(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4987837号
(P4987837)
(45)発行日　平成24年7月25日(2012.7.25)　(24)登録日　平成24年5月11日(2012.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 220/22	(2006.01)	C08F	220/22	
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F 7/038	(2006.01)	G03F	7/038	601

請求項の数 9　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2008-291180 (P2008-291180)
(22)出願日　平成20年11月13日 (2008.11.13)
(62)分割の表示　特願2002-349167 (P2002-349167)の分割
原出願日　平成14年11月29日 (2002.11.29)
(65)公開番号　特開2009-41039 (P2009-41039A)
(43)公開日　平成21年2月26日 (2009.2.26)
審査請求日　平成20年11月13日 (2008.11.13)

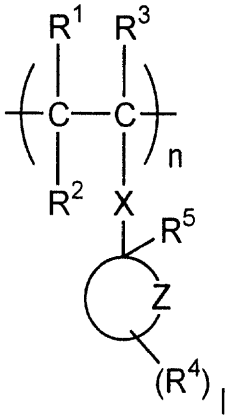
(73)特許権者　000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(72)発明者　緒方　寿幸
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内
(72)発明者　遠藤　浩太郎
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内
(72)発明者　辻　裕光
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子化合物

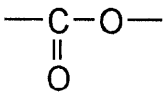
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アダマンチル基を側鎖に有し、かつ、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導される第１の重合性単位と、該第１の重合性単位とは異なる第２の重合性単位とを有する高分子化合物であって、
前記アダマンチル基の環上の水素原子の半数以上がフッ素化され、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μm^{-1}以下の透明性を有していることを特徴とする高分子化合物。
【請求項２】
前記アダマンチル基の環上の水素原子の全てがフッ素化されていることを特徴とする請求項１に記載の高分子化合物。
【請求項３】
前記アダマンチル基が環上に水酸基を有することを特徴とする請求項１または２に記載の高分子化合物。
【請求項４】
前記第２の重合性単位が酸解離性基を有することを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の高分子化合物。
【請求項５】
前記第２の重合性単位が酸の作用によりラクトンを形成するヒドロキシカルボン酸構造を有する基を有することを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の高分子化合

物。
【請求項６】
前記第２の重合性単位がアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導される重合性単位であることを特徴とする請求項１から５のいずれか１項に記載の高分子化合物。
【請求項７】
前記第２の重合性単位がビニル性二重結合から誘導される重合性単位であることを特徴とする請求項１から５のいずれか１項に記載の高分子化合物。
【請求項８】
下記一般式（１）
【化１】

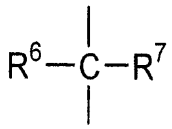


…（１）

（式中、ｎは任意の整数、Ｘはカルボン酸のエステル基、
【化２】



、エーテル基（－Ｏ－）、－ＣＨ$_2$－Ｏ－またはアルキリデン基
【化３】



であり、丸で囲んだＺは環上の水素原子の半数以上がフッ素化されたアダマンチル基であり、Ｒ^1，Ｒ^2，Ｒ^3，Ｒ^5，Ｒ^6，およびＲ^{7}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、フッ素原子、または炭素数１～５のフッ化アルキル基から選択される１種であり、ｌは０～３の整数であり、Ｒ^{4}は水酸基である。）
で表される第１の重合性単位と、該第１の重合性単位とは異なる第２の重合性単位とを有し、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有していることを特徴とする高分子化合物。
【請求項９】
前記アダマンチル基がパーフルオロアダマンチル基であることを特徴とする請求項８に記載の高分子化合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに用いられる化学増幅型レジスト組成物のベースポリマーや該レジスト組成物に必要に応じて添加される溶解制御剤などの酸に反応してアルカリ可溶化あるいはアルカリ不溶化する樹脂化合物として好

適な透明性に優れた高分子化合物に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

半導体集積回路パターンの微細化は、光リソグラフィーおよびその周辺技術の進歩により達成されてきたといっても過言ではない。この光リソグラフィーは、周知のように、大きく分けて２つの技術に支えられている。一つは、ステッパーと呼ばれる縮小投影露光装置の露光波長や開口数であり、他の一つは、前記ステッパーによってマスクパターンが転写されることになるホトレジスト組成物の転写解像性を主体としたレジスト特性である。これらが車の両輪のように作用し合って光リソグラフィーによる半導体集積回路パターンの加工精度を向上させてきた。

【０００３】

ステッパーに用いられる光源は、回路パターンの高解像度化の要請を受けて、ますます短波長化されている。一般に、レジスト解像性約０．５μｍでは水銀ランプの主要スペクトルが４３６ｎｍのｇ線が、約０．５～０．３０μｍでは同じく水銀ランプの主要スペクトルが３６５ｎｍのｉ線が用いられ、約０．３０～０．１５μｍでは２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザー光が用いられ、約０．１５μｍ以下では１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー光が用いられており、さらなる微細化のために１５７ｎｍのF_2エキシマレーザー光や１２６ｎｍのAr_2エキシマレーザー光の使用が検討されている。

【０００４】

一方、ホトレジスト組成物について見てみると、現在では、有機または無機反射防止膜との組み合わせや照明系の工夫もあり、ＫｒＦエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーにおいて、ＫｒＦ用ホトレジストの延命化がなされ、λ／２以下の約１１０ｎｍを視野に入れたホトレジスト組成物の開発が行われている。また、ＡｒＦエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーにおいて、将来の約９０ｎｍノード以下の量産に向けて、好適なＡｒＦ用ホトレジスト組成物の提供が望まれている。そして、前記F_2エキシマレーザーを用いたリソグラフィーは、将来の約６５ｎｍ以下の微細加工技術を担うものとして注目されており、このF_2エキシマレーザーを用いたリソグラフィーによる微細加工にも十分に適用可能なホトレジスト組成物の開発が進められている。

【０００５】

周知のように、リソグラフィーでは、実現しようとする半導体集積回路パターンの陰画または陽画パターンを反映したマスクを介して、短波長光を積層半導体基板上に塗布したホトレジスト層に照射する（露光）。ホトレジスト組成物は、照射光に反応してアルカリに対して不溶化（ネガ）もしくは溶解可能になる（ポジ）感光性ポリマーを主成分として含有しており、パターン光の照射後、露光によるレジスト層の反応を確実にするための加熱（ｐｏｓｔ　ｅｘｐｏｓｕｒｅ　ｂａｋｅ）焼成を行い、続いて、現像して溶解可能な部分が除去されることにより、実現しようとする回路パターンを正確に反映したホトレジストパターン層を積層半導体基板上に形成する。この後、パターン化したホトレジスト層を加熱（ｐｏｓｔ　ｂａｋｅ）により十分に硬化させて次工程のエッチングへの耐性を持たせることもある。エッチング工程では、パターン化したホトレジスト層をマスクとして積層半導体基板の表面層あるいは上部層をパターンに沿ってドライエッチングする。

【０００６】

したがって、ホトレジスト組成物に要求される最も重要な特性は、まず、解像性を得ることであり、そのためには、レジスト層の表面部分ばかりでなく基板側の底面部分にまでパターン照射光（露光光）が届き、照射部分のレジスト層を底面部分まで十分に感光させることができるような「照射光に対する透明性」を有することである。

