

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6086222号  
(P6086222)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8F 20/10 (2006.01)</b>	CO8F 20/10
<b>GO3F 7/26 (2006.01)</b>	GO3F 7/26 501

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-49918 (P2013-49918)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成25年3月13日 (2013.3.13)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-173073 (P2014-173073A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年9月22日 (2014.9.22)	(72) 発明者	中条 美帆
審査請求日	平成28年1月4日 (2016.1.4)		神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所 内
		審査官	小森 勇
		(56) 参考文献	特開2005-126459 (JP, A)
			)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	
			CO8F 20/10
			GO3F 7/26

(54) 【発明の名称】 半導体リソグラフィー用ポリマーの評価方法及び該評価方法を含む製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体リソグラフィー用重合体の分子量(M)の評価方法であって、  
評価対象とするサンプル(S)と、基準サンプル(R)の分子量(M)の測定を、連続して行い、測定値として得られる、前記サンプル(S)の分子量(M<sub>S</sub>)と前記基準サンプル(R)の分子量(M<sub>R</sub>)の差(M<sub>S</sub> - M<sub>R</sub>)を M として、Mを用いて、前記サンプル(S)の分子量を評価する分子量の評価方法。

【請求項2】

前記基準サンプル(R)の分子量(M<sub>R</sub>)が、前記サンプル(S)の分子量(M<sub>S</sub>)に対して、下記式(I)を満たす、請求項1記載の分子量(M)の評価方法。

$$0.7 (M_S) / (M_R) \leq 1.3 \dots (I)$$

【請求項3】

半導体リソグラフィー用重合体の吸光度(A)の評価方法であって、  
評価対象とするサンプル(S)と、基準サンプル(R)の吸光度(A)の測定を、連続して行い、測定値として得られる、前記サンプル(S)の吸光度(A<sub>S</sub>)と前記基準サンプル(R)の吸光度(A<sub>R</sub>)の差(A<sub>S</sub> - A<sub>R</sub>)を A として、Aを用いて、前記サンプル(S)の吸光度を評価する吸光度の評価方法。

【請求項4】

前記基準サンプル(R)の吸光度(A<sub>R</sub>)が、前記サンプル(S)の吸光度(A<sub>S</sub>)に対して、下記式(II)を満たす、請求項2記載の吸光度(A)の評価方法。

10

20

0.7 (A<sub>S</sub>) / (A<sub>R</sub>) 1.3 ... (II)

【請求項5】

前記基準サンプル(R)が、前記サンプル(S)と同一品種の重合体を用いる、請求項1～4の何れか一項に記載の評価方法。

【請求項6】

請求項1～5の何れか一項に記載の評価方法を含む、半導体リソグラフィー用重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体リソグラフィー用重合体の評価方法及び該評価方法を含む半導体リソグラフィー用重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子、液晶素子等の製造工程においては、近年、リソグラフィーによるパターン形成の微細化が急速に進んでいる。微細化の手法としては、照射光の短波長化がある。

最近では、KrFエキシマレーザー(波長: 248nm)リソグラフィー技術が導入され、さらなる短波長化を図ったArFエキシマレーザー(波長: 193nm)リソグラフィー技術及びEUVエキシマレーザー(波長: 13nm)リソグラフィー技術が研究されている。

また、例えば、照射光の短波長化及びパターンの微細化に好適に対応できるレジスト組成物として、酸の作用により酸脱離性基が脱離してアルカリ可溶性となる重合体と、光酸発生剤とを含有する、いわゆる化学増幅型レジスト組成物が提唱され、その開発が進められている。

【0003】

ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいて用いられる化学増幅型レジスト用重合体としては、波長193nmの光に対して透明なