

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132728 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 212/06 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000773
- (22) 国際出願日: 2016年2月15日(15.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-031737 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 学(HOSHINO, Manabu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

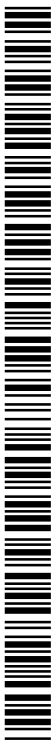
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER, POSITIVE RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 重合体およびポジ型レジスト組成物、並びに、レジストパターン形成方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to enable satisfactorily forming a high-resolution resist pattern. The polymer contains an α -methylstyrene unit and an α -chloro-methyl acrylate unit, the proportion of components of a molecular weight of less than 6000 is 8% or greater, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) is less than 1.25. This positive resist composition contains the aforementioned polymer and a solvent. This resist pattern formation method involves forming a resist film using the positive resist composition, exposing the resist film, and developing the exposed resist film, wherein developer solution is carried out using a developer liquid containing 90 mass% or more hexyl acetate.

(57) 要約: 本発明は、高解像度のレジストパターンを良好に形成し得るようにすることを目的とする。本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.25未満である。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、当該重合体と、溶剤とを含む。更に、本発明のレジストパターン形成方法は、当該ポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成することと、レジスト膜を露光することと、露光されたレジスト膜を現像することとを含み、現像を、酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液を用いて行う。



WO 2016/132728 A1

明 細 書

発明の名称：

重合体およびポジ型レジスト組成物、並びに、レジストパターン形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、重合体およびポジ型レジスト組成物、並びに、レジストパターン形成方法に関するものである。特に、本発明は、ポジ型レジストとして好適に使用し得る重合体および当該重合体を含むポジ型レジスト組成物、並びに、当該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造等の分野において、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光（以下、電離放射線と短波長の光とを合わせて「電離放射線等」と称することがある。）の照射により主鎖が切断されて現像液に対する溶解性が増大する重合体が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

[0003] そして、例えば特許文献 1 には、高感度な主鎖切断型のポジ型レジストとして、 α -メチルスチレン単位と α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストが開示されている。

[0004] なお、 α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストを用いて形成したレジスト膜を使用したレジストパターンの形成は、電離放射線等を照射した露光部と、電離放射線等を照射していない未露光部との現像液に対する溶解速度の差を利用して行われる。そして、現像液としては、例えば、酢酸アミルや酢酸ヘキシルなどのアルキル基を有するカルボン酸エステル溶剤が広く用いられている（例えば、特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平8－3636号公報

特許文献2：国際公開第2013／145695号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、露光部と未露光部との間の現像液に対する溶解速度の差を利用してレジストパターンを形成する場合、高解像度のレジストパターンを良好に形成するためには、露光部の現像液への溶解性を高めつつ、未露光部の現像液への溶解を抑制することが求められる。

[0007] しかし、主鎖切断型のポジ型レジストを用いたレジストパターンの形成においては、露光部および未露光部の現像液に対する溶解性は、ポジ型レジストとして用いる重合体の性状と、現像液の種類との影響を受けて変化する。そして、特許文献1、2に記載の α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストと、酢酸アミルまたは酢酸ヘキシルからなる現像液とを組み合わせる従来方法では、十分に高い解像度のレジストパターンを良好に形成することができなかった。

[0008] そのため、 α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストを用いたレジストパターンの形成においては、 α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体の性状と、現像液の種類とを適切に組み合わせ、高解像度のレジストパターンを良好に形成し得るようにすることが求められていた。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、高解像度のレジストパターンを良好に形成することを目的として、 α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体の性状と、現像液の種類との組み合わせについて鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の性状を有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチ

ル共重合体が、現像液として酢酸ヘキシルを用いた際に、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立し得るポジ型レジストとして良好に使用できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満であることを特徴とする。分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、且つ、分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満の α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体は、ポジ型レジストとして使用した際に、酢酸ヘキシルを現像液として用いることで、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立することができる。従って、ポジ型レジストとして良好に使用することができる。

