

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】令和2年7月2日(2020.7.2)

【公表番号】特表2019-521374(P2019-521374A)

【公表日】令和1年7月25日(2019.7.25)

【年通号数】公開・登録公報2019-030

【出願番号】特願2018-564190(P2018-564190)

【国際特許分類】

G 03 F	7/004	(2006.01)
G 03 F	7/038	(2006.01)
G 03 F	7/32	(2006.01)
G 03 F	7/40	(2006.01)
C 07 C	43/162	(2006.01)
C 07 C	69/80	(2006.01)
C 07 C	69/157	(2006.01)
C 07 C	13/42	(2006.01)
C 07 C	381/12	(2006.01)
C 07 F	5/02	(2006.01)
C 08 F	212/14	(2006.01)
C 08 F	8/14	(2006.01)
G 03 F	7/20	(2006.01)

【F I】

G 03 F	7/004	5 0 1
G 03 F	7/038	6 0 1
G 03 F	7/004	5 0 3 A
G 03 F	7/32	
G 03 F	7/40	5 0 1
C 07 C	43/162	
C 07 C	69/80	A
C 07 C	69/157	
C 07 C	13/42	
C 07 C	381/12	
C 07 F	5/02	A
C 08 F	212/14	
C 08 F	8/14	
G 03 F	7/20	5 2 1

【手続補正書】

【提出日】令和2年5月18日(2020.5.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

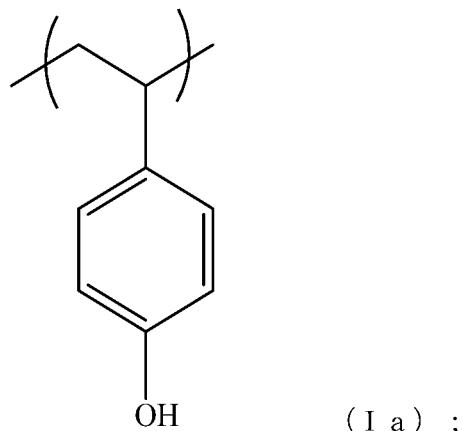
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

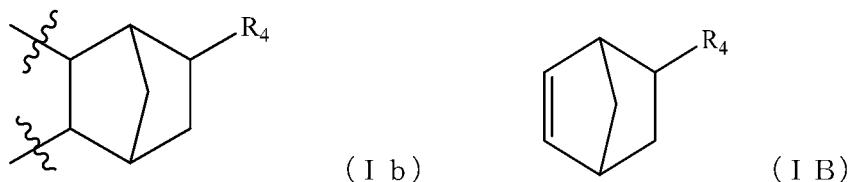
【請求項1】

a) ペンダント酸性基を有する重合体であって、
i) 式(Ia)の重合体

【化 1】



i i 式 (I B) の単量体に由来する式 (I b) の繰り返し単位を含む重合体
【化²】



[式中、

【化 3】

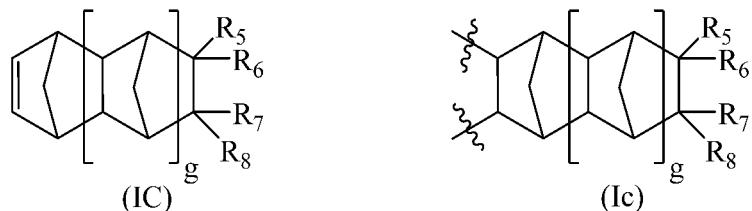
1

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R_4 は、 $- (CH_2)_v - CO_2R_{4a}$ 、 $- (CH_2)_v - Ar - OH$ 、 $- (CH_2)_v - C(O) - Ar - OH$ 、 $- (CH_2)_v - C(O)O - Ar - OH$ 、及び $- C(O)O(CH_2)_v - Ar - OH$ からなる群より選択される（ここで、各 v は、独立に 0 ~ 4 の整数であり、 R_{4a} は、水素であり、 Ar は、置換又は非置換のフェニル又はナフチルであり、置換基が存在する場合はハロゲン、 $(C_1 - C_4)$ アルキル、フルオロ化又はパーフルオロ化 $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、及びフルオロ化又はパーフルオロ化 $(C_1 - C_4)$ アルコキシからなる群より選択される。）。

i i i) 式 (I C) の単量体に由来する式 (I c) の 1 種以上の単量体繰り返し単位と、式 (I D) の無水マレイン酸単量体に由来する式 (I d 1) 及び (I d 2) の無水マレイン酸型繰り返し単位とを含む重合体

【化 4】



(式中、

【化5】

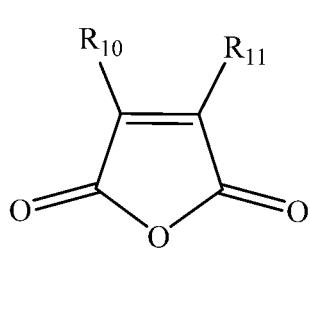
~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

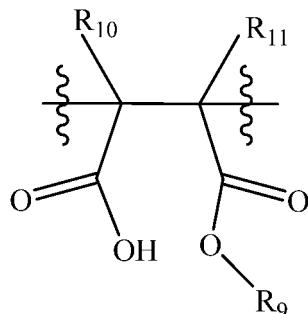
g は 0 であり、

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、及び直鎖もしくは分枝の置換又は非置換の (C<sub>3</sub> - C<sub>2-5</sub>) ヒドロカルビル基からなる群より選択される。)

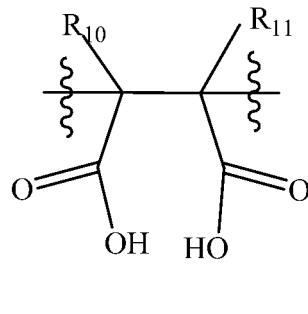
【化6】



( I D )



( I d 1 )



( I d 2 )

(式中、

【化7】

~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R₉ は、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、直鎖もしくは分枝の (C₃ - C₉) ヒドロカビル、及び直鎖もしくは分枝のフルオロ化又はパーフルオロ化 (C₃ - C₉) ヒドロカルビル基からなる群より選択され、

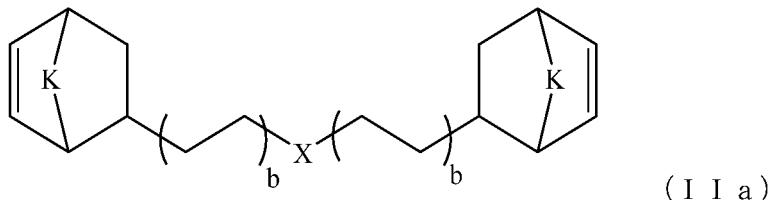
R₁₀ 及び R₁₁ は、同一であるか又は異なり、水素、メチル、及びエチルより選択される。)；

からなる群より選択される重合体、

b) 1つ以上のオレフィン性官能基を含む化合物であって、

i) 式 (II a) の化合物

【化8】



(II a)

[ここで、

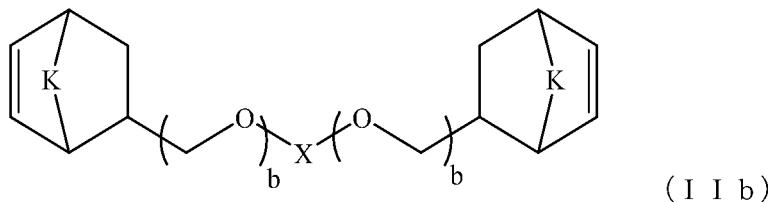
各 b は、独立に 1 ~ 6 の整数であり、

K は、C H₂ であり、

X は、O である]；

i) 式 (II b) の化合物

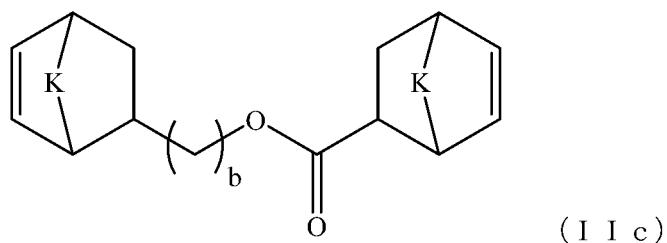
【化9】



[ここで、

Kは、C H₂であり、Xは、S i R₂ R₃、-(C Z₂)_b-(ここで、Zは水素である。)、-C(O)-、-C H=C H-又は-C-C-であり(ここで、R₂及びR₃は、それぞれ独立にメチル又はエチルである。)、各bは、独立に1~8の整数である。]；i i i)式(I I c)の化合物

