

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4623419号  
(P4623419)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08G 59/32</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 59/32
<b>C08L 63/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 63/00
<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 501
<b>G03F 7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 503Z
<b>G03F 7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/038 501

請求項の数 10 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-519232 (P2004-519232)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月2日(2003.7.2)  
 (65) 公表番号 特表2005-531680 (P2005-531680A)  
 (43) 公表日 平成17年10月20日(2005.10.20)  
 (86) 國際出願番号 PCT/JP2003/008407  
 (87) 國際公開番号 WO2004/006020  
 (87) 國際公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)  
 審査請求日 平成18年6月16日(2006.6.16)  
 (31) 優先権主張番号 60/393,726  
 (32) 優先日 平成14年7月3日(2002.7.3)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 10/465,511  
 (32) 優先日 平成15年6月19日(2003.6.19)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠式  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男  
 (74) 代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行  
 (74) 代理人 100122644  
 弁理士 寺地 拓己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多環式コポリマーに基づく感光性組成物

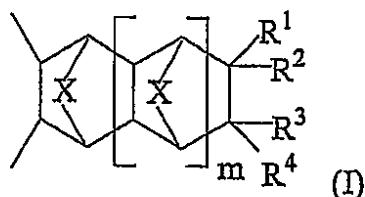
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光で触媒を生成する物質；および

構造式Iの反復単位を有しノルボルネン型モノマーの付加重合により得られるポリマーを含む感光性ポリマー組成物であって、少なくとも当該モノマーのいくつかがグリシルメチルエーテル側基を有し、当該モノマーの他のいくつかが酸不安定側基を有し、反復単位が構造式I：

## 【化1】



10

[式中、XはO、-CH<sub>2</sub>-、および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-から選ばれ；mは0～5の整数であり、そして存在するR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々は、以下の基：

(a) H、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

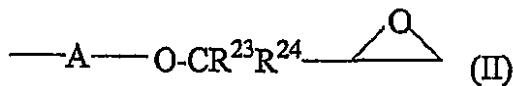
(b) O、N、およびSiから選ばれる1個またはそれ以上のヘテロ原子を含有する、

20

C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub> の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

(c) 構造式II：

【化2】



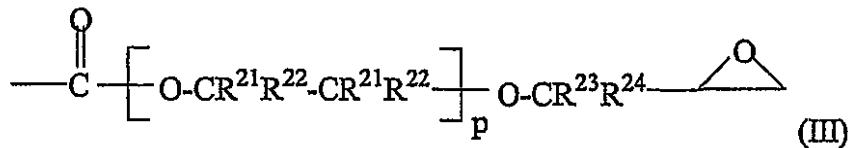
のエポキシ含有基

(式中、AはC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキレンから選ばれる連結基であり、そしてR<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれる)；

10

(d) 構造式III：

【化3】



のエポキシ含有基

20

(式中、pは0 ~ 6の整数であり、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は上記で定義されたものと同じであり、存在するR<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>の各々はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれる)；

(e) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>6</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)R<sup>6</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)R<sup>6</sup>、および-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)OR<sup>6</sup>；ならびに

(f) C<sub>1</sub> ~ C<sub>25</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレンおよびアルキレンアリールから選ばれる連結基でいっしょに連結されるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の中の2種の任意の組み合わせ、

の一つから独立して選ばれ：

30

ここで、nは1 ~ 25の整数であり、R<sup>5</sup>は酸不安定基であり、R<sup>6</sup>はH、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、および上記で定義されたものと同じである構造式IIのエポキシ含有基から選ばれる]

の構造を有する、前記組成物。

【請求項2】

光で触媒を生成する物質がフォトアシッドジェネレーターを含み；付加重合がニッケル化合物またはパラジウム化合物を使用して開始され；少なくとも別の反復単位がアラルキル側基を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

感光性の誘電性組成物において使用される請求項1または2に記載のポリマー組成物。

40

【請求項4】

グリシジルメチルエーテル側基を有するノルボルネン型モノマーがポリマーの15 ~ 95モル%を包含する、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

アラルキル側基を有する反復単位がポリマーの10 ~ 50モル%を包含し、当該アラルキル側基がフェニルエチル基である、請求項2 ~ 4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】

炭化水素溶媒、芳香族溶媒、脂環式環状エーテル、環状エーテル、アセテート、エステル、ラクトン、ケトン、アミド、脂肪族モノ-ビニルエーテル、脂肪族マルチ-ビニルエーテル、脂環式モノ-ビニルエーテル、脂環式マルチ-ビニルエーテル、芳香族モノ-ビ

50

ニルエーテル、芳香族マルチ - ビニルエーテル、環状カーボネート、およびこれらの混合物、から成る群の反応性および非反応性化合物から選ばれる溶媒を更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかの組成物。

【請求項 7】

感光性の誘電性組成物が 1 種またはそれ以上の増感剤成分を含み； 1 種またはそれ以上の定着剤を含んでいてもよく；請求項 6 の反応性および / または非反応性化合物から選択される溶媒を含んでいてもよい、請求項 3 ~ 6 のいずれかの組成物。

【請求項 8】

基板を用意すること；  
請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を含む溶液を前記基板の少なくとも一面に溶着することにより被膜を形成すること；

前記溶液中の任意の非反応性溶媒の本質的にすべてが除かれるようにすること；  
を含み、

光子放射に少なくとも被膜の一部を露光させそこに触媒を形成し、当該露光部分内に架橋を生じさせ、非架橋部分を除去することを含んでもよく；そして

被膜を熱硬化し、被覆層を形成することを含む、基板上に層を形成する方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかの組成物から形成された層を含む、電気または電子デバイス。

【請求項 10】

前記デバイスが、論理チップ、受動素子、メモリ用チップ、マイクロ電気機械システム (MEMS) チップ、マイクロオプト電気機械システム (MOEMS) チップ、および特定用途向け集積回路 (ASIC) チップから選ばれる、請求項 9 に記載の電気または電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

発明の背景

【発明の分野】

本発明は多環式ポリマー、特に多環式ポリマーを含有する感光性のポリマー組成物に関する。

【0002】

【関連技術の説明】

マイクロエレクトロニクス産業の急速な発展は、次世代の各マイクロ電子デバイスを包装するために、改良された電気特性を有し、感光性の (photodefinaible) 誘電高分子材料に対する需要を増大させた。この産業の傾向は小型で高速の、そしてエネルギー消費の少ない集積回路を必要とする。この要求を満たすために、集積回路構成およびこのような回路のパッケージはサブミクロンの特徴で定義された高密度でなければならない。チップ当たりの構成部品の数を増大させる一つの方法は、チップ上の最小機能サイズを減少させることである。従って、導電ラインは薄くして、互いに近接させる必要がある。回路の導電ライン間の間隔およびこのような回路構成のパッケージを縮小させると、回路の効率および速度が付随的に増大し、その結果、記憶容量が増加し、情報処理が速められ、そしてエネルギー必要量が低下する。しかしながら、導電ライン間の間隔を縮小させると、ライン間の容量結合が増大して、クロストークが大きくなり、容量損失が増大し、そして R C 時定数が増大する。

【0003】

このような容量結合の増大および伝播遅延、同時スイッチングノイズ、等のような有害な影響を制限するために、低い誘電率を有する高性能ポリマーに相当な関心が示されている。また、集積回路構成のパッケージに使用するのに適切なモジュラスを有するこのような低誘電率の材料に関心が示されている。しかしながら、このような公知のポリマーは、多くの場合、パターン化が困難であり、例えば、このような低誘電率のポリマーおよびこ

10

20

30

40

50

これらのパターニングに使用されるフォトレジスト組成物のエッチ特性は極めて類似している。したがって、ポリマーの部分を選択的に除去する努力は厄介である。この選択性の問題を克服するために、このポリマーとレジスト組成物との間に介在物質を形成することが知られており、ここで、このような介在物質は選択的にパターン化されて、後に下方のポリマー物質のパターン化に使用できるハードマスクを形成する。

【0004】

ハードマスクを形成するのに必要な他の工程は費用効率が低いため、このような工程を必要としない低い誘電率のポリマー材料をパターン化する別の方法が有利であろう。この趣旨で、米国特許番号6,121,340は、光開始剤と、ペンダント加水分解性官能基（例えば、シリルエーテル）を有する反復単位を含む多環式付加ポリマーと、を含むネガティブワーキングの感光性の誘電性組成物を開示する。放射線源に曝すと、光開始剤は加水分解基の加水分解に触媒的に作用し、ポリマー主鎖の選択的架橋を生じさせて、パターンを形成する。従って、前記米国特許の誘電材料はそれ自体が光で限定可能である。しかしながら、前記米国特許に開示された誘電組成物は加水分解反応を進行させるための水分の存在を不利に必要とする。公知のように、誘電層中にこのような水分が存在すると、完成したデバイスおよびデバイスパッケージに信頼性の問題を生じるであろう。

10

【0005】

従って、マイクロエレクトロニクス産業での使用に適するモジュラスを有し、そしてそれ自体が光で限定可能であるが、光で限定されるための水分の存在を必要としない、低い誘電率の材料を提供することが望ましい。また、このような感光性の材料を使用する方法を提供することが望ましく、そしてこのような感光性の材料を誘電材料として採用するマイクロ電子デバイスを提供することが望ましい。

20

【0006】

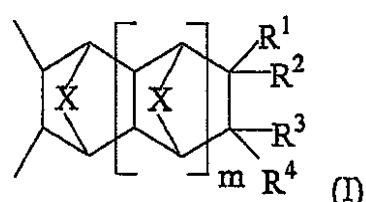
発明の概要

本発明に従う例示の態様は、

構造式I：

【0007】

【化1】



30

【0008】

に従う反復単位を有する主鎖を含有するコポリマーを含むコポリマー組成物に關し、

ここで、XはO、 $\text{CH}_2$ 、および $\text{CH}_2\text{CH}_2$ から選ばれ；mは0～5の整数であり、そして存在する $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ の各々は、以下の基の一つから独立して選ばれ：

(a) H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{2,5}$ の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

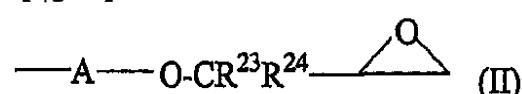
40

(b) O、N、およびSiから選ばれる1個またはそれ以上のヘテロ原子を含有する、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{2,5}$ の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

(c) 構造式II：

【0009】

【化2】



50

## 【0010】

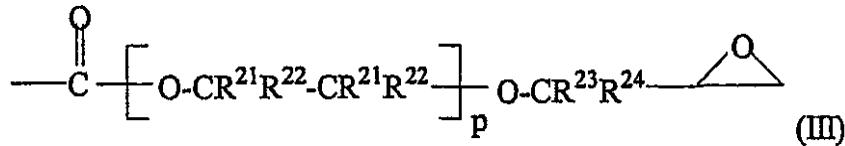
のエポキシ含有基であって、

ここで、AはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキレンから選ばれる連結基であり、そしてR<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれ；

(d) 構造式III：

## 【0011】

## 【化3】



## 【0012】

のエポキシ含有基であって、

ここで、pは0～6の整数であり、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は上記で定義されたものと同じであり、存在するR<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>の各々はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれ；

(e) (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)R<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)R<sup>6</sup>、および(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)OR<sup>6</sup>；ならびに

(f) C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレンおよびアルキレンアリールから選ばれる連結基でいっしょに連結されるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の中の2種のあらゆる組み合わせ、であり、ここで、nは1～25の整数であり、R<sup>5</sup>は酸ラビル基であり、R<sup>6</sup>はH、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、および上記で定義されたものと同じである構造式IIのエポキシ含有基から選ばれ；

ここで、構造式Iを有する反復単位の一部は少なくとも1個のエポキシ官能側基を含有する。

## 【0013】

本発明の例示の態様は、上述のポリマー組成物および光で(photonically)触媒を生成する物質を含む、感光性の(photodefinable)誘電組成物に関する。

本発明の更なる例示の態様は、基板上に感光性の層を形成する方法に関し、この方法は、基板を用意し、前記コポリマー組成物および光で上述の触媒を形成する物質を含む組成物で前記基板の少なくとも一面を被覆し、前記被覆基板上の層を放射線に曝し、そして前記放射線に曝された層を硬化する、工程を含む。

## 【0014】

本発明の別の例示の態様は、上述の感光性の誘電性組成物を含有するか、またはこの組成物から誘導される層を含む電気または電子デバイス、ならびに本発明の方法を用いて作製されたデバイスに関する。

## 【0015】

例示の態様の説明

特に指示しない限り、成分の量、反応条件、等に関連する全ての数値、値および/または表現は、本明細書で使用される場合、用語の“約”によって全ての場合に修正されるものと理解されるべきである。

