



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117222944 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 12

(21) 申请号 202280026236.5

(22) 申请日 2022.03.15

(30) 优先权数据

2021-064980 2021.04.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/011547 2022.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/215456 JA 2022.10.13

(71) 申请人 日油株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山田彩花 河野瑞贵 长泽敦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 鲁炜 梅黎

(51) Int.Cl.

G03F 7/033 (2006.01)

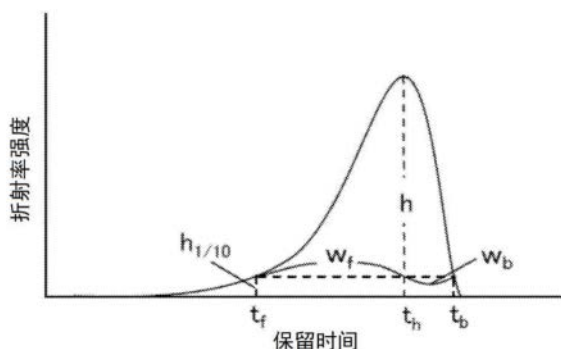
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

光致抗蚀剂用树脂、光致抗蚀剂和固化物

(57) 摘要

本发明提供光致抗蚀剂用树脂,其为单体(A)、具有羧基的单体(B)和其它可共聚单体(C)的共聚物,其中,所述单体(A)为特定的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,相对于前述单体(A)的结构单元、前述单体(B)的结构单元和前述单体(C)的结构单元的合计100摩尔,前述单体(A)的结构单元的量0.5~15摩尔,前述单体(B)的结构单元的量5~35摩尔,且前述单体(C)的结构单元的量50~94.5摩尔。



1. 光致抗蚀剂用树脂, 其为单体 (A)、具有羧基的单体 (B) 和其它可共聚单体 (C) 的共聚物, 其中,

所述单体 (A) 为聚亚烷基二醇单 (甲基) 丙烯酸酯, 其由式 (1) 表示, 且根据通过凝胶渗透色谱测定而求出的色谱图算出的 w_b 与 w_f 的比率满足式 (2) 的关系,



式 (1) 中,

R 表示氢原子或甲基,

AO 表示碳原子数 2 ~ 4 的氧亚烷基中的至少 1 种, 存在 2 种以上的 AO 的情况下, $(\text{AO})_n$ 的加成形态任选为嵌段或无规中的任一者, 和

n 表示氧亚烷基的平均加成摩尔数且为 5 ~ 100 的数;

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

式 (2) 中, 在所述色谱图的峰中, 将最大峰高度 (h) 的保留时间记作 t_h , 将最大峰高度的 1/10 高度 ($h_{1/10}$) 的两个保留时间记作 t_f 和 t_b 且 $t_f < t_b$ 的情况下, w_f 表示 t_h 与 t_f 之差 ($t_h - t_f$), 并且, w_b 表示 t_b 与 t_h 之差 ($t_b - t_h$),

以及, 相对于源自所述单体 (A) 的结构单元、源自所述单体 (B) 的结构单元和源自所述单体 (C) 的结构单元的合计 100 摩尔, 源自所述单体 (A) 的结构单元的量 0.5 ~ 15 摩尔, 源自所述单体 (B) 的结构单元的量 5 ~ 35 摩尔, 并且, 源自所述单体 (C) 的结构单元的量 50 ~ 94.5 摩尔。

2. 光致抗蚀剂, 其包含权利要求 1 所述的光致抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂和多官能单体。

3. 固化物, 其由权利要求 2 所述的光致抗蚀剂形成。

光致抗蚀剂用树脂、光致抗蚀剂和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及光致抗蚀剂用树脂、光致抗蚀剂和固化物。此处，“光致抗蚀剂”是指相对于显影液而言的溶解性因光照射而发生变化的组合物，“光致抗蚀剂用树脂”是指为了制造光致抗蚀剂而使用的树脂。

背景技术

[0002] 光致抗蚀剂被广泛用于制造电视机、智能手机等电子制品。在光刻中，通常进行光致抗蚀剂的涂布、所涂布的光致抗蚀剂的加热（预烘烤）、对预烘烤后的涂膜进行的光照射（曝光）、曝光后的涂膜的显影、显影后的涂膜（图案）的加热（后烘烤）。在使用负型光致抗蚀剂进行的光刻中，经常利用碱显影液来去除未曝光部分的涂膜。

[0003] 近年来，随着电子制品的小型化、集成电路的微细化、显示装置的高精细化而寻求微细的图案形成。因此，寻求涂布性优异且不产生显影残渣的光致抗蚀剂。

[0004] 另外，在使用光致抗蚀剂来形成涂膜（图案）的工艺中，要求显影残膜率（%）（=显影后的涂膜的厚度/预烘烤后的涂膜的厚度 $\times 100$ ）以及残膜率（%）（=后烘烤后的涂膜的厚度/预烘烤后的涂膜的厚度 $\times 100$ ）高。具有显影残膜率和残膜率越高则能够利用越少的光致抗蚀剂来获得期望厚度的涂膜（图案）的优点。

[0005] 显影残渣得以降低的光致抗蚀剂存在显影残膜率和由该光致抗蚀剂得到的固化物的密合性降低的倾向。因而，寻求能够同时达成显影残渣的降低、高显影残膜率和固化物的高密合性的光致抗蚀剂。例如，用于形成滤色器的含有颜料的光致抗蚀剂特别要求固化物的密合性。

[0006] 专利文献1中公开了包含具有氧亚烷基单元的（甲基）丙烯酸系树脂、感光性成分和光反应引发剂的抗蚀材料的热分解性优异，能够在低温下分解去除。但是，专利文献1中公开的通过基于热的分解去除来去除显影残渣的方法存在因热的影响而导致显影残膜率、残膜率降低的风险。

[0007] 专利文献2中公开了正型感光性树脂组合物，其包含碱溶性树脂、1分子中具有2个以上乙烯基醚基的化合物、1分子中具有2个以上封端异氰酸酯基的化合物、光产酸剂和溶剂。但是，专利文献2中记载的正型感光性树脂组合物不容易兼顾高显影残膜率和高残膜率。

[0008] 专利文献3中公开了含有特定的酚醛清漆型酚醛树脂作为光致抗蚀剂用树脂的光致抗蚀剂的耐热性和残膜率优异（需要说明的是，在专利文献3中，定义为“残膜率（%）=（显影后的感光性树脂的膜厚/显影前的感光性树脂的膜厚） $\times 100$ ”）。但是，由专利文献3中记载的光致抗蚀剂得到的固化物的密合性不充分。

[0009] 专利文献4中公开了负型感光性树脂组合物，其包含碱溶性树脂、光聚合单体、光聚合引发剂和溶剂，前述光聚合引发剂包含咪唑系、脲系和苯乙酮系光聚合引发剂。但是，如专利文献4所述那样地使用脲系引发剂时，存在产生显影残渣的风险。

[0010] 现有技术文献

- [0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特开2007-171311号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2008-3532号公报
[0014] 专利文献3:日本特开2017-25236号公报
[0015] 专利文献4:日本特开2016-170400号公报