ここで、本発明において、「分子量分布 (M_w/M_n) 」とは、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比を指す。そして、本発明において、「数平均分子量 (M_n) 」および「重量平均分子量 (M_w) 」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。また、本発明において、「分子量が6000未満の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積 (A) に対するクロマトグラム中の分子量が6000未満の成分のピークの面積の合計 (B) の割合 ($= (B/A) \times 100\%$) を算出することにより求めることができる。

[0011] ここで、本発明の重合体は、分子量が20000超の成分の割合が40%以下であることが好ましい。分子量が20000超の成分の割合が40%以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、露光部の酢酸ヘキシルへの溶解性を更に向上させることができるからである。

ここで、本発明において、「分子量が20000超の成分の割合」は、ゲ

ル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積（A）に対するクロマトグラム中の分子量が20000超の成分のピークの面積の合計（C）の割合（ $= (C/A) \times 100\%$ ）を算出することにより求めることができる。

[0012] そして、本発明の重合体は、重量平均分子量（Mw）が15000以下であることが好ましい。重量平均分子量（Mw）が15000以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、露光部の酢酸ヘキシルへの溶解性を更に向上させることができるからである。

[0013] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体の何れかと、溶剤とを含むことを特徴とする。上述した重合体をポジ型レジストとして含有すれば、酢酸ヘキシルを現像液として用いることで、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立させ、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

[0014] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のレジストパターン形成方法は、上述したポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成することと、前記レジスト膜を露光することと、前記露光されたレジスト膜を現像することとを含み、前記現像を、酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液を用いて行うことを特徴とする。上述したポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜と、酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液とを組み合わせ用いれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

なお、本発明において、現像液中の酢酸ヘキシルの濃度は、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。

発明の効果

[0015] 本発明の重合体によれば、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立することができるポジ型レジストを提供することができる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

更に、本発明のレジストパターン形成方法によれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の重合体は、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光の照射により主鎖が切断されて低分子量化する、主鎖切断型のポジ型レジストとして良好に使用することができる。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、ポジ型レジストとして本発明の重合体を含むものであり、本発明のレジストパターン形成方法を用いてレジストパターンを形成する際に用いることができる。そして、本発明のレジストパターン形成方法は、例えばビルドアップ基板などのプリント基板を製造する際などに好適に用いることができる。

[0017] (重合体)

本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体である。また、本発明の重合体は、分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、且つ、分子量分布(Mw/Mn)が1.25未満であることを特徴とする。

[0018] そして、本発明の重合体は、 α 位にクロロ基(-Cl)を有する α -クロロアクリル酸メチルに由来する構造単位(α -クロロアクリル酸メチル単位)を含んでいるので、電離放射線等(例えば、電子線、KrFレーザー、ArFレーザー、EUVレーザーなど)が照射されると、主鎖が容易に切断されて低分子量化する。また、本発明の重合体は、分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、且つ、分子量分布(Mw/Mn)が1.25未満であるので、レジストパターンの形成において現像液として使用され得る酢酸ヘキシルに対する溶解性が、電離放射線等の照射の前後で大きく異なる

。具体的には、本発明の重合体は、電離放射線等が照射されなければ酢酸ヘキシルに対する溶解性は低いが、電離放射線等が照射されると酢酸ヘキシルに対して高い溶解性を示す。従って、本発明の重合体は、主鎖切断型のポジ型レジストとして用いた際に、現像液として酢酸ヘキシルを用いることで、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立させることができる。従って、ポジ型レジストとして良好に使用することができる。

[0019] < α -メチルスチレン単位>

ここで、 α -メチルスチレン単位は、 α -メチルスチレンに由来する構造単位である。そして、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位を有しているので、ポジ型レジストとして使用した際に、ベンゼン環の保護安定性により優れた耐ドライエッチング性を発揮する。

なお、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位を30mol%以上70mol%以下の割合で含有することが好ましい。