【０００７】

周知のように、前述のようなリソグラフィーの微細化の要求を実現するために、最近のレジスト組成物は、いわゆる化学増幅型のレジスト組成物が主流となっている。この化学増幅型のレジスト組成物は、酸に対して反応性の高い基を有する高分子化合物と露光により酸を発生する酸発生剤とこれらを溶解する溶媒とを少なくとも含有する。このレジスト

組成物の塗膜にパターン光が照射されると、露光部に存在する酸発生剤から酸が露光部分に放出され、露光部分のベースポリマー（上記高分子化合物）に作用する。ポジ型レジスト組成物では、そのベースポリマーは、酸の触媒的作用により、保護基（酸解離性溶解抑制基ともいう）が脱離してアルカリ可溶となるので、アルカリ現像液により一部潜像させたレジスト層を現像することによって、マスクパターンに対してポジ型のレジストパターンが得られる。一方、ネガ型レジスト組成物では、現像液可溶型のポリマーを用いており、前記酸の触媒的作用により、露光部分が現像液不溶型となる。また、この化学増幅型レジスト組成物には、他の高分子成分として、溶解制御剤が必要に応じて添加される。この溶解制御剤は、分子量５０００あるいは３０００以下の比較的分子量の低い高分子化合物であり、酸発生剤から生じた酸の作用により保護基が脱離してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する、すなわち、露光によりレジスト膜のうち不溶部として残る部分（未露光部）ではアルカリ現像液による溶解性を抑止するとともに、可溶部分（露光部）ではアルカリ現像液による溶解性を促進する作用を発揮する。

【０００８】

したがって、化学増幅型のレジスト組成物の露光光に対する透明性を向上させるためには、ベースポリマーと、必要に応じて添加される溶解制御剤に用いるポリマーとを露光光に対して高い透明性を有する高分子化合物から構成する必要があることになる。

【０００９】

次世代のステッパーの光源となるF_2エキシマレーザー光によるリソグラフィーに用いることのできるレジスト組成物のベースポリマーや溶解制御剤の樹脂成分には、F_2エキシマレーザー光の主要スペクトルである１５７ｎｍに高い透明性が必要となる。この波長１５７ｎｍの露光によるレジスト膜の所望とされる透明度については、十分なパターン転写解像性を得るために、膜厚を正規化したレジスト膜の吸収係数（光学定数）を３．０（μm^{-1}）以下とする必要があることが判明している（非特許文献１）。

【００１０】

これに対して、既存のレジスト材料は、まさに、この波長１５７ｎｍに吸収を持つため、すなわち、波長１５７ｎｍの照射光に対する透明性が低いため、既存のレジスト材料から次世代のレジスト組成物を得ることはできない。

【００１１】

このように、ホトレジスト組成物を提供する技術分野では、現在、この波長１５７ｎｍに高い透明性を有する高分子化合物の開発が課題となっている。現在までのところ、フッ素（Ｆ）やシリコン（Ｓｉ）を導入することによって波長１５７ｎｍを主要スペクトルとする照射光に対する透明性を確保するとともに、露光後の現像特性を左右するアルカリ可溶性や、パターン転写解像性、そして耐エッチング性といったレジスト性能を兼ね備えた新規なポリマーの開発が進められている。しかしながら、どのような組成の高分子のどのような部位に、どの程度のフッ素やシリコンを導入すれば、耐ドライエッチング性等の他の特性を維持しつつ、露光光に対する透明性を目的とするレベル以上に向上させることができるのかは、明らかになっていない。

【００１２】

ＡｒＦエキシマレーザーによる露光光に対する透明性を追求したレジスト組成物用ベースポリマーとして、従来、開示されているものとしては、脂環基構造とアンドロステロン誘導体に結合したδ－ラクトン構造とを有するアクリル酸エステル系モノマーの共重合体（特許文献１）や、α位に電子吸引基を持つアクリル酸とシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンをディールスアルダー反応させて多環式不飽和カルボン酸を得、この不飽和カルボン酸の水酸基の水素原子を酸解離性溶解抑制基で置換した多環式不飽和炭化水素誘導体の重合体（特許文献２）や、環内に重合性炭素－炭素二重結合を有する脂環式炭化水素から導かれる重合単位と（メタ）アクリロニトリルから導かれる重合単位を有する共重合体（特許文献３）や、ビニル基にラクトン構造が結合されたモノマーを重合単位として有する重合体（特許文献４）や、α位にフッ素原子を導入したアクリル酸エステル系モノマーとビニルエーテル誘導体の共重合体（特許文献５）などが、挙げられる。特許文

献１に開示の共重合体では透明性を向上するためにフッ素原子の導入は行われていない。特許文献２に開示の重合体では重合単位の一部もしくは側鎖環の一部にフッ素が導入されているが、その導入と透明性との関係は明確ではない。特許文献３に開示の共重合体では側鎖環の末端保護基の一部にフッ素が導入されているが、その導入と透明性との関係は明確ではない。特許文献４に開示の重合体では透明性を向上するためにフッ素の導入は行われていない。特許文献５に開示の共重合体では側鎖環の環上の水素原子の一部もしくは約半数がフッ素置換されたものが例示されているが、その置換と透明性との関係は明確ではない。

【００１３】

このように、現在、波長２００ｎｍ以下の露光光に対する透明性を向上させるために様々な高分子化合物が提案されているが、どのような組成の高分子のどのような部位に、どの程度のフッ素を導入すれば、耐ドライエッチング性等の他の特性を維持しつつ、露光光に対する透明性を目的とするレベル以上に向上させることができるのかは、明らかになっていない。

【非特許文献１】Ｍ．Ｋ．Ｃｒａｗｆｏｒｄ，ｅｔ ａｌ．，“Ｎｅｗ Ｍａｔｅｒｉａｌ ｆｏｒ １５７ ｎｍ Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔｓ：Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ”Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ ｏｆ ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，（２０００）ｐｐ．３５７－３６４

【特許文献１】特開２００１－１７４９９３号公報

【特許文献２】特開２００１－３２８９６４号公報

【特許文献３】特開２００２－１９６４９５号公報

【特許文献４】特開２００２－２７８０６９号公報

【特許文献５】特開２００２－２９３８４０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、次世代の微細加工用のホトレジスト組成物に用いることのできる高い透明性を有する高分子化合物に関するもので、さらに詳しくは波長１５７ｎｍの露光光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有する高分子化合物に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、耐エッチング性を確保するために側鎖部分に脂環式基を持たせるとともに、この脂環式基の環上の水素原子が過半数以上の任意の数だけフッ素原子にて置換されれば、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を確保できることを、知見するに至った。また、前記脂環式基は、多環式基が好ましく、フッ素による高度な置換は、望ましくは環上の水素原子の全ての置換、すなわちパーフルオロ脂環式基であることが望ましいことも、判明した。

【００１６】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、本発明にかかる高分子化合物は、脂環式基を側鎖有する重合性単位を有する高分子化合物であって、前記脂環式基が高度にフッ素化され、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有していることを特徴とする。

【００１７】

本明細書におけるレジスト組成物は、前記高分子化合物を含有することを特徴とする。このレジスト組成物には、前記高分子化合物をベースポリマーとして含有していてもよく、必要に応じて添加される溶解制御剤として含有していてもよく、これらを同時に用いる系であってもよい。ただし、レジスト組成物のベースポリマーとして用いる場合は、重量平均分子量１，０００～２０，０００、好ましくは３，０００～２０，０００であり、溶

