



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116745361 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 12

(21) 申请号 202280010618.9

(22) 申请日 2022.02.07

(30) 优先权数据

2021-019618 2021.02.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/004687 2022.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/172889 JA 2022.08.18

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 岩田大昌 今泉勇纪 神田隼也

兼子让

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 邵秋雨 刘继富

(51) Int.Cl.

C08L 33/14 (2006.01)

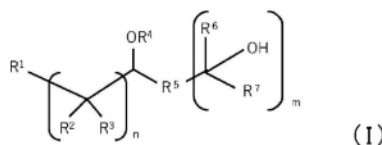
权利要求书5页 说明书32页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂膜、基材、聚合物以及聚合性单体

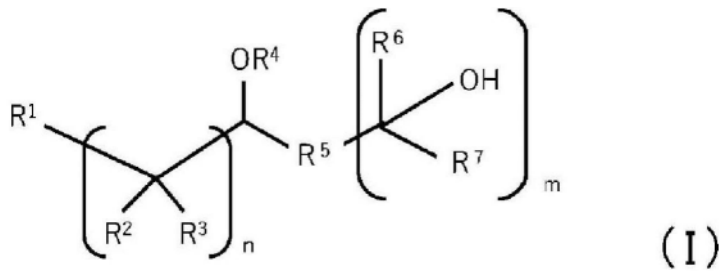
(57) 摘要

本发明涉及一种树脂组合物,其包含具有来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物。通式(I)中,R¹为包含至少一个聚合性基团的基团,R²及R³分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烷基,R⁴为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烷基,且脂肪族烷基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,R⁵为二价~四价的直链或支链的脂肪族烷基,且脂肪族烷基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,R⁶及R⁷分别独立地表示含氟烷基,n表示1~5的整数,当n为2以上时,多个R²能够相同也能够不同,并且,多个R³能够相同也能够不同,m表示1~3的整数,当m为2或3时,存在多个的R⁶能够相同也能够不同,并且,存在多个的R⁷能够相同也能够不同。



1. 一种树脂组合物, 包含具有来自以下通式 (I) 所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物,

[化学式1]



通式 (I) 中,

R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烷基,

R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烷基, 且所述脂肪族烷基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烷基, 且所述脂肪族烷基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

n 表示 1~5 的整数, 当 n 为 2 以上时, 多个 R^2 能够相同也能够不同, 并且, 多个 R^3 能够相同也能够不同,

m 表示 1~3 的整数, 当 m 为 2 或 3 时, 存在多个的 R^6 能够相同也能够不同, 并且, 存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中, R^1 为包含 (甲基) 丙烯酰基、乙烯基及环氧基中的至少一种的基团, 在 R^1 包含甲基丙烯酰基的情况下, 该甲基丙烯酰基的 α 位的甲基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子取代。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中, R^4 为氢原子。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物, 其中, R^6 及 R^7 为全氟烷基。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的树脂组合物, 其中, R^6 及 R^7 为三氟甲基。

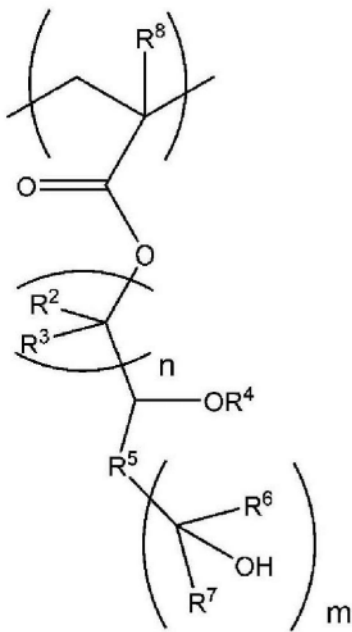
6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的树脂组合物, 其中, R^5 为亚甲基。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的树脂组合物, 其中, R^2 及 R^3 为氢原子。

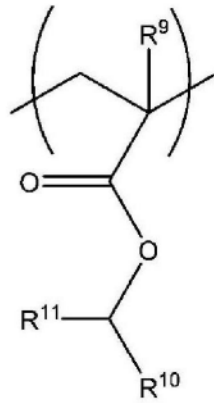
8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 所述聚合物还具有如下共聚单元, 该共聚单元来自选自烯烃、含氟烯烃、(甲基) 丙烯酸酯、含氟 (甲基) 丙烯酸酯、降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯基醚及含氟乙烯基醚中的一种以上单体。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 所述聚合物包含以下通式 (II) 所表示的结构单元及以下通式 (III) 所表示的结构单元,

[化学式2]



(II)



(III)

通式(II)及(III)中,

$R^2 \sim R^7$ 、 m 及 n 的定义与所述通式(I)中的这些相同,

R^8 为氢原子或甲基,

R^9 为氢原子或甲基,

R^{10} 及 R^{11} 分别独立地为氢原子或含氟烷基。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物,其中,所述聚合物的含氟率为30~75质量%。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物,其包含有机溶剂。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物,其用于在光刻工艺中形成感光性树脂膜的保护膜。

13. 根据权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物,其包含光酸产生剂。

14. 根据权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物,其包含交联剂。

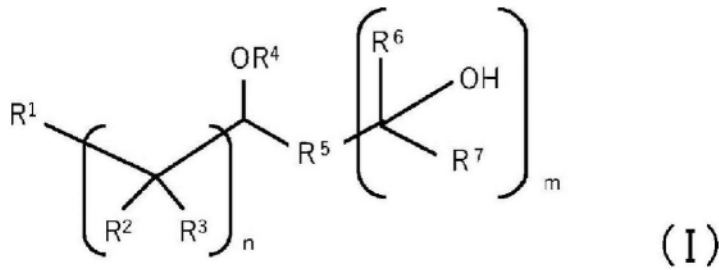
15. 根据权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物,其包含光酸产生剂及交联剂。

16. 一种树脂膜,由权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物形成。

17. 一种树脂膜,由权利要求14或15所述的树脂组合物形成,且所述聚合物中的相当于所述 R^4 的部分与所述交联剂进行反应而形成键。

18. 一种基材,具有由权利要求13或15所述的树脂组合物形成的图案。

19. 一种聚合物,具有来自以下通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元,
[化学式3]



通式(I)中,

R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且所述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且所述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

n 表示1~5的整数,当 n 为2以上时,多个 R^2 能够相同也能够不同,并且,多个 R^3 能够相同也能够不同,

m 表示1~3的整数,当 m 为2或3时,存在多个的 R^6 能够相同也能够不同,并且,存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

20. 根据权利要求19所述的聚合物,其中, R^1 为包含(甲基)丙烯酰基、乙烯基及环氧基中的至少一种的基团,在 R^1 包含甲基丙烯酰基的情况下,该甲基丙烯酰基的 α 位的甲基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子取代。

21. 根据权利要求19或20所述的聚合物,其中, R^4 为氢原子。

22. 根据权利要求19~21中任一项所述的聚合物,其中, R^6 及 R^7 为全氟烷基。

23. 根据权利要求19~22中任一项所述的聚合物,其中, R^6 及 R^7 为三氟甲基。

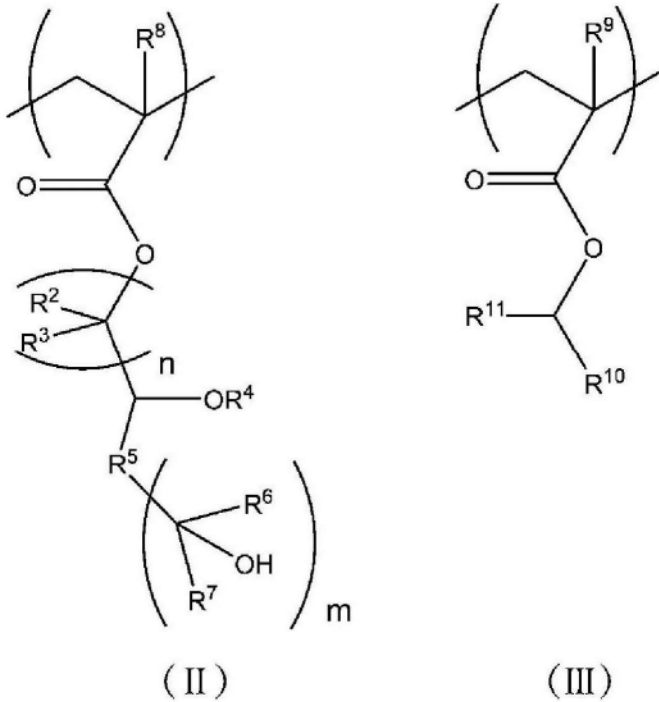
24. 根据权利要求19~23中任一项所述的聚合物,其中, R^5 为亚甲基。

25. 根据权利要求19~24中任一项所述的聚合物,其中, R^2 及 R^3 为氢原子。

26. 根据权利要求19~25中任一项所述的聚合物,其还具有如下共聚单元,该共聚单元来自选自烯烃、含氟烯烃、(甲基)丙烯酸酯、含氟(甲基)丙烯酸酯、降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯基醚及含氟乙烯基醚中的一种以上单体。

27. 根据权利要求19~26中任一项所述的聚合物,其包含以下通式(II)所表示的结构单元及以下通式(III)所表示的结构单元,

[化学式4]



通式(II)及(III)中,

$R^2 \sim R^7$ 、 m 及 n 的定义与所述通式(I)中的这些相同,

R^8 为氢原子或甲基,

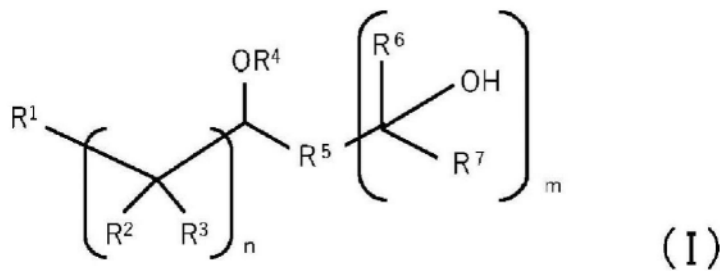
R^9 为氢原子或甲基,

R^{10} 及 R^{11} 分别独立地为氢原子或含氟烷基。

28. 根据权利要求19~27中任一项所述的聚合物,其含氟率为30~75质量%。

29. 一种聚合性单体,由以下通式(I)表示,

[化学式5]



通式(I)中,

R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且所述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且所述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

n 表示1~5的整数,当 n 为2以上时,多个 R^2 能够相同也能够不同,并且,多个 R^3 能够相同也能够不同,

m表示1~3的整数,当m为2或3时,存在多个的 R^6 能够相同也能够不同,并且,存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

30. 根据权利要求29所述的聚合性单体,其中, R^1 为包含(甲基)丙烯酰基、乙烯基及环氧基中的至少一种的基团,在 R^1 包含甲基丙烯酰基的情况下,该甲基丙烯酰基的 α 位的甲基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子取代。

31. 根据权利要求29或30所述的聚合性单体,其中, R^4 为氢原子。

32. 根据权利要求29~31中任一项所述的聚合性单体,其中, R^6 及 R^7 为全氟烷基。

33. 根据权利要求29~32中任一项所述的聚合性单体,其中, R^6 及 R^7 为三氟甲基。

34. 根据权利要求29~33中任一项所述的聚合性单体,其中, R^5 为亚甲基。

35. 根据权利要求29~34中任一项所述的聚合性单体,其中, R^2 及 R^3 为氢原子。

树脂组合物、树脂膜、基材、聚合物以及聚合性单体

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、树脂膜、基材、聚合物以及聚合性单体。更具体而言，本发明涉及具有特定结构的聚合性单体、具有来自该聚合性单体的结构单元的聚合物、包含该聚合物的树脂组合物、使用该树脂组合物形成的树脂膜、具有由该树脂组合物形成的图案的基材。

背景技术

[0002] 由于氟原子的电子特异性，含氟聚合物往往显现出与通常的有机聚合物不同的物性（例如疏水性、低折射率等）。因此，针对含氟聚合物，正在研究其在各种功能性材料/树脂组合物中的应用。

[0003] 例如，在专利文献1中，记载有包含特定通式所表示的重复单元的含氟聚合物可提供高灵敏度且高分辨率的图案。

[0004] 此外，在专利文献2中，记载有包含特定通式所表示的重复单元的含氟聚合物有效用于形成粗糙度较小的细微的抗蚀图案。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2018-203996号公报；

[0008] 专利文献2：日本特开2018-044034号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 含氟聚合物通常趋向于疏水性较高、且在碱性水溶液中的溶解性相对较小。

[0011] 为了提高在碱性水溶液中的溶解性，例如已知尝试了向聚合物中导入六氟异丙醇基(-C(CF₃)₂-OH)等。

[0012] 但是，根据本发明人的见解，以往的含氟聚合物在碱性水溶液中的溶解性上尚有改善空间。

[0013] 本发明是鉴于该情况而完成的。本发明的目的之一在于提供能够形成在碱性水溶液中的溶解性良好的树脂膜的、包含含氟聚合物的树脂组合物。

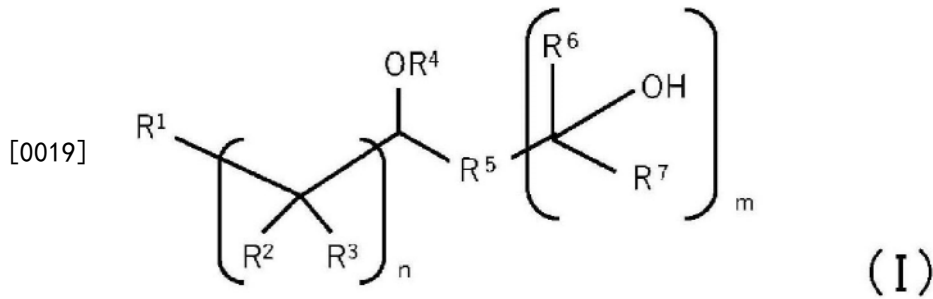
[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人完成了以下提供的发明，从而解决了上述问题。