发明内容

- [0016] 发明所要解决的问题
[0017] 本发明的目的在于,提供能够制造可抑制显影残渣的产生且显影残膜率、残膜率和固化物的密合性优异的光致抗蚀剂的光致抗蚀剂用树脂。
[0018] 用于解决课题的手段
[0019] 能够达成上述目的的本发明如下所示。
[0020] [1]光致抗蚀剂用树脂,其为单体(A)、具有羧基的单体(B)和其它可共聚单体(C)的共聚物,其中,
[0021] 前述单体(A)为聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,其由式(1)表示,且根据通过凝胶渗透色谱测定而求出的色谱图算出的 w_b 与 w_f 的比率满足式(2)的关系,
[0022] $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-(\text{AO})_n-\text{H}$ (1)
[0023] 式(1)中,
[0024] R表示氢原子或甲基,
[0025] AO表示碳原子数2~4的氧亚烷基中的至少1种,存在2种以上的AO的情况下,(AO)_n的加成型态任选为嵌段或无规中的任一者,和
[0026] n表示氧亚烷基的平均加成摩尔数,为5~100的数;
[0027] $0.25 \leq w_b/w_f \leq 0.90$ (2)
[0028] 式(2)中,在所述色谱图的峰中,将最大峰高度(h)的保留时间记作 t_h ,将最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)的两个保留时间记作 t_f 和 t_b (其中, $t_f < t_b$)的情况下, w_f 表示 t_h 与 t_f 之差($t_h - t_f$),并且, w_b 表示 t_b 与 t_h 之差($t_b - t_h$);
[0029] 以及,相对于源自前述单体(A)的结构单元、源自前述单体(B)的结构单元和源自前述单体(C)的结构单元的合计100摩尔,源自前述单体(A)的结构单元的量0.5~15摩尔,源自前述单体(B)的结构单元的量5~35摩尔,并且,源自前述单体(C)的结构单元的量50~94.5摩尔。
[0030] [2]光致抗蚀剂,其包含前述[1]所述的光致抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂和多官能单体。
[0031] [3]固化物,其由前述[2]所述的光致抗蚀剂形成。
[0032] 发明效果
[0033] 如果使用本发明的光致抗蚀剂用树脂,则能够获得可抑制显影残渣的产生且涂布性、显影残膜率、残膜率和固化物的密合性优异的光致抗蚀剂。

附图说明

- [0034] 图1是用于说明 w_f 和 w_b 的通过聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的凝胶渗透色谱测

定而求出的色谱图的模型。

具体实施方式

[0035] 本说明书中,使用符号“~”进行规定的数值范围包括“~”的两端(上限和下限)的数值。例如,“2~4”表示2以上且4以下。

[0036] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。此处,(甲基)丙烯酸酯可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。因此,在可能存在2种以上的(甲基)丙烯酸酯的情况下,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。“(甲基)丙烯酰基”等术语也是与“(甲基)丙烯酸酯”相同的含义。

[0037] <光致抗蚀剂用树脂>

[0038] 本发明的光致抗蚀剂用树脂的特征在于,其为单体(A)、具有羧基的单体(B)(本说明书中,有时简称为“单体(B)”)和其它可共聚单体(C)(本说明书中,有时简称为“单体(C)”)的共聚物,

[0039] 前述单体(A)为聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,其由式(1)表示,且根据通过凝胶渗透色谱测定而求出的色谱图算出的 w_b 与 w_f 的比率满足式(2)的关系,

[0040] $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-(\text{AO})_n-\text{H}$ (1)

[0041] 式(1)中,

[0042] R表示氢原子或甲基,

[0043] AO表示碳原子数2~4的氧亚烷基中的至少1种,存在2种以上的AO的情况下,(AO)_n的加成形态任选为嵌段或无规中的任一者,和

[0044] n表示氧亚烷基的平均加成摩尔数,为5~100的数。

[0045] $0.25 \leq w_b/w_f \leq 0.90$ (2)

[0046] 式(2)中,在前述色谱图的峰中,将最大峰高度(h)的保留时间记作 t_h ,将最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)的两个保留时间记作 t_f 和 t_b (其中, $t_f < t_b$)的情况下, w_f 表示 t_h 与 t_f 之差($t_h - t_f$),并且, w_b 表示 t_b 与 t_h 之差($t_b - t_h$);

[0047] 以及,相对于源自前述单体(A)的结构单元、源自前述单体(B)的结构单元和源自前述单体(C)的结构单元的合计100摩尔,源自前述单体(A)的结构单元的量0.5~15摩尔,源自前述单体(B)的结构单元的量5~35摩尔,并且,源自前述单体(C)的结构单元的量50~94.5摩尔。

[0048] 单体(A)、单体(B)和单体(C)均可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。以下,针对单体(A)、单体(B)和单体(C)依次进行说明。

[0049] [单体(A)]

[0050] 首先,针对单体(A)进行说明。单体(A)使用上述式(1)表示且满足上述式(2)的条件的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0051] 从单体(A)的聚合容易度的观点出发,式(1)中的R优选为甲基。

[0052] 式(1)中的AO为碳原子数2~4的氧亚烷基中的至少1种,优选为选自氧亚乙基、氧亚丙基和氧亚丁基中的至少1种,更优选为氧亚乙基和/或氧亚丙基,进一步优选为氧亚丙基(即, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$)。

[0053] 式(1)中的n为氧亚烷基的平均加成摩尔数。因此,n可以为小数。从提高包含本发

明的光致抗蚀剂用树脂的光致抗蚀剂的显影残膜率和提高固化物的密合性的观点出发, n 优选为5~60、更优选为5~50、进一步优选为5~40。

[0054] 单体(A)的特征在于,根据通过使用差示折射率计的凝胶渗透色谱(GPC)测定而求出的色谱图(纵轴:折射率强度、横轴:保留时间)算出的 w_b 与 w_f 的比率 w_b/w_f 满足上述式(2)的关系(参照图1)。

[0055] 若单体(A)的 w_b/w_f 小于0.25,则存在单体(A)的分子量分布中的高分子量侧的偏重变大、聚合性官能团的浓度变低、单体(A)的聚合性降低的可能性。从聚合性的观点出发, w_b/w_f 优选为0.30以上,更优选为0.35以上。

[0056] 另一方面,若单体(A)的 w_b/w_f 大于0.90,则单体(A)自身和包含这种单体(A)的反应溶液容易凝胶化。另外,若 w_b/w_f 大于0.90,则有可能单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物即本发明的光致抗蚀剂用树脂的分子量分布变大,产生包含该树脂的光致抗蚀剂的显影残渣。从抑制凝胶化和抑制显影残渣的观点出发, w_b/w_f 优选为0.80以下,更优选为0.60以下。

[0057] 本发明中,用于计算 w_b/w_f 的色谱图(纵轴:折射率强度、横轴:保留时间)是通过如下操作而得到的:作为凝胶渗透色谱(GPC)的系统,使用HLC-8320GPC(注册商标),将作为保护柱的Shodex KF-G、作为柱的3根Shodex KF804L连续安装,在40℃的柱温度下,以1mL/分钟的流速流通作为展开溶剂的四氢呋喃,注入聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的0.1质量%四氢呋喃溶液0.1mL,使用EcoSEC GPC计算程序来获得。