## 【0016】

種々の数値範囲がこの特許出願に開示される。これらの範囲は連続しているため、これらは、各範囲の最小値および最大値の間の全ての値を包含する。特に指示しない限り、この明細書および特許請求の範囲に示された種々の数値範囲は、このような値を得る場合に遭遇する種々の測定の不確実さを反映する近似値である。

## 【0017】

本明細書で使用される場合、用語の“ポリマー組成物”は、合成されたコポリマー、ならびに開始剤、触媒、およびコポリマーの合成に付随する他の成分からの残留物を包含す

10

20

30

40

50

ることを意味し、ここでこのような残留物は共有的に導入されないものと理解される。このような残留物およびポリマー組成物の一部と見なされる他の成分は、コポリマーが容器と容器の間を移送されるか、または溶媒または分散媒の間を移送される時に、コポリマーと共に残留するようにコポリマーと一般的に混合される。またポリマー組成物は、ポリマー組成物に特定の性質を与えるために、コポリマーの合成の後に添加された物質を含有する。

【0018】

本明細書で使用される場合、用語の“低いKの組成物”は、一般に、低い誘電率を有する物質、典型的には、熱的に生成した二酸化ケイ素の誘電率よりも小さい誘電率を有する物質を示し、そして特に約3.9未満の誘電率を有する物質を示す。

10

【0019】

本明細書で使用される場合、用語の“モジュラス”は、歪に対する応力の比率を意味することが理解され、そして特に指示しない限り、応力歪曲線の線状弾性領域で測定されたヤング率または引張り係数を示す。モジュラスの値はASTM方法D1708-95に基づいて測定される。

【0020】

本明細書で使用される場合、用語の“酸ラビル”および“酸ラビル基”(acid labile group:酸に不安定な基)は、分子の一部、即ち、酸の存在下において触媒的方法で反応する基を示す。

【0021】

本明細書で使用される場合、用語の“感光性の誘電性組成物”は、それ自体で、基板上にパターン化層を形成できる組成物を示す。換言すれば、パターン化層を形成するために、上方に形成される別の層、例えば、フォトレジスト層、の使用を必要としない層を意味する。また、このような感光性の誘電性組成物は、広範囲の電気および電子デバイスの製造における永久絶縁材料および/またはバリヤーまたは緩衝層として、非限定例としては、半導体デバイスのパッケージングにおける応力緩衝層として、使用可能であると理解される。本明細書で使用される場合、感光性の組成物は、限定されないが、紫外(UV)放射線、深い紫外(DUV)放射線、電子ビーム、またはX線を含む種々の電磁放射線を使用してパターンを形成する場合に採用可能な層を形成できる。

20

【0022】

本明細書で使用される場合、用語の“光で触媒を生成する物質”は、適当な形態のエネルギー、例えば、UV放射線、DUV放射線、電子ビーム、およびX線、に曝された場合、破壊され、分解され、またはその他の方法では分子の組成を変えて感光性の誘電性組成物中の架橋反応に触媒作用できる化合物を生成するであろう物質を意味する。

30

【0023】

本明細書で使用される場合、用語の“硬化”(または“硬化する”)は、感光性の誘電性組成物の成分を架橋して、所望の物理的および化学的特性を有する膜を生成させることを意味し、このような特性の非限定的例としては、低い誘電率、低い水分吸収特性、低いモジュラス、および耐薬品性がある。ポリマー組成物を処理する場合、この組成物は、一つの処理工程で部分的に硬化され、そして後の処理工程で‘完全に’硬化されてもよい。

40

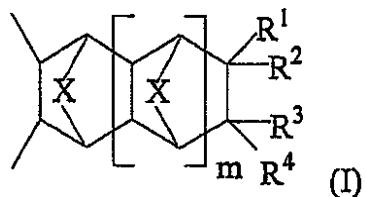
【0024】

本発明に従う例示の態様は、

構造式I:

【0025】

## 【化4】



## 【0026】

に従う反復単位を有する主鎖を含有するコポリマーを含むコポリマー組成物に関し、

ここで、XはO、CH<sub>2</sub>、およびCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>から選ばれ；mは0～5の整数、一部の場合には0～3、そして他の場合には0～2である。構造式Iにおいて、存在するR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々は、以下の基の一つから独立して選ばれ：

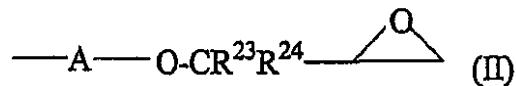
(a) H、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

(b) O、N、およびSiから選ばれる1個またはそれ以上のヘテロ原子を含有する、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、アルケニル、およびアルキニル；

(c) 構造式II：

## 【0027】

## 【化5】



## 【0028】

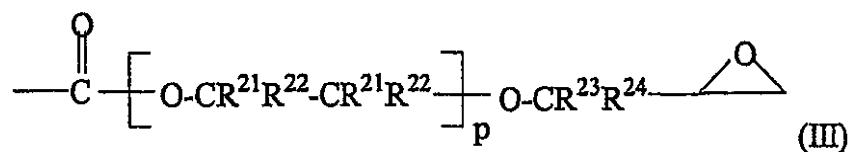
のエポキシ含有基であって、

ここで、AはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキレンから選ばれる連結基であり、そしてR<sup>2</sup>～R<sup>3</sup>およびR<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれ；

(d) 構造式III：

## 【0029】

## 【化6】



## 【0030】

のエポキシ含有基であって、

ここで、pは0～6の整数であり、R<sup>2</sup>～R<sup>3</sup>およびR<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>は上記で定義されたものと同じであり、存在するR<sup>2</sup>～R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>～R<sup>2</sup>の各々はH、メチルおよびエチルから独立して選ばれ；

(e) (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>5</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)OR<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)R<sup>6</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)R<sup>6</sup>、および(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OC(O)OR<sup>6</sup>；そして

(f) C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレンおよびアルキレンアリールから選ばれる連結基でいっしょに連結されるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の中の2種のあらゆる組み合わせ、であり、ここで、nは1～25の整数であり、R<sup>5</sup>は酸ラビル基であり、そしてR<sup>6</sup>はH、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、および環状のアルキル、および上記で定義されたものと同じである構造式IIのエポキシ含有基から選ばれる。本発明のコポリマーにおいて、構造式Iを有する反復単位の一部は少なくとも1個のエポキシ官能側基を含有する。

## 【0031】

10

20

30

40

50

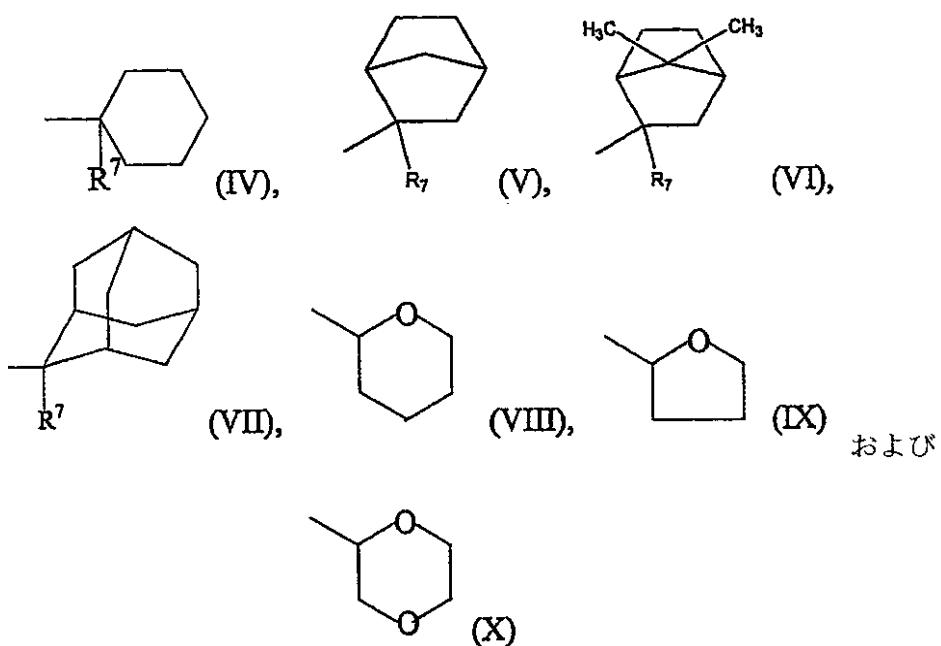
このような例示の態様は、65～75モル%の構造式I（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>はHであり、R<sup>4</sup>はデシルである）の第一の反復単位、および25～35モル%の構造式I（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>はHであり、R<sup>4</sup>は構造式II（ここで、Aはメチレンであり、R<sup>2</sup><sup>3</sup>およびR<sup>2</sup><sup>4</sup>はHである）のエポキシ含有基である）の第二の反復単位、を含むコポリマーを、包含できる。

## 【0032】

構造式Iにおいて、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のどれもが式  $(CH_2)_n C(O)OR^5$  に従う構造を有してもよく、ここでR<sup>5</sup>は酸ラビル基、即ち触媒的方法で酸の存在下で反応してカルボン酸を生成できる基、である。R<sup>5</sup>はどのような酸ラビル基であってもよく、そして限定はされないが、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(R<sup>7</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(R<sup>7</sup>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、ジシクロプロピルメチル、ジメチルシクロプロピルメチル、および構造式IV～X：

## 【0033】

## 【化7】



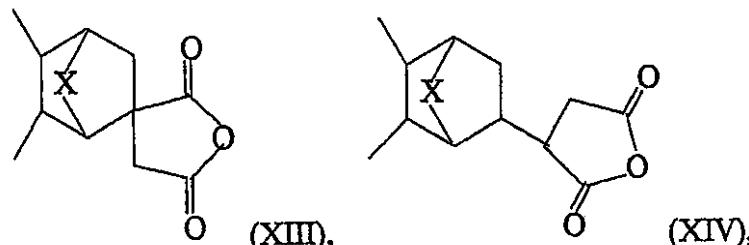
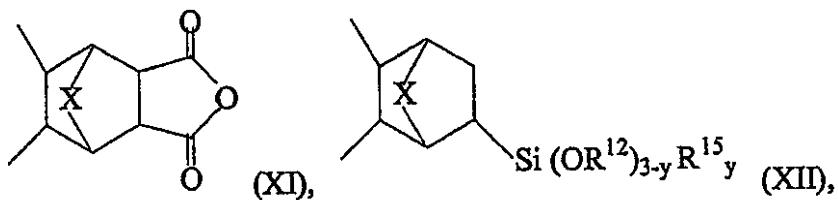
## 【0034】

の1種またはそれ以上で示される化合物、から成る群から選ばれ、ここで、R<sup>7</sup>はHおよびC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキルから選ばれる。

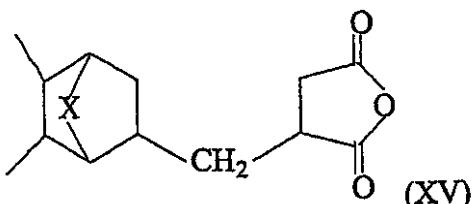
本発明に従うその他の例示の態様において、前記コポリマーの主鎖は、構造単位XI～XV：

## 【0035】

## 【化8】



および



10

20

## 【0036】

を有する反復単位から選ばれる1種またはそれ以上の反復単位を更に含み、ここで、Xは上記と同様に定義され；yは0、1または2であり；R<sup>1~2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキルから選ばれ、そしてR<sup>1~5</sup>はHおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の直鎖状の、そして分枝鎖状のアルキルから選ばれる。

## 【0037】

更にこの例示の態様に加えて、このコポリマーが1種またはそれ以上の反復単位XI~XVを含む場合、これらの反復単位は、コポリマーの少なくとも1モル%、ある場合には少なくとも2モル%、そして他の場合には少なくとも3モル%のレベルで存在する。また、コポリマーは、10モル%以下、ある場合には9モル%以下、他の場合には7モル%以下、そしてある場合には5モル%以下のレベルで、反復単位XI~XVの1種またはそれ以上を含む。1種またはそれ以上の反復単位XI~XVは、上述した全ての値の間でコポリマー中に存在できる。

30

## 【0038】

コポリマーの態様は、エポキシ官能基を含有する構造式Iに従う反復単位を包含する。好ましくは、エポキシ基は、適切に触媒化された場合、隣接のエポキシ基と架橋して、溶媒の攻撃に抵抗性のある架橋ポリマーを与える。エポキシ官能基を含有するこのような反復単位は、コポリマーの少なくとも20モル%、ある場合には少なくとも25モル%、そして他の場合には少なくとも35モル%のレベルでコポリマー中に含まれる。また、エポキシ官能基を含有する反復単位は、コポリマーの95モル%以下、ある場合には75モル%以下、他の場合には60モル%以下、ある場合には50モル%以下、そしてある場合には35モル%以下のレベルでコポリマー中に含まれる。コポリマー中のエポキシ官能基の量は、コポリマーおよび/または感光性の層およびコポリマーを含有するかまたはコポリマーから誘導される硬化層で望まれる物理的特性に基づいて決定される。コポリマー中のエポキシ官能基の量は、上述した全ての値の間を変動できる。

