

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6003833号
(P6003833)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月16日(2016.9.16)

(51) Int.Cl.		F I		
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	503A	
C08F 220/30	(2006.01)	C08F 220/30		

請求項の数 10 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願2013-144400 (P2013-144400)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成25年7月10日 (2013.7.10)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-18068 (P2015-18068A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成27年1月29日 (2015.1.29)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成27年5月26日 (2015.5.26)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(74) 代理人	100157831
			弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

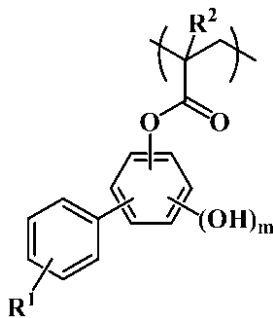
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト材料、重合性モノマー、高分子化合物並びにこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、下記一般式(1)で示される繰り返し単位とを含む重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【化1】

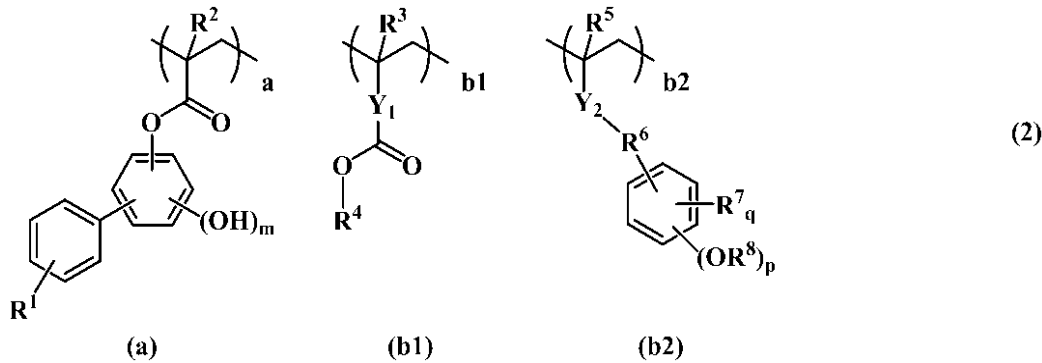


(式中、R¹は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基、R²は水素原子又はメチル基であり、mは1又は2である。)

【請求項2】

下記一般式(a)で示される繰り返し単位と、下記一般式(b1)及び/又は(b2)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位とを有する下記一般式(2)で示される重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト材料。

【化2】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は前述と同様である。 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 、 R^8 は酸不安定基を表す。 R^6 は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 p は1又は2であり、 q は0~4の整数である。 Y_1 は単結合、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有する炭素数1~12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 Y_2 は単結合、 $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NH-$ である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 < a + b_1 + b_2 < 1.0$ である。)

20

【請求項3】

上記一般式(2)中の繰り返し単位aと、カルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位b1及び/又はb2に加えて、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、 $-O-C(=O)-G-$ (G は硫黄原子又はNHである)から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位c(但し、繰り返し単位a、b1及びb2を除く)を有する(ここで、 $0 < c < 0.9$ 、 $0.2 < a + b_1 + b_2 + c < 1.0$ の範囲である)重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項2記載のポジ型レジスト材料。

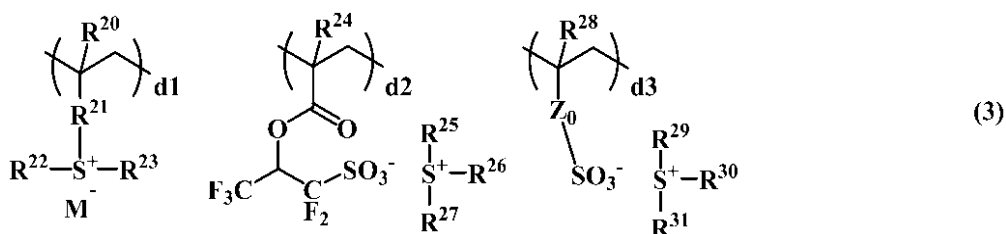
30

【請求項4】

上記繰り返し単位a、b1、b2、cと、下記一般式(3)で示されるスルホニウム塩d1~d3から選ばれる1つ以上の繰り返し単位とを有する(ここで、 $0.2 < a + b_1 + b_2 + c < 1.0$ 、 $0 < d_1 < 0.5$ 、 $0 < d_2 < 0.5$ 、 $0 < d_3 < 0.5$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.5$ の範囲である)重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項3記載のポジ型レジスト材料。

40

【化3】



50

(式中、 R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} は水素原子又はメチル基、 R^{21} は単結合、フェニレン基、 $-O-R-$ 、又は $-C(=O)-Y_0-R-$ である。 Y_0 は酸素原子又はNH、 R は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z_0 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{32}-$ 、又は $-C(=O)-Z_1-R^{32}-$ である。 Z_1 は酸素原子又はNH、 R^{32} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。)

10

【請求項5】

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト材料であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料。

【請求項6】

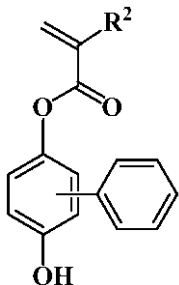
更に、添加剤として塩基性化合物及び/又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする請求項5記載のポジ型レジスト材料。

【請求項7】

下記一般式(4)中Ma1で示されることを特徴とする重合性モノマー。

20

【化4】



(4)

Ma1

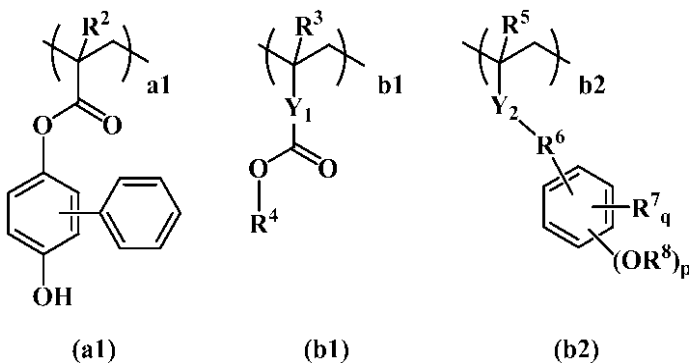
30

(式中、 R^2 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項8】

請求項7に記載の一般式(4)で示されるモノマーMa1由来の下記一般式(5)で示される繰り返し単位(a1)と、下記一般式(b1)及び/又は(b2)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位とを有する重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物。

【化5】



(5)

(a1)

(b1)

(b2)

40

50

(式中、 R^2 は前述と同様である。 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 、 R^8 は酸不安定基を表す。 R^6 は単結合、又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 p は1又は2であり、 q は0～4の整数である。 Y_1 は単結合、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有する炭素数1～12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 Y_2 は単結合、 $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NH-$ である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 \leq a + b_1 + b_2 \leq 1.0$ である。)

【請求項9】

10

請求項1乃至6のいずれか1項記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】

露光する高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー、電子ビーム、又は波長3～15nmの範囲の軟X線であることを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物を用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法に関する。更に、上記高分子化合物を得るための重合性モノマーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特にフラッシュメモリ市場の拡大と記憶容量の増大化が微細化を牽引している。最先端の微細化技術としてはArFリソグラフィーによる65nmノードのデバイスの量産が行われており、次世代のArF液浸リソグラフィーによる45nmノードの量産準備が進行中である。次世代の32nmノードとしては、水よりも高屈折率の液体と高屈折率レンズ、高屈折率レジスト膜を組み合わせた超高NAレンズによる液浸リソグラフィー、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィー、ArFリソグラフィーの2重露光(ダブルパターンングリソグラフィー)などが候補であり、検討が進められている。

30

【0003】

電子ビーム(EB)やX線などの非常に短波長な高エネルギー線においては、レジスト材料に用いられている炭化水素のような軽元素は吸収がほとんどなく、ポリヒドロキシシレンベースのレジスト材料が検討されている。

マスク製作用露光装置は線幅の精度を上げるため、レーザービームによる露光装置から電子ビーム(EB)による露光装置が用いられてきた。更に、EBの電子銃における加速電圧を上げることによって、より一層の微細化が可能になることから、10kVから30kV、最近では50kVが主流であり、100kVの検討も進められている。

40

【0004】

ここで、加速電圧の上昇と共に、レジスト膜の低感度化が問題になってきた。加速電圧が向上すると、レジスト膜内での前方散乱の影響が小さくなるため、電子描画エネルギーのコントラストが向上して解像度や寸法制御性が向上するが、レジスト膜内を素抜けの状態では電子が通過するため、レジスト膜の感度が低下する。マスク露光機は直描の一筆書きで露光するため、レジスト膜の感度低下は生産性の低下につながり、好ましいことではない。高感度化の要求から、化学増幅型レジスト材料が検討されている。

【0005】

微細化の進行と共に、酸の拡散による像のぼけが問題になっている。寸法サイズ45nm以降の微細パターンでの解像性を確保するためには、従来提案されている溶解コントラ

50

ストの向上だけでなく、酸拡散の制御が重要であることが提案されている（非特許文献1：SPIE Vol. 6520 65203L-1（2007））。しかしながら、化学増幅型レジスト材料は、酸の拡散によって感度とコントラストを上げているため、ポストエクスポージャベーク（PEB）温度や時間を短くして酸拡散を極限まで抑えようとすると、感度とコントラストが著しく低下する。

【0006】

感度と解像度とエッジラフネスのトライアングルトレードオフの関係が示されている。ここでは、解像性向上のためには酸拡散を抑えることが必要であるが、酸拡散距離が短くなると感度が低下する。

【0007】

バルキーな酸が発生する酸発生剤を添加して酸拡散を抑えることは有効である。そこで、ポリマーに重合性オレフィンを含むオニウム塩の酸発生剤を共重合することが提案されている。特開2006-045311号公報（特許文献1）には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを含むスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開2006-178317号公報（特許文献2）には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0008】

感度とエッジラフネスのトレードオフの関係が示されている。例えばSPIE Vol. 3331 p531（1998）（非特許文献2）では、感度とエッジラフネスの反比例の関係が示され、露光量増加によるショットノイズ低減によってレジスト膜のエッジラフネスが低減することが予見されている。SPIE Vol. 5374 p74（2004）（非特許文献3）には、クエンチャーを増量したレジスト膜がエッジラフネス低減に有効であるが、同時に感度も劣化するためにEUVの感度とエッジラフネスのトレードオフの関係があり、これを打破するために酸発生量子効率を高める必要性が示されている。

【0009】

SPIE Vol. 5753 p361（2005）（非特許文献4）では、電子ビーム露光における酸発生機構として、露光によるポリマー励起によってPAGに電子が移動し、酸が放出される機構が提案されている。EB、EUVの照射エネルギーはどちらもベースポリマーのイオン化ポテンシャルエネルギーの閾値10eVよりも高く、ベースポリマーが容易にイオン化することが推定される。電子移動を促進させる材料としては、ヒドロキシスチレンが示されている。

【0010】

SPIE Vol. 5753 p1034（2005）（非特許文献5）では、ポリ-4-ヒドロキシスチレンがポリ-4-メトキシスチレンよりもEB露光における酸発生効率が高いことが示され、ポリ-4-ヒドロキシスチレンがEBの照射によって効率よくPAGに電子を移動させていることが示唆されている。

【0011】

そこで、電子移動による酸発生効率を高めるためにヒドロキシスチレン、酸拡散を小さく抑えるためにスルホン酸がポリマー主鎖に直結したPAGのメタクリレート、酸不安定基を有するメタクリレートを共重合した材料がSPIE Vol. 6519 p65191F-1（2007）（非特許文献6）に提案されている。

ヒドロキシスチレンは、弱酸性のフェノール性水酸基を有しているために、アルカリ現像液での膨潤を低減する効果があるものの、酸拡散を増大させる。一方、ArFレジスト用として広く用いられている密着性基としてのラク톤を含有するメタクリレートは、高い親水性を有し、アルカリ溶解性がないために膨潤を低減させる効果はないものの、酸拡散を抑えることができる。密着性基としてヒドロキシスチレンとラク톤環を有するメタクリレートを組み合わせることによって、感度向上、膨潤低減と酸拡散制御のバランス取りを行うことが可能であるが、更なる改善を必要とする。

ヒドロキシフェニルメタクリレートとラク톤環を有するメタクリレート、更にはスル

10

20

30

40

50

ホン酸がポリマー主鎖に直結したPAGのメタクリレートの共重合は、酸拡散を制御しつつ高感度で高解像度なレジストを形成することが可能である。この場合、感度を更にもっと上げようとするとヒドロキシフェニルメタクリレートの割合を高くすることが有効である。しかしながらヒドロキシフェニルメタクリレートの割合を高くすると、アルカリ溶解性が増すためにパターン膜の膜減りが生じ、パターンが崩れたりする。より高感度で解像性が高いレジスト開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-045311号公報

10

【特許文献2】特開2006-178317号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】S P I E V o l . 6 5 2 0 6 5 2 0 3 L - 1 (2 0 0 7)

【非特許文献2】S P I E V o l . 3 3 3 1 p 5 3 1 (1 9 9 8)

【非特許文献3】S P I E V o l . 5 3 7 4 p 7 4 (2 0 0 4)

【非特許文献4】S P I E V o l . 5 7 5 3 p 3 6 1 (2 0 0 5)

【非特許文献5】S P I E V o l . 5 7 5 3 p 1 0 3 4 (2 0 0 5)

【非特許文献6】S P I E V o l . 6 5 1 9 p 6 5 1 9 1 F - 1 (2 0 0 7)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のポジ型レジスト材料を上回る高解像度でエッジラフネス(LER、LWR)が小さく、露光後のパターン形状が良好であるポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物を用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、近年要望される高感度、高解像度、エッジラフネスが小さいポジ型レジスト材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、これにはフェニル基を有するヒドロキシフェニルメタクリレートを有する繰り返し単位を含むポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いれば極めて有効であることを知見した。

30

【0016】

更に、酸拡散を抑えて溶解コントラストを向上させるためにカルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、下記一般式(1)で示されるフェニル基を有するヒドロキシフェニルメタクリレートとの共重合により得られるポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いることにより、高感度で露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好である、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料が得られることを知見したものである。

40

フェノール基はEB、EUVに増感作用があり、アルカリ水現像液中での膨潤防止効果がある。本発明の増感剤はフェノール基とフェニル基を同一分子内に有する。フェニル基は高い電子供与効果があり、フェノール基の電子密度を増大させる。これによって露光時の二次電子の発生効率と増感作用が高まり、酸発生剤の分解効率が高まって感度が向上する。アルカリ溶解速度が低いためにアルカリ現像後のパターンの膜減りを抑えることができる。

【0017】

本発明のポジ型レジスト材料は、特に、酸発生剤の分解効率を高めることができるため

50

に高感度で、更には酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、エッジラフネスが小さく、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好である。従って、これらの優れた特性を有することから実用性が極めて高く、超LSI用レジスト材料及びマスクパターン形成材料として非常に有効である。

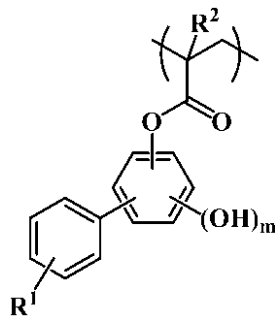
【0018】

即ち、本発明は、下記ポジ型レジスト材料、重合性モノマー、高分子化合物並びにこれを用いたパターン形成方法を提供する。

〔1〕

カルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位と、下記一般式(1)で示される繰り返し単位とを含む重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【化1】



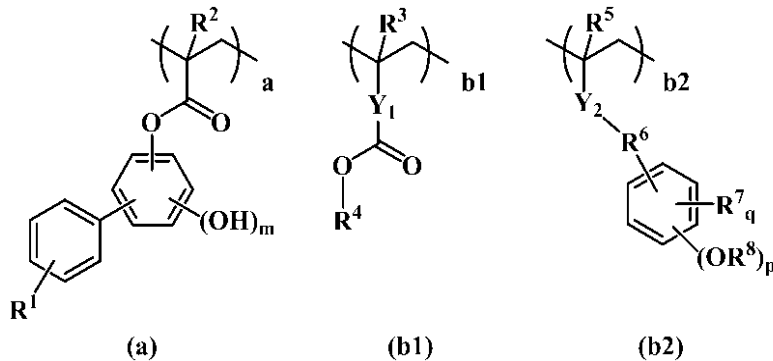
(1)

(式中、 R^1 は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、 m は1又は2である。)

〔2〕

下記一般式(a)で示される繰り返し単位と、下記一般式(b1)及び/又は(b2)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位とを有する下記一般式(2)で示される重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする〔1〕記載のポジ型レジスト材料。

【化2】



(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は前述と同様である。 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 、 R^8 は酸不安定基を表す。 R^6 は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 p は1又は2であり、 q は0~4の整数である。 Y_1 は単結合、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有する炭素数1~12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 Y_2 は単結合、 $-C(=O)$

10

20

30

40

50

- O -、又は - C (= O) - NH - である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 < a + b_1 + b_2 < 1.0$ である。))

[3]

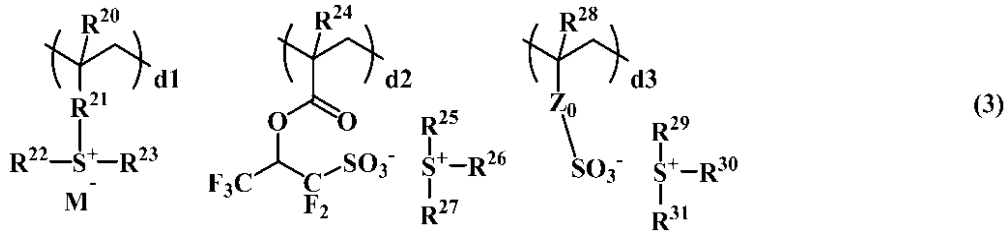
上記一般式 (2) 中の繰り返し単位 a と、カルボキシル基及び / 又はフェノール性水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位 b_1 及び / 又は b_2 に加えて、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、 - O - C (= O) - G - (G は硫黄原子又は NH である) から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位 c (但し、繰り返し単位 a、 b_1 及び b_2 を除く) を有する (ここで、 $0 < c < 0.9$ 、 $0.2 < a + b_1 + b_2 + c < 1.0$ の範囲である) 重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする [2] 記載のポジ型レジスト材料。

10

[4]

上記繰り返し単位 a、 b_1 、 b_2 、 c と、下記一般式 (3) で示されるスルホニウム塩 $d_1 \sim d_3$ から選ばれる 1 つ以上の繰り返し単位とを有する (ここで、 $0.2 < a + b_1 + b_2 + c < 1.0$ 、 $0 < d_1 < 0.5$ 、 $0 < d_2 < 0.5$ 、 $0 < d_3 < 0.5$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.5$ の範囲である) 重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする [3] 記載のポジ型レジスト材料。

【化 3】



20

(式中、 R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} は水素原子又はメチル基、 R^{21} は単結合、フェニレン基、 - O - R -、又は - C (= O) - Y_0 - R - である。 Y_0 は酸素原子又は NH、 R は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z_0 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 - O - R^{32} -、又は - C (= O) - Z_1 - R^{32} - である。 Z_1 は酸素原子又は NH、 R^{32} は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。)

30

40

[5]

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト材料であることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のポジ型レジスト材料。

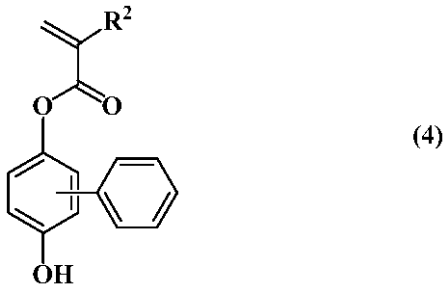
[6]

更に、添加剤として塩基性化合物及び / 又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする [5] 記載のポジ型レジスト材料。

[7]

下記一般式 (4) 中 $M a_1$ で示されることを特徴とする重合性モノマー。

【化4】



Ma1

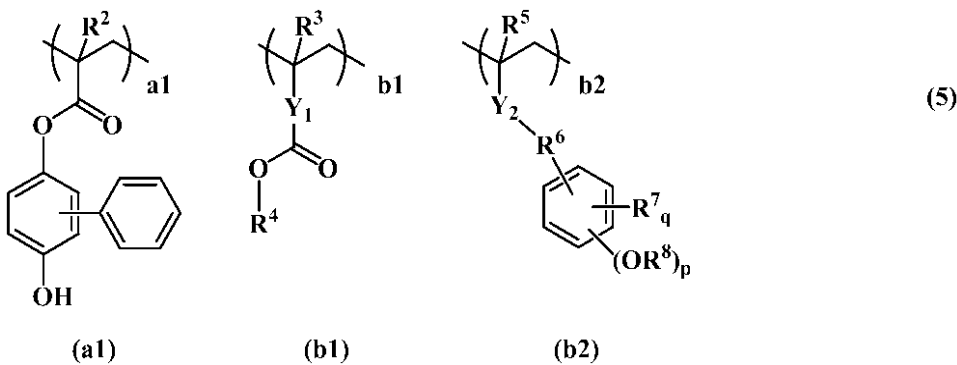
10

(式中、 R^2 は水素原子又はメチル基である。)

【8】

〔7〕に記載の一般式(4)で示されるモノマーMa1由来の下記一般式(5)で示される繰り返し単位(a1)と、下記一般式(b1)及び/又は(b2)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位とを有する重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物。

【化5】



20

(式中、 R^2 は前述と同様である。 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 、 R^8 は酸不安定基を表す。 R^6 は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 p は1又は2であり、 q は0~4の整数である。 Y_1 は単結合、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有する炭素数1~12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 Y_2 は単結合、 $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NH-$ である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 \leq a + b_1 + b_2 \leq 1.0$ である。)

30

【9】

〔1〕~〔6〕のいずれかに記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

【10】

露光する高エネルギー線が、KrFエキシマレーザー、電子ビーム、又は波長3~15nmの範囲の軟X線であることを特徴とする〔9〕記載のパターン形成方法。

【0019】

以上のような本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料の用途としては、例えば、半導体回路形成におけるリソグラフィだけでなく、マスク回路パターン形成、あるいはマイクロマシン、薄膜磁気ヘッド回路形成にも応用することができる。

50

【発明の効果】

【0020】

本発明のポジ型レジスト材料は、酸の拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好である。従って、特に超LSI製造用あるいはEB描画によるフォトマスクの微細パターン形成材料、EBあるいはEUV露光用のパターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。

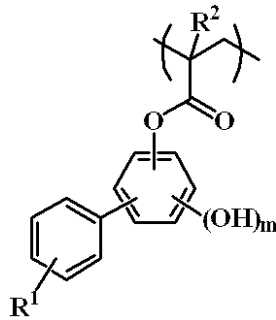
【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係るレジスト材料は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とするレジスト材料である。

【化6】



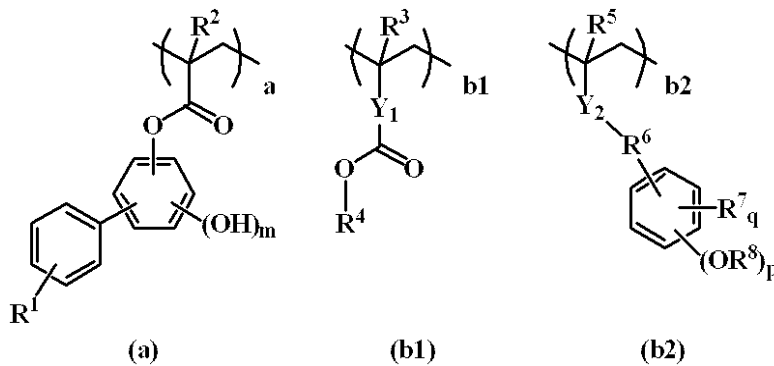
(1)

(式中、 R^1 は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基又はアルコキシカルボニル基、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、 m は1又は2である。)

【0022】

この場合、特にベース樹脂としては、少なくとも下記一般式(a)で示される繰り返し単位と、下記一般式(b1)及び/又は(b2)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位が共重合されてなる下記一般式(2)で示される重量平均分子量が1,000~50,000の範囲である高分子化合物が好ましい。

【化7】



(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は前述と同様である。 R^3 、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^4 、 R^8 は酸不安定基を表す。 R^6 は単結合、又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 p は1又は2であり、 q は0~4の整数である。 Y_1 は単結合、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有する炭素数1~12の連結基、フェニレン基、又はナフチレン基である。 Y_2 は単結合、 $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NH-$ である。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 1.0$ である。)

10

20

30

40

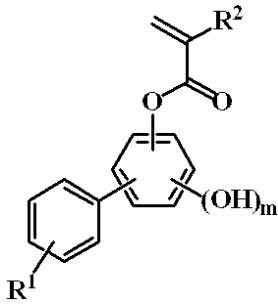
50

$2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 \leq a + b_1 + b_2 \leq 1.0$ である。))

【0023】

一般式(a)に示される繰り返し単位を得るためのモノマーMaは、下記に示される。

【化8】



10

Ma

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は前述の通り。)

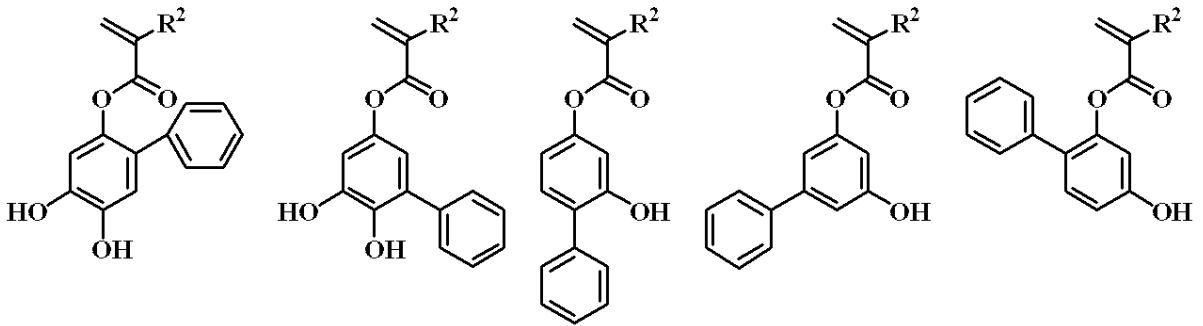
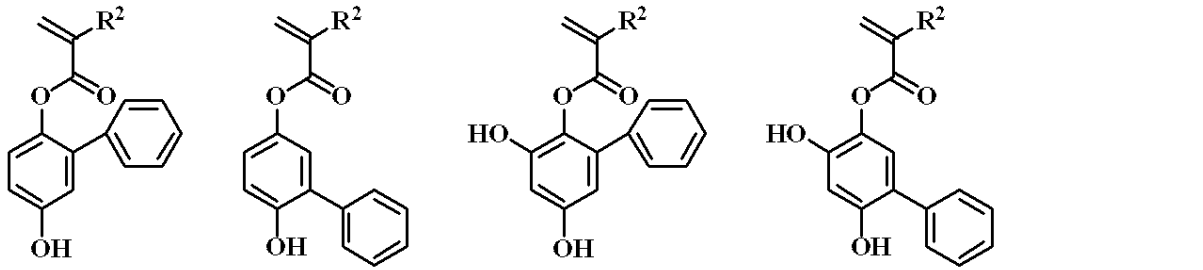
【0024】

このモノマーはフェニル化したヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ピロガロールのヒドロキシ基の1つをメタクリレートエステルにすることによって合成することができる。