[0020] < α -クロロアクリル酸メチル単位>

また、 α -クロロアクリル酸メチル単位は、 α -クロロアクリル酸メチルに由来する構造単位である。そして、本発明の重合体は、 α -クロロアクリル酸メチル単位を有しているので、電離放射線等が照射されると、塩素原子が脱離し、 β 開裂反応によって主鎖が容易に切断される。従って、本発明の重合体よりなるポジ型レジストは、高い感度を示す。

なお、本発明の重合体は、 α -クロロアクリル酸メチル単位を30mol%以上70mol%以下の割合で含有することが好ましい。

[0021] <分子量分布>

そして、本発明の重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.25未満であることが必要であり、1.20以下であることが好ましく、1.18以下であることが更に好ましい。重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が1.25以上の場合、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させることができ

ず、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができない。なお、重合体の調製の容易性の観点からは、本発明の重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.10以上であることが好ましい。

[0022] [重量平均分子量]

ここで、本発明の重合体の重量平均分子量 (M_w) は、15000以下であることが好ましく、13000以下であることがより好ましく、9000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、12000以上であることが更に好ましい。重合体の重量平均分子量 (M_w) が15000以下であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させることができる。また、重合体の重量平均分子量 (M_w) が9000以上であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液への溶解を十分に抑制することができる。

[0023] [数平均分子量]

また、本発明の重合体の数平均分子量 (M_n) は、12000以下であることが好ましく、11000以下であることがより好ましく、8000以上であることが好ましく、9000以上であることがより好ましく、10000以上であることが更に好ましい。重合体の数平均分子量 (M_n) が12000以下であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させることができる。また、重合体の数平均分子量 (M_n) が8000以上であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液への溶解を十分に抑制することができる。

[0024] <分子量が6000未満の成分の割合>

また、本発明の重合体は、分子量が6000未満の成分の割合が、8%以上であることが必要であり、25%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。分子量が6000未満の成分の割合が8%未満の場合、酢酸ヘキシルを含む現像液

と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させることができず、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができない。一方、分子量が6000未満の成分の割合が25%以下であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液への溶解を十分に抑制することができる。

[0025] <分子量が20000超の成分の割合>

更に、本発明の重合体は、分子量が20000超の成分の割合が、40%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、17%以下であることが更に好ましく、2%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。分子量が20000超の成分の割合が40%以下であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させ、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。また、分子量が20000超の成分の割合が2%以上であれば、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液への溶解を十分に抑制することができる。

[0026] <分子量が40000超の成分の割合>

また、本発明の重合体は、分子量が40000超の成分を含有しないことが好ましい。分子量が40000超の成分を含有しなければ、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせてポジ型レジストとして使用した際に、露光部の現像液への溶解性を十分に向上させ、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

なお、本発明において、「分子量が40000超の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積（A）に対するクロマトグラム中の分子量が40000超の成分のピークの面積の合計（D）の割合（ $= (D / A) \times 100\%$ ）を算出することにより求めることができる。

[0027] (重合体の調製方法)

そして、上述した性状を有する重合体は、例えば、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸メチルとを含む単量体組成物を重合させた後、得られた重合物を精製することにより調製することができる。

なお、重合体の組成、分子量分布、重量平均分子量および数平均分子量、並びに、重合体中の各分子量の成分の割合は、重合条件および精製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、重量平均分子量および数平均分子量は、重合温度を高くすれば、小さくすることができる。また、重量平均分子量および数平均分子量は、重合時間を短くすれば、小さくすることができる。

[0028] <単量体組成物の重合>

ここで、本発明の重合体の調製に用いる単量体組成物としては、 α -メチルスチレンおよび α -クロロアクリル酸メチルを含む単量体と、溶媒と、重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノンなどを用いることが好ましく、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

[0029] なお、重合体の組成は、重合に使用した単量体組成物中の各単量体の含有割合を変更することにより調整することができる。また、重合体中に含まれている分子量が高い成分の割合は、重合開始剤の量を変更することにより調整することができ、例えば重合開始剤の量を少なくすれば、分子量が高い成分の割合を増加させることができる。

[0030] そして、単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収し、以下のようにして精製することができる。