[0058] 满足上述式(2)的条件的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯即单体(A)可通过在复合金属氰化物络合物催化剂(以下有时简称为“DMC催化剂”)的存在下使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷(优选为环氧丙烷)加成于起始原料(例如甲基丙烯酸2-羟基丙酯)来制造。具体而言,向反应容器内添加起始原料和DMC催化剂,在非活性气体气氛的搅拌下连续或断续地添加环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷(以下将它们一并记载为“碳原子数2~4的环氧烷烃”),并进行加成聚合。碳原子数2~4的环氧烷烃可以加压添加,也可以在大气压下添加。

[0059] 碳原子数2~4的环氧烷烃的平均供给速度没有限定,期望根据碳原子数2~4的环氧烷烃的投料量而发生变化。具体而言,将供给碳原子数2~4的环氧烷烃的总供给量中的5质量%以上且20质量%以下的期间内的速度(每单位时间的供给量)记作 V_1 ,将供给碳原子数2~4的环氧烷烃的总供给量中的超过20质量%且为50质量%以下的期间内的速度记作 V_2 ,将供给碳原子数2~4的环氧烷烃的总供给量中的超过50质量%且为100质量%以下的期间内的速度记作 V_3 时,在用于制造单体(A)的一个方式中,优选以 $V_1/V_2=1.1\sim 2.0$ 、 $V_2/V_3=1.1\sim 1.5$ 的方式控制碳原子数2~4的环氧烷烃的平均供给速度。另外,在制造单体(A)的另一个方式中,优选以 $V_1/V_2=0.4\sim 0.9$ 、 $V_2/V_3=0.5\sim 0.95$ 的方式控制碳原子数2~4的环氧烷烃的平均供给速度。

[0060] 另外,用于使碳原子数2~4的环氧烷烃加成于起始原料的反应温度优选为50℃~120℃,更优选为70℃~90℃。若该反应温度低于50℃,则反应速度非常小,若高于120℃,则产生起始原料中的聚合性基团的聚合、着色的问题。

[0061] 关于起始原料和碳原子数2~4的环氧烷烃中包含的微量的水分量,没有特别限定,起始原料中包含的水分期望为0.5质量%以下,碳原子数2~4的环氧烷烃中包含的水分期望为0.01质量%以下。

[0062] DMC催化剂的用量没有特别限定,相对于所制造的单体(A)(即,聚亚烷基二醇单

(甲基)丙烯酸酯) 100质量份, 优选为0.0001~0.1质量份, 更优选为0.001~0.05质量份。DMC催化剂向反应体系中的投入可以在最初一次进行, 也可以依次分批来进行。在聚合反应结束后, 进行DMC催化剂的去除。催化剂的去除可通过过滤、离心分离、基于合成吸附剂的处理等公知方法来进行。

[0063] 在所制造的单体(A) (即, 聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯)的制造中, DMC催化剂可以使用公知的催化剂。DMC催化剂可以使用例如式(3)所示的催化剂。

[0064] $M_a [M'_x (CN)_y]_b (H_2O)_c \cdot (L)_d$ (3)

[0065] 式(3)中, M和M'表示金属原子, L表示有机配体, a、b、c、d、x和y表示正整数。

[0066] 作为金属原子(金属阳离子)M, 可列举出例如Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)等。其中, 优选使用Zn(II)。

[0067] 作为金属原子(金属阳离子)M', 可列举出例如Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)等。其中, 优选使用Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)。

[0068] 作为有机配体L, 可以使用例如醇、醚、酮、酯等, 更优选为醇。优选的有机配体为水溶性的配体, 作为具体例, 可列举出叔丁醇、正丁醇、异丁醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙二醇二甲基醚(甘醇二甲醚)、二乙二醇二甲基醚(二甘醇二甲醚)等。特别优选的DMC催化剂为配位有叔丁醇的 $Zn(II)_3 [Co(III) (CN)_6]_2 (H_2O)_4$ (叔丁醇)₂。

[0069] 在使碳原子数2~4的环氧烷烃加成于起始原料的反应中, 可以使用其它添加剂。例如, 可以将作为阻聚剂的氢醌(HQ)、氢醌单甲基醚(MQ)、2,6-二叔丁基羟基甲苯(BHT)、二叔丁基羟基茴香醚(BHA)、 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚等添加至反应体系中。阻聚剂优选为MQ和/或BHT, 更优选为BHT。作为阻聚剂的添加量, 相对于起始原料(例如甲基丙烯酸2-羟基丙酯)与碳原子数2~4的环氧烷烃的合计100质量份, 优选为0.001~0.3质量份。若该添加量少于0.001质量份, 则有可能阻聚剂的功能变得不充分, 在碳原子数2~4的环氧烷烃的加成中发生凝胶化。另一方面, 若该添加量多于0.3质量份, 则有时所得单体(A) (即, 聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯)的纯度变低。

[0070] 单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物即本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自单体(A)的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔为0.5~15摩尔、优选为1~10摩尔、更优选为1.5~5摩尔。通过将源自单体(A)的结构单元的量调整至前述范围内, 从而能够抑制包含本发明的光致抗蚀剂用树脂的光致抗蚀剂的显影残渣, 且能够提高由前述光致抗蚀剂形成的固化物的密合性。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单体用量来计算。

[0071] [单体(B)]

[0072] 接着, 针对单体(B)进行说明。单体(B)为具有羧基的单体。另外, 本发明的光致抗蚀剂用树脂为单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物, 因此, 单体(B)是能够与单体(A)和单体(C)共聚的单体。

[0073] 单体(B)优选为具有羧基和烯属双键的单体, 更优选为具有羧基和(甲基)丙烯酰基的单体。

[0074] 本发明的一个方式中, 单体(B)优选为选自(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马

酸、柠康酸、中康酸和衣康酸中的至少一种。从单体(B)的反应性和获取容易性、以及本发明的光致抗蚀剂用树脂相对于碱显影液而言的溶解性的观点出发,单体(B)优选为(甲基)丙烯酸,更优选为甲基丙烯酸。

[0075] 单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物即本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自单体(B)的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔为5~35摩尔、优选为10~30摩尔、更优选为15~25摩尔。通过将源自单体(B)的结构单元的量调整至前述范围内,从而能够抑制包含本发明的光致抗蚀剂用树脂的光致抗蚀剂的显影残渣。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单体用量来计算。

[0076] [单体(C)]

[0077] 接着,针对其它可共聚单体(C)进行说明。“其它可共聚单体(C)”是指:与前述单体(A)和前述单体(B)不同且能够与它们共聚的单体。

[0078] 作为单体(C),可列举出例如(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、马来酰亚胺化合物。

[0079] 作为(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸4-羟基苯酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。这些之中,优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸羟基苯酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,更优选为(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸环己酯,进一步优选为甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环己酯。

[0080] 作为芳香族乙烯基化合物,可列举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯、4-乙烯基甲苯、2-乙烯基萘、4-异丙烯基苯酚等。这些之中,优选为苯乙烯。

[0081] 作为马来酰亚胺化合物,可列举出例如N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,6-二乙基苯基)马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺等。这些之中,优选为N-苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺,更优选为N-苯基马来酰亚胺。

[0082] 本发明的一个方式中,单体(C)为选自(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物和马来酰亚胺化合物中的至少一种。

[0083] 本发明的其它方式中,单体(C)为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸

壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸4-羟基苯酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯、4-乙烯基甲苯、2-乙烯基萘、4-异丙烯基苯酚、N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,6-二乙基苯基)马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和N-苄基马来酰亚胺中的至少一种。

[0084] 本发明的其它方式中,单体(C)为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基、(甲基)丙烯酸甘油、(甲基)丙烯酸羟基苯基、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺中的至少一种。

[0085] 本发明的其它方式中,单体(C)为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、苯乙烯和N-苯基马来酰亚胺中的至少一种。在该方式中,单体(C)优选为(i) (甲基)丙烯酸环己酯;或者(ii)选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯和N-苯基马来酰亚胺中的至少一种、以及(甲基)丙烯酸环己酯。

[0086] 本发明的其它方式中,单体(C)为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、苯乙烯和N-苯基马来酰亚胺中的至少一种。在该方式中,单体(C)优选为(i) 甲基丙烯酸环己酯;或者(ii)选自甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和N-苯基马来酰亚胺中的至少一种以及甲基丙烯酸环己酯。

[0087] 单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物即本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自单体(C)的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔为50~94.5摩尔、优选为60~89摩尔、更优选为70~83.5摩尔。通过将源自单体(C)的结构单元的量控制至前述范围内,从而能够得到可制造显影残膜率和残膜率优异的光致抗蚀剂的光致抗蚀剂用树脂。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单体用量来计算。

[0088] 本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔优选为30~94.5摩尔、更优选为50~89摩尔。通过将源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的量调整至前述范围内,从而能够使用本发明的光致抗蚀剂用树脂来制造显影残膜率和残膜率良好的光致抗蚀剂。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单体用量来计算。

[0089] 本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔优选为0~40摩尔、更优选为0~30摩尔。通过将源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的量调整至前述范围内,从而能够使用本发明的光致抗蚀剂用树脂来制造显影残膜率和残膜率良好的光致抗蚀剂。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单

体用量来计算。

[0090] 本发明的光致抗蚀剂用树脂中的源自马来酰亚胺化合物的结构单元的量相对于源自单体(A)的结构单元、源自单体(B)的结构单元和源自单体(C)的结构单元的合计100摩尔优选为0~30摩尔、更优选为0~20摩尔。通过将源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的量调整至前述范围内,从而能够使用本发明的光致抗蚀剂用树脂来制造显影残膜率和残膜率良好的光致抗蚀剂。前述结构单元的量可根据制造本发明的光致抗蚀剂用树脂时的单体用量来计算。

[0091] [光致抗蚀剂用树脂的重均分子量(Mw)]

[0092] 本发明的光致抗蚀剂用树脂的重均分子量(Mw)优选为3,000~100,000、更优选为4,000~50,000、进一步优选为5,000~30,000。前述Mw可使用凝胶渗透色谱(GPC)并按照聚苯乙烯换算来求出。若前述Mw过低,则由包含本发明的光致抗蚀剂树脂的光致抗蚀剂形成的固化物的密合性有可能不足,若前述Mw过高,则前述光致抗蚀剂的显影性等有可能恶化。

[0093] [光致抗蚀剂用树脂的制造方法]

[0094] 接着,针对本发明的光致抗蚀剂用树脂的制造方法进行说明。

[0095] 本发明的光致抗蚀剂用树脂可通过使单体混合物发生自由基聚合来制造。作为聚合方法,可列举出例如溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等。这些之中,从容易将本发明的光致抗蚀剂用树脂的重均分子量调整至上述优选范围内的观点出发,优选为溶液聚合。

[0096] 聚合引发剂可以使用公知的物质。作为聚合引发剂,可列举出例如有机过氧化物、偶氮化合物等。聚合引发剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0097] 作为有机过氧化物,可列举出例如过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双(叔丁基过氧化)辛烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α' -双(叔丁基过氧化间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、苯甲酰基过氧化物、过氧化异丙基碳酸叔丁酯等。

[0098] 作为偶氮化合物,可列举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2-(氨甲酰基偶氮)异丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-羟基苯基]-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基乙基)-2-甲基丙脒]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-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二吡啶因-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺)二水合物、2,

2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[2-(羟基甲基)丙腈]等。

[0099] 聚合引发剂的用量可根据所使用的单体的组合、反应条件等来适当设定。将聚合引发剂和单体添加至反应器中的方法没有特别限定。例如,可以将聚合引发剂和单体的总量一次添加至反应器中,也可以将聚合引发剂和单体分批(例如滴加)添加至反应器中。

[0100] 溶液聚合中使用的溶剂只要能够溶解单体和聚合引发剂就没有特别限定。作为溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、丙酮、甲乙酮、丙二醇单甲基醚等。

[0101] 溶液中的各单体浓度的合计优选为10~60质量%、更优选为20~50质量%。若前述浓度的合计过低,则在聚合后容易残留单体,所得本发明的光致抗蚀剂用树脂的重均分子量有可能降低,若前述浓度的合计过高,则有可能难以控制聚合时的放热。

[0102] 只要是本领域技术人员,就可以根据单体的种类、聚合引发剂的种类、溶剂的种类等来适当设定聚合温度。聚合温度例如为50℃~120℃。只要是本领域技术人员,就可以根据聚合引发剂的种类、聚合温度等来适当设定聚合时间。例如,在使用过氧化新癸酸叔丁酯作为聚合引发剂且聚合温度为70℃的情况下,聚合时间例如为6小时左右。

[0103] 可以将通过溶液聚合而得到的本发明的光致抗蚀剂用树脂的溶液直接用于制造光致抗蚀剂。另外,也可以利用公知手段(例如溶剂馏去、固液分离等)从所得本发明的光致抗蚀剂用树脂的溶液中分离本发明的光致抗蚀剂用树脂,并将分离出的前述树脂用于制造光致抗蚀剂。

[0104] <光致抗蚀剂>

[0105] 本发明的光致抗蚀剂包含本发明的光致抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂和多官能单体。本发明的光致抗蚀剂是因光照射而导致其相对于显影液而言的溶解性降低的组合物,即,是在曝光后残留显影部分的负型光致抗蚀剂。本发明的光致抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂和多官能单体均可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0106] 本发明的光致抗蚀剂中使用的光致抗蚀剂用树脂的说明如上所述。以下,依次针对光聚合引发剂和多官能单体进行说明。

[0107] [光聚合引发剂]