40

## 【0039】

このようなコポリマーの態様は、特に、電気または電子デバイス用の感光性の組成物として使用するための優れた物理的性質、例えば、低い吸湿量（2重量%未満）、低い誘電率（3.9未満）、低いモジュラス（3ギガパスカル（GPa）未満）、低い硬化温度（200未満）、および多くの一般的な有機溶媒に対する良好な溶解性を有する。

50

## 【0040】

本発明の例示の態様において、ポリマー組成物は低いKの組成物である。低いK組成物として、ポリマー組成物、このポリマー組成物を含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜は、3.9未満の誘電率を有する。ポリマー組成物、このポリマー組成物を含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜の誘電率は、典型的に少なくとも2.2、ある場合には少なくとも2.3、そして他の場合には少なくとも2.5である。ポリマー組成物、コポリマーとポリマー組成物を含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜の誘電率は、3.3以下、ある場合には2.9以下、そして他の場合には2.6以下であってもよい。誘電率は、伝送遅延の減少および本発明のポリマー組成物を含有する電気および/または電子デバイスの導電ライン間のクロストークの軽減を実現するのに十分に低い。コポリマー、ポリマー組成物、このポリマー組成物を含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜の誘電率は、上述した全ての値の間を変動できる。

10

## 【0041】

本発明の例示の態様において、コポリマー、このポリマー組成物、このコポリマーを含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜のモジュラスは、典型的に、少なくとも0.1GPa、ある場合には少なくとも0.2GPa、そして他の場合には少なくとも0.3GPaである。また、コポリマー、このポリマー組成物、このコポリマーを含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜のモジュラスは、3GPa以下、ある場合には1GPa以下、そして他の場合には0.7GPa以下であってもよい。モジュラスが低すぎると、この物質はゴム状粘度を有し、そして製造における処理が困難になる。モジュラスが高すぎると、高い応力によって信頼性に問題を生じるであろう。コポリマー、このポリマー組成物、このコポリマーを含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜のモジュラスは、上述した全ての値の間を変動できる。

20

## 【0042】

30

他の例示の態様において、このポリマー組成物は、ポリマー組成物を含有する感光性の誘電性組成物、および/またはこのような感光性の誘電性組成物から誘導される硬化層および/または膜であって、これらは2重量パーセント未満の、ある場合には0.8重量パーセント未満の、そして他の場合には0.3重量パーセント未満の吸湿量を有する。このような態様は、他の以前に公知の感光性の高分子材料と比較して改良された吸湿抵抗を与えることが理解されるであろう。

## 【0043】

上述したように、コポリマー主鎖中のエポキシ官能基のモル%は、コポリマーおよび/または感光性の層およびコポリマーを含有するかまたはコポリマーから誘導される硬化層の多くの物理的性質を決定する。非限定例として、コポリマーがエポキシ基を含有する15モル%~95モル%の反復単位を含む場合、このコポリマーは2重量パーセント未満の吸湿量および3.3未満の誘電率を有する。更なる比限定例では、コポリマーがエポキシ基を含有する反復単位を20モル%~60モル%のレベルで含む場合、このコポリマーは0.8重量パーセント未満の吸湿量および2.9未満の誘電率を有し、そしてコポリマーがエポキシ基を含有する反復単位を25モル%~35モル%のレベルで含む場合、このコポリマーは0.3重量パーセント未満の吸湿量および2.6未満の誘電率を有する。

40

## 【0044】

本明細書で使用する場合、“吸湿量”はASTM D570-98に従って重量増加を測定することによって決定される。

本発明に従うコポリマーは、少なくとも170、ある場合には少なくとも200、

50

そしてある場合には少なくとも 220 のガラス転移温度を有する。また本発明のコポリマーは、350 以下の、ある場合には325 以下の、そして他の場合には300 以下の、そしてある場合には280 以下のガラス転移温度を有する。このコポリマーはポリマー組成物、このコポリマーを含有する感光性の組成物、およびこのコポリマーを含有する硬化層の処理を可能にするガラス転移温度を有する。非限定例として、ガラス転移温度はマイクロチップの製造を通じて良好なはんだリフローを許容するのに十分である。コポリマーのガラス転移温度は上述した全ての値の間を変動できる。本明細書で説明する場合、コポリマーのガラス転移温度は、ASTM D5026-95 ( 温度 : 每分 5 の割合で周囲温度 ~ 400 ) に従って、TA Instruments, New Castle, DE から入手できるRheometric Scientific Dynamic Analyzer Model RDAIIのDynamic Mechanical Analysis (DMA)を用いて測定される。 10

#### 【 0045 】

本発明に従うコポリマーは、少なくとも 10,000 、ある場合には少なくとも 30,000 、他の場合には少なくとも 50,000 、ある場合には少なくとも 70,000 、そして他の場合には少なくとも 90,000 の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) を有する。また、このようなコポリマーは、500,000 以下の、ある場合には 400,000 以下の、他の場合には 300,000 以下の、ある場合には 250,000 以下の、そして他の場合には 140,000 以下の M<sub>w</sub> を有する。M<sub>w</sub> はポリ (ノルボルネン) 標準を用いたゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定される。コポリマーの M<sub>w</sub> は、コポリマーおよび / または感光性の層およびコポリマーを含有するかまたはコポリマーから得られる硬化層において所望の物理的特性を与えるのに十分である。コポリマーの M<sub>w</sub> は上述した全ての値の間を変動できる。 20

#### 【 0046 】

例示の態様において、ポリマー組成物も反応性および非反応性化合物から選ばれる溶媒を含有する。この溶媒は、炭化水素溶媒、芳香族溶媒、脂環式環状エーテル、環状エーテル、アセテート、エステル、ラクトン、ケトン、アミド、脂肪族モノ および脂肪族マルチビニルエーテル、脂環式モノ およびマルチビニルエーテル、芳香族モノ およびマルチビニルエーテル、環状カーボネート、およびこれらの混合物、の 1 種またはそれ以上であってもよい。使用できる溶媒の特定の非限定例としては、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラヒドロフラン、アニソール、テルペノイド、シクロヘキセンオキシド、ピネンオキシド、2,2' [メチレンビス (4,1 フェニレンオキシメチレン) ] ビス オキシラン、1,4 シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビス (4 ビニルオキシフェニル) メタン、シクロヘキサンオノンおよびデカリンがある。 30

#### 【 0047 】

本発明の例示の態様は、印刷配線ボードの用途に使用される基板用の保護被膜として有用な光で触媒化されるネガティブワーキング感光性ポリマー組成物であるポリマー組成物を包含し、この保護被膜としては、多層デバイスおよび高密度相互接続ミクロビア基板を形成するための再分配層がある。このような例示の態様に加えて、このポリマー組成物は、集積回路をパッケージして環境および機械的応力から保護する誘電層として与えられてパターン化される感光性のポリマー組成物であってもよい。更に、感光性の組成物は、再分配層として、パッシベーション層として、そして現行の、チップスケール、および論理のウエハレベルパッケージ、Application Specific 集積回路 (ASICs) 、ディスクリート、メモリ、および受動デバイス、のための応力緩衝材料として有用である。従って、この感光性のポリマー組成物は、この光で限定されたポリマー組成物を能動成分 ( 例えば、応力緩衝材料 ) として、または受動成分 ( 例えば、パッシベーション層 ) として、包含する電子デバイスの製造に使用できる。 40

#### 【 0048 】

本発明のコポリマーは、ビニル 付加重合によって調製できる。構造式 I および、任意に、構造式 XI ~ XV 、で示されるようなポリシクロオレフィンモノマーを含むモノマー組成 50

物は、所望の触媒の存在下において溶液中で重合される。本発明のコポリマーの調製に有用なビニル付加触媒としては、PCT WO 97/33198およびPCT WO 00/20472に開示されたようなニッケルおよびパラジウム化合物がある。

【0049】

本発明に利用されるコポリマーの製造に有用なビニル付加触媒の非限定例は化学式：

【0050】

【化9】



【0051】

で示され、ここで、 $n'$ は1または2であり、Eは中性の2電子ドナー配位子を示す。 $n'$ が1である場合、Eは、好ましくはトルエン、ベンゼン、およびメシチレンのようなバイアレン配位子である。 $n'$ が2である場合、Eは、好ましくはジエチルエーテル、THF(テトラヒドロフラン)、酢酸エチル(EtOAc)、およびジオキサンから選ばれる。反応媒体中の触媒に対するモノマーの比率は、本発明の例示の態様において約5000:1～約50:1の範囲内にあり、そして別の例示の態様では、約2000:1～約100:1の範囲内にある。反応は適当な溶媒中において約0～約70の温度範囲で実施できる。例示の態様において、この温度は約10～約50の範囲、そして別の例示の態様では約20～約40の範囲にある。本発明のコポリマーを調製するために使用できる前記化学式の触媒としては、限定されないが、(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケル、(メシチレン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケル、(ベンゼン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケル、ビス(テトラヒドロフラン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケル、ビス(酢酸エチル)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケル、およびビス(ジオキサン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルがある。

【0052】

フリーラジカルおよびビニル付加重合反応のための適当な重合溶媒としては、限定されないが、炭化水素溶媒および芳香族溶媒がある。本発明に有用な炭化水素溶媒としては、限定されないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、およびシクロヘキサンのようなアルカンおよびシクロアルカンがある。芳香族溶媒の非限定例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびメシチレンがある。ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチルのようなアセテート、エステル、ラクトン、ケトン、およびアミドのような他の有機溶媒も有用である。上記溶媒の1種またはそれ以上の混合物も重合溶媒として使用できる。

【0053】

上述のビニル付加ニッケル触媒を利用する場合、ポリマーの分子量は、米国特許番号6,136,499に開示されているような分子量調節剤を採用することにより制御することができ、この特許の開示内容はそのまま本明細書中に参考用に取り込まれる。本発明の一つの態様において、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-デセン、および4-メチル-1-ペンテン)は分子量制御のために適する。

【0054】

上述のように本発明の例示の態様は、更に、一つの態様のコポリマーと光で触媒を形成する物質とを含む感光性の誘電性組成物に関する。

光で触媒を形成する適当な物質が本発明で使用できる。光で触媒を形成する適当な物質の非限定例としては、フォトアシッドジェネレータ(photoacid generator)およびフォトベースジェネレータ(photobase generator)がある。

【0055】

フォトアシッドジェネレータが光で触媒を形成する物質として使用される場合、フォトアシッドジェネレータは、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、およびスルホナートから選ばれる1種またはそれ以上の化合物を含む。本発明の例示の態様において、フォトアシッドジェネレータとしては、4,4'-ジt-ブチルフェニルヨードニウムトリフレート；4,4',4'''トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムトリフレート；ジフェ

10

20

30

40

50

ニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)スルホニウムボレート；トリアリールスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)スルホニウムボレート；4,4'-ジt-ブチルフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；および(4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートから選ばれる1種またはそれ以上の化合物がある。

#### 【0056】

このようなフォトアシッドジェネレータは、硬化および架橋を促進するのに十分なレベルで存在する。従って、このようなフォトアシッドジェネレータが感光性の誘電性組成物に採用される場合、これは、感光性の誘電性組成物の少なくとも0.5重量パーセント、ある場合では少なくとも0.75重量パーセント、そして他の場合では少なくとも1重量パーセントの量で存在する。一部の態様において、フォトアシッドジェネレータは、感光性の誘電性組成物の10重量パーセント以下、ある場合では7.5重量パーセント以下、そして他の場合では5重量パーセント以下の量で存在する。感光性の誘電性組成物中に存在するフォトアシッドジェネレータの量は上述した全ての値の間を変動できる。

10

#### 【0057】

本発明の態様のコポリマーは、得られる感光性の誘電性組成物、ならびにこの組成物から形成される被覆層および硬化層に対して、上述した望ましい物理的特性を与えるのに十分なレベルで感光性の誘電性組成物中に存在する。本発明の例示の態様において、この態様のコポリマーは、感光性の誘電性組成物の少なくとも5重量パーセント、ある場合では少なくとも15重量パーセント、そして他の場合では少なくとも25重量パーセントの量で感光性の誘電性組成物中に存在する。また、このコポリマーは、感光性の誘電性組成物の65重量パーセント以下、ある場合では60重量パーセント以下、そして他の場合では55重量パーセント以下の量で感光性の誘電性組成物中に存在する。感光性の誘電性組成物中に存在する態様のコポリマーの量は上述した全ての値の間を変動できる。