[0031] <重合物の精製>

得られた重合物を精製して上述した性状を有する重合体を得る際に用いる精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法などの既知の精製方法を用いることができる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0032] そして、再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテトラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の良溶媒とメタノール等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。このように、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中に重合物の溶液を滴下して重合物の精製を行えば、良溶媒および貧溶媒の種類や混合比率を変更することにより、得られる重合体の分子量分布、重量平均分子量、数平均分子量および分子量が低い成分の割合を容易に調整することができる。具体的には、例えば、混合溶媒中の良溶媒の割合を高めるほど、混合溶媒中で析出する重合体の分子量を大きくすることができる。

[0033] なお、再沈殿法により重合物を精製する場合、本発明の重合体としては、所望の性状を満たせば、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合体を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合体（即ち、混合溶媒中に溶解している重合体）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合体は、濃縮乾固などの既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0034] （ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体と、溶剤とを含み、任意に、レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤を更に含有する。そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体をポジ型レジストとして含有しているので、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布および乾燥させて得られるレジスト膜と、酢酸ヘキシルを含む現像液と組み合わせて使用すれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

[0035] <溶剤>

なお、溶剤としては、上述した重合体を溶解可能な溶剤であれば既知の溶剤を用いることができる。中でも、適度な粘度のポジ型レジスト組成物を得てポジ型レジスト組成物の塗工性を向上させる観点からは、溶剤としてはアニソールを用いることが好ましい。

[0036] (レジストパターン形成方法)

本発明のレジストパターン形成方法は、レジスト膜を形成すること（膜形成工程）と、膜形成工程で形成したレジスト膜を露光すること（露光工程）と、露光工程で露光されたレジスト膜を現像すること（現像工程）とを含む。そして、本発明のレジストパターン形成方法は、膜形成工程において上述したポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、現像工程において酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液を用いて現像を行うことを特徴とする。

[0037] <膜形成工程>

膜形成工程では、例えば基板などのレジストパターンを利用して加工される被加工物の上に上述したポジ型レジスト組成物を塗布し、塗布したポジ型レジスト組成物を乾燥させてレジスト膜を形成する。

ここで、基板としては、特に限定されることなく、プリント基板の製造等に用いられる、絶縁層と、絶縁層上に設けられた銅箔とを有する基板などを用いることができる。また、ポジ型レジスト組成物の塗布方法および乾燥方法としては、特に限定されることなく、レジスト膜の形成に一般的に用いられている方法を用いることができる。

[0038] <露光工程>

露光工程では、膜形成工程で形成したレジスト膜に対し、電離放射線や光を照射して、所望のパターンを描画する。

なお、電離放射線や光の照射には、電子線描画装置やレーザー描画装置などの既知の描画装置を用いることができる。

[0039] <現像工程>

そして、現像工程では、露光工程で露光されたレジスト膜と、酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液とを接触させてレジスト膜を現像し、被加工物上にレジストパターンを形成する。この際、レジスト膜は、上述した重合体よりなるポジ型レジストを含んでいるので、露光部ではレジスト膜が酢酸ヘキシルを含む現像液に良好に溶解する一方で、未露光部ではレジスト膜の現像液への溶解が抑制される。その結果、現像工程では、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

[0040] ここで、レジスト膜と現像液とを接触させる方法は、特に限定されることなく、現像液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜への現像液の塗布等の既知の手法を用いることができる。

[0041] そして、現像工程では、レジスト膜の露光部を現像液に良好に溶解させて高解像度のレジストパターンを良好に形成する観点からは、現像液として、実質的に酢酸ヘキシルのみからなる現像液（換言すれば、製造上不可避免的に混入した不純物のみを含む酢酸ヘキシル）を用いることが好ましく、精製処理された酢酸ヘキシルを用いることがより好ましい。

実施例

[0042] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

そして、実施例および比較例において、重合体の重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合、並びに、レジスト膜の溶解性は、下記の方法で測定および評価した。

