

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203829 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 35/00 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)

C08F 222/40 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

C08F 232/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011256

(22) 国際出願日: 2024年3月22日(22.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-053506 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];
〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 早川 瞬(HAYAKAWA Shun); 〒1400002
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住
友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 上
田 祐輝(UEDA Yuki); 〒1400002 東京都品川

区東品川2丁目5番8号 住友ベークラ
イト株式会社内 Tokyo (JP).

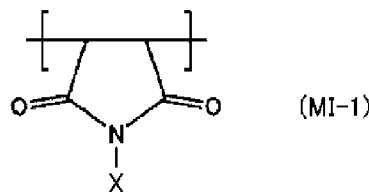
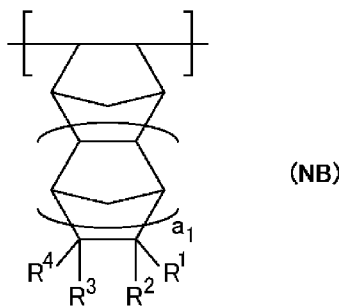
(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7丁目9番2号 K
DX五反田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC
DEVICE, AND POLYMER

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法およびポリマー



(57) Abstract: Provided is a resin composition containing a polymer hav-
ing a structural unit represented by general formula (NB) and a structural
unit represented by general formula (MI-1), and a solvent. Also provided
is a polymer having a structural unit represented by general formula (NB)
and a structural unit represented by general formula (MI-1). In general for-
mula (NB), R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are each independently a hydrogen atom or
an organic group having 1-30 carbon atoms, provided that at least one of
 R^1 , R^2 , R^3 and R^4 is a group having a $-C(CF_3)_2OH$ group; and a_1 is 0, 1 or
2. In general formula (MI-1), X is a monovalent organic group containing
a cyclic skeleton.

(57) 要約: 以下一般式 (NB) で表される構造単位と、以下一
般式 (MI-1) で表される構造単位と、を有するポリマー
と、溶剤と、を含む樹脂組成物。また、以下一般式 (NB)
で表される構造単位と、以下一般式 (MI-1) で表される
構造単位と、を有するポリマー。一般式 (NB) 中、 R^1 、
 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭
素数 1 ~ 30 の有機基であり、ただし R^1 、 R^2 、 R^3 および
 R^4 のうち少なくとも 1 つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する
基であり、 a_1 は 0、1 または 2 である。一般式 (MI-1)
中、X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法およびポリマー
技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法およびポリマーに関する。

背景技術

[0002] 電子デバイスの製造においては、種々の樹脂組成物が用いられている。電子デバイスの小型化や複雑化、電子デバイス中の回路の微細化などに伴い、樹脂組成物の改良も継続されている（例えば特許文献1および2）。

[0003] 電子デバイスの製造において重要な樹脂組成物の1つとして、レジスト組成物が挙げられる。レジスト組成物を基板上に塗布して樹脂膜を形成する第一工程と、その樹脂膜に活性光線または放射線を照射する第二工程と、第二工程後の樹脂膜を現像する第三工程と、により、基板上に樹脂パターンを形成することができる。この樹脂パターンが形成された基板にエッチングガスを作用させることで、基板の一部のみを選択的にエッチングすることができる。つまり、樹脂パターンはエッチングマスクとして機能する。

[0004] 上記第二工程において、現像は、アルカリ現像液を用いて行われることが多い。よって、樹脂組成物および／または樹脂組成物が含むポリマーは、適度なアルカリ溶解性を有することが好ましい。

[0005] また、上記の樹脂パターンはエッチングマスクとして機能することを踏まえると、樹脂組成物および／または樹脂組成物が含むポリマーは、高いエッチング耐性を有することが好ましい。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2022-131762号公報

特許文献2：国際公開第2016/049123号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明らは、今回、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有し、レジスト組成物に好ましく適用される樹脂組成物およびポリマーを提供することを目的の1つとして、様々な検討を行った。

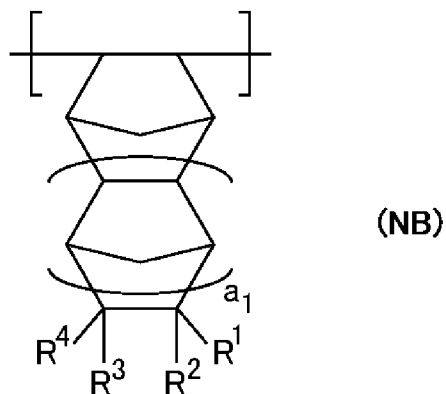
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、検討の結果、以下に提供される発明を完成させた。

[0009] 1.

以下一般式（NB）で表される構造単位と、以下一般式（M1-1）で表される構造単位と、を有するポリマーと、
溶剤と、
を含む樹脂組成物。

[化1]

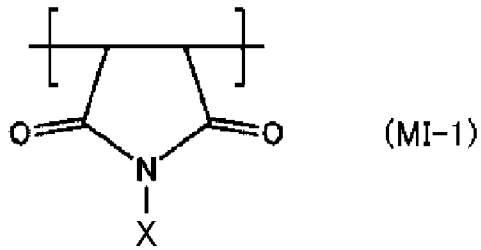


一般式（NB）中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、ただし R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、

a_1 は0、1または2である。

[化2]



一般式 (MI-1) 中、

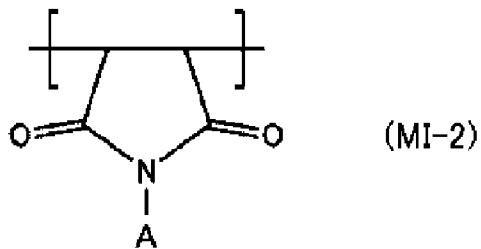
Xは、環状骨格を含む1価の有機基である。

2.

1. に記載の樹脂組成物であって、

前記ポリマーが、さらに、以下一般式 (MI-2) で表される構造単位を有する、樹脂組成物。

[化3]



一般式 (MI-2) 中、

Aは、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

3.

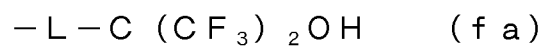
2. に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (MI-2) におけるAは、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である、樹脂組成物。

4.

1. ～3. のいずれか1つに記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは、以下一般式 (fa) で表される基である、樹脂組成物。



一般式 (f a) 中、L は、単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基である。

5.

1. ～ 4. のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物であって、
前記一般式 (M I - 1) における X は、環状脂肪族基を含む、樹脂組成物。

6.

1. ～ 5. のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物であって、
前記ポリマー中の、前記一般式 (N B) で表される構造単位の含有比率は、1 ～ 50 mol % であり、
前記ポリマー中の、前記一般式 (M I - 1) で表される構造単位の含有比率は、10 ～ 80 mol % である、樹脂組成物。

7.

1. ～ 6. のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物であって、
活性光線または放射線の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する、樹脂組成物。

8.

7. に記載の樹脂組成物を基板上に塗布して樹脂膜を形成する第一工程と、
前記樹脂膜に活性光線または放射線を照射する第二工程と、
前記第二工程後の樹脂膜を現像して、樹脂パターンが形成された基板を得る第三工程と、
を含む、パターン形成方法。

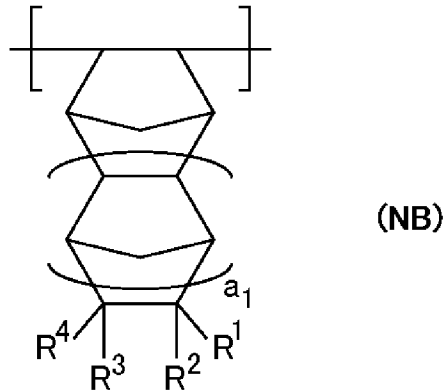
9.

8. に記載のパターン形成方法で得られた、樹脂パターンが形成された基板を、エッチングする第四工程と、
前記第四工程後の基板上に残存する樹脂パターンを除去する除去工程と、
を含む、電子デバイスの製造方法。

10.