20

#### 【0058】

本発明の例示の態様は、本発明の感光性の誘電性組成物を配合し、そして使用するのに必要な他の適当な成分および/または物質を含有できることが理解されるであろう。このような他の適当な成分および/または物質としては、増感剤成分、溶媒、触媒スカベンジャー、定着剤、酸化防止剤、難燃剤、安定剤、反応性希釈剤および可塑剤から選ばれる1種またはそれ以上の成分が挙げられる。

30

#### 【0059】

適切な場合には、本発明の感光性の誘電性組成物は適当な増感剤成分を含有できる。このような適当な増感剤成分としては、限定されないが、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ベンツピレン、フルオランテン、ルブレン、ピレン、キサントン、インダンスレン、チオキサンテン 9 オン、およびこれらの混合物がある。一部の例示の態様において、適当な増感剤成分としては、2-イソプロピル 9H チオキサンテン 9 オン、4-イソプロピル 9H チオキサンテン 9 オン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、フェノチアジン、およびこれらの混合物がある。

40

#### 【0060】

光で触媒を生成する物質と増感剤成分との両方を有する本発明の例示の態様において、後者の増感剤成分は、感光性の誘電性組成物の少なくとも0.1重量パーセント、ある場合には少なくとも0.5重量パーセント、そして他の場合には少なくとも1重量パーセントの量で感光性の誘電性組成物中に存在できる。また、この増感剤成分は、感光性の誘電性組成物の10重量パーセント以下、ある場合では7.5重量パーセント以下、そして他の場合では5重量パーセント以下の量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この例示の態様の感光性の誘電性組成物中に存在する増感剤成分の量は、上述した全ての値の間を変動できる。

50

## 【0061】

触媒スカベンジャー (catalyst scavenger) が感光性の誘電性組成物に使用される場合、これは酸スカベンジャーおよび/または塩基スカベンジャーを包含できる。本発明で使用できる適当な塩基スカベンジャーの非限定例としては、トリフルオロメチルスルホニアミドがある。本発明で使用できる酸スカベンジャーの非限定例としては、ピリジン、フェノチアジン、トリ (n-プロピルアミン)、トリエチルアミン、およびあらゆる異性体型のルチジンから選ばれるもののような、第二アミンおよび/または第三アミンがある。

## 【0062】

光で触媒を生成する物質と触媒スカベンジャーとの両方を有する本発明の例示の態様において、後者の触媒スカベンジャーは、感光性の誘電性組成物の少なくとも0.1重量パーセント、ある場合には少なくとも0.25重量パーセント、そして他の場合には少なくとも0.5重量パーセントの量で感光性の誘電性組成物中に存在できる。また、この触媒スカベンジャーは、感光性の誘電性組成物の5重量パーセント以下、ある場合には4重量パーセント以下、そして他の場合には3.5重量パーセント以下の量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この例示の態様の感光性の誘電性組成物中に存在する触媒スカベンジャーの量は、上述した全ての値の間を変動できる。

## 【0063】

本発明の例示の態様において、溶媒は適当な反応性および非反応性化合物を含む。適当な溶媒化合物としては、限定されないが、炭化水素溶媒、芳香族溶媒、脂環式環状エーテル、環状エーテル、アセテート、エステル、ラクトン、ケトン、アミド、脂環式ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、環状カーボネートおよびこれらの混合物がある。この例示の態様において、適当な溶媒化合物としては、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラヒドロフラン、アニソール、シクロヘキセンオキシド、

ピネンオキシド、2,2' [メチレンビス (4,1フェニレンオキシメチレン)] ビスオキシラン、1,4シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビス (4ビニルオキシフェニル) メタン、シクロヘキサンオノンおよびデカリン、の1種またはそれ以上がある。

## 【0064】

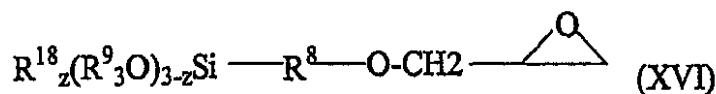
本発明の例示の態様において、溶媒は、感光性の誘電性組成物の少なくとも20重量パーセント、ある場合には少なくとも30重量パーセント、他の場合には少なくとも40重量パーセント、ある場合には少なくとも45重量パーセント、そして他の場合には少なくとも50重量パーセントの量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この溶媒は、粘度のような流動学的性質を感光性の誘電性組成物に与えるのに十分な量で存在する。また、この溶媒は、感光性の誘電性組成物の95重量パーセント以下、ある場合には80重量パーセント以下、そして他の場合には70重量パーセント以下、そしてある場合には60重量パーセント以下の量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この例示の態様の感光性の誘電性組成物中に存在する溶媒の量は、上述した全ての値の間を変動できる。

## 【0065】

適当な定着剤 (adhesion promoter) が本発明で使用できる。適当な定着剤は感光性の誘電性組成物の被覆層と被覆される基板との間の結合強度を高める。本発明の例示の態様において、定着剤は、3アミノプロピルトリエトキシシランおよび構造単位XVI:

## 【0066】

## 【化10】



## 【0067】

で示される化合物から選ばれる1種またはそれ以上の化合物を含み、

ここで、zは0、1または2であり、R<sup>8</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレン、2~6個の炭素原子を含有するアルキレンオキシドおよびポリ (アル

10

20

30

40

50

キレンオキシド)から選ばれる連結基であり、ここで、前記反復基のアルキレン部分は2~6個の炭素原子を含有し、そして前記ポリ(アルキレンオキシド)は50~1000の分子量を有し、存在するR<sup>9</sup>の各々はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の直鎖状の、および分枝鎖状のアルキルから独立して選ばれ、そして存在するR<sup>1~8</sup>の各々は、HおよびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の直鎖状の、および分枝鎖状のアルキルから選ばれる。

## 【0068】

適当な反応性希釈剤が本発明で使用できる。適当な反応性希釈剤は感光性の誘電性組成物および/またはこの感光性の誘電性組成物から形成された被覆層の物理的特性の一つまたはそれ以上を改善する。一部の例示の態様において、この反応性希釈剤はエポキシドおよび構造単位XVIIおよびXVIII:

## 【0069】

## 【化11】



## 【0070】

## 【化12】



## 【0071】

で示さる化合物から選ばれる1種またはそれ以上の化合物を含み、

ここで、R<sup>1~0</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレン、アリーレン、およびアルキレンアリール、2~6個の炭素原子を含有するアルキレンオキシド、ポリ(アルキレンオキシド)から選ばれる連結基であり、ここで、前記反復基のアルキレン部分は2~6個の炭素原子を含有し、そして前記ポリ(アルキレンオキシド)は50~1000の分子量を有し、[R<sup>1~3</sup>N C(O)O]<sub>m</sub>R<sup>1~3</sup>、ここで、存在するR<sup>1~3</sup>の各々はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖状、分枝鎖状、そして環状のアルキレン、アリーレン、およびアルキレンアリールから独立して選ばれ、そしてmは1~20の整数であり、そしてR<sup>1~1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖状の、そして分枝鎖状の、アルキルおよびアルキロールから選ばれる。

## 【0072】

更なる例示の態様において、この反応性希釈剤は、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,8-オクタンジオールビニルエーテル、1,4-ジメタノールシクロヘキサンジビニルエーテル、1,2-エチレングリコールジビニルエーテル、1,3-プロピレングリコールジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールビニルエーテル、および1,8-オクタンジオールビニルエーテルから選ばれる1種またはそれ以上の反応性希釈剤を含む。

## 【0073】

本発明の例示の態様では、反応性希釈剤は、感光性の誘電性組成物の少なくとも0.5重量パーセント、ある場合では少なくとも1重量パーセント、他の場合では少なくて2.5重量パーセント、ある場合では少なくとも5重量パーセント、そして他の場合では少なくて7.5重量パーセント、の量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この反応性希釈剤は、感光性の誘電性組成物およびこの感光性の誘電性組成物から形成される被覆層に望ましい物理的特性を与えるのに十分な量で存在する。また、反応性希釈剤は、感光性の誘電性組成物の95重量パーセント以下、ある場合では60重量パーセント以下、他の場合では30重量パーセント以下、そしてある場合では1重量パーセントのように少量で感光性の誘電性組成物中に存在する。この例示の態様の感光性の誘電性組成物中に存在する反応性希釈剤の量は上述した全ての値の間を変動できる。

10

20

30

40

50

## 【0074】

感光性の誘電性組成物が溶媒および／または反応性希釈剤を含有する場合、感光性の誘電性組成物は流体溶液の形状を示す。本発明の例示の態様において、感光性の誘電性組成物の溶液粘度は、少なくとも 10 センチポアズ (c p s)、ある場合では少なくとも 100 c p s、そして他の場合では少なくとも 500 c p s である。また、感光性の誘電性組成物の溶液粘度は、25,000 c p s 以下、ある場合では 20,000 c p s 以下、他の場合では 15,000 c p s 以下、ある場合では 10,000 c p s 以下、他の場合では 5,000 c p s 以下、そしてある場合では 3,000 c p s 以下である。この溶液粘度は Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, MA から入手できる Brookfield DV-E 粘度計の適切なスピンドルを用いて 25°で測定される。この例示の態様の感光性の誘電性組成物の量の粘度は上述した全ての値の間を変動できる。 10

## 【0075】

本発明の例示の態様は感光性の層を基板上に形成する方法に関する。この方法は、基板を用意し、上述の感光性の誘電性組成物で前記基板の少なくとも一面を被覆し、前記被覆層を放射線に曝し、そして前記放射線に曝された層を硬化する、工程を含む。

## 【0076】

適当な方法が基板を感光性の誘電性組成物で被覆するために使用できる。例示の態様において、適当な被覆方法としては、限定されないが、スピニ塗布、浸漬被覆、ブラシコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、溶液キャスティング、流動層堆積、押出被覆、カーテンコーティング、メニスカスコーティング、スクリーンまたはステンシル印刷、等がある。本発明の例示の態様では、簡易性と高い均一性の理由により、スピニコーティングとカーテンコーティングが使用される。感光性の誘電性組成物のこの態様から得られるキャストフィルムは、粘り強さ、溶媒に対するひび割れ抵抗、少ないピンホールの欠陥、優れた平面性、および他の特性の中でも接着性、のような優れた特性を有する。 20

## 【0077】

被覆層は、露光用の適当なエネルギー源を用いて露光できる。適当なエネルギー源は放射線を含む。放射線源の例としては、限定されないが、光子放射線および／または電子線がある。限定されない例としては、光子放射線は、200 nm ~ 700 nm、ある場合には 300 nm ~ 500 nm、そして他の場合には 360 nm ~ 440 nm、の波長の紫外線である。別の非限定例としては、露光用の放射線の線量は 50 mJ / cm² ~ 2,000 mJ / cm² である。 30

## 【0078】

例示の態様において、基板上に感光性の層を形成する方法は硬化層中にパターンを定める工程を含む。非限定例として、このパターンは前記層をイメージの通り (image wise) に露光することによって限定できる。例示の態様において、この硬化層をイメージの通りに露光すると、これはフォトマスクを通して光子放射線によって典型的に描画される。光子放射線の非限定の例としては、電子線、X線、紫外線、または可視光線がある。適当な放射線源としては、水銀、水銀／キセノン、キセノンランプ、KrF レーザー、X線、または電子線がある。本発明の感光性の誘電性組成物のイメージの通りの露光は、上述したように多くの異なる波長で実施できる。感光性の被膜が光子放射線を照射された領域では、増感剤またはフォトアシッドジェネレータ (photoacid generator) が活性化されて、遊離酸が生成する。この遊離酸はポリマー主鎖上のエポキシ側基を架橋させ、その結果、ポリマーの光子パターン化領域を溶媒溶解状態から溶媒不溶解状態に変換する。この溶解領域（光子でパターン化されないポリマー領域）は適当な溶剤現像液で容易に除去される。 40

## 【0079】

例示の態様において、基板上に感光性の層を形成する方法は前記層を現像する工程を含む。適当な溶剤現像液が本発明で使用できる。適切な現像液は感光性の誘電性組成物から形成された硬化層の溶解性部分を除去できる現像液である。適当な現像液としては、限定 50

されないが、トルエン、メチレン、キシレン、デカリン、リモネンおよびPetroferm, Inc., Fernandina Beach, FLから入手できるBioAct EC-7R（界面活性剤を配合されたリモネン基剤の溶媒組成物）がある。

#### 【0080】

適当な溶媒現像方法が本発明で使用できる。例示の態様において、適当な溶媒現像方法としては、限定されないが、噴霧、パドル、および／または浸漬の技術がある。噴霧現像の技術は、非架橋ポリマーを基板から除去するのに十分な時間、噴霧または分散した現像溶媒の連續流をパターン化ポリマーで被覆された基板にスプレーする工程を含む。このポリマー被覆基板は、アルコールのような適当な溶媒を用いた最終的すすぎ洗いを実施されてもよい。パドルおよび浸漬の技術は、全てのパターン化被膜上に現像溶媒を塗るか、またはパターン化被覆基板を現像溶媒中に浸漬して、非架橋ポリマーを溶解し、次いでこの現像された基板を別の現像溶媒または他の適当な溶媒（例えば、アルコール）中ですすぎ洗いする、工程を含む。上記現像技術の全てにおいて、現像された被覆基板は、高速で回転させて、残留の溶媒および溶質を除去できる。

10

#### 【0081】

基板上に感光性の層を形成する方法は硬化工程を含む。本発明の例示の態様において、硬化工程は、イメージの通りの露光工程の後に続く。硬化工程はベークサイクル（bake cycle）を含有できる。このベークサイクルはエポキシ架橋反応の反応速度を増大できる。フォトアシッドジェネレータからの酸の化学種は、硬化サイクルを通じて移動度を増大させ、そして非架橋のエポキシ官能基と反応して、パターンの形成を更に高める。本発明の例示の態様において、硬化工程は、約50～200で5分～60分、または約100～150で10分～40分、または約110～130で15分～30分、または約90～200で1分～60分、の温度と時間で、不活性雰囲気（例えば、窒素、アルゴン、またはヘリウム）下において、炉中で実施される。

20

#### 【0082】

感光性の層が露光され、そして硬化された場合、この層は基板表面の少なくとも一部を被覆する膜の形状になる。この膜は光で限定された製品中の導電ラインの数、配向性、および形状を典型的に与えるのに適する膜厚を有してもよい。一つの例示の態様において、上述のように形成された膜は、少なくとも0.1ミクロン、ある場合には少なくとも0.2ミクロン、そして他の場合には少なくとも0.5ミクロンの厚さを有する。また、本発明にしたがって形成された膜は、500ミクロン以下、ある場合には400ミクロン以下、他の場合には300ミクロン以下、ある場合には250ミクロン以下、他の場合には200ミクロン以下、ある場合には100ミクロン以下、そして他の場合には50ミクロン以下の厚さを有する。ある例示の態様の場合では、膜厚は、溶液濃度、スピンドル速度、およびスピンドル塗布の時間の関数である。この例示の態様において、放射線で露光して、硬化した感光性の層の膜厚は、上記した全ての値の間を変動できる。

30

#### 【0083】

例示の態様において、基板上に感光性の層を形成する方法はソフトベークのサイクルを含む。この例示の態様において、このソフトベークサイクルは残留溶媒を除去するために採用される。また、ソフトベークサイクルは、感光性の層膜の流れから生じるストレスを緩和し、基板に対する膜の粘着性を増大させ、そして処理を通じて取り扱いを便利にするために膜を固める。ソフトベークサイクルは適切な条件下で実施される。適切な条件としては、残留溶媒を十分に除去できるが、この樹脂の酸化または熱硬化または配合添加物の不所望の反応を回避でき、そして平坦化を促進するために樹脂を十分に流動化できるような条件である。この条件は、ポリマー含有配合物の成分に一部依存して変動するであろう。適切なソフトベークの条件としては、限定されないが、少なくとも90、ある場合には少なくとも100、他の場合には少なくとも110、そして140以下、ある場合には130以下、そして他の場合には120以下、の温度において、少なくとも1分間、ある場合には少なくとも2分間、他の場合には少なくとも5分間、そして30分間以下、ある場合には20分間以下、そして他の場合には10分間以下、の時間である。ソ

40

50

フトベークは、熱対流炉、ベルト炉中において、または熱板上で実施できる。適切なソフトベークの雰囲気としては、真空、溶媒蒸気、空気、そして窒素、アルゴン、およびヘリウムのような不活性ガス雰囲気がある。

【0084】

基板上に感光性の層を形成する方法の例示の態様において、この方は最終の硬化工程を含む。この工程において、溶媒で現像された被覆基板は、不活性雰囲気（例えば、窒素、アルゴン、またはヘリウム）の下で約50～約200、ある場合には100～200の温度範囲において炉内でポストベークされて、最終硬化を達成され、そして残留の現像および／または洗浄の溶媒を除去される。ある態様において、プランケット露光は、最終硬化工程の一部として、最終硬化の達成に有効であることが判る。一般に、このような露光は、熱ポストベークに加えられて、約200mJ～約500mJ（200と500も含めて）のエネルギー範囲を有する。

【0085】

種々の硬化工程の結果として、また種々の硬化工程の累積的な効果の結果として、架橋反応は、熱硬化性エポキシポリマーが反応を継続しながら完了する。本発明の例示の態様では、最終の硬化後に、架橋したポリマー膜のガラス転移温度は180から250以上まで増大した。当業者に公知のように、熱硬化性ポリマーの最終ガラス転移温度は一般に最終硬化のために使用される硬化温度に等しい。これは、硬化ポリマーがそのTgにおいてゴム状固体からガラス状固体に変化する時の分子の移動度の制限に起因する。本発明の感光性の組成物の重要な利点は、その最終硬化温度が未架橋ポリマー固体のTg以下であるが、それでも最大70までのTgの増大が、架橋反応が完了した後に動的機械分析（DMA）によって認められることである。

【0086】

本発明の例示の態様において、光画像化および後続のパターン現像の代わりに、所望の特徴の明確化が、本発明のポリマー組成物から堆積した架橋膜上に公知のエッチング技術によって実現できる。この例示の態様において、ポリマー組成物層が、基板を用意する工程、光で触媒を形成する物質および本発明のポリマー組成物を含有する溶液を堆積することによって前記基板に膜を固定する工程、そして前記溶液を熱的に硬化する工程、を含む方法によって形成される。

【0087】

“光画像化の代わり”の例示の態様において、この方法は上述のようなソフトベーキング工程を包含してもよい。この例示の態様において、所望の領域に堆積された被膜または薄膜を光架橋する代わりに、膜全体を熱的に架橋する。選択された特徴の明示が、例えば、反応性イオンエッチング（R. I. E.）または選ばれた波長によるレーザー切除のような適切なエッチング技術によって、引き続いて、架橋膜中にパターン化される。熱架橋反応は、熱活性により酸を生じる熱硬化剤によって開始される。熱で生じた酸は、順にエポキシ官能基の架橋反応に触媒的に作用する。熱硬化剤またはサーマルアシッドジェネレータ（thermal acid generator）は上述した多くのフォトアシッドジェネレータを包含する。光活性化の他に、フォトアシッドジェネレータは高温で活性化できることがよく知られている。一般的に、活性化温度は、約25～約250の範囲内にある。適当なサーマルアシッドジェネレータとしては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、および上述のスルホネートがある。ポリマー主鎖上のエポキシ官能基の架橋反応を開始できる限り、熱で活性化される開始剤はどのようなものでも採用できることは、当業者に明らかであろう。このような熱硬化剤またはサーマルアシッドジェネレータの例としては、限定されないが、イミダゾール、第一アミン、第二アミン、第三アミン、第四アンモニウム塩、無水物、ポリスルフィド、ポリメルカプタン、フェノール、カルボン酸、ポリアミド、ホスホニウム塩、およびこれらの組み合わせ、がある。

【0088】

被覆され、パターン化され、現像され、そして硬化された本発明の被膜は、低い誘電率、低い吸湿量、韌性、溶媒に対するひび割れ抵抗、そして、他の特性の中でもとりわけ接

10

20

30

40

50

着性のような優れた特性を有する。これらの特性の少なくともいくつかを有するポリマー膜は、高密度パッケージング、配線、ミクロビアのような微細な特徴が要求されるマイクロ電子デバイスの製造に有益である。

【0089】

本発明の感光性の誘電性組成物から形成された層および本明細書で記述した方法を用いて作製された硬化およびパターン化された層および被膜は、これらと組み合わされる基板と共に、電気および／または電子デバイスの構成要素として有用である。本発明の例示の態様において、電気および／または電子デバイスは半導体デバイスである。他の例示の態様において、電気または電子デバイスは、論理チップ、受動デバイス、メモリ用チップ、マイクロ電気機械システム（MEMS）チップ、マイクロオプト電気機械システム（MOEMS）チップ、および特定用途向け集積回路（ASIC）チップから選ばれる。  
10

【0090】

以下の実施例は説明の目的のためあって、何ら発明を限定するものではない。ポリマーの主鎖に導入される反復単位の比率はモル重量パーセントで与えられる。

【0091】

実施例

実施例1

（ポリマー合成）

この実施例はデシルノルボルネン／グリシジルメチルエーテルノルボルネンから合成された50／50コポリマーの合成を説明する。全てのガラス器具を0.1トル真空下60で18時間乾燥した。次いで、このガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。酢酸エチル（917g）、シクロヘキサン（917g）、デシルノルボルネン（137g、0.585モル）およびグリシジルメチルエーテルノルボルネン（105g、0.585モル）をこの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶液に30分間通すことによって、この反応媒体をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、9.36g（19.5ミリモル）のニッケル触媒、即ち、ビス（トルエン）ビス（ペルフルオロフェニル）ニッケルを15mLのトルエンに溶解し、25mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を20で5時間攪拌した。この時点において、過酢酸（ニッケル触媒975ミリモルに基づく50モル当量）の溶液（約750mLの脱イオン水で希釈された冰酢酸および約250mLの脱イオン水で希釈された30重量%の過酸化水素の33g）を添加し、そしてこの溶液を18時間攪拌した。攪拌を停止し、水層と溶媒層とを分離する。水層を除去し、そして1リットルの蒸留水を加えた。この溶液を20分間攪拌した。水層を分離し、そして除去した。1リットルの蒸留水を用いた洗浄を合計3回実施した。次いでメタノール中への添加によってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中60で一晩中乾燥した。乾燥後、222gの乾燥ポリマー（94%の転化率）を回収した。GPCによるポリマー分子量、 $M_w = 114,000$ 、 $M_n = 47,000$ 、多分散性（PDI）=2.42。DMAによるポリマーの $T_g = 180$ 。<sup>1</sup>HNMRによるポリマー組成：48モル%デシルノルボルネン；52モル%エポキシノルボルネン。  
20  
30  
40

【0092】

実施例2

（ポリマー合成）

この実施例はデシルノルボルネン／グリシジルメチルエーテルノルボルネンから合成された70／30コポリマーの合成を説明する。全てのガラス器具を0.1トル真空下60で18時間乾燥した。次いで、このガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。酢酸エチル（917g）、シクロヘキサン（917g）、デシルノルボルネン（192g、0.82モル）およびグリシジルメチルエーテルノルボルネン（62g、0.35モル）をこの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶  
50

液に30分間通すことによって、この反応媒体をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、9.36 g (19.5ミリモル) のニッケル触媒、即ち、ビス(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルを15mLのトルエンに溶解し、25mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を20で5時間搅拌した。この時点において、過酢酸(ニッケル触媒 975ミリモルに基づく50モル当量)の溶液(約750mLの脱イオン水で希釈された冰酢酸および約250mLの脱イオン水で希釈された30重量%の過酸化水素の33g)を添加し、そしてこの溶液を18時間搅拌した。搅拌を停止し、水層と溶媒層とを分離する。水層を除去し、そして1リットルの蒸留水を加えた。この溶液を20分間搅拌した。水層を分離し、そして除去した。1リットルの蒸留水を用いた洗浄を合計3回実施した。次いでメタノール中への添加によってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中60で一晩中乾燥した。乾燥後、243gの乾燥ポリマー(96%の転化率)を回収した。GPCによるポリマー分子量、 $M_w = 115,366$ 、 $M_n = 47,424$ 、多分散性(PDI) = 2.43。 $^1\text{H}\text{NMR}$ によるポリマー組成: 70モル%デシルノルボルネン；30モル%グリシジルメチルエーテルノルボルネン。  
10

## 【0093】

## 実施例3

## (ポリマー合成)

デシルノルボルネン／グリシジルメチルエーテルノルボルネンから準備された40/60コポリマーを以下の方法で合成した。全てのガラス器具を160で18時間乾燥した。このガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。トルエン(670g)、デシルノルボルネン(29.43g、0.144モル)およびグリシジルメチルエーテルノルボルネン(16.6g、0.212モル)をこの1Lの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶液に30分間通すことによって、この反応溶液をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、1.59g(3.63ミリモル)のビス(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルの触媒を7mLのトルエンに溶解し、10mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を20で1時間搅拌した。この時点において、180gのAmberlite(登録商標)IRC-718イオン交換樹脂をこの反応容器に加え、そしてこの反応物を周囲温度で5時間搅拌した。この溶液をろ過して、この樹脂を除去し、次いで3Lのメチルアルコールを加えることによってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中60で一晩中乾燥した。乾燥後、74.0gの乾燥ポリマー(92.5%の転化率)を回収した。 $M_w = 164,941$ 、 $M_n = 59,454$ 、PDI = 2.77。 $^1\text{H}\text{NMR}$ によるポリマー組成: 41モル%デシルノルボルネン；59モル%グリシジルメチルエーテルノルボルネン。  
20

## 【0094】

## 実施例4

## (ポリマー合成)

変動する分子量を有するデシルノルボルネン／グリシジルメチルエーテルノルボルネン(70/30)から重合されたコポリマーの合成を説明する。この合成は窒素ガスの不活性雰囲気下で実施された。ガラス器具をAlconox(登録商標)の洗剤で洗浄し、そして蒸留水で3回ゆすいだ。全てのガラス器具を強制空気炉内で一晩中120で乾燥した。乾燥窒素流をこの溶液に少なくとも1時間通すことによって、使用前に溶媒およびモノマーをガス抜きした。触媒と助触媒の溶液を乾燥箱内で調製した。この触媒は0.00189gの(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスфин)トリフルオロアセテート(756g/モル)を0.4mLの塩化メチレンに溶解して、0.00625M溶液を生成することにより調製された。この助触媒は0.011gのホウ酸リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)(875g/モル)を25gのトルエンに溶解して、 $457 \times 10^{-9}$ モル/mL溶液を生成することにより調製された。試薬の1ヘキセンを連鎖移動  
30

剤として、下記の表に示す割合で、分子量を調節するために添加した。溶媒、モノマー、触媒および助触媒を乾燥したクリンプキャップバイアルに以下の順番で添加した。

【0095】

【表1】

表I

試薬	質量(g/mol)	MW(g/mol)	モル質量(mol)
1. トルエン	50		
2. モノマー			
AGE-NB	2.05 g	234	8.75 mmol
Decyl-NB	0.68 g	162	3.75 mmol
3. 1-ヘキセン	0.42-0.84g	84.16	40-80 mol %
4. LiFABA	0.0109 g	875 g/mol	0.0125 mmol
5. Pd触媒	0.00189 g	756 g/mol	0.0025 mmol

【0096】

GE-NB = グリシジルメチルエーテルノルボルネン

デシル-NB = デシルノルボルネン

LiFABA = リチウムテトラキス(ペニタフルオロフェニル)ボレート

Pd触媒 = (アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)トリフルオロアセテート

【0097】

各成分を一定に攪拌しながら添加した。このサンプルのバイアルを窒素下においてクリンプで栓をして、次いでヒュームフード内に設置し、ここでシリコーン油槽中に30で浸漬して、4.5時間攪拌した。このサンプルを次いで開放し、そしてこの粘着性溶液を滴状でメタノールに加えることにより沈殿させた。生じた固体をサイズMのガラスフリット漏斗を通してろ過する。微量な全ての残留モノマーの除去を確実にするために、沈殿したポリマーをトルエンに溶解し、そしてメタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって回収し、そして真空下において70で18時間乾燥し、そして秤量した。

【0098】

【表2】

反応	モル% 1-ヘキセン	%転化率	分子量 (Mw/Mn)	PDI
1	40	85	192/71	2.70
2	60	89	93/36	2.58
3	80	59	56/28	2.00

【0099】

実施例5

(ポリマー合成)

ヘキシルノルボルネンおよび5ノルボルネンカルボン酸2メチル2,3エポキシプロピルエステルから合成された50/50コポリマーを以下の方法で準備した。Wheaton血清ビンおよび電磁攪拌棒を炉内に設置して、160で18時間乾燥した。この乾燥ビンを窒素雰囲気のグローブボックス内に移送した。ヘキシルノルボルネン(1.78g、0.01モル)、5ノルボルネンカルボン酸2メチル2,3エポキシプロピルエステル(2.08g、0.01モル)および12.0gのトルエンを前記バイアルに加えた。このビンをテフロン(登録商標)で内張りされたクリンプキャップで密封し、そしてビンをヒュームフードに移動させた。窒素ガス流をこの溶液に10分間泡立たせることによって、この反応媒体をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、0.0973g(0.20ミリモル)のビス(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルの触媒を3.3mLのトルエンに溶解し、10mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応バイアル中に注入した。この反応混合物を周囲温度において48時間攪拌した。Rohm and Hass Companyから入手できる0.56gのAmberlite(

10

20

30

40

50

登録商標)IRC-718イオン交換樹脂をこの反応ビンに加え、そしてこの溶液を更に5時間混合した。この樹脂をろ過により除去した。ポリマーを100mLのメタノール中に沈殿させ、そしてろ過により回収した。沈殿したポリマーを25mLのメタノールで洗浄し、そして真空炉中60で18時間乾燥した。1.80g(47%の収率)の乾燥ポリマーを回収した。

## 【0100】

## 実施例6

## (ポリマー合成)

デシルノルボルネン/グリシジルメチルエーテルノルボルネン/t-ブチルエステルノルボルネンから準備された65/25/10コポリマーを以下の方法で合成した。全てのガラス器具を160で18時間乾燥した。このガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。トルエン(750g)、デシルノルボルネン(56.2g、0.24モル)、グリシジルメチルエーテルノルボルネン(16.6g、0.091モル)およびt-ブチルエステルノルボルネン(7.17g、0.088モル)をこの1Lの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶液に30分間通すことによって、この反応溶液をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、1.80g(4.1ミリモル)のビス(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルの触媒を8mLのトルエンに溶解し、10mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を20で1時間攪拌した。この時点において、180gのAmberlite(登録商標)IRC-718イオン交換樹脂をこの反応容器に加え、そしてこの反応物を周囲温度で5時間攪拌した。この溶液をろ過して、この樹脂を除去し、次いで3Lのメチルアルコールを加えることによってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中60で一晩中乾燥した。乾燥後、74.0gの乾燥ポリマー(92.5%の転化率)を回収した。Mw=122, 208、Mn=50, 743、PDI=2.41。

## 【0101】

## 実施例7

## (ポリマー合成)

ヘキシルノルボルネン/グリシジルメチルエーテルノルボルネン/t-ブチルエステルノルボルネンから準備された65/25/10コポリマーを以下の方法で合成した。全てのガラス器具を160で18時間乾燥した。このガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。トルエン(750g)、ヘキシルノルボルネン(51.39g、0.288モル)およびグリシジルメチルエーテルノルボルネン(19.98g、0.11モル)およびt-ブチルエステルノルボルネン(8.62g、0.044モル)をこの1Lの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶液に30分間通すことによって、この反応溶液をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、2.16g(4.9ミリモル)のビス(トルエン)ビス(ペルフルオロフェニル)ニッケルの触媒を8mLのトルエンに溶解し、10mLの注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を20で1時間攪拌した。この時点において、180gのAmberlite(登録商標)IRC-718イオン交換樹脂をこの反応容器に加え、そしてこの反応物を周囲温度で5時間攪拌した。この溶液をろ過して、この樹脂を除去し、次いで3Lのメチルアルコールを加えることによってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中60で一晩中乾燥した。乾燥後、69.8gの乾燥ポリマー(87.2%の転化率)を回収した。Mw=127, 866、Mn=51, 433、PDI=2.48。

## 【0102】

## 実施例8

## (ポリマー合成)

10

20

30

40

50

この実施例はデシルノルボルネン / グリシジルメチルエーテルノルボルネン / トリエトキシシランノルボルネンから合成された 40 / 55 / 5 コポリマーの調製を説明する。全てのガラス器具を 160 で 18 時間乾燥した。この乾燥ガラス器具をグローブボックス内に移し、そしてこの反応容器をグローブボックス内で組み立てた。酢酸エチル (280 g)、シクロヘキサン (280 g)、デシルノルボルネン (34.7 g, 0.16 モル)、グリシジルメチルエーテルノルボルネン (39.6 g, 0.22 モル) およびトリエトキシシリルノルボルネン (2.56 g, 0.01 モル) をこの反応容器に加えた。この反応容器をグローブボックスから取り外して、乾燥窒素ラインに接続した。窒素ガス流をこの溶液に 30 分間通すことによって、この反応溶液をガス抜きした。このグローブボックスの内部で、1.92 g (4.0 ミリモル) のビス (トルエン) ビス (ペルフルオロフェニル) ニッケルの触媒を 15 mL のトルエンに溶解し、25 mL の注射器に取り込んで、このグローブボックスから取り出して、反応器中に注入した。この反応物を 20 で 5 時間攪拌した。この時点において、1.93 g の 8 ヒドロキシキノリン (8 HQ) をこの反応容器に加え、そしてこの反応物を周囲温度で 18 時間攪拌した。この溶液をメタノール (5 × 200 mL) で洗浄して、前記 8 HQ / Ni キレートを除去した。50 g の Amberlite (登録商標) IRC-718 イオン交換樹脂をこの反応容器に加え、そしてこの溶液を周囲温度で一晩攪拌した。この樹脂をろ過により除去し、次いでメタノール中に添加することによってポリマーを沈殿させた。固体のポリマーをろ過によって回収し、そして真空炉中 60 で一晩乾燥した。乾燥後、55.0 g の乾燥ポリマー (76 % の転化率) を回収した。このポリマーは  $M_w = 174,000$  および  $M_n = 60,000$  ダルトンを有することが判明した。この多分散性指数は 2.9 であった。

### 【0103】

#### 実施例 9

##### (感光性の組成物の調製)

実施例 2 で得られた 256.5 g のポリマーを用いてポリマー溶液を調製した。このポリマーを 1 リットルの幅口のガラスビンに入れて、313.5 g の電子等級のメシチレンを添加した。このビンをテフロン (登録商標) で内張りされたポリエチレンの蓋で密封し、そしてこのビンを 50 rpm で 18 時間、横揺れさせることにより、このポリマーを均一に分散させた。このポリマー溶液を 0.45 ミクロンのテフロン (登録商標) フィルターでろ過して、粒状物質を除去した。この操作はクラス 1000 のクリーンルーム内において層流フード下で実施された。このろ過されたポリマーはクラス 1000 のクリーンルームのビンに収集された。溶液中のポリマーの最終濃度は 45.0 重量 % であることが重量分析法によって測定された。20.0 g のポリマー溶液を 50 mL のコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。全ての添加剤を 10 mL のビーカー中に別々に配分し、次いで 5.0 g のアニソールに溶解した。この添加剤のパッケージは、Rhodia から入手できる Rhodorsil (登録商標) PI 2074 の 4 メチルフェニル 4 (1 メチルエチル) フェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.2757 g, 2.71 × 10<sup>-4</sup> モル) ; Lambson Group Inc. から入手できる SpeedCure (登録商標) CPTX の 1 クロロ プロポキシ 9H チオキサントン (0.826 g, 0.271 ミリモル) ; フェノチアジン (Aldrich Chemical Company) (0.054 g, 0.271 ミリモル) ; および Ciba Fine Chemical から入手できる Irganox (登録商標) 1076 の酸化防止剤の 3,5 ジ 第三 ブチル 4 ヒドロキシヒドロシンナメート (0.1378 g, 2.60 × 10<sup>-4</sup> モル) を包含する。これらの添加剤は 5.0 g のアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22 ミクロンのシリジンジフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を 50 rpm で 18 時間、横揺れさせた。

### 【0104】

#### 実施例 10

##### (感光性の組成物の調製)

実施例 2 で得られた 256.5 g のポリマーを用いて、実施例 9 で述べたメシチレンの

10

20

30

40

50

45重量%ポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液の20.0g(45.0重量%固形分)を50mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。配合添加剤を10mLのビーカー中に別々に秤量し、次いで5.0gのアニソールに溶解した。この添加剤は、Rhodorsil(登録商標)PI 2074の4メチルフェニル4(1メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.184g、0.181ミリモル)；イソプロピル9Hチオキサンテン9オン(First Cure ITX Albemarle)(0.046g、0.181ミリモル)；フェノチアジン(Aldrich Chemical Co.)(0.036g、0.181ミリモル)；およびIrganox(登録商標)1076の酸化防止剤(Ciba Fine Chemicals)(0.1378g、 $2.60 \times 10^{-4}$ モル)であった。

10

これらの添加剤は5.0gのアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50rpmで18時間、横揺れさせた。