【化10】

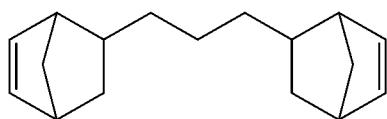


(ここで、

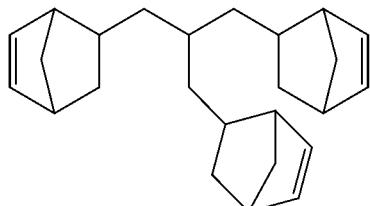
bは、1~6の整数であり、

Kは、C H₂又はC H₂-C H₂である。)；i v)

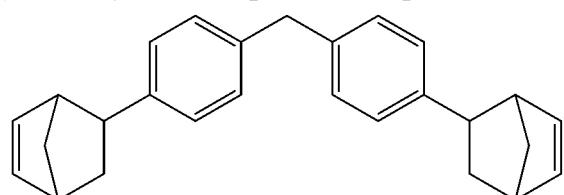
【化 1 1】



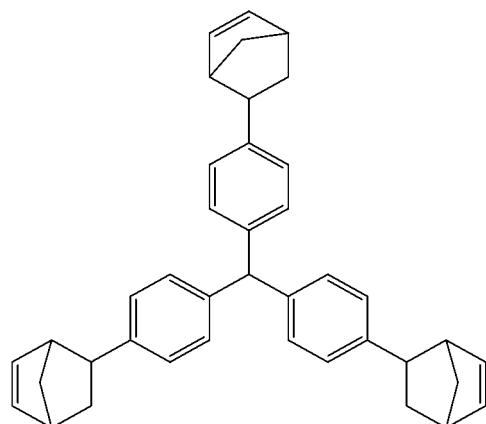
1, 3-ジ(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) プロパン；



5, 5' - (2 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメチル) プロパン-1, 3-ジイル) ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン) ；



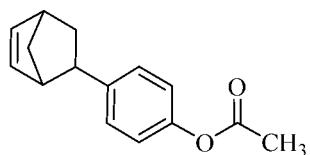
ビス (4 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニル) メタン；



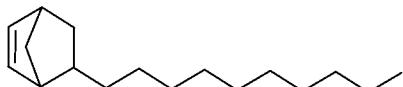
トリス (4 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニル) メタン；

からなる群より選択される式 (I I I) の化合物；及び
v)

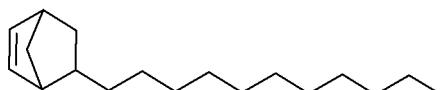
【化12-1】



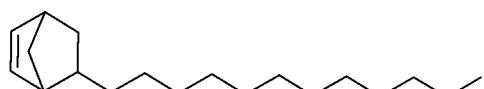
4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート；



5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

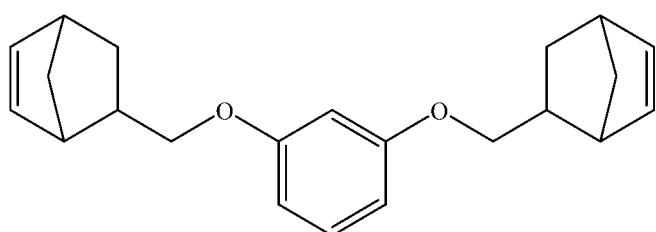


5-ウンデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

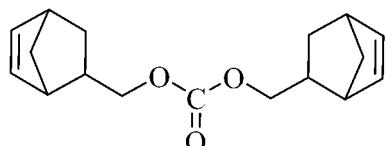


5-ドデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

【化12-2】



1,3-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)ベンゼン；



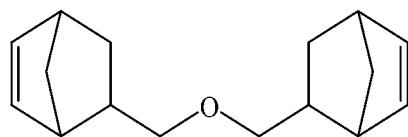
ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)カルボネート；

からなる群より選択される式(IV)の化合物；
からなる群より選択される化合物、及び
c)光酸発生剤、
を含む、ネガ型光画像形成組成物。

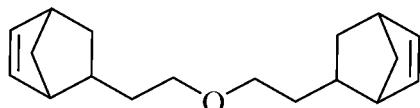
【請求項2】

前記式(IIda)、(IIdb)又は(IIdc)の化合物は、

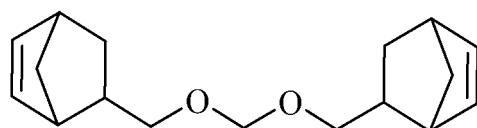
【化13-1】



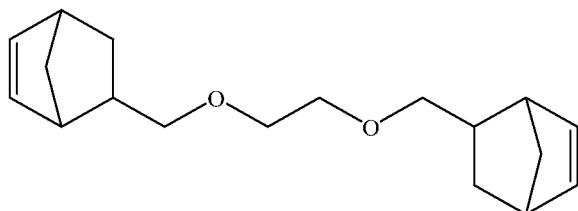
5, 5' - (オキシビス (メチレン)) ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン) ;



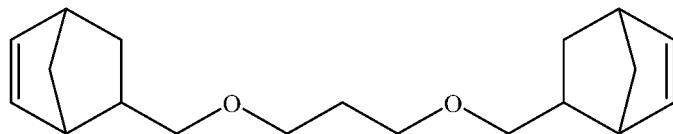
5, 5' - (オキシビス (エタン-2, 1-ジイル)) ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン) ;



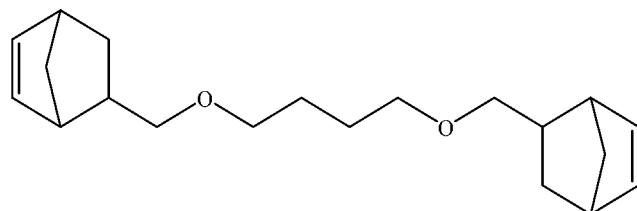
ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) メタン；



1, 2-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) エタン；

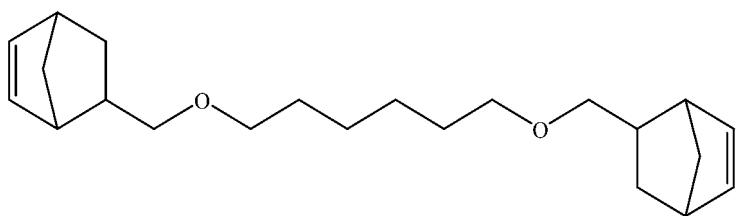


1, 3-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) プロパン；

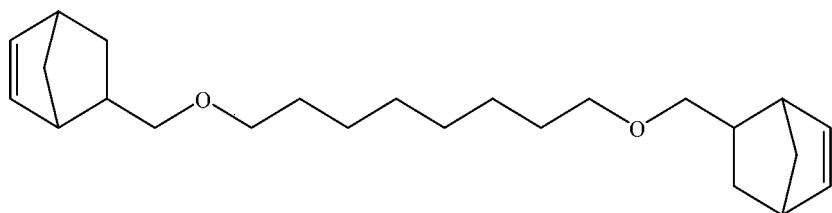


1, 4-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) ブタン；

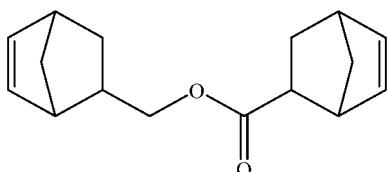
【化13-2】



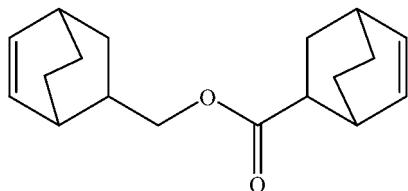
1, 6-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)ヘキサン；