以下一般式（NB）で表される構造単位と、以下一般式（MI-1）で表される構造単位と、を有するポリマー。

[化4]

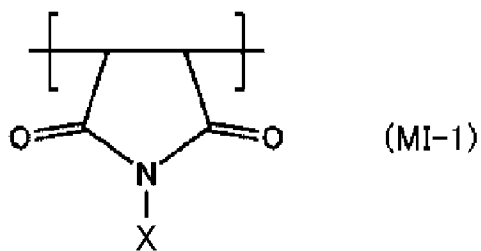


一般式（NB）中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、ただし R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、

a_1 は0、1または2である。

[化5]



一般式（MI-1）中、

Xは、環状骨格を含む1価の有機基である。

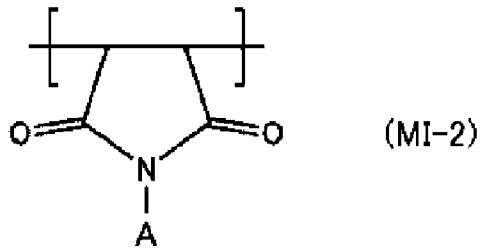
11.

10.に記載のポリマーであって、

さらに、以下一般式（MI-2）で表される構造単位を有する、ポリマー

。

[化6]



一般式 (MI-2) 中、

Aは、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

12.

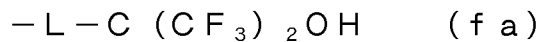
11. に記載のポリマーであって、

前記一般式 (MI-2) におけるAは、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である、ポリマー。

13.

10. ～12. のいずれか1つに記載のポリマーであって、

前記一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくともいずれかは、以下一般式 (fa) で表される基である、ポリマー。



一般式 (fa) 中、Lは、単結合または炭素数1～6のアルキレン基である。

14.

10. ～13. のいずれか1つに記載のポリマーであって、

前記一般式 (MI-1) におけるXは、環状脂肪族基を含む、ポリマー。

15.

10. ～14. のいずれか1つに記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (NB) で表される構造単位の含有比率は、1～50mol%であり、

前記一般式 (MI-1) で表される構造単位の含有比率は、10～80mol%である、ポリマー。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有する樹脂組成物およびポリマーが提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0012] 本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量％」とは「1質量％以上5質量％以下」を意味する。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から1つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「1価の有機基」とは、任意の有機化合物から1つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

本明細書における「電子デバイス」の語は、半導体チップ、半導体素子、プリント配線基板、電気回路ディスプレイ装置、情報通信端末、発光ダイオード、物理電池、化学電池など、電子工学の技術が適用された素子、デバイス、最終製品等を包含する意味で用いられる。

[0014] <樹脂組成物>

本実施形態の樹脂組成物は、

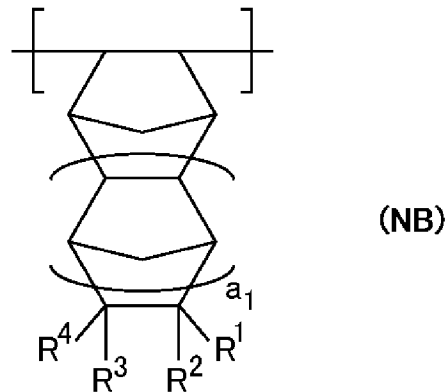
以下一般式（NB）で表される構造単位と、以下一般式（MI-1）で表される構造単位と、を有するポリマーと、

溶剤と、

を含む。

[0015]

[化7]

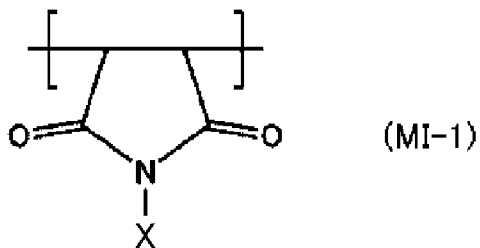


[0016] 一般式 (NB) 中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、ただし R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくともいずれかは、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有する基であり、

a_1 は 0、1 または 2 である。

[0017] [化8]



一般式 (MI-1) 中、

X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

[0018] 上記ポリマーにおいて、一般式 (NB) で表される構造単位は、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有する基を有する。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基はアルカリ可溶性基であるため、上記ポリマーはアルカリ可溶性を示す。

一方、一般式 (MI-1) で表される構造単位は、極性基である $\text{C}=\text{O}$ 構造を有するものの、基本的には疎水的である原子団 X を有し、どちらかというとアルカリ現像液との親和性は低い。

上記ポリマーは、このような 2 つの構造単位を含むことにより、アルカリ

現像液に対して適度な溶解性を有するものとなっていると考えられる。

このような適度な溶解性は、本実施形態の樹脂組成物を感光性の樹脂組成物として用いてパターン形成を行う場合に、微細なパターンを得られることや、現像処理によるパターンの膨潤を抑制できることにつながると考えられる。

[0019] 加えて、上記ポリマーは、一般式（NB）で表される構造単位中に多環の脂肪族骨格を有し、かつ、一般式（MI-1）で表される構造単位中には環状骨格を含む1価の有機基が存在する。これら環状骨格の存在により、本実施形態の樹脂組成物のエッチング耐性は良好となっている。つまり本実施形態の樹脂組成物はレジスト組成物として好ましく用いられる。

[0020] 以下、本実施形態の樹脂組成物について、まず必須成分であるポリマーおよび溶剤について説明し、そして任意成分である架橋剤などについて説明する。

[0021] [ポリマー]

・一般式（NB）で表される構造単位

一般式（NB）における、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭素数1～30の有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヘテロ環基、カルボキシル基などを挙げることができる。

[0022] アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、例えばアリル基、ペンテニル基、ビニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、例えばエチニル基などが挙げられる。

アルキリデン基としては、例えばメチリデン基、エチリデン基などが挙げられる。

アリール基としては、例えばトリル基、キシリル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられる。

アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

アルカリル基としては、例えばトリル基、キシリル基などが挙げられる。

シクロアルキル基としては、例えばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

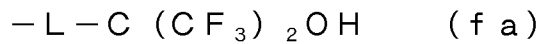
ヘテロ環基としては、例えばエポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。

[0023] 後述する、1分子中に2以上のジアジリン構造を含む化合物との反応（カルベンのC-H結合への挿入メカニズム）を踏まえると、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 として、C-Hを多く含むものを選択することが、感度の一層の向上につながると考えられる。この観点では、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の有機基としては、炭素数3～30の直鎖アルキル基が好ましい。他の性能のバランスも踏まえると、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の有機基は、炭素数4～20の直鎖アルキル基が好ましく、炭素数4～10の直鎖アルキル基がより好ましい。

一方、アルカリ現像液への溶解性向上の点では、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち1～3個は水素原子であり、アルキル基などの疎水的な原子団ではないことが好ましい。

[0024] 一般式(NB)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基である。合成容易性や適度なアルカリ溶解性の観点から、好ましくは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち1つまたは2つが $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、より好ましくは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち1つが $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基である。

[0025] $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有する基は、以下一般式 (f a) で表される基であることが好ましい。



一般式 (f a) 中、L は、単結合または炭素数 1～6 のアルキレン基である。この炭素数 1～6 のアルキレン基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。好ましい L は炭素数 1～3 のアルキレン基、より好ましい L はメチレン基である。

[0026] ・一般式 (M I - 1) で表される構造単位

一般式 (M I - 1) における X は、環状骨格を含む 1 価の有機基であればよい。この環状骨格は、ベンゼン環などの芳香族基であってもよいし、環状脂肪族基であってもよい。諸性能のバランスの点では、X は、環状脂肪族基を含むことが好ましい。環状脂肪族基は好ましくは飽和しており、炭素-炭素二重結合を含まないことが好ましい。

具体的には、X は、シクロアルキル基または環状脂肪族基であることが好ましい。より具体的には、X は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などであることが好ましい。

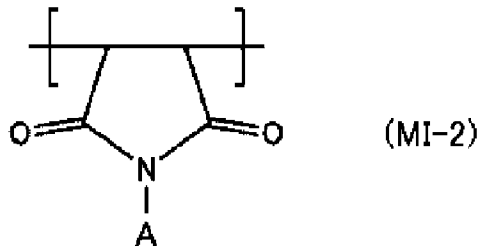
X は置換基を有していてもいなくてもよい。溶解性の適切な制御の点では、X は置換基を有しないことが好ましい。