[0108] 作为光聚合引发剂,没有特别限定,可以使用在光致抗蚀剂的领域中公知的光聚合引发剂。

[0109] 作为光聚合引发剂,可列举出例如芳香族酮、醌化合物、苯偶姻化合物、苯偶姻醚化合物、联苯酰衍生物、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、甘氨酸化合物、吡啶衍生物、酞酯、香豆素化合物、噻吨酮化合物、酰基氧化膦化合物等。它们可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0110] 作为芳香族酮,可列举出例如二苯甲酮、N,N,N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮等。

[0111] 作为醌化合物,可列举出例如烷基蒽醌、菲醌等。

[0112] 作为苯偶姻化合物,可列举出例如苯偶姻、烷基苯偶姻等。

[0113] 作为苯偶姻醚化合物,可列举出例如苯偶姻烷基醚、苯偶姻苯基醚等。

[0114] 作为联苯酰衍生物,可列举出例如联苯酰二甲基缩酮等。

[0115] 作为2,4,5-三芳基咪唑二聚物,可列举出例如2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2,4-二(对甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚物、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等。

[0116] 作为甘氨酸化合物,可列举出例如N-苯基甘氨酸等。

[0117] 作为吡啶衍生物,可列举出例如9-苯基吡啶等。

[0118] 作为脲酯,可列举出例如1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮-2-(0-苯甲酰基脲)等。

[0119] 作为香豆素化合物,可列举出例如7-二乙基氨基-4-甲基香豆素等。

[0120] 作为噻吨酮化合物,可列举出例如2,4-二乙基噻吨酮等。

[0121] 作为酰基氧化膦化合物,可列举出例如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦等。

[0122] 光聚合引发剂优选为选自芳香族酮、醌化合物、苯偶姻化合物、苯偶姻醚化合物、联苯酰衍生物、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、甘氨酸化合物、吡啶衍生物、脲酯、香豆素化合物、噻吨酮化合物和酰基氧化膦化合物中的至少一种,更优选为芳香族酮、醌化合物、苯偶姻化合物、苯偶姻醚化合物、联苯酰衍生物、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、甘氨酸化合物、吡啶衍生物、脲酯、香豆素化合物、噻吨酮化合物或酰基氧化膦化合物,进一步优选为芳香族酮,特别优选为2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮。

[0123] 从光致抗蚀剂的固化性的观点出发,光聚合引发剂的含量相对于本发明的光致抗蚀剂用树脂100质量份优选为0.01~50质量份、更优选为0.1~40质量份、进一步优选为0.1~30质量份。

[0124] [多官能单体]

[0125] 多官能单体是指具有2个以上聚合性官能团的化合物。多官能单体优选为具有2个以上烯烃性双键的化合物,更优选为具有2个以上(甲基)丙烯酸酯基的化合物。

[0126] 多官能单体优选为选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯中的至少一种,更优选为二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,进一步优选为二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0127] 从光致抗蚀剂的固化性的观点出发,多官能单体的含量相对于本发明的光致抗蚀剂用树脂100质量份优选为10~300质量份、更优选为20~200质量份、进一步优选为30~150质量份。

[0128] [溶剂]

[0129] 本发明的光致抗蚀剂优选包含溶剂。溶剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0130] 溶剂可以使用在光致抗蚀剂领域中公知的溶剂。作为溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、苯、甲苯、二乙二醇单

甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇单甲基醚、乙酸乙二醇单甲基醚、乙酸丙二醇单甲基醚等。从光致抗蚀剂的涂布性的观点出发,溶剂的含量相对于光致抗蚀剂整体优选为40~95质量%、更优选为45~85质量%。

[0131] [其它成分]

[0132] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的光致抗蚀剂可以包含与上述抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂、多官能单体和溶剂不同的其它成分。其它成分可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0133] 作为其它成分,可列举出例如耐热改进剂、流平剂、显影助剂、偶联剂、填料(例如无机微粒)、热固性树脂(例如环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯基苯酚等)、固化剂、增塑剂、阻聚剂、抗氧化剂、消泡剂、粘度调节剂、颜料等。其它成分的总含量相对于光致抗蚀剂整体优选为0~20质量%、更优选为0~15质量%、进一步优选为0~10质量%。

[0134] [光致抗蚀剂的制造方法]

[0135] 本发明的光致抗蚀剂可通过将本发明的光致抗蚀剂用树脂、光聚合引发剂和多官能单体、以及根据需要的溶剂和其它成分进行混合来制造。各成分的混合方法没有特别限定,可以将全部成分同时混合,也可以将各成分依次添加至混合机内并进行混合。各成分的混合顺序和混合条件没有特别限定。只要是本领域技术人员,就可以适当设定混合顺序和混合条件来制造光致抗蚀剂。

[0136] <固化物>

[0137] 本发明也提供由本发明的光致抗蚀剂形成的固化物。一般来说,通过光致抗蚀剂的涂布、所涂布的光致抗蚀剂的加热(预烘烤)、对预烘烤后的涂膜进行的光照射(曝光)、曝光后的涂膜的显影、显影后的涂膜(图案)的加热(后烘烤),从而有光致抗蚀剂形成作为固化物的涂膜(图案)。

[0138] 光致抗蚀剂的涂布方法没有特别限定,可使用公知的涂布装置来涂布光致抗蚀剂。作为涂布装置,可列举出例如旋涂机、喷涂机、狭缝涂布机、喷墨涂布机等。

[0139] 只要是本领域技术人员,就可以根据所使用的溶剂种类等来适当设定预烘烤条件。预烘烤温度例如为70~150℃。预烘烤时间例如为1~30分钟。

[0140] 通过对预烘烤后的涂膜照射紫外线(例如i射线、h射线、g射线)、ArF激光、KrF激光等,从而能够进行曝光。可以隔着具有规定图案的掩模对涂膜照射光。

[0141] 显影优选使用碱显影液来进行。作为碱显影液,可列举出例如氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氧化物的水溶液;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵等氢氧化季铵的水溶液;乙醇胺、丙胺等胺的水溶液等。碱显影液可以包含表面活性剂等添加剂。

[0142] 曝光后的涂膜的显影方法没有特别限定。作为显影方法,可列举出例如喷淋法、浸泡法、浸渍法等。显影时间例如为15~150秒。优选将用碱显影液处理后的涂膜(图案)再用水进行淋洗或清洗。优选在用水淋洗或清洗后,利用公知方法使涂膜(图案)干燥。

[0143] 只要是本领域技术人员,就可以根据所使用的抗蚀剂用树脂的种类等来适当设定后烘烤条件。后烘烤温度例如为150~250℃。后烘烤时间例如为30~90分钟。

[0144] 实施例

[0145] 以下,列举出实施例和比较例,更具体地说明本发明。

[0146] (合成例1:复合金属氰化物络合物(DMC)催化剂的合成)

[0147] 在包含氯化锌2.1g的2.0mL水溶液中,边在40℃下搅拌边耗用15分钟滴加包含六氰基钴酸钾 $K_3Co(CN)_6$ 0.84g的15mL水溶液。在滴加结束后,添加水16mL和叔丁醇16g,升温至70℃,并搅拌1小时。在冷却至室温后,进行过滤操作(第1次),得到固体。向该固体中添加水14mL和叔丁醇8.0g并搅拌30分钟后,进行过滤操作(第2次),得到固体。向所得固体中添加叔丁醇18.6g和甲醇1.2g并搅拌30分钟后,进行过滤操作(第3次),将所得固体在40℃、减压下干燥3小时,得到DMC催化剂 $(Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(叔丁醇)_2)$ 0.7g。