1, 8-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)オクタノン；



ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート；及び



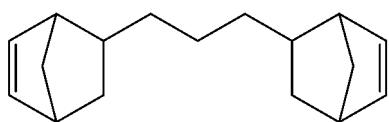
ビシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2-イルメチルビシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート；

からなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

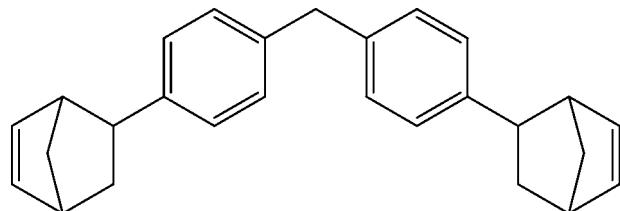
【請求項3】

前記式(III)の化合物は、

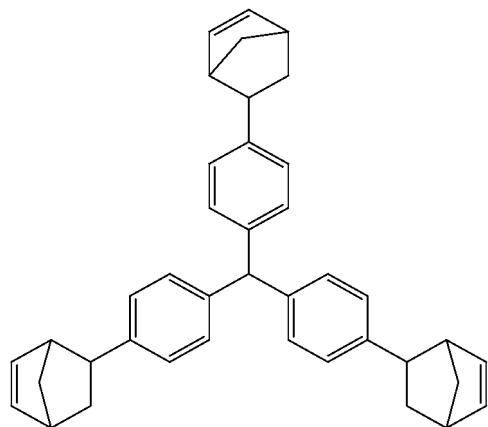
【化14】



1, 3-ジ(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) プロパン；



ビス (4- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニル) メタン
；及び



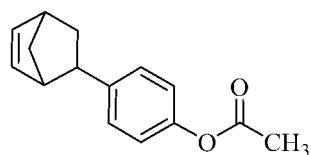
トリス (4- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イル) フェニル) メタ

からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

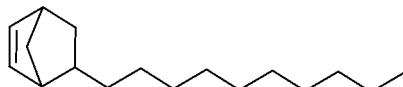
【請求項 4】

前記式 (IV) の化合物は、

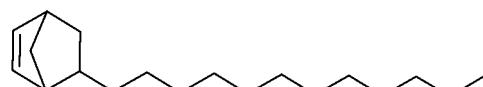
【化15】



4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート；



5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；及び



5-ドデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

からなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記重合体は、

ポリヒドロキシスチレン；

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール、3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-2-イル)プロピオン酸及びトリオキサンノルボルネン由來の三元重合体；

ブタノールで開環されている、無水マレイン酸及びノルボルネン由來の共重合体；及び

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール及びビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール由來の共重合体；

からなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記式(I I a)、(I I b)、又は(I V)の化合物は、

5,5'--(オキシビス(メチレン))ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)；

5,5'--(オキシビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)；

ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)メタン；

4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート；及び

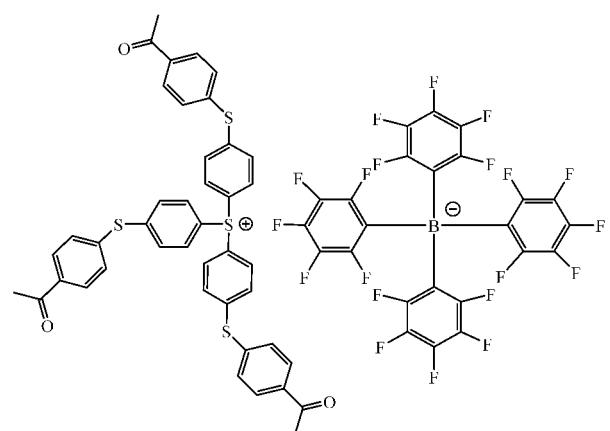
5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

からなる群より選択される、請求項1に記載の組成物。

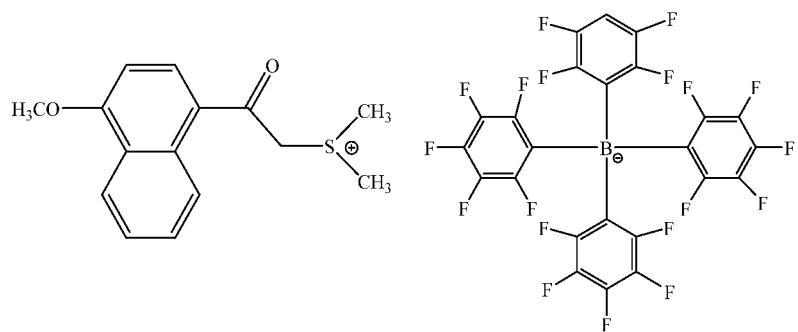
【請求項7】

前記光酸発生剤は、

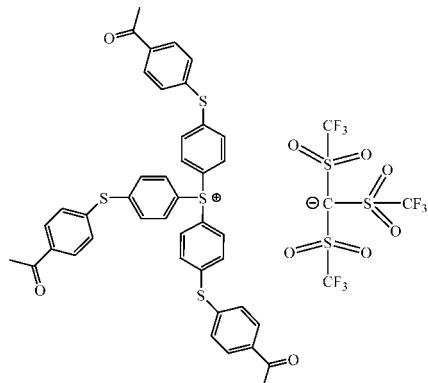
【化16-1】



トリス（4-（（4-アセチルフェニル）チオ）フェニル）スルホニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート（Irgacure PAG 290）；

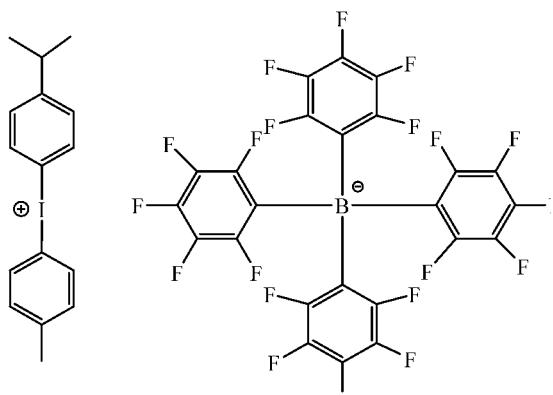


（2-（4-メトキシナフタレン-1-イル）-2-オキソエチル）ジメチルスルホニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート（TAG 382）；

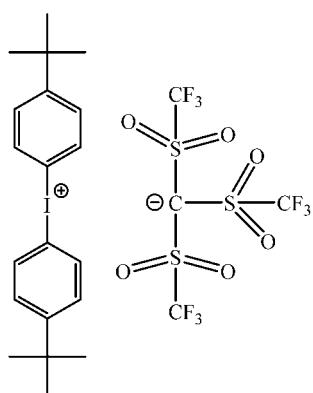


トリス（4-（（4-アセチルフェニル）チオ）フェニル）スルホニウムトリス（（トリフルオロメチル）スルホニル）メタニド；

【化16-2】



(4-エチルフェニル) (4-イソピロピルフェニル) ヨードニウムテトラキス (パー-フルオロフェニル) ボレート；



ジ- (p-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリス (トリフルオロメタンスルホニル) メタニド；

及び、

これらの任意の組合せにおける混合物；

からなる群より選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記光酸発生剤は、

トリス (4 - ((4 - アセチルフェニル) チオ) フェニル) スルホニウムテトラキス (パー-フルオロフェニル) ボレート；

(4 - エチルフェニル) (4 - イソプロピルフェニル) ヨードニウムテトラキス (パー-フルオロフェニル) ボレート； 及び

ジ- (p - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリス (トリフルオロメタンスルホニル) メタニド；