[0027] ・一般式 (M I - 2) で表される構造単位

アルカリ可溶性の最適化や、種々の性能の調整の観点から、ポリマーは、さらに、以下一般式 (M I - 2) で表される構造単位を有することが好ましい。ポリマーが一般式 (M I - 2) で表される構造単位を有することにより、本実施形態の樹脂組成物を用いてパターン形成をする場合に、現像液によるパターンの膨潤を抑えやすくなる場合がある。

[0028]

[化9]



[0029] 一般式 (MI-2) 中、

Aは、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

[0030] アルカリ可溶性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基などを挙げることができる。

溶解性の最適化や諸性能のバランスの観点から、Aは、フェノール性ヒドロキシ基を含む基であることが好ましい。より具体的には、Aは、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ であることが好ましい。

ちなみに、Aが水素原子である場合も、一般式 (MI-2) で表される構造単位は、ポリマーのアルカリ可溶性を向上させる機能を有する。これは、構造単位中の2つのカルボニル基がN原子の電子を求引することにより水素原子が解離しやすくなっているためである。

[0031] ・その他の構造単位

ポリマーは、上掲の構造単位以外の構造単位を有していてもよいし、有していなくてもよい。上掲の構造単位以外の構造単位としては、例えば、一般式 (MI-1) で表される構造単位中のマレイミド構造が開環した構造単位、一般式 (MI-2) で表される構造単位中のマレイミド構造が開環した構造単位、無水マレイン酸またはその誘導体由来する構造単位、などを挙げることができる。

[0032] 上掲の構造単位以外の構造単位として、具体的には、一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の全てが、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有する基ではない構造単位を挙げることができる。具体的には、一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つが、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基ま

たはアラルキル基であり、残りが水素原子である構造単位を挙げることができる。ここでのアルキル基は直鎖状でも分岐状であってもよい。アルキル基の炭素数は例えば1～20、好ましくは1～10、より好ましくは3～8である。シクロアルキル基の炭素数は、例えば5～8である。アリアル基の炭素数は、例えば6～20、より好ましくは6～12である。アラルキル基の炭素数は、例えば7～13である。この構造単位は、ポリマーを適度に疎水的とすることにより、アルカリ現像液への溶解性を調整する機能を有する。

[0033] ちなみに、レジスト組成物としての使用を考慮すると、ポリマーは、エポキシ基含有構造単位を含まないか、または含むとしてもその比率はポリマーの全構造単位中5mol%以下が好ましく、3mol%以下が好ましく、1mol%以下が好ましい。

同様に、ポリマーは、オキセタニル基含有構造単位を含まないか、または含むとしてもその比率はポリマーの全構造単位中5mol%以下が好ましく、3mol%以下が好ましく、1mol%以下が好ましい。

さらに、ポリマーは、ケイ素原子含有構造単位を含まないか、または含むとしてもその比率はポリマーの全構造単位中5mol%以下が好ましく、3mol%以下が好ましく、1mol%以下が好ましい。

[0034] ・各構造単位の比率

ポリマー中の、一般式(NB)で表される構造単位の含有比率は、好ましくは3～45mol%、より好ましくは5～35mol%である。また、ポリマー中の、一般式(MI-1)で表される構造単位の含有比率は、好ましくは20～70mol%、より好ましくは30～60mol%である。

ポリマーが一般式(MI-2)で表される構造単位を有する場合、その含有比率は、アルカリ現像液への溶解性の最適化や諸性能のバランスの観点から、好ましくは10～65mol%、より好ましくは20～55mol%である。

ポリマーがその他の構造単位、例えば一般式(NB)において R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の全てが、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、一

C(CF₃)₂OH基を有する基ではない構造単位を有する場合、その含有比率は、適切な溶解性を得る観点から、好ましくは1～50mol%、より好ましくは10～30mol%である。

ポリマー中の各構造単位の比率を適切に調整することにより、アルカリ現像液に対するポリマーの溶解性を最適化することができる。また、ポリマー中の各構造単位の比率を適切に調整することにより、樹脂組成物をアルカリ現像処理してパターン形成する際の、パターンの解像性を高めたり、パターンの膨潤を抑制できたりする場合がある。

[0035] ・ポリマーについてのその他の情報

本実施形態の樹脂組成物は、1のみのポリマーを含んでもよいし、2以上のポリマーを含んでもよい。本実施形態の樹脂組成物が2以上のポリマーを含む場合、すべてのポリマーが一般式(NB)で表される構造単位と一般式(MI-1)で表される構造単位とを有するポリマーであってもよいし、一部のポリマーは一般式(NB)で表される構造単位と一般式(MI-1)で表される構造単位とを有するポリマーでなくてもよい。ただし、効果を確実に得る観点では、樹脂組成物中の全ポリマーの、好ましくは50質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上が一般式(NB)で表される構造単位と一般式(MI-1)で表される構造単位とを有するポリマーである。

[0036] ポリマーの重量平均分子量は、アルカリ現像液への適度な溶解性などを考慮して適宜調整すればよい。ポリマーの重量平均分子量は、例えば3000～100000、好ましくは3000～50000、さらに好ましくは3000～12000、特に好ましくは3000～6000である。

レジスト組成物として用いる際のパターンのラフネスの一層の低減の観点から、ポリマーの分散度(PDI)は、好ましくは1.1～2.0、より好ましくは1.1～1.6である。

[0037] 樹脂組成物の不揮発成分(溶剤以外の成分)中のポリマーの比率は、好ましくは1～20質量%、より好ましくは1～15質量%である。

[0038] ・ポリマーの合成法および精製法

ポリマーは、通常、ラジカル重合法により合成（製造）することができる。つまり、上記各一般式の構造単位に対応するモノマー（ラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を有する）を、適当な有機溶剤中で、ラジカル開始剤の作用により重合させることにより、ポリマーを合成（製造）することができる。合成の具体的条件については公知情報を適宜参照することができる。

また、合成されたポリマーの精製方法（不純物の低減方法）についても、公知情報を適宜参照することができる。特に、本実施形態の樹脂組成物をレジスト組成物として用いる場合、不純物は極力低減されることが好ましい。

[0039] [溶剤]

本実施形態の樹脂組成物は、溶剤を含む。別の言い方として、本実施形態の樹脂組成物は、好ましくは、少なくともポリマーが、溶剤に溶解または分散したものである。

溶剤は、典型的には有機溶剤を含む。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ラクトン系溶剤、カーボネート系溶剤などが挙げられる。

[0040] 好ましい溶剤としては、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）、乳酸エチル、メチルイソブチルカルビノール（MIBC）、ガンマブチロラクトン（GBL）、N－メチルピロリドン（NMP）、メチル－n－アミルケトン（MAK）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、これらの混合物、などを挙げることができる。

[0041] 溶剤は、単独溶剤であってよいし、混合溶剤であってもよい。

溶剤の使用量は、組成物中の不揮発成分濃度が、通常1～20質量%、好ましくは1～15質量%程度となる量で適宜調整される。

[0042] [樹脂組成物を感光性とするための成分]

本実施形態の樹脂組成物をレジスト組成物として用いるためには、樹脂組

成物は、感光性であることが好ましい。「感光性である」とは、活性光線または放射線の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化することを意味する。

[0043] 一例として、樹脂組成物は、活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物（酸発生剤）と、酸の作用により架橋反応を起こす化合物（架橋剤）と、を含むことが好ましい。酸発生剤と架橋剤とを含む樹脂組成物で形成した樹脂膜に活性光線または放射線を照射し、その後樹脂膜を現像することで、ネガ型の樹脂パターンを形成することができる。

[0044] 別の例として、樹脂組成物は、1分子中に2以上のジアジリン構造を含む化合物（以下、ジアリジン化合物と表記する）を含むことが好ましい。ジアリジン化合物を含む樹脂組成物で形成した樹脂膜に活性光線または放射線を照射し、その後樹脂膜を現像することで、ネガ型の樹脂パターンを形成することができる。