[0148] (合成例2:单体(A1)的合成)

[0149] 向装有温度计、压力计、安全阀、氮气吹入管、搅拌机、真空排气管、冷却盘管和蒸气夹套的不锈钢制5升(内容积4,890mL)的耐压反应装置中投入甲基丙烯酸2-羟基丙酯500g(水分量为0.02质量%)、与合成例1同样操作而得到的DMC催化剂0.3g和2,6-二叔丁基羟基甲苯(BHT)0.6g。在氮气置换后,升温至70℃,在0.3MPa以下的条件下,边搅拌边从氮气吹入管滴加环氧丙烷(甲基环氧乙烷、水分量为0.005质量%)403g,观察反应槽内的压力和温度的经时变化,结果在结束滴加环氧丙烷403g后的5小时后,反应槽内的压力急剧减少。其后,边将反应槽内保持至70℃,边在0.5MPa以下的条件下从氮气吹入管缓缓滴加环氧丙烷1132g。需要说明的是,关于平均供给速度, V_1 为260g/小时、 V_2 为203g/小时、 V_3 为152g/小时($V_1/V_2=1.28$ 、 $V_2/V_3=1.34$)。在滴加结束后,在70℃下反应0.5小时后,从反应层取出反应混合物,进行反应混合物的过滤操作,去除固体,得到液态的单体(A1)。针对所得单体(A1),使用上述HLC-8320GPC(注册商标)来进行凝胶渗透色谱测定。

[0150] (合成例3:单体(A2)的合成)

[0151] 对除环氧丙烷的加成摩尔数之外加以变更,除此之外,与合成例2同样操作,合成单体(A2)。针对所得单体(A2),与上述同样操作,利用凝胶渗透色谱来进行测定。

[0152] 将用于合成单体(A1)和(A2)的起始原料、上述式(1)的R、AO和n、由这些色谱求出的 w_b/w_f 、以及分子量示于表1。其中,分子量根据按照JIS K-1557-1j而测得的羟值进行计算。

[0153] [表1]

[0154]	单体(A1)	单体(A2)
起始原料	甲基丙烯酸2-羟基丙酯	甲基丙烯酸2-羟基丙酯
R	甲基	甲基
AO	氧亚丙基	氧亚丙基
n	9	34
w_b/w_f	0.79	0.42
分子量	582	2133

[0155] (实施例1:光致抗蚀剂用树脂1的制造)

[0156] 向安装有搅拌机、温度计、冷却器、滴液漏斗和氮气导入管的1L可分离烧瓶中投入作为溶剂的丙二醇单甲基醚400g,对烧瓶内进行氮气置换,制成氮气气氛下。分别制备包含作为单体(A)的单体(A1)9.0g(0.026mol)、作为单体(B)的甲基丙烯酸(可乐丽株式会社制的“MAA单体”)30.0g(0.349mol)、作为单体(C)的甲基丙烯酸环己酯(日油株式会社制的“BLEMERCHMA”)261.0g(1.516mol)的单体混合物以及包含作为溶剂的丙二醇单甲基醚50g和作为聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯(日油株式会社制的“PERBUTYLND”)18.0g

(0.074mol)的聚合引发剂溶液。

[0157] 将反应容器内升温至75℃,同时分别耗用3小时向1L可分离烧瓶中滴加单体混合物和聚合引发剂溶液。其后,使反应混合物在75℃下反应3小时,得到光致抗蚀剂用树脂1(以下有时记作“树脂1”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0158] (实施例2:光致抗蚀剂用树脂2的制造)

[0159] 将单体(A1)的用量变更为30.0g(0.052mol),并且,将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为240.0g(1.427mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂2(以下有时记作“树脂2”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0160] (实施例3:光致抗蚀剂用树脂3的制造)

[0161] 将单体(A1)的用量变更为30.0g(0.052mol),将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为180.0g(1.070mol),进而,使用苯乙烯(NS STYRENE MONOMER株式会社制的“NS STYRENE”)60.0g(0.576mol)作为单体(C),并且,将过氧化新癸酸叔丁酯的用量变更为15.0g(0.061mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂3(以下有时记作“树脂3”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0162] (实施例4:光致抗蚀剂用树脂4的制造)

[0163] 将单体(A1)的用量变更为30.0g(0.052mol),将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为210.0g(1.249mol),进而,使用N-苯基马来酰亚胺(日本触媒株式会社制的“IMILEX P”)30.0g(0.173mol)作为单体(C),并且,将过氧化新癸酸叔丁酯的用量变更为12.0g(0.049mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂4(以下有时记作“树脂4”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0164] (实施例5:光致抗蚀剂用树脂5的制造)

[0165] 将单体(A1)的用量变更为120.0g(0.206mol),并且,将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为150.0g(0.892mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂5(以下有时记作“树脂5”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0166] (实施例6:光致抗蚀剂用树脂6的制造)

[0167] 代替单体(A1)9.0g(0.026mol),使用单体(A2)60.0g(0.028mol)作为单体(A),将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为150.0g(0.892mol),进而,使用甲基丙烯酸甲酯(可乐丽株式会社制的“MMA单体”)60.0g(0.599mol)作为单体(C),并且,将过氧化新癸酸叔丁酯的用量变更为24.0g(0.098mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂6(以下有时记作“树脂6”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0168] (实施例7:光致抗蚀剂用树脂7的制造)

[0169] 将单体(A1)的用量变更为15.0g(0.026mol),进而,使用单体(A2)15.0g(0.007mol)作为单体(A),并且,将甲基丙烯酸环己酯的用量变更为240.0g(1.427mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂7(以下有时记作“树脂7”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0170] (比较例1:光致抗蚀剂用树脂8的制造)

[0171] 使用包含作为代替单体(A)的单体(以下有时记作“单体(A’”)”)的聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(日油株式会社制的“BLEMMERPP-500”)30.0g(0.049mol)、作为单体(B)的甲基丙烯酸30.0g(0.349mol)和作为单体(C)的甲基丙烯酸环己酯240.0g(1.427mol)的单体混合

物,并且,将过氧化新癸酸叔丁酯的用量变更为15.0g (0.061mol),除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂8 (以下有时记作“树脂8”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0172] 与上述同样操作,测定并计算比较例1中使用的BLEMME PP-500 (聚丙二醇单甲基丙烯酸酯)的 w_b/w_f 。其 w_b/w_f 为1.39,BLEMME PP-500为不满足上述式(2)的条件的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0173] (比较例2:光致抗蚀剂用树脂9的制造)