[0043] <重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布>

得られた重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を測定し、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

具体的には、ゲル浸透クロマトグラフ（東ソー製、HLC-8220）を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、重合体の重量平均分

子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布 (M_w/M_n) を算出した。

＜重合体中の各分子量の成分の割合＞

ゲル浸透クロマトグラフ (東ソー製、HLC-8220) を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、重合体のクロマトグラムを得た。そして、得られたクロマトグラムから、ピークの総面積 (A)、分子量が6000未満の成分のピークの面積の合計 (B)、分子量が20000超の成分のピークの面積の合計 (C) および分子量が40000超の成分のピークの面積の合計 (D) を求めた。そして、下記式を用いて各分子量の成分の割合を算出した。

$$\text{分子量が6000未満の成分の割合 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{分子量が20000超の成分の割合 (\%)} = (C/A) \times 100$$

$$\text{分子量が40000超の成分の割合 (\%)} = (D/A) \times 100$$

＜レジスト膜の溶解性＞

[未露光のレジスト膜の溶解性]

スピンコーター (ミカサ製、MS-A150) を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径4インチのシリコンウェハ上に厚さ500nmになるように塗布した。そして、塗布したポジ型レジスト組成物を温度180℃のホットプレートで3分間加熱して、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。

そして、酢酸アミルよりなる現像液 (日本ゼオン社製、ZED-N50) と、酢酸ヘキシルよりなる現像液 (日本ゼオン社製、ZED-N60) とのそれぞれについて、レジスト膜を形成したシリコンウェハを温度23℃の現像液に1分間浸漬し、その後、イソプロピルアルコールでリンスした。その後、未露光残膜率および未露光残膜率差を以下のようにして評価した。

－未露光残膜率－

酢酸アミルよりなる現像液を用いた場合と、酢酸ヘキシルよりなる現像液を用いた場合とのそれぞれについて、未露光残膜率 (= 浸漬後のレジスト膜の膜厚 / シリコンウェハ上に形成したレジスト膜の膜厚) を求め、以下の基

準に従って評価した。未露光残膜率が大きいほど、未露光のレジスト膜の溶解性が低いことを示す。

A：未露光残膜率が0.985以上

B：未露光残膜率が0.965以上0.985未満

C：未露光残膜率が0.965未満

－未露光残膜率差－

酢酸ヘキシルよりなる現像液を用いた場合の未露光残膜率と、酢酸アミルよりなる現像液を用いた場合の未露光残膜率との差（未露光残膜率差＝未露光残膜率（酢酸ヘキシル）－未露光残膜率（酢酸アミル））を求め、以下の基準に従って評価した。未露光残膜率差と、酢酸ヘキシルよりなる現像液を用いた場合の未露光残膜率との双方が大きいほど、現像液として酢酸ヘキシルを使用した際のレジスト膜の未露光部の溶解抑制効果が高く、酢酸ヘキシルとの組み合わせの有用性が高いことを示す。

A：未露光残膜率差が0.025以上

B：未露光残膜率差が0.010以上0.025未満

C：未露光残膜率差が0.010未満

[露光したレジスト膜の溶解性]

スピンコーター（ミカサ製、MS-A150）を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径4インチのシリコンウェハ上に厚さ500nmになるように塗布した。そして、塗布したポジ型レジスト組成物を温度180℃のホットプレートで3分間加熱して、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。そして、電子線描画装置（エリオニクス社製、ELS-5700）を用いて、電子線の照射量が互いに異なるパターン（寸法500μm×500μm）をレジスト膜上に複数描画し、レジスト用現像液として酢酸ヘキシルよりなる現像液（日本ゼオン社製、ZED-N60）を用いて温度23℃で1分間の現像処理を行った後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。なお、電子線の照射量は、4μCから152μCの範囲内で4μCずつ異ならせた。次に、描画した部分のレジスト膜の厚みを光学式膜厚計（大日本スクリーン