[0016] 本发明是以下的树脂组合物。

[0017] 一种树脂组合物，包含具有来自以下通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物。

[0018] [化学式1]



[0020] 通式(I)中,

[0021] R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

[0022] R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

[0023] R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

[0024] R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

[0025] R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

[0026] n 表示1~5的整数,当 n 为2以上时,多个 R^2 能够相同也能够不同,并且,多个 R^3 能够相同也能够不同,

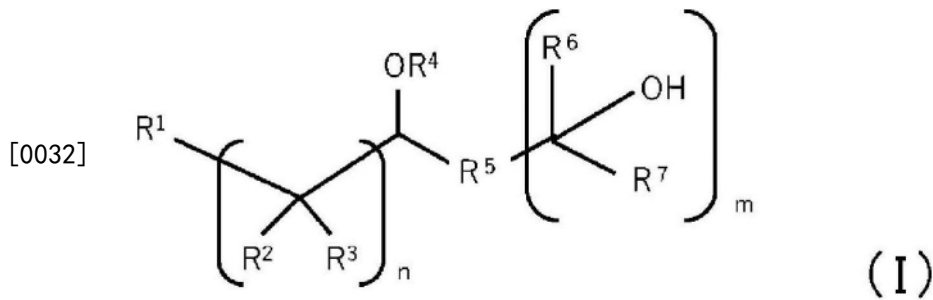
[0027] m 表示1~3的整数,当 m 为2或3时,存在多个的 R^6 能够相同也能够不同,并且,存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

[0028] 此外,本发明是一种树脂膜,其由上述树脂组合物形成。

[0029] 此外,本发明是以下聚合物。

[0030] 一种聚合物,具有来自以下通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元。

[0031] [化学式2]



[0033] 通式(I)中,

[0034] R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

[0035] R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

[0036] R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

[0037] R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

[0038] R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

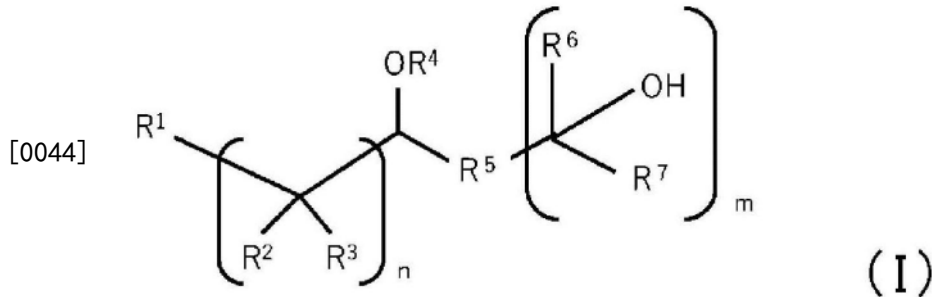
[0039] n 表示1~5的整数,当 n 为2以上时,多个 R^2 能够相同也能够不同,并且,多个 R^3 能够相同也能够不同,

[0040] m表示1~3的整数,当m为2或3时,存在多个的R⁶能够相同也能够不同,并且,存在多个的R⁷能够相同也能够不同。

[0041] 此外,本发明是以下聚合性单体。

[0042] 一种聚合性单体,由以下通式(I)表示。

[0043] [化学式3]



[0045] 通式(I)中,

[0046] R¹为包含至少一个聚合性基团的基团,

[0047] R²及R³分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

[0048] R⁴为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

[0049] R⁵为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

[0050] R⁶及R⁷分别独立地表示含氟烷基,

[0051] n表示1~5的整数,当n为2以上时,多个R²能够相同也能够不同,并且,多个R³能够相同也能够不同,

[0052] m表示1~3的整数,当m为2或3时,存在多个的R⁶能够相同也能够不同,并且,存在多个的R⁷能够相同也能够不同。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,可提供能够形成在碱性水溶液中的溶解性良好的树脂膜的包含含氟聚合物的树脂组合物。

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0056] 在本说明书中,只要未特别说明,数值范围的说明中的“X~Y”这一表述表示X以上且Y以下。例如,“1~5质量%”是指“1质量%以上且5质量%以下”。

[0057] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载取代或未取代的表述包括不具有取代基的基团和具有取代基的基团这两者。例如,“烷基”是指不仅包括不具有取代基的烷基(未取代的烷基)、也包括具有取代基的烷基(取代的烷基)的基团。

[0058] 本说明书中的“(甲基)丙烯酸”这一表述表示包括丙烯酸和甲基丙烯酸这两者的概念。“(甲基)丙烯酸酯”等类似的表述也相同。

[0059] 只要未特别说明,本说明书中的术语“有机基团”是指从有机化合物中除去一个以上氢原子的原子团。例如,“一价的有机基团”表示从任意的有机化合物中除去一个氢原子

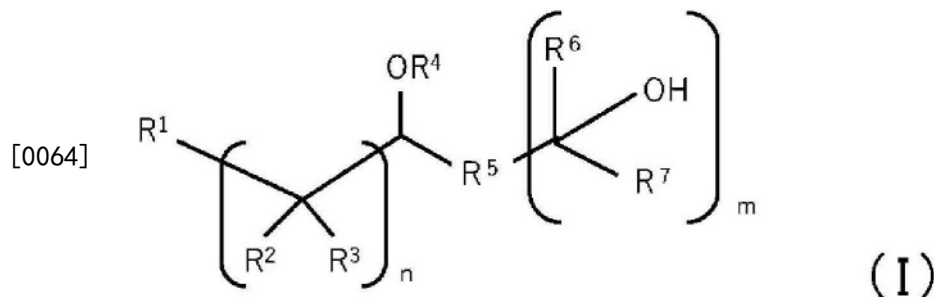
的原子团。

[0060] 以下,从便于说明的观点出发,首先,对聚合性单体进行说明,接着对具有来自该聚合性单体的结构单元的聚合物进行说明,然后对包含该聚合物的树脂组合物进行说明。

[0061] <聚合性单体>

[0062] 本实施方式的聚合性单体(以下,也简记为“聚合性单体”“单体”等)由以下通式(I)表示。

[0063] [化学式4]



[0065] 通式(I)中,

[0066] R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团,

[0067] R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,

[0068] R^4 为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代,

[0069] R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基,且上述脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代,

[0070] R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基,

[0071] n 表示1~5的整数,当 n 为2以上时,多个 R^2 能够相同也能够不同,并且,多个 R^3 能够相同也能够不同,

[0072] m 表示1~3的整数,当 m 为2或3时,存在多个的 R^6 能够相同也能够不同,并且,存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

[0073] R^1 优选为包含(甲基)丙烯酰基、乙烯基及环氧基中的至少一种的基团。在 R^1 包含甲基丙烯酰基的情况下,甲基丙烯酰基的 α 位的甲基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子取代。

[0074] 作为包含(甲基)丙烯酰基的基团,优选可举出(甲基)丙烯酰基本身。

[0075] 作为包含乙烯基的基团,可举出乙烯基本身、烯丙基、包含苯乙烯骨架的基团(例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$)等。

[0076] 作为包含环氧基的基团,可举出环氧基本身、缩水甘油基、缩水甘油氧基等。

[0077] 为了调节折射率, R^1 的可成为聚合物中的主链或/及侧链的部位也可不包含脂环式结构。作为其具体例子,可举出降冰片烯结构等环状烯烃结构。

[0078] 作为 R^2 及 R^3 中的直链或支链的脂肪族烃基,可举出直链或支链的烷基。作为直链或支链的烷基,可例示例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

[0079] R^2 及 R^3 中的直链或支链的脂肪族烃基的碳原子数为例如1~10,优选为1~6,更优

选为1~4。

[0080] R^2 及 R^3 优选为氢原子。

[0081] 作为 R^4 中的直链或支链的脂肪族烃基,可举出与 R^2 及 R^3 中的直链或支链的脂肪族烃基相同的基团。

[0082] 在 R^4 为直链或支链的脂肪族烃基的情况下,该脂肪族烃基所具有的氢原子的一部分或全部能够被酸基或羟基取代。作为酸基,可举出羧基、酚性羟基、磷酸基、六氟异丙醇基($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$)等。

[0083] R^4 优选为氢原子。

[0084] R^5 只要是二价~四价的直链或支链的脂肪族烃基即可。该直链或支链的脂肪族烃基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代。

[0085] 在 R^5 为二价的直链或支链的脂肪族烃基的情况下, R^5 优选为直链或支链的亚烷基。具体而言,可举出亚甲基($-\text{CH}_2-$)、1,2-亚乙基、1,6-亚己基、1,4-亚丁基、1,6-(2,4,4-三甲基亚己基)、1,4-(4-甲基亚戊基)、1,5-(5-甲基亚己基)、1,6-(6-甲基亚庚基)、1,5-(2,2,5-三甲基亚己基)、1,7-(3,7-二甲基亚辛基)等。

[0086] 在 R^5 为三价或四价的直链或支链的脂肪族烃基的情况下, R^5 能够为例如从上述二价直链或支链的脂肪族烃基中进一步除去一个或两个氢原子的基团。

[0087] R^5 的碳原子数为例如1~12,优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。

[0088] R^5 特别优选为亚甲基($-\text{CH}_2-$)。

[0089] R^6 及 R^7 的含氟烷基优选为碳原子数1~10的直链或支链的氟烷基,更优选为碳原子数1~6的直链或支链的氟烷基,特别优选为碳原子数1~3的直链或支链的氟烷基。

[0090] R^6 及 R^7 优选为全氟烷基。由此,键合在 R^6 及 R^7 所键合的碳原子的羟基在碱性水溶液中更容易解离,可期待提高在碱性水溶液中的溶解性。此外,包含来自通式(I)所表示的单体的结构单元的聚合物特别是可具有低折射率性。

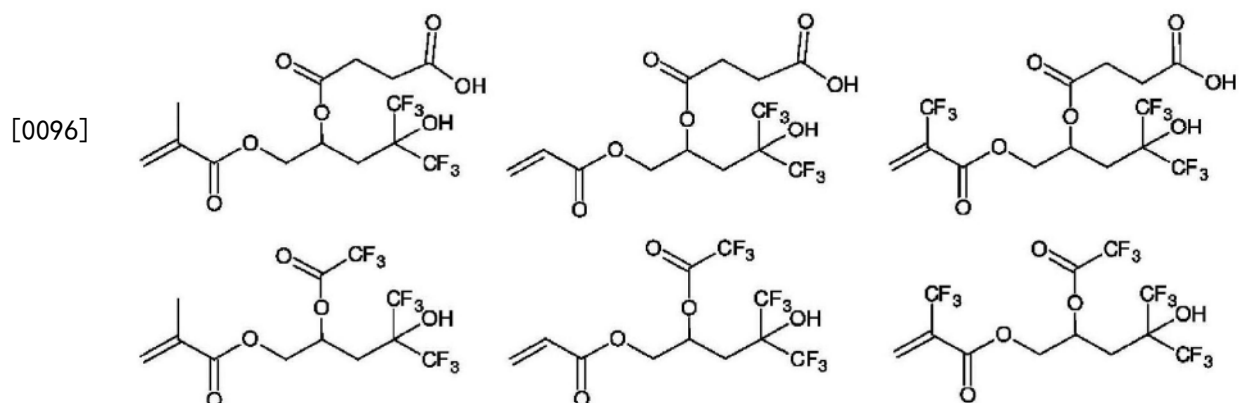
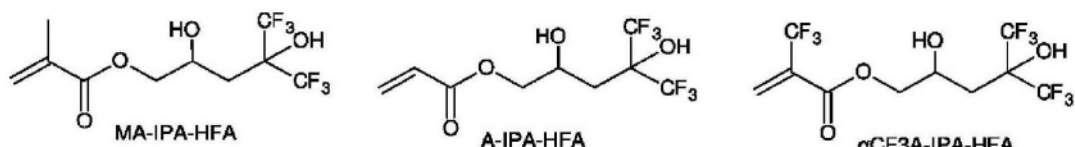
[0091] R^6 及 R^7 特别优选为全氟甲基、全氟乙基或全氟丁基,尤其优选为全氟甲基(三氟甲基)。