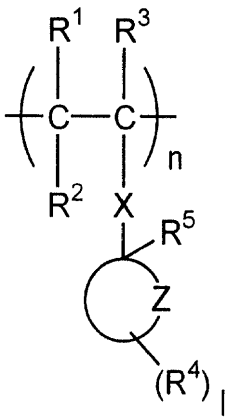
解制御剤として用いる場合は、１，０００～５，０００が好ましい。

【００１８】

前述のように、本発明にかかる高分子化合物は、脂環式基を側鎖に有する重合性単位を有する高分子化合物であって、前記脂環式基が高度にフッ素化され、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有していることを特徴とするものである。かかる高分子化合物を一般式にて表現してみると、以下の一般式（１）に表される重合単位を有する重合体として示すことができる。

【００１９】

【化１】

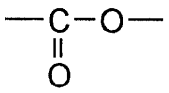


…（１）

【００２０】

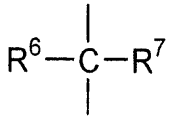
前記一般式（１）において、ｎは任意の整数、Ｘはカルボン酸のエステル基、

【化２】



、エーテル基（－Ｏ－）、－ＣＨ$_2$－Ｏ－またはアルキリデン基

【化３】



であり、丸で囲んだＺは高度にフッ素化された脂環式基で、好ましくは多環式基であり、Ｒ^1、Ｒ^2，Ｒ^3，Ｒ^5，Ｒ^6，およびＲ^{7}は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基、フッ素原子、またはフッ化低級アルキル基から選択される１種であり、ｌは０～３の整数であり、Ｒ^{4}は水酸基である。

【００２１】

前記一般式（１）に丸で囲んだＺで表される脂環式基は、好ましくは三環性脂環式炭化水素基であるアダマンチル基であり、その環上の水素原子が高度にフッ素化されていることが望ましく、さらに望ましくはパーフルオロである。

【発明の効果】

【００２２】

本発明にかかる高分子化合物は、脂環式基を有する重合性単位を含んでなる高分子化合物であって、前記脂環式基が高度にフッ素化され、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有していることを特徴とする。

【００２３】

したがって、本発明によれば、次世代の微細加工用のホトレジスト組成物に用いることのできる高い透明性を有する高分子化合物、該高分子化合物を有するレジスト組成物および溶解制御剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２４】
前述のように、本発明にかかる高分子化合物は、脂環式基を側鎖に有する重合性単位を有する高分子化合物であって、前記脂環式基が高度にフッ素化され、波長１５７ｎｍの光に対して吸収係数３．０μｍ$^{-1}$以下の透明性を有していることを特徴とするものである。

【００２５】
かかる構成において、前記脂環式基は、その環上の水素原子の全てがフッ素化されていることが望ましい。ただし、環上に水素原子以外の親水性の置換基（例えば、水酸基）を有するときは、該置換基はフッ素化されない。また、前記脂環式基は多環式基であることが望ましい。

【００２６】
また、前記脂環式基には親水性基が含まれていても良い。この親水基の存在により、この高分子化合物をレジスト組成物のベースポリマーや溶解制御剤に使用した場合に、基板上に塗膜を形成したときのレジスト膜やレジストパターンの基板への密着性向上が期待できる。

【００２７】
また、前記脂環式基としては、これまでＡｒＦレジストの脂環式、特には、多環式基としては、知られているものから任意に用いることができる。例えば、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テロラシクロアルカンなどから１個の水素元素を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。特には、アダマンチル基が好適である。アダマンチル基は、３００ｎｍ以下の波長光ばかりでなく３００ｎｍ以上の波長光に対しても透明性が高いので、レジスト組成物に用いるには、汎用性が高く、好ましい。

【００２８】
また、前記重合性単位としては、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルやビニルエーテル、アリルエーテルのエチレン性二重結合が開裂して誘導される単位を好適に用いることができる。

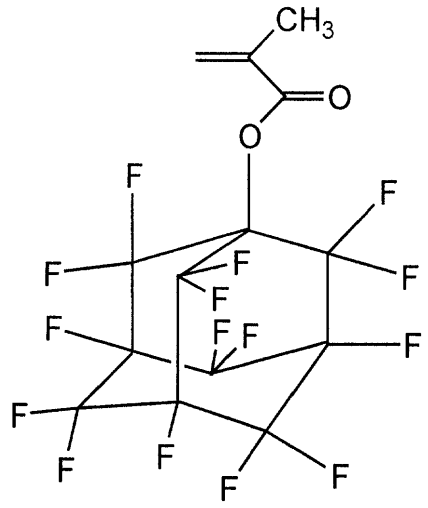
【００２９】
さらに、本発明の高分子化合物は、共重合体が好ましい。すなわち、さらに第２の重合性単位を含有していてもよい。第２の重合性単位を含有させれば、この第２の重合性単位に酸に対する感受性のある置換基を結合させ、それによって、高分子化合物の酸触媒作用によるアルカリ可溶化もしくはアルカリ不溶化の制御を行うことができ、酸触媒に対する感受性設定の自由度を上げることができる。すなわち、前記第２の重合性単位が酸解離性基を有していてもよく、酸に対する不溶基を有していてもよい。

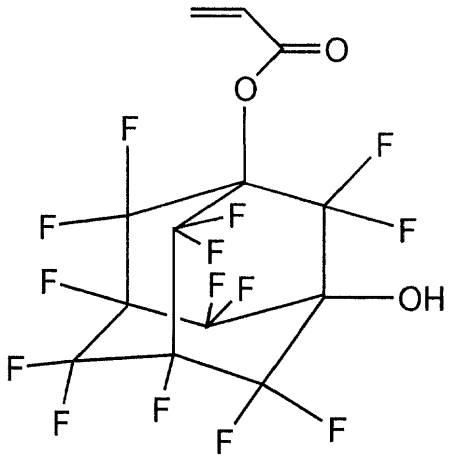
【００３０】
また、前記第２の重合性単位としては、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導される重合性単位や、テトラフルオロエチレン等のエチレン性二重結合が開裂して誘導される単位を好適に用いることができる。

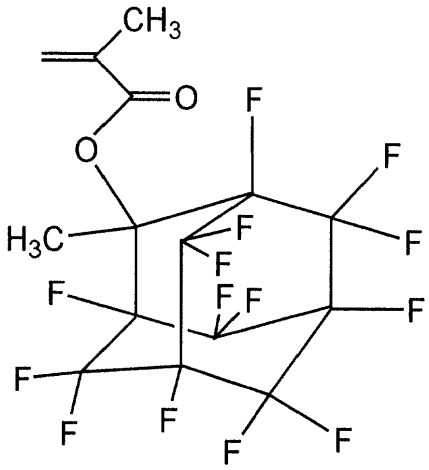
【００３１】
前記重合性単位に好適なアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、例えば、下記構造の化合物を挙げることができる。