製、ラムダエース)で測定し、電子線の総照射量の常用対数と、現像後のレジスト膜の残膜率(=現像後のレジスト膜の膜厚/シリコンウェハ上に形成したレジスト膜の膜厚)との関係を示す感度曲線を作成した。そして、得られた感度曲線(横軸:電子線の総照射量の常用対数、縦軸:レジスト膜の残膜率($0 \leq \text{残膜率} \leq 1.00$))の残膜率 $0.20 \sim 0.80$ の範囲において感度曲線を二次関数にフィッティングし、得られた二次関数(残膜率と総照射量の常用対数との関数)上の残膜率 0 の点と残膜率 0.50 の点とを結ぶ直線(感度曲線の傾きの近似線)を作成した。次いで、得られた直線の残膜率が 0 となる際の、電子線の総照射量 E_0 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)を求めた。そして、以下の基準に従って評価した。 E_0 の値が小さいほど、露光部が現像液に溶解し易いことを示す。

A: E_0 が $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満

B: E_0 が $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満

C: E_0 が $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満

D: E_0 が $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上

[0044] (実施例1)

<重合体の調製>

[単量体組成物の重合]

単量体としての α -クロロアクリル酸メチル 3.0g および α -メチルスチレン 6.88g と、溶媒としてのシクロペンタノン 2.47g と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 0.32731g とを含む単量体組成物をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、 78°C の恒温槽内で 6.5 時間攪拌した。その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテトラヒドロフラン(THF) 30g を加えた。そして、THFを加えた溶液をメタノール 300g 中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物(重合物)を得た。得られた重合物の重量平均分子量(M_w)は 8200 であり、分子量分布(M_w/M_n)は $1.$

4.8であった。また、得られた重合物は、 α -メチルスチレン単位と α -クロロアクリル酸メチル単位とを50mol%ずつ含んでいた。

[重合物の精製]

次いで、得られた重合物を100gのTHFに溶解させ、得られた溶液をTHF450gとメタノール(MeOH)550gとの混合溶媒に滴下し、白色の凝固物(α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体)を析出させた。その後、析出した重合体を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の重合体を得た。そして、得られた重合体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合を測定した。結果を表1に示す。

<ポジ型レジスト組成物の調製>

得られた重合体を溶剤としてのアニソールに溶解させ、重合体の濃度が11質量%であるレジスト溶液(ポジ型レジスト組成物)を調製した。そして、レジスト膜の溶解性を評価した。結果を表1に示す。

[0045] (実施例2)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.43641gに変更した以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量(M_w)は6700であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.48であった。

[0046] (実施例3)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.54552gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF400gとMeOH600gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量(M_w)は5900であり、分子

量分布 (M_w/M_n) は 1.47 であった。

[0047] (比較例 1)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.01091 g に変更し、重合物の精製を実施することなく、単量体組成物を重合した際にろ過により回収した重合物をそのまま重合体として用いてポジ型レジスト組成物を調製した以外は実施例 1 と同様にして、重合物 (α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体) およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0048] (比較例 2)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.03273 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 550 g と MeOH 450 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は 29000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.56 であった。

[0049] (比較例 3)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.04364 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 550 g と MeOH 450 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は 24000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.53 であった。

[0050] (比較例 4)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.06546 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒とし

てTHF 550 gとMeOH 450 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は20000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.48であった。

[0051] (比較例5)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.08728 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 500 gとMeOH 500 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は17000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.46であった。

[0052] (比較例6)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.10910 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 500 gとMeOH 500 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は15000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.42であった。

[0053] (比較例7)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.21821 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 500 gとMeOH 500 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は10000であり、分