[0092] n只要是1~5的整数即可,优选为1~3,更优选为1~2,特别优选为1。

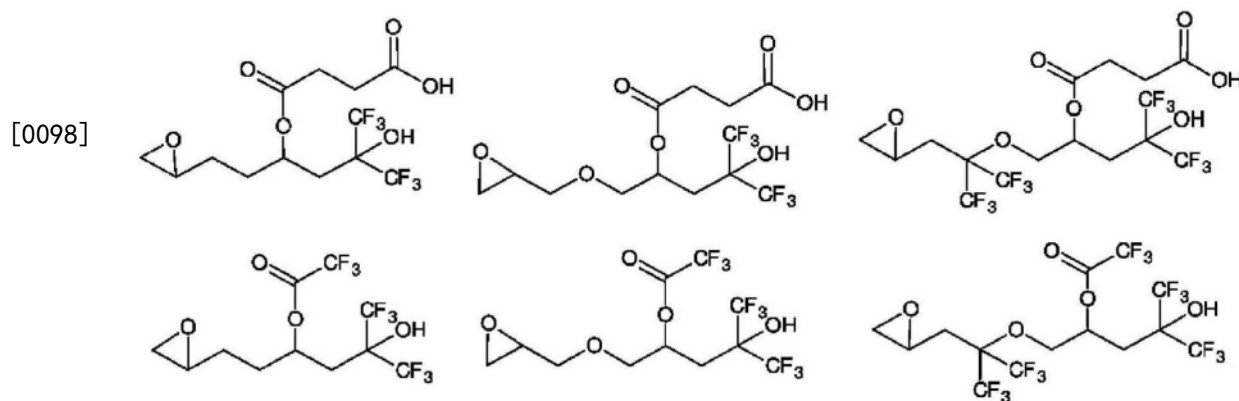
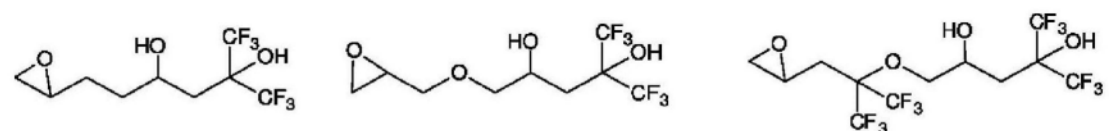
[0093] m只要是1~3的整数即可,优选为1~2,更优选为1。

[0094] 通式(I)所表示的聚合性单体的特别优选的结构在下述实施例中示出,以下示出其它优选的结构例。

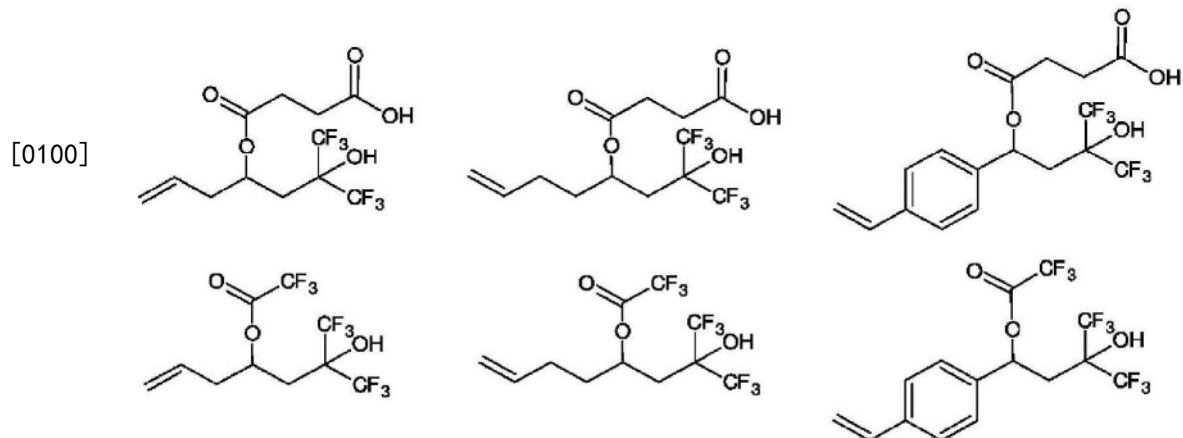
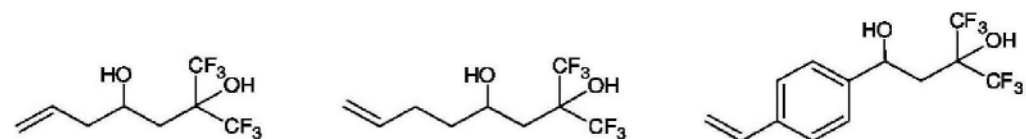
[0095] [化学式5]



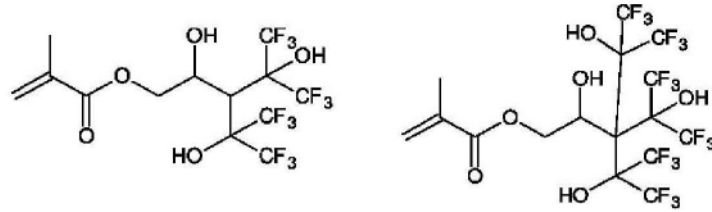
[0097] [化学式6]



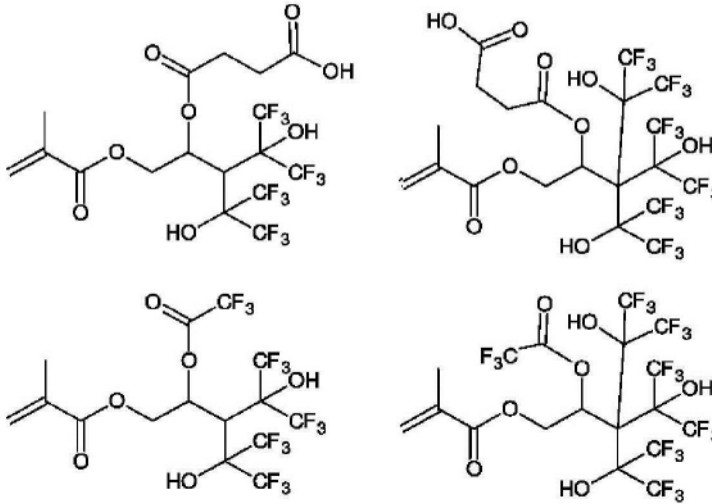
[0099] [化学式7]



[0101] [化学式8]



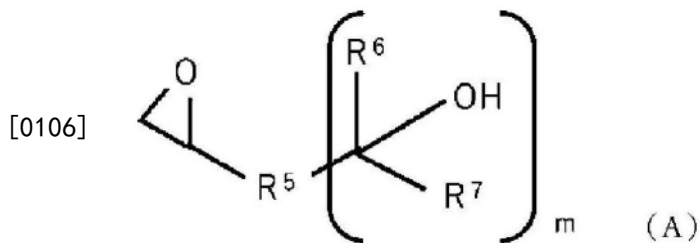
[0102]



[0103] <聚合性单体的制造(合成)法>

[0104] 通式(I)所表示的聚合性单体能够通过例如使以下通式(A)所表示的化合物A与如下化合物B进行反应来制造,该化合物B具有聚合性基团及与环氧基进行反应而形成键的基团。该反应优选在胺化合物等的碱基的存在下进行。

[0105] [化学式9]



[0107] 在通式(A)中, R^5 、 R^6 、 R^7 及 m 的定义及具体方式与通式(I)相同。

[0108] 作为化合物B的优选例,可举出(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯酸的羧基与化合物A的环氧基进行反应。而且,能够得到在通式(I)中 R^1 为(甲基)丙烯酰基、 R^2 、 R^3 及 R^4 为氢原子、 $n=1$ 的化合物。

[0109] 作为化合物B的另一个例子,还可举出:乙烯基氯化镁、烯丙基氯化镁、有机锂化合物、胺化合物、缩水甘油等。进而,也考虑使作为另一分子的化合物A的-OH基作用于化合物A的环氧基。

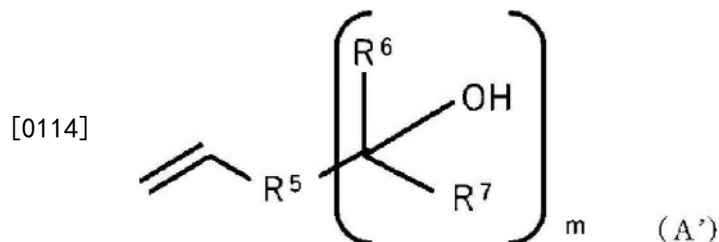
[0110] 此外,通过使适当的化合物与 R^4 为氢原子的通式(I)所表示的聚合性单体的 R^4 部分进行反应,能够将 R^4 转换成直链或支链的脂肪族烃基,或者能够将 R^4 转换成被酸基或羟基取代的基团。

[0111] 在合成聚合性单体之后,优选进行用于减少未反应物质、副产物、其它杂质的量的适当处理。作为适当的处理,可举出水洗、晶体的析出、过滤等中的一种或两种以上。除此以

外,在制造(合成)通式(I)所表示的聚合性单体时,能够根据需要应用有机合成化学领域中已知的各种见解。

[0112] 附带而言,化合物A能够通过例如使环氧化试剂与以下通式(A')所表示的化合物的碳-碳双键进行反应而得到。作为环氧化试剂的例子,可举出间氯过氧苯甲酸等过氧化物。

[0113] [化学式10]



[0115] <聚合物>

[0116] 本实施方式的聚合物(以下,也简记为“聚合物”)具有来自上述通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元。换言之,本实施方式的聚合物具有通式(I)所表示的聚合性单体的R¹中的聚合性基团进行聚合而形成的结构单元。

[0117] 关于通式(I),在上述<聚合性单体>这一项中已进行了说明,因此省略再次说明。

[0118] 聚合物可为(i)仅由来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元构成的均聚物,也可为(ii)具有来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元、及一种或两种以上的其它结构单元(共聚单元)的共聚物。

[0119] 从调节/提高各种性能的观点出发,聚合物优选为(ii)共聚物。

[0120] 在聚合物为共聚物的情况下,构成共聚单元的单体并没有特别限定,只要是能够与通式(I)所表示的聚合性单体共聚的单体即可。此外,在聚合物为共聚物的情况下,聚合物可仅包含一种共聚单元,也可包含两种以上的共聚单元。

[0121] 共聚单元能够为例如下共聚单元,即,该共聚单元来自选自烯烃、含氟烯烃、(甲基)丙烯酸酯、含氟(甲基)丙烯酸酯、降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯基醚及含氟乙烯基醚中的一种以上单体。在使用R¹包含聚合性碳-碳双键的单体作为通式(I)所表示的聚合性单体的情况下,优选并用上述共聚单元。

[0122] 作为优选的共聚单元,可举出来自含氟(甲基)丙烯酸酯等含氟单体的结构单元。通过共聚单元为来自含氟单体的结构单元,容易提高聚合物整体的含氟率。这有助于调节聚合物的折射率、调节疏水性等。

[0123] 作为含氟(甲基)丙烯酸酯,具体而言,可举出通式CH₂=CR'-COO-R^f所表示的单体。在该通式中,R'为氢原子、甲基或三氟甲基,R^f为含氟有机基团。

[0124] 作为含氟有机基团R^f,可举出直链或支链的含氟烷基、含氟脂环式基团、含氟芳基、含氟芳烷基等。在含氟有机基团中,可以所有氢原子均被氟原子取代(也可为全氟基),也可以仅一部分氢原子被氟原子取代。含氟有机基团的碳原子数为例如1~20,优选为1~10,更优选为1~6。

[0125] 此外,在使用R¹包含环氧基的单体作为通式(I)所表示的聚合性单体的情况下,作

为构成共聚单元的单体,能够使用仅具有一个环氧基的单官能环氧化合物、具有两个以上环氧基的多官能环氧化合物等任意的环氧化合物。

[0126] 作为单官能环氧化合物,可举出例如4-叔丁基苯基缩水甘油醚、间甲苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚等。

[0127] 作为多官能环氧化合物,可举出乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、二丙三醇聚缩水甘油醚、聚丙三醇聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A型二缩水甘油醚等聚缩水甘油醚等。

[0128] 此外,在使用 R^1 包含环氧基的单体作为通式(I)所表示的聚合性单体的情况下,作为构成共聚单元的单体,也能够使用脂环式环氧化合物、具有环氧结构的聚合物、酚醛清漆系环氧树脂、具有环氧结构的硅氧烷系单体等化合物。

[0129] 作为脂环式环氧化合物,可举出例如作为单官能环氧的1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(产品名:Celloxide2000;Daicel制造)、作为多官能环氧的3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯(产品名:Celloxide2021P;Daicel制造)等。

[0130] 作为具有环氧结构的聚合物,可举出使具有环氧结构的(甲基)丙烯酸酯系单体聚合或共聚所得到的聚合物。作为具有环氧结构的(甲基)丙烯酸酯系单体,可举出例如作为单官能环氧的甲基丙烯酸缩水甘油酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚(简称:4HBAGE;三菱化学株式会社制造)、甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯(产品名:CyclomerM100;Daicel制造)等。

[0131] 作为具有环氧结构的硅氧烷系单体,可举出例如作为单官能环氧的2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(产品名:KBM-303;信越化学工业株式会社制造)、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(产品名:KBM-403;信越化学工业株式会社制造)。

[0132] 作为酚醛清漆系环氧树脂,可举出例如jER 152(三菱化学株式会社制造)、EPICLON N730-A(DIC株式会社制造)、YDPN-638(日铁化学材料株式会社制造)等。

[0133] 在聚合物为共聚物的情况下,聚合物中的来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的比率为例如30~90mol%,优选为40~70mol%。通过对来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的比率适当进行调节,例如能够充分得到来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元所带来的效果(在碱性水溶液中的溶解性等),并且也容易实现其它性能的提高。

[0134] 聚合物中的结构单元的比率能够通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等测定数据而得知。

[0135] 作为特别优选的聚合物,可举出包含以下通式(II)所表示的结构单元及以下通式(III)所表示的结构单元的聚合物(共聚物)。

[0136] [化学式11]

[0150] 聚合物的分散度为例如1.2~2.5,优选为1.4~1.8。

[0151] 重均分子量及分散度能够通过凝胶渗透色谱法来得知。

[0152] <聚合物的制造(合成)法>

[0153] 本实施方式的聚合物能够通过仅使通式(I)所表示的聚合性单体聚合来制造(合成),或者能够通过使通式(I)所表示的聚合性单体与其它单体共聚来制造(合成)。