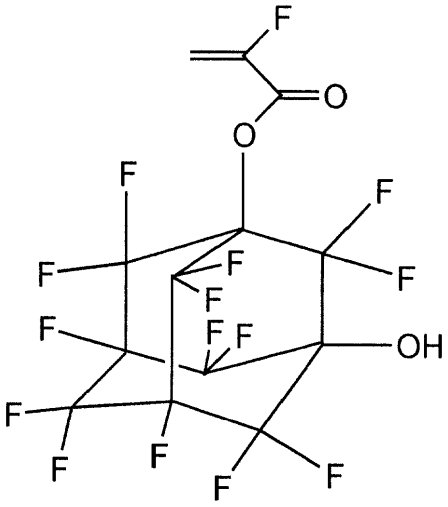
【００３２】

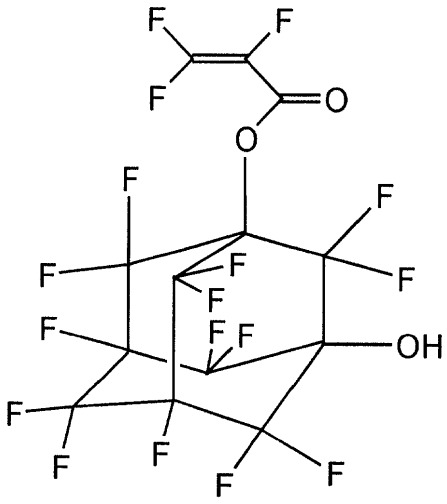
【化４】

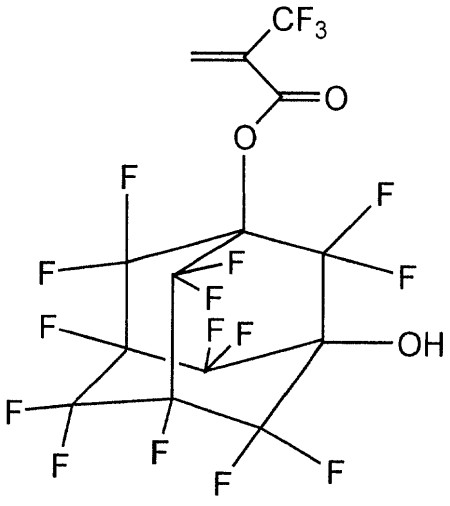










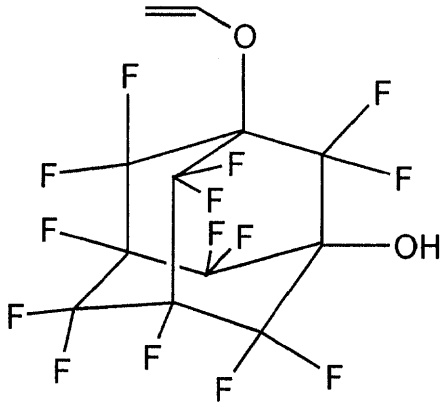


【００３３】

また、前記重合性単位として好適なビニルエーテルとしては、例えば、下記構造の化合物を挙げることができる。

【００３４】

【化５】

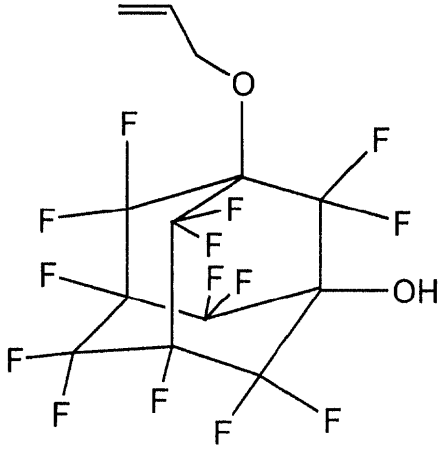


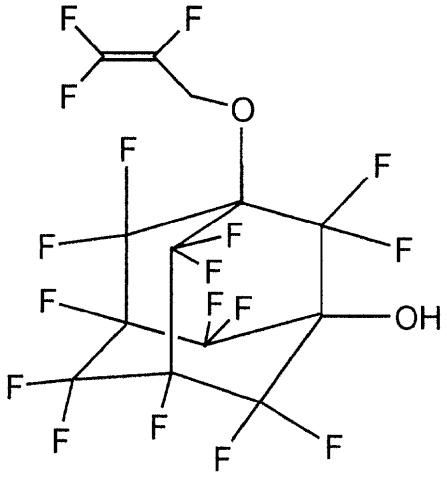
【００３５】

また、前記重合性単位として好適なアリルエーテルとしては下記構造の化合物を用いることができる。

【００３６】

【化６】



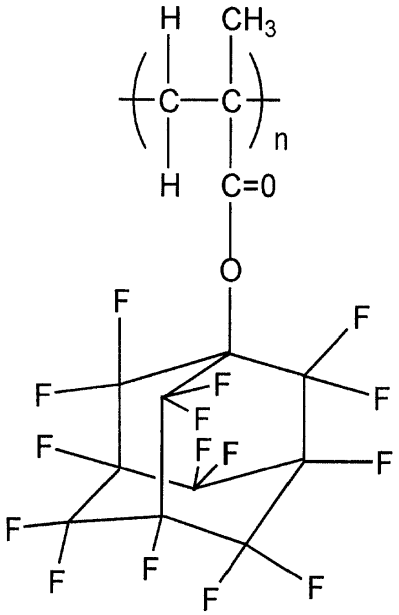


【００３７】

前記脂環式基として好適なアダマンチル基を含む重合性単位を有する重合体の好適な具体例としては、下記一般式（２）に表される重合性単位を有してなる１－パーフルオロアダマンチルメタアクリレートや、一般式（３）に表される重合性単位を有してなる３－ヒドロキシ－１－パーフルオロアダマンチルアクリレートから誘導される単位を有する重合体を挙げることができる。なお、ｍ、ｎは任意の整数である。