## 【0105】

## 実施例11

## (感光性の組成物の調製)

実施例2で得られた228.0gのポリマーを用いてポリマー溶液を調製した。このポリマーを1リットルの幅口のガラスビンに入れて、342.0gのデカヒドロナフタレンを添加した。このビンをテフロン(登録商標)で内張りされたポリエチレンの蓋で密封し、そしてこのビンを50rpmで18時間、横揺れさせることにより、このポリマーを均一に分散させた。このポリマー溶液を0.45ミクロンのテフロン(登録商標)フィルターでろ過して、粒状物質を除去した。この操作はクラス1000のクリーンルーム内において層流フード下で実施された。このろ過されたポリマーは清潔な(0.5ミクロンより大きい10粒子-Eagle Pitcher Co.)ガラスビンに収集された。溶液中のポリマーの最終濃度は40.0重量%であることが重量分析法によって測定された。20.0gのポリマー溶液を50mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。全ての添加剤を10mLのビーカー中に別々に配分し、次いで5.0gのアニソールに溶解した。この添加剤のパッケージは、Rhodiaから入手できるRhodorsil(登録商標)PI 2074の4メチルフェニル4(1メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.2757g、 $2.71 \times 10^{-4}$ モル)；イソプロピル9Hチオキサンテン9オン(First Cure ITX Albemarle)(0.046g、0.181ミリモル)；フェノチアジン(Aldrich Chemical Company)(0.054g、0.271ミリモル)；およびCiba Fine Chemicalから入手できるIrganox(登録商標)1076の酸化防止剤の3,5ジ第三ブチル4ヒドロキシヒドロシンナメート(0.1378g、 $2.60 \times 10^{-4}$ モル)を包含する。これらの添加剤は5.0gのアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50rpmで72時間、横揺れさせた。

20

## 【0106】

## 実施例12

## (感光性の組成物の調製)

ポリマー溶液を実施例9で説明したように調製した。実施例1(45.0重量%固形分)で合成したポリマーを含有するポリマー溶液の20.0gを50mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。配合添加剤を10mLのビーカー中に別々に秤量し、次いで5.0gのアニソールに溶解した。この添加剤は、Rhodorsil(登録商標)PI 2074の4メチルフェニル4(1メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.184g、0.181ミリモル)；イソプロピル9Hチオキサンテン9オン(First Cure ITX)(0.046g、0.181ミリモル)；フェノチアジン(Aldrich Chemical Co.)(0.036g、0.181ミリモル)。

30

40

50

ル) ; およびIrganox (登録商標) 1076の酸化防止剤 (Ciba Fine Chemicals) (0.1378 g、 $2.60 \times 10^{-4}$  モル) であった。これらの添加剤は5.0 gのアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50 rpmで18時間、横揺れさせた。

### 【0107】

#### 実施例13

##### (感光性の組成物の調製)

ポリマー溶液を実施例11で説明したように調製した。実施例2 (40.0重量%固形分) で合成したポリマーを含有するポリマー溶液の20.0 gを50 mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。配合添加剤を10 mLのビーカー中に別々に秤量し、次いで5.0 gのアニソールに溶解した。この添加剤は、Rhodorsil (登録商標) PI 2074の4 メチルフェニル 4 (1 メチルエチル) フェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.184 g、0.181ミリモル) ; イソプロピル 9H チオキサンテン 9 オン (First Cure ITX) (0.046 g、0.181ミリモル) ; フェノチアジン (Aldrich Chemical Co.) (0.036 g、0.181ミリモル) ; Irganox (登録商標) 1076の酸化防止剤 (Ciba Fine Chemicals) (0.1378 g、0.26ミリモル) および3 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (Sigma-Aldrich) (0.4595 g、1.94ミリモル) であった。これらの添加剤は5.0 gのアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50 rpmで18時間、横揺れさせた。

### 【0108】

#### 実施例14

##### (感光性の組成物の調製)

ポリマー溶液を実施例9で説明したように調製した。実施例1 (45.0重量%固形分) で合成したポリマーを含有するポリマー溶液の20.0 gを50 mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。配合添加剤を10 mLのビーカー中に別々に秤量し、次いで5.0 gのアニソールに溶解した。この添加剤は、DTBPI-TFジ (4 t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフレート (PAG) (0.2757 g、 $5.08 \times 10^{-4}$  モル) (Toyo Gosei Kogyo Tokyo) ; 9 メトキシアントラセン (増感剤) (0.1378 g、 $6.62 \times 10^{-4}$  モル) ; およびIrganox (登録商標) 1076の酸化防止剤 (Ciba Fine Chemicals) (0.1378 g、 $2.60 \times 10^{-4}$  モル) であった。これらの添加剤は5.0 gのメチレンに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50 rpmで18時間、横揺れさせた。

### 【0109】

#### 実施例15

##### (感光性の組成物の調製)

ポリマー溶液を実施例9で説明したように調製した。実施例2 (40.0重量%固形分) で合成したポリマーを含有するポリマー溶液の72.81 gを100 mLのコハク色のクリーンルームのビンの中に秤量した。配合添加剤を10 mLのビーカー中に別々に秤量し、次いで5.0 gのアニソールに溶解した。この添加剤は、Rhodorsil (登録商標) PI 2074の4 メチルフェニル 4 (1 メチルエチル) フェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (1.6251 g、1.587ミリモル) ; 1 クロロ 4 プロポキシ 9H チオキサンテン (SpeedCure CPTX) (0.4837 g、1.587ミリモル) ; およびIrganox (登録商標) 1076の酸化防止剤 (CIBA Fine Chemicals) (0.1378 g、 $2.60 \times 10^{-4}$  モル) であった。これらの添加剤は5.0 gのアニソールに溶解され、そしてこの溶液は、これが前記ポリマー溶液に添加される場

10

20

30

40

50

合、0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過された。この溶液に反応性溶媒の1,4シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(3.205g、0.166モル)を加えた。これらの添加剤を前記ポリマー溶液に分散させるために、この溶液を50rpmで18時間、横揺れさせた。

【0110】

実施例16

(感光性の組成物の画像化)

実施例9で述べた組成物の2.5gアリコートをEppendorfピペットに採取して、4インチのシリコンウエハに付与した。このシリコンウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationを用いて500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで60秒間回転させた。このウエハをホットプレート上に置いて、100で10分間加熱して、残留溶媒を蒸発分離させた。このウエハをAB M Mask Aligner上のクロムめっきされたパターン化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハをDespatch LND窒素炉内において100で20分間加熱して、ポリマー膜の露光領域の架橋反応を進行させた。このウエハをリモネンに基づく20mLの溶媒に60秒間浸漬することにより現像し、そしてこのウエハを3000rpmで60秒間回転させて、この溶媒パドルを除去し、次いでこのウエハにイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを固定した。次いで、架橋反応を完了させるために、このウエハをDespatch LND窒素炉内に置いて、200でベーキングした。

【0111】

実施例17

(感光性の組成物の画像化)

実施例11で述べた組成物の2.5gアリコートをEppendorfピペットに採取して、4インチのシリコンウエハに付与した。このシリコンウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationを用いて500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで40秒間回転させた。このウエハをホットプレート上に置いて、120で5分間加熱して、残留溶媒を蒸発分離させた。このウエハをAB M Mask Aligner上のクロムめっきされたパターン化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハをDespatch LND窒素炉内において115で15分間加熱して、ポリマー膜の露光領域の架橋反応を進行させた。このウエハをリモネンに基づく20mLの溶媒に60秒間浸漬することにより現像し、そしてこのウエハを3000rpmで60秒間回転させて、この溶媒パドルを除去し、次いでこのウエハにイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを固定した。次いで、架橋反応を完了させるために、このウエハをDespatch LND窒素炉内に置いて、160で60分間ベーキングした。

【0112】

実施例18

(感光性の組成物の画像化)

実施例14で述べた組成物の2.5gアリコートをEppendorfピペットに採取して、4インチのシリコンウエハに付与した。このシリコンウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationを用いて500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで60秒間回転させた。このウエハをホットプレート上に置いて、100で10分間加熱して、残留溶媒を蒸発分離させた。このウエハをAB M Mask Aligner上のクロムめっきされたパターン化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハをDespatch LND窒素炉内において100で20分間加熱して、ポリマー膜の露光領域の架橋反応を進行させた。このウエハをリモネンに基づく20mLの溶媒に60秒間浸漬することにより現像し、そしてこのウエハを3000rpmで60秒間回転させて、この溶媒パドルを除去し、次いでこのウエハにイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを固定した。次いで、架橋反応を完了させるために、このウエハをDespatch LND窒素炉内に置いて、200でベーキングした。

【0113】

10

20

30

40

50

## 実施例 19

(感光性の組成物の画像化)

オキシ窒化ケイ素で被覆された4インチのシリコンウエハをMarch CS-1701反応性イオニエッティング装置内で50/50アルゴン/酸素ガス混合物を使用し、300ミリトルの圧力および300W出力で30秒間、プラズマ処理した。この清浄化されたウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationのチャック上に設置し、そして10mLアリコートの定着剤溶液(3アミノプロピルトリエトキシシラン)(5重量%のエタノール/脱イオン水95/5)を塗布した。このウエハを60秒間静止(0rpm)させ、そして3500rpmで60秒間回転させて、過剰の溶液を除去した。このウエハをホットプレート上に置いて、130で30分間ベーキし、このホットプレートから取り外し、エタノールで15秒間ゆすぎ、次いで100で10分間乾燥した。実施例9で述べたレジスト組成物の2.5gアリコートをEppendorfピペットに採取して、4インチのシリコンウエハに付与した。このシリコンウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationを用いて500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで60秒間回転させた。このウエハをホットプレート上に置いて、100で10分間加熱して、残留溶媒を蒸発分離させた。このウエハをAB M Mask Aligner上のクロムめっきされたパターン化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハをDespatch LND窒素炉内において100で20分間加熱して、ポリマー膜の露光領域の架橋反応を行なわせた。このウエハをリモネンに基づく20mLの溶媒に60秒間浸漬することにより現像し、そしてこのウエハを3000rpmで60秒間回転させて、この溶媒パドルを除去し、次いでこのウエハにイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを固定した。次いで、架橋反応を完了させるために、このウエハをDespatch LND窒素炉内に置いて、200でベーキングした。

【0114】

## 実施例 20

(感光性の組成物の画像化)

実施例13で述べた組成物の2.5gアリコートをEppendorfピペットに採取して、4インチのシリコンウエハに付与した。このシリコンウエハをCEE 1000 CB Wafer Spin Stationを用いて500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで40秒間回転させた。このウエハをホットプレート上に置いて、120で5分間加熱して、残留溶媒を蒸発分離させた。このウエハをAB M Mask Aligner上のクロムめっきされたパターン化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハをDespatch LND窒素炉内において115で15分間加熱して、ポリマー膜の露光領域の架橋反応を行なわせた。このウエハをリモネンに基づく20mLの溶媒に60秒間浸漬することにより現像し、そしてこのウエハを3000rpmで60秒間回転させて、この溶媒パドルを除去し、次いでこのウエハにイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを固定した。次いで、架橋反応を完了させるために、このウエハをDespatch LND窒素炉内に置いて、160で60秒間ベーキングした。

【0115】

## 実施例 21

(スプレー現像)

この実施例において、レジスト組成物を実施例19で説明したと同じ方法、成分および量を用いて配合し、そして画像化する。このウエハにリモネンに基づく現像剤を60秒間噴霧し、次いでイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを現像する。このサンプルを上述のように200で硬化させる。

【0116】

## 実施例 22

この実施例は、本発明の組成物に含まれるポリマーがポリマーのT<sub>g</sub>以下の温度で硬化できることを示す。実施例19で示したように組成物を配合し、画像化し、そして現像した。最終硬化はDespatch LND窒素炉内において160で1時間実施された。組成物中に

含まれるポリマーはDMAで測定された場合、180のTgを示した。このポリマーは最終硬化後に約255のTgを示した。

【0117】

実施例23

実施例15で示したように組成物を配合し、画像化し、そして現像した。次いで、ポリマー膜全体を365nmのUV放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>まで非イメージの通りに露光して、未反応エポキシ基の更なる架橋を誘起させた。最終硬化はDespatch LND窒素炉内において120で2時間実施された。硬化後にこのポリマーは約257のTgを示した。

【0118】

実施例24

(感光性の組成物の画像化)

この実施例において、組成物を実施例15で示したように配合した。この感光性のポリマー組成物は実施例19で示したものと同じ方法を用いて画像化し、そして現像した。このウエハにリモネンに基づく現像剤を60秒間噴霧し、次いでイソプロピルアルコールを10秒間噴霧して、このパターンを現像した。次いで、この画像化され、そして現像されたポリマーサンプルを365nmのUV放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>まで露光した。