[0154] 在使用 R^1 包含聚合性碳-碳双键的单体作为通式(I)所表示的聚合性单体的情况下,优选在适当的聚合溶剂的存在下使用自由基聚合引发剂使单体聚合。

[0155] 作为聚合溶剂,能够没有特别限定地使用将单体及自由基聚合引发剂充分溶解的聚合溶剂。具体而言,可举出:四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯等酯类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚等醇类;甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃类;氯仿;二甲基亚砷等。当然,聚合溶剂并不限定于上述聚合溶剂。聚合溶剂可仅包含一种有机溶剂,也可包含两种以上的有机溶剂。

[0156] 作为自由基聚合引发剂,可举出例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物(富士胶片和光纯药株式会社制造、VA-057)等偶氮系引发剂。此外,也可举出:过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化二月桂酰、过氧化二正辛酰、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二苯甲酰、过氧化异丁酸叔丁酯、1,1-二(叔己基过氧基)环己烷、叔丁基过氧化氢、过氧化氢等过氧化物系引发剂。当然,聚合引发剂不仅限定于上述聚合引发剂。可仅使用一种聚合引发剂,也可使用两种以上的聚合引发剂。

[0157] 在使用 R^1 包含环氧基的单体作为通式(I)所表示的聚合性单体的情况下,优选在适当的聚合溶剂的存在下使用阳离子聚合引发剂使单体聚合。

[0158] 作为阳离子聚合引发剂,可举出例如由选自芳香族硫鎓、芳香族碘鎓、芳香族重氮鎓及吡啶鎓等中的至少一种阳离子与选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 及 $B(C_6F_5)_4^-$ 中的至少一种阴离子构成的鎓盐、铝络合物等热阳离子聚合引发剂。

[0159] 针对通过聚合而得到的聚合物,优选通过高分子合成的技术领域中已知的方法、例如使用不良溶剂的析出、倾析等,适当去除或减少未反应单体、杂质。

[0160] <树脂组合物>

[0161] 本实施方式的树脂组合物(以下,有时也简记为“树脂组合物”)包含上述的具有来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物。

[0162] 关于通式(I)所表示的聚合性单体、及具有来自该单体的结构单元的聚合物,在上述中已进行了说明,因此省略再次说明。

[0163] 例如,使用本实施方式的树脂组合物形成的树脂膜具有良好的在碱性水溶液中的溶解性。推测其原因在于:聚合物中的来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元除了具

有 $-\text{CR}^6\text{R}^7\text{OH}$ 所表示的官能团以外,也具有 $-\text{OR}^4$ 所表示的官能团。推测通过存在这两种官能团,聚合物在碱性水溶液中的亲和性尤其提高。

[0164] 此外,使用本实施方式的树脂组合物形成的树脂膜具有与基材的良好的密合性。推测其原因也在于:聚合物中的来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元除了具有 $-\text{CR}^6\text{R}^7\text{OH}$ 所表示的官能团以外,也具有 $-\text{OR}^4$ 所表示的官能团。推测特别是通过 $-\text{OR}^4$ 所表示的官能团与基材相互作用,显现出与基材的良好的密合性。

[0165] 作为另一观点,使用本实施方式的树脂组合物形成的树脂膜由于具有因包含氟原子而得到的优选的光学特性,因此适用于光学构件。

[0166] 本实施方式的树脂组合物通常包含有机溶剂。换言之,本实施方式的树脂组合物通常为至少聚合物溶解或分散于有机溶剂的树脂组合物。通过使树脂组合物包含有机溶剂,能够通过将树脂组合物涂布于基材上使其干燥的工艺容易地得到树脂膜。

[0167] 作为有机溶剂,只要能使聚合物溶解或分散,则能够使用任意的有机溶剂。具体而言,可举出酯系、醚系、酮系、烃系、酰胺系、醇系、二醇系等有机溶剂。

[0168] 作为可优选使用的有机溶剂,可举出丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、环己酮、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、二丙酮醇、二乙二醇二甲醚、甲基异丁基酮、乙酸3-甲氧基丁酯、2-庚酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啉酮等。

[0169] 此外,二醇类、二醇醚类、二醇醚酯类等也可作为可使用的溶剂而举出。具体而言,可举出:Daicel株式会社制造的CELTOL(注册商标)、东邦化学工业株式会社制造的HYSORB(注册商标)等。更具体而言,可举出环己醇乙酸酯、二丙二醇二甲醚、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇甲基正丙醚、二丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、甘油三乙酸酯、1,3-丁二醇、丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇正丙醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇甲醚、三丙二醇正丁醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚等。

[0170] 在使用有机溶剂的情况下,其使用量并没有特别限定,以树脂组合物中的总固体成分(除有机溶剂以外的成分)通常成为5~60质量%、优选成为10~50质量%的方式使用。通过适当调节总固体成分浓度,趋向于改善薄膜的形成难易度、膜厚的均匀性等。

[0171] 具体而言,本实施方式的树脂组合物能够为如下(i)~(iii)的方式。通过使树脂组合物包含光酸产生剂,树脂组合物成为感光性,能够实现利用光刻工艺的图案化。此外,通过使树脂组合物包含交联剂,能够(通过光、热等外部刺激)使树脂组合物固化。

[0172] (i)树脂组合物包含聚合物及光酸产生剂。

[0173] (ii)树脂组合物包含聚合物及交联剂。

[0174] (iii)树脂组合物包含聚合物、光酸产生剂及交联剂。

[0175] 具体而言,作为光酸产生剂,可举出硫鎓盐、碘鎓盐、磺酰基重氮甲烷、N-磺酰氧基酰亚胺、胍-O-磺酸盐等。在使用光酸产生剂的情况下,可单独使用,也可并用两种以上。

[0176] 作为光酸产生剂的市售品,可举出:产品名为Irgacure PAG121、IrgacurePAG103、Irgacure CGI1380、Irgacure CGI725的产品(以上由美国BASF公司制造);产品名为PAI-101、PAI-106、NAI-105、NAI-106、TAZ-110、TAZ-204的产品(以上由日本绿化学株式会社制造);产品名为CPI-200K、CPI-210S、CPI-101A、CPI-110A、CPI-100P、CPI-110P、CPI-100TF、

CPI-110TF、HS-1、HS-1A、HS-1P、HS-1N、HS-1TF、HS-1NF、HS-1MS、HS-1CS、LW-S1、LW-S1NF的产品(以上由San-Appro株式会社制造);产品名为TFE-三嗪、TME-三嗪或MP-三嗪的产品(以上由三和化学株式会社制造)。当然,可使用的酸产生剂并不仅限于这些。

[0177] 在使用酸产生剂的情况下,当将聚合物作为100质量份时,酸产生剂的量为例如0.01~10质量份,优选为0.05~5质量份。通过使用适量的酸产生剂,能够实现兼顾充分的灵敏度、分辨率和组合物的储存稳定性。

[0178] 作为交联剂,能够使用具有能与聚合物中的-OH部分及/或-OR⁴部分交联的交联性基团的化合物。交联剂通常在一分子中包含两个以上的交联性基团。形成将聚合物彼此连接的交联结构,使得树脂膜固化。交联剂在一分子中所包含的交联性基团的数量通常为2~8,优选为2~6,更优选为2~4。

[0179] 作为交联剂的具体例子,可举出以下(a)~(d)的化合物等。在使用交联剂的情况下,可仅使用一种,也可并用多种。

[0180] (a) 具有烷氧基甲基及/或羟甲基的交联剂可举出例如:苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯基醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯甲酸羟甲基苯酯、双(羟甲基)联苯、二甲基双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)苯、双(甲氧基甲基)甲酚、双(甲氧基甲基)二甲氧基苯、双(甲氧基甲基)二苯基醚、双(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯酯、双(甲氧基甲基)联苯、二甲基双(甲氧基甲基)联苯、六甲氧基甲基三聚氰胺;作为商业产品的Cymel300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300(MitsuiCytec株式会社制造)、NIKALAC MX-270、-280、-290、NIKALAC MS-11、NIKALAC MW-30、-100、-300、-390、-750(三和化学株式会社制造)、1,4-双(甲氧基甲基)苯、4,4'-联苯二甲醇、4,4'-双(甲氧基甲基)联苯;市售的26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A(旭有机材工业株式会社制造)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DM L-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、二羟甲基-Bis-C、二羟甲基-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP、2,6-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基对甲酚、2,6-二乙酰氧基甲基对甲酚、TriML-P、TriML-35XL、TriML-TrisCR-HAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMO M-TPPHBA、HMOM-TPHAP(本州化学工业株式会社制造)等。在本实施方式中,特别优选使用具有烷氧基甲基及/或羟甲基的交联剂。

[0181] (b) 具有环氧基的化合物可举出例如:正丁基缩水甘油醚、2-乙氧基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、双酚A(或F)的缩水甘油醚等缩水甘油醚;己二酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯等缩水甘油酯;(3,4-环氧环己烷)羧酸3,4-环氧环己基甲酯、(3,4-环氧-6-甲基环己烷)羧酸3,4-环氧-6-甲基环己基甲酯、己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、二环戊二烯氧化物、双(2,3-环氧环戊基)醚;Da icel株式会社制造的Celloxide2021、Celloxide2081、Celloxide2083、Celloxide2085、Celloxide8000、Epolead GT401等脂环式环氧、2,2'-((((1-(4-(2-(4-(环氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)丙烷-2-基)苯基)乙烷-1,1-二基)双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(亚甲基))双(环氧乙烷)) (例如Techmore VG3101L(Printec株式会社制造))、

Epilight 100MF (共荣社化学工业株式会社制造)、EPIOL TMP (日油株式会社制造) 等脂肪族聚缩水甘油醚、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-双(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)三-硅氧烷(例如DMS-E09(Gelest公司制造))等。

[0182] (c) 具有异氰酸酯基的化合物可举出例如:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,3-亚苯基双亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等。

[0183] (d) 具有双马来酰亚胺基的化合物可举出例如:4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯等。

[0184] 在树脂组合物包含交联剂的情况下,相对于100质量份的聚合物,交联剂的含量通常为1~100质量份,优选为5~50质量份。通过使交联剂的含量为1质量份以上,能够得到机械强度充分的固化膜,此外,通过使交联剂的含量为100质量份以下,能够提高树脂组合物的储存稳定性。

[0185] 附带而言,在树脂组合物包含交联剂的情况下,从交联剂的反应效率的观点出发,树脂组合物优选包含光酸产生剂及/或热酸产生剂。光酸产生剂的具体例子如上所述。作为热酸产生剂,能够无特别限制地使用公知的热酸产生剂。

[0186] 作为树脂组合物的用途之一,可优选地举出应用于光刻工艺中的感光性树脂膜的保护膜。即,本实施方式的树脂组合物优选用于在光刻工艺中形成感光性树脂膜的保护膜。

[0187] 在光刻工艺、特别是浸泡工艺中,为了防止感光性树脂膜(抗蚀膜)与浸泡液(通常为纯水)直接接触,有时用疏水性的保护膜覆盖感光性树脂膜。附带而言,该疏水性的保护膜常常被称为“顶涂层”。使用本实施方式的树脂组合物形成的树脂膜在碱性水溶液中的溶解性良好,因此能够通过碱性显影液容易地去除。此外,使用本实施方式的树脂组合物形成的树脂膜由于具有适度的疏水性,因此能够抑制浸泡液渗入感光性树脂膜中。

[0188] 此外,作为树脂组合物的另一用途,也可举出用作能够通过光刻工艺而图案化的材料(感光性树脂组合物、抗蚀剂等)、应用于光学构件(抗反射膜、平坦化膜等)。

[0189] <树脂膜、图案及基板>

[0190] 在上述<树脂组合物>这一项中也已叙述,通过使用本实施方式的树脂组合物,能够形成树脂膜。

[0191] 树脂膜的形成能够通过使用旋转涂布机的旋转涂布、使用喷雾涂布机的喷雾涂布、浸渍、印刷、辊涂、喷墨法等进行。优选涂布后,通常在80~140℃、优选在90~120℃进行预烘烤,使有机溶剂充分挥发。

[0192] 形成树脂膜的基材并没有特别限定。可举出例如玻璃、硅晶圆、陶瓷基板、铝基板、SiC晶圆、GaN晶圆等。为了提高黏合性,也可用硅烷偶联剂等黏合助剂对基板表面进行处理。

[0193] 在树脂组合物为感光性的情况下(包含光酸产生剂的情况下等),通过对树脂膜适当照射光(曝光),然后进行显影,能够得到具有图案的基材。以下,对曝光及显影进行说明。

[0194] 作为用于曝光的活性光线,能够使用例如X射线、电子束、紫外线、可见光线等。就

波长而言,优选为200~500nm的活性光线。从图案的分辨率和操作性的方面出发,光源优选汞灯的g射线、h射线或i射线,特别优选i射线。此外,也可将两种以上光线混合使用。作为曝光装置,优选接触式光刻机(contact aligner)、镜面投影仪(mirror projector)或步进机。

[0195] 曝光时,通常使用具有所期望的图案的掩膜。

[0196] 曝光后,也可根据需要对树脂膜再次进行加热(曝光后加热:Post Exposure Bake)。其温度为例如80~150℃,优选为90~120℃。此外,时间例如为30~600秒,优选为30~300秒。

[0197] 能够使曝光后的树脂膜显影,得到经图案化的树脂膜。即,使用适当的显影液,通过例如浸渍法、搅拌法、旋转喷雾法等方法进行显影。通过显影,曝光部(正型的情况下)或未曝光部(负型的情况下)能够从树脂膜溶出而被去除,得到具有图案的基材。