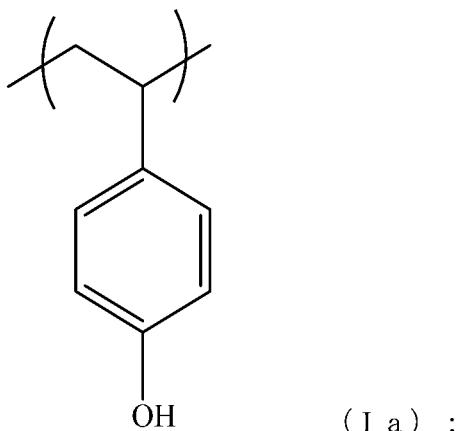
からなる群より選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

a) ペンダント酸性基を有する重合体であつて、

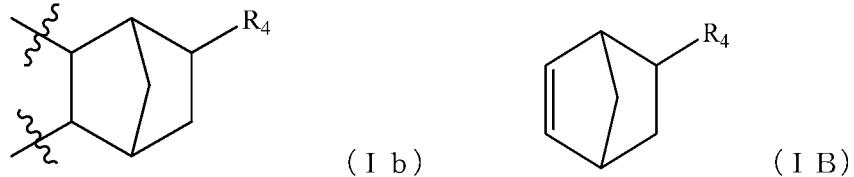
i) 式 (Ia) の重合体

【化 1 7】



i i) 式 (I B) の単量体に由来する式 (I b) の繰り返し単位を含む重合体
【化 18】

【化 1 8】



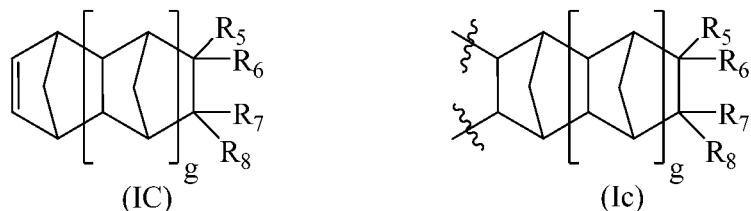
〔式中、
【化19】〕

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示す。

R₄は、-(CH₂)_v-CO₂R_{4a}、-(CH₂)_v-Ar-OH、-(CH₂)_v-C(O)-Ar-OH、-(CH₂)_v-OC(O)-Ar-OH、-(CH₂)_v-C(O)O-Ar-OH、及び-C(O)O(CH₂)_v-Ar-OHからなる群より選択される(ここで、各vは、独立に0~4の整数であり、R_{4a}は、水素であり、Arは、置換又は非置換のフェニル又はナフチルであり、置換基が存在する場合はハロゲン、(C₁-C₄)アルキル、フルオロ化又はパーフルオロ化(C₁-C₄)アルキル、(C₁-C₄)アルコキシ、及びフルオロ化又はパーフルオロ化(C₁-C₄)アルコキシからなる群より選択される。);及び

i i i) 式 (I C) の単量体に由来する式 (I c) の 1 種以上の単量体繰り返し単位と、式 (I D) の無水マレイン酸単量体に由来する式 (I d 1) 及び (I d 2) の無水マレイン酸型繰り返し単位とを含む重合体

【化 2 0】



(式中、
【化21】

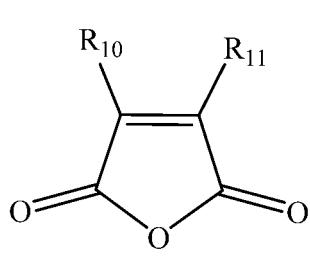
~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

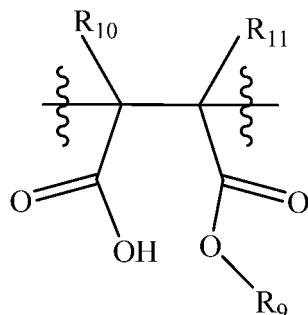
$g$  は、0であり、

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化されたメチル、エチル、及び直鎖又は分枝の置換又は非置換の( $C_3 - C_{2-5}$ )ヒドロカルビル基からなる群より選択される。)

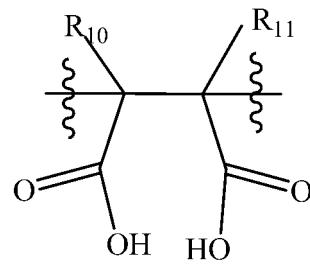
【化22】



(I D)



(I d 1)



(I d 2)

(式中、  
【化23】

~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R_9 は、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、直鎖又は分枝($C_3 - C_9$)ヒドロカルビル、及び直鎖又は分枝のフルオロ化又はパーフルオロ化($C_3 - C_9$)ヒドロカルビル基からなる群より選択され、

R_{10} 及び R_{11} は、同一であるか又は異なり、水素、メチル、及びエチルより選択される。);

からなる群より選択される重合体、

b) 5, 5'-(オキシビス(メチレン))ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン);

5, 5'-(オキシビス(エタン-2, 1-ジイル))ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン);

ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)メタン;

4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート; 及び

5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;

からなる群より選択される化合物、及び

c) トリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート;

(2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート;

トリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド;

(4-エチルフェニル)(4-イソプロピルフェニル)ヨードニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート; 及び

ジ-(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル

) メタニド ;
からなる群より選択される光酸発生剤、
を含む、ネガ型光画像形成組成物。

【請求項 10】

N - メチル - 2 - ピロリドン、 - ブチロラクトン、 N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチル - 1 , 3 - ブチレングリコールアセテート、1 , 3 - ブチレングリコール - 3 - モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、及び、これらの任意の組合せにおける混合物、からなる群より選択される 1 種以上の溶媒をさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

フェノール樹脂、レベリング剤、抗酸化剤、難燃剤、可塑剤、シランカップリング剤、及び硬化促進剤、からなる群より選択される 1 つ以上の化合物をさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

積層された半導体素子を含み、前記積層は請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物からなる、半導体デバイス。

【請求項 13】

再配線層構造、チップスタック構造、相補型金属酸化膜半導体イメージセンサーダム構造のうちの 1 つ以上を含み、前記構造は請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を含む、半導体デバイス。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を含む、膜。

【請求項 15】

再配線層構造、チップスタック構造、相補型金属酸化膜半導体イメージセンサーダム構造のうちの 1 つ以上を含むマイクロ電子デバイス又は光電子デバイスであって、前記構造は請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を含む、電子デバイス。

【請求項 16】

マイクロ電子デバイス又は光電子デバイスを製造するための膜を形成する方法であって、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を適切な基板に塗布して膜を形成することと、

マスクを用いて適切な光線で露光することにより前記膜をパターニングすることと、露光後に前記膜を現像して光パターンを形成することと、適切な温度に加熱することにより前記膜を硬化させることとを含む、膜の形成方法。

【請求項 17】

前記現像が溶剤現像剤により行われ、該現像剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記基板が、前記硬化の前に、まず 130 ~ 160 の温度で 20 分 ~ 60 分間ハードベークされる、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

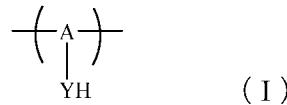
【0111】

以上、特定の例によって本発明を説明したが、本発明はこれらにより限定されるものと解釈すべきではない。むしろ、本発明は、ここに開示された一般領域を包含するものであり、その趣旨及び範囲から逸脱することなく種々の変更形態及び実施形態を行うことが可能である。

この明細書により開示される事項には、以下のものが含まれる。

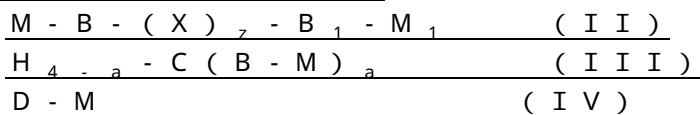
[1] a) 式(I)のペンダント酸性基を有する重合体

【化36-1】



(ここで、Aは、単量体繰り返し単位であり、Yは、ペンダント酸性基であって、フェノール性水酸基、カルボン酸基、及びスルホン酸基より選択される基である。)、

b) 式(I I)の化合物、式(I I I)の化合物、及び式(I V)の化合物からなる群より選択される1つ以上の化合物



[式中、

zは、1~5の整数であり、

aは、1~3の整数であり、

M及びM₁は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に、置換又は非置換の(C₂-C₈)アルケニル、(C₃-C₈)シクロアルケニル、(C₇-C₁₂)ビシクロアルケニル、及び(C₇-C₁₂)トリシクロアルケニルからなる群より選択され(ここで、前記置換基は、(C₁-C₆)アルキル、(C₁-C₆)アルコキシ、(C₂-C₆)アルケニル、(C₃-C₈)シクロアルケニル、(C₇-C₁₂)ビシクロアルケニル、(C₁-C₆)アルコキシ(C₃-C₆)アルケニル、(C₁-C₆)アルコキシ(C₃-C₈)シクロアルケニル、及び(C₁-C₆)アルコキシ(C₇-C₁₂)ビシクロアルケニルより選択される。)、