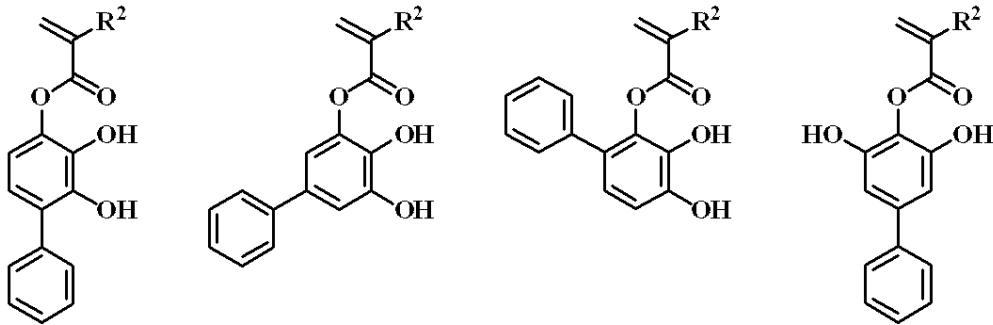
20

上記繰り返し単位aを得るためのモノマーMaとしては、具体的には下記に例示することができる。

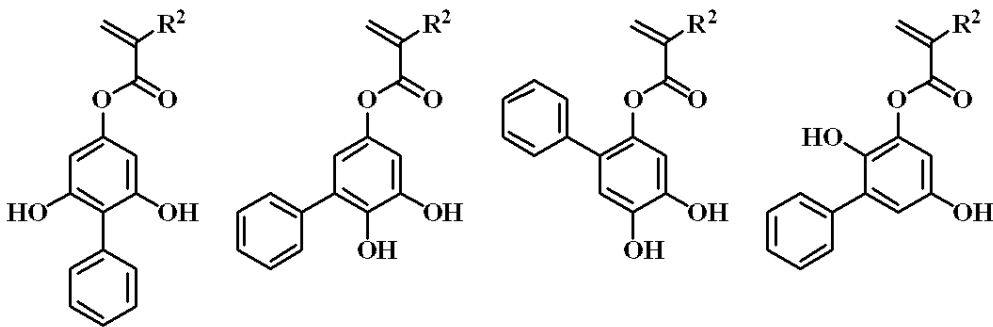
【化 9】



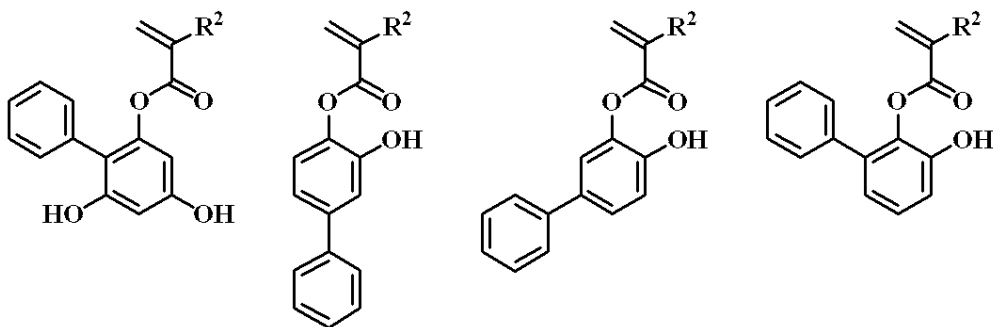
10



20

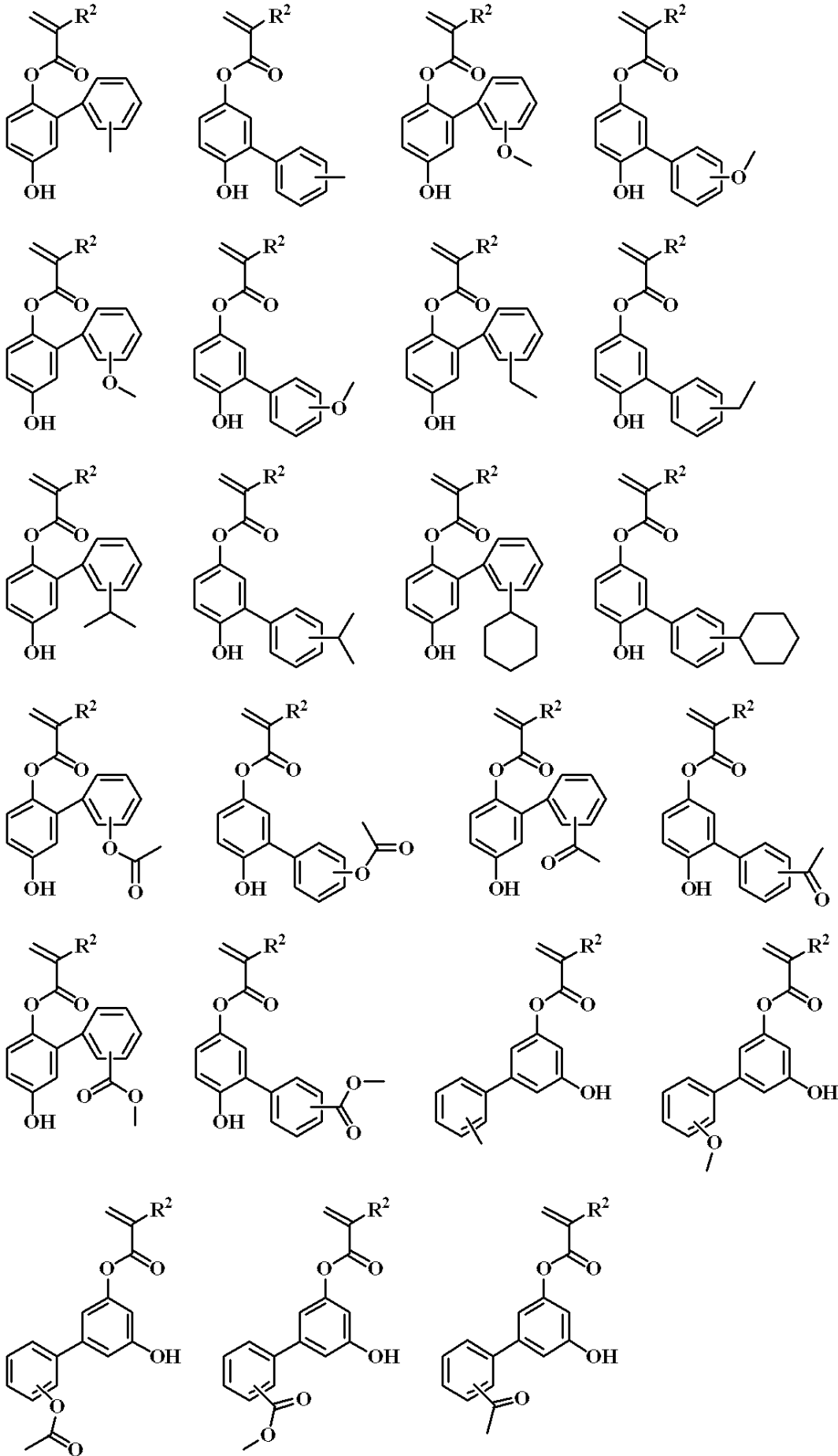


30



40

【化10】



10

20

30

40

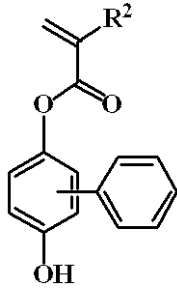
50

(式中、 R^2 は前述の通り。)

【0026】

上記に示されるモノマーの中では下記一般式(4)に示されるモノマーMa1を最も好ましく用いることができる。

【化11】



(4)

10

Ma1

(式中、 R^2 は水素原子又はメチル基である。)

【0027】

この場合、上記モノマーMa、特にMa1の製造法としては、フェニルヒドロキノンとメタクリル酸クロリドとのエステル化反応によって得ることができる。

20

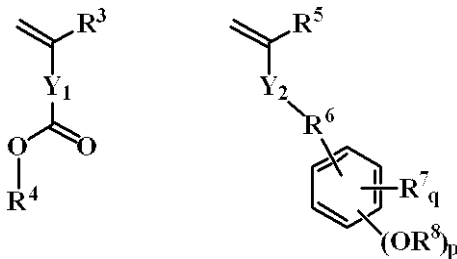
【0028】

本発明のポジ型レジスト材料中の繰り返し単位aとしては、フェニル基とフェノール性水酸基の両方を1分子内に有するメタクリレートである。フェニル基が無いヒドロキシフェニルメタクリレートよりもアルカリ溶解速度が低いために現像後のパターンの膜減りやパターンの崩れを低減させることができるだけでなく、導入割合を高くすることによってEUVやEB露光で高い増感効果を発揮し、感度を向上させることが可能である。

【0029】

一般式(2)中の酸不安定基を有する繰り返し単位b1、b2を得るためのモノマーMb1、Mb2は、具体的には下記に例示することができる。

【化12】



Mb1

Mb2

30

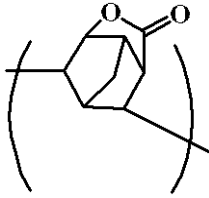
(式中、 $R^3 \sim R^8$ 、 Y_1 、 Y_2 、 p 、 q は前述の通り。)

【0030】

この場合、 Y_1 のラクトン環を有する炭素数1~12の連結基としては、下記のもの为例示することができる。

40

【化 1 3】

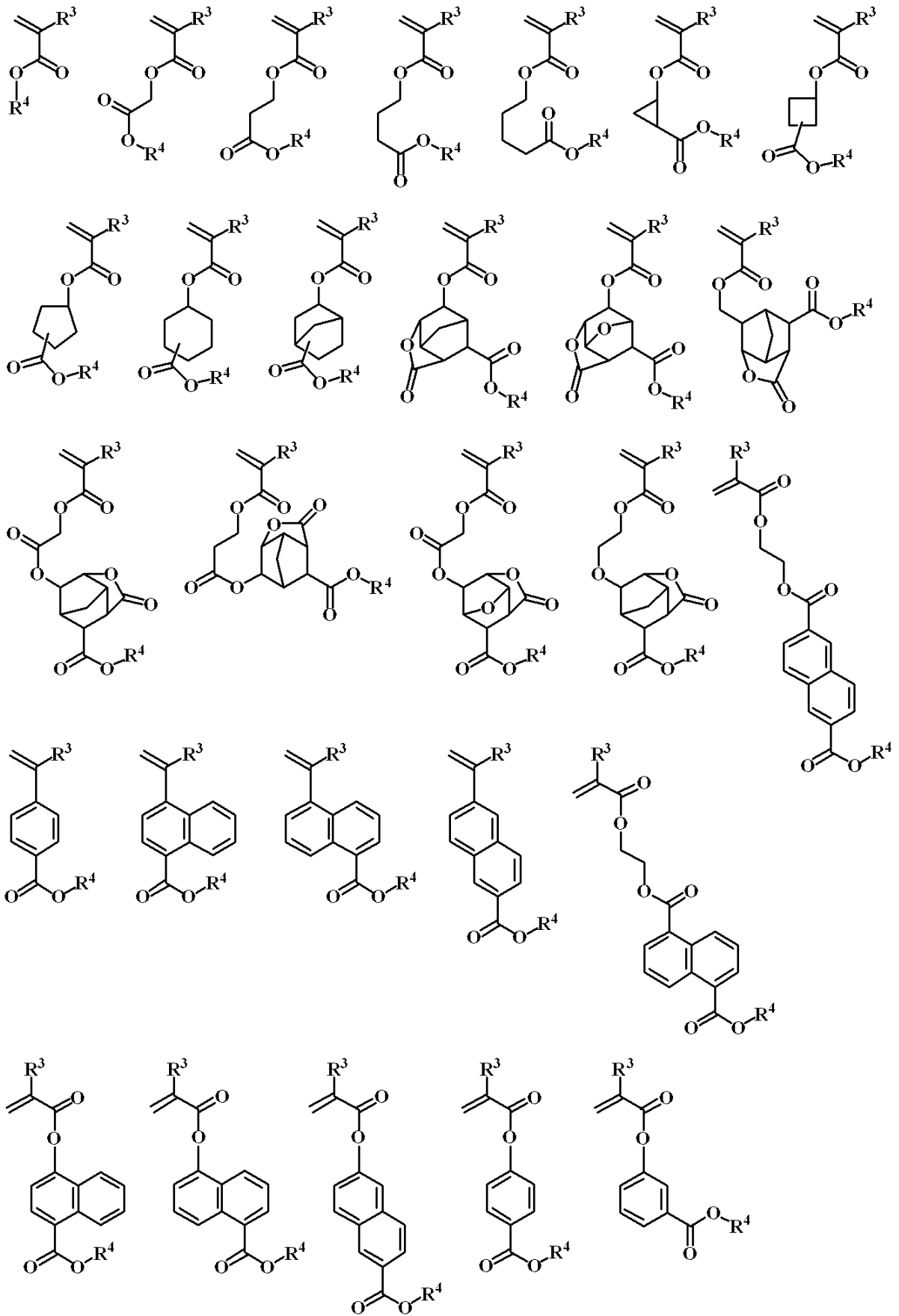


【 0 0 3 1】

繰り返し単位 b 1 を得るためのモノマー M b 1 としては、具体的には下記に例示される

。

【化14】



10

20

30

40

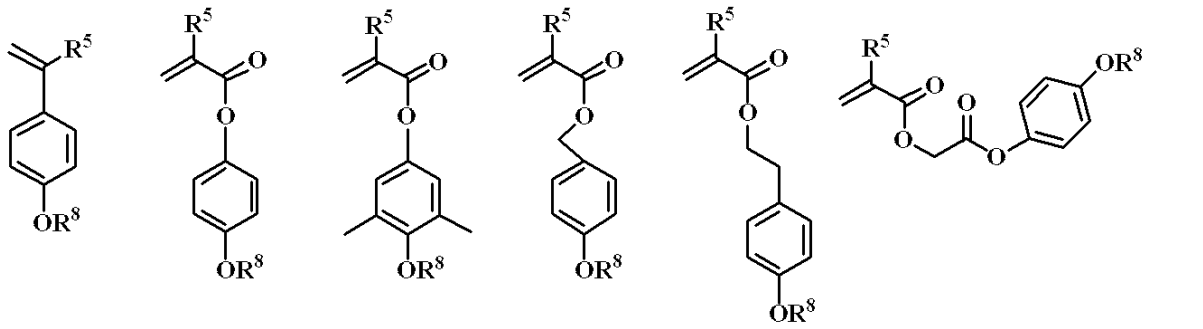
(式中、R³、R⁴は前述の通り。)

【0032】

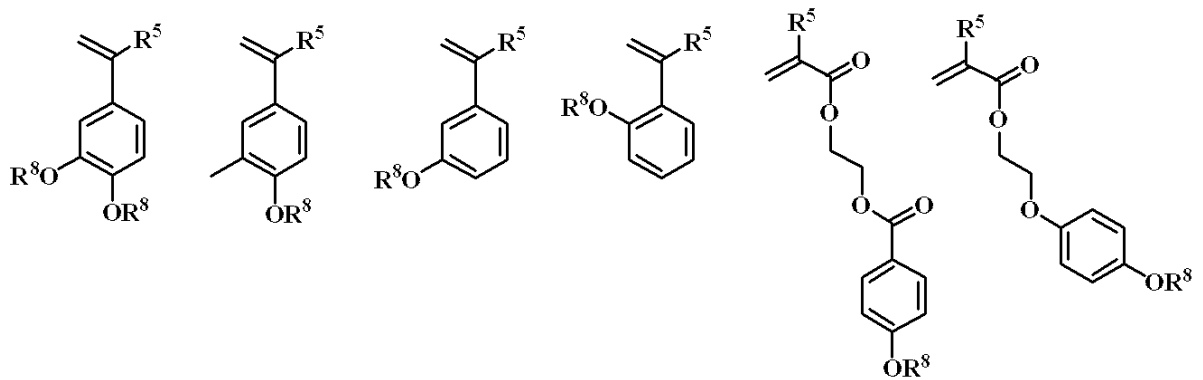
50

繰り返し単位 b 2 を得るためのモノマー Mb 2 としては、具体的には下記に例示される。

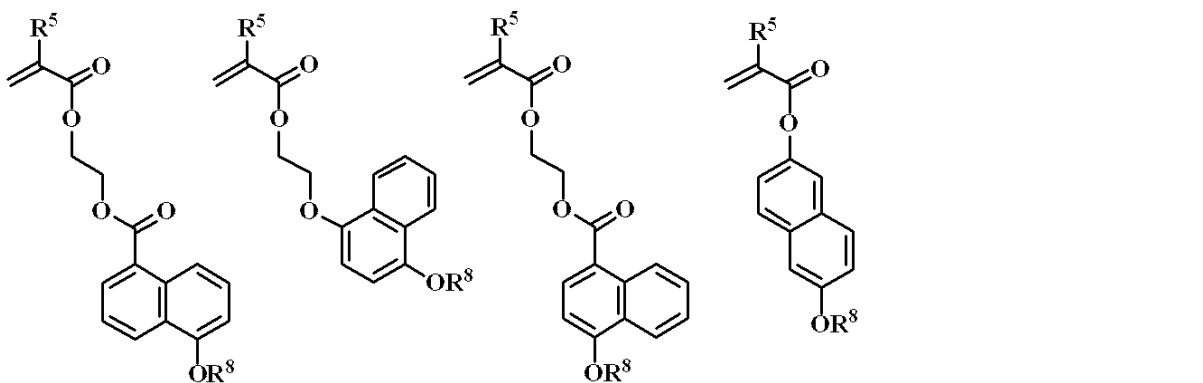
【化 15】



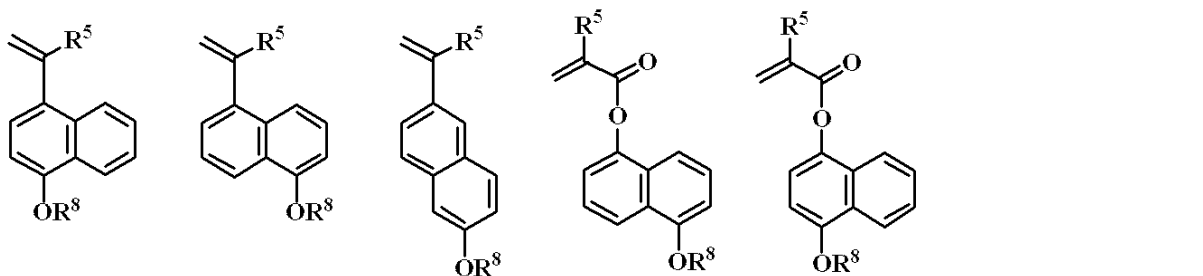
10



20



30



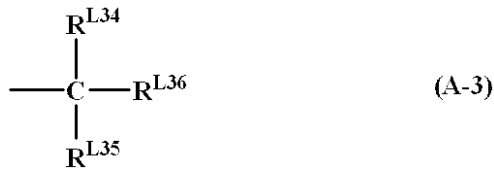
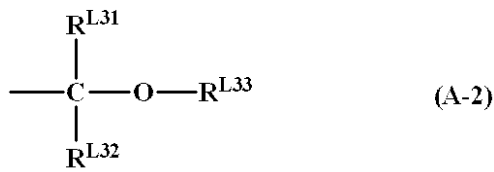
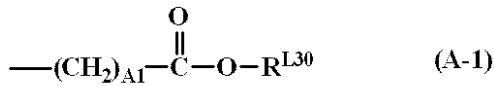
40

(式中、R⁵、R⁸は前述の通り。)

【0033】

酸不安定基(一般式(2)中のR⁴、R⁸の酸不安定基)は、種々選定されるが、同一でも異なってもよく、特に下記式(A-1)~(A-3)で置換された基で示されるものが挙げられる。

【化16】



10

【0034】

式(A-1)において、 $\text{R}^{\text{L}30}$ は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。A1は0~6の整数である。

20

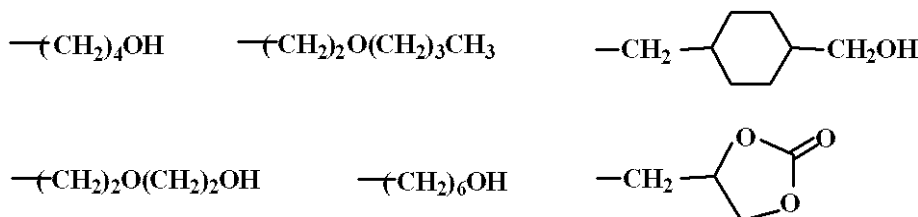
【0035】

式(A-2)において、 $\text{R}^{\text{L}31}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 $\text{R}^{\text{L}33}$ は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

30

【0036】

【化17】



40

【0037】

$\text{R}^{\text{L}31}$ と $\text{R}^{\text{L}32}$ 、 $\text{R}^{\text{L}31}$ と $\text{R}^{\text{L}33}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ と $\text{R}^{\text{L}33}$ とは結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に關与する $\text{R}^{\text{L}31}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ 、 $\text{R}^{\text{L}33}$ はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、好ましくは環の炭素数は3~10、特に4~10である。

【0038】

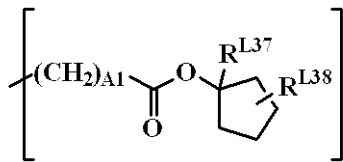
50

上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

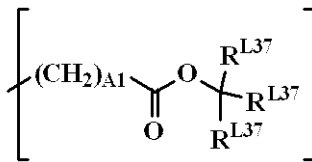
【0039】

更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-10で示される置換基を挙げることもできる。

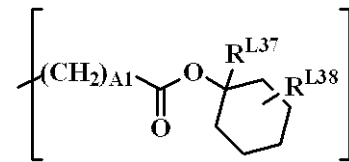
【化18】



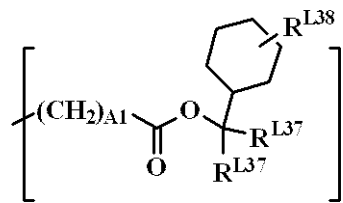
(A-1)-1



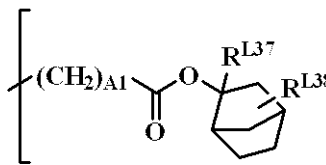
(A-1)-2



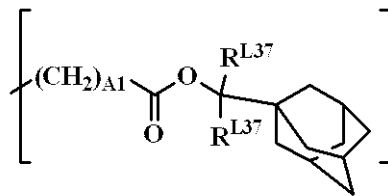
(A-1)-3



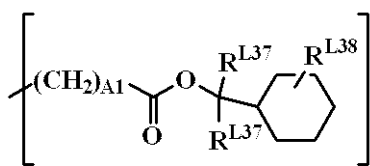
(A-1)-4



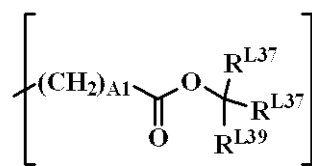
(A-1)-5



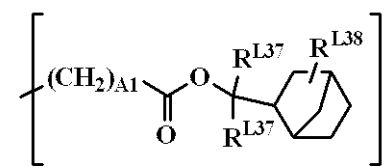
(A-1)-6



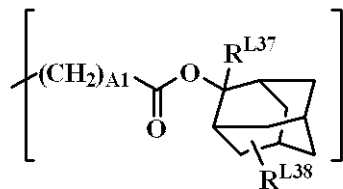
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

【0040】

ここで、 R^{L37} は互いに同一又は異種の炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 R^{L38} は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。

また、 R^{L39} は互いに同一又は異種の炭素数2~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基である。

A1は前述の通りである。

【0041】

10

20

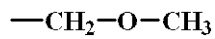
30

40

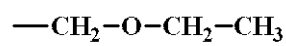
50

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-69のものを例示することができる。

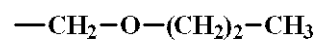
【化19】



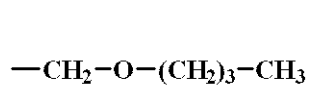
(A-2)-1



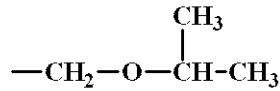
(A-2)-2



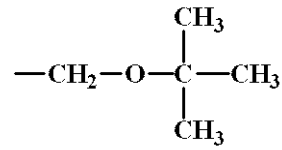
(A-2)-3



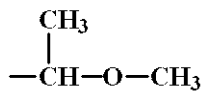
(A-2)-4



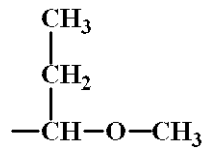
(A-2)-5



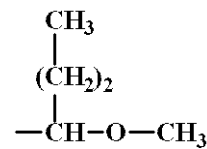
(A-2)-6



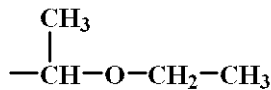
(A-2)-7



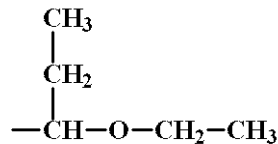
(A-2)-8



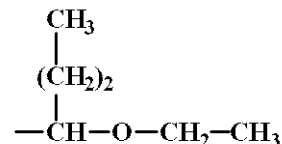
(A-2)-9



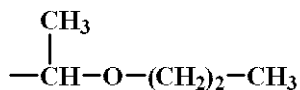
(A-2)-10



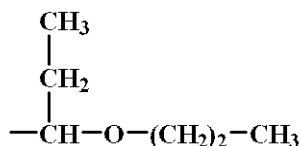
(A-2)-11



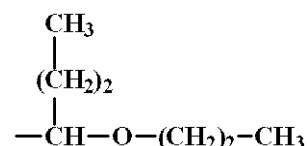
(A-2)-12



(A-2)-13



(A-2)-14



(A-2)-15

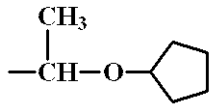
【0042】

10

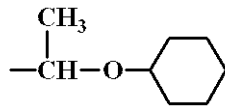
20

30

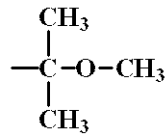
【化 2 0】



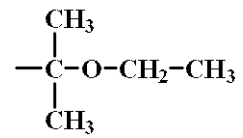
(A-2)-16



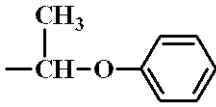
(A-2)-17



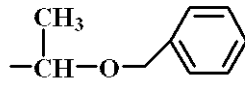
(A-2)-18



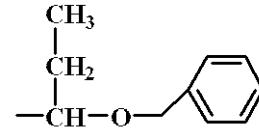
(A-2)-19



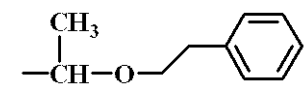
(A-2)-20



(A-2)-21

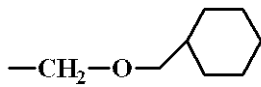


(A-2)-22

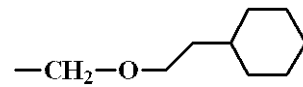


(A-2)-23

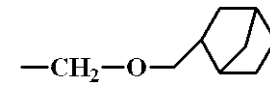
10



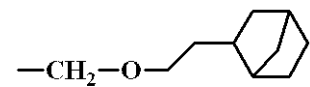
(A-2)-24



(A-2)-25

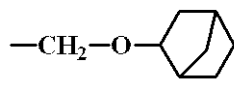


(A-2)-26

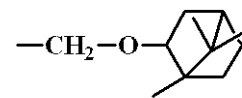


(A-2)-27

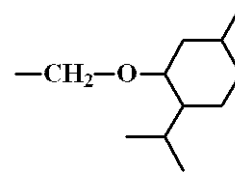
20



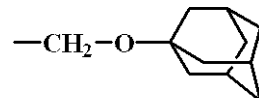
(A-2)-28



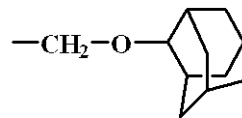
(A-2)-29



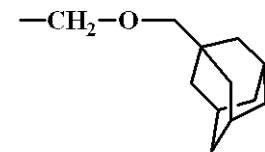
(A-2)-30



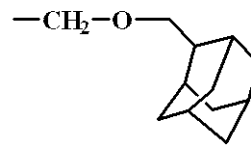
(A-2)-31



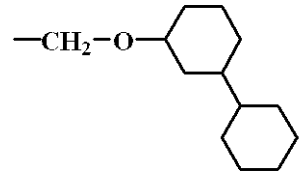
(A-2)-32



(A-2)-33



(A-2)-34

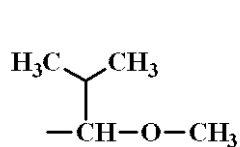


(A-2)-35

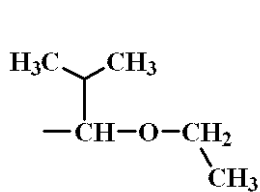
30

【 0 0 4 3】

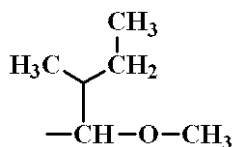
【化 2 1】



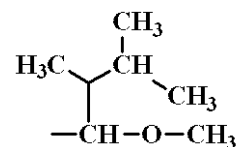
(A-2)-36



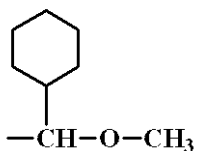
(A-2)-37



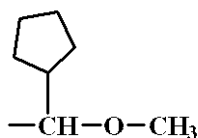
(A-2)-38



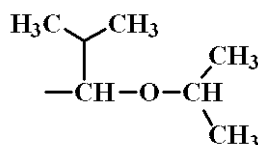
(A-2)-39



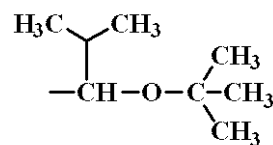
(A-2)-40



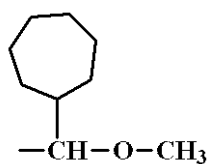
(A-2)-41



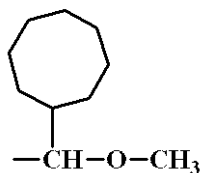
(A-2)-42



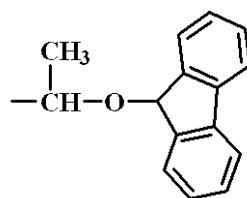
(A-2)-43



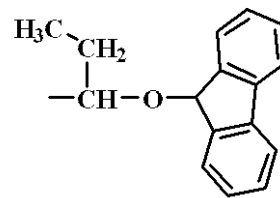
(A-2)-44



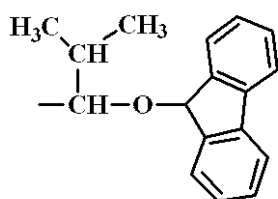
(A-2)-45



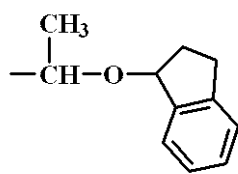
(A-2)-46



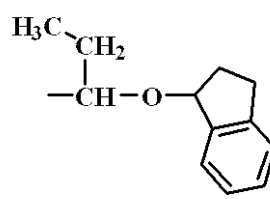
(A-2)-47



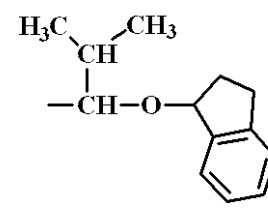
(A-2)-48



(A-2)-49



(A-2)-50



(A-2)-51

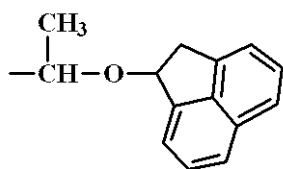
【 0 0 4 4 】

10

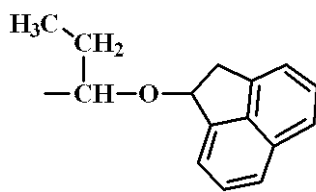
20

30

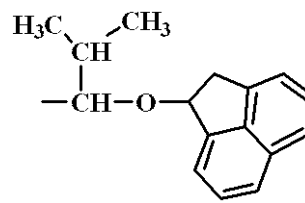
【化 2 2】



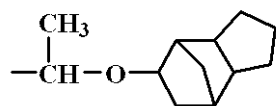
(A-2)-52



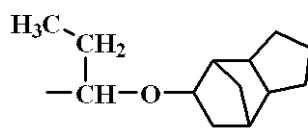
(A-2)-53



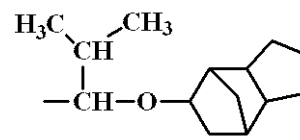
(A-2)-54



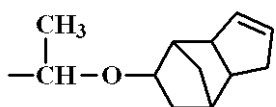
(A-2)-55



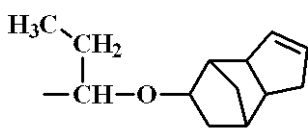
(A-2)-56



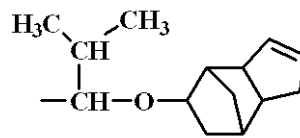
(A-2)-57



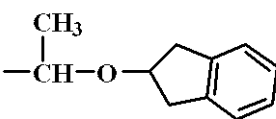
(A-2)-58



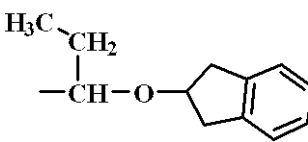
(A-2)-59



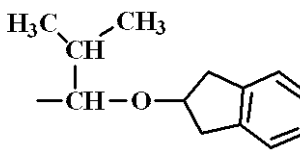
(A-2)-60



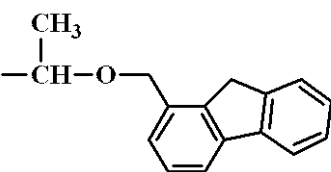
(A-2)-61



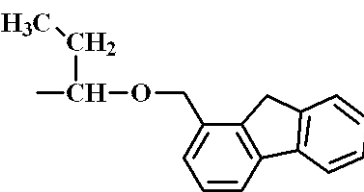
(A-2)-62



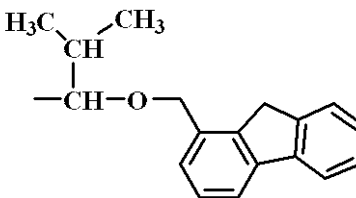
(A-2)-63



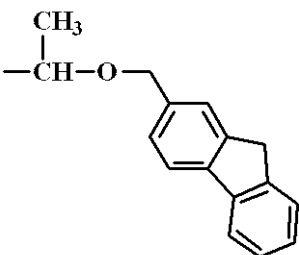
(A-2)-64



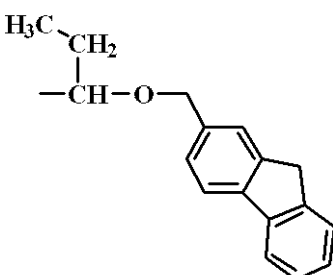
(A-2)-65



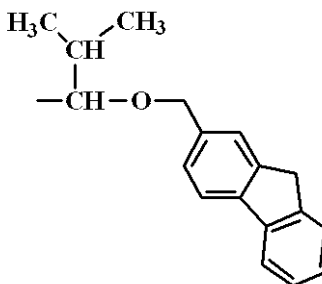
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