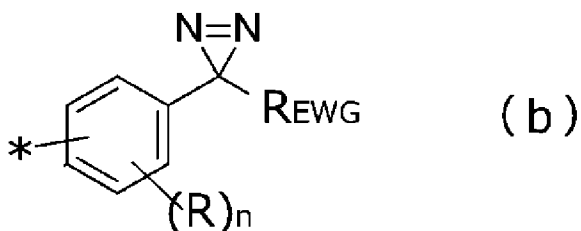
ジアリジン化合物に活性光線または放射線が照射されると、ジアリジン構造から N_2 が脱離し、カルベン（価電子を六個しか持たず、電荷を持たない、二配位の炭素）が生成する。発生したカルベンはポリマーと反応して結合を形成する。特に、発生したカルベンはC-H結合に挿入されるため、カルベンの反応相手であるポリマーは特別な官能基を有している必要がない。よって、ジアリジン化合物は様々なポリマーと結合形成可能である。本実施形態においては、「1分子中に2以上のジアジリン構造を含む」ジアリジン化合物を用いているため、ポリマーがジアリジン化合物によって「架橋」される。このため、樹脂膜において活性光線または放射線が照射された部分は、現像液に対して不溶化または難溶化する。よって、樹脂膜に活性光線または放射線を選択的に照射し、その後現像処理をすることで、パターンを形成することができる。

[0045] 以下では、ジアリジン化合物について説明する。

[0046] ジアリジン化合物1分子中のジアジリン構造の個数は、通常2～6個、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個である。

[0047] ジアリジン化合物は、好ましくは、以下一般式（b）で表される構造を含む。具体的には、ジアリジン化合物は、1分子中に2以上の以下一般式（b）で表される構造を含むことが好ましい。

[0048] [化10]



[0049] 一般式（b）中、

R_{EWG} は、電子求引性基を表し、

Rは、複数存在する場合はそれぞれ独立に、1価の置換基を表し、

nは、0～4の整数を表し、

*は、他の化学構造との結合を表す。

[0050] ジアリジン化合物1分子中に2以上存在する一般式（b）で表される構造は、同一の構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。後者の例としては、1分子中に、nが0である一般式（b）で表される構造と、nが1である一般式（b）で表される構造と、を有する化合物（B）などが挙げられる。

[0051] R_{EWG} は、有機化学の分野で一般に電子求引性基と認識されている任意の基であることができる。 R_{EWG} として具体的には、フッ化アルキル基、塩素化アルキル基、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CHO$ 、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SO_3H$ などを挙げることができる。ここで、Rは1価の有機基であり、具体的には一般式（NB）における炭素数1～30の有機基と同様のものを挙げることができる。

合成容易性やコストと、電子線またはEUV光への敏感性の観点から、 R_{EWG} はフッ化アルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

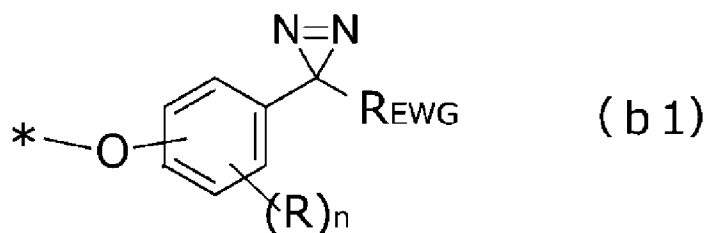
[0052] Rの具体例としては、一般式（NB）における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の

炭素数 1 ～ 30 の有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基などを挙げることができる。

ジアリジン化合物の合成／入手容易性の観点からは、 n は好ましくは 0 である。

[0053] ジアリジン化合物は、より好ましくは、以下一般式 (b 1) で表される構造を含む。

[0054] [化11]



[0055] 一般式 (b 1) 中、 R_{EWG} 、 R 、 n および $*$ の定義は、一般式 (b) のこれらと同様である。

R_{EWG} 、 R および n の好ましい態様も、一般式 (b) で挙げたものと同様である。

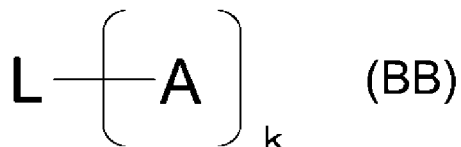
[0056] 一般式 (b 1) で表される構造においては、酸素原子の電子供与性により、ジアリジン構造部分の反応性が高まり、電子線または E U V 光の照射によりカルベンがより発生しやすい傾向がある。つまり、一般式 (b 1) で表される構造を含むジアリジン化合物を用いることにより、感度をより高められる傾向がある。

[0057] ジアリジン化合物 1 分子中に 2 以上存在する一般式 (b 1) で表される構造は、同一の構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。後者の例としては、1 分子中に、 n が 0 である一般式 (b 1) で表される構造と、 n が 1 である一般式 (b 1) で表される構造と、を有する化合物 (B) などが挙げられる。

[0058] ジアリジン化合物は、具体的には以下一般式 (B B) で表される構造であることができる。

[0059]

[化12]



[0060] 一般式 (BB) において、

Aは、上記一般式 (b) または一般式 (b 1) で表される基を表し、

kは、2以上の整数であり、

Lは、k 価の連結基である。

[0061] 一般式 (BB) においては、複数のAが存在しうる。複数のAは、同一構造であってもよいし、互いに異なる構造であってもよい。

[0062] 合成・入手容易性や、各種性能のバランスの観点から、kは2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2～3がさらに好ましい。

[0063] Lが2 価の連結基である場合、Lは、具体的には、直鎖または分岐のアルキレン基、脂環式基から2つの水素原子を除いた基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ (Rは1 価の有機基)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、これらの基のうち2以上が連結した基、などであることができる。Lは、好ましくは、直鎖または分岐のアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、または、これら基のうち2以上が連結した基である。

Lが3 価以上の連結基である場合、Lは、具体的には、上記の2 価の連結基からさらに1 以上の水素原子を除いた基であることができる。

Lは、典型的にはk 価の有機基である。

[0064] ジアリジン化合物の合成容易性や、適度な硬化性などの点で、L部分の「長さ」が適度であることが好ましい。

ここでのL部分の「長さ」とは、一般式 (BB) で表されるジアリジン化合物中、Lにおいて、あるAが直接共有結合している原子を起点として、L中の共有結合のみを辿って、別のAが直接共有結合している原子に到着するまで (終点) の最短経路中に存在する原子の数、と定義される。ただし、L部分のAが一般式 (b 1) で表される基である場合には、一般式 (b 1) に

においてベンゼン環に連結している酸素原子もLに含めて、L部分の「長さ」を求める。つまり、L部分のAが一般式(b1)で表される基である場合には、一般式(b1)における酸素原子を起点または終点とする。また、ジアリジン化合物が3以上のAを有する場合には、定義可能な長さのうち最も短い長さを、「長さ」として採用する。例えばジアリジン化合物がAとしてA1、A2およびA3の3つを有し、A1からA2までの「長さ」が10、A1からA2までの「長さ」が12である場合、この化合物(B)におけるL部分の「長さ」は10である。

例えば、後掲の実施例で使用するBondLynx GEN-1におけるL部分の「長さ」は1、BondLynx GEN-111aにおけるL部分の「長さ」は10、BondLynx GEN-111eにおけるL部分の「長さ」は14である。

[0065] ジアリジン化合物の合成容易性や、適度な硬化性などの点で、L部分の「長さ」は、一例として1~20、好ましくは1~16である。別の例として、L部分の「長さ」は、好ましくは6~20、より好ましくは8~20である。L部分が「適度に長い」ことにより、組成物を膜としたときの膜中でのジアリジン化合物（またはジアリジン化合物から生成したカルベン）がポリマーと反応しやすくなり、感度の一層の向上を図れる場合がある。一方、L部分が「長すぎない」ことにより、ジアリジン化合物（またはジアリジン化合物から生成したカルベン）とポリマーとの接触が抑えられるため、組成物の経時安定性が高まる可能性がある。

[0066] Lが電子求引性であるか、または、Lが電子求引性基で置換されていることにより、組成物の経時安定性を高められる傾向がある。例えば、一般式(BB)においてLがフッ素原子を有しているジアリジン化合物、一般式(BB)においてLがフッ素原子で置換された有機基であるジアリジン化合物一般式(BB)においてLがフッ化アルキレン基であるジアリジン化合物、などを用いることで、組成物の経時安定性を高められる傾向がある。

Lが電子求引性であるか、または、Lが電子求引性基で置換されているこ

とにより、 N_2 が脱離してのカルベンの発生が熱力学的に若干不利となる、つまりカルベンが若干発生しにくくなると考えられる。このため、ジアリジン化合物の意図せぬ分解が抑えられて、感度が向上すると考えられる。感度は若干悪くなる可能性はあるが、組成物の経時安定性を重視する場合には、 L が電子求引性であるか、または、 L が電子求引性基で置換されているジアリジン化合物を選択することが好ましい。