B及びB₁は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に、結合であるか、又は(CZ₂)_b、(CZ₂O)_b、(CZ₂S)_b、(CH₂)_b-(CH=CH)_c-(CH₂)_b、(CH₂)_b-O-(CH₂)_b、(CH₂)_b-C₆Q₁₀-(CH₂)_b、及び(CH₂)_b-C₆Q₄-(CH₂)_bからなる群より選択される2価基であり(ここで、各bは、独立に0~12の整数であり、cは、1~6の整数であり、Zは、独立にH又はFであり、C₆Q₁₀は、Qで置換された2価のシクロヘキシレンであり、C₆Q₄は、Qで置換された2価のフェニレンである。ここで、Qは、独立にH、F、CH₃、CF₃、及びOCCH₃から選択される。)、

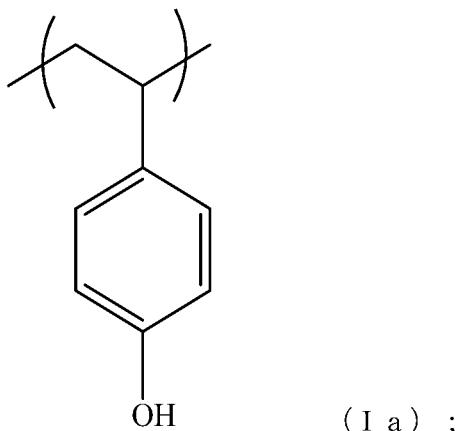
Xは、結合であるか、又はO、S、NR₁、SiR₂R₃、-(CZ₂)_b、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-、-OC(O)-O-、-S-C(O)-、-C(O)-S-、-CH=C(H)-、-C(C)-、-C₆Q₄-C(O)-C₆Q₄、-OC(O)-C₆Q₄-C(O)O-からなる群より選択される基であり(ここで、Z及びbは、前記の定義と同じであり、R₁、R₂、及びR₃は、それぞれ独立に、H、メチル、エチル、又は直鎖もしくは分枝の(C₃-C₁₂)アルキル基であり、すなわち、O、NR₁及び/又はS原子は、互いに直接連結されていない。)、

Dは、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチル又はエチル、直鎖もしくは分枝の(C₃-C₂₅)ヒドロカルビル、直鎖もしくは分枝のフルオロ化又はパーフルオロ化(

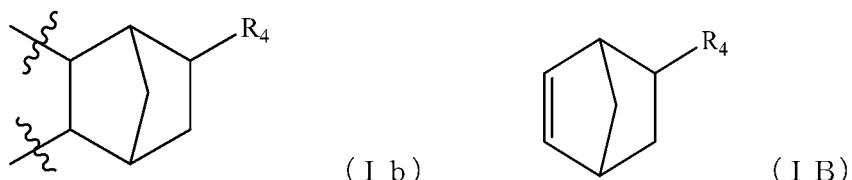
C₃ - C₂₋₅) ヒドロカルビル基、及び置換又は非置換の (C₆ - C₁₋₈) 環式又は多環式ヒドロカルビル基からなる群より選択される。]、及び

c) 光酸発生剤、
を含む、ネガ型光画像形成組成物。

[2] 式 (I) の前記重合体は、
a) 式 (I a) の繰り返し単位を含む重合体
【化 3 6 - 2】



b) 式(ⅠB)の单量体に由来する式(Ⅰb)の繰り返し単位を含む重合体
【化36-3】



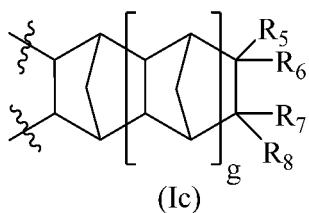
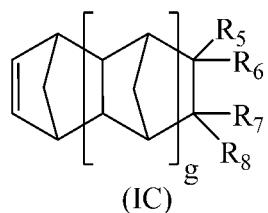
[式中、
【化 3 6 - 4】

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R₄は、-(CH₂)_v-CO₂R_{4a}、-(CH₂)_v-Ar-OH、-(CH₂)_v-C(O)-Ar-OH、-(CH₂)_v-OC(O)-Ar-OH、-(CH₂)_v-C(O)O-Ar-OH、-C(O)O(CH₂)_v-Ar-OH、-(CH₂)_v-NHC(O)-Ar-OH、-C(O)NH(CH₂)_v-Ar-OH、-(CH₂)_v-O-Ar-OH、及び-CH-(Ar-OH)₂より選択される(ここで、各vは、独立に0~4の整数であり、R_{4a}は、水素、又は(C₁-C₄)アルキルであり、Arは置換又は非置換のフェニル又はナフチルであり、置換基が存在する場合、ハロゲン、(C₁-C₄)アルキル、フルオロ化又はパーフルオロ化(C₁-C₄)アルキル、(C₁-C₄)アルコキシ、及びフルオロ化又はパーフルオロ化(C₁-C₄)アルコキシより選択される。)。1:及び

c) 式(Ic)の単量体に由来する式(Id)の1種以上の単量体繰り返し単位と、式(Id)の無水マレイン酸単量体に由来する式(Id1)及び(Id2)の無水マレイン酸型繰り返し単位とを含む重合体

【化36-5】



(式中、

【化36-6】

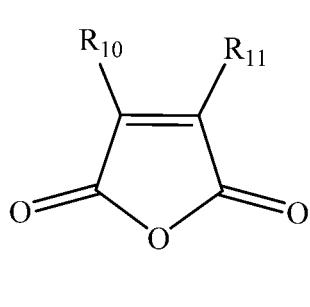
~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

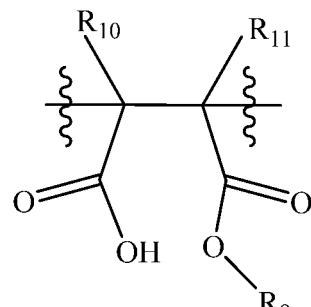
gは、0～2の整数であり、

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、直鎖もしくは分枝の置換又は非置換の(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)ヒドロカルビル基、置換又は非置換の(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)ヘテロヒドロカルビル基、置換又は非置換の(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)環式ヒドロカルビル基、置換又は非置換の(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多環式ヒドロカルビル基、置換又は非置換の(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)環式ヘテロヒドロカルビル基、及び置換又は非置換の(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多環式ヘテロヒドロカルビル基からなる群より選択される。)

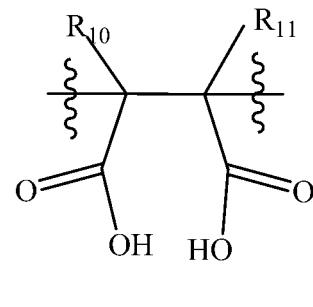
## 【化36-7】



(ID)



(Id 1)



(Id 2)

(式中、

## 【化36-8】

~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R₉は、水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、直鎖もしくは分枝の(C₃-C₉)ヒドロカビル、直鎖もしくは分枝のフルオロ化又はパーフルオロ化(C₃-C₉)ヒドロカルビル基、及び置換又は非置換の(C₆-C₁₈)環式又は多環式ヒドロカルビル基からなる群より選択され、

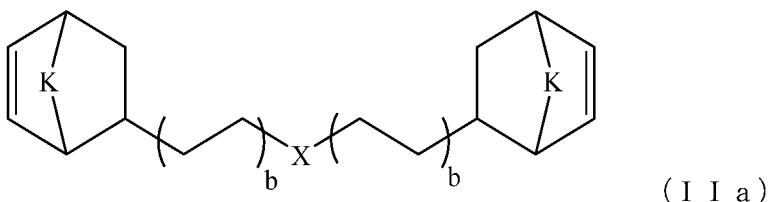
R₁₀及びR₁₁は、同一であるか又は異なり、水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパーフルオロ化メチルあるいはエチル、及び直鎖もしくは分枝の(C₃-C₉)ヒドロカビルより選択される。);