(A-2)-69

【 0 0 4 5】

上記式 (A - 2) で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフ

10

20

30

40

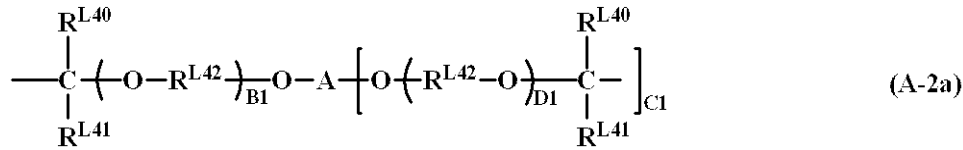
50

ラン - 2 - イル基、2 - メチルテトラヒドロフラン - 2 - イル基、テトラヒドロピラン - 2 - イル基、2 - メチルテトラヒドロピラン - 2 - イル基等が挙げられる。

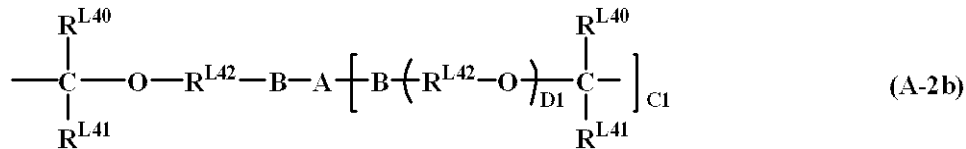
【0046】

また、下記一般式 (A - 2 a) あるいは (A - 2 b) で表される酸不安定基によってペース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【化23】



10



【0047】

式中、 R^{L40} 、 R^{L41} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{L40} と R^{L41} は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L40} 、 R^{L41} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{L42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 B1 、 D1 は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 C1 は1～7の整数である。 A は、 $(\text{C1} + 1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は ---CO---O--- 、 ---NHCO---O--- 又は ---NHCONH--- を示す。

20

【0048】

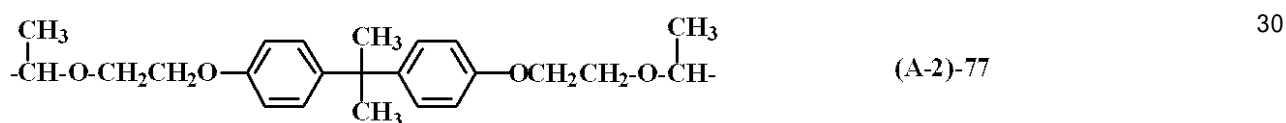
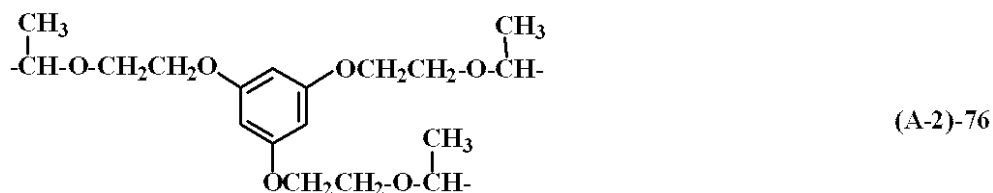
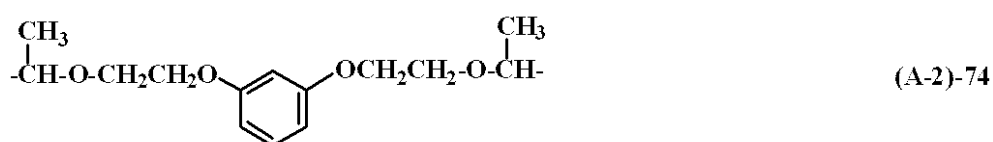
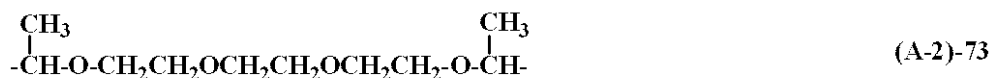
この場合、好ましくは、 A は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 C1 は好ましくは1～3の整数である。

30

【0049】

一般式 (A - 2 a)、(A - 2 b) で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式 (A - 2) - 70 ~ (A - 2) - 77 のものが挙げられる。

【化 2 4】



【 0 0 5 0】

次に、式(A-3)において R^{L34} 、 R^{L35} 、 R^{L36} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、又は炭素数2~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{L34} と R^{L35} 、 R^{L34} と R^{L36} 、 R^{L35} と R^{L36} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の脂環を形成してもよい。

【 0 0 5 1】

式(A-3)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【 0 0 5 2】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1~(A-3)-18を具体的に挙げることもできる。

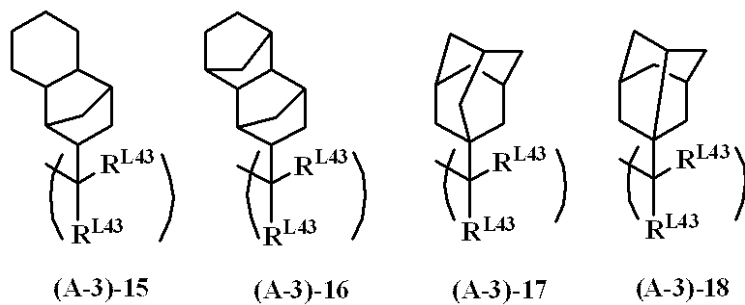
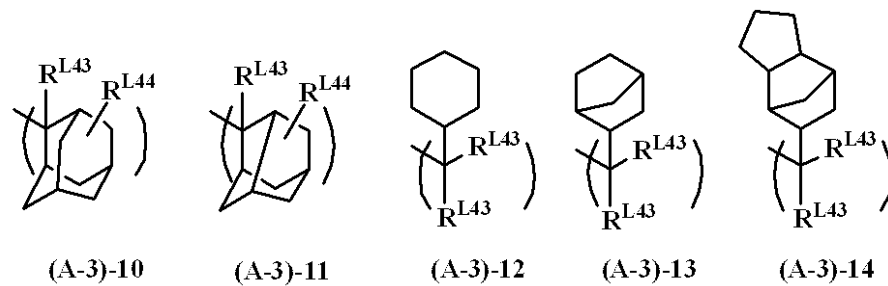
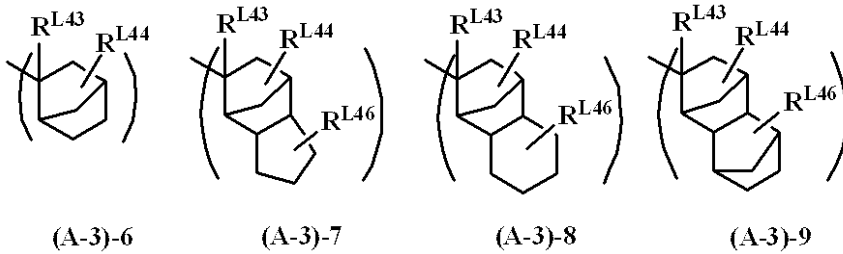
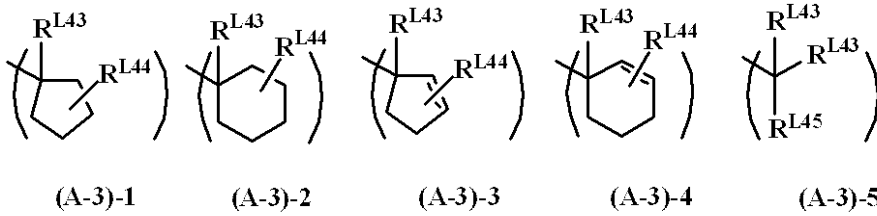
10

20

30

40

【化 2 5】



【 0 0 5 3】

式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、 R^{L43} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{L44} 、 R^{L46} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L45} は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。

【 0 0 5 4】

更に、下記式 (A-3)-19、(A-3)-20 に示すように、2 価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{L47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。

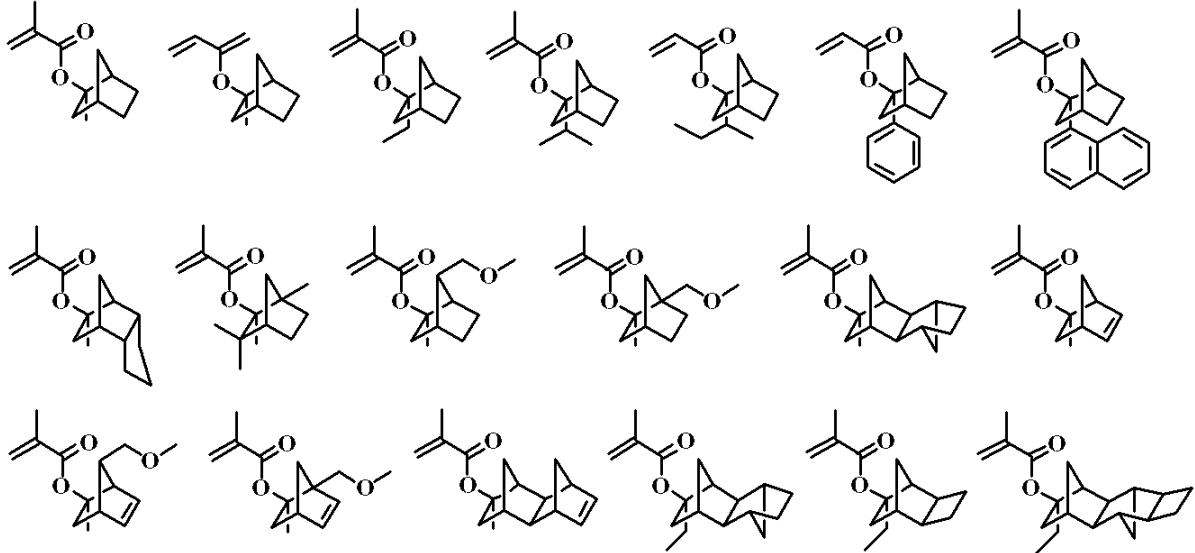
10

20

30

40

【化28】



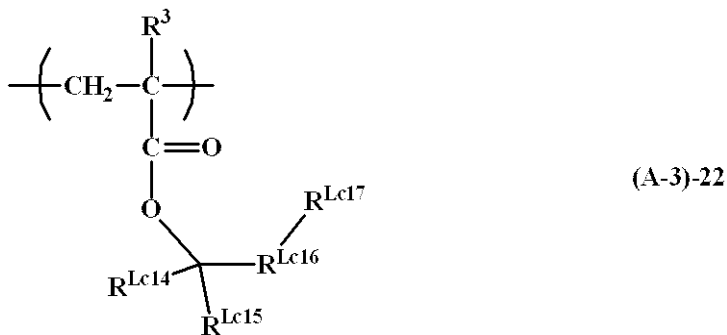
10

【0058】

更に、式(A-3)に示される酸不安定基としては、下記式(A-3)-22に示されるフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの酸不安定基を挙げることができる。

20

【化29】



30

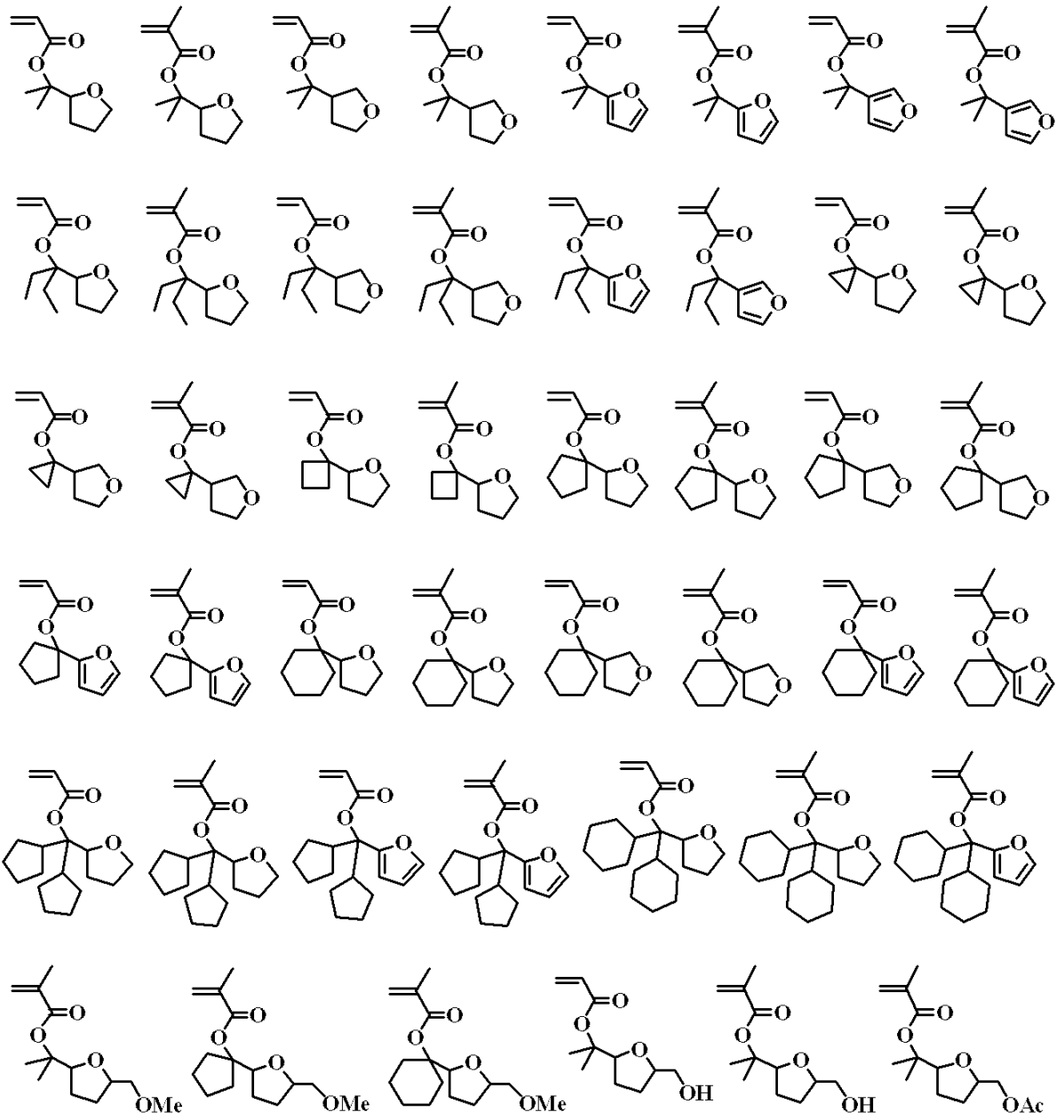
(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基である。 R^{Lc14} 、 R^{Lc15} はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。 R^{Lc14} 、 R^{Lc15} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{Lc16} はフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基から選ばれる2価の基を示す。 R^{Lc17} は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

【0059】

フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基で置換された繰り返し単位を得るためのモノマーは下記に例示される。なお、Acはアセチル基、Meはメチル基を示す。

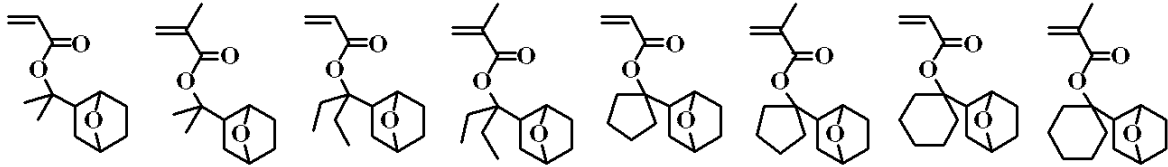
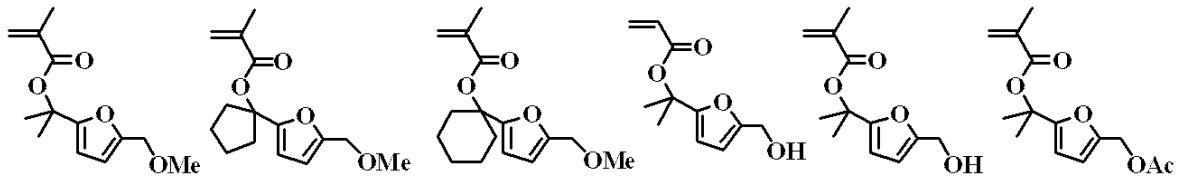
40

【化 3 0】

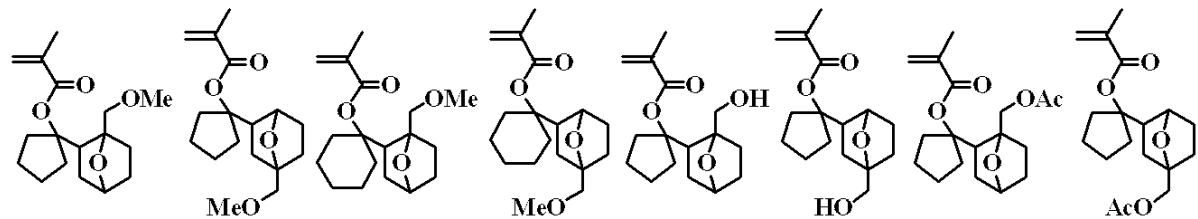
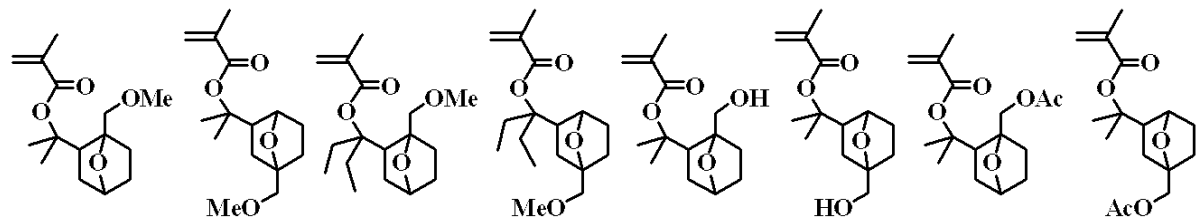


【 0 0 6 0】

【化 3 1】



10

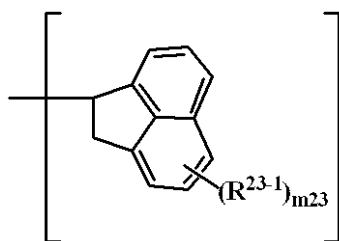


20

【 0 0 6 1】

繰り返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A-3) - 23 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化 3 2】



(A-3)-23

30

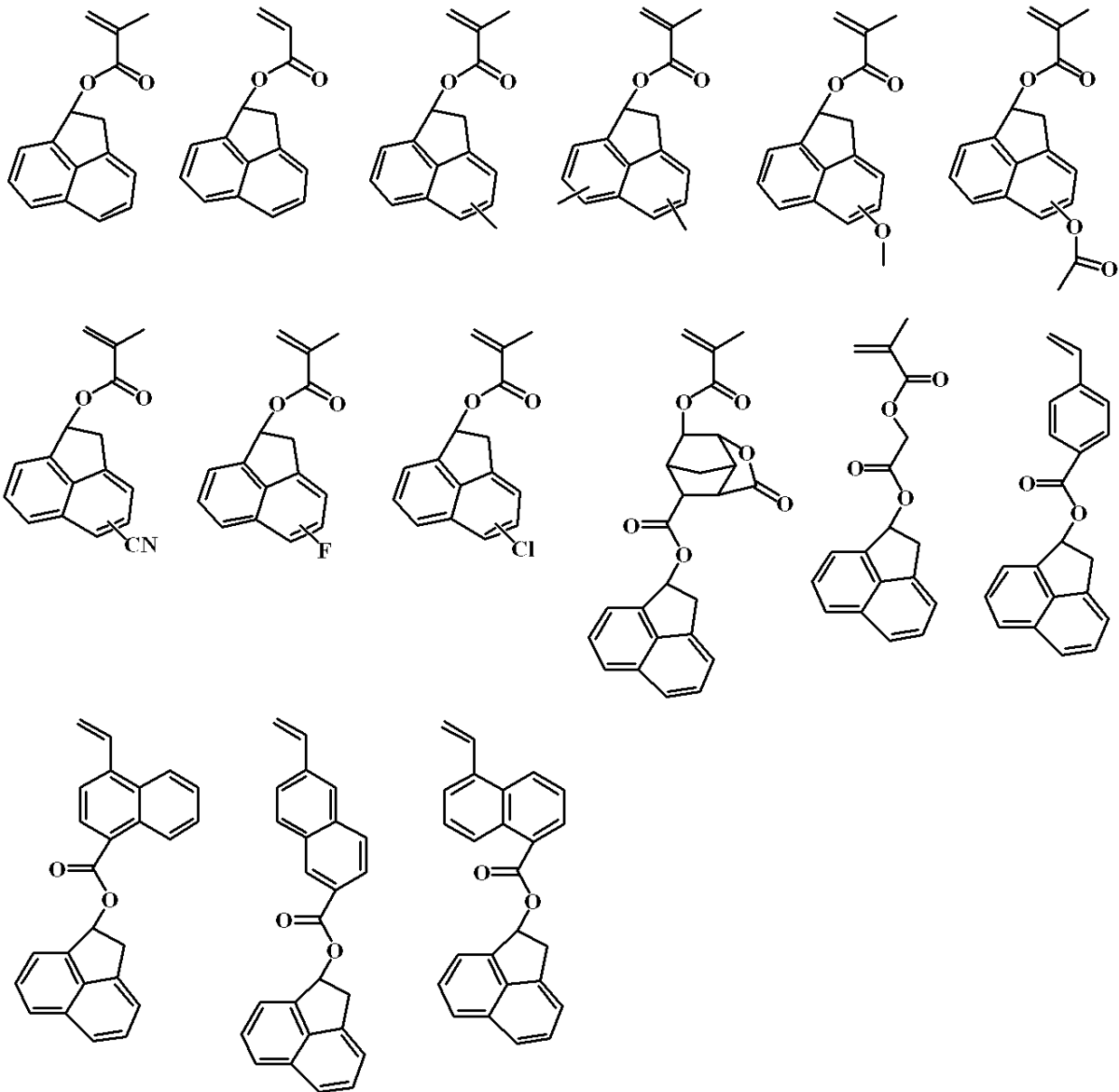
(式中、 R^{23-1} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基又はアルコキシカルボニル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。 m_{23} は 1 ~ 4 の整数である。)

40

【 0 0 6 2】

式 (A-3) - 23 で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化 3 3】



10

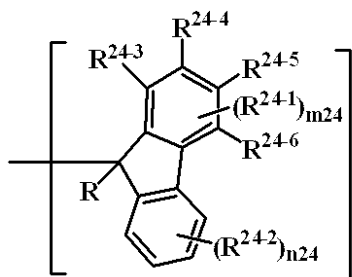
20

30

【 0 0 6 3】

繰り返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A - 3) - 2 4 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化 3 4】



(A-3)-24

40

(式中、 R^{24-1} 、 R^{24-2} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。R は水素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。R²⁴

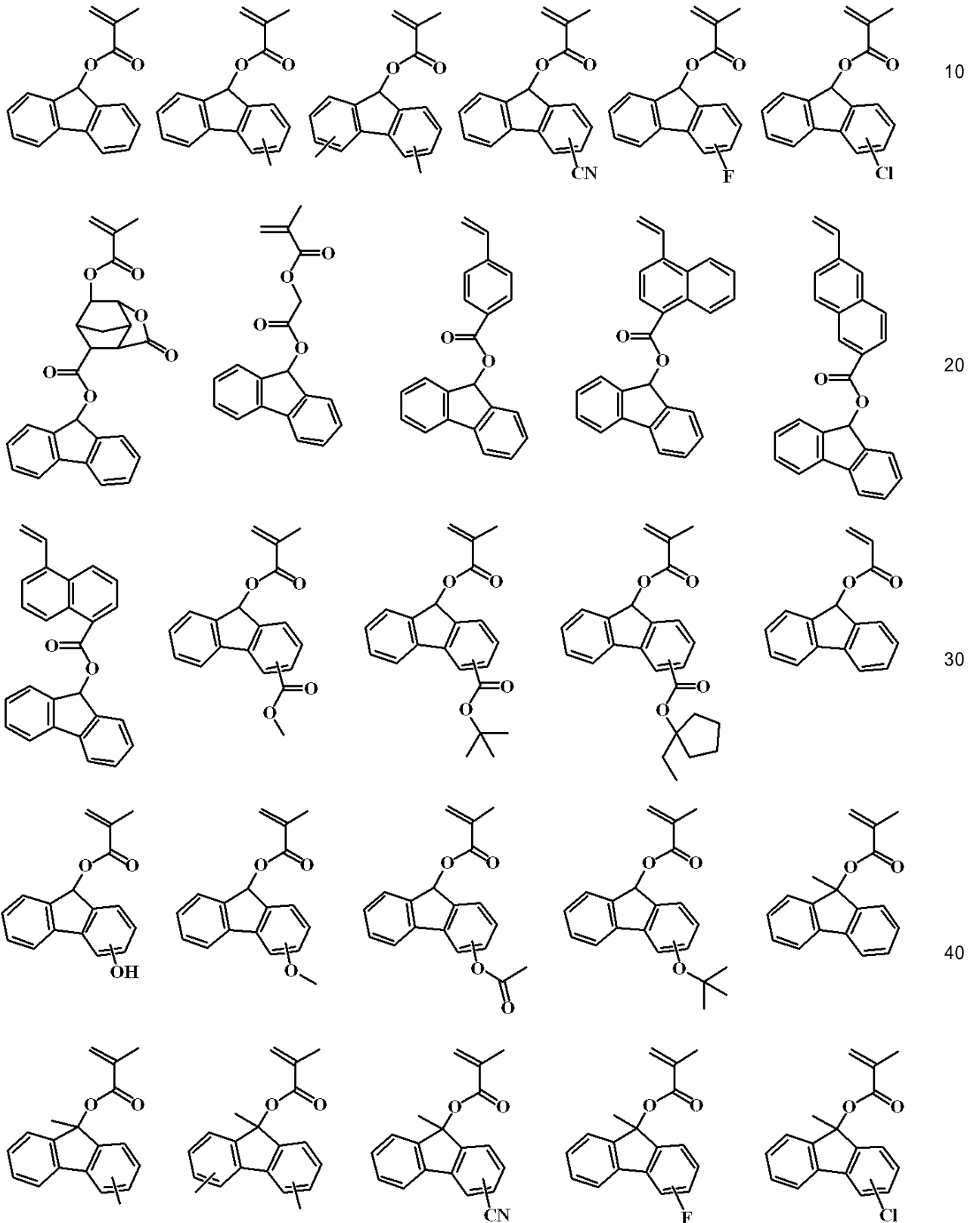
50

-3、 R^{24-4} 、 R^{24-5} 、 R^{24-6} は水素原子、あるいは R^{24-3} と R^{24-4} 、 R^{24-4} と R^{24-5} 、 R^{24-5} と R^{24-6} が結合してベンゼン環を形成してもよい。 m_{24} 、 n_{24} は1~4の整数である。)

【0064】

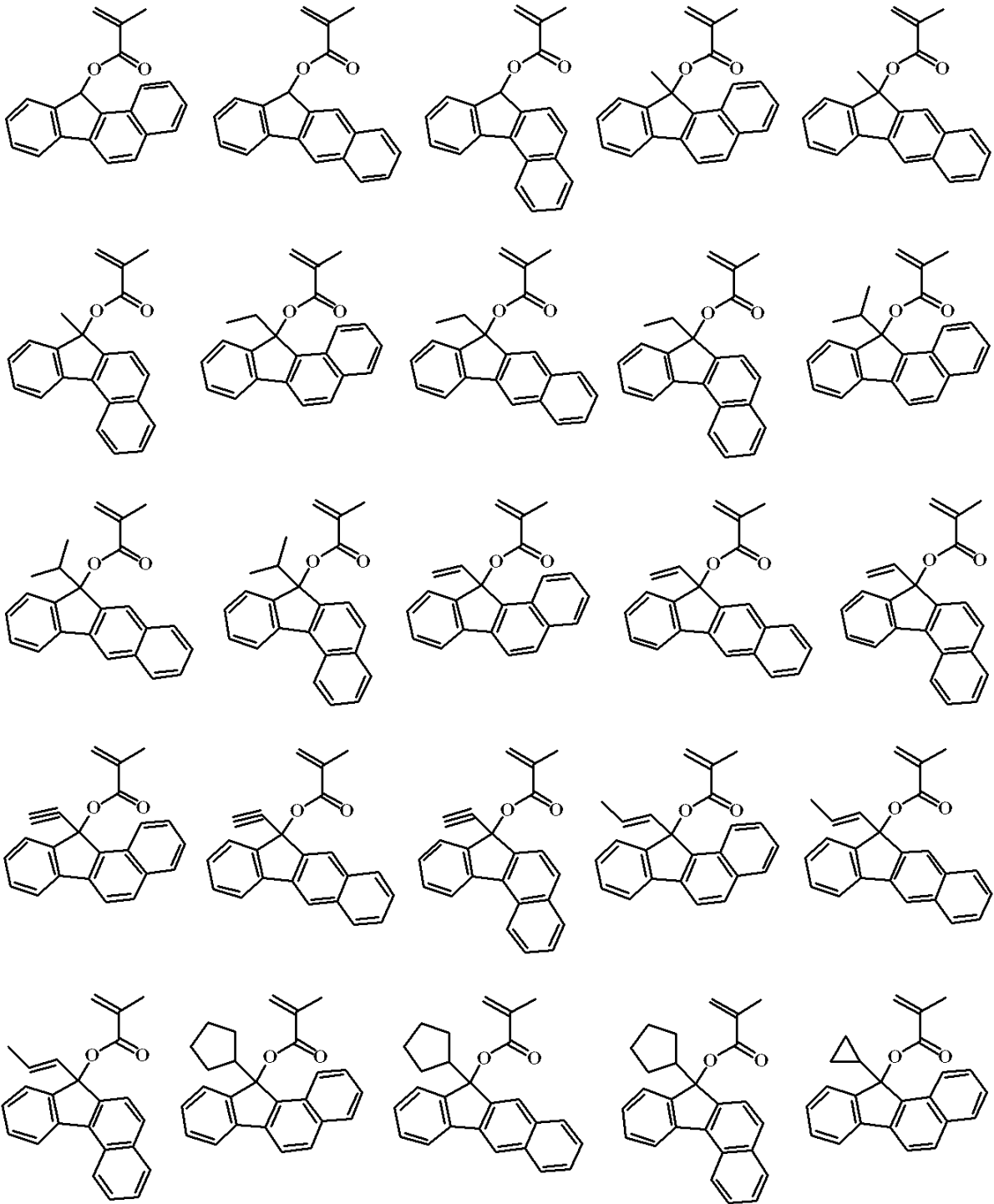
式(A-3)-24で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