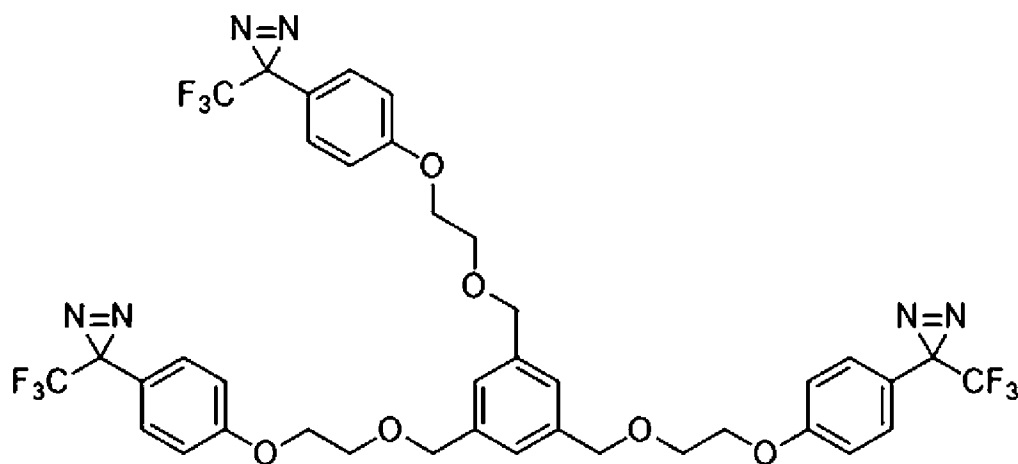
[0067] ジアリジン化合物の分子量は、典型的には100～2000、好ましくは100～1000である。ジアリジン化合物は、典型的には低分子化合物であり、ポリマーではない。

[0068] ジアリジン化合物は、例えば、カナダを本拠地とするXlynX Materials Inc. 社から購入することができる。

また、ジアリジン化合物としては、特許文献2で例示されているジアリジン構造を有する化合物を具体的に挙げることもできる。

さらに、以下に示される構造を有するジアリジン化合物も好ましく用いられる。

[0069] [化13]



[0070] ジアリジン化合物を用いる場合、1のみのジアリジン化合物を用いてもよいし、2以上のジアリジン化合物を併用してもよい。

各種性能のバランスの観点から、ジアリジン化合物を用いる場合、その量は、ポリマー100質量部に対して、通常5～50質量部、好ましくは8～

40質量部、さらに好ましくは10～30質量部である。

[0071] [その他任意成分]

本実施形態の樹脂組成物は、上記以外の任意成分を含むことができる。任意成分の例としては、現像助剤、可塑剤、酸化防止剤、レベリング剤、界面活性剤、等が挙げられる。

[0072] 特に、塗布により面内均一性が良好な樹脂膜を得る観点で、1または2以上の界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の種類は特に限定されない。溶剤に適切に溶解または分散するものを適宜用いることができる。

界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、新秋田化成社の「エフトップ」シリーズ、スリーエム社の「フロラード」シリーズ、D I C社の「メガファック」シリーズ、A G Cセイケミカル社の「サーフロン」シリーズなどを挙げることができる。

界面活性剤としては、好ましくは、フッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤を用いることができる。特に、フッ素原子を含有するノニオン系界面活性剤が好ましく用いられる。

界面活性剤を用いる場合、その使用量は、ポリマー100質量部に対して、例えば0.01～3質量部、具体的には0.1～1質量部とすることができる。

[0073] <パターン形成方法および電子デバイスの製造方法>

活性光線または放射線の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂組成物、つまり感光性の樹脂組成物を用いて、以下のような工程を経ることでパターンを形成することができる。

- ・樹脂組成物を基板上に塗布して樹脂膜を形成する第一工程
- ・第一工程で形成された樹脂膜に電子線を照射するか、またはEUV光を照射する第二工程
- ・第二工程後の樹脂膜を現像して、樹脂パターンが形成された基板を得る第三工程

により、基板上に樹脂パターンを形成することができる。

[0074] また、

- ・上記のようにして得られた樹脂パターンが形成された基板を、エッチングする第四工程、
 - ・第四工程後の基板上に残存する樹脂パターンを除去する除去工程、
- などの工程を行うことにより、電子デバイスを製造することができる。

[0075] 以下、これら工程について具体的に説明する。

[0076] (第一工程：樹脂膜の形成)

樹脂膜を形成する基板は特に限定されない。例えばガラス基板、シリコンウェハ、セラミック基板、アルミ基板、SiCウエハー、GaNウエハー、銅基板、銅メッキ基板などを挙げることができる。

基板は、未加工の基板であってもよいし、電極や素子が表面に形成された基板であってもよい。

基板上に予め反射防止膜を設けておいてもよい。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0077] 樹脂膜の形成方法は特に限定されない。電子デバイスの製造分野では、スピナーを用いた回転塗布が一般的だが、他の方法でもよい。例えば、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング、インクジェット法などでもよい。

[0078] 基板上に塗布された組成物の乾燥は、典型的には加熱処理により行われる。加熱温度は、通常50～140℃、好ましくは60～120℃である。溶剤の迅速かつ十分な乾燥と、ジアリジン化合物からのカルベン発生抑制の観点から、適切な乾燥温度を設定すればよい。加熱の時間は、加熱装置により

異なるが、ホットプレートを使用した場合、通常30～300秒、好ましくは60～180秒程度、熱風式オーブンを使用した場合、通常5～60分、好ましくは10～30分程度である。

[0079] 樹脂膜の膜厚（乾燥厚み）は、特に限定されず、最終的に得ようとするパターンのサイズやアスペクト比に応じて適宜調整すればよい。膜厚は、組成物中の不揮発成分濃度の調整や塗布方法の変更などにより調整可能である。膜厚は、例えば10～1000nm、具体的には20～500nmである。

[0080] （第二工程：活性光線または放射線の照射）

露光工程は、通常、活性光線または放射線を樹脂膜に照射することにより行われる。

活性光線または放射線として好ましくは、遠紫外線、極紫外線（EUV光）、電子線などを挙げることができる。

活性光線または放射線として電子線を照射する場合、その照射量は、例えば10～1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、具体的には20～500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とすることができる。電子線の加速電圧は、例えば10～200keV、具体的には30～150keVとすることができる。

遠紫外線またはEUV光を照射する場合、その照射量は、例えば0.1～500mJ $/\text{cm}^2$ 、具体的には1～250mJ $/\text{cm}^2$ とすることができる。

[0081] 樹脂膜を「パターニング」するため、遠紫外線またはEUV光を照射する場合には、通常、フォトマスクを介して遠紫外線またはEUV光を照射する。

[0082] 本実施形態の樹脂組成物のアルカリ溶解性は適切に調整されている。よって、本実施形態の樹脂組成物は、電子線またはEUV光による微細なパターン形成に好ましく用いられる。

[0083] 必要に応じ、活性光線または放射線の照射後、かつ第三工程（現像）の前に、樹脂膜を加熱してもよい（露光後加熱：Post Exposure Bake）。その温度は、例えば70～150℃、好ましくは70～120

℃である。また、時間は、例えばホットプレートを使用した場合、通常30～300秒、好ましくは50～180秒である。

[0084] 通常、露光後加熱は、化学増幅型の組成物において、活性光線または放射線の照射により発生した酸の働きによる連鎖的な反応を促進するために行われている。

一方、本実施形態の樹脂組成物は、必ずしも化学増幅型ではない。具体的には、前述のジアリジン化合物を含む樹脂組成物は必ずしも化学増幅型ではない。このため、露光後加熱を行わなくても原理的にはパターンニング可能である。しかしながら、ジアリジン化合物の分解の促進、かつ／または、ポリマーとジアリジン化合物との結合形成の促進のため、露光後加熱を行うことが有効な場合もある。

[0085] (第三工程：現像)

活性光線または放射線が照射された樹脂膜を、現像することで、パターンを得ることができる。通常、現像は、現像液を用い、浸漬法、パドル法、回転スプレー法などの方法により行うことができる。現像により、通常、感光性樹脂膜の未露光部が溶出除去され、ネガ型のパターンが得られる。