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔3〕 式(I I)の前記化合物は、

a) 式(I I a)の化合物

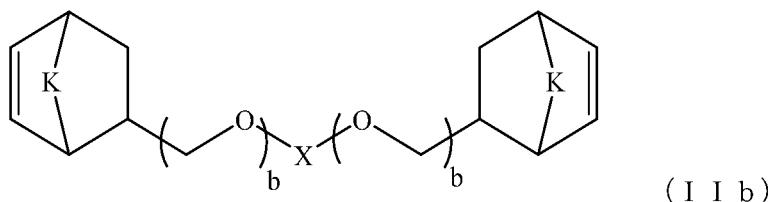
【化36-9】



[ここで、]

Kは、CH₂、CH₂-CH₂、O、及びSより選択され、Xは、O、S、NR₁、SiR₂R₃、-(CZ₂)_b-(ここで、Z及びbは、前記の定義と同じである。)、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-、-OC(O)-O-、-S-C(O)-、-C(O)-S-、-CH=CH-又は-C-C-であり(ここで、R₁、R₂、R₃は、上記〔1〕の定義と同じである。)、bは、1~6の整数である。]；b)式(I I b)の化合物

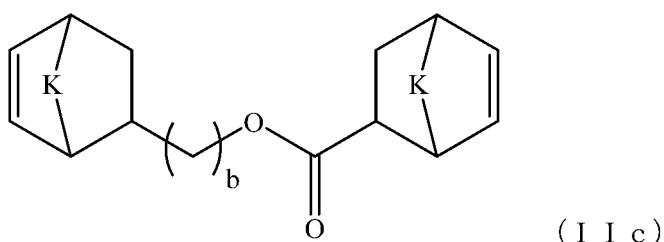
【化36-10】



[ここで、]

Kは、CH₂、CH₂-CH₂、O、及びSより選択され、Xは、SiR₂R₃、-(CZ₂)_b-(ここで、Zは水素である。)、-C(O)-、-CH=CH-又は-C-C-であり(ここで、R₂及びR₃は、上記〔1〕の定義と同じである。)bは、1~6の整数である。]；c)式(I I c)の化合物

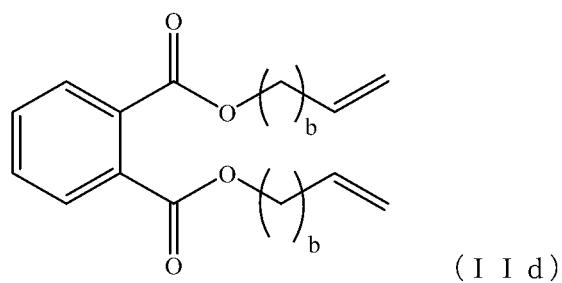
【化36-11】



〔ここで、〕

bは、1~6の整数であり、Kは、CH₂、CH₂-CH₂、O、及びSより選択される。)；及びd)式(I I d)の化合物

【化 3 6 - 1 2】

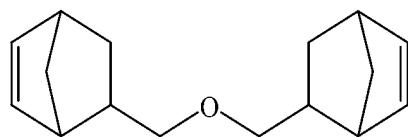


(ここで、bは、1～6の整数である。);

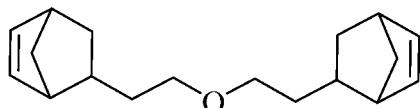
からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔4〕 式(II)の前記化合物は、

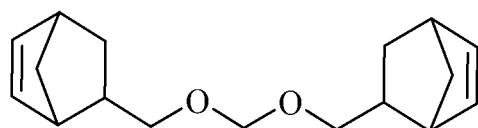
【化36-13】



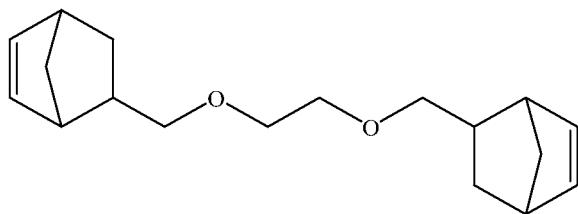
5, 5' - (オキシビス (メチレン)) ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン) ;



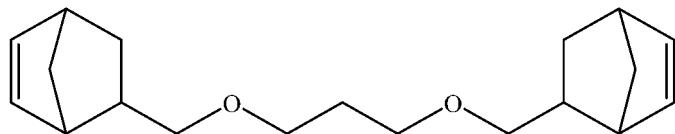
5, 5' - (オキシビス (エタン-2, 1-ジイル)) ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン) ;



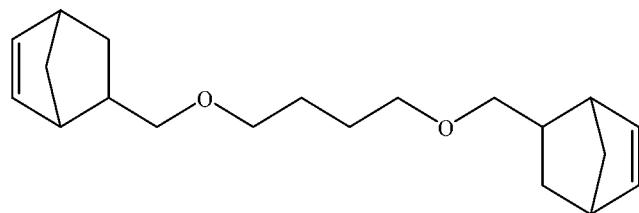
ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) メタン；



1, 2-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) エタン；

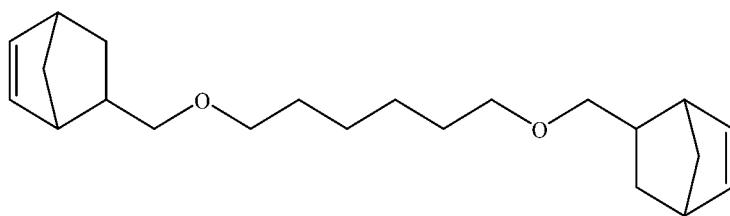


1, 3-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) プロパン；

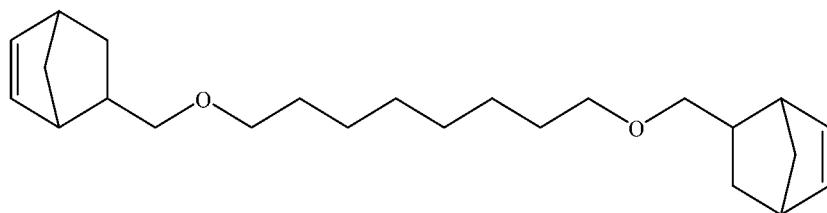


1, 4-ビス (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ) ブタン；

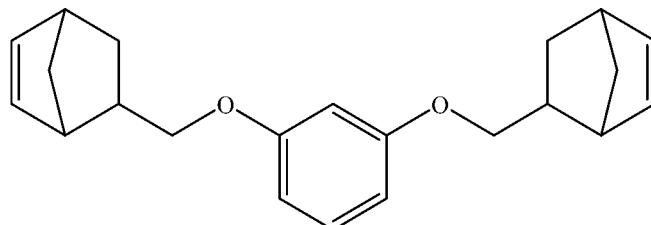
【化 3 6 - 1 4】



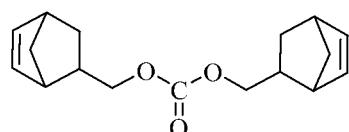
1, 6-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)ヘキサン；



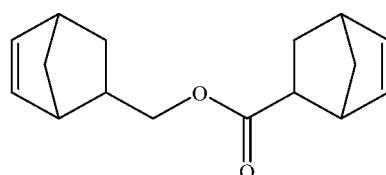
1, 8-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)オクタノン；



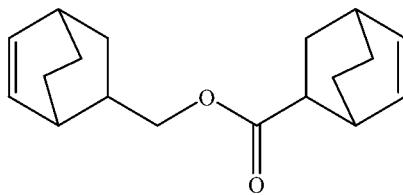
1, 3-ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)ベンゼン；



ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)カルボネート；



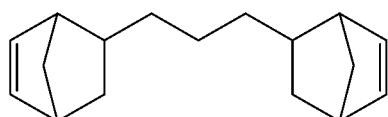
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート；及び