【化35】



【0065】

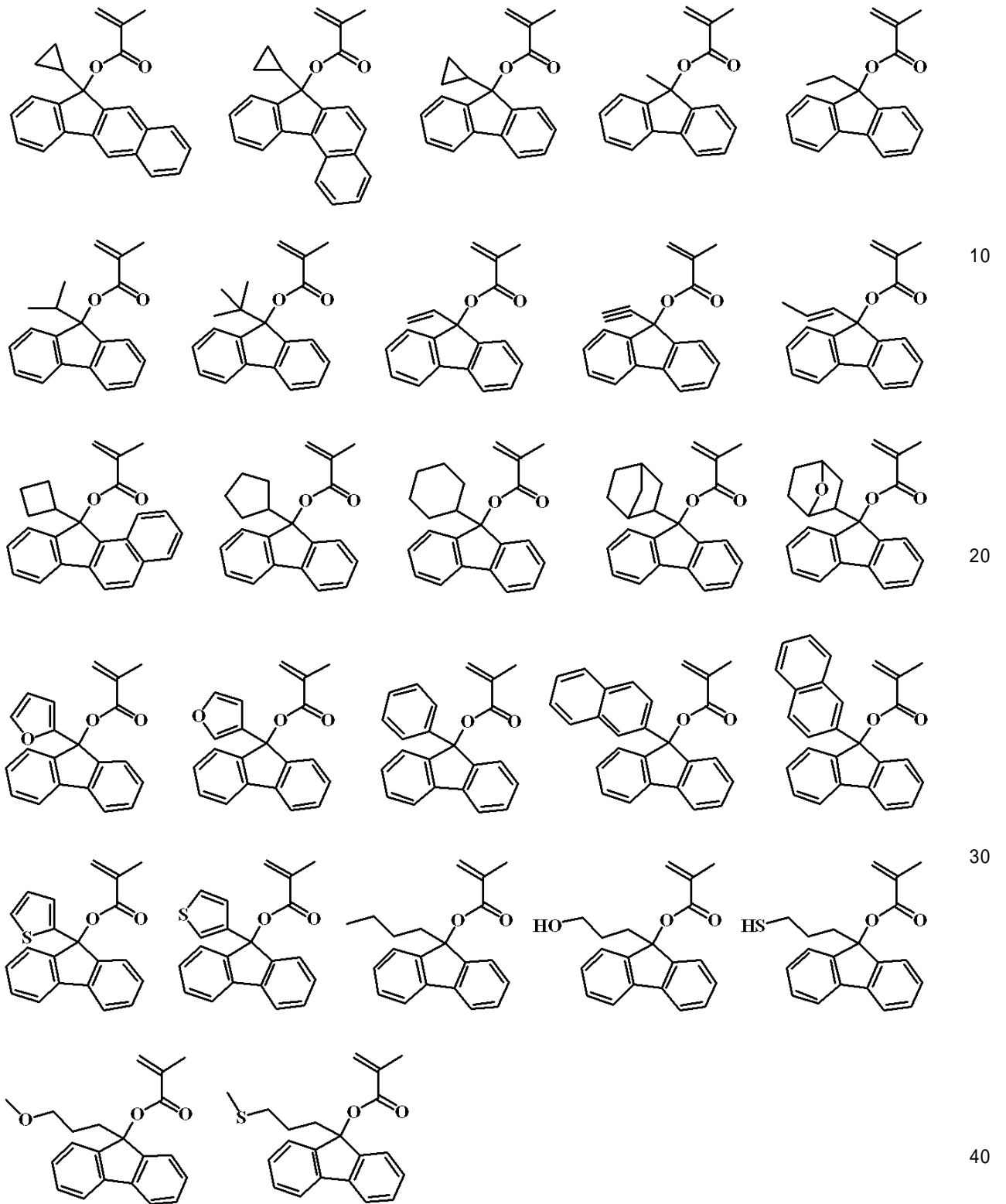
【化 3 6】



【 0 0 6 6】

40

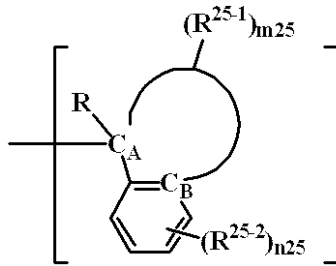
【化 3 7】



【 0 0 6 7】

繰返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A - 3) - 2 5 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化 3 8】



(A-3)-25

(式中、 R^{25-1} は同一又は異種で、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 m_{25} が2以上の場合、 R^{25-1} 同士が結合して炭素数2～8の非芳香環を形成してもよく、円は炭素 C_A と C_B とのエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基から選ばれる結合を表し、 R^{25-2} は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Rは前述の通り。円がエチレン基、プロピレン基のとき、 R^{25-1} が水素原子となることはない。 m_{25} 、 n_{25} は1～4の整数である。)

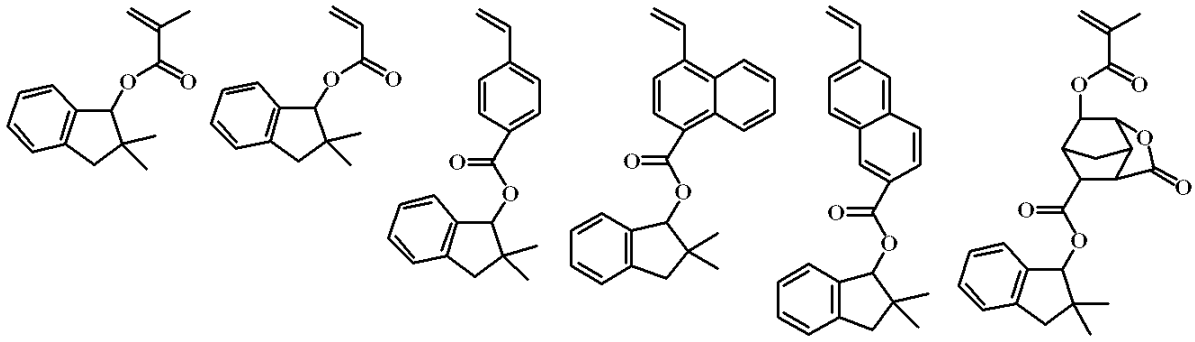
10

【0068】

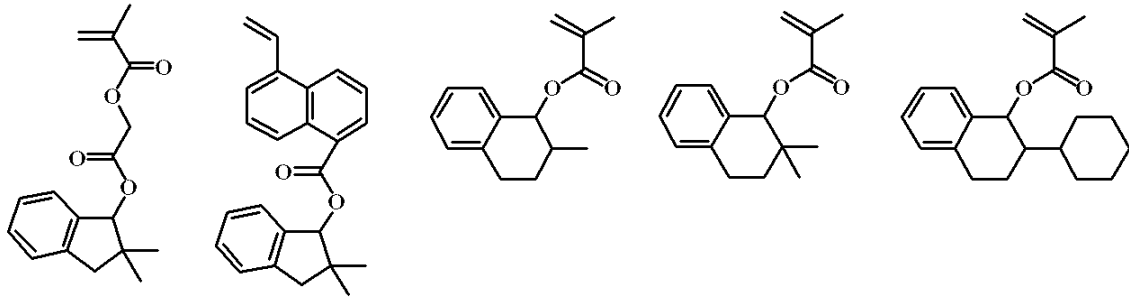
式(A-3)-25で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

20

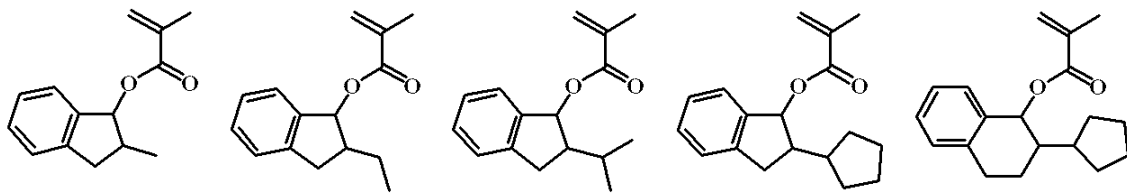
【化 3 9】



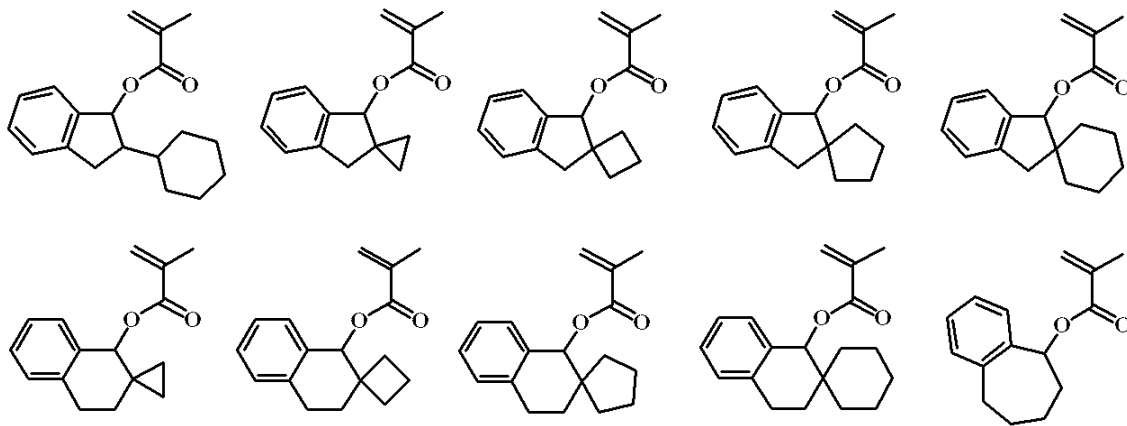
10



20

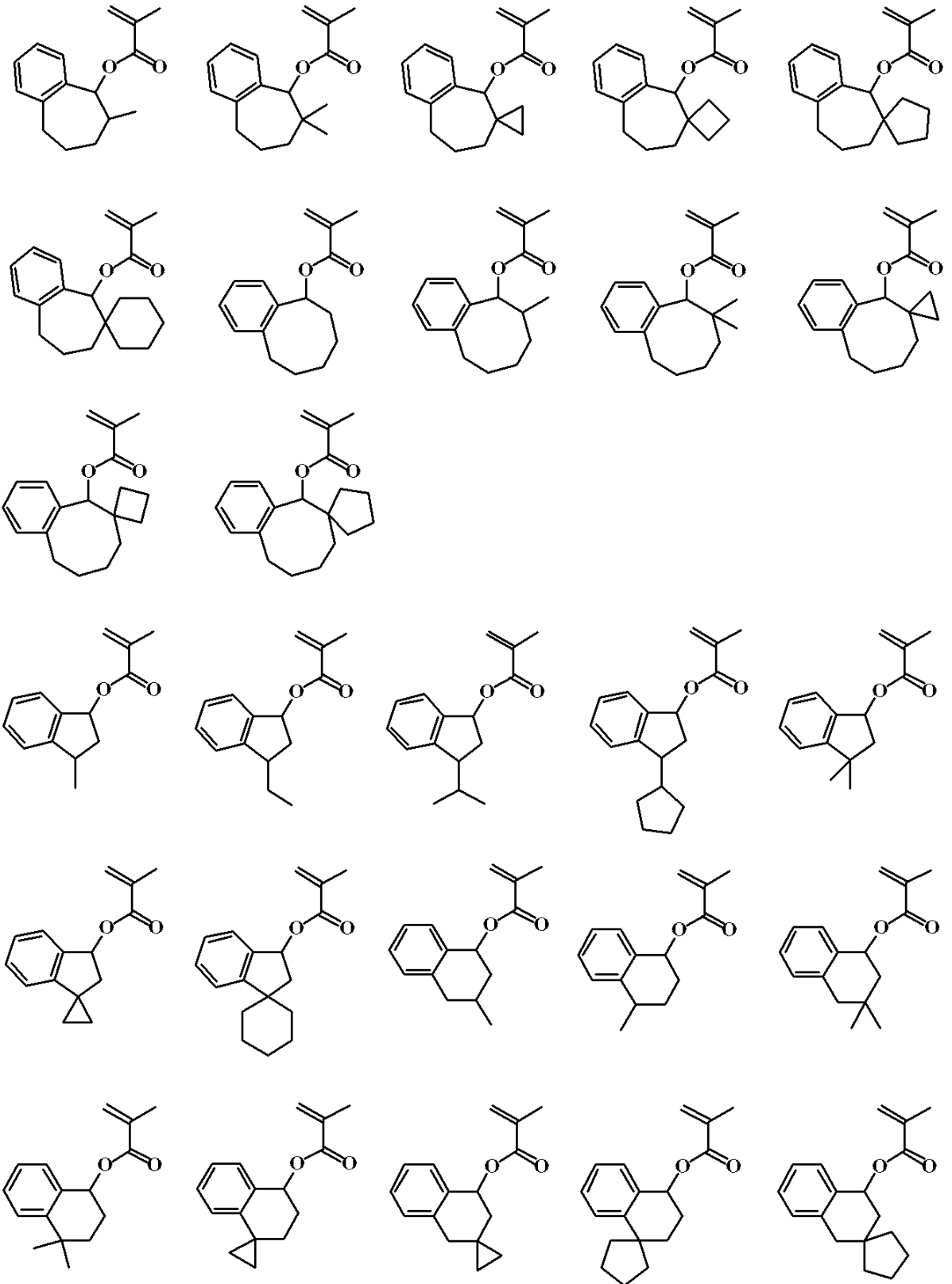


30



【 0 0 6 9 】

【化40】



10

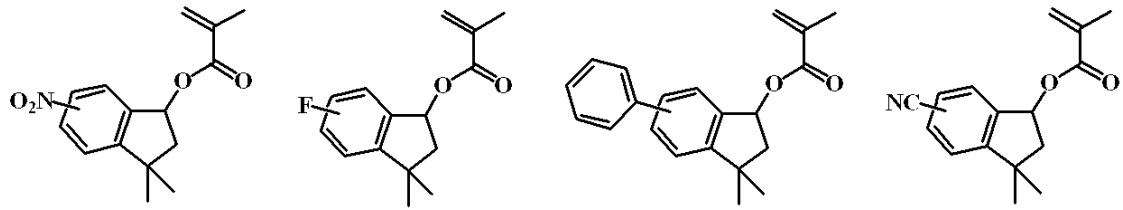
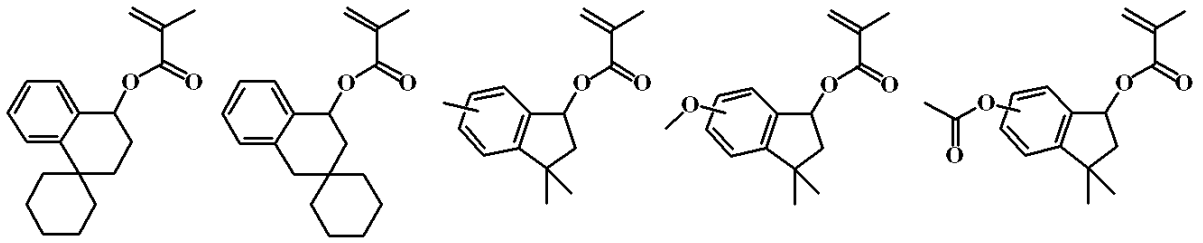
20

30

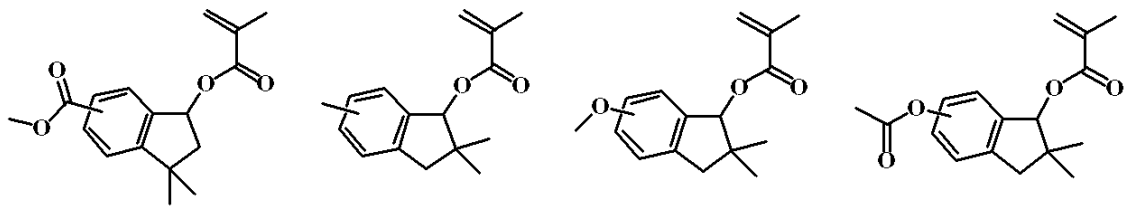
40

【0070】

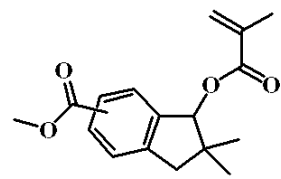
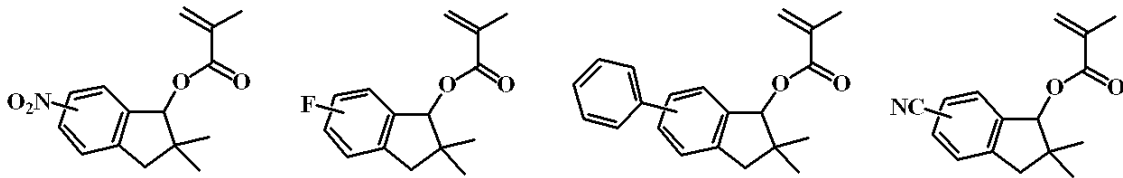
【化 4 1】



10



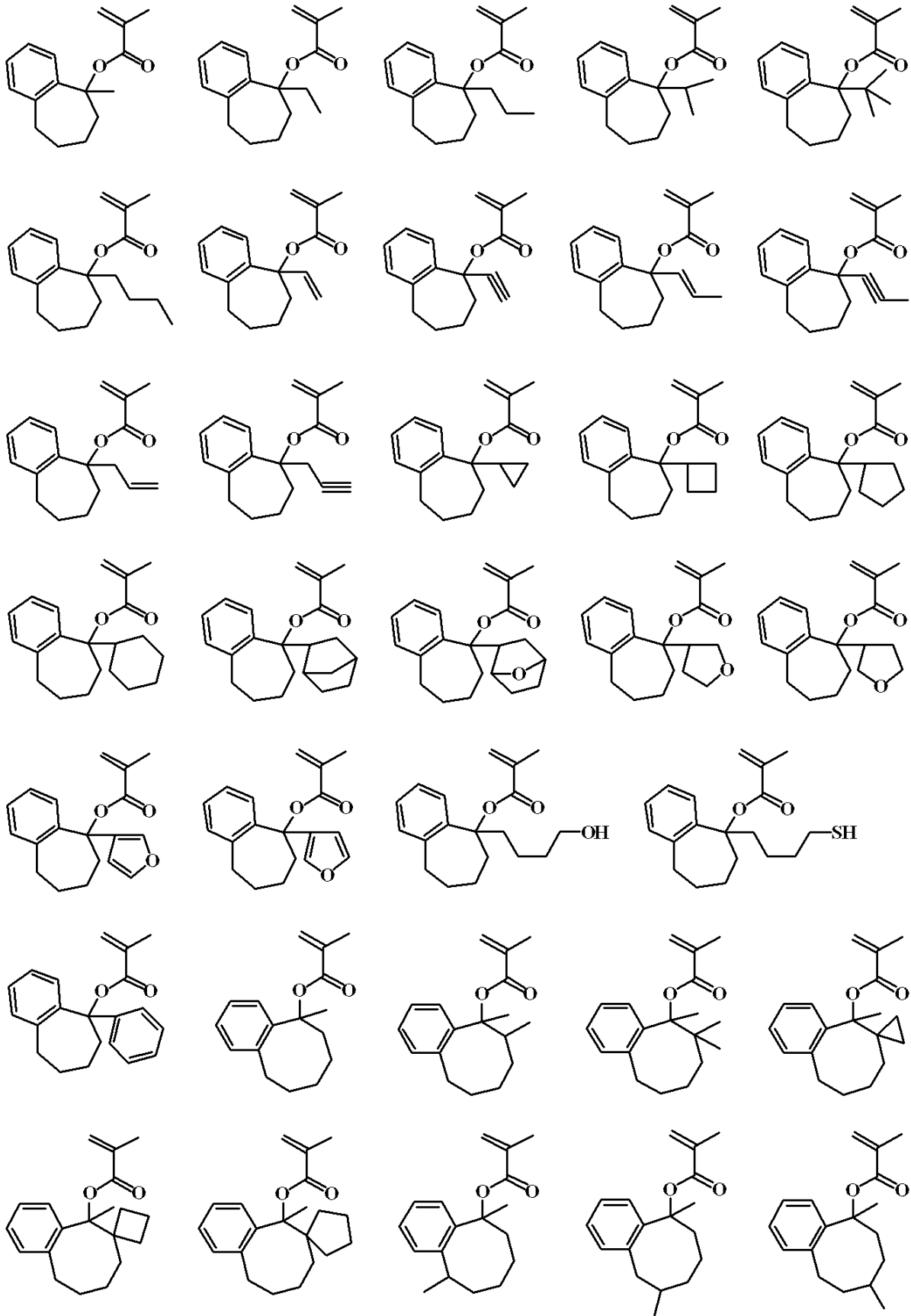
20



30

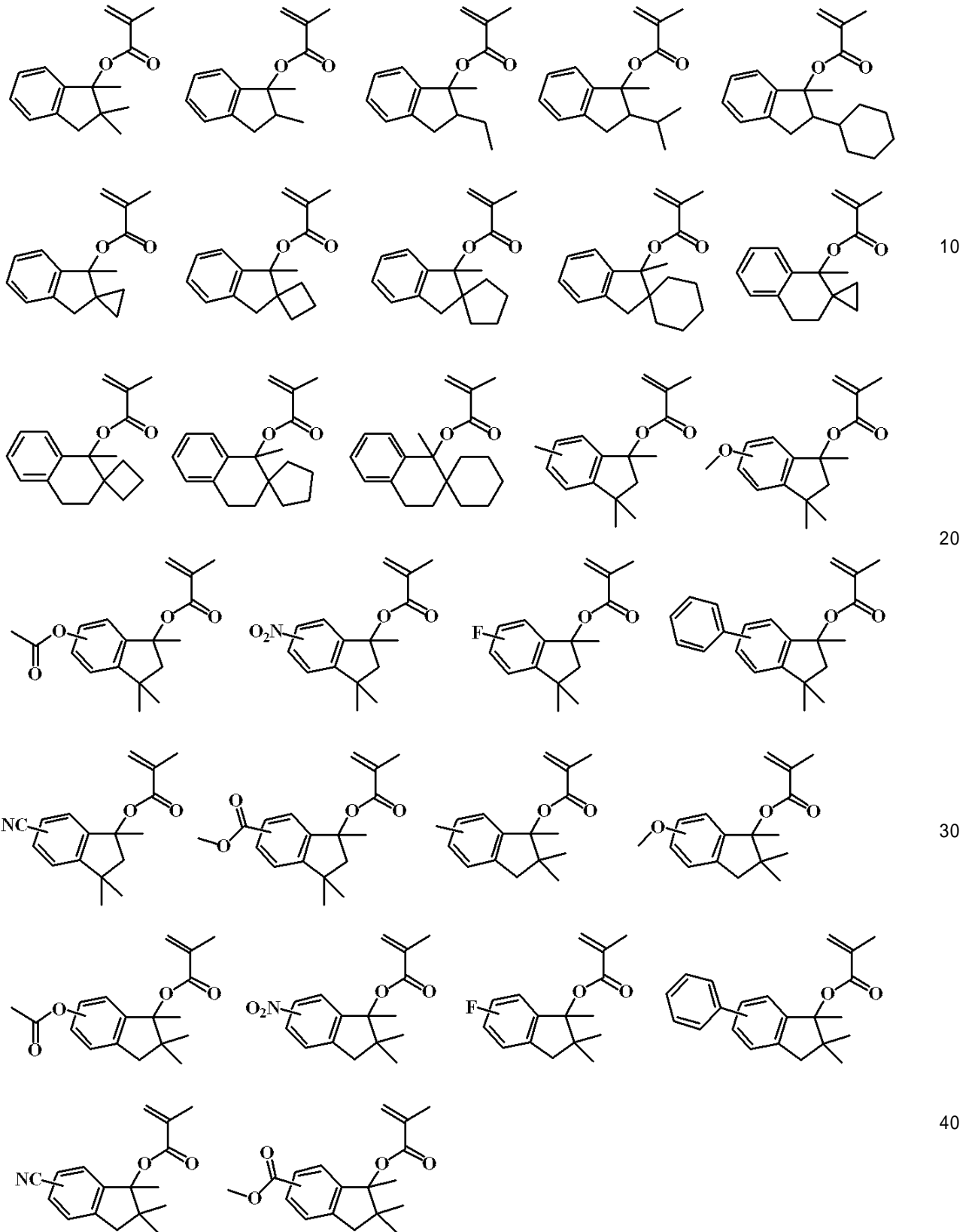
【 0 0 7 1 】

【化 4 2】



【 0 0 7 2 】

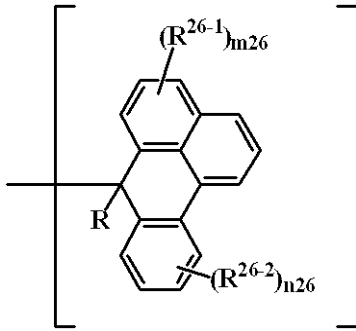
【化 4 3】



【0073】

繰返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A - 3) - 26 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化 4 4】



(A-3)-26

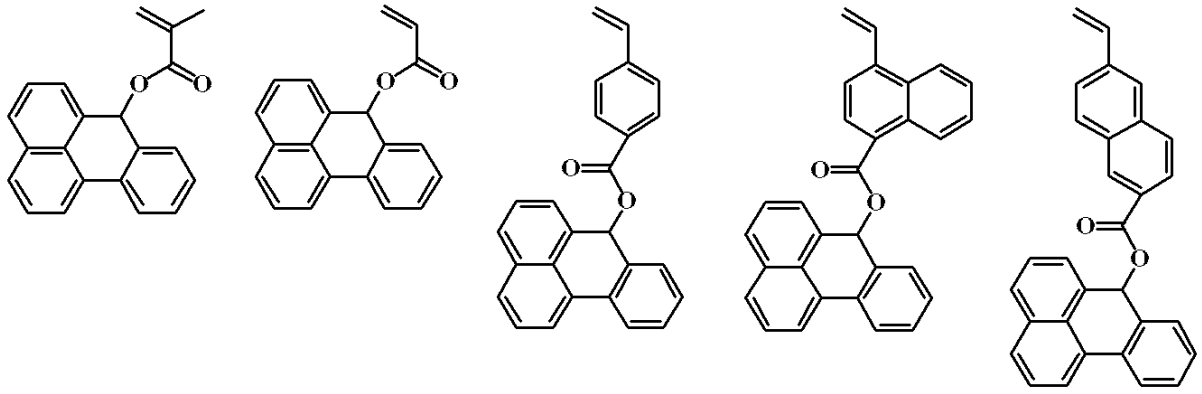
10

(式中、 R^{26-1} 、 R^{26-2} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Rは前述の通り。 m_{26} 、 n_{26} は1～4の整数である。)

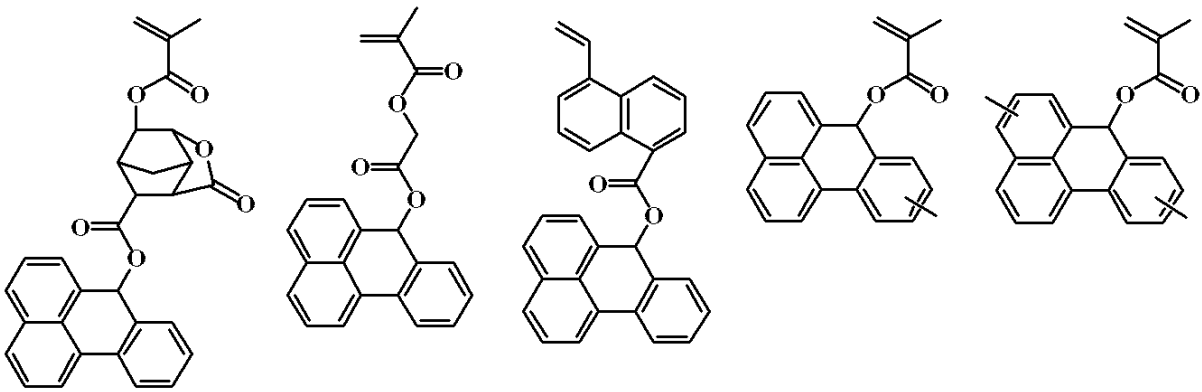
【0074】

式(A-3)-26で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシ基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

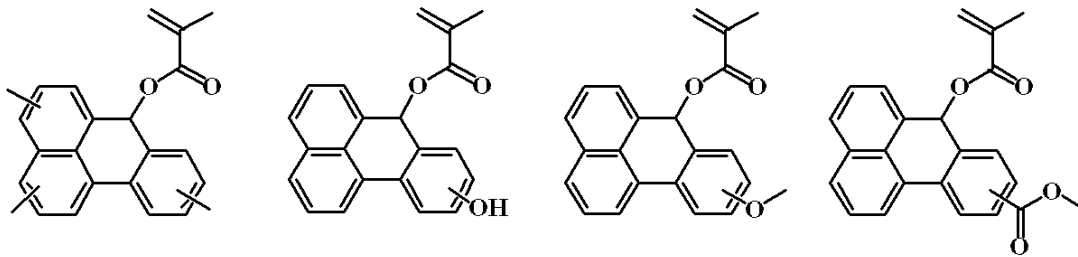
【化 4 5】



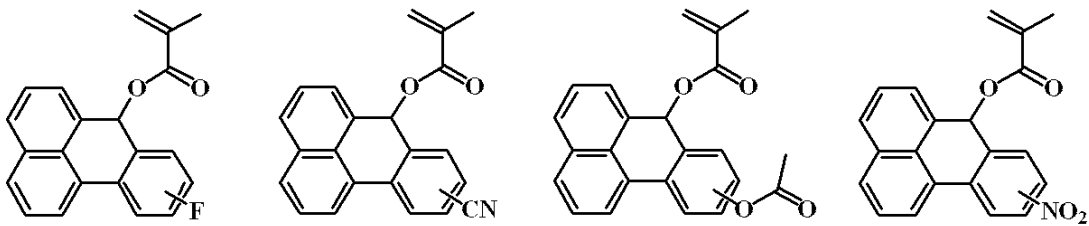
10



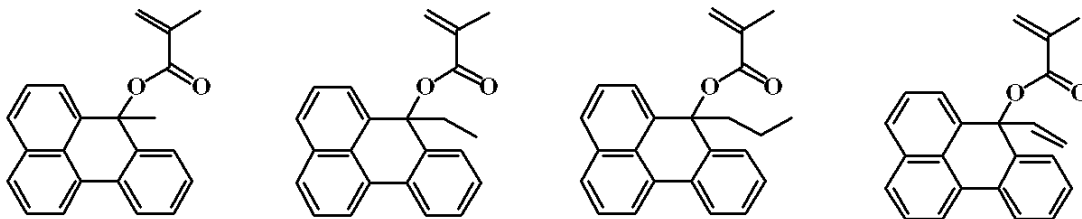
20



30

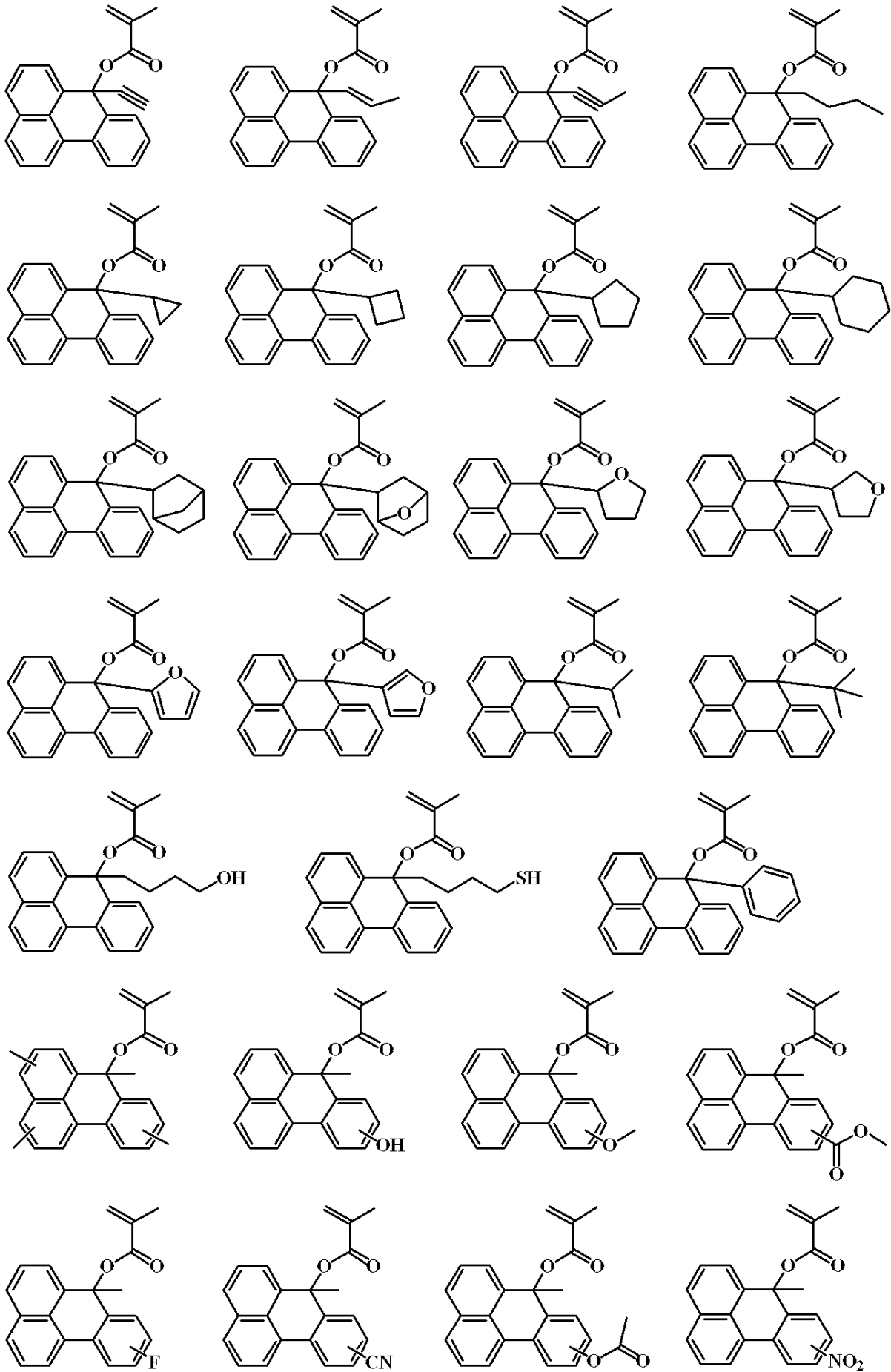


40



【 0 0 7 5 】

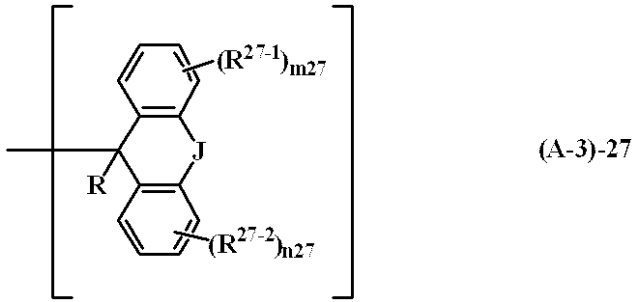
【化 4 6】



【 0 0 7 6】

繰り返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A - 3) - 2 7 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

【化 4 7】



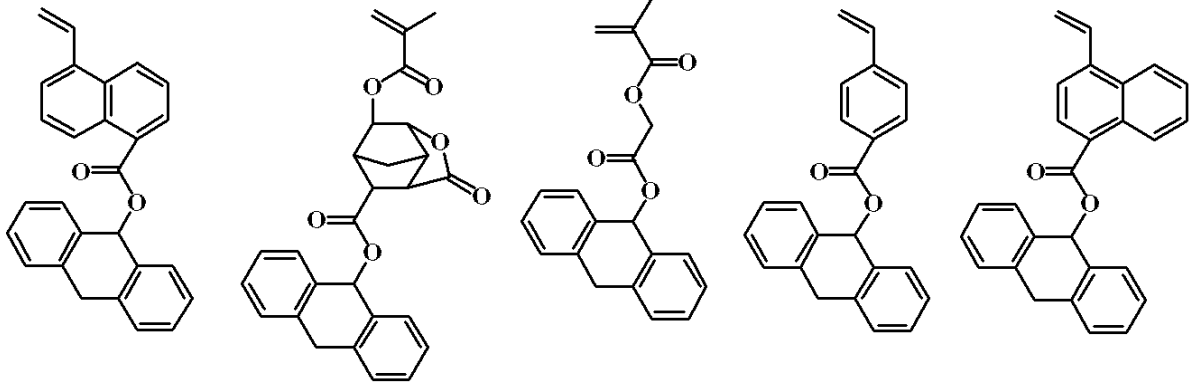
10

(式中、 R^{27-1} 、 R^{27-2} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、八口ゲン原子、又はシアノ基である。R は前述の通り。 m_{27} 、 n_{27} は 1 ~ 4 の整数である。J はメチレン基、エチレン基、ビニレン基、又は $-CH_2-S-$ である。)

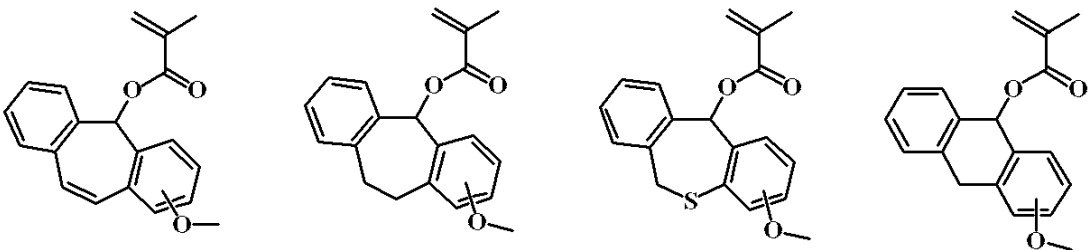
【0077】

式 (A - 3) - 2 7 で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

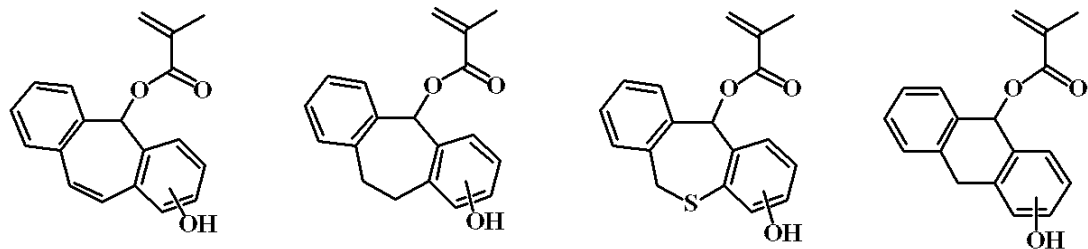
【化 4 8】



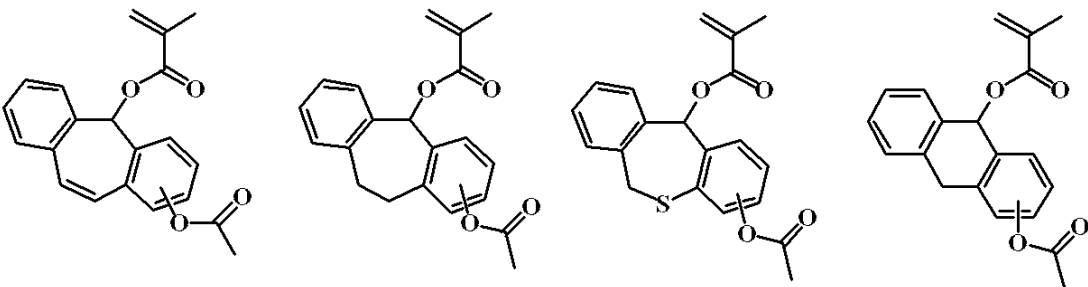
10



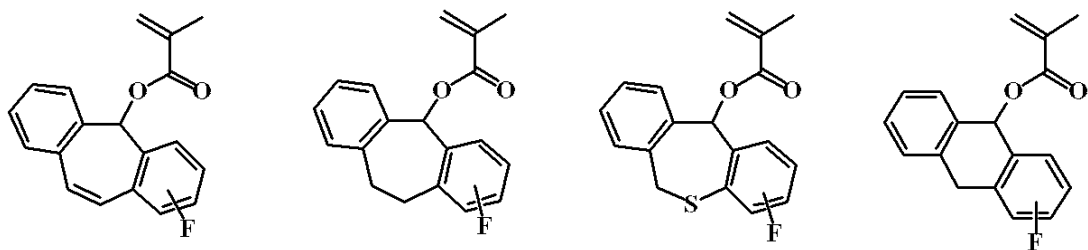
20



30

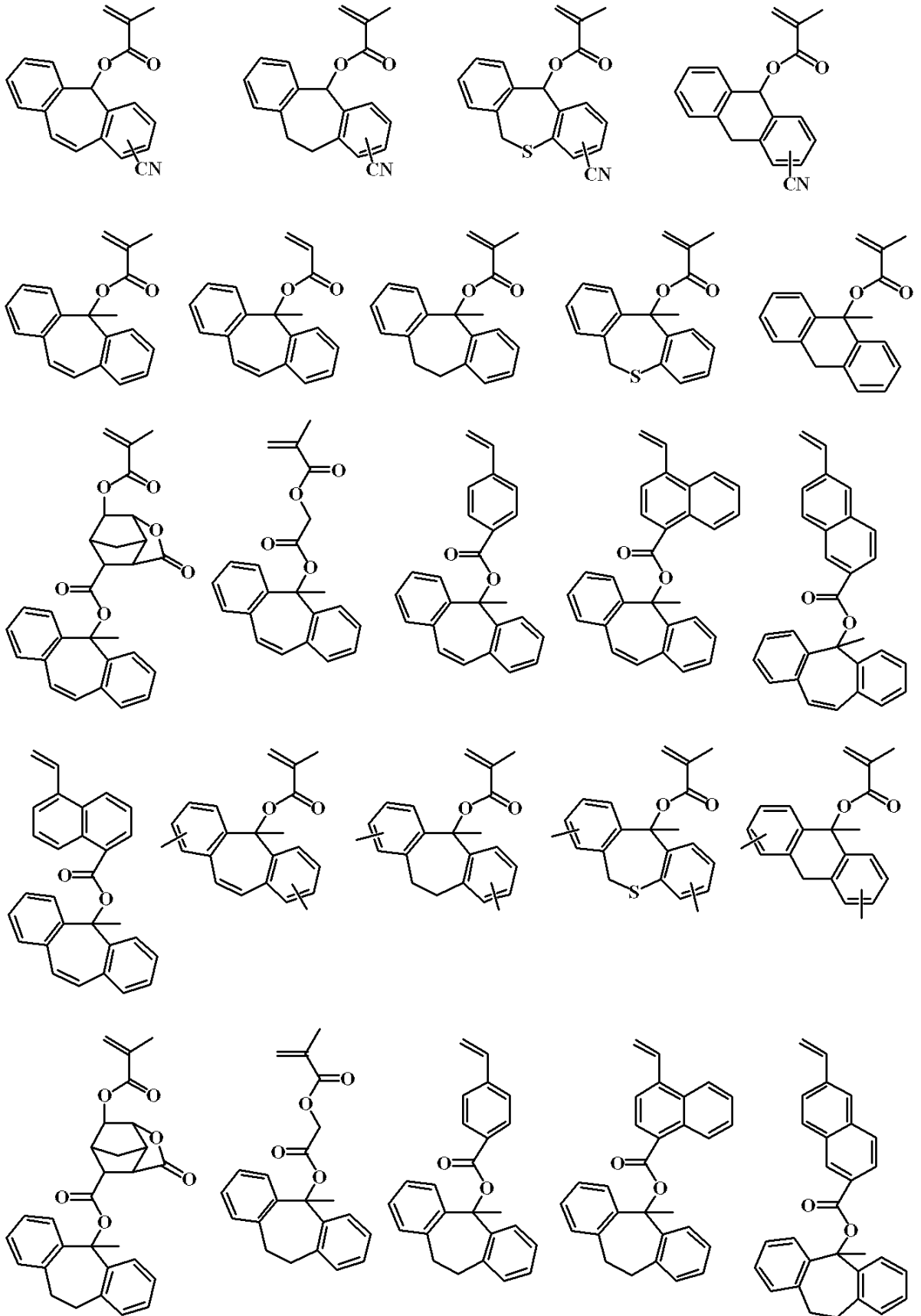


40



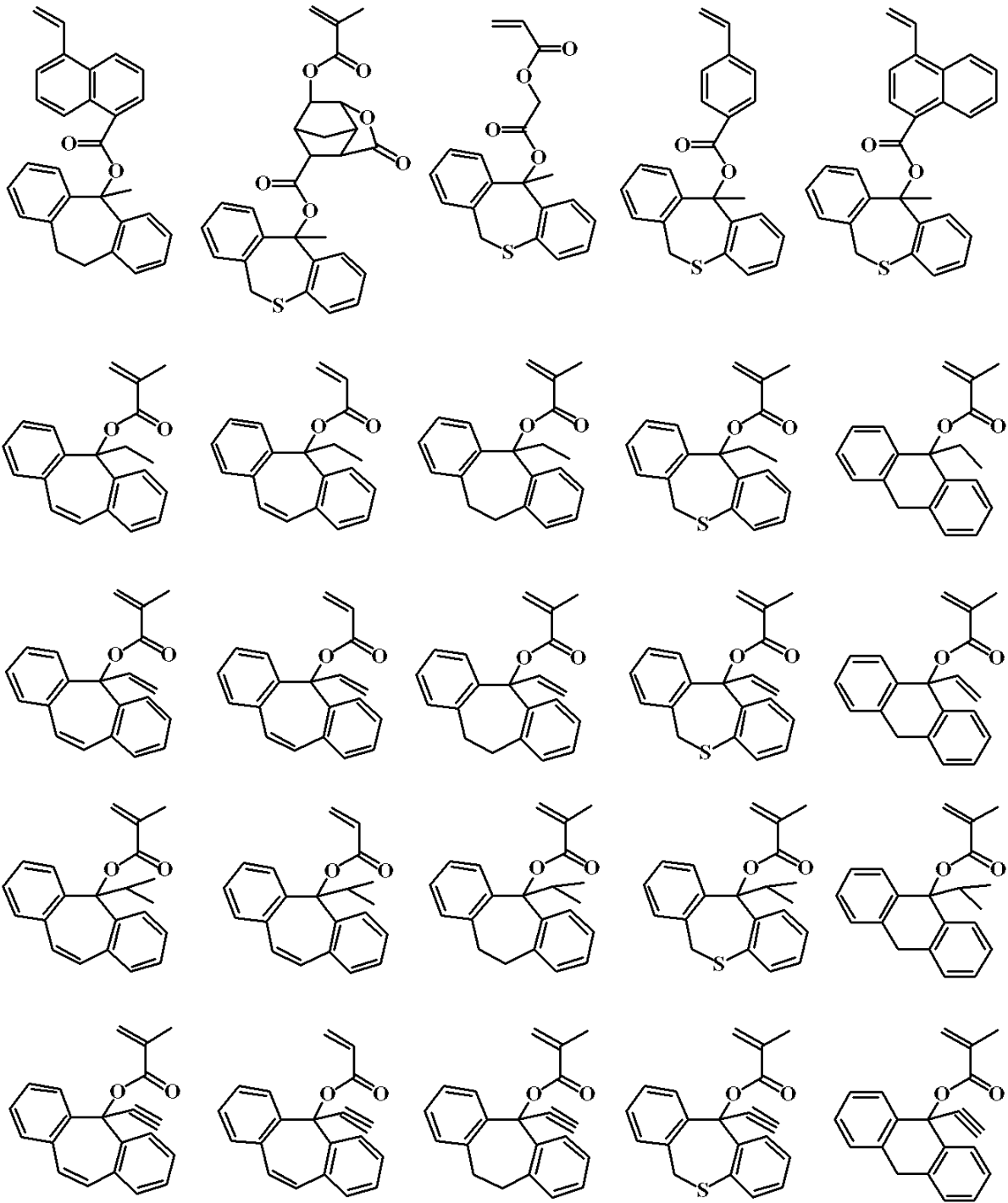
【 0 0 7 8 】

【化 4 9】



【 0 0 7 9 】

【化50】



10

20

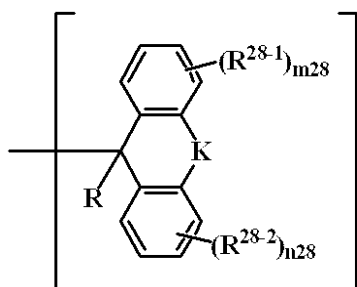
30

【0080】

繰り返し単位 b 1 のカルボキシル基の水素原子を下記一般式 (A-3) - 28 で示される酸不安定基によって置換することもできる。

40

【化51】



(A-3)-28

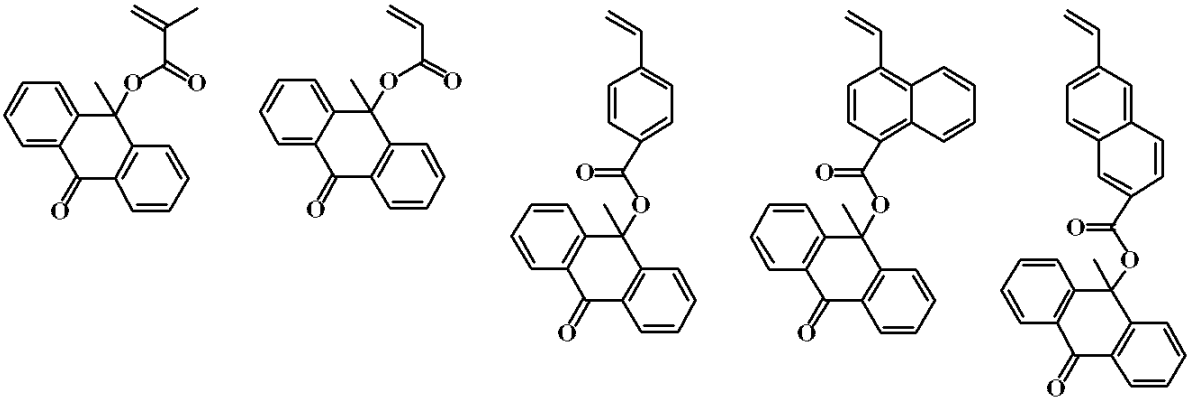
50

(式中、 R^{28-1} 、 R^{28-2} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又はシアノ基である。Rは前述の通り。 m_{28} 、 n_{28} は1～4の整数である。Kはカルボニル基、エーテル基、スルフィド基、 $-S(=O)-$ 、又は $-S(=O)_2-$ である。)

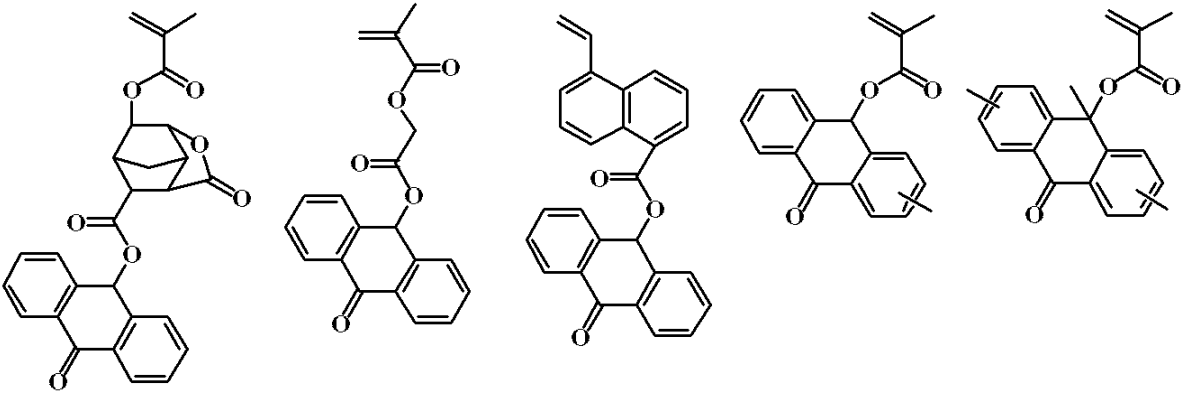
【0081】

式(A-3)-28で示される酸不安定基によって置換されたカルボキシル基を有するモノマーは、具体的には下記に例示される。

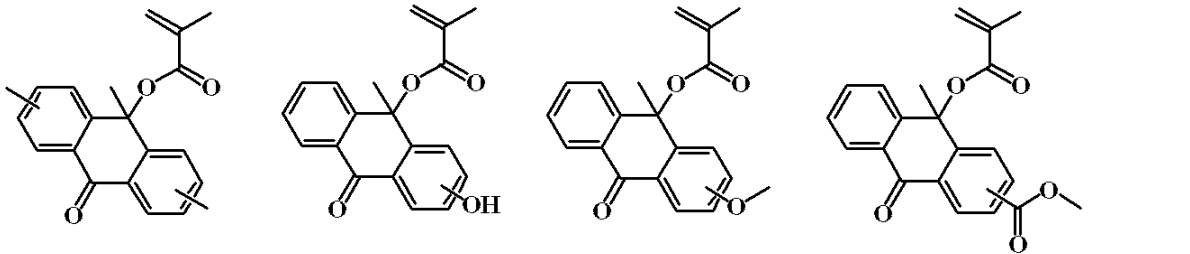
【化 5 2】



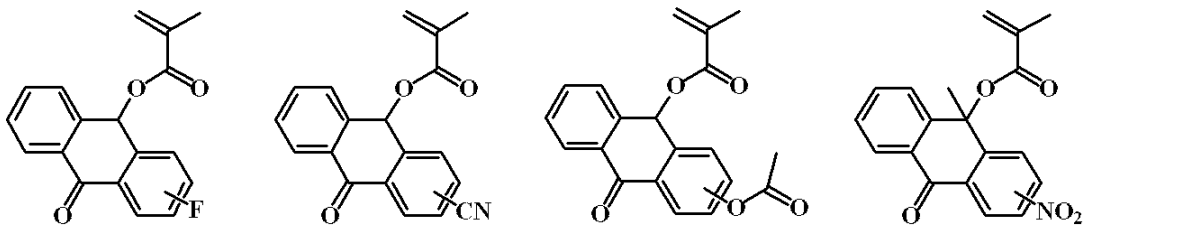
10



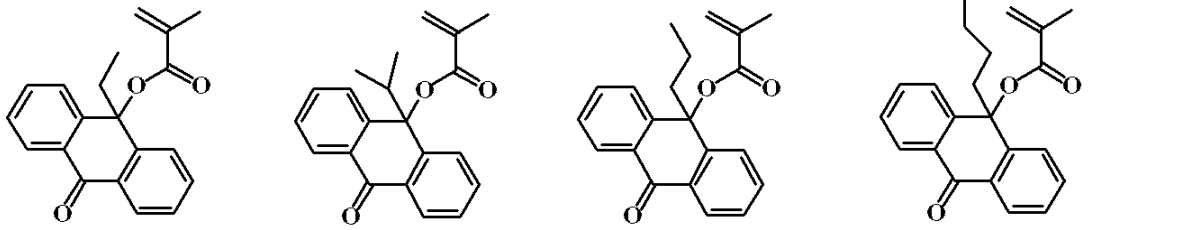
20



30

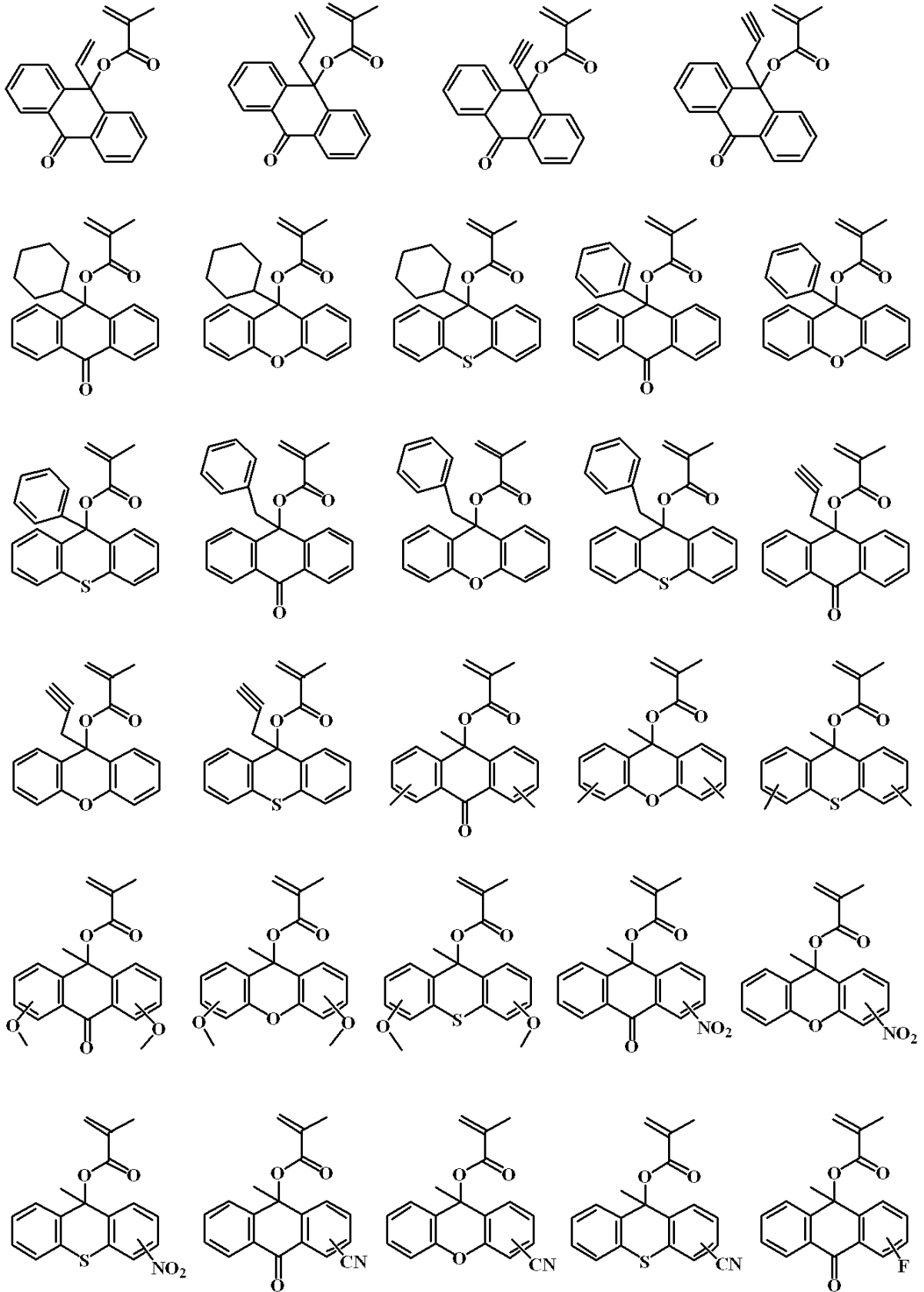


40



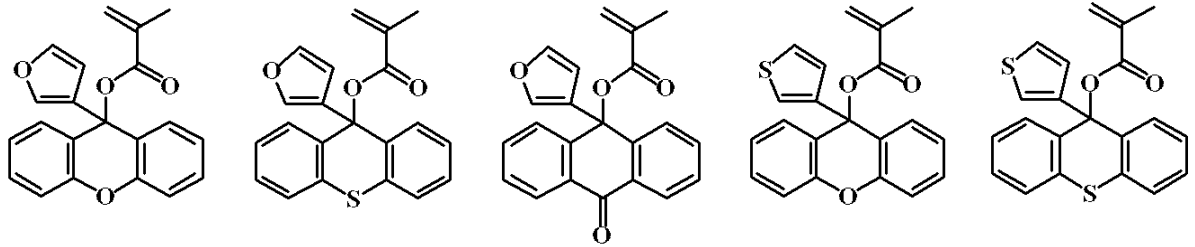
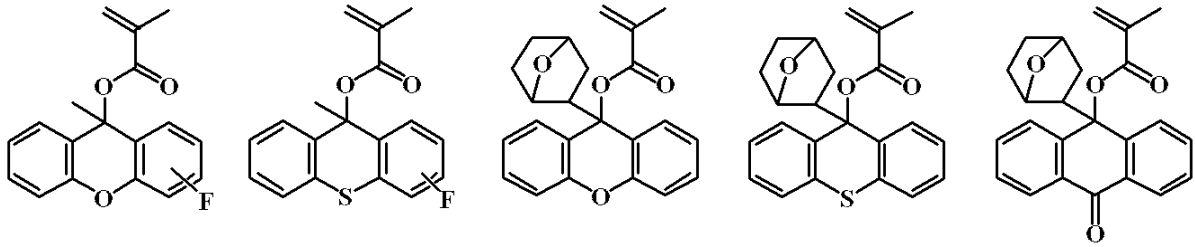
【 0 0 8 2 】