[0086] 現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられる。アルカリ水溶液として具体的には、(i) 水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ水溶液、(ii) エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン水溶液、(iii) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液などが挙げられる。

現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が好ましい。テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの濃度は、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0087] また、現像液としては、有機溶剤を含有する現像液、具体的には有機溶剤を主成分とする現像液（現像液の50質量%以上が有機溶剤である）を用い

ることもできる。有機溶剤を含有する現像液として、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などを用いることができる。有機溶剤を含有する現像液についてより具体的には、特許文献１の段落０２９９～０３０５の記載を参考にすることができる。

[0088] 第三工程を経ることにより、基板上に樹脂パターンを得ることができる。現像の後、リンス液により樹脂パターンおよび基板を洗浄することが好ましい。リンス液としては、超純水やアルコールが好適である。

[0089] (第四工程：エッチング)

上記第一～第三工程のようにして得られた樹脂パターンが形成された基板をエッチングすることで、基板を加工することができる。具体的には、樹脂パターンが形成された基板にエッチングガスを当てることで、基板における樹脂パターンが形成されていない部分にパターンを形成することができる。つまり、樹脂パターンは、エッチングの際に、基板が加工されないようにする「レジストパターン」として機能する。エッチングは、ウェットエッチングでもよいが、微細加工のしやすさの点では通常はドライエッチングである。

エッチングの具体的条件や、使用可能なエッチングガスなどについては、製造しようとする電子デバイスの構造やスペックに応じて適宜変更・最適化すればよい。

[0090] 上述のように、本実施形態の樹脂組成物で形成したパターンは、エッチングの際にレジストパターンとして機能する。換言すると、本実施形態の樹脂組成物は、好ましくは「エッチングプロセスの際のレジストパターンの形成用」である。つまり、本実施形態の樹脂組成物は、好ましくは、絶縁膜のような永久膜（最終的な電子デバイス中に残る膜）形成用途には用いられない。

[0091] (除去工程)

第四工程（エッチング）の後に残存する樹脂パターンは、通常、レジスト

剥離液により除去される。

また、エッチングにより発生した残渣は、エッチング残渣除去液により除去することができる。

レジスト剥離液やエッチング残渣除去液としては、公知のものを適宜用いることができる。

[0092] (その他工程)

電子デバイスの製造に当たっては、上記以外の種々の工程、例えば、イオンインプランテーション工程、バンプ電極形成工程、再配線形成工程などを行ってもよい。

[0093] <ポリマー>

ここまでは、特定の構造単位を有するポリマーと、溶剤と、を含む「樹脂組成物」の実施形態を中心に説明した。

一方、<樹脂組成物>の項で説明したポリマーは、それ自体、アルカリ溶解性やその他の好ましい特性を有するために有用なものである。つまり、<樹脂組成物>の項で説明したポリマーは、それ単独で種々の用途に適用可能なものであり、感光性の樹脂組成物以外にも様々な目的のために使用可能なものである。

ポリマーの具体的態様については、<樹脂組成物>の「ポリマー」の項目で説明済みのため、改めての説明は省略する。

[0094] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

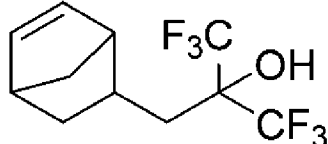
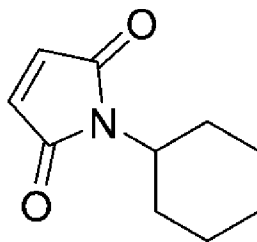
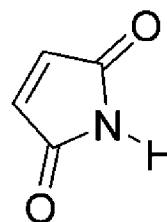
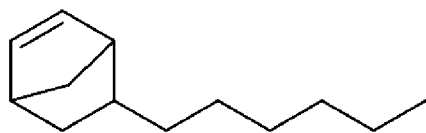
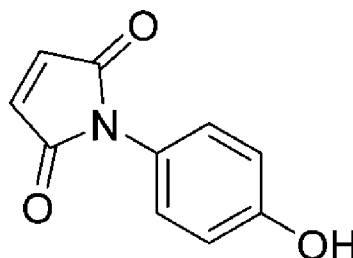
実施例

[0095] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

[0096] <モノマーの準備>

以下のモノマーを準備した。

[0097] [化14]

HFANB**CyMI****H-MI****HexNB****HPMI**

[0098] <ポリマーの合成（製造）>

後掲の表 1 に示す合成例 1 のポリマーは、以下のようにして合成（製造）した。

[0099] (1) HFANB (9.2 g、33 mmol)、CyMI (6.0 g、33 mmol) および H-MI (3.2 g、33.3 mmol) を量り取った。これらを、重合溶媒（アニソール、67 g）中に投入した。モノマーが投入された溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 150℃まで加温した。

(2) 富士フイルム和光純薬株式会社製の重合開始剤 VR-110 (0.51 g、2 mmol) を溶媒（アニソール、7.5 g）に投入した。この重合開始剤溶液を、窒素雰囲気下で 150℃に加温されたモノマー重合溶液へ投入した。重合開始剤の量は、モノマー 1 mol に対して 0.02 mol とした。また、モノマーおよび重合開始剤の不揮発成分が 20 質量%程度となるように、モノマーの投入量および重合溶媒の量を調整した。

(3) 上記(2)の、モノマーおよび重合開始剤が投入された重合溶媒を、窒素雰囲気下で150℃のまま1.5時間攪拌を継続した。

(4) 加熱および攪拌終了後、室温まで放冷した。重合溶媒の4倍質量のヘプタンに、冷却した重合溶媒を滴下し、白色～黄色の粉体を沈殿させた。粉体をろ過し、ヘプタンで洗浄した後、80℃の真空乾燥機で終夜乾燥させ、白色～黄色のポリマー粉体を得た。

[0100] ちなみに、得られたポリマー中の各構造単位の比率は、上記(3)の終了後の重合溶媒中の、各残存モノマーの量を、ガスクロマトグラフィー測定することにより求めた。つまり、仕込みモノマー量から残存モノマー量を引いた量のモノマーがポリマー中に導入されたとみなした。

[0101] 得られたポリマーについては、標準物質としてポリスチレンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w を求めた。

[0102] 合成例2以降のポリマーについては、使用モノマーの種類および比率、ならびに重合溶媒を表1に記載のように変更した以外は合成例1と同様にして合成した。

[0103] 合成例2のポリマーについては、重DMSO溶媒中で $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。測定の結果、使用したモノマー中の官能基に由来するピークとして、以下3つのピークが確認された。

(i) 11.0～11.8 ppm : H-MI中のN-H基中のH

(ii) 7.4～7.8 ppm : HFANB中のヒドロキシ基中のH

(iii) 3.5～3.9 ppm : CyMI中のシクロヘキシル基において、N原子と結合している炭素原子に結合しているH

[0104] また、上記(i)、(ii)および(iii)のピークの面積比から求められる、各モノマーの導入率は28mol%、47mol%および25mol%であった。これら導入率は、ガスクロマトグラフィー測定によるモノマー消費率とほぼ一致した。

[0105] <ポリマーの溶解速度の測定>

合成されたポリマーを、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）に溶解して、濃度が10質量%の溶液を調製した。

この溶液をそれぞれシリコンウェハ上にスピンコートし、溶剤を乾燥させて膜厚 T がおおよそ300nmの樹脂膜を得た。

この樹脂膜を、25℃下で、シリコンウェハごと、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬して、膜厚ゼロになるまでの時間 t を計測した。