[0174] 使用包含作为单体(A')的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(日油株式会社制的“BLEMME PME-1000”)30.0g (0.027mol)、作为单体(B)的甲基丙烯酸30.0g (0.349mol)和作为单体(C)的甲基丙烯酸环己酯240.0g (1.427mol)的单体混合物,除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂9 (以下有时记作“树脂9”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0175] 比较例2中使用的BLEMME PME-1000 (甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)为末端羟基被转换成甲氧基的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,不满足上述式(1)的条件。另外,与上述同样操作,测定并计算BLEMME PME-1000的 w_b/w_f 。其 w_b/w_f 为0.95,BLEMME PME-1000也为不满足上述(2)的条件的甲氧基聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0176] (比较例3:光致抗蚀剂用树脂10的制造)

[0177] 不使用单体(A),使用包含作为单体(B)的甲基丙烯酸30.0g (0.349mol)和作为单体(C)的甲基丙烯酸环己酯210.0g (1.249mol)和甲基丙烯酸甲酯60.0g (0.599mol)的单体混合物,除此之外,与实施例1同样操作,得到光致抗蚀剂用树脂10 (以下有时记作“树脂10”)的丙二醇单甲基醚溶液。

[0178] [重均分子量(Mw)、多分散度(Mw/Mn)的测定]

[0179] 使用凝胶渗透色谱(GPC),并利用以下的条件来求出树脂1~树脂10的重均分子量(Mw)和多分散度(Mw/Mn)。

[0180] 装置:东曹公司制、HLC-8220

[0181] 柱:昭和电工公司制、Shodex KF-805L

[0182] 标准物质:聚苯乙烯

[0183] 洗脱液:THF (四氢呋喃)

[0184] 流量:1.0mL/min

[0185] 柱温度:40℃

[0186] 检测器:RI (差示折射率检测器)

[0187] 将实施例1~7和比较例1~3中的相对于单体合计100摩尔而言的单体用量(摩尔)以及所得树脂1~树脂10的重均分子量(Mw)和多分散度(Mw/Mn)示于表2和表3。需要说明的是,表2和表3中记载的简写的含义如下所示。

[0188] PP-500:日油株式会社制的“BLEMME PP-500”(聚丙二醇单甲基丙烯酸酯)(不满足上述式(2)的条件的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯)

[0189] PME-1000:日油株式会社制的“BLEMME PME-1000”(甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)(不满足上述式(1)和(2)的条件且末端羟基被转换成甲氧基的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯)

[0190] MAA:甲基丙烯酸

[0191] CHMA:甲基丙烯酸环己酯

- [0192] MMA:甲基丙烯酸甲酯
 [0193] ST:苯乙烯
 [0194] PMI:N-苯基马来酰亚胺
 [0195] Mw:重均分子量
 [0196] Mn:数均分子量
 [0197] Mw/Mn:多分散度
 [0198] [表2]

[0199]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
光致抗蚀剂用树脂		树脂 1	树脂 2	树脂 3	树脂 4	树脂 5	树脂 6	树脂 7
单体(A) (摩尔)	单体(A1)	1.4	2.8	2.5	2.8	14.3		1.4
	单体(A2)						1.5	0.4
单体(A') (摩尔)	PP-500							
	PME-1000							
单体(B) (摩尔)	MAA	18.4	19.1	17.0	19.1	24.1	18.7	19.3
单体(C) (摩尔)	CHMA	80.2	78.1	52.3	68.5	61.6	47.7	78.9
	MMA						32.1	
	ST			28.2				
	PMI				9.5			
Mw		16,300	17,100	20,600	29,200	15,400	12,500	14,300
Mw/Mn		2.01	2.03	2.11	2.22	2.19	2.05	1.98

- [0200] 单体用量:相对于单体合计100摩尔而言的用量

[0201] [表3]

[0202]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
光致抗蚀剂用树脂		树脂 8	树脂 9	树脂 10
单体(A) (摩尔)	单体(A1)			
	单体(A2)			
单体(A') (摩尔)	PP-500	2.7		
	PME-1000		1.5	
单体(B) (摩尔)	MAA	19.1	19.3	15.9
单体(C) (摩尔)	CHMA	78.2	79.2	56.8
	MMA			27.3
	ST			
	PMI			
Mw		22,000	18,700	16,100
Mw/Mn		2.85	2.64	2.08

[0203] 单体用量:相对于单体合计100摩尔而言的用量

[0204] (实施例8~14和比较例4~6:光致抗蚀剂和固化物的制造)

[0205] [光致抗蚀剂的制造]

[0206] 向实施例1~7或比较例1~3中得到的光致抗蚀剂用树脂的丙二醇单甲基醚溶液10g中添加作为多官能单体的二季戊四醇六丙烯酸酯(共荣社化学公司制的“LIGHT ACRYLATE DPE-6A”)5.0g、光聚合引发剂(IGM Resins公司制的“Omnirad907”)0.5g和作为溶剂的丙二醇单甲基醚40g并混合,使所得混合物通过孔径0.5 μm 的过滤器,得到光致抗蚀剂。

[0207] [固化物的制造]

[0208] 通过旋涂将如上操作而得到的光致抗蚀剂(约3g)涂布在基板上,将涂布的光致抗蚀剂用120℃的加热板加热2分钟(预烘烤),形成厚度3 μm 的涂膜。使用超高压汞灯,隔着掩模以200 mJ/cm^2 的强度对所得涂膜照射紫外线(曝光)。将曝光后的涂膜在0.4质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍30秒钟,用水淋洗(显影)。将显影后的涂膜用230℃的烘箱加热1小时(后烘烤),得到后烘烤后的涂膜(固化物)。

[0209] [涂布性的评价]

[0210] 将如上操作而得到的光致抗蚀剂(约3g)旋涂于4英寸的硅晶圆,将涂布的光致抗蚀剂用90℃的加热板加热5分钟(预烘烤),形成厚度3 μm 的涂膜。通过目视来观察预烘烤后的涂膜,评价是否发生涂布不均。将未观察到涂布不均发生的试样评价为○,将局部或整体确认到涂布不均的发生的试样评价为×

[0211] [显影残渣的评价]

[0212] 向如上操作而得到的光致抗蚀剂10g中添加丙二醇单甲基醚10g并混合,制备稀释的光致抗蚀剂。将稀释的光致抗蚀剂旋涂于硅晶圆,用120℃的加热板加热2分钟(预烘烤),得到厚度5 μm 的涂膜。使用超高压汞灯,以200 mJ/cm^2 的强度对所得涂膜照射紫外线(曝光)。将曝光后的涂膜在2.4质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍30秒钟,接着,用水淋洗30秒钟(显影)。接着,通过目视来观察未曝光部有无显影残渣。将完全没有显影残渣的情况评价为○,将即便少但存在显影残渣的情况评价为×

[0213] [显影残膜率的评价]

[0214] 将如上操作而得到的光致抗蚀剂(约3g)涂布在玻璃基板上,用120℃的加热板加热2分钟(预烘烤),形成涂膜。测定预烘烤后的涂膜的厚度(以下记作“预烘烤后的膜厚”)。接着,使用超高压汞灯以200 mJ/cm^2 的强度对预烘烤后的涂膜照射紫外线(曝光)。将曝光后的涂膜在0.4质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍60秒钟,用水淋洗(显影)。测定显影后的涂膜的厚度(以下记作“显影后的膜厚”)。预烘烤后的膜厚和显影后的膜厚分别利用触针法测定3点,使用它们的平均值。根据下述式来计算显影残膜率,将显影残膜率为95%以上的试样评价为◎,将小于95%且为90%以上的试样评价为○,将小于90%的试样评价为×