【化 5 3】

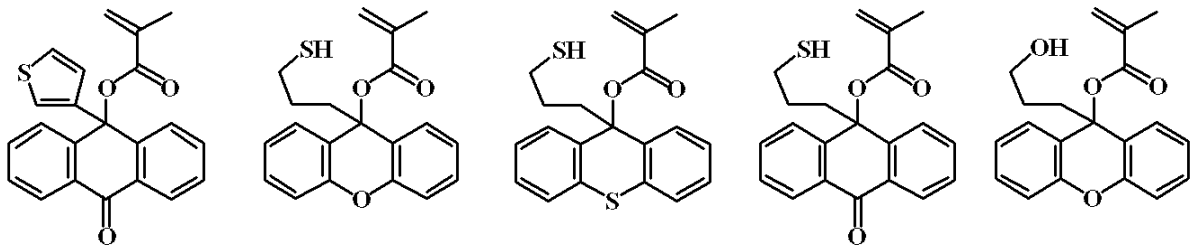


【 0 0 8 3 】

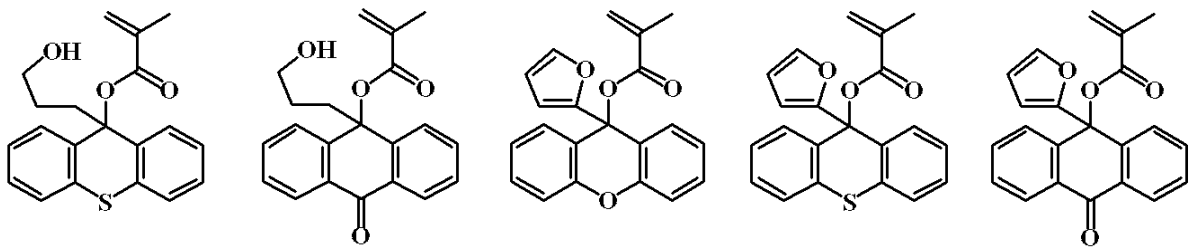
【化 5 4】



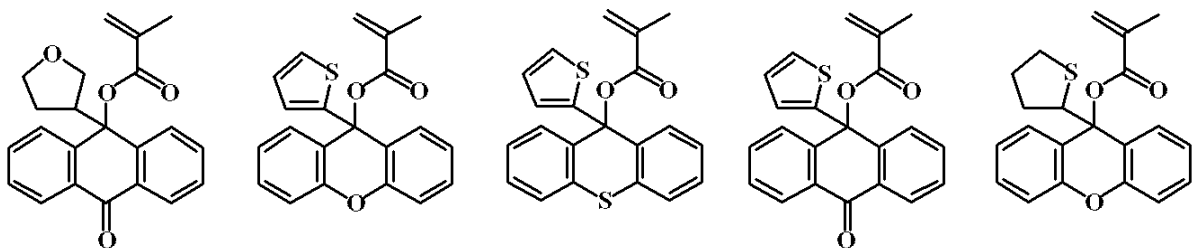
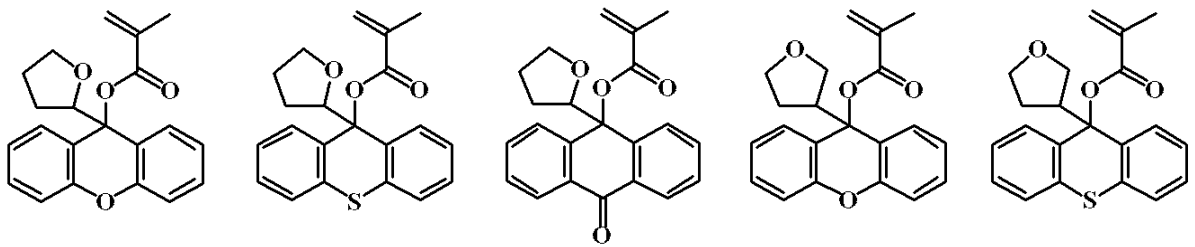
10



20



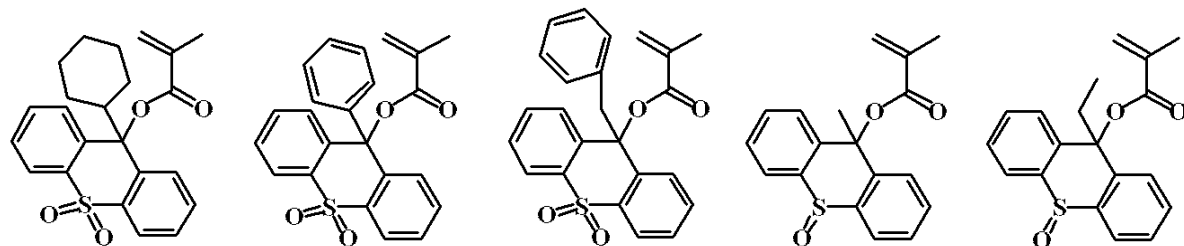
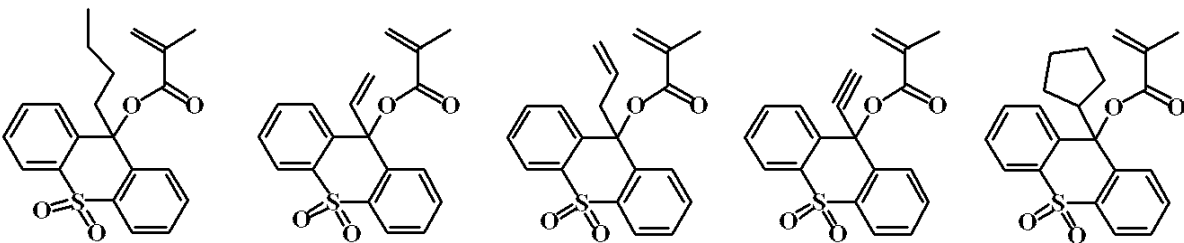
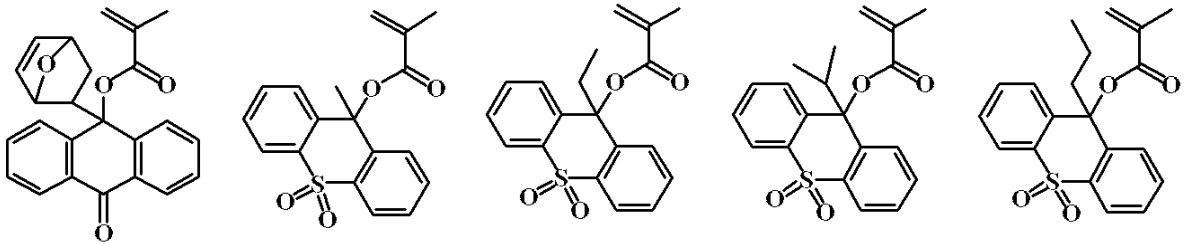
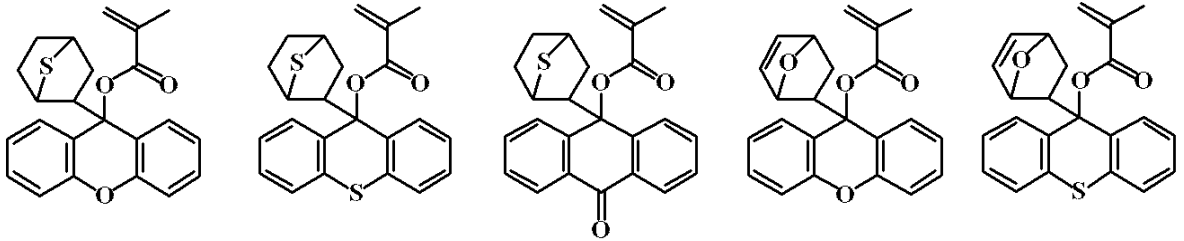
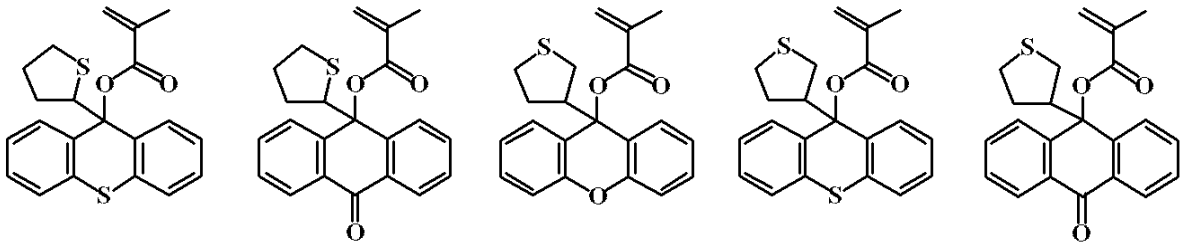
30



40

【 0 0 8 4 】

【化 5 5】



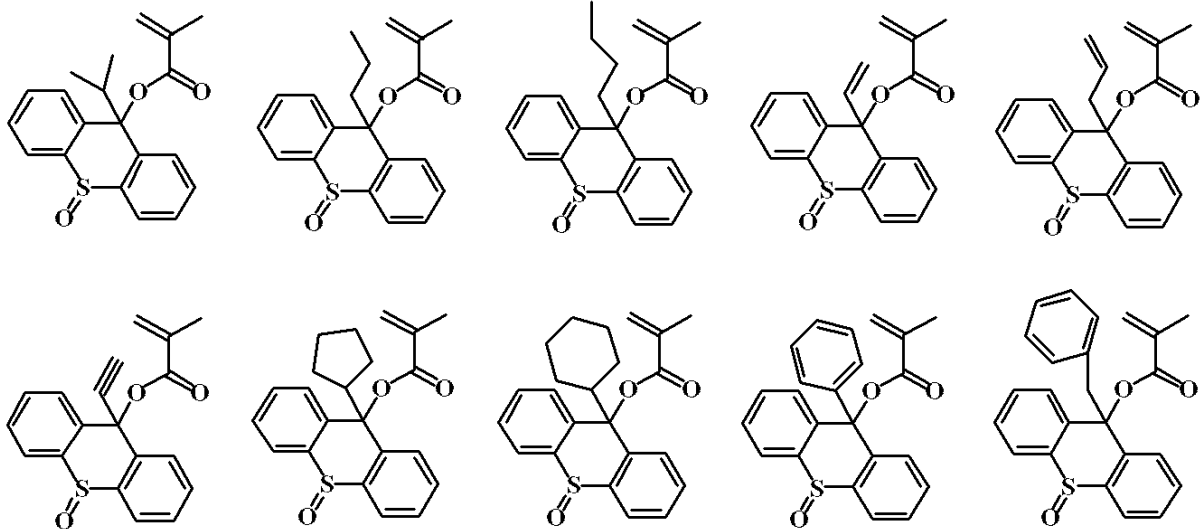
【 0 0 8 5 】

10

20

30

【化56】



10

【0086】

また、本発明において、ベース樹脂は、一般式(2)中の繰り返し単位aと、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位b₁及び/又はフェノール性酸基が酸不安定基で置換された繰り返し単位b₂に加えて、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、 $-O-C(=O)-G-$ (Gは硫黄原子又はNHである)から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位cを共重合した(ここで、 $0 < c \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq a + b_1 + b_2 + c \leq 1.0$ の範囲である)重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物であることが好ましい。

20

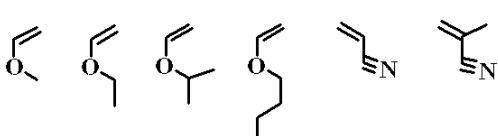
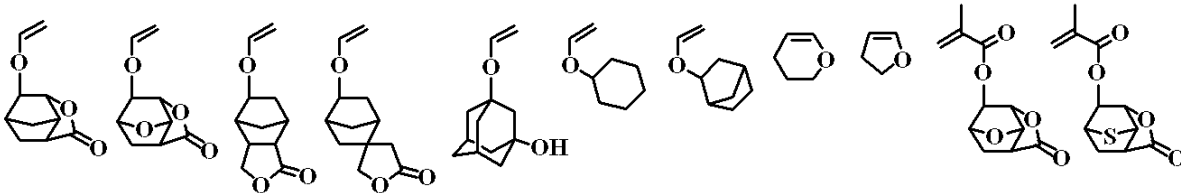
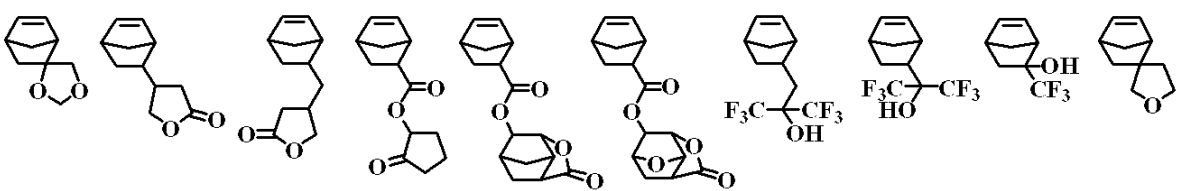
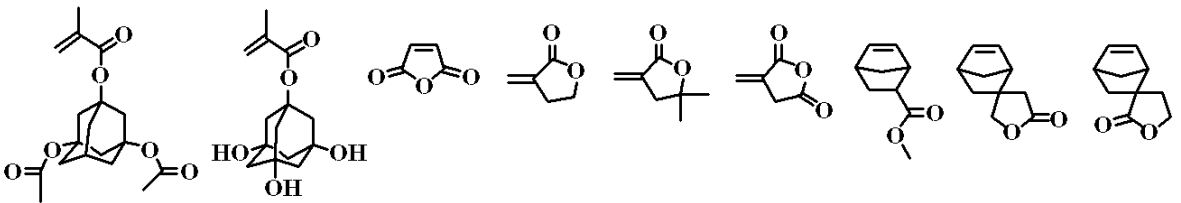
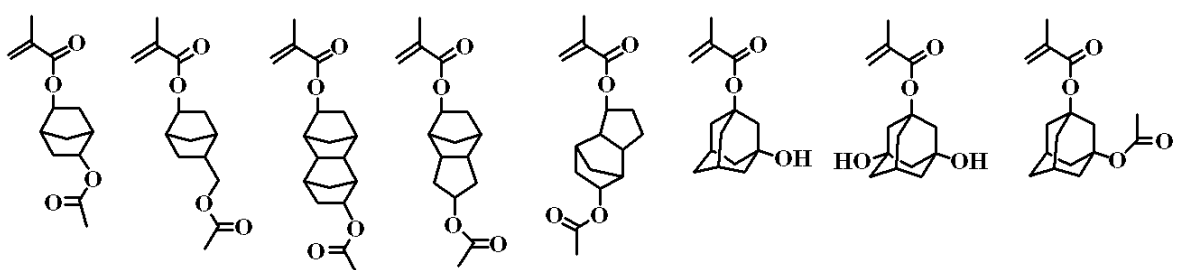
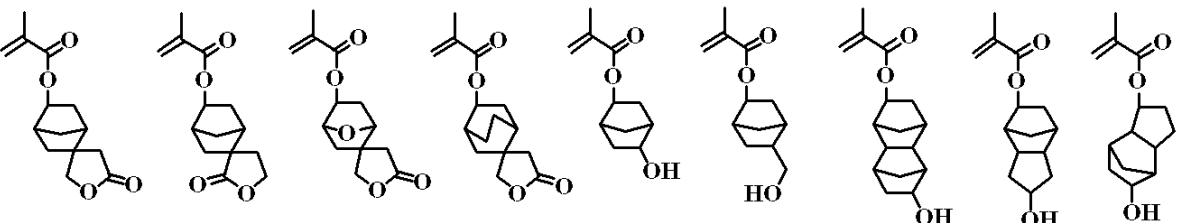
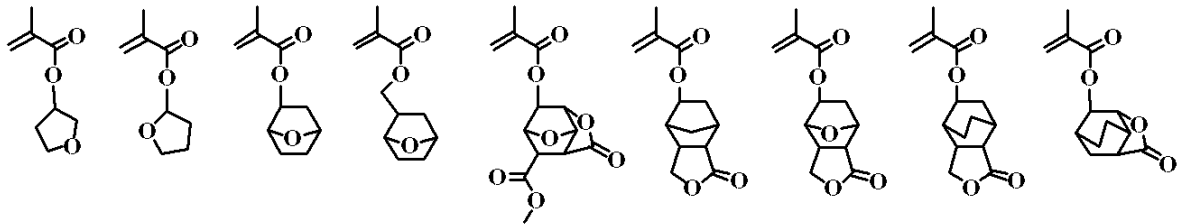
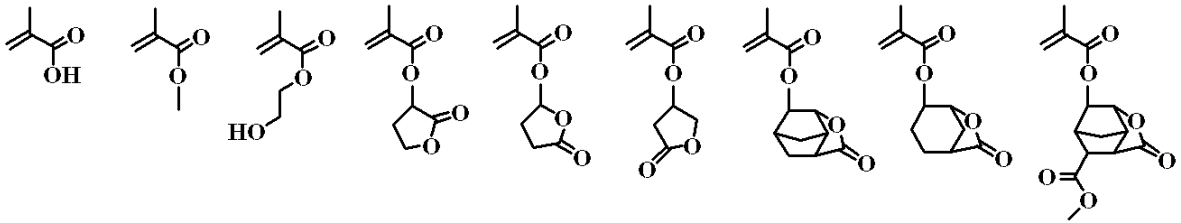
【0087】

ヒドロキシ基、カルボキシル基、ラクトン環、カーボネート基、チオカーボネート基、カルボニル基、環状アセタール基、エーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、シアノ基、アミド基、又は $-O-C(=O)-G-$ (Gは硫黄原子又はNHである)を密着性基とする繰り返し単位cを得るためのモノマーとしては、具体的には下記に例示することができる。

30

【0088】

【化 5 7】



【 0 0 8 9 】

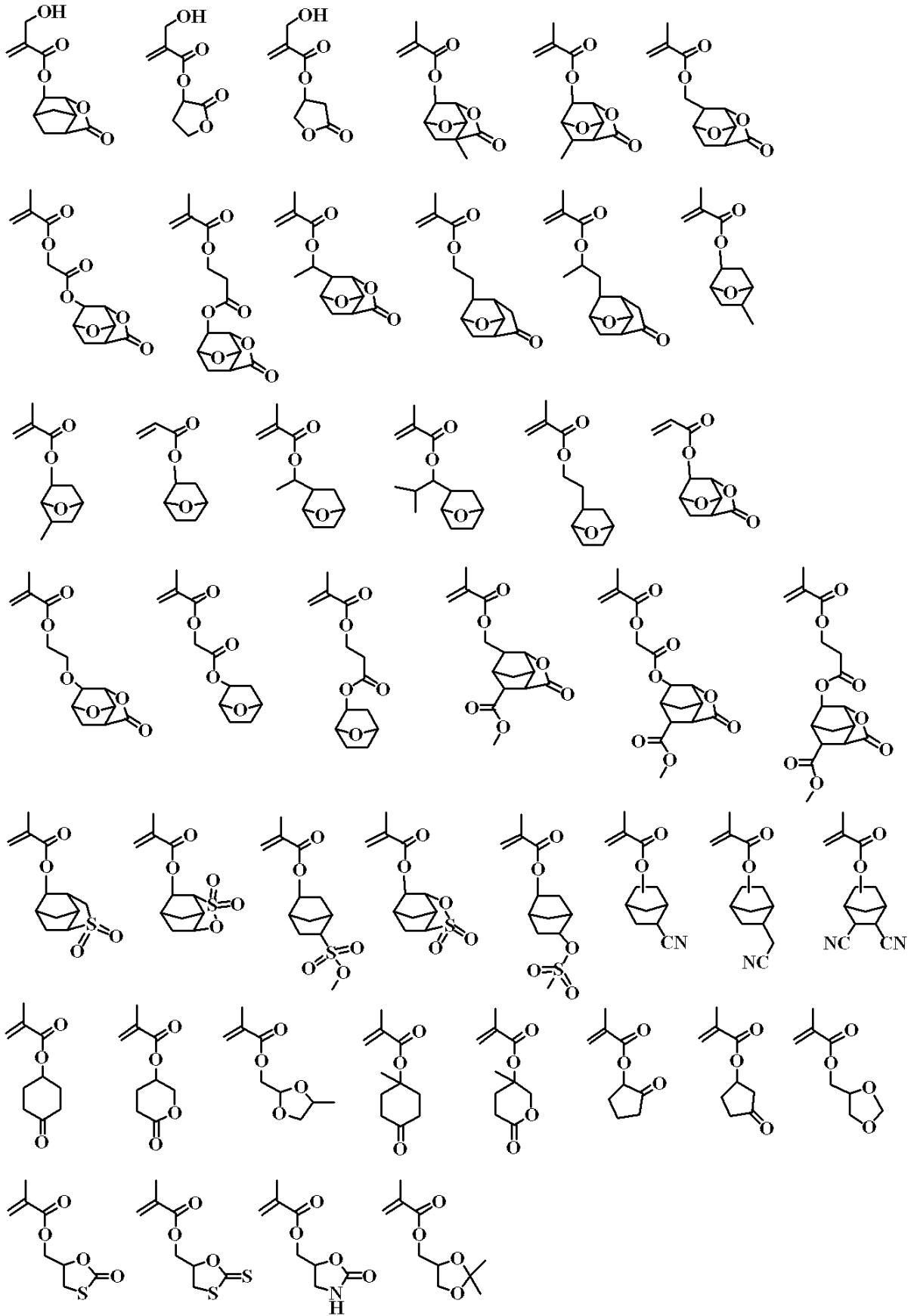
10

20

30

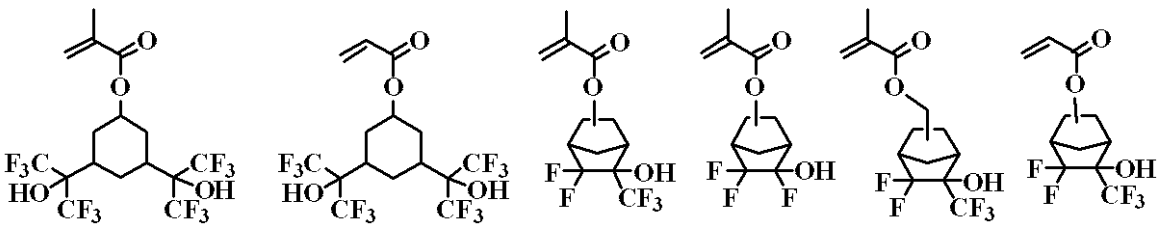
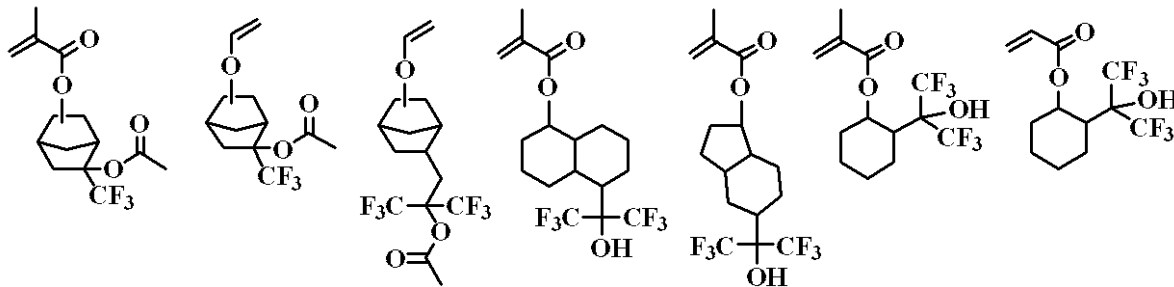
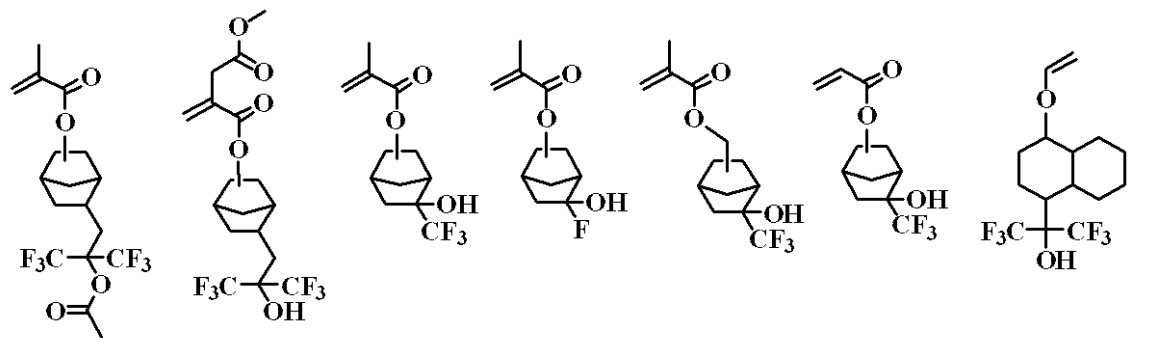
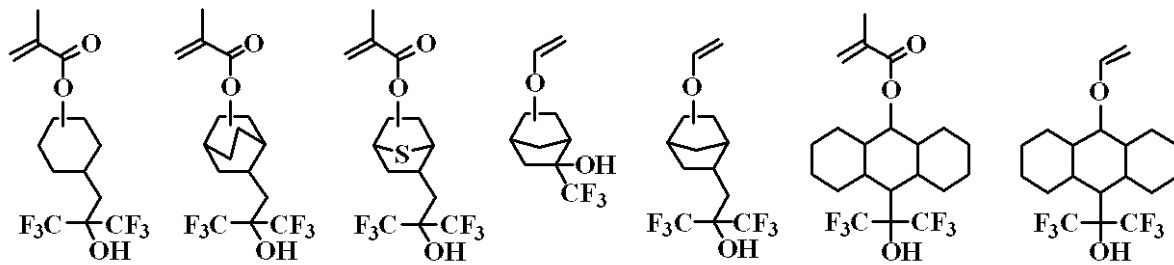
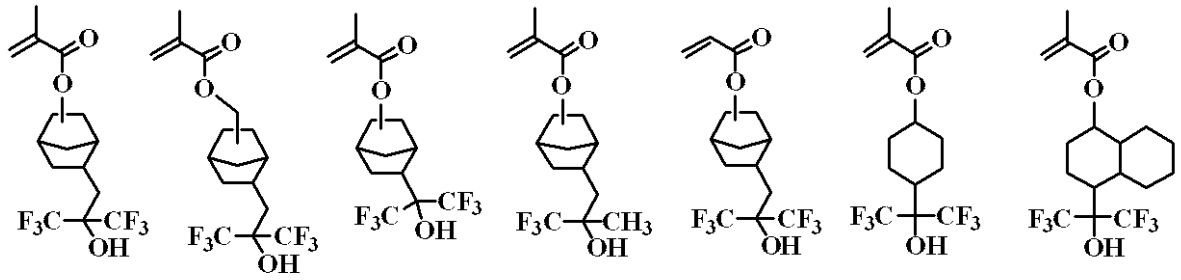
40