【００３８】

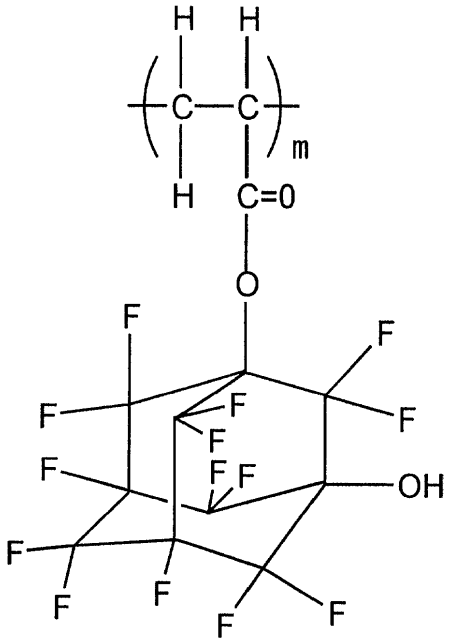
【化７】



…（２）

【００３９】

【化８】



…（３）

【００４０】

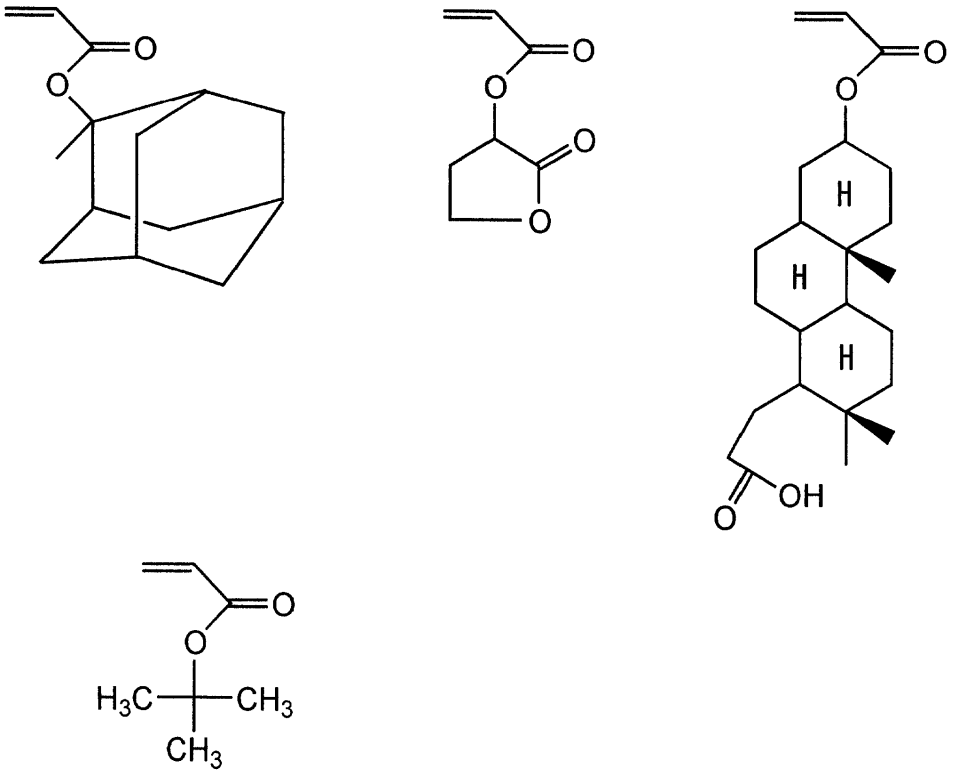
前記１－パーフルオロアダマンチルメタアクリレートと、３－ヒドロキシ－１－パーフロオロアダマンチルアクリレートは、例えば、概略以下のような合成法によって得ることができる。１－ヒドロキシパーフルオロアダマンタンまたはパーフルオロアダマンタンジオールをそれぞれ１当量とトリエチルアミン１．２当量とをジエチルエーテルに溶解させた後、その溶液に氷冷下でアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライド１当量をゆっくり滴下する。反応終了後、水を加えてジエチルエーテルで抽出した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させる。硫酸マグネシウムを濾別した後、得られたジエチルエーテル溶液を濃縮後、カラム分離すれば、１－パーフルオロアダマンチル（メタ）アクリレートまたは３－ヒドロキシ－１－パーフルオロアダマンチル（メタ）アクリレートが得られる。これらのモノマーが得られれば、公知の例えばアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）などの重合開始剤を用いたラジカル重合法等により、その単位を有する高分子化合物を得ることができる。

【００４１】

また、前記第２の重合性単位に好適なアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導される重合性単位を有する化合物としては、例えば、下記構造の化合物を挙げることができる。

【００４２】

【化９】

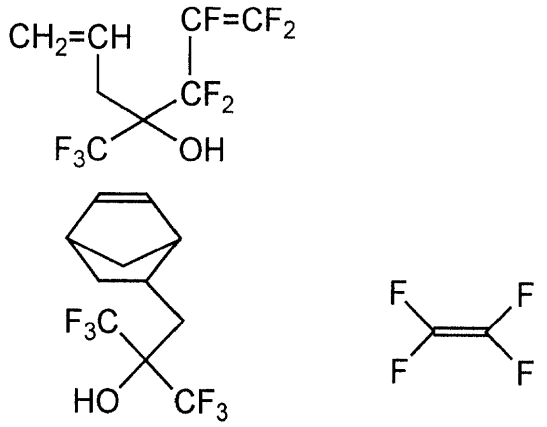


【００４３】

また、前記第２の重合性単位に好適な他のビニル性二重結合が開裂して誘導される重合性単位を有する化合物としては、例えば、下記構造の化合物を挙げることができる。

【００４４】

【化１０】



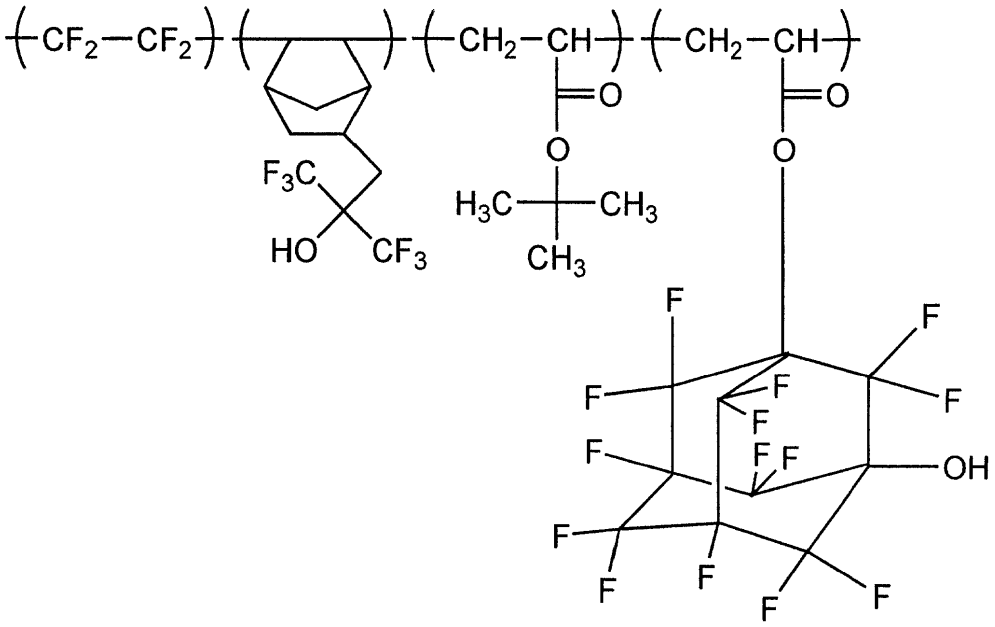
【００４５】

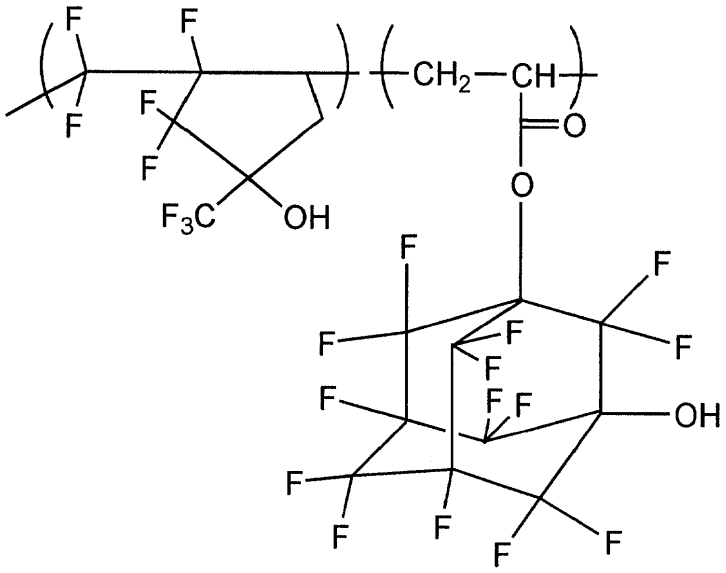
また、これらに加えて、特開２００２－９０９９７号公報に開示のフッ素含有単環式重合性単位を用いることも可能である。この特開２００２－９０９９７号公報に開示のフッ素含有単環式重合体は、式：ＣＨ$_2$＝ＣＨ－Ｙ－ＣＨ＝ＣＨ$_2$で示される化合物またはその誘導体からなるジエン系モノマー（ａ）のモノマー単位と、含フッ素ビニルモノマー（ｂ）のモノマー単位とが環化反応した環状構造の繰り返し単位を含み、かつ含フッ素ビニルモノマーに由来するブロック化された酸性基を有するフッ素含有単環式ポリマーである

