターン
3 J/cm^2 I-線	ライン良好、ビアはあまり良くない
1 J/cm^2 I-線 + 3 J/cm^2 広帯域	ビア開口 $2.5 \mu\text{m}$ まで、非常に良好なパターン
4 J/cm^2 広帯域	ビア開口 $2.5 \mu\text{m}$ まで、非常に良好なパターン

10

【0100】

表 2 にまとめられたデータから明らかなように、実施例 2 の組成物は、そのなかにまとめられたような様々な露光量において良好な光イメージ化性を示した。さらに、イメージのパターン完全性を図 1 及び図 2 に示した。図 1 は、実施例 2 の組成物を用いてシリコンウエハ上に形成された膜を 4 J/cm^2 広帯域で露光した後に得られたパターンのフォトリソグラフを示す。図 1 から明らかなように、ウエハの全体的に良好なフォトパターンと共に、 $2.5 \mu\text{m}$ のビア開口部が容易にみてとれる。図 2 は、実施例 2 の組成物を用いた膜から、I-線による 1 J/cm^2 の初期露光量での露光、そして続いて広帯域での 3 J/cm^2 の第 2 の露光量での露光の後に得られたイメージを示す。全体的なパターン完全性は、図 2 によって立証されるように依然として良好であり、また $2.5 \mu\text{m}$ のビア開口部が明確にみてとれる。

20

【0101】

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。

〔1〕

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、

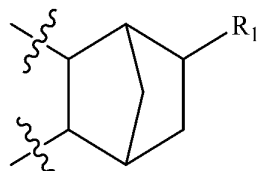
30

b) 光塩基発生剤、及び

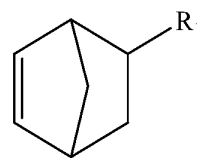
c) 担体溶媒

を含む、光イメージ化可能な溶媒現像性ネガティブトーン組成物。

【化 14 - 1】



(IA)



(I)

40

〔上記式において、

【化 14 - 2】

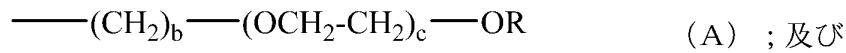


は、他の繰り返し単位との結合が生じる位置を示し、

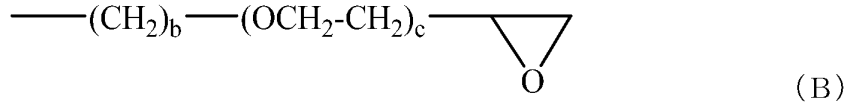
R_1 は、 $(C_6 - C_{18})$ アルキル；パーフルオロ $(C_1 - C_{18})$ アルキル； $(C_6 - C_{10})$ アリール $(C_1 - C_6)$ アルキル； $-(CH_2)_a-CO_2R_2$ (ここで、 a は 0 ~ 4 の整数であり、 R_2 は水素及び $(C_1 - C_4)$ アルキルから選択される。)；

【化 1 4 - 3】

化学式 (A) の基：



化学式 (B) の基：



10

であり、

ここで、 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 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) アルキル、($\text{C}_5 - \text{C}_8$) シクロアルキル、($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$) アリール又は ($\text{C}_7 - \text{C}_{12}$) アラルキルである。]

〔 2 〕

前記ポリマーは、

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)、

5 - パーフフルオロエチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ($\text{C}_2\text{F}_5\text{NB}$)、

5 - n - パーフフルオロブチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ($\text{C}_4\text{F}_9\text{NB}$)、

)、

5 - パーフフルオロヘキシルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{NB}$)、

)、

5 - ベンジルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (BenNB)、

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (PENB)、

2 - (4 (ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (EHNB) 及び

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

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〔 1 〕に記載の組成物。

〔 3 〕

前記ポリマーは、

5 - デシルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (DecNB)、

5 - ベンジルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (BenNB)、

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (PENB)、

2 - (4 - (ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (EHNB) 及び

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

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〔 1 〕に記載の組成物。

〔 4 〕

前記ポリマーは、

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

5 - フェネチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (PENB)、

2 - (4 - (ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (EHNB) 及び

50

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 (E O N B)

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〔 2 〕に記載の組成物。

〔 5 〕

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 (P E N B) 及び 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 (E O N B) 由来の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 (P E N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B)、5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するターポリマー、

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B)、5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するターポリマー、及び

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (D e c N B)、5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (P E N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するターポリマー

からなる群より選択される、上記〔 1 〕に記載の組成物。

〔 6 〕

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 (P E N B) 及び 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 (E O N B) 由来の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 (P E N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 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 (E O N B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、及び

5 - ベンジルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) オキシラン (E H N B) 由来の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。

〔 7 〕

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 (P E N B) 及び 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 (E O N