このサンプルをDespatch LND窒素炉内において120で1時間硬化した。

【0119】

実施例25

この実施例において、実施例9で示した組成物を以下のようにシリコンウエハに付与した。このウエハは平坦なテーブル上に置かれて、マスキングテープで固定される。12ミル(300ミクロン)の公称ギャップを有するドクターブレードをウエハに隣接させて置いた。15mLの溶液をウエハの一端に供給した。ドクターブレードをウエハを横断して引っ張って、ウエハ表面上に溶液を均等に広げた。このウエハを90にセットされた窒素炉内に置いて、45分間乾燥させた。次いで、このウエハをクロムめっきされたガラスマスクを通して365nmのUV放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハを窒素炉内に戻して、90で20分間ベークして、架橋反応を進行させた。このウエハにリモネンに基づく現像剤溶媒を90秒間吹付けることによりパターンを現像した。この膜をイソプロピルアルコールで15秒間ゆすいで、この画像を固定した。300ミクロン直径の円形のビアのグリッドパターンがこの膜中に開口した。

【0120】

実施例26

(感光性の組成物の画像化)

この実施例では、実施例9で述べたように調製した組成物をオキシ窒化ケイ素で被覆された2種類のシリコンウエハに付与し、そして実施例16で述べた方法により365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。次いで、露光したウエハを以下のように処理した。

【0121】

【表3】

ウエハNo.	ベーク温度	ベーク時間
1	90°C	20分
2	120°C	15分

【0122】

次に、このウエハにリモネンに基づく現像剤を60秒間吹付けることによりパターンを現像し、そしてイソプロピルアルコールで10秒間ゆすいで、このパターンを固定した。次いで、このウエハを窒素炉内において160で1時間ベークして、架橋反応を完了させた。300ミクロンの直径の円形のビアのパターンがこの誘電膜中に現像された。走査型電子顕微鏡法(SEM)が実施できるように、ウエハを破壊した。SEM画像化を通じ

10

20

30

40

50

て、300ミクロンのピアの側壁の傾斜角度を測定し、そして以下のように記録した。

【0123】

【表4】

ウエハ#	側壁傾斜角度
1	78.4°
2	60.8°

【0124】

誘電層としてポリマー組成物を使用する場合、活性ICチップとこのICが取り付けられる基板との間の電気接続を確保するピアを開口することが必要である。このピア(via)の開口が、このピアを通る金属配線に蓄積する機械的応力を低下させる傾斜した側壁を有する場合、これらの配線の最適な信頼性が得られる。既存の組成物において、このように傾斜した側壁は、最終硬化段階を通じてレジスト組成物が40~50%のオーダーで収縮した産物である。たとえ10%以下の最小の収縮が最終硬化を通じて観察されたとしても、傾斜したピアの側壁が得られたことは、このレジスト組成物の特異な特性である。

10

【0125】

実施例27

(感光性の組成物の画像化)

5gの実施例4で得たポリマーを5gの電子等級のメチレンに溶解する。この溶液を18時間、横揺れさせて、このポリマーを分散させる。このポリマー溶液を0.45ミクロンのフィルターでろ過して、微粒子を除去する。この溶液に、0.15g(0.148ミリモル)のRhodorsil(登録商標)2074の光開始剤および0.75g(2.4ミリモル)のSpeedcure(登録商標)CTPX(Lambson Group Ltd.)を加える。この溶液を18時間、横揺れさせて、この光活性化合物を完全に分散させる。インチのオキシ窒化ケイ素ウエハを2.5gのこのポリマー溶液でスピンドルコートする。得られた被膜を熱板上において100で10分間加熱することによりソフトベークする。この膜をクロムめっきされたガラスマスクを通して365nm(1ライン)の放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光することによりパターン化する。このウエハを窒素炉内において100で20分間加熱することにより、ポリマー膜に生じたパターンを強化する。この膜にリモネンを60秒間吹付けて、膜の非露出領域を溶解することによりパターンを現像する。この湿った膜をイソプロピルアルコールで15秒間ゆすぐ。この膜を窒素雰囲気下において200で60分間硬化する。

20

【0126】

実施例28

(感光性の組成物の画像化)

この実施例において、実施例4で合成したポリマーが感光性の物質として採用されたことを除いて、実施例26で説明したと同じ方法、成分および量を用いて、組成物を配合し、画像化し、そして現像した。

30

【0127】

実施例29

40

(感光性の組成物の画像化)

この実施例において、実施例7で合成したポリマーが感光性の物質として採用されたことを除いて、実施例27で説明したと同じ方法、成分および量を用いて、組成物を配合し、画像化し、そして現像した。

【0128】

実施例30

(感光性の組成物の画像化)

実施例9で得られたポリマーから配合され、そしてキャスト(cast)されたポリマー膜の画像化を4インチ直径のオキシ窒化ケイ素ウエハ上で実施した。このウエハに対して、クロロホルム、メタノール、脱イオン水、そしてイソプロピルアルコールを用いて、連続

50

的なすすぎ（それぞれ30秒間）を実施した。この溶媒 rins 剤のそれぞれはポリエチレンの洗浄ビンから供給された。

【0129】

実施例31

（感光性の組成物の画像化）

実施例9で得たポリマー（25g）を30.5gのメチレン（Aldrich Chemical Co.）に溶解して、ポリマーと溶媒の合計重量に基づく45%固形分濃度を達成した。0.50g（0.92ミリモル）のDtBPI-TFジ（t-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレートPAG（Toyo Gosei Co. Ltd.）および0.25g（1.2ミリモル）の9メトキシアントラセンを秤量し、そして5mLのメチレンに溶解した。この生成溶液をポリマー溶液に加える前に0.22ミクロンのシリングフィルターを通してろ過した。この光活性化合物を含有する溶液を18時間、横揺れさせることにより、この成分を完全に分散させた。

【0130】

このポリマー溶液は、2.5グラムのこの溶液をウエハ表面に分配することによって、この清浄化されたウエハに供給された。次いで、このウエハを500rpmで10秒間回転させ、続いて1000rpmで60秒間回転させた。このウエハを熱板上で100で10分間ソフトベークして、残留溶媒を除去した。このキャストポリマー膜をクロムめっきされたガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>までイメージの通りに露光した。このウエハを熱対流炉内において窒素ガス雰囲気の下で100で20分間ベーキングすることにより、硬化を進行させた。次いで、このウエハをリモネンに基づく現像剤溶媒に60秒間浸漬することにより現像した。このウエハを3000rpmで回転させて、この溶媒を除去し、そしてこのサンプルを部分的に乾燥させた。次いでこの現像された膜をイソプロピルアルコールでゆすぎ、そして熱板上において100で60秒間加熱して乾燥した。この方法によって、300ミクロンの直径を有する円形のピアがこの膜を通して開けられた。次いで、エポキシ架橋基の硬化を完成まで進めるために、得られたパターン化膜を熱対流炉内において窒素ガス雰囲気の下で200で1時間硬化させた。

【0131】

実施例32

（感光性の組成物の画像化）

デシルノルボルネン/グリシジルメチルエーテルノルボルネンから重合された反復単位を含有する70/30コポリマーを利用したことを除いて、実施例30の組成物に類似した45%固形分を含有するポリマー溶液を調製した。溶媒でrinスされたオキシ窒化ケイ素ウエハを、Seren R600により13.56MHzで作動するMarch CS-1701 R.I.E. Plasma Etcher内で60秒間、酸素/アルゴンのプラズマ（50/50）に曝した。次いで、このエッティングされたウエハをBrewer Science Model 100CBスピナーのスピンチャック上に設置した。定着剤溶液（これは、10mLアリコートの3アミノプロピルトリエトキシランを200mLのエタノール/脱イオン水（95/5）溶液に溶解し、周囲温度で1時間寝かせることにより調製される）は、この溶液の15mLをウエハ表面に接触させ、そしてこのウエハを60秒間静止させることにより、ウエハに供給された。次いで、このウエハを3500rpmで60秒間回転させた。この回転サイクルの最初の50秒間を通じて、ウエハ表面を50mLのエタノール/水（95/5）溶液でゆすいだ。このウエハを熱板上において100で60秒間乾燥した。この溶液の2gを静止したウエハ表面上に分配することによって、この溶液を前記処理されたウエハに供給した。次いで、このウエハを500rpmで10秒間回転させ、続いて1500rpmで40秒間回転させた。このウエハを熱板に移送し、ここで100で20分間ソフトベークして、残留溶媒を除去した。得られたポリマー膜をプロフィルメーターで測定した結果、25ミクロン厚であることが判明した。このポリマー膜を金属化ガラスマスクを通して365nmの放射線で500mJ/cm<sup>2</sup>まで露光することによりパターン化した。このパターンは、このウエハ

を熱対流炉内において窒素ガス雰囲気の下で 100 で 20 分間ベーキングすることにより進行した。この膜にリモネンに基づく現像剤溶媒を 60 秒間噴霧して、パターンを現像した。次いでこの濡れた膜をイソプロピルアルコールでゆすぎ、そして熱板上において 100 で 60 秒間加熱して乾燥した。この現像されたパターンは、2 : 1 のピア直径 : 膜厚のアスペクト比まで下がった解像度を有する 50 ~ 300  $\mu\text{M}$  のピア開口を与えた。次いで、エポキシ架橋基の硬化を完成まで進めるために、このパターン化膜を熱対流炉内において窒素雰囲気の下で 200 で 1 時間硬化させた。

### 【 0132 】

#### 実施例 3 3

##### ( 感光性の組成物の画像化 )

10

ウエハを異なる定着剤で処理したことを除いて、実施例 3 2 で利用した同じ組成物をオキシ窒化ケイ素ウエハに供給し、そして実施例 3 2 で説明した同じ方法を利用して画像化した。感光性ポリイミド (HD Microsystems から入手できる PI 2771 ) の 2 ミクロン厚の層をウエハの表面に供給し、パターン化し、現像し、そしてポリイミド材料の処理ガイドラインに従って硬化した。このウエハを酸素 / アルゴンのプラズマ (50 / 50 供給比) に 96  $\text{s c c m}$  / 秒の供給速度で 60 秒間曝した。このパターン化され、現像され、そして硬化された被膜は、2 : 1 のピア直径 : 膜厚のアスペクト比まで下がった解像度を有する 50 ~ 300  $\mu\text{M}$  のピア開口を含有した。

### 【 0133 】

本発明はその特定の態様の具体的な詳細に関して説明された。これらの詳細が添付の特許請求の範囲内に含まれることを除いて、これらが本発明の範囲を限定するものと認められることは意図しない。

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I
G 0 3 F 7/40 (2006.01)	G 0 3 F 7/038 5 0 3
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	G 0 3 F 7/038 6 0 1
	G 0 3 F 7/32
	G 0 3 F 7/40 5 0 1
	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72) 発明者 エルセ, エドムンド  
 アメリカ合衆国オハイオ州4 4 1 3 6, ストロングスピラ, チェリー・ツリー・ドライブ 9 4 8  
 9, アパートメント 3 0 9

(72) 発明者 平野 孝  
 東京都品川区東品川2丁目5-8 住友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 クロティン, ジェフリー・シー, ジュニア  
 アメリカ合衆国オハイオ州4 4 1 3 6, ストロングスピラ, チェリー・ツリー・ドライブ 9 6 7  
 4, アパートメント 3 1 0

(72) 発明者 ローズ, ラリー・エフ  
 アメリカ合衆国オハイオ州4 4 2 2 4, シルバー・レイク, ヴィンセント・ロード 3 0 3 6

(72) 発明者 ゲッドール, ブライアン・エル  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州1 9 0 0 2, アンプラー, ア巴拉チアン・ロード 1 2 5 9

(72) 発明者 ジャヤラマン, サイクマール  
 アメリカ合衆国アリゾナ州8 5 2 4 8, チャンドラー, ウエスト・ヘムロック・ウェイ 7 0 7

(72) 発明者 マクダガル, ク里斯  
 アメリカ合衆国ミシガン州4 8 6 4 2, ミッドランド, モーニング・ドーン・ドライブ 2 4 1 8

(72) 発明者 サン, シエンライアン  
 アメリカ合衆国コネチカット州0 6 5 2 4, ベサニー, サブリナ・ドライブ 4 4

審査官 大熊 幸治

(56) 参考文献 国際公開第0 0 / 2 0 4 7 2 (WO, A 1)  
 国際公開第9 7 / 3 3 1 9 8 (WO, A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00- 59/72
C08F 32/00- 32/08
C08G 65/00- 65/08
C08L 45/00
C08L 65/00
C08K 3/00- 13/08