。なお、上記式中、Ｙはメチレン基または酸素原子を表す。また、前記（ａ）の誘導体には、アルキル置換体および水酸基置換体を含み、置換アルキル基は炭素数１ないし４の低級アルキル基が好ましい、とされている。これらの第２の重合性単位は、ポジ型レジストに用いるときは、酸解離性溶解抑制基を持つ単位を必須とし、ネガ型レジストに用いるときは、酸に対する不溶基を持つ単位を必須とする。さらに、基板とレジストパターンの密着性を高めるために、γ－ブチロラクトン基を持つ単位や、より透明性を向上させるテトラフルオロエチレン等、本発明の高分子化合物を必要に応じ、三元、四元または五元の共重合体とするため二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。なお、本発明の高分子化合物の具体例を示す構造式は下記のようである。

【００４６】

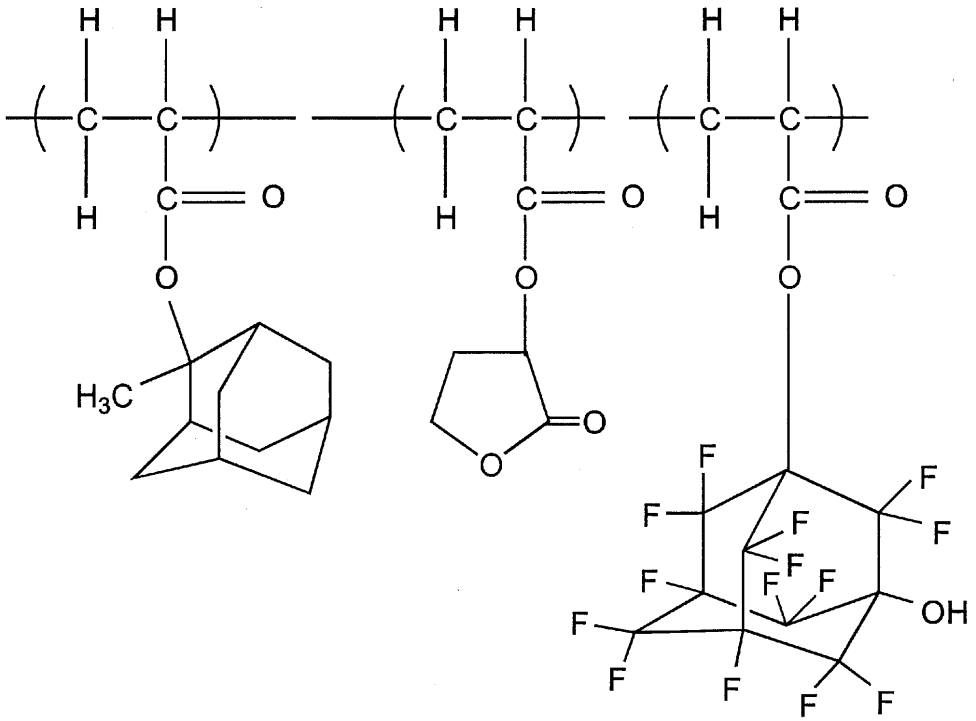
【化１１】

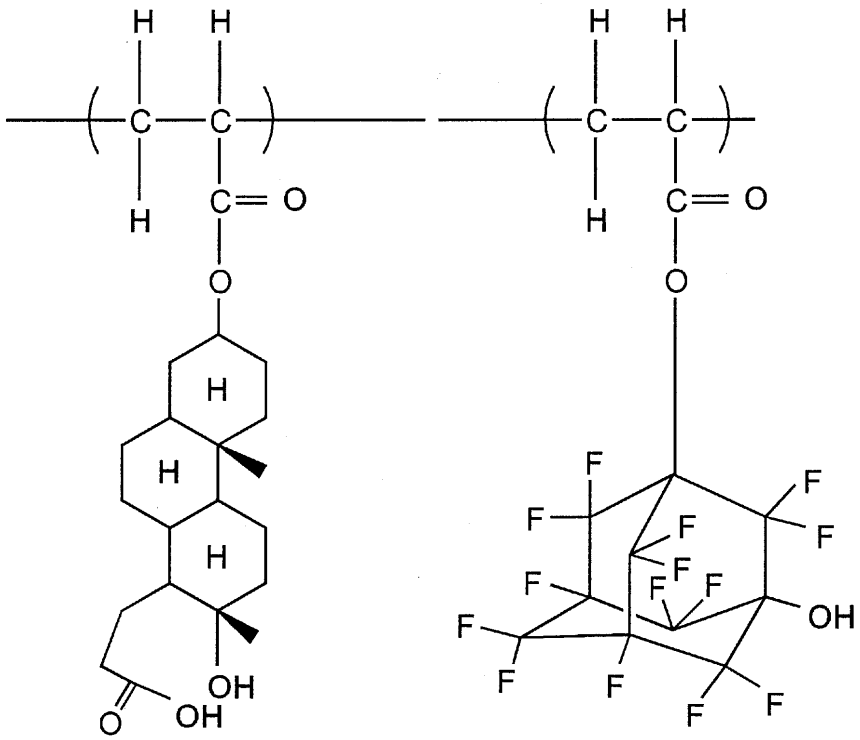




【００４７】

【化１２】





【００４８】

また、前記酸解離性溶解抑制基としては、これまで化学増幅型ポジレジストのそれとして提案されているものであれば、限定されないが、特には、第三級アルキル基、より具体的にはｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基などの鎖状アルキル基からなるもの、２－メチル－２－アダマンチル基、２－エチル－２－アダマンチル基などの環状アルキル基と鎖状アルキル基からなるもの等を挙げることができる。

【００４９】

さらに、前記酸に対する不溶基としては、上記特許文献１に記載されているようなδ－ヒドロキシカルボン酸のようなヒドロキシカルボン酸が酸の作用によりラクトンを形成し得るもの等を挙げることができる。

【００５０】
本発明の高分子化合物は、上記した高度にフッ素化された脂環式基を有する重合性単位を含み、好ましくはこれと第２の重合性単位を有するものである。そして、該高分子化合物は化学増幅型のレジストのベースポリマーとしてもまた溶解制御剤としても用いることができる。溶解制御剤として用いる場合は、前記したポジ型レジストのベースポリマーとして用いるときのように酸解離性溶解抑制基を必須とし、その重量平均分子量を２，０００～５，０００程度として用いればよい。その際、本発明の高分子化合物と併用して用いてもよいし、他の公知のベースポリマーと組み合わせて用いてもよい。
【００５１】
また、本発明の高分子化合物は、公知の重合方法、典型的にはラジカル重合によって容易に製造することができる。例えば、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、及びメチルエチルケトンなどのような溶剤に必要なモノマーを溶解し、ラジカル重合開始剤を加え、加熱すればよい。該重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）（使用温度６０～９０℃）、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル（使用温度４５～７０℃））、２，２’－アゾビス－（２－メチルイソブチロニトリル）（使用温度６０～９５℃）、ｔｅｒｔ－ブチルパーオクトエート（使用温度７５～１００℃）、１，１’－アゾビス－（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）（使用温度８０～１１０℃）、１－［（１－ジアゾ－１－メチルエチル）アゾ］ホルムアミド（温度９５～１２０℃）等を挙げることができ、それぞれ、単独または混合して用いることができる。特に、ＡＩＢＮは、汎用的な重合開始剤として好ましく用いられる。
【００５２】
その後は、このようにして得られた高分子化合物を含有する反応液を、イソプロパノール、メタノール、水、ｎ－ヘプタン、ｎ－ヘキサンなどの多量の貧溶媒中に滴下して、高分子化合物を析出させる。その後、得られた析出物を濾別、乾燥することにより、本発明の高分子化合物（樹脂）を得ることができる。この工程は、場合により不要であることもあるが、反応液中に残存する未反応の単量体や重合開始剤等を取り除くのに有効である。これらの未反応物がそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、取り除いた方が好ましい。そして、レジスト組成物を調製するには、酸発生剤成分を同時に配合する必要がある。
【００５３】
本明細書のレジスト組成物における、酸発生剤成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。
【００５４】
該酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。
【００５５】
該酸発生剤成分として、１種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００５６】
該酸発生剤成分の使用量は、ベースポリマー１００質量部に対し、０．５～３０質量部