【化 5 8】



【 0 0 9 0 】

【化59】



【0091】

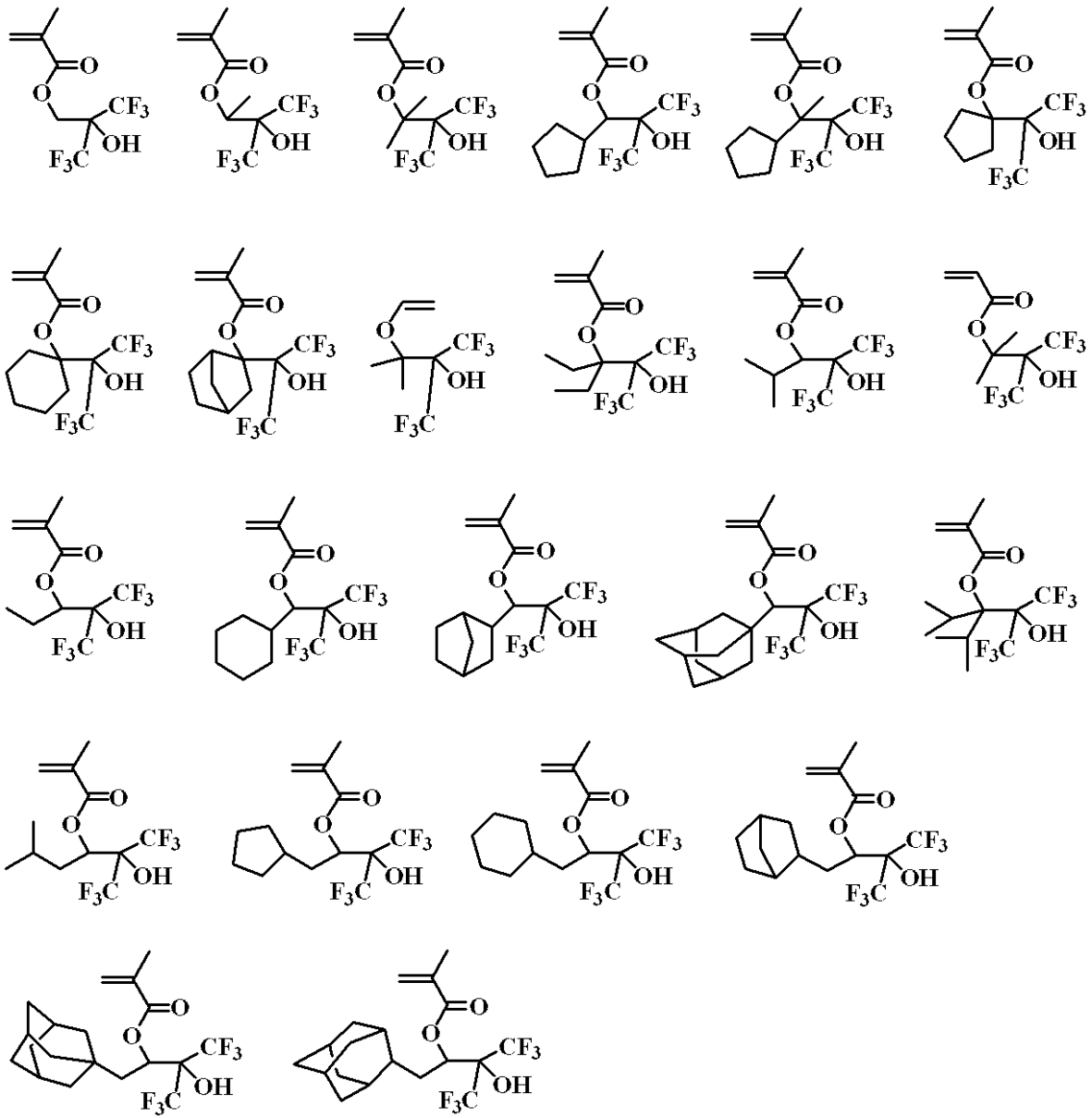
10

20

30

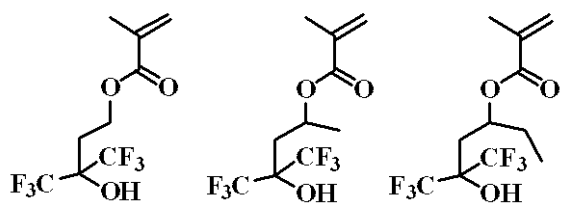
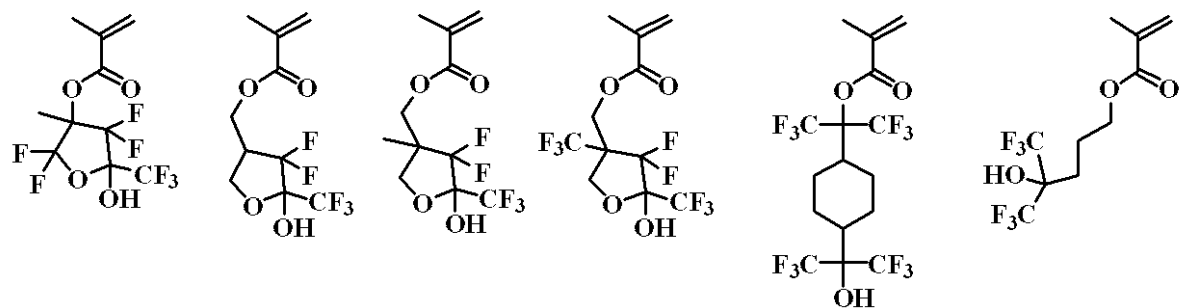
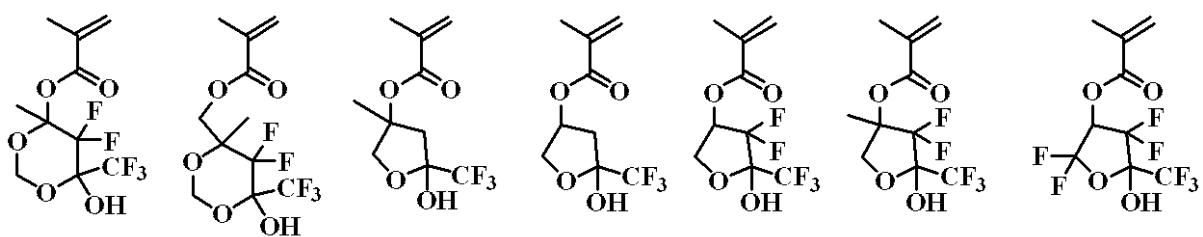
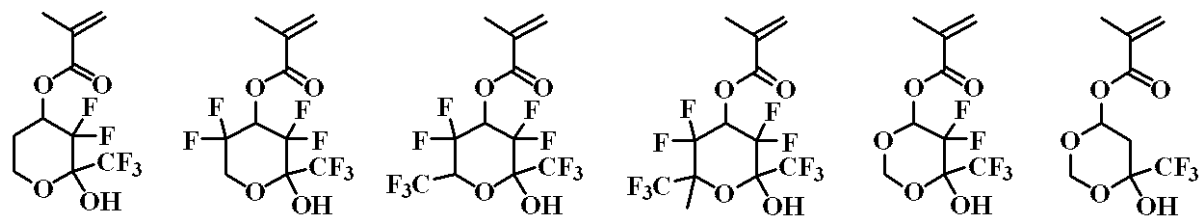
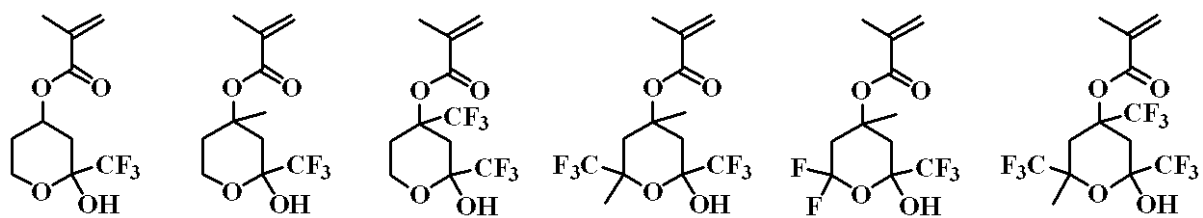
40

【化60】



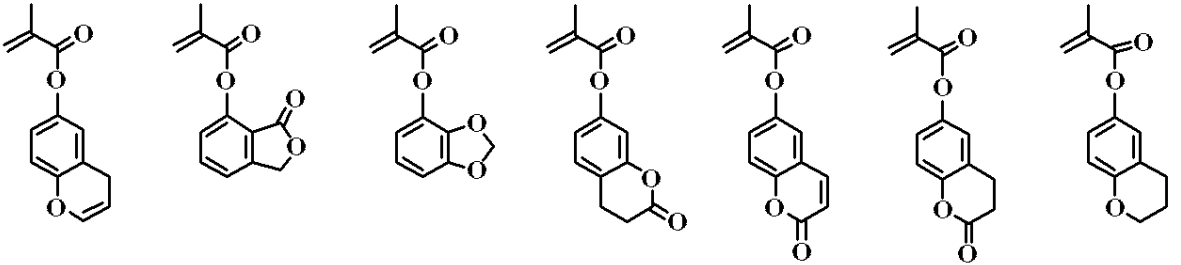
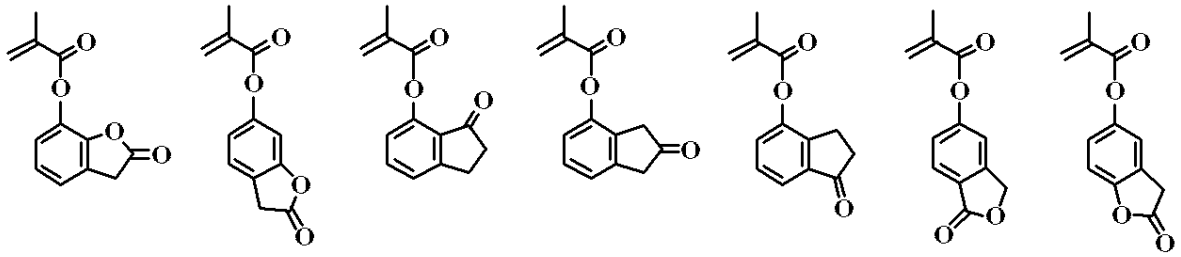
【0092】

【化 6 1】

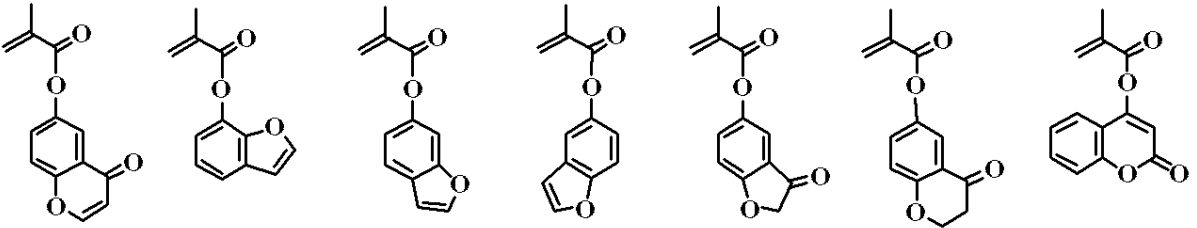


【 0 0 9 3 】

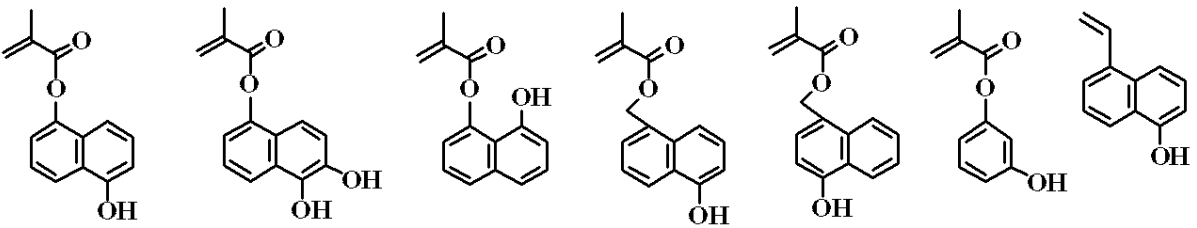
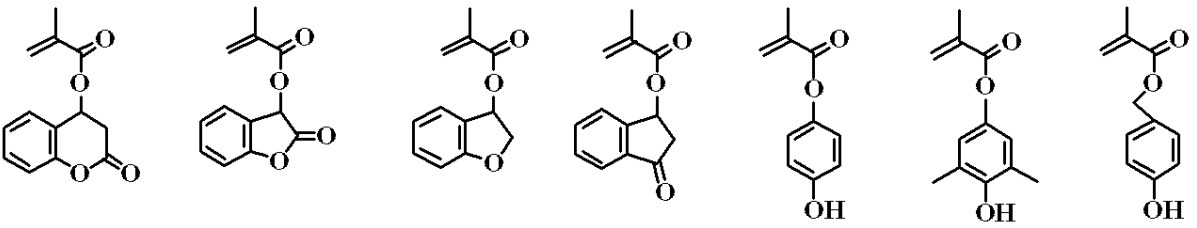
【化 6 2】



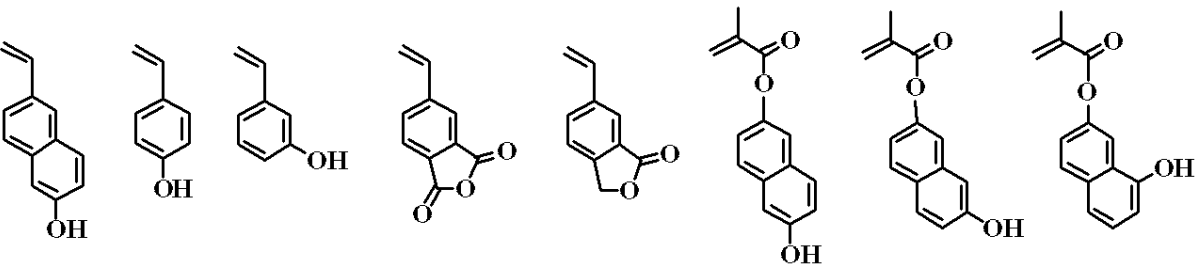
10



20



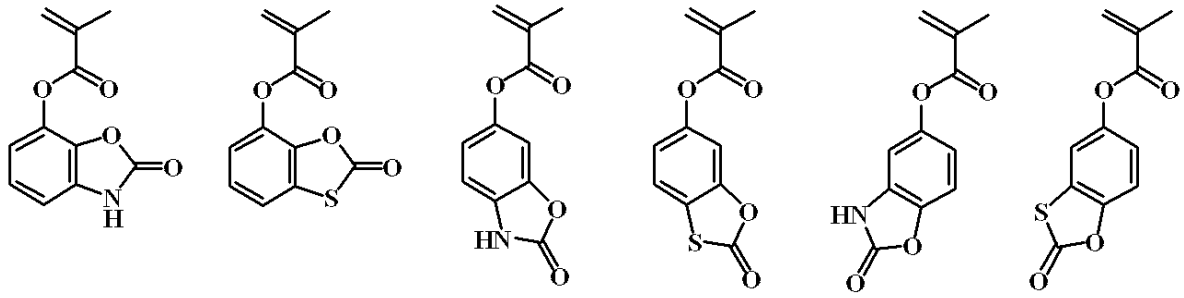
30



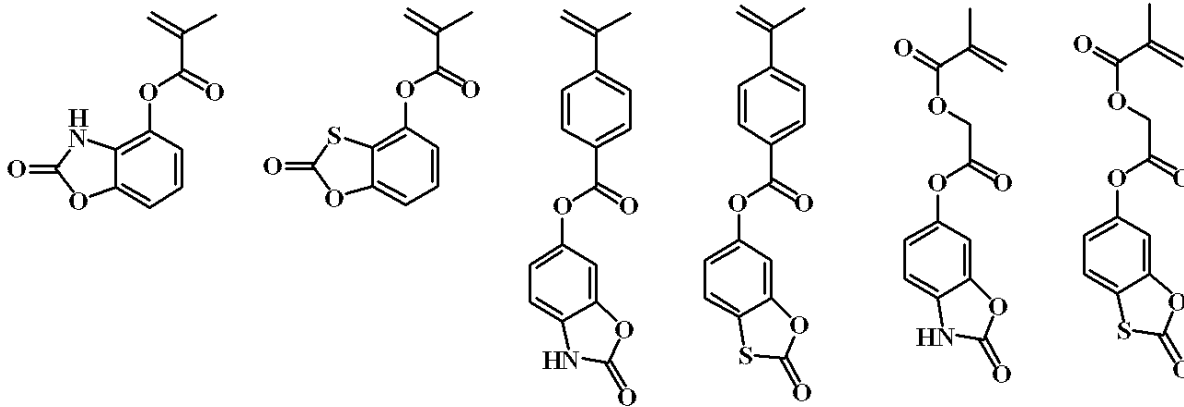
40

【 0 0 9 4 】

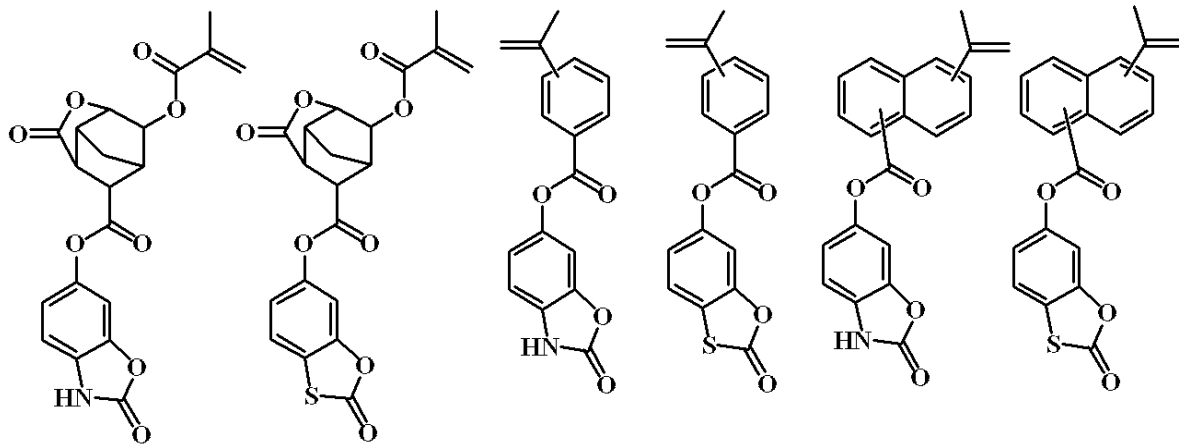
【化 6 3】



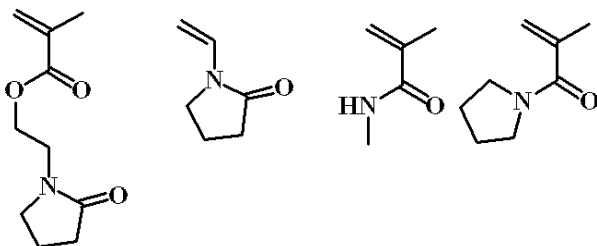
10



20



30



40

【0095】

ヒドロキシ基を有するモノマーの場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシ基などの酸によって脱保護し易いアセタールで置換しておいて重合後に弱酸と水によって脱保護を行ってもよいし、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

【0096】

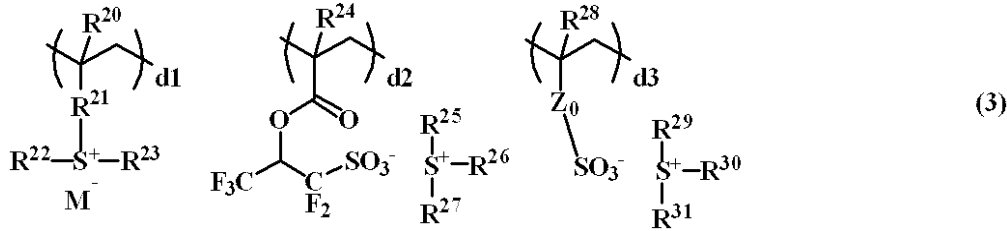
本発明では、下記一般式(3)で示されるスルホニウム塩を持つ繰り返し単位 d 1、d

50

2、d3を共重合することができる。特開2006-045311号公報には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開2006-178317号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0097】

【化64】



10

(式中、 R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} は水素原子又はメチル基、 R^{21} は単結合、フェニレン基、 $-O-R-$ 、又は $-C(=O)-Y_0-R-$ である。 Y_0 は酸素原子又はNH、 R は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基($-CO-$)、エステル基($-COO-$)、エーテル基($-O-$)又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z_0 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{32}-$ 、又は $-C(=O)-Z_1-R^{32}-$ である。 Z_1 は酸素原子又はNH、 R^{32} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。)

20

なお、 $0 \leq d_1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 0.5$ であり、配合する場合、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 \leq 0.5$ で、 $0.2 \leq a + b + c + d_1 + d_2 + d_3 \leq 1.0$ であることが好ましい。

30

【0098】

ポリマー主鎖に酸発生剤を結合させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってエッジラフネス(LEER、LWR)が改善される。

【0099】

M^- の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸を挙げることができる。

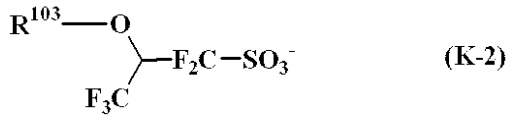
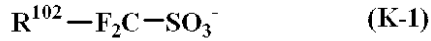
40

【0100】

更には、下記一般式(K-1)に示される位がフルオロ置換されたスルホネート、下記一般式(K-2)に示される位がフルオロ置換されたスルホネートが挙げられる。

。

【化65】



【0101】

一般式(K-1)中、 R^{102} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ラクトン環、又はフッ素原子を有していてもよい。

10

一般式(K-2)中、 R^{103} は水素原子、炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又はアリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はラクトン環を有していてもよい。

【0102】

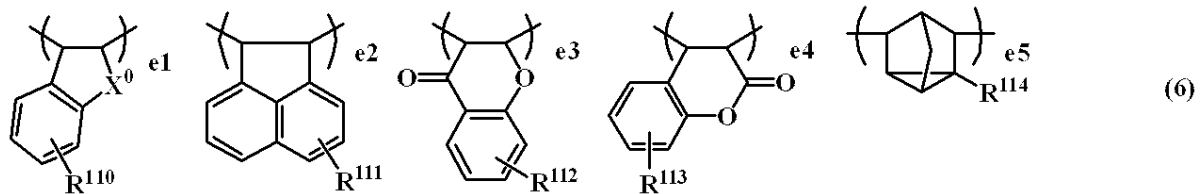
なお、上記式(3)のいずれかの繰り返し単位を共重合した高分子化合物をレジスト材料のベース樹脂に用いた場合、後述する光酸発生剤の配合を省略し得る。

【0103】

また、下記一般式(6)に示されるインデンe1、アセナフチレンe2、クロモンe3、クマリンe4、ノルボルナジエンe5などに由来する繰り返し単位eを共重合することもできる。

20

【化66】



30

(式中、 $R^{110} \sim R^{114}$ は水素原子、炭素数1~30のアルキル基、一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、炭素数6~10のアリール基、ハロゲン原子、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基である。 X^0 はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。e1は0 e1 0.5、e2は0 e2 0.5、e3は0 e3 0.5、e4は0 e4 0.5、e5は0 e5 0.5、 $0 < e1 + e2 + e3 + e4 + e5 \leq 0.5$ である。)

【0104】

繰り返し単位a、b、c、d、e以外に共重合できる繰り返し単位fとしては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチレンインダンなどに由来する繰り返し単位が挙げられる。

40

【0105】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては、繰り返し単位a~fを与えるモノマーのうち所望のモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加えて加熱重合を行い、共重合体の高分子化合物を得ることができる。

【0106】

重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニ

50

トリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80 に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。

【0107】

ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンを共重合する場合は、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンの代わりにアセトキシスチレン、アセトキシビニルナフタレンを用い、重合後上記アルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシポリビニルナフタレンにする方法もある。

【0108】

アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては-20~100、好ましくは0~60 であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0109】

ここで、繰り返し単位 a ~ d の割合は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < b_2 < 1.0$ 、 $0 < b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0.1 < a + b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0 < c < 0.9$ 、特に $0.1 < a + b_1 + b_2 < 1.0$ 、 $0 < c < 0.9$ であり、 $0 < d_1 < 0.5$ 、 $0 < d_2 < 0.5$ 、 $0 < d_3 < 0.5$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.5$ 、好ましくは $0.1 < a < 0.8$ 、 $0 < b_1 < 0.8$ 、 $0 < b_2 < 0.8$ 、 $0.1 < b_1 + b_2 < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d_1 < 0.4$ 、 $0 < d_2 < 0.4$ 、 $0 < d_3 < 0.4$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.4$ 、より好ましくは $0.1 < a < 0.8$ 、 $0 < b_1 < 0.7$ 、 $0 < b_2 < 0.7$ 、 $0.1 < b_1 + b_2 < 0.75$ 、 $0.1 < c < 0.8$ 、 $0 < d_1 < 0.3$ 、 $0 < d_2 < 0.3$ 、 $0 < d_3 < 0.3$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.3$ 、更に好ましくは $0.1 < a < 0.7$ 、 $0 < b_1 < 0.65$ 、 $0 < b_2 < 0.65$ 、 $0.1 < b_1 + b_2 < 0.7$ 、 $0.2 < c < 0.8$ 、 $0 < d_1 < 0.2$ 、 $0 < d_2 < 0.2$ 、 $0 < d_3 < 0.2$ 、 $0 < d_1 + d_2 + d_3 < 0.25$ である。

また、繰り返し単位 e、f の割合は、 $0 < e_1 < 0.5$ 、 $0 < e_2 < 0.5$ 、 $0 < e_3 < 0.5$ 、 $0 < e_4 < 0.5$ 、 $0 < e_5 < 0.5$ 、好ましくは $0 < e_1 < 0.4$ 、 $0 < e_2 < 0.4$ 、 $0 < e_3 < 0.4$ 、 $0 < e_4 < 0.4$ 、 $0 < e_5 < 0.4$ 、より好ましくは $0 < e_1 < 0.3$ 、 $0 < e_2 < 0.3$ 、 $0 < e_3 < 0.3$ 、 $0 < e_4 < 0.3$ 、 $0 < e_5 < 0.3$ であり、 $0 < f < 0.5$ 、好ましくは $0 < f < 0.4$ 、より好ましくは $0 < f < 0.3$ である。

なお、 $a + b_1 + b_2 + c + d_1 + d_2 + d_3 + e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 + f = 1$ であることが好ましい。

【0110】

本発明のポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が1,000~500,000、好ましくは2,000~30,000である。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまう。

なお、重量平均分子量 (Mw) は、溶剤としてテトラヒドロフラン (THF) を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算測定値である。

【0111】

更に、本発明のポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物においては、多成分共重合体の分子量分布 (Mw / Mn) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

10

20

30

40

50

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる2つ以上のポリマーや、一般式(2)で示される繰り返し単位aを共重合していないポリマーをブレンドすることも可能である。

【0112】

本発明に用いられる高分子化合物は、ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適で、このような高分子化合物をベース樹脂とし、これに有機溶剤、酸発生剤、溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤等を目的に応じ適宜組み合わせ合わせて配合してポジ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記高分子化合物が触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料とすることができ、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、より優れたエッチング耐性を示し、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効なものとする事ができる。特に、酸発生剤を含有させ、酸触媒反応を利用した化学増幅ポジ型レジスト材料とすると、より高感度のものとする事ができると共に、諸特性が一層優れたものとなり、極めて有用なものとなる。

10

【0113】

また、ポジ型レジスト材料に溶解制御剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。

【0114】

更に、塩基性化合物を添加することによって、例えばレジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し、解像度を一層向上させることができるし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。

20

【0115】

本発明のポジ型レジスト材料には、本発明のパターン形成方法に用いる化学増幅ポジ型レジスト材料を機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]~[0142]に記載されている。

30

【0116】

本発明のレジスト材料は、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、界面活性剤、アセチレンアルコール類のいずれか1つ以上を含有することができる。

有機溶剤の具体例としては特開2008-111103号公報の段落[0144]~[0145]、塩基性化合物としては段落[0146]~[0164]、界面活性剤としては段落[0165]~[0166]、溶解制御剤としては特開2008-122932号公報の段落[0155]~[0178]、アセチレンアルコール類は段落[0179]~[0182]に記載されている。特開2008-239918号公報記載のポリマー型のクエンチャーを添加することもできる。このものは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型のクエンチャーは、レジスト上に保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

40

【0117】

なお、酸発生剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対し0.01~100質量部、特に0.1~80質量部とすることが好ましく、有機溶剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対し50~10,000質量部、特に100~5,000質量部であることが好ましい。また、ベース樹脂100質量部に対し、溶解制御剤は0~50質量部、特に0~40質量部、塩基性化合物は0~100質量部、特に0.001~50質量部、界面活性剤は0~10質量部、特に0.0001~5質量部の配合量とすることが好ましい。

50

【0118】

本発明のポジ型レジスト材料、例えば有機溶剤と、上記高分子化合物と、酸発生剤、塩基性化合物を含む化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが公知のリソグラフィ技術を適用することができる。

【0119】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板（Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等）あるいはマスク回路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi等）上にスピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で60~150、10秒~30分間、好ましくは80~120、30秒~20分間プリバークする。レジスト膜上に保護膜を適用させても良い。保護膜はアルカリ現像液に可溶タイプが好ましく、現像時にレジストパターンの形成と共に保護膜の剥離を行う。保護膜は、レジスト膜からのアウトガスを低減させる機能、EUVレーザーから発生する13.5nm以外の波長140~300nmのアウトオブバンド(OOB)をカットさせるフィルターとしての機能、環境の影響でレジストの形状が頭張りになったり膜減りを生じたりすることを防ぐ機能を有する。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線、真空紫外線(軟X線)等の高エネルギー線から選ばれる光源で目的とするパターンを所定のマスクを通じてもしくは直接露光を行う。露光量は1~200mJ/cm²程度、特に10~100mJ/cm²、又は0.1~100μC/cm²程度、特に0.5~50μC/cm²となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60~150、10秒~30分間、好ましくは80~120、30秒~20分間ポストエクスポージャバーク(PEB)する。

【0120】

更に、0.1~10質量%、好ましくは2~5質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3秒~3分間、好ましくは5秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも電子線、真空紫外線(軟X線)、X線、線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。

一般的に広く用いられているTMAH水溶液よりも、アルキル鎖を長くしたTEAH、TPAH、TBAHは現像中の膨潤を低減させてパターンの倒れを防ぐ効果がある。特許第3429592号公報には、アダマンタンメタクリレートのような脂環構造を有する繰り返し単位と、tert-ブチルメタクリレートのような酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合し、親水性基が無くて撥水性の高いポリマーの現像のために、TBAH水溶液を用いた例が提示されている。

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)現像液は2.38質量%の水溶液が最も広く用いられている。これは0.26Nに相当し、TEAH、TPAH、TBAH水溶液も同じ規定度であることが好ましい。0.26NとなるTEAH、TPAH、TBAHの質量は、それぞれ3.84質量%、5.31質量%、6.78質量%である。

EB、EUVで解像される32nm以下のパターンにおいて、ラインがよれたり、ライン同士がくっついたり、くっついたラインが倒れたりする現象が起きている。これは、現像液中に膨潤して膨らんだライン同士がくっつくのが原因と考えられる。膨潤したラインは、現像液を含んでスポンジのように軟らかいために、リンスの応力で倒れ易くなっている。アルキル鎖を長くした現像液はこのような理由で、膨潤を防いでパターン倒れを防ぐ効果がある。

【0121】

有機溶剤現像によってネガ型のパターンを得ることもできる。現像液としては、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2 - ヒドロキシイソ酪酸メチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3 - フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2 - フェニルエチルから選ばれる1種以上を挙げる事ができる。

10

【0122】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3 ~ 10のアルコール、炭素数8 ~ 12のエーテル化合物、炭素数6 ~ 12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

【0123】

具体的に、炭素数6 ~ 12のアルカンとしてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどが挙げられる。炭素数6 ~ 12のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられ、炭素数6 ~ 12のアルキンとしては、ヘキシンの、ヘプチン、オクチンなどが挙げられ、炭素数3 ~ 10のアルコールとしては、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、tert - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロヘキサノール、1 - オクタノールなどが挙げられる。

20

30

炭素数8 ~ 12のエーテル化合物としては、ジ - n - ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテルから選ばれる1種以上の溶剤が挙げられる。

40

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。

【実施例】

【0124】

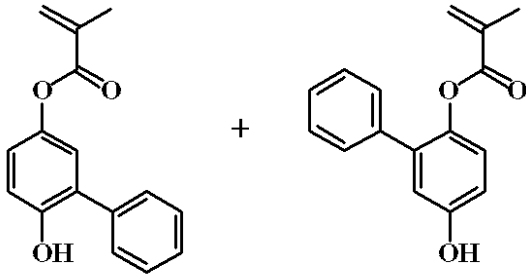
以下、合成例、比較合成例及び実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0125】

[モノマー合成例1] モノマー1 : メタクリル酸(4 - ヒドロキシ - 2, 3 - フェニルフェニル)の合成

50

【化67】



(モノマー1a)

(モノマー1b)

60モル%

40モル%

10

フェニルヒドロキノン50g、メタクリル酸無水物41.4gを1,4-ジオキサン200gへ溶解し、メタンスルホン酸0.5gを加え、80℃にて5時間攪拌した。反応溶液を氷冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて中和し反応を停止した。通常の水系後処理の後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、47.8gのジオール(1a)及び(1b)を混合物として得た(収率70%、1a:1b=60:40)。

IR (NaCl, 1a及び1bの混合物): $\nu = 3346, 1700, 1602, 1575, 1510, 1490, 1457, 1434, 1375, 1328, 1307, 1270, 1197, 1120, 1074, 1041, 896, 869, 813, 790, 759, 721, 700, 636, 622, 603 \text{ cm}^{-1}$ 。