子量分布 (M_w/M_n) は 1.47 であった。

[0054]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
重合体	分子量分布 (Mw/Mn) [-]	1.18	1.17	1.18	1.85	1.27	1.24	1.20	1.20	1.16
	重量平均分子量 (Mw) [-]	1.3×10^4	1.2×10^4	1.0×10^4	5.5×10^4	3.6×10^4	3.3×10^4	2.8×10^4	2.0×10^4	1.7×10^4
	数平均分子量 (Mn) [-]	1.1×10^4	1.0×10^4	0.8×10^4	2.9×10^4	2.8×10^4	2.6×10^4	2.4×10^4	1.7×10^4	1.5×10^4
	分子量6000未満の成分の割合 [%]	8.15	9.72	20.52	1.60	0.05	0.37	0.08	0.71	3.04
	分子量20000超の成分の割合 [%]	15.52	11.42	3.91	89.41	92.98	90.05	87.12	65.10	41.73
	分子量40000超の成分の割合 [%]	0.00	0.00	0.00	52.02	25.61	19.41	10.18	3.56	0.27
評価	未露光残膜率 (酢酸アミル)	C	C	C	A	A	A	A	A	A
	未露光残膜率 (酢酸ヘキシル)	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	未露光残膜率差 (酢酸ヘキシル-酢酸アミル)	A	A	A	C	C	C	C	C	C
	露光したレジスト膜の溶解性	A	A	A	D	D	D	D	C	C

[0055] 表 1 より、実施例 1 ～ 3 のレジスト膜では、酢酸アミルを現像液として用いた場合には未露光部の溶解を抑制することができないが、酢酸ヘキシルを用いることで未露光部の溶解を十分に抑制し得ることが分かる。即ち、実施例 1 ～ 3 のレジスト膜は、酢酸アミルと酢酸ヘキシルの何れを現像液として用いても未露光部の溶解を抑制することができる比較例 1 ～ 7 のレジスト膜と比較し、酢酸ヘキシルとの組み合わせが特に有用であることが分かる。

また、実施例 1 ～ 3 のレジスト膜、特に実施例 1 ～ 2 のレジスト膜では、未露光部の酢酸ヘキシルへの溶解を十分に抑制し得る一方で、露光部を酢酸ヘキシルに良好に溶解させることができるので、酢酸ヘキシルを現像液として用いることで高解像度のレジストパターンを良好に形成し得ることが分かる。一方、表 1 より、比較例 1 ～ 7 のレジスト膜では、酢酸ヘキシルを現像液として用いると、露光部の現像液に対する溶解性が低下してしまうことが分かる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の重合体によれば、露光部の現像液への溶解性の向上と、未露光部の現像液への溶解抑制とを高いレベルで両立することができるポジ型レジストを提供することができる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

更に、本発明のレジストパターン形成方法によれば、高解像度のレジストパターンを良好に形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、
分子量が6000未満の成分の割合が8%以上であり、
分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満である、重合体。
- [請求項2] 分子量が20000超の成分の割合が40%以下である、請求項1に記載の重合体。
- [請求項3] 重量平均分子量 (M_w) が15000以下である、請求項1または2に記載の重合体。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載の重合体と、溶剤とを含む、ポジ型レジスト組成物。
- [請求項5] 請求項4に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成することと、
前記レジスト膜を露光することと、
前記露光されたレジスト膜を現像することと、
を含み、
前記現像を、酢酸ヘキシルを90質量%以上含有する現像液を用いて行う、レジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F212/06(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F212/06, C08F220/22, G03F7/039, G03F7/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	T. Yamaguchi et al., Molecular weight effect on line-edge roughness, Proceedings of SPIE, 2003, 5039, p.1212-1219	1-5
Y	Katsuya OKUBO et al., "Cho Bisai Kako-yo Denshisen Polymer Resist no Kaihatsu to Hyoka", Polymer Material Forum Koen Yokoshu, 2012, 21, page 38	1-5
P,X	JP 2016-012104 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 January 2016 (21.01.2016), claims; examples (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F212/06(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F212/06, C08F220/22, G03F7/039, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	T. Yamaguchi et al., Molecular weight effect on line-edge roughness, Proceedings of SPIE, 2003, 5039, p. 1212-1219	1-5
Y	大久保 勝也 et al., 超微細加工用電子線ポリマーレジストの開発と評価, ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 2012, 21, p. 38	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

04.03.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2016-012104 A (大日本印刷株式会社) 2016.01.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 5