、好ましくは１～１０質量部とされる。０．５質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、３０質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【００５７】

本明細書におけるレジスト組成物は、前記ベースポリマーと前記酸発生剤成分と、場合により、前記溶解制御剤、さらには、後述する任意の成分を、有機溶剤に溶解させて製造することができる。

【００５８】

有機溶剤としては、前記各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを１種又は２種以上適宜選択して用いることができる。

【００５９】

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、２種以上の混合溶剤として用いてもよい。

【００６０】

特に、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）やプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）が好ましく、さらには、これらと乳酸エチル（ＥＬ）、γ－ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラクトンを有する極性溶剤との混合溶剤は、レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。

【００６１】

また、本明細書におけるレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として公知のアミン成分、好ましくは第２級低級脂肪族アミンや第３級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

【００６２】

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数５以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第２級や第３級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

【００６３】

これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらのアミンは、ベースポリマー成分に対して、通常０．０１～１質量％の範囲で用いられる。

【００６４】

本明細書におけるレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

【００６５】

（パターン形成方法）

次に、レジストパターン形成方法について説明する。

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、本発明のレジスト組成物をスピンナーなどで塗

布した後、プレベークを行う。次いで、露光装置などを用い、レジスト組成物の塗膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行った後、ＰＥＢ（露光後加熱）を行う。続いて、アルカリ現像液を用いて現像処理した後、純水を用いて水リンスを行う。これらの一連の操作によりレジスト組成物の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターニングされ、レジストパターンが得られる。

【００６６】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ＡｒＦエキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー、F_2エキシマレーザー、ＥＵＶ（極紫外線）、ＶＵＶ（真空紫外線）、電子線、Ｘ線、軟Ｘ線などの放射線を用いて行うことができる。特に本発明のレジスト組成物は、F_2エキシマレーザーに対して有効である。

【００６７】

なお、基板とレジスト組成物の塗膜との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

【００６８】

また、本発明の高分子化合物は、その脂環式基を側鎖に有する高度にフッ素化された重合性単位の単独重合体でもよいし、第２の重合性単位との共重合体でもよい。共重合体の場合、前者の単位は５～４０モル％、好ましくは１０～３５モル％、第２の重合性単位は６０～９５モル％、好ましくは６５～９０モル％の範囲が好ましい。なお、第２のモノマーは２種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【実施例】

【００６９】

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【００７０】

（樹脂合成例１）

５．０ｇの１－パーフルオロアダマンチルメタアクリレートを２０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．１ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、５００ｍＬのメタノールに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、白色の粉状樹脂を得た。この樹脂は前記一般式（２）に示すような重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は１ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は８，０００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．６であった。以下、この樹脂を樹脂１と記す。

【００７１】

（樹脂合成例２）

１０．０ｇの３－ヒドロキシ－１－パーフルオロアダマンチルアクリレートを５０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．１ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、１Ｌのｎ－ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。この樹脂は前記一般式（３）に示すような重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は５．１ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は４８００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２８であった。以下、この樹脂を樹脂２と記す。

【００７２】

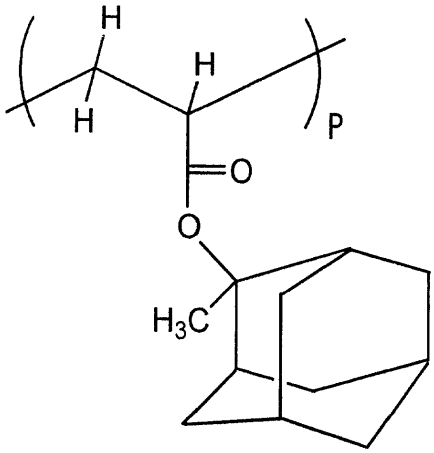
（樹脂合成例３）

４．４０ｇの２－メチル－２－アダマンチルアクリレート、３．１２ｇのγブチロラクトンアクリレート、および４．７４ｇの３－ヒドロキシパーフルオロアダマンチルアクリレートを５０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．６１ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、１Ｌのｎ－ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。この樹脂は下記一般式（４）および（５）と、前記一般式（３）にそれぞれ表される３種の重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は７．０ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は５１

００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．３７であった。以下、この樹脂を樹脂３と記す。なお、下記一般式（４）、（５）においてｐおよびｑは任意の整数を示す。なお、この高分子化合物はポジ型レジストのベースポリマーや溶解制御剤として有用である。

【００７３】

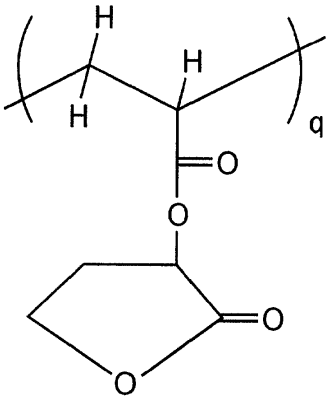
【化１３】



…（４）

【００７４】

【化１４】



…（５）

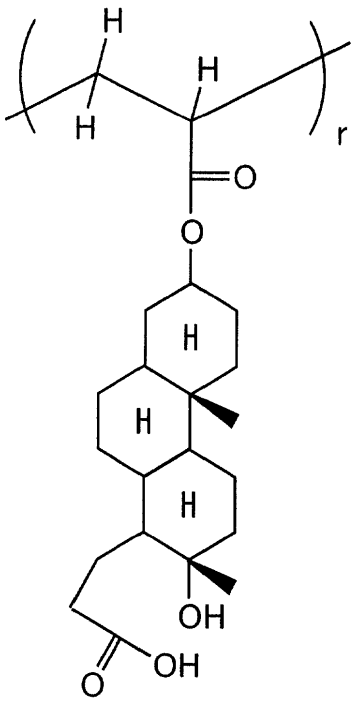
【００７５】

（樹脂合成例４）

２．８ｇのラクトンモノマー、および２．４ｇの３－ヒドロキシパーフルオロアダマンチルアクリレートを９０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．１５ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、１Ｌのｎ－ヘプタンに滴下した。生じた固形物を濾過した後、４０℃で３時間真空乾燥した。得られた樹脂３．０ｇを１００ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、１１０ｇのＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）を加えた。室温で６時間撹拌した後、０．０４ＮのＨＣｌで中和した。加水分解された樹脂を酢酸エチルにて抽出した。有機層を純水にて洗浄後、１Ｌのｎ－ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、３０℃で２時間真空乾燥を行い、樹脂を得た。この樹脂は下記一般式（６）と前記化学式（３）に示す２種の重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は１．５ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は１２００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７９であった。以下、この樹脂を樹脂４と記す。なお、下記一般式（６）において、ｒは任意の整数である。なお、この高分子化合物はネガ型レジストのベースポリマーとして有用である。