異性体1aの $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO- d_6): $\delta = 9.63$ (1H, s), 7.55 (2H, d), 7.39 (2H, t), 7.30 (1H, t), 7.04 (1H, s), 6.96 (2H, d), 6.24 (1H, m), 5.84 (1H, m), 1.98 (3H, s) ppm。

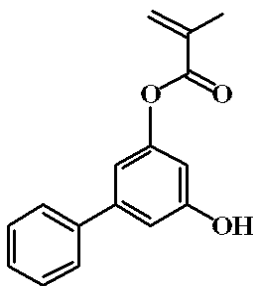
異性体1bの $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in DMSO- d_6): $\delta = 9.60$ (1H, s), 7.30-7.39 (5H), 7.02 (1H, m), 6.79 (2H, m), 6.05 (1H, m), 5.71 (1H, m), 1.82 (3H, s) ppm。

20

【0126】

[モノマー合成例2] モノマー2: メタクリル酸(3-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)の合成

【化68】



モノマー2

30

40

原料として5-フェニルレゾルシノールを用い、モノマー合成例1と同じ条件で合成した。

【0127】

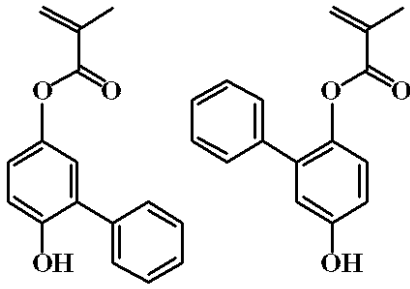
なお、重量平均分子量(Mw)は、溶剤としてテトラヒドロフラン(THF)を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

50

また、下記合成例で用いたモノマー 1, 2、密着性モノマー 1 及び P A G モノマー 1 ~ 5 は以下の通りである。

【0128】

【化69】

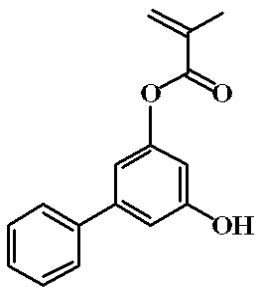


10

モノマー1
混合 60:40

モノマー 1 : メタクリル酸 (4 - ヒドロキシ - 2 - フェニルフェニル) : メタクリル酸 (4 - ヒドロキシ - 3 - フェニルフェニル) 40 : 60 (モル比) 混合

【化70】



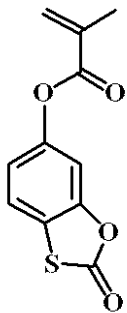
20

モノマー2

モノマー 2 : メタクリル酸 (3 - ヒドロキシ - 5 - フェニルフェニル)

【0129】

【化71】



30

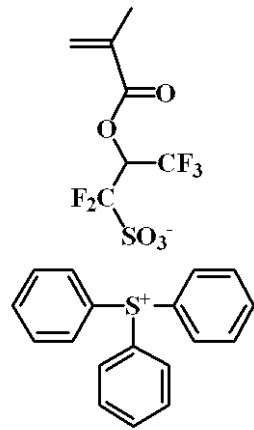
40

密着性モノマー1

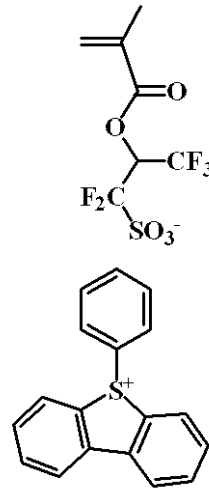
密着性モノマー 1 : メタクリル酸 (2 - オキソ - 1, 3 - ベンゾオキサチオール - 5 - イル)

【0130】

【化72】

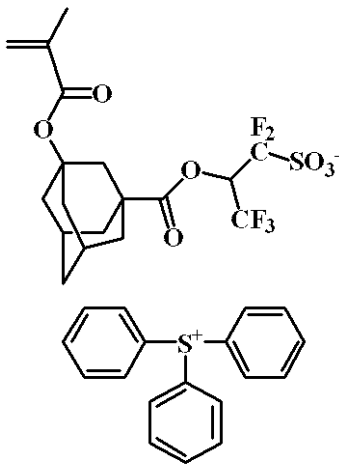


PAGモノマー1

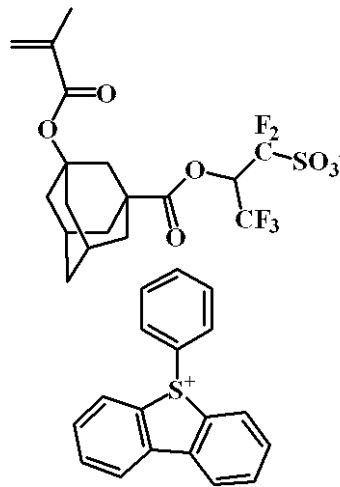


PAGモノマー2

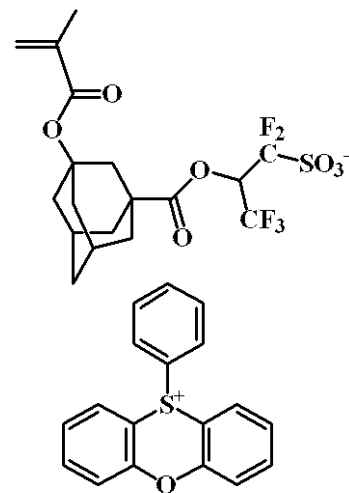
10



PAGモノマー3



PAGモノマー4



PAGモノマー5

20

30

PAGモノマー1：トリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホネート

PAGモノマー2：5 - フェニルジベンゾチオフエニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)プロパン - 1 - スルホネート

PAGモノマー3：トリフェニルスルホニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (3 - メタクリロイルオキシ - アダマンタン - 1 - カルボニルオキシ) - プロパン - 1 - スルホネート

40

PAGモノマー4：5 - フェニルジベンゾチオフエニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (3 - メタクリロイルオキシ - アダマンタン - 1 - カルボニルオキシ) - プロパン - 1 - スルホネート

PAGモノマー5：10 - フェニルフェノキサチニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - (3 - メタクリロイルオキシ - アダマンタン - 1 - カルボニルオキシ) - プロパン - 1 - スルホネート

【0131】

[合成例1]

50

2 Lのフラスコにメタクリル酸エチルシクロペンチルを8.2 g、モノマー1を17.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸メタクリル酸エチルシクロペンチル：モノマー1 = 0.30 : 0.70

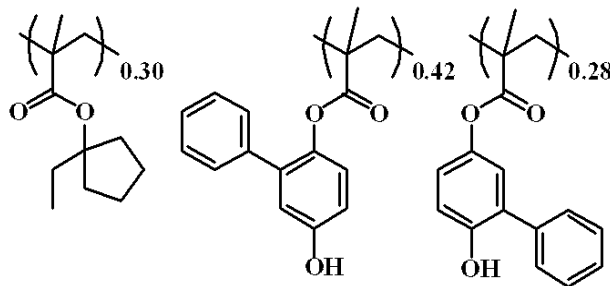
10

重量平均分子量（Mw）= 9,900

分子量分布（Mw/Mn）= 1.91

この高分子化合物を（ポリマー1）とする。

【化73】



ポリマー1

20

【0132】

[合成例2]

2 Lのフラスコにメタクリル酸3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニルを6.3 g、モノマー2を7.6 g、インデンを1.7 g、4-アセトキシシスチレンを6.0 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70 °Cで5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 °Cで乾燥を行い、白色重合体を得た。

30

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル：モノマー2：インデン：4-ヒドロキシシスチレン = 0.23 : 0.30 : 0.10 : 0.37

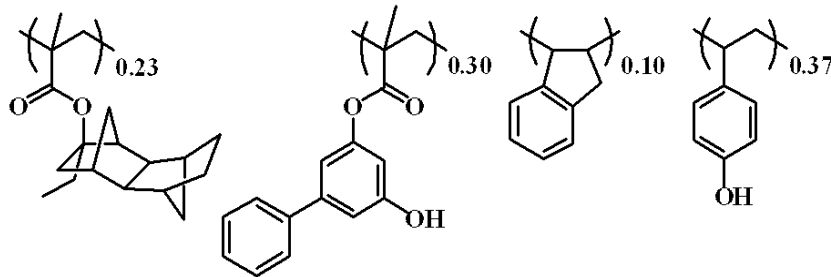
40

重量平均分子量（Mw）= 8,400

分子量分布（Mw/Mn）= 1.74

この高分子化合物を（ポリマー2）とする。

【化74】



ポリマー2

【0133】

10

[合成例3]

2 Lのフラスコにメタクリル酸メチルシクロヘキシルを6.2 g、モノマー1を7.6 g、アセナフチレンを1.7 g、4-アセトキシスチレンを6.0 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70℃で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60℃で乾燥を行い、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸メチルシクロヘキシル：モノマー1：アセナフチレン：4-ヒドロキシスチレン = 0.25 : 0.30 : 0.10 : 0.35

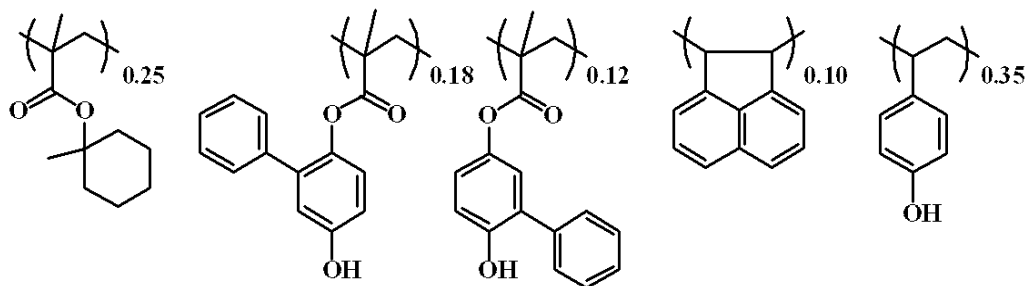
重量平均分子量（Mw） = 9,600

分子量分布（Mw/Mn） = 1.86

この高分子化合物を（ポリマー3）とする。

【化75】

30



ポリマー3

【0134】

40

[合成例4]

2 Lのフラスコにメタクリル酸3-エチル-3-エキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニルを8.2 g、モノマー2を7.6 g、密着性モノマー1を7.1 g、PAGモノマー1を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

50

共重合組成比 (モル比)

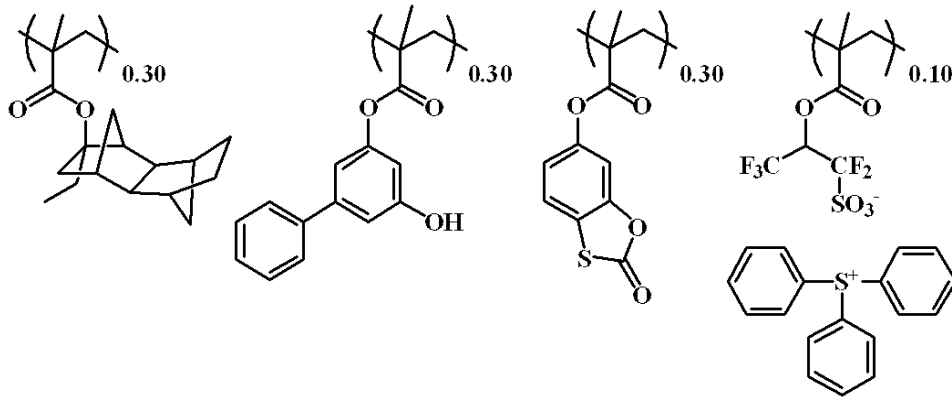
メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : モノマー 2 : 密着性モノマー 1 : P A G モノマー 1 = 0 . 3 0 : 0 . 3 0 : 0 . 3 0 : 0 . 1 0

重量平均分子量 (M w) = 7 , 9 0 0

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 7 2

この高分子化合物を (ポリマー 4) とする。

【化 7 6】



10

ポリマー 4

【 0 1 3 5 】

20

[合成例 5]

2 L のフラスコにメタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニルを 5 . 5 g 、 t e r t - アミロキシスチレンを 2 . 9 g 、 モノマー 1 を 7 . 6 g 、 メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 . 4 . 8] ノナン - 9 - イルを 4 . 4 g 、 P A G モノマー 2 を 5 . 6 g 、 溶剤としてテトラヒドロフランを 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 - 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、6 0 °C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、6 0 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

30

得られた重合体を ¹³C , ¹H - N M R 、 及び G P C 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : t e r t - アミロキシスチレン : モノマー 1 : メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 . 4 . 8] ノナン - 9 - イル : P A G モノマー 2 = 0 . 2 0 : 0 . 1 5 : 0 . 3 0 : 0 . 2 5 : 0 . 1 0

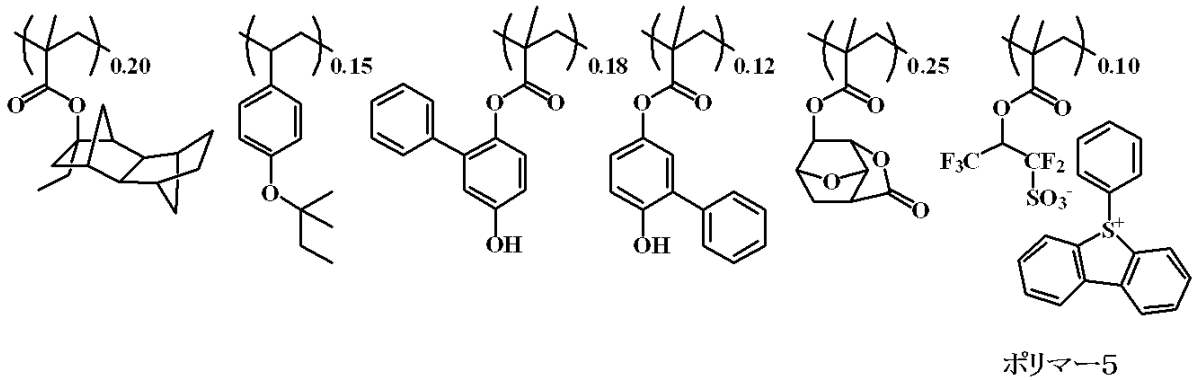
重量平均分子量 (M w) = 8 , 7 0 0

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 7 7

この高分子化合物を (ポリマー 5) とする。

40

【化77】



10

【0136】

[合成例6]

2 Lのフラスコにメタクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルを5.2 g、tert-アミロキシスチレンを2.9 g、モノマー1を7.6 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを4.5 g、PAGモノマー4を11.0 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

メタクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル:tert-アミロキシスチレン:モノマー1:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー4 = 0.20:0.15:0.30:0.20:0.15

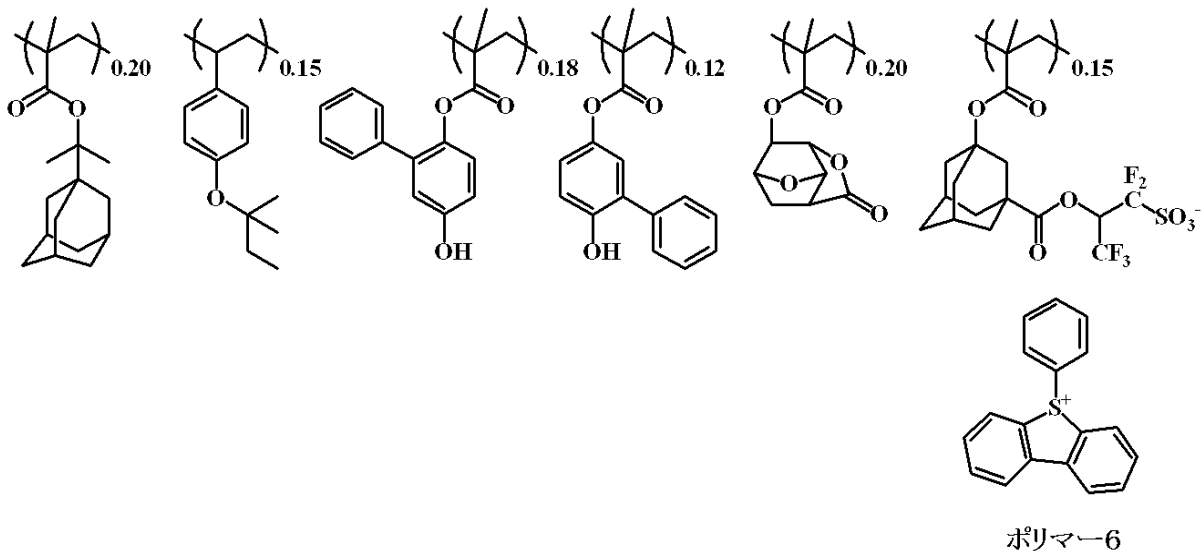
重量平均分子量(M_w) = 9,200

30

分子量分布(M_w/M_n) = 1.78

この高分子化合物を(ポリマー6)とする。

【化78】



40

【0137】

[合成例7]

50

2 Lのフラスコにメタクリル酸1-(シクロプロピレン-1-イル)-1-メチルエチルを5.2 g、tert-アミロキシスチレンを2.9 g、モノマー2を7.6 g、メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イルを2.6 g、PAGモノマー5を15.0 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

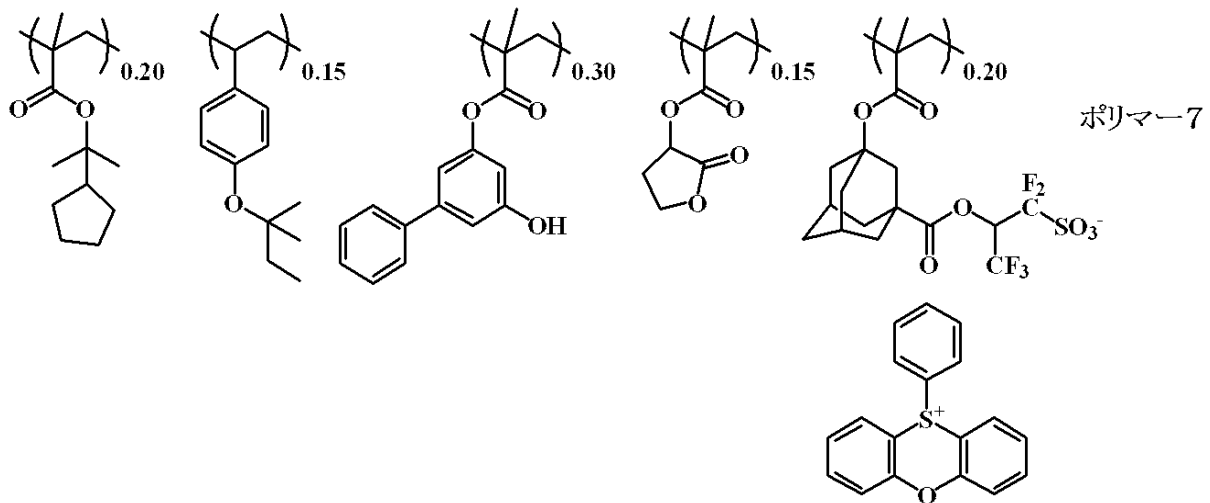
メタクリル酸1-(シクロプロピレン-1-イル)-1-メチルエチル:tert-アミロキシスチレン:モノマー2:メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル:PAGモノマー5 = 0.20:0.15:0.30:0.15:0.20

重量平均分子量(M_w) = 8,800

分子量分布(M_w/M_n) = 1.88

この高分子化合物を(ポリマー7)とする。

【化79】



【0138】

[合成例8]

2 Lのフラスコにメタクリル酸イソプロピルシクロペンチルを8.2 g、モノマー2を7.6 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを5.6 g、PAGモノマー3を11.0 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

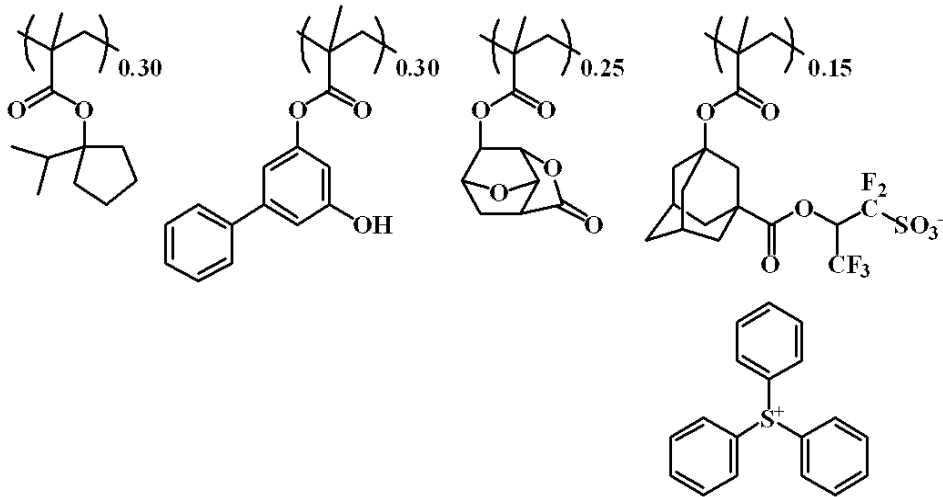
メタクリル酸イソプロピルシクロペンチル:モノマー2:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー3 = 0.30:0.30:0.25:0.15

重量平均分子量(M_w) = 7,900

分子量分布(M_w/M_n) = 1.79

この高分子化合物を（ポリマー 8）とする。

【化 8 0】



ポリマー 8

10

【 0 1 3 9 】

[比較合成例 1]

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

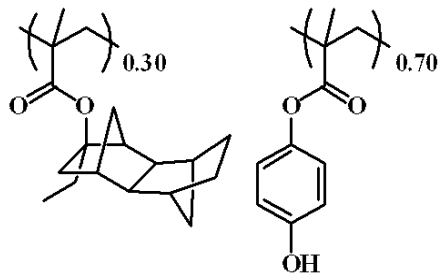
メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル = 0 . 3 0 : 0 . 7 0

重量平均分子量 (M w) = 9 , 9 0 0

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 9 9

この高分子化合物を（比較ポリマー 1）とする。

【化 8 1】



比較ポリマー 1

30

【 0 1 4 0 】

[比較合成例 2]

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

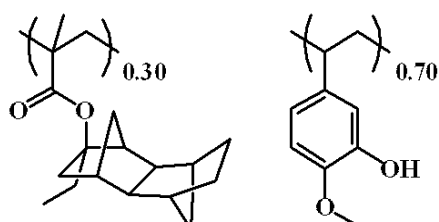
メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : 4 - メトキシ - 3 - ヒドロキシスチレン = 0 . 3 0 : 0 . 7 0

重量平均分子量 (M w) = 9 , 7 0 0

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 7 9

この高分子化合物を（比較ポリマー 2）とする。

【化 8 2】



比較ポリマー 2

40

【 0 1 4 1 】

50

【比較合成例 3】

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

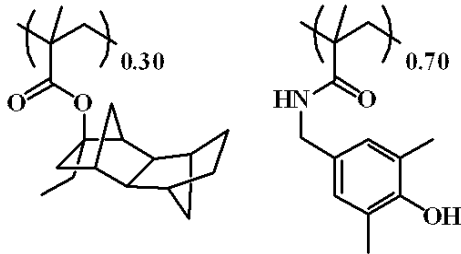
メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルベンジルメタクリルアミド = 0 . 30 : 0 . 70

重量平均分子量 (M w) = 9 , 300

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 72

この高分子化合物を (比較ポリマー 3) とする。

【化 8 3】



比較ポリマー 3

10

【 0 1 4 2 】

【比較合成例 4】

上記合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

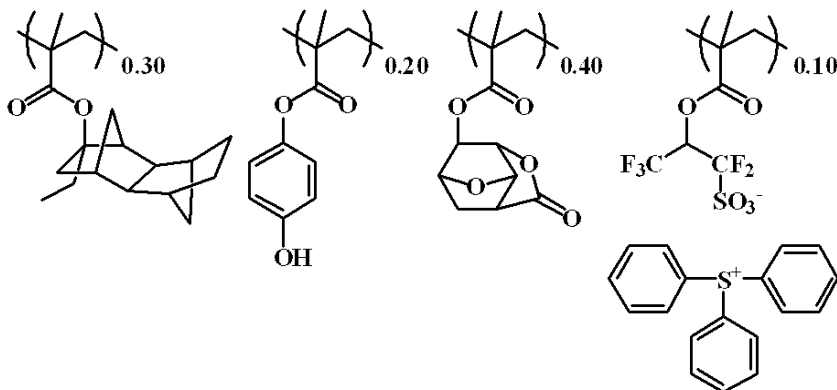
メタクリル酸 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 . 4^{,8}] ノナン - 9 - イル : P A G モノマー 1 = 0 . 30 : 0 . 20 : 0 . 40 : 0 . 10

重量平均分子量 (M w) = 7 , 300

分子量分布 (M w / M n) = 1 . 88

この高分子化合物を (比較ポリマー 4) とする。

【化 8 4】



比較ポリマー 4

30

【 0 1 4 3 】

【実施例、比較例】

上記で合成した高分子化合物を用いて、界面活性剤として住友スリーエム（株）製界面活性剤の FC - 4430 を 100 ppm 溶解させた溶剤に表 1 に示される組成で溶解させた溶液を、0.2 μm サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

【 0 1 4 4 】

表中の各組成は次の通りである。

ポリマー 1 ~ 8 : 上記合成例 1 ~ 8 で得られた高分子化合物

比較ポリマー 1 ~ 4 : 上記比較合成例 1 ~ 4 で得られた高分子化合物

有機溶剤 : P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

40

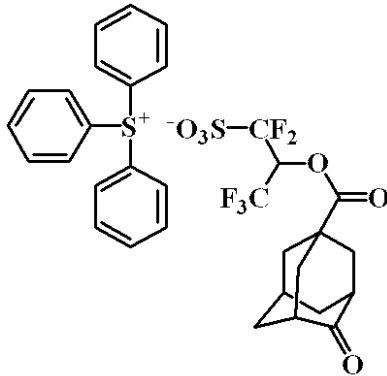
50

P G M E (プロピレングリコールモノメチルエーテル)

C y H (シクロヘキサノン)

酸発生剤 : P A G 1 (下記構造式参照)

【化 8 5】

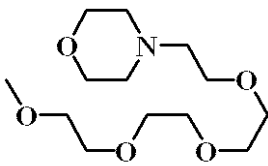


PAG 1

10

塩基性化合物 : A m i n e 1 (下記構造式参照)

【化 8 6】



Amine 1

20

【 0 1 4 5】

電子ビーム描画評価

得られたポジ型レジスト材料を直径 6 インチ のヘキサメチルジシラザン (H M D S)
ペーパープライム処理した S i 基板の上に、クリーントラック M a r k 5 (東京エレクト
ロン (株) 製) を用いてスピンコートし、ホットプレート上で 1 1 0 ° C で 6 0 秒間プリベ
ークして 1 0 0 n m のレジスト膜を作製した。これに、(株) 日立製作所製 H L - 8 0 0
D を用いて H V 電圧 5 0 k V で真空チャンバー内描画を行った。

30

描画後、直ちにクリーントラック M a r k 5 (東京エレクトロン (株) 製) を用いて
ホットプレート上で表 1 に記載の温度で 6 0 秒間ポストエクスポージャベーク (P E B)
を行い、2 . 3 8 質量 % の T M A H 水溶液で 3 0 秒間パドル現像を行い、ポジ型のパター
ンを得た。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

1 0 0 n m のラインアンドスペースを 1 : 1 で解像する露光量における、最小の寸法を
解像力とし、1 0 0 n m L S のエッジラフネス (L W R) を S E M で測定した。

40

レジスト組成と E B 露光における感度、解像度の結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 6】

【表 1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB 温度 (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	LWR (nm)
実施例 1-1	ポリマー1 (100)	PAG 1 (20)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	25.6	75	7.2
実施例 1-2	ポリマー2 (1003)	PAG 1 (20)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	26.4	75	7.0
実施例 1-3	ポリマー3 (100)	PAG 1 (20)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	27.3	75	6.9
実施例 1-4	ポリマー4 (100)	PAG 1 (20)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	28.0	75	6.6
実施例 1-5	ポリマー5 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	95	24.3	70	4.8
実施例 1-6	ポリマー6 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	95	23.1	70	5.0
実施例 1-7	ポリマー7 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	23.3	70	4.8
実施例 1-8	ポリマー8 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	24.2	70	4.6
比較例 1-1	比較 ポリマー1 (100)	PAG 1 (12)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	24.5	90	8.9
比較例 1-2	比較 ポリマー2 (100)	PAG 1 (12)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	90	30.5	90	8.8
比較例 1-3	比較 ポリマー3 (100)	PAG 1 (12)	Amine 1 (1.0)	PGMEA(1,500) CyH(200)	95	33.5	90	8.8
比較例 1-4	比較 ポリマー4 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(500) CyH(1,450) PGME(50)	90	32.0	75	6.1

10

20

30

【0147】

EUV露光評価

上記で合成した高分子化合物を用いて、表2に示される組成で溶解させた溶液を、0.2 μm サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

得られたポジ型レジスト材料をヘキサメチルジシラザン(HMDS)ベーパープライム処理した直径4インチのSi基板上にスピコートし、ホットプレート上で105で60秒間プリバークして40nmのレジスト膜を作製した。これに、NA0.3、ダイポール照明でEUV露光を行った。

40

露光後直ちにホットプレート上で60秒間ポストエクスポージャバーク(PEB)を行い2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

30nmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量における、最小の寸法を解像力とし、35nmLSのエッジラフネス(LWR)をSEMで測定した。

レジスト組成とEUV露光における感度、解像度の結果を表2に示す。

【0148】

50

【表 2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性 化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB 温度 (°C)	感度 (mJ/ cm ²)	解像力 (nm)	LWR (nm)
実施例 2-1	ポリマー8 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(1,000) CyH(2,000) PGME(500)	90	10	23	4.8
比較例 2-1	比較 ポリマー4 (100)	—	Amine 1 (0.8)	PGMEA(1,000) CyH(2,000) PGME(500)	90	12	26	5.1

10

【0149】

表1, 2の結果より、本発明の1つのフェニル基で置換されたヒドロキシフェニルメタクリレートを共重合した高分子化合物を用いたレジスト材料は、十分な解像力と感度とエッジラフネスを満たしており、更に酸発生剤を共重合することによって解像度とエッジラフネスの特性を一段と向上させることができることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 提箸 正義

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 清水 裕勝

(56)参考文献 特開2002-169295(JP,A)

特開2013-076991(JP,A)

特開2011-178988(JP,A)

特開2011-075687(JP,A)

特開2008-287223(JP,A)

特開2013-257542(JP,A)

特開2009-086684(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

CAplus/REGISTRY(STN)