そして、 T/t の計算により溶解速度を算出した。

[0106] <感光性の樹脂組成物の調製、および評価>

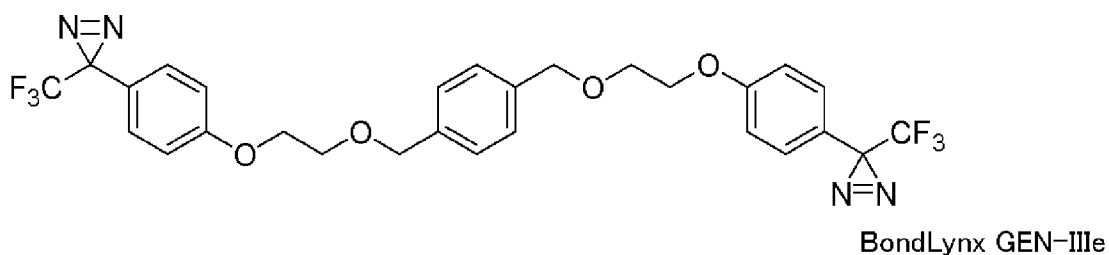
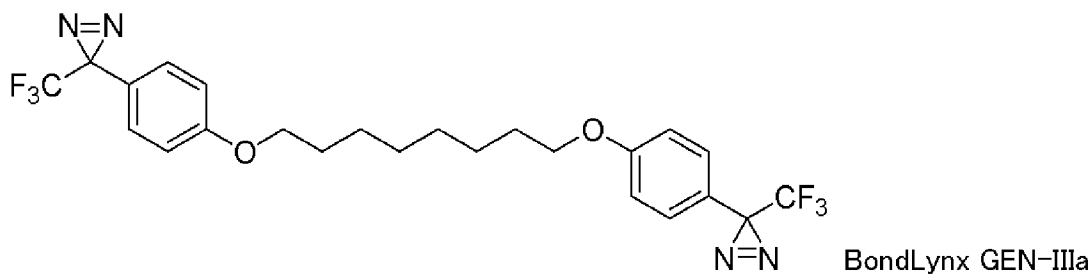
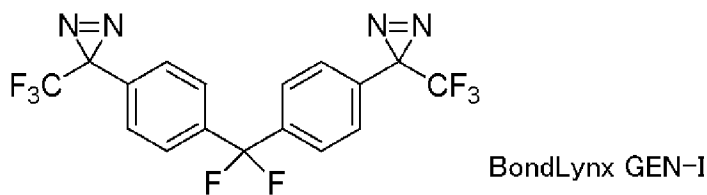
後掲の表2に記載のポリマーと、以下に示すジアリジン化合物のいずれかと、を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解した。これにより感光性の樹脂組成物を調製した。

ジアリジン化合物の量は、ポリマー100質量部に対して20質量部とした。

不揮発成分濃度については、後述の「アルカリ溶解性」（表2）および「電子線照射量と残膜率」（表3）の評価用には不揮発成分濃度が10質量%となるようにした。また、「ラインアンドスペース（L/S）パターン形成」（表4）の評価用には不揮発成分濃度が3質量%となるようにPGMEAの量を調整した。

[0107]

[化15]



[0108] 得られた感光性の樹脂組成物を用いて、以下の測定・評価を行った。

[0109] [アルカリ溶解性]

樹脂組成物を、スピンコート法によりシリコンウェハ上に塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 T がおよそ 70 nm の樹脂膜を得た。

この樹脂膜を、 25°C 下で、シリコンウェハごと、 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬した。膜厚ゼロになるまでの時間 t を計測し、 T/t の計算により溶解速度を算出した。

[0110] [電子線照射量と残膜率]

まず、シリコンウェハ上に、スピンコート法により組成物を塗布し、溶剤を乾燥させることにより樹脂膜を形成した。このときの樹脂膜の厚みは表3に示したとおりとした。

次に、樹脂膜に、加速電圧 130 keV の電子線を照射した。電子線照射量と残膜率の関係を把握するため、1枚の樹脂膜中に、電子線照射量が $20 \sim 300\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の間で異なるドーズの電子線を照射した複数の領域を設けた。

電子線の照射後、樹脂膜を、シリコンウェハごと、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬した。現像時間（樹脂膜を現像液に浸漬していた時間）は表3に示したとおりとした。

[0111] [ラインアンドスペース（L/S）パターン形成]

まず、シリコンウェハ上に、スピンコート法により組成物を塗布し、溶剤を乾燥させることにより樹脂膜を形成した。このときの樹脂膜の厚みは表3に示したとおりとした。

次に、樹脂膜に、加速電圧130keVの電子線を照射した。電子線の照射は、50nmラインアンドスペース（L/S）パターン、100nm L/Sパターン、または200nm L/Sパターンが形成されるように選択的に行った。ライン部への電子線の照射量については、上記「電子線照射量と残膜率」の結果を踏まえつつ、以下のようにした。

・実施例1

200nm L/S：150 μ C/cm²、100nm L/S：150 μ C/cm²、50nm L/S：150 μ C/cm²

・実施例2

200nm L/S：150 μ C/cm²（100nm L/S以下は満足に解像せず）

・実施例3

200nm L/S：150 μ C/cm²、100nm L/S：200 μ C/cm²、50nm L/S：250 μ C/cm²

電子線の照射後、樹脂膜を、シリコンウェハごと、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、または、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド濃度が1.19質量%になるように純水で希釈した水溶液に浸漬した。現像時間（樹脂膜を現像液に浸漬していた時間）は表4に示したとおりとした。

現像後のシリコンウェハ表面を電子顕微鏡で観察することで、L/Sパターンの解像性を評価した。また、パターンが解像していた場合、パターンの

膨潤の程度を観察した。

[0112] 主としてポリマーに関する情報をまとめて表 1 に示す。また、主として感光性の樹脂組成物の組成および評価結果に関する情報をまとめて表 2 ～表 4 に示す。

表 1 において、溶媒の「G B L」は γ -ブチロラクトンを意味する。

表 1 において、重合溶媒の混合比は質量比である。

表 1 において、ポリマー中の各モノマー由来の構造単位の比率の「%」は、mol %の意味である。

[0113]

[表1]

表1		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12
使用モノマー		a:HFANB b:CyMI c:H-MI			a:HFANB b:HexNB c:CyMI d:HPMI			a:HFANB b:CyMI c:HPMI					
仕込み比 (mol比)	a	1	1	1	0	1	0.5	0.25	1	1	1	1	1
	b	1	1.5	2	1	0	0.5	0.75	1	1.25	1.5	2	2.5
	c	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	d	-	-	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-
ポリマー中の 各モノマー由来の 構造単位のモル比率	a	30%	25%	22%		18%	7%	9%	17%	10%	16%	14%	12%
	b	39%	50%	56%	24%		12%	6%	33%	37%	41%	43%	56%
	c	30%	25%	22%	43%	46%	47%	51%	50%	53%	43%	43%	32%
	d				33%	36%	34%	34%					
重合溶媒		Anisole	同左	同左	Anisole /GBL (3/1)	同左	同左	同左	Anisole /GBL (1/1)	同左	同左	同左	同左
Mw		4300	4500	4900	4200	3400	3500	3400	3400	3600	3700	4100	4800
Mn		2200	2300	2400	3030	2400	2400	2400	2400	2500	2600	3000	3200
ポリマーの アルカリ溶解速度 nm/sec		247	52	13	9	300	28	39	324	330	52	170	9.8

[0114]

[表2]

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリマー		合成例1	合成例2	合成例5	合成例5	合成例11	合成例11	合成例11
ジアリジン化合物		GEN-IIIa	GEN-IIIa	GEN-IIIa	GEN-IIIe	GEN-IIIa	GEN-IIIe	GEN-I
組成物の アルカリ溶解速度	nm/s	22.8	2.4	70	未測定	16	11	10

[0115]

[表3]

表3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
初期膜厚	nm	300	300	600	700	300	350	350
	s	10	180	5	5	40	45	50
電子線照射量 と残膜率	20	0%	0%	0%	0%	11%	11%	0%
	50	24%	46%	0%	0%	45%	29%	0%
	100	53%	84%	15%	0%	76%	48%	12%
	150	68%	92%	36%	10%	93%	63%	47%
	200	79%	94%	52%	22%	97%	80%	49%
	300	91%	97%	73%	40%	99%	96%	51%

[表4]

表4		実施例1	実施例2	実施例3
	塗工初期膜厚	nm	300	350
	現像液	-	2.38質量%TMAH	1.19質量%TMAH
	現像時間	s	180	25
L/S 解像度	200	解像した	解像した	解像した
	100	解像した	解像しなかった	解像した
	50	解像した	解像しなかった	解像した

[0117] 表1に示される通り、合成例1～12のポリマーは、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有することが確認された。また、表2に示される通り、合成例で得られたポリマーとジアリジン化合物とを用いて調製した樹脂組成物も、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有することが確認された。