[0198] 可使用的显影液并没有特别限定。可举出例如碱性水溶液,更具体而言,可举出:(i)氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠、氨等无机碱性水溶液;(ii)乙胺、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺等有机胺水溶液;(iii)氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵等季铵盐的水溶液等。此外,也能够使用环戊酮、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等有机溶剂。

[0199] 在显影液中,也可添加例如甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂等。

[0200] 作为显影液,优选氢氧化四甲基铵水溶液。该水溶液中的氢氧化四甲基铵的浓度优选为0.5~10质量%,进一步优选为1~5质量%。

[0201] 显影步骤后,优选利用冲洗液进行清洗,去除显影液。作为冲洗液,可举出例如蒸馏水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙二醇单甲醚等。它们能够单独使用或者组合使用两种以上。

[0202] 在树脂组合物为交联性的情况下(包含交联剂的情况下等),能够通过例如对树脂膜进行加热而得到固化膜。在该情况下,通过加热,聚合物中的相当于R⁴的部分及/或-OH部分与交联剂进行反应而形成键。

[0203] 加热能够使用加热板或烘箱等进行。

[0204] 加热温度为例如50~200℃,优选为80~150℃。

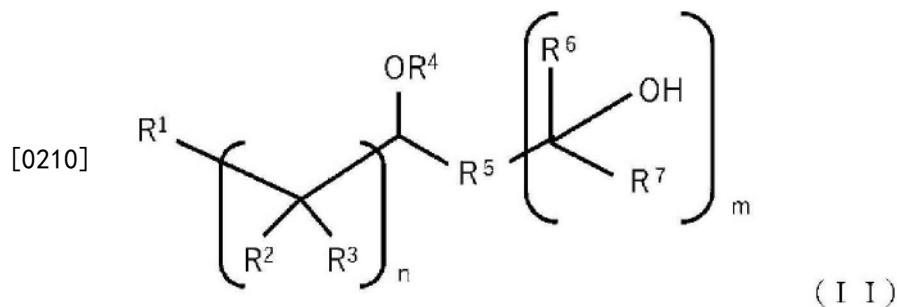
[0205] 加热时间为例如30~600秒,优选为60~300秒。

[0206] <参考方式>

[0207] 本实施方式也可如下表示。

[0208] 一种树脂组合物,包含具有来自以下通式(II)所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物。

[0209] [化学式12]



[0211] 通式(II)中,

[0212] R^1 为包含至少一个聚合性基团的基团，

[0213] R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子、或者直链或支链的脂肪族烷基，

[0214] R^4 为交联性基团，

[0215] R^5 为二价~四价的直链或支链的脂肪族烷基，且上述脂肪族烷基的氢原子的一部分或全部能够被氟原子或羟基取代，

[0216] R^6 及 R^7 分别独立地表示含氟烷基，

[0217] n 表示1~5的整数，当 n 为2以上时，多个 R^2 能够相同也能够不同，并且，多个 R^3 能够相同也能够不同，

[0218] m 表示1~3的整数，当 m 为2或3时，存在多个的 R^6 能够相同也能够不同，并且，存在多个的 R^7 能够相同也能够不同。

[0219] 在通式(II)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 及 R^7 的具体方式与通式(I)相同。

[0220] 在通式(II)中， R^4 只要能与交联剂所具有的交联性基团进行反应而形成键，则其化学结构并没有特别限定。具体而言， R^4 能够为氢原子、被酸基或羟基取代的直链或支链的脂肪族烷基等。被酸基或羟基取代的直链或支链的脂肪族烷基的具体方式请参照通式(I)中的说明。

[0221] 以上，已对本发明的实施方式进行了叙述，但它们是本发明的示例，可使用除上述以外的构成。此外，本发明并不限于上述实施方式，在能够实现本发明的目的范围内的变化、改良等包含于本发明中。

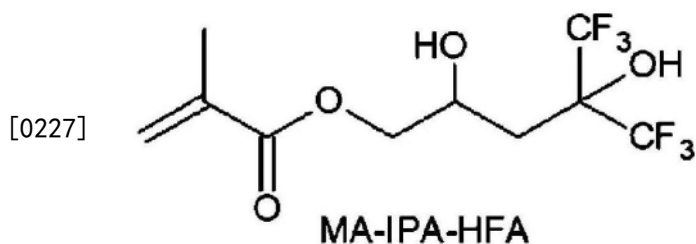
[0222] 实施例

[0223] 基于实施例及比较例对本发明的实施方式进行详细说明。需要提醒的是，本发明不仅限于实施例。

[0224] 1. 聚合性单体的合成

[0225] [MA-IPA-HFA的合成]

[0226] [化学式13]



[0228] 在300mL三口茄形烧瓶中将甲基丙烯酸(17.22g、200mmol)、乙腈(35ml)混合后，进行冰浴冷却，缓慢滴加三乙胺(10.1g、100mmol)。然后，升温至60℃，花费1小时添加BTHB-epo(22.41g、100mmol)(中央硝子株式会社制造)。此后，在80℃搅拌2小时。

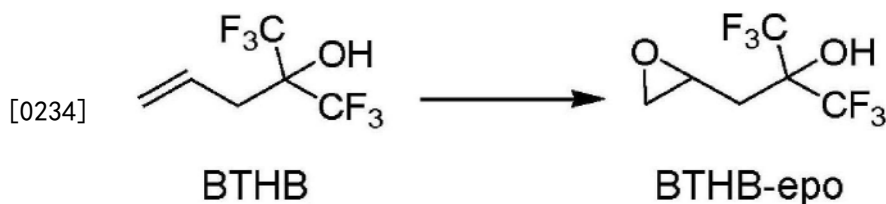
[0229] 将反应液冷却至室温后，进行5质量%碳酸氢钠水洗、0.1%盐酸水洗、蒸馏水洗各1次，用蒸发器进行浓缩而得到浓缩液。向浓缩液中加入120g的庚烷使晶体析出，之后进行过滤、干燥。以此方式进行而得到MA-IPA-HFA(21.7g、产率70%)。

[0230] $^1\text{H-NMR}$ (丙酮- d_6): 7.02ppm(br, 1H), 6.12ppm(m, 1H), 5.90ppm(br, 1H), 5.67ppm(quin, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 4.56ppm(br, 1H), 4.25ppm(dd, $J=11.6\text{Hz}$, 4.4Hz, 1H), 4.17ppm(dd, $J=11.6\text{Hz}$, 6.4Hz, 1H), 2.31ppm(dd, $J=15.2\text{Hz}$, 3.2Hz, 1H), 2.24ppm(qdd, 1H), 1.93ppm(dd, $J=1.6\text{Hz}$, 0.8Hz, 3H)

[0231] ^{19}F -NMR (丙酮- d_6): -76.3ppm (q, 9.2Hz, 3F), -79.6ppm (q, 9.6Hz, 3F)

[0232] 另外,上述“BTHB-epo”以如下方式合成。

[0233] [化学式14]



[0235] 在3L三口茄形烧瓶中将BTHB (166.46g, 800mmol) (中央硝子株式会社制造) 与二氯甲烷 (800mL) 混合后,进行冰浴冷却,分次加入mCPBA (195.26g, 792mmol)。然后,在35℃整夜搅拌后,进行1次10质量% 硫代硫酸钠水洗、1次5质量% 碳酸氢钠水洗,用蒸发器进行浓缩而得到浓缩液。对浓缩液进行减压蒸馏 (回收2kPa, 67~70℃馏分), 得到BTHB-epo (146.9g、产率82%)。

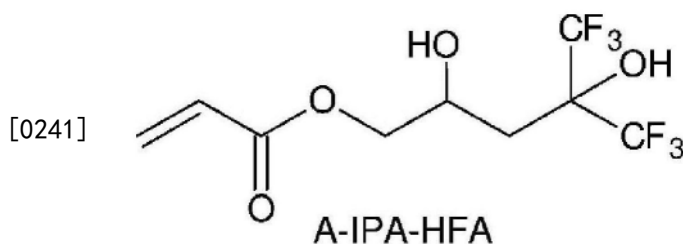
[0236] (“mCPBA”为间氯过氧苯甲酸的缩写。)

[0237] ^1H -NMR (CDCl_3): 4.30ppm (s, 1H, OH基), 3.32ppm (br, 1H), 2.93ppm (t, 4.4Hz, 1H), 2.60ppm (dd, 4.4Hz, 2.4Hz, 1H), 2.47ppm (dd, 15.2Hz, 3.6Hz, 1H), 1.86ppm (ddd, 15.2Hz, 8.8Hz, 1.6Hz, 1H)

[0238] ^{19}F -NMR: -78.5ppm (q, 12.4Hz, 6F)

[0239] [A-IPA-HFA的合成]

[0240] [化学式15]



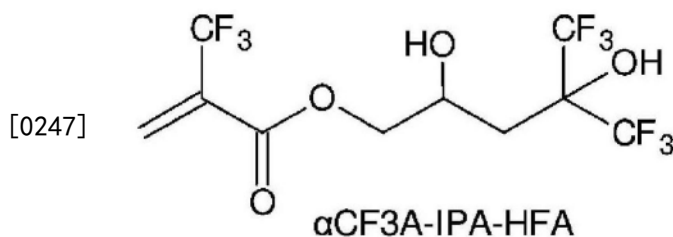
[0242] 使用丙烯酸代替甲基丙烯酸,除此以外,按照与MA-IPA-HFA的合成相同的顺序得到A-IPA-HFA (19.2g、产率65%)。

[0243] ^1H -NMR (丙酮- d_6): 6.40ppm (ddd, $J=17.6\text{Hz}, 1.6\text{Hz}, 0.4\text{Hz}$, 1H), 6.18ppm (ddd, $J=17.6\text{Hz}, 10.4\text{Hz}, 0.4\text{Hz}$, 1H), 5.93ppm (dd, 1H), 4.55ppm (m, 1H), 4.27ppm (dd, $J=11.6\text{Hz}, 4.0\text{Hz}$, 1H), 4.18ppm (dd, $J=11.6\text{Hz}, 6.0\text{Hz}$, 1H), 2.30ppm (dd, $J=15.2\text{Hz}, 3.2\text{Hz}$, 1H), 2.19ppm (qdd, 1H)

[0244] ^{19}F -NMR (丙酮- d_6): -76.3ppm (q, 9.2Hz, 3F), -79.6ppm (q, 10.8Hz, 3F)

[0245] [αCF_3 -IPA-HFA的合成]

[0246] [化学式16]



[0248] 使用 α -三氟甲基丙烯酸代替甲基丙烯酸,除此以外,按照与MA-IPA-HF A的合成相同的顺序得到 α CF₃A-IPA-HFA(14.5g、产率40%)。

[0249] ¹H-NMR(丙酮-d₆):6.99ppm(br,1H),6.08ppm(m,1H),5.85ppm(br,1H),5.55ppm(quin,J=1.6Hz,1H),4.49ppm(br,1H),4.23ppm(dd,J=11.6Hz,4.4Hz,1H),4.13ppm(dd,J=11.6Hz,6.4Hz,1H),2.28ppm(dd,J=15.2Hz,3.2Hz,1H),2.19ppm(qdd,1H)

[0250] ¹⁹F-NMR:-63.5ppm(s,3F(α -CF₃))-76.1ppm(q,9.2Hz,3F(HFIP)), -79.4ppm(q,9.6Hz,3F(HFIP))

[0251] 2.使用上述聚合性单体的聚合物的制造

[0252] 对聚合物的制造顺序进行说明之前,对聚合物的各种物性的测定方法进行说明。

[0253] [各结构单元的摩尔比的测定]

[0254] 聚合物中的各结构单元的摩尔比是根据¹H-NMR、¹⁹F-NMR或¹³C-NMR的测定数据确定。

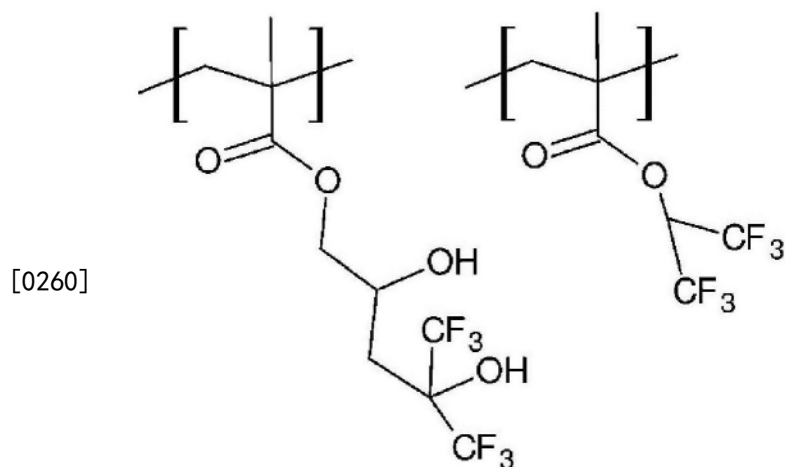
[0255] [聚合物的分子量分布的测定]

[0256] 关于聚合物的重均分子量M_w和分子量分散度(数均分子量M_n与重均分子量M_w的比;M_w/M_n),使用高效凝胶渗透色谱法(以下,有时称为GPC;Tosoh株式会社制造、型号HLC-8320GPC)。具体而言,将ALPHA-M柱与ALPHA-2500柱(均由Tosoh株式会社制造)各1根串联连接,使用四氢呋喃(THF)作为洗脱溶剂进行测定。检测器使用折射率差测定检测器。