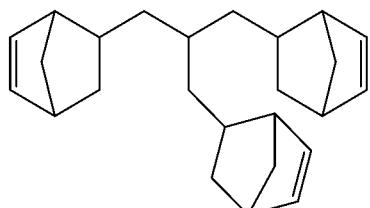
ビシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2-イルメチルビシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート；

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。
〔5〕 式(I I I)の前記化合物は、

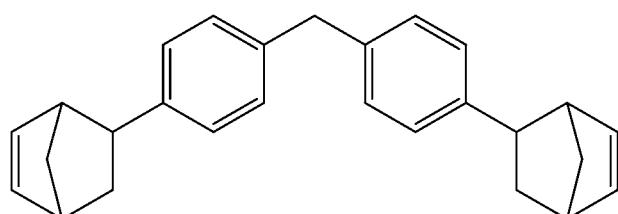
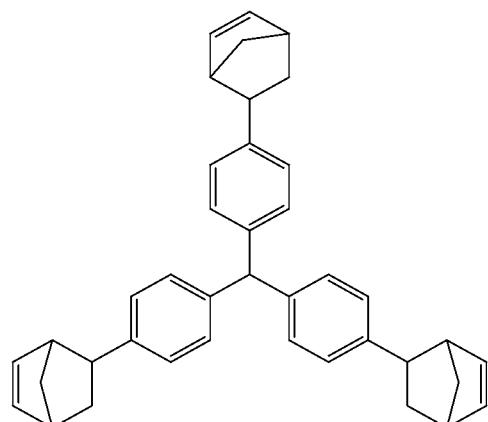
【化 3 6 - 1 5】



1, 3-ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパン;



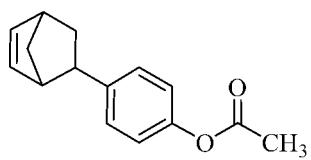
5, 5'-(2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル)プロパン-1,3-ジイル)ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン);

ビス(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニル)メタン
; 及び

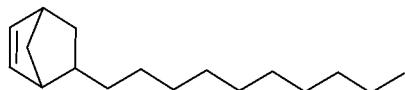
トリス(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニル)メタン;

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。〔6〕式(IV)の前記化合物は、

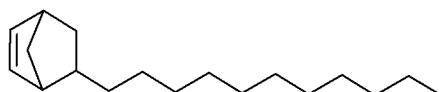
【化 3 6 - 1 6】



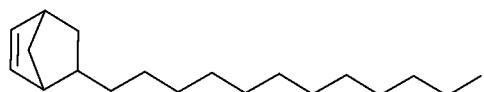
4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート；



5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；



5-ウンデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；及び

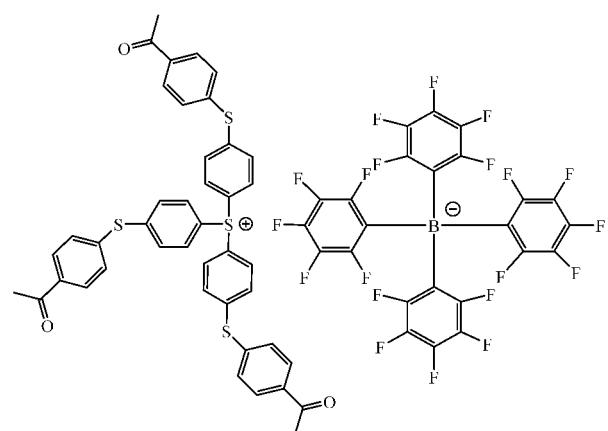


5-ドデシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

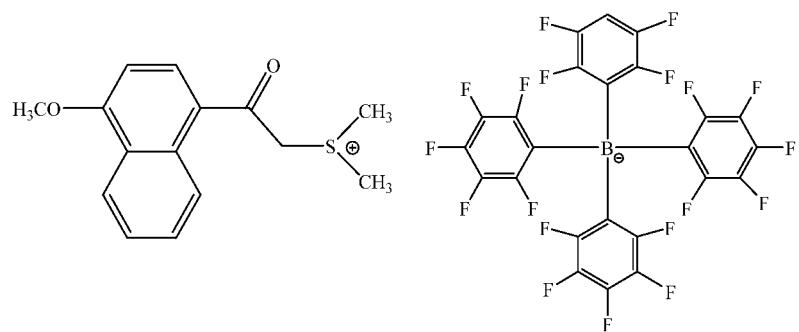
からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔7〕 前記光酸発生剤は、

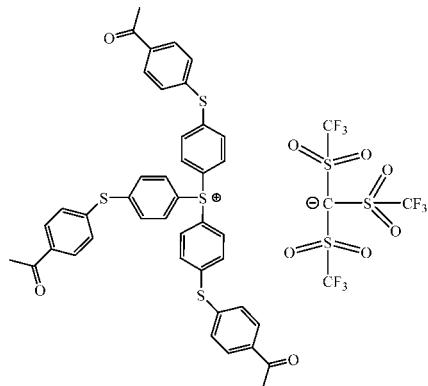
【化 3 6 - 1 7】



トリス（4-（（4-アセチルフェニル）チオ）フェニル）スルホニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート（Irgacure PAG 290）；

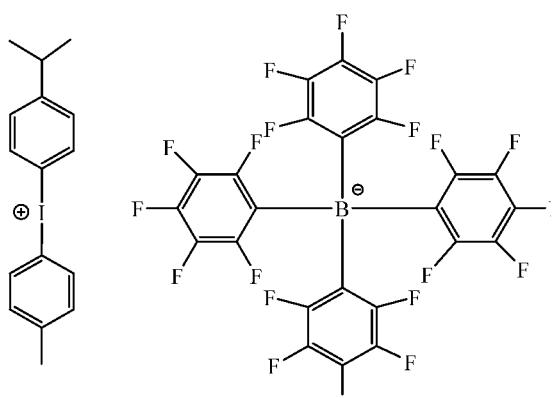


（2-（4-メトキシナフタレン-1-イル）-2-オキソエチル）ジメチルスルホニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート（TAG 382）；

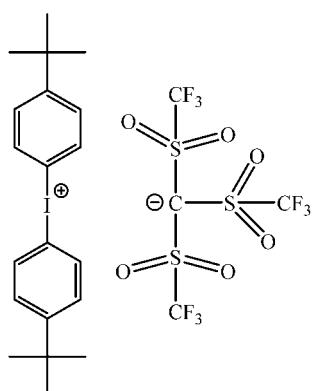


トリス（4-（（4-アセチルフェニル）チオ）フェニル）スルホニウムトリス（（トリフルオロメチル）スルホニル）メタニド；

【化36-18】



(4-エチルフェニル) (4-イソピロピルフェニル) ヨードニウムテトラキス (パフルオロフェニル) ボレート；



ジー (p-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリス (トリフルオロメタンスルホニル) メタニド；

及びこれらの任意の組合せにおける混合物からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔8〕 前記重合体は、

ポリヒドロキシスチレン；

ノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 - オール (HFANB) 、 3 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 2 - イル) プロピオン酸 (NBETCOOH) 、及びトリオキサンノルボルネン (NBTON) 由来の三元重合体；

ブタノールで開環されている、無水マレイン酸及びノルボルネン由来の共重合体；及びノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 - オール (HFANB) 、及びビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメタノール (NBMeOH) 由来の共重合体；

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

〔9〕 式 (II) 、 (III) 、又は (IV) の前記化合物は、

5 , 5 ' - (オキシビス (メチレン)) ビス (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) ；

5 , 5 ' - (オキシビス (エタン - 2 , 1 - ジイル)) ビス (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) ；