【００７６】

【化１５】



…（６）

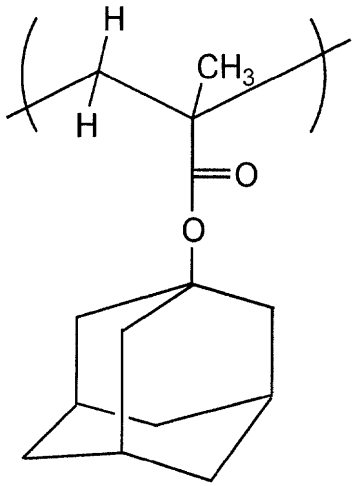
【００７７】

（比較樹脂合成例１）

１０．０ｇの１－アダマンチルメタアクリレートを５０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．５ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、１Ｌのメタノールに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。この樹脂は下記一般式（７）に示す重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は８．０ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は６，０００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．５であった。以下、この樹脂を比較樹脂１と記す。

【００７８】

【化１６】



…（７）

【００７９】

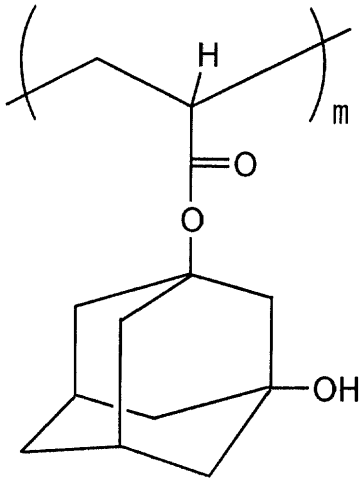
（比較樹脂合成例２）

１０．０ｇの３－ヒドロキシ－１－アダマンチルアクリレートを５０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解し、０．５ｇのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。７０℃で５時間加熱還流した後、１Ｌのメタノールに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、白色の粉状樹脂を得た。この樹脂は下記一般式（８）に示す重合単位を有する高分子化合物であった。この樹脂の収量は８．０ｇであった。また、この樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ

）は６１００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．８であった。以下、この樹脂を比較樹脂２と記す。

【００８０】

【化１７】



…（８）

【００８１】

（実施例１）

樹脂の透明性（吸収係数）の測定

樹脂１と比較樹脂１をそれぞれトルエンに溶解し、樹脂２と比較樹脂２をそれぞれＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）に溶解し、これらの４種の樹脂溶液を、フッ化マグネシウムウエハー上に、乾燥後の膜厚が０．１μｍとなるように、それぞれ塗布した。これら塗布膜を、それぞれ１３０℃で６０秒間、ダイレクトホットプレート上にてプリベーク（Ｐｒｅ　Ｂａｋｅ）して、４種の樹脂膜を形成させた。このようにして形成した各樹脂膜の波長１５７ｎｍおよび１９３ｎｍの各光に対する透明性（吸収係数）を、真空紫外分光光度計（日本分光株式会社製）を用いて測定した。その結果を表１に示す。

【００８２】

【表１】

	吸収係数（ａｂｓ／μｍ）	
	１５７ｎｍ波長光	１９３ｎｍ波長光
樹脂１	２．４２	０．２０
樹脂２	２．６６	０．２１
比較樹脂１	６．５２	０．３２
比較樹脂２	６．９１	０．３１

【００８３】

表１から明らかなように、本発明にかかる高分子化合物は、従来透明性の確保が困難であった波長１５７ｎｍのＦ$_2$エキシマレーザー光に対する透明性が大変高く、次世代レジスト組成物用のベースポリマーや溶解抑制剤を構成するポリマーに用いるに好適であることが理解される。

【００８４】

（実施例２）

ＡｒＦポジ型露光による解像性の確認

３－ヒドロキシ－１－パーフルオロアダマンチルアクリル酸エステルを重合単位として含有した樹脂３をベースポリマーに用いて、以下に示すように、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムパーフルオロブタンスルホネート（ＴＰＳ－ＰＦＢＳ）とクエンチャ

ーとしてトリエタノールアミンとを添加し、ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を溶剤として、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【００８５】

樹脂３	１００重量部
酸発生剤：ＴＰＳ－ＰＦＢＳ	２．５重量部
クエンチャー：トリエタノールアミン	０．２重量部
溶剤：ＰＧＭＥＡ	９００重量部

【００８６】

このポジ型レジスト組成物を膜化したポジ用レジストの解像性を、ＡｒＦエキシマレーザー光による露光にて確認した。測定された解像力と露光量とを下記の表２に示す。

【００８７】

（実施例３）

ＡｒＦネガ型露光による解像性の確認

３－ヒドロキシ－１－パーフルオロアダマンチルアクリルエステルを重合性単位として含有した樹脂４をベースポリマーに用いて、以下に示すように、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムパーフルオロメタンスルホネート（ＴＰＳ－ＰＦＭＳ）およびトリフェニルスルフォニウムパーフルオロブタンスルホネート（ＴＰＳ－ＰＦＢＳ）とクエンチャーとして４－フェニルピリジンとを添加し、ＰＧＭＥと純水を溶剤として、ネガ型レジスト組成物を調製した。

【００８８】

樹脂４	１００重量部
酸発生剤：ＴＰＳ－ＰＦＭＳ	１．０重量部
酸発生剤：ＴＰＳ－ＰＦＢＳ	０．６８重量部
クエンチャー：４－フェニルピリジン	０．２重量部
溶剤：ＰＧＭＥ	１０００重量部
純水	８０重量部

【００８９】

このネガ型レジスト組成物を膜化したネガ用レジストの解像性を、ＡｒＦエキシマレーザー光による露光にて確認した。測定された解像力と露光量とを下記の表２に示す。なお、表中、ＰＢは露光前に行う予備加熱処理（Ｐｒｅ　Ｂａｋｅ）を意味し、ＰＥＢは露光後に行う加熱処理（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を意味する。

【００９０】

【表２】

	レジスト膜厚（ｎｍ）	ＰＢ／ＰＥＢ温度（℃）	ＡｒＦ露光解像力（ｎｍ）	ＡｒＦ露光感度（mJ/cm^2）
実施例２	３００	130/130	１６０	１８
実施例３	２５０	100/120	１６０	１７

【００９１】

表２に示すように、本発明の高分子化合物を含有するレジスト組成物は、優れた解像力と露光感度を有しており、これら特性はベースポリマーとして用いている本発明の高分子化合物のＡｒＦエキシマレーザー光に対する優れた透明性に由来するものであることが理解される。このことからF_2エキシマレーザーにおいても同様な効果が得られることは明らかである。

【００９２】

なお、前記実施例では、本発明の高分子化合物をレジスト組成物のベースポリマーとして用いた例を示したが、重量平均分子量をより小さく制御したものを、レジスト組成物に必要に応じて添加する溶解制御剤に使用することも可能であることは明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者　吉田　正昭
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　羽田　英夫
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　高須　亮一
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　佐藤　充
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　特開２００４－１２３６８７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５２１０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４１５１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３２７０１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００４／０５２８３２（WO，Ａ１）
特許第４２３３３１４（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　１２／００－３４／０４
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）