[0257] M_w及M_n是将聚苯乙烯作为标准物质而得到的值。

[0258] [含氟树脂1的合成]

[0259] [化学式17]



含氟树脂1

[0261] 在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入31.0g(0.1mol)的MA-IPA-HFA、23.6g(0.1mol)的甲基丙烯酸六氟异丙酯(中央硝子株式会社制造、以下记为HFIP-M)、110g的甲基乙基酮(以下记为MEK),进而加入1.6g(0.01mol)的2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(东京化成工业株式会社的产品。以下记为AIBN)。然后,一边进行搅拌一边对烧瓶内进行除气。然后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。向反应体系中滴加500g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以85%的产率得到46.4g

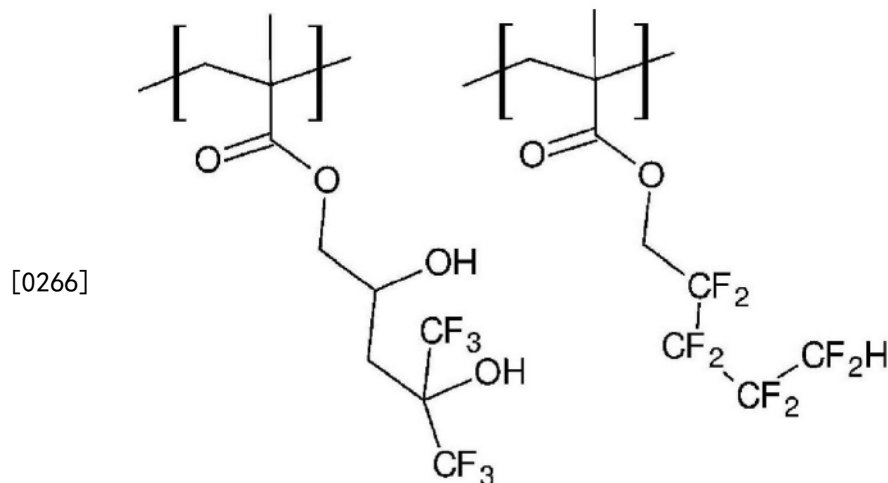
的含氟树脂1。

[0262] NMR测定的结果为,含氟树脂1的各结构单元的组成比以mol%表示,来自MA-IPA-HFA的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=51:49。

[0263] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=16000$ 、 $M_w/M_n=1.8$ 。

[0264] [含氟树脂2的合成]

[0265] [化学式18]



含氟树脂2

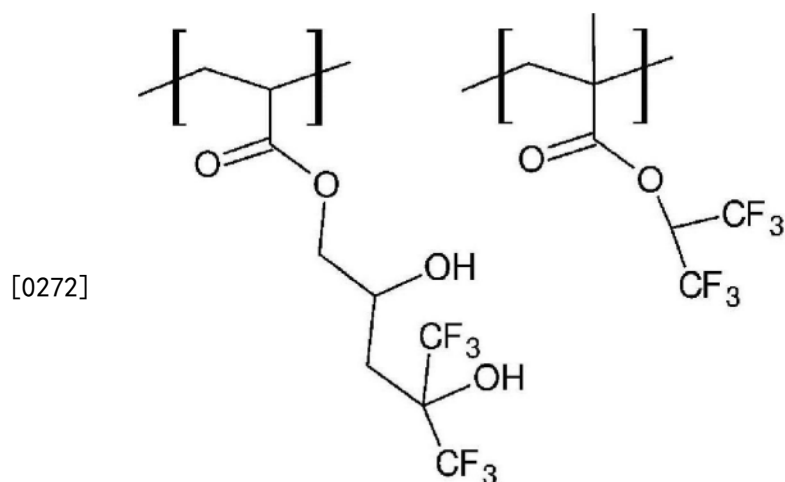
[0267] 使用甲基丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯(东京化成工业株式会社的产品。以下记为OFP-M)代替HFIP-M,除此以外,按照与含氟树脂1的合成相同的顺序,以83%的产率得到包含上述结构单元的含氟树脂2。

[0268] NMR测定的结果为,含氟树脂2的各结构单元的组成比以mol%表示,来自MA-IPA-HFA的结构单元:来自OFP-M的结构单元=50:50。

[0269] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=15300$ 、 $M_w/M_n=1.7$ 。

[0270] [含氟树脂3的合成]

[0271] [化学式19]



含氟树脂3

[0273] 在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入29.6g(0.1mol)的A-

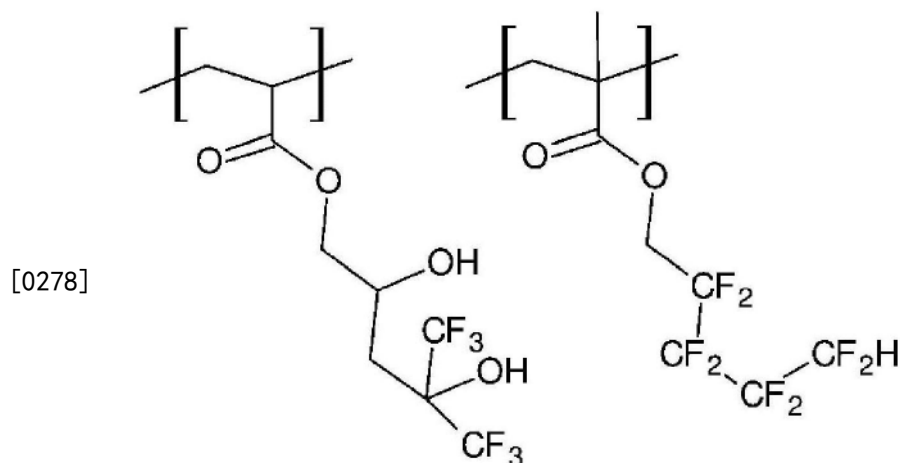
IPA-HFA、23.6g (0.1mol) 的HFIP-M、105g的MEK,进而加入1.6g (0.01mol) 的AIBN,一边进行搅拌一边进行除气。然后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。然后,向反应体系中滴加400g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以87%的产率得到46.2g的含氟树脂3。

[0274] NMR测定的结果为,含氟树脂3的各结构单元的组成比以mol%表示,来自A-IPA-HFA的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=52:48。

[0275] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=18000$ 、 $M_w/M_n=1.8$ 。

[0276] [含氟树脂4的合成]

[0277] [化学式20]



含氟树脂4

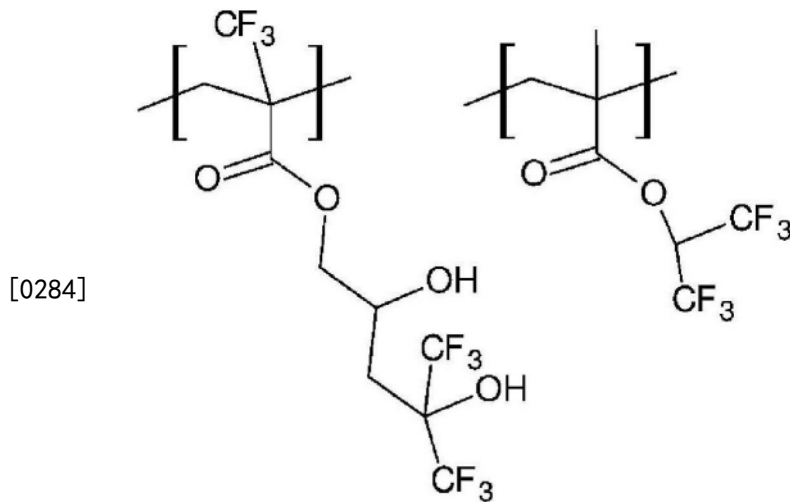
[0279] 使用OFP-M代替HFIP-M,除此以外,按照与含氟树脂3的合成相同的顺序,以84%的产率得到包含上述结构单元的含氟树脂4。

[0280] NMR测定的结果为,含氟树脂4的各结构单元的组成比以mol%表示,来自A-IPA-HFA的结构单元:来自OFP-M的结构单元=51:49。

[0281] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=16300$ 、 $M_w/M_n=1.7$ 。

[0282] [含氟树脂5的合成]

[0283] [化学式21]



含氟树脂5

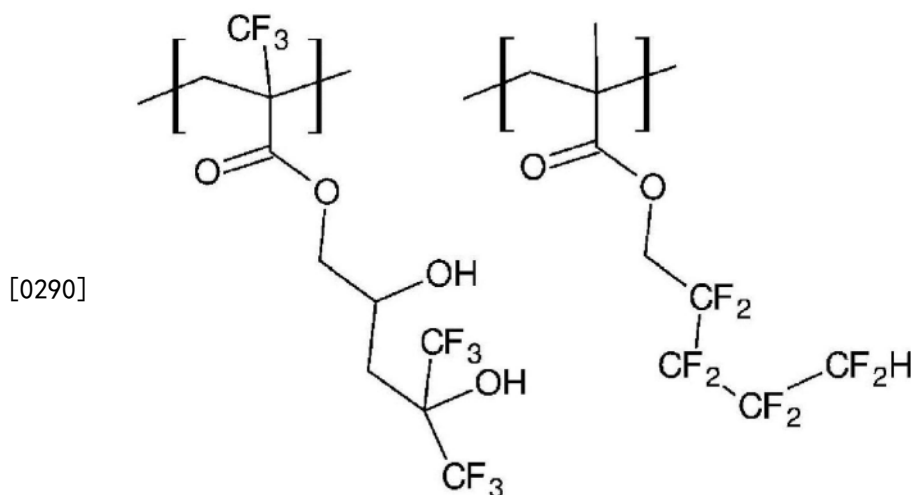
[0285] 在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入36.4g(0.1mol)的 α CF3A-IPA-HFA、23.6g(0.1mol)的HFIP-M、120g的MEK,进而加入1.6g(0.01mol)的AIBN,一边进行搅拌一边进行除气。然后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。向反应体系中滴加550g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以82%的产率得到49.2g的含氟树脂5。

[0286] NMR测定的结果为,含氟树脂5的各结构单元的组成比以mol%表示,来自 α CF3A-IPA-HFA的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=50:50。

[0287] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=15000$ 、 $M_w/M_n=1.6$ 。

[0288] [含氟树脂6的合成]

[0289] [化学式22]



含氟树脂6

[0291] 使用OFP-M代替HFIP-M,除此以外,按照与含氟树脂5的合成相同的顺序,以81%的产率得到包含上述结构单元的含氟树脂6。

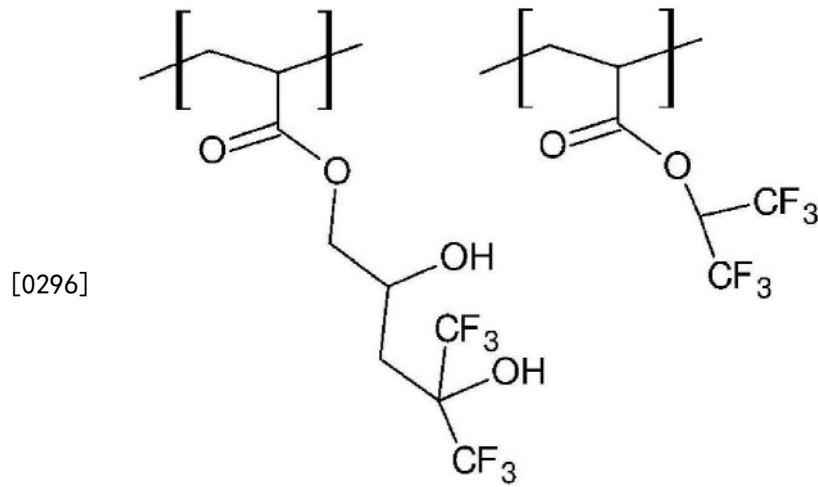
[0292] NMR测定的结果为,含氟树脂6的各结构单元的组成比以mol%表示,来自 α CF3A-

IPA-HFA的结构单元：来自OFP-M的结构单元=49:51。

[0293] 此外, GPC测定的结果为 $M_w=14300$ 、 $M_w/M_n=1.5$ 。

[0294] [含氟树脂7的合成]

[0295] [化学式23]



含氟树脂7

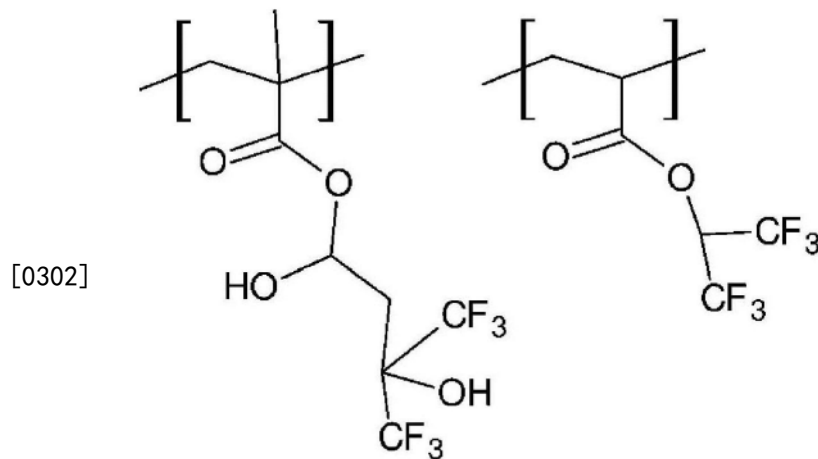
[0297] 使用丙烯酸六氟异丙酯(中央硝子株式会社制造、以下记为HFIP-A)代替HFIP-M, 除此以外, 按照与含氟树脂3的合成相同的顺序, 以83%的产率得到包含以下重复单元的含氟树脂7。