[0118] さらに、表3に示される樹脂組成物で形成した樹脂膜に電子線を照射することにより、樹脂膜はアルカリ現像液に不溶化した。具体的には、電子線の照射量の増加に伴い残膜率が大きくなった。つまり、表3に示される樹脂組成物は、感光性の樹脂組成物として好ましく使用可能であることが示された。

[0119] 加えて、表 4 に示される樹脂組成物で形成した樹脂膜に電子線を照射することにより、微細なパターンを形成することができた。特に実施例 1 および 3 の樹脂組成物を用いた場合、50 nm L/S という非常に微細なパターンを形成することができた。

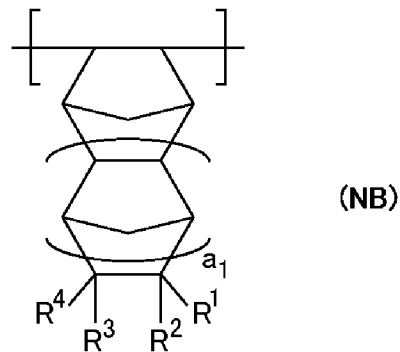
ちなみに、電子顕微鏡での観察の限り、実施例 1 ～ 3 で得られた L/S パターンの、現像液による膨潤は十分に抑えられていた。

[0120] この出願は、2023 年 3 月 29 日に出願された日本出願特願 2023-053506 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 以下一般式（NB）で表される構造単位と、以下一般式（MI-1）で表される構造単位と、を有するポリマーと、
 溶剤と、
 を含む樹脂組成物。

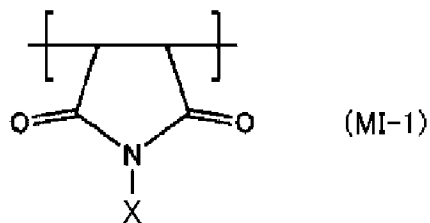
[化1]



一般式（NB）中、

R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、ただしR¹、R²、R³およびR⁴のうち少なくとも1つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、
 a₁は0、1または2である。

[化2]

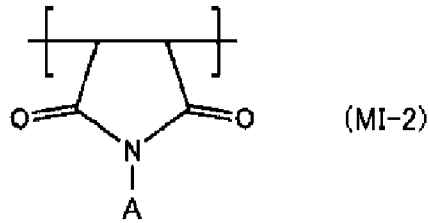


一般式（MI-1）中、

Xは、環状骨格を含む1価の有機基である。

[請求項2] 請求項1に記載の樹脂組成物であって、
 前記ポリマーが、さらに、以下一般式（MI-2）で表される構造単位を有する、樹脂組成物。

[化3]



一般式 (MI-2) 中、

A は、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

[請求項3]

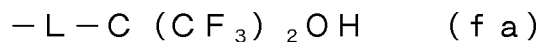
請求項 2 に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (MI-2) における A は、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である、樹脂組成物。

[請求項4]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも 1 つは、以下一般式 (fa) で表される基である、樹脂組成物。



一般式 (fa) 中、L は、単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基である。

[請求項5]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (MI-1) における X は、環状脂肪族基を含む、樹脂組成物。

[請求項6]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記ポリマー中の、前記一般式 (NB) で表される構造単位の含有比率は、1 ～ 50 mol % であり、

前記ポリマー中の、前記一般式 (MI-1) で表される構造単位の含有比率は、10 ～ 80 mol % である、樹脂組成物。

[請求項7]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

活性光線または放射線的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する、樹脂組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の樹脂組成物を基板上に塗布して樹脂膜を形成する第一工程と、

前記樹脂膜に活性光線または放射線を照射する第二工程と、

前記第二工程後の樹脂膜を現像して、樹脂パターンが形成された基板を得る第三工程と、

を含む、パターン形成方法。

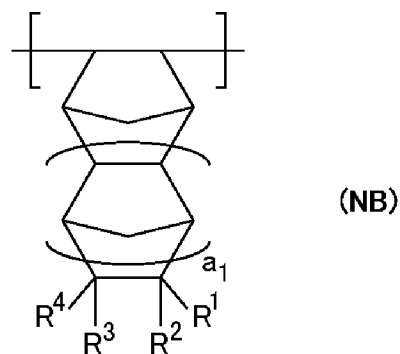
[請求項9] 請求項8に記載のパターン形成方法で得られた、樹脂パターンが形成された基板を、エッチングする第四工程と、

前記第四工程後の基板に残存する樹脂パターンを除去する除去工程と、

を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項10] 以下一般式（NB）で表される構造単位と、以下一般式（MI-1）で表される構造単位と、を有するポリマー。

[化4]

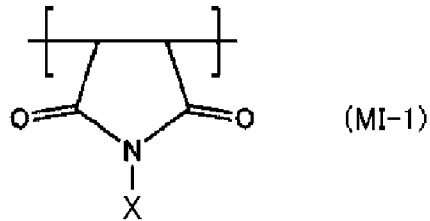


一般式（NB）中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～30の有機基であり、ただし R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、

a_1 は0、1または2である。

[化5]



一般式 (MI-1) 中、

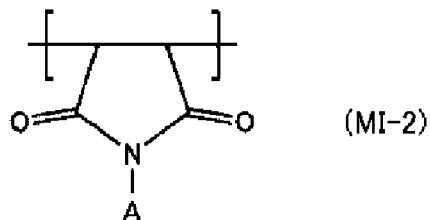
Xは、環状骨格を含む1価の有機基である。

[請求項11]

請求項10に記載のポリマーであって、

さらに、以下一般式 (MI-2) で表される構造単位を有する、ポリマー。

[化6]



一般式 (MI-2) 中、

Aは、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

[請求項12]

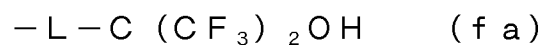
請求項11に記載のポリマーであって、

前記一般式 (MI-2) におけるAは、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である、ポリマー。

[請求項13]

請求項10～12のいずれか1項に記載のポリマーであって、

前記一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくともいずれかは、以下一般式 (fa) で表される基である、ポリマー。



一般式 (fa) 中、Lは、単結合または炭素数1～6のアルキレン基である。

[請求項14]

請求項10～12のいずれか1項に記載のポリマーであって、

前記一般式 (M I - 1) における X は、環状脂肪族基を含む、ポリマー。

- [請求項15] 請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、
前記一般式 (N B) で表される構造単位の含有比率は、1～50 mol % であり、
前記一般式 (M I - 1) で表される構造単位の含有比率は、10～80 mol % である、ポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 35/00(2006.01)i; *C08F 222/40*(2006.01)i; *C08F 232/04*(2006.01)i; *C08L 23/02*(2006.01)i; *G03F 7/004*(2006.01)i
FI: C08L35/00; C08F222/40; C08F232/04; G03F7/004 531; C08L23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L35/00; C08F222/40; C08F232/04; C08L23/02; G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-301278 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02 November 2006 (2006-11-02) claims, paragraph [0167], examples	1, 4-10, 13-15
Y		2-3, 11-12
Y	JP 2019-045622 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) claims, examples	2-3, 11-12
Y	JP 2018-002855 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 11 January 2018 (2018-01-11) claims, examples	2-3, 11-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 June 2024

Date of mailing of the international search report

18 June 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/011256

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-301278	A	02 November 2006	(Family: none)	
JP	2019-045622	A	22 March 2019	(Family: none)	
JP	2018-002855	A	11 January 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 35/00(2006.01)i; C08F 222/40(2006.01)i; C08F 232/04(2006.01)i; C08L 23/02(2006.01)i;
G03F 7/004(2006.01)i
FI: C08L35/00; C08F222/40; C08F232/04; G03F7/004 531; C08L23/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08L35/00; C08F222/40; C08F232/04; C08L23/02; G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-301278 A（富士写真フイルム株式会社）02.11.2006（2006 - 11 - 02） 特許請求の範囲、0167、実施例	1, 4-10, 13-15
Y		2-3, 11-12
Y	JP 2019-045622 A（住友ベークライト株式会社）22.03.2019（2019 - 03 - 22） 特許請求の範囲、実施例	2-3, 11-12
Y	JP 2018-002855 A（住友ベークライト株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） 特許請求の範囲、実施例	2-3, 11-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.06.2024

国際調査報告の発送日 18.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

久保田 葵 4W 5283

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011256

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-301278	A	02.11.2006	(ファミリーなし)	
JP	2019-045622	A	22.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-002855	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	