B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー、及び

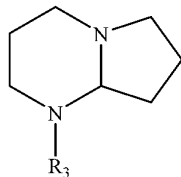
5 - ベンジルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (B e n N B) 及び 2 - (6 -
(ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) オキシラン (E O N
B) 由来の繰り返し単位を含有するコポリマー

からなる群より選択される、上記 [1] に記載の組成物。

[8]

前記光塩基発生剤は、化学式 (I I) で表される、上記 [1] に記載の組成物。

【化 1 4 - 4】



(I I)

10

[上記式において、 R_3 は、($C_1 - C_6$) アルキル又は ($C_6 - C_{10}$) アリール ($C_1 - C_6$) アルキルである。]

[9]

前記光塩基発生剤は、

1 - ベンジルオクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、

1 - (1 - フェニルエチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、

1 - (1 - フェニルプロピル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、

1 - (1 - (o - トリル) エチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、及
び

1 - (1 - (p - トリル) エチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン

からなる群より選択される、上記 [1] に記載の組成物。

[1 0]

前記光塩基発生剤は、

1 - ベンジルオクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン、及び

1 - (1 - フェニルエチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a] ピリミジン

からなる群より選択される、上記 [1] に記載の組成物。

[1 1]

前記光塩基発生剤は、1 - (1 - フェニルエチル) オクタヒドロピロロ [1 , 2 - a]
ピリミジンである、上記 [1] に記載の組成物。

[1 2]

光増感剤、

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
。

[1 3]

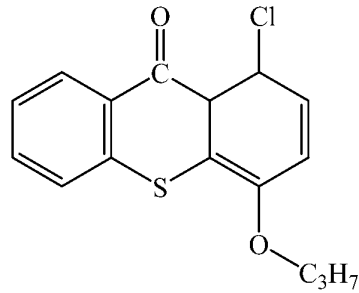
前記光増感剤は、

20

30

40

【化 1 4 - 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

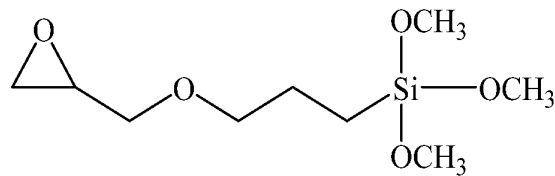
10

である、上記〔 1 2 〕に記載の組成物。

〔 1 4 〕

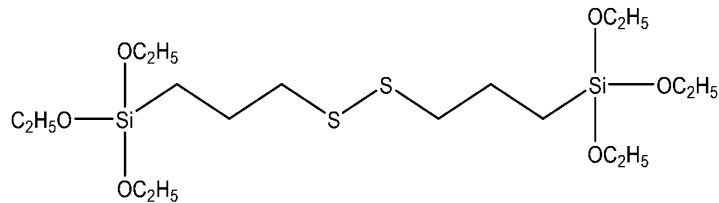
前記接着促進剤は、

【化 1 4 - 6】



20

トリメキシ(3-(オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン、及び



(ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド)

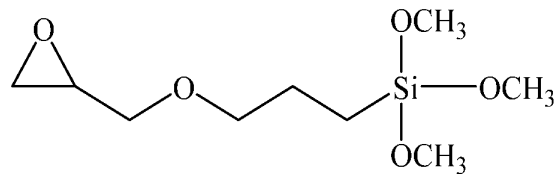
30

からなる群より選択される、上記〔 1 2 〕に記載の組成物。

〔 1 5 〕

前記接着促進剤は、

【化 1 4 - 7】



40

トリメキシ(3-(オキシラン-2-イルメトキシ)プロピル)シラン

である、上記〔 1 2 〕に記載の組成物。

【図 1】

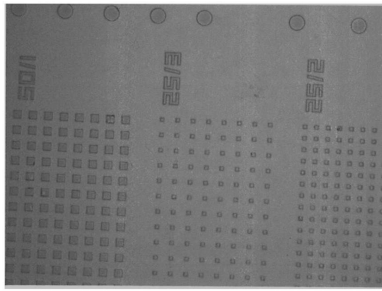


FIG. 1

【図 2】

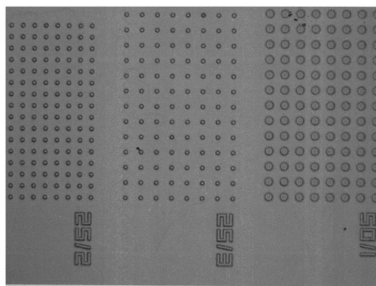


FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 チャン, ウェイ

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 99
21

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 国際公開第2012/053052(WO, A1)

特開2006-022310(JP, A)

特開2011-175237(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

G03F 7/038

CAplus/REGISTRY(STN)