[0298] NMR测定的结果为, 含氟树脂7的各结构单元的组成比以mol%表示, 来自A-IPA-HFA的结构单元: 来自HFIP-A的结构单元=50:50。

[0299] 此外, GPC测定的结果为 $M_w=15800$ 、 $M_w/M_n=1.6$ 。

[0300] [含氟树脂8的合成]

[0301] [化学式24]



含氟树脂8

[0303] 使用HFIP-A代替HFIP-M, 除此以外, 按照与含氟树脂1的合成相同的顺序, 以82%的产率得到包含上述结构单元的含氟树脂8。

[0304] NMR测定的结果为, 含氟树脂8的各结构单元的组成比以mol%表示, 来自MA-IPA-

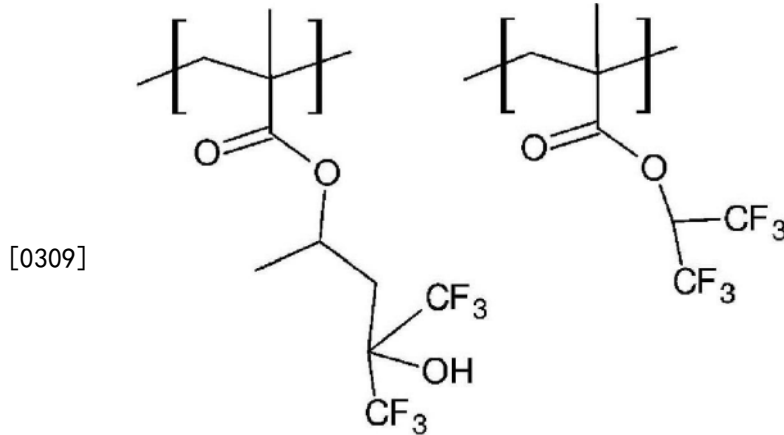
HFA的结构单元：来自HFIP-A的结构单元=51:49。

[0305] 此外, GPC测定的结果为 $M_w=14300$ 、 $M_w/M_n=1.5$ 。

[0306] 3. 比较用氟树脂的制造

[0307] [比较含氟树脂1的合成]

[0308] [化学式25]



比较含氟树脂1

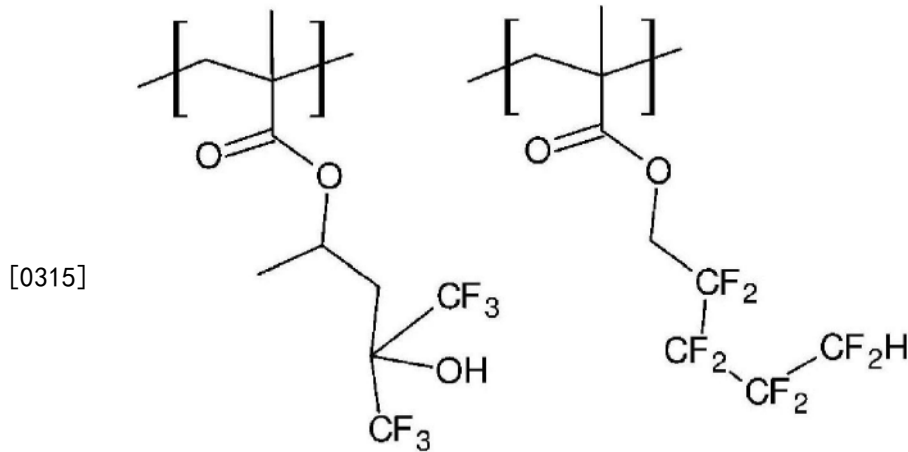
[0310] 在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入29.4g(0.1mol)的甲基丙烯酸-5,5,5-三氟-4-羟基-4-(三氟甲基)戊烷-2-基酯(中央硝子株式会社制造;以下记为MA-BTHB-OH)、23.6g(0.1mol)的HFIP-M、110g的MEK,进而加入1.6g(0.01mol)的AIBN,一边进行搅拌一边进行除气。然后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。向反应体系中滴加500g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以80%的产率得到42.4g的比较含氟树脂1。

[0311] NMR测定的结果为,比较含氟树脂1的各结构单元的组成比以mol%表示,来自MA-BTHB-OH的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=50:50。

[0312] 此外, GPC测定的结果为 $M_w=13000$ 、 $M_w/M_n=1.4$ 。

[0313] [比较含氟树脂2的合成]

[0314] [化学式26]



比较含氟树脂2

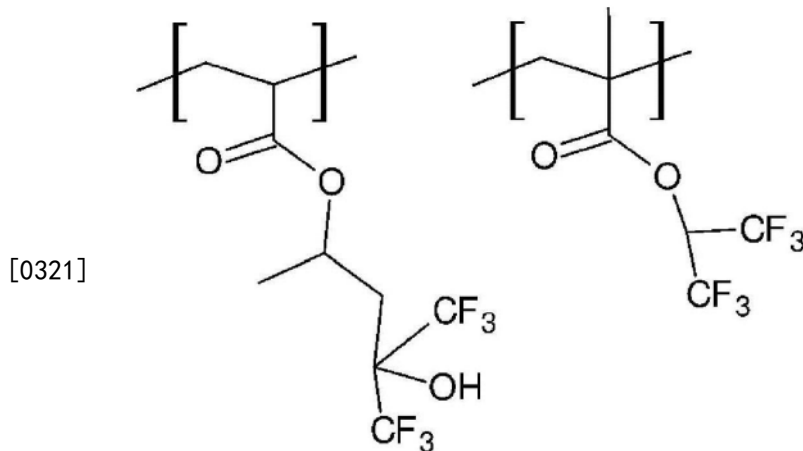
[0316] 使用OFP-M代替HFIP-M,除此以外,按照与比较含氟树脂1的合成相同的顺序,以80%的产率得到包含以下结构单位的比较含氟树脂2。

[0317] NMR测定的结果为,比较含氟树脂2的各结构单元的组成比以mol%表示,来自MA-BTHB-OH的结构单元:来自OFP-M的结构单元=50:50。

[0318] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=12300$ 、 $M_w/M_n=1.4$ 。

[0319] [比较含氟树脂3的合成]

[0320] [化学式27]



比较含氟树脂3

[0322] 首先,在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入27.9g(0.1mol)的丙烯酸-5,5,5-三氟-4-羟基-4-(三氟甲基)戊烷-2-基酯(中央硝子株式会社制造、以下记为A-BTHB-OH)、23.6g(0.1mol)的HFIP-M、103g的MEK。然后,进而向烧瓶内加入1.6g(0.01mol)的AIBN,一边进行搅拌一边进行除气。

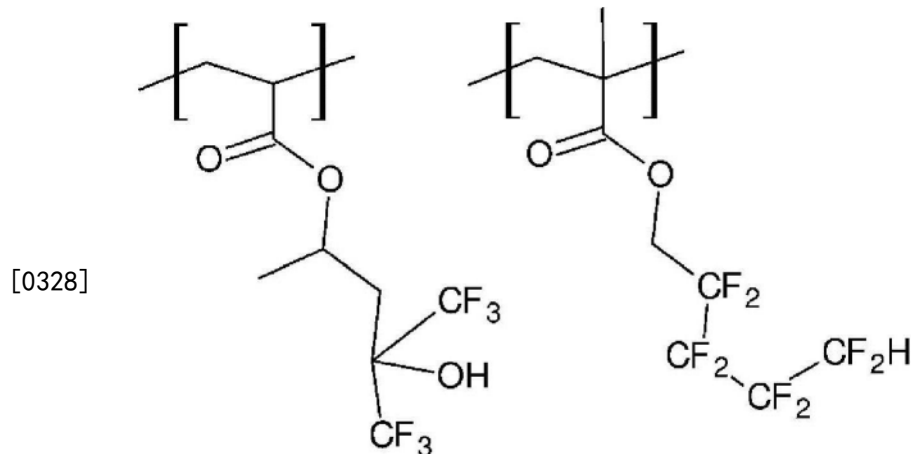
[0323] 此后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。向反应体系中滴加500g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以80%的产率得到41.7g的比较含氟树脂3。

[0324] NMR测定的结果为,比较含氟树脂3的各结构单元的组成比以mol%表示,来自A-BTHB-OH的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=49:51。

[0325] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=12900$ 、 $M_w/M_n=1.4$ 。

[0326] [比较含氟树脂4的合成]

[0327] [化学式28]



比较含氟树脂4

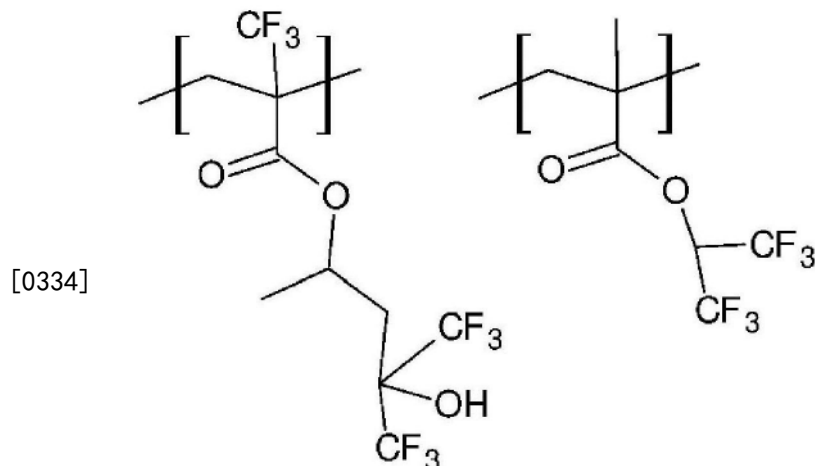
[0329] 使用OFP-M代替HFIP-M,除此以外,按照与比较含氟树脂3的合成相同的顺序,以78%的产率得到包含上述结构单元的比较含氟树脂4。

[0330] NMR测定的结果为,比较含氟树脂4的各结构单元的组成比以mol%表示,来自A-BTHB-OH的结构单元:来自OFP-M的结构单元=49:51。

[0331] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=12100$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 。

[0332] [比较含氟树脂5的合成]

[0333] [化学式29]



比较含氟树脂5

[0335] 在室温(约20℃),向带有搅拌机的1000mL玻璃制烧瓶内加入34.8g(0.1mol)的2-三氟甲基丙烯酸-5,5,5-三氟-4-羟基-4-(三氟甲基)戊烷-2-基酯(中央硝子株式会社制造;以下记为 α CF₃A-BTHB-OH)、23.6g(0.1mol)的HFIP-M、110g的MEK。然后,进而向烧瓶内加

入1.6g(0.01mol)的AIBN,一边进行搅拌一边进行除气。

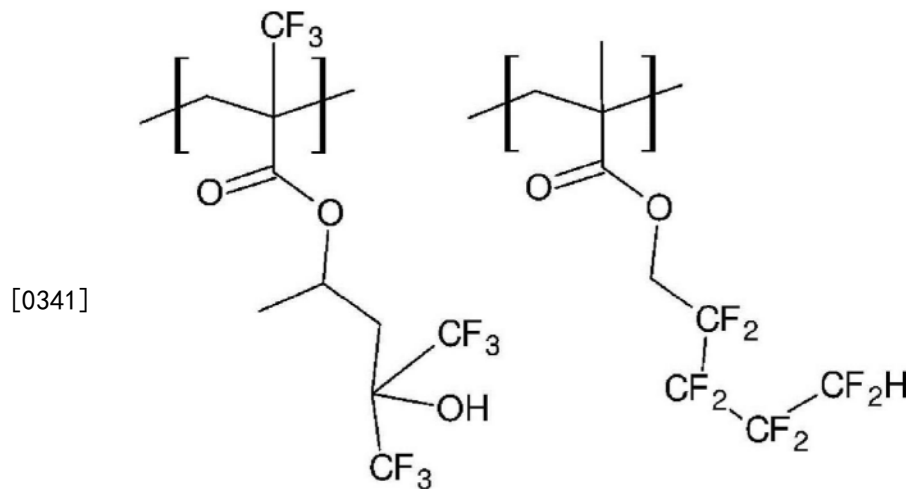
[0336] 此后,用氮气置换烧瓶内部,升温至内部温度为75℃,进行反应6小时。向反应体系中滴加500g的正庚烷,结果析出透明的黏性物质。通过倾析法将该黏性物质分离。在60℃对分离出的黏性物质进行减压干燥,以透明黏性物质的形式且以80%的产率得到41.7g的比较含氟树脂5。

[0337] NMR测定的结果为,比较含氟树脂5的各结构单元的组成比以mol%表示,来自 α -CF₃A-BTHB-OH的结构单元:来自HFIP-M的结构单元=49:51。

[0338] 此外,GPC测定的结果为M_w=13900、M_w/M_n=1.5。

[0339] [比较含氟树脂6的合成]

[0340] [化学式30]