[0215] 显影残膜率(%) = 显影后的膜厚(μm)/预烘烤后的膜厚(μm) $\times$ 100

[0216] [残膜率的评价]

[0217] 将如上操作而得到的光致抗蚀剂(约3g)涂布在玻璃基板上,用120℃的加热板加热2分钟(预烘烤),形成涂膜。测定预烘烤后的涂膜的厚度(以下记作“预烘烤后的膜厚”)。接着,使用超高压汞灯,以200 mJ/cm^2 的强度对预烘烤后的涂膜照射紫外线(曝光)。将曝光

后的涂膜在0.4质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍60秒钟,用水淋洗(显影)。将显影后的涂膜用230℃的烘箱加热1小时(后烘烤)。测定后烘烤后的涂膜的厚度(以下记作“后烘烤后的膜厚”)。预烘烤后的膜厚和后烘烤后的膜厚分别利用触针法测定3点,使用它们的平均值。根据下述式计算残膜率,将残膜率为85%以上的试样评价为◎,将小于85%且为80%以上的试样评价为○,将小于80%的试样评价为×

[0218] 残膜率(%) = 后烘烤后的膜厚(μm) / 预烘烤后的膜厚(μm) × 100

[0219] [密合性的评价]

[0220] 将如上操作而得到的光致抗蚀剂涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(东洋纺公司制的“A4100”、厚度50μm),用120℃的加热板加热5分钟(预烘烤),得到厚度5μm的涂膜。使用超高压汞灯,以200mJ/cm²的强度对所得涂膜照射紫外线(曝光)。不进行显影,将曝光后的涂膜在烘箱内在230℃下加热1小时(后烘烤)。按照JIS K-5600-5-6:1999来评价后烘烤后的涂膜的密合性。详细而言,对后烘烤后的涂膜划入1mm宽且100格的棋盘格状划痕,粘贴透明胶带(NICHIBAN株式会社制),并剥离透明胶带,目视观察剩余的涂膜。将没有剥落的格(1mm见方的涂膜)且格的角部没有损伤的试样评价为◎,将没有剥落的格但格的角部存在损伤的试样评价为○,将存在剥落的格的试样评价为×

[0221] 将实施例8~14和比较例4~6的光致抗蚀剂的评价结果(涂布性、显影残渣、显影残膜率、残膜率和密合性)记载于表4和表5。另外,表4和表5还记载了用于制造实施例8~14和比较例4~6中的光致抗蚀剂的光致抗蚀剂用树脂。

[0222] [表4]

	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14
所使用的光致 抗蚀剂用树脂	树脂 1	树脂 2	树脂 3	树脂 4	树脂 5	树脂 6	树脂 7
[0223] 涂布性	○	○	○	○	○	○	○
显影残渣	○	○	○	○	○	○	○
显影残膜率	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
残膜率	○	○	◎	◎	○	○	○
密合性	○	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0224] [表5]

	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6
所使用的光致 抗蚀剂用树脂	树脂 8	树脂 9	树脂 10
[0225] 涂布性	×	○	○
显影残渣	×	○	○
显影残膜率	○	×	○
残膜率	○	×	○
密合性	◎	○	×

[0226] 如表4所示那样,实施例8~14中得到的光致抗蚀剂在任意评价项目中均显示良好的结果。

[0227] 比较例4中,应用使用不满足上述式(2)的条件的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯即BLEMME PP-500而制造的树脂8,制造光致抗蚀剂。比较例4的光致抗蚀剂的涂布性和显影残渣不充分。

[0228] 比较例5中,应用使用不满足上述式(1)和(2)的条件且末端羟基被转换成甲氧基的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯而制造的树脂9,制造光致抗蚀剂。比较例5的光致抗蚀剂的显影残膜率和残膜率不充分。

[0229] 比较例6中,应用不使用单体(A)而制造的树脂10,制造光致抗蚀剂。比较例6的光致抗蚀剂的密合性不充分。

[0230] 产业利用性

[0231] 如果使用本发明的光致抗蚀剂用树脂,则能够制造可抑制显影残渣的产生且显影残膜率、残膜率和固化物的密合性优异的光致抗蚀剂。本发明的光致抗蚀剂对于制造电视机、智能手机等电子制品而言是有用的。

[0232] 本申请基于在日本申请的特愿2021-64980号,其内容全部包括在本申请说明书中。

[0233] 附图标记说明

[0234] h最大峰高度

[0235] $h_{1/10}$ 最大峰高度的1/10高度

[0236] t_h 最大峰高度(h)的保留时间

[0237] t_f 最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)的保留时间(其中, $t_f < t_b$) t_b 最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)的保留时间(其中, $t_f < t_b$) w_f t_h 与 t_f 之差($t_h - t_f$)

[0238] w_b t_b 与 t_h 之差($t_b - t_h$)

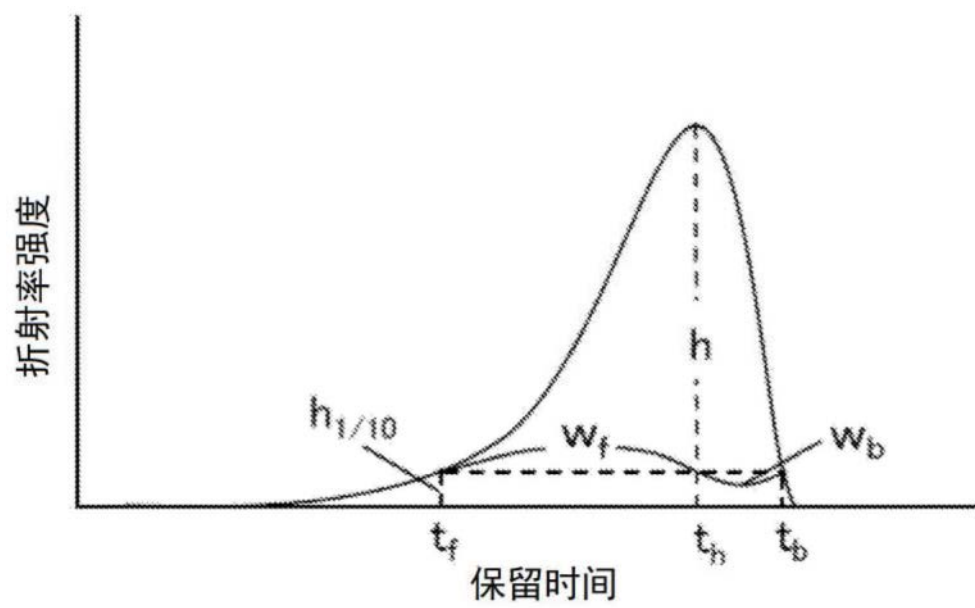


图1