ビス (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメトキシ) メタン；

4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) フェニルアセテート；及び

5 - デシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

[10] 前記光酸発生剤は、

トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムテトラキス(パーカルオロフェニル)ボレート；

(2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウムテトラキス(パーカルオロフェニル)ボレート；

トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタニド；

(4-エチルフェニル)(4-イソプロピルフェニル)ヨードニウムテトラキス(パーカルオロフェニル)ボレート；及び

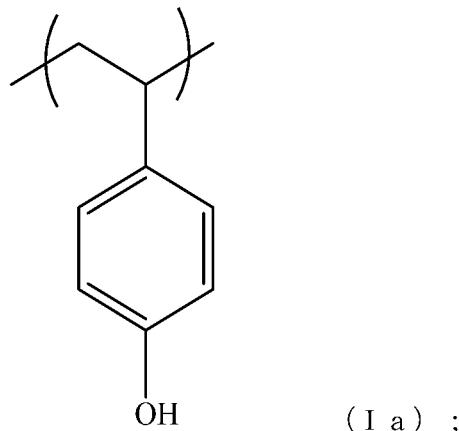
ジ-(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタニド；

からなる群より選択される、上記〔1〕に記載の組成物。

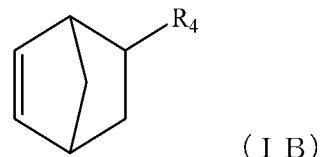
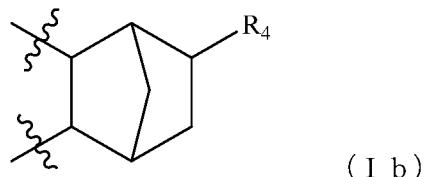
[11] a) ペンダント酸性基を有する重合体であり、

i) 式(Ia)の重合体

【化36-19】



i i) 式(Ib)の単量体に由来する、式(Ib)の繰り返し単位を含む重合体
【化36-20】



[式中、
【化36-21】

~~~~~

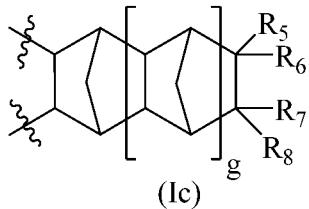
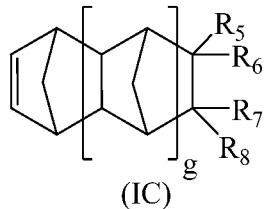
は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R4は、-(CH2)v-CO2R4a、-(CH2)v-Ar-OH、-(CH2)v-C(O)-Ar-OH、-(CH2)v-C(O)O-Ar-OH、及び-C(O)O(CH2)v-Ar-OHより選択される(ここで、各vは、独立に0~4の整数であり、R4aは、水素、又は(C1-C4)アルキルであり、Arは、置換又は非置換のフェニル又はナフチルであり、置換基が存在

する場合、ハロゲン、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、フルオロ化又はパー・フルオロ化(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、及びフルオロ化又はパー・フルオロ化(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシより選択される。)。]；及び

i i i ) 式(I C)の単量体に由来する、式(I c)の1種以上の単量体繰り返し単位と、式(I D)の無水マレイン酸単量体に由来する、式(I d 1)及び(I d 2)の無水マレイン酸型の繰り返し単位とを含む重合体

【化36-22】



(式中、  
【化36-23】

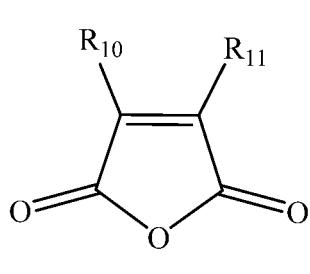
~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

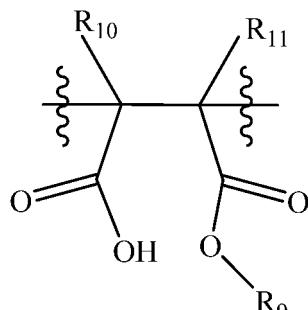
gは、0であり、

R₅、R₆、R₇、R₈は、同一であるか又は異なり、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパー・フルオロ化されたメチル、エチル、及び直鎖又は分枝の置換又は非置換の(C₃ - C₂₅)ヒドロカルビル基からなる群より選択される。)

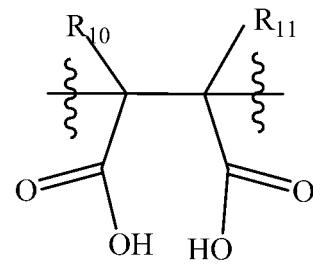
【化36-24】



(I D)



(I d 1)



(I d 2)

(式中、
【化36-25】

~~~~~

は、他の繰り返し単位と結合する位置を示し、

R<sub>9</sub>は、水素、メチル、エチル、フルオロ化又はパー・フルオロ化メチルあるいはエチル、直鎖又は分枝(C<sub>3</sub> - C<sub>9</sub>)ヒドロカルビル、及び直鎖又は分枝のフルオロ化又はパー・フルオロ化(C<sub>3</sub> - C<sub>9</sub>)ヒドロカルビル基からなる群より選択され、

R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は、同一であるか又は異なり、水素、メチル、及びエチルより選択される。)；

からなる群より選択される重合体、

b) 5, 5'--(オキシビス(メチレン))ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)；

5, 5'--(オキシビス(エタン-2, 1-ジイル))ビス(ビシクロ[2.2.1]

ヘプト - 2 - エン) ;

ビス(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)メタン；

4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)フェニルアセテート；及び

5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；

からなる群より選択される化合物、及び

c) トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムテトラキス(パフルオロフェニル)ボレート；

(2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウムテトラキス(パフルオロフェニル)ボレート；

トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド；

(4-エチルフェニル)(4-イソプロピルフェニル)ヨードニウムテトラキス(パフルオロフェニル)ボレート；及び

ジ-(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタニド；

からなる群より選択される光酸発生剤、

を含む、ネガ型光画像形成組成物。

[12] 1種以上の溶媒をさらに含む、上記〔1〕に記載の組成物。

[13] N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、-ブチロラクトン(GBL)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチルエチルケトン(MEK)、メチルアミルケトン(MAK)、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、及びこれらの任意の組合せにおける混合物からなる群より選択される1種以上の溶媒をさらに含む、上記〔1〕に記載の組成物。

[14] フェノール樹脂、レベリング剤、抗酸化剤、難燃剤、可塑剤、シランカップリング剤、及び硬化促進剤からなる群より選択される1つ以上の化合物をさらに含む、上記〔1〕に記載の組成物。

[15] 積層された半導体素子を含み、前記積層は上記〔1〕に記載の組成物からなる、半導体デバイス。

[16] 再配線層(RDL)構造を含む半導体デバイスであって、前記RDL構造は上記〔1〕に記載の組成物をさらに含む、半導体デバイス。

[17] チップスタック構造を含み、前記チップスタック構造は、上記〔1〕に記載の組成物をさらに含む、半導体デバイス。

[18] 相補型金属酸化膜半導体(CMOS)イメージセンサーダム構造を含み、前記構造は上記〔1〕に記載の組成物をさらに含む、半導体デバイス。

[19] 上記〔1〕に記載の組成物を含む、膜。

[20] 再配線層(RDL)構造、チップスタック構造、又はCMOSイメージセンサーダム構造のうちの1つ以上を含むマイクロ電子デバイス又は光電子デバイスであって、前記構造は上記〔1〕に記載の組成物をさらに含む、電子デバイス。

[21] マイクロ電子デバイス又は光電子デバイスを製造するための膜を形成する方法であって、

上記〔1〕に記載の組成物を適切な基板に塗布して膜を形成することと、

マスクを用いて適切な光線で露光することにより前記膜をパターニングすることと、

露光後に前記膜を現像して光パターンを形成することと、

適切な温度に加熱することにより前記膜を硬化させることと  
を含む、膜の形成方法。

- [ 2 2 ] 前記塗布がスピンコートにより行われる、上記〔 2 1 〕に記載の方法。
- [ 2 3 ] 前記現像が溶剤現像剤により行われる、上記〔 2 1 〕に記載の方法。
- [ 2 4 ] 前記現像剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ P G M E A ）である、上記〔 2 3 〕に記載の方法。
- [ 2 5 ] 前記基板が、前記硬化の前に、まず 1 3 0 ~ 1 6 0 の温度で 2 0 分 ~ 6 0 分間ハードベークされる、上記〔 2 1 〕に記載の方法。