比较含氟树脂6

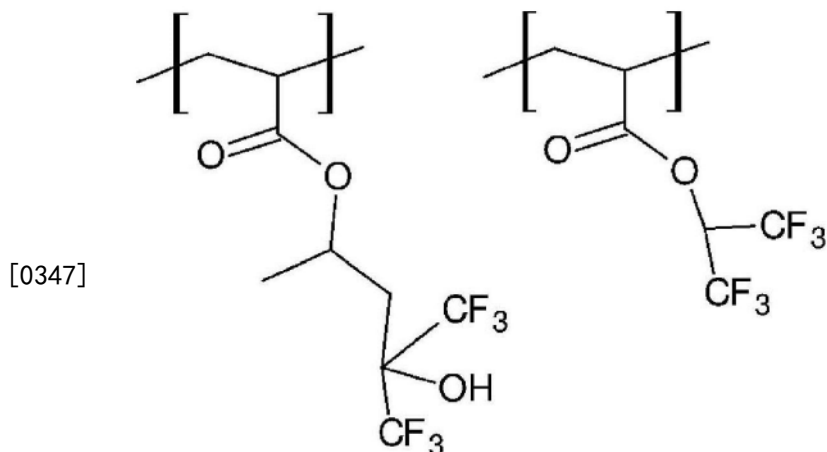
[0342] 使用OFP-M代替HFIP-M,除此以外,按照与比较含氟树脂5的合成相同的顺序,以75%的产率得到包含以下结构单元的比较含氟树脂6。

[0343] NMR测定的结果为,比较含氟树脂6的各结构单元的组成比以mol%表示,来自 α -CF₃A-BTHB-OH的结构单元:来自OFP-M的结构单元=49:51。

[0344] 此外,GPC测定的结果为M_w=14100、M_w/M_n=1.5。

[0345] [比较含氟树脂7的合成]

[0346] [化学式31]



比较含氟树脂7

[0348] 使用HFIP-A代替HFIP-M,除此以外,按照与比较含氟树脂3的合成相同的顺序,以82%的产率得到包含以下结构单元的比较含氟树脂7。

[0349] NMR测定的结果为,比较含氟树脂7的各结构单元的组成比以mol%表示,来自A-BTHB-OH的结构单元:来自HFIP-A的结构单元=50:50。

[0350] 此外,GPC测定的结果为 $M_w=13100$ 、 $M_w/M_n=1.5$ 。

[0351] 4.感光性树脂组合物的制备

[0352] [感光性树脂组合物1的制备]

[0353] 配合20质量份的制造的含氟树脂1、2质量份的作为酸交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺(东京化成工业株式会社的产品。以下记为HMMM)、1质量份的作为光酸产生剂的Irgacure PAG121(BASF株式会社的产品)、77质量份的作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA),得到溶液。利用0.2 μ m的膜过滤器将所得到的溶液过滤。以此方式制备感光性树脂组合物1。

[0354] [感光性树脂组合物2的制备]

[0355] 使用含氟树脂2代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物2。

[0356] [感光性树脂组合物3的制备]

[0357] 使用含氟树脂3代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物3。

[0358] [感光性树脂组合物4的制备]

[0359] 使用含氟树脂4代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物4。

[0360] [感光性树脂组合物5的制备]

[0361] 使用含氟树脂5代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物5。

[0362] [感光性树脂组合物6的制备]

[0363] 使用含氟树脂6代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物6。

[0364] [感光性树脂组合物7的制备]

[0365] 使用含氟树脂7代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物7。

[0366] [感光性树脂组合物8的制备]

[0367] 使用含氟树脂8代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备感光性树脂组合物8。

[0368] [比较感光性树脂组合物1(比较1)的制备]

[0369] 使用比较含氟树脂1代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物1。

[0370] [比较感光性树脂组合物2(比较2)的制备]

[0371] 使用比较含氟树脂2代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物2。

[0372] [比较感光性树脂组合物3(比较3)的制备]

[0373] 使用比较含氟树脂3代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物3。

[0374] [比较感光性树脂组合物4(比较4)的制备]

[0375] 使用比较含氟树脂4代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物4。

[0376] [比较感光性树脂组合物5(比较5)的制备]

[0377] 使用比较含氟树脂5代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物5。

[0378] [比较感光性树脂组合物6(比较6)的制备]

[0379] 使用比较含氟树脂6代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物6。

[0380] [比较感光性树脂组合物7(比较7)的制备]

[0381] 使用比较含氟树脂7代替含氟树脂1,除此以外,按照与感光性树脂组合物1的制备相同的顺序制备比较感光性树脂组合物7。

[0382] 5. 图案的评价

[0383] 使用“4. 感光性树脂组合物的制备”中所得到的感光性树脂组合物1~8及比较感光性树脂组合物1~7,以如下方式对图案化性能进行评价及比较。将结果示于表1。

[0384] [图案的形成]

[0385] 首先,针对10cm圆形的无碱基板,利用超纯水进行清洗,然后利用丙酮进行清洗。然后,使用UV臭氧处理装置,对该基板进行UV臭氧处理5分钟。以此方式准备用于评价的基板。

[0386] 然后,使用“4. 感光性树脂组合物的制备”中所得到的感光性树脂组合物1~8及比较感光性树脂组合物1~7,利用旋转涂布机以1000rpm的转速将其涂布在上述的UV臭氧处理后的基板上,在加热板上以100℃加热120秒,形成膜厚5 μ m的涂布膜。

[0387] 使用掩膜对准器(SussMicrotec株式会社的产品),经由线与间隙为10 μ m的掩膜(线/间隙=10 μ m/10 μ m)对所形成的树脂膜照射i射线(波长365nm),进行曝光。然后,在加热

板上进行100℃、150秒的加热处理。以此方式得到曝光后树脂膜。

[0388] 以如下方式对所得到的曝光后树脂膜进行显影液溶解性、图案化的评价(灵敏度、分辨率)。

[0389] [显影液溶解性]

[0390] 在室温将玻璃基板上的曝光后树脂膜连同玻璃基板一起浸渍于碱性显影液中60秒,评价在碱性显影液中的溶解性。作为碱性显影液,使用2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液(以下,有时称为TMAH)。溶解性是通过用接触式膜厚仪测定浸渍后的树脂膜的膜厚(曝光部及未曝光部)来进行评价。将树脂膜完全溶解的情况作为“可溶”,将树脂膜未溶解而残留的情况作为“不溶”。

[0391] [图案化性能(灵敏度、分辨率)]

[0392] 首先,求出在上述[图案的形成]中形成线与间隙的图案时的最佳曝光量 E_{op} (mJ/cm^2),作为灵敏度的指标。“最佳曝光量 E_{op} ”是在使用线/间隙=10 μm /10 μm 的掩膜时,能够直接形成线/间隙=10 μm /10 μm 的图案的曝光量。

[0393] 此外,用显微镜观察所得到的图案,对分辨率进行评价。将无法确认到线边缘粗糙度的情况作为“优”,将确认到轻微的线边缘粗糙度的情况作为“良”,将线边缘粗糙度明显的情况作为“不佳”。附带而言,未得到图案的情况由-表示。

[0394] [固化膜的折射率评价]

[0395] 首先,除了不经由掩膜而进行整个面曝光以外,以上述[图案的形成]中所记载的方式,制作折射率评价用的固化膜。使用棱镜耦合器(Metricon株式会社制造、2010/M、波长632nm)测定该固化膜的折射率。

[0396] [固化膜的密合性评价]

[0397] 以上述[图案的形成]中所记载的方式,准备带有图案的玻璃基板。此外,在上述[图案的形成]中,使用硅晶圆而不使用玻璃基板作为基板,除此以外,进行相同的操作,制作带有图案的硅晶圆。

[0398] 使用这些带有图案的玻璃基板及带有图案的硅晶圆,进行交叉切割试验(JIS K 5600 5-6)。关于判定,将交叉切割试验的结果分类为0的情况作为合格(O),将除此以外的情况作为不合格(X)。

[0399] 将上述各评价的结果汇总示于表1。

[0400] [表1]

[0401]

表1

感光性树脂组合物		1	2	3	4	5	6	7	8
显影液溶解性	含氟树脂	含氟树脂1	含氟树脂2	含氟树脂3	含氟树脂4	含氟树脂5	含氟树脂6	含氟树脂7	含氟树脂8
	未曝光部	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶
图案性能	曝光部	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
	灵敏度(mJ/cm ²)	100	100	100	105	105	100	100	100
折射率	分辨率	优	优	优	优	优	优	优	优
	波长632nm	1.41	1.41	1.39	1.40	1.37	1.38	1.37	1.37
密合性	对玻璃	○	○	○	○	○	○	○	○
	对Si晶圆	○	○	○	○	○	○	○	○

感光性树脂组合物		比较1	比较2	比较3	比较4	比较5	比较6	比较7
显影液溶解性	含氟树脂	比较含氟树脂1	比较含氟树脂2	比较含氟树脂3	比较含氟树脂4	比较含氟树脂5	比较含氟树脂6	比较含氟树脂7
	未曝光部	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
图案性能	曝光部	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
	灵敏度(mJ/cm ²)	-	-	-	-	-	-	-
折射率	分辨率	-	-	-	-	-	-	-
	波长632nm	1.40	1.41	1.39	1.40	1.37	1.38	1.38
密合性	对玻璃	×	×	×	×	×	×	×
	对Si晶圆	×	×	×	×	×	×	×

[0402] 如表1所示,使用感光性树脂组合物1~8形成的树脂膜(经图案曝光的膜)的未曝光部良好地溶于碱性显影液中。

[0403] 此外,通过使用感光性树脂组合物1~8,能够得到具有良好的图案的基材。

[0404] 进而,使用感光性树脂组合物1~8形成的树脂膜的折射率与使用比较感光性树脂组合物1~7形成的树脂膜的折射率为同等程度,表示适用于光学构件。

[0405] 除此以外,使用感光性树脂组合物1~8形成的树脂膜对基板的密合性良好。

[0406] 6. 聚合物的疏水性、在显影液中的溶解性、及在水中的溶胀、溶解性(疏水性)评价

[0407] 使含氟树脂1~8及比较含氟树脂1~7分别溶解于95质量%的正庚烷、5质量%的正己醇的混合溶剂中,得到固体成分浓度为2.5质量%的成膜用溶液。

[0408] 然后,将各个成膜用溶液旋转涂布于硅晶圆上,以110℃进行烘烤,得到形成有均匀的树脂膜的评价用基板。

[0409] 测定所得到的树脂膜对纯水的静止接触角。关于接触角,使用协和界面科学株式会社制造的DMs-601。测定方法使用液滴法进行,在无尘室内 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度条件下,向水平设置的树脂膜上滴加0.5 μL 的纯水的液滴,测定液滴滴加1秒后的值。接触角通过 $\theta/2$ 法算出。

[0410] 将结果示于表2。

[0411] [表2]

[0412] 表2

[0413]

树脂膜	树脂	接触角 (水)(°)
1	含氟树脂1	93
2	含氟树脂2	88
3	含氟树脂3	94
4	含氟树脂4	89
5	含氟树脂5	95
6	含氟树脂6	90
7	含氟树脂7	96
8	含氟树脂8	95
比较1	比较含氟树脂1	94
比较2	比较含氟树脂2	89
比较3	比较含氟树脂3	93
比较4	比较含氟树脂4	88
比较5	比较含氟树脂5	95
比较6	比较含氟树脂6	92
比较7	比较含氟树脂7	94

[0414] 此外,使用上述的成膜用溶液在玻璃基板上形成膜厚10 μm 的树脂膜,制作显影液溶解速度测定用基板,使用该基板测定树脂膜的显影液溶解速度。

[0415] 具体而言,将显影液溶解速度测定用基板浸渍于作为显影液的浓度为2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液中。将浸渍时间变为10s、20s、30s……,求出浸渍时间-残余膜厚的关系。然后,根据该关系求出树脂膜的溶解速度(DR:Dissolution Rate)。

[0416] 附带而言,残余膜厚使用激光显微镜(株式会社基恩士的VX-1100)来测定。

[0417] 进而,将以上述方式得到的评价用基板(与用于接触角评价及显影液溶解性评价的基板不同的基板)切割成两半,将其中的一半在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下浸渍在纯水中30分钟,然后取出。浸渍时,在基板上存在1cm左右的水。

[0418] 比较浸渍后的基板与未浸渍的基板,评价膜的溶胀及溶解。具体的评价方法如下。

[0419] 利用激光显微镜观察上述浸渍后的基板和未浸渍的基板上的情况并进行评价。作为激光显微镜,使用株式会社基恩士的VX-1100。评价基准如下。

[0420] ○(良好):未发生膜的溶胀及溶解。即,膜具有优异的疏水性。

[0421] ×(差):发生膜的溶胀及溶解。即,膜的疏水性差。

[0422] 将上述评价结果汇总示于表3。

[0423] [表3]

[0424] 表3

[0425]

树脂膜	树脂	在显影液中的溶解性 DR(nm/s)	在水中的溶胀、 溶解性评估
1	含氟树脂1	400	○
2	含氟树脂2	470	○
3	含氟树脂3	600	○
4	含氟树脂4	570	○
5	含氟树脂5	150	○
6	含氟树脂6	130	○
7	含氟树脂7	620	○
8	含氟树脂8	450	○
比较1	比较含氟树脂1	0	○
比较2	比较含氟树脂2	0	○
比较3	比较含氟树脂3	0	○
比较4	比较含氟树脂4	0	○
比较5	比较含氟树脂5	0	○
比较6	比较含氟树脂6	0	○
比较7	比较含氟树脂7	0	○

[0426] 如表2及3所示,通过使用包含具有来自通式(I)所表示的聚合性单体的结构单元的聚合物的树脂组合物,能够形成不溶于水(疏水性)、且良好地溶解于碱性显影液的树脂膜。该结果表示,例如本实施方式的树脂组合物可优选地应用于在浸泡液光刻工艺中形成感光性树脂膜的保护膜。

[0427] 本申请主张以2021年2月10日提出申请的日本申请特愿2021-019618号为基础的优先权,将其公开的全部内容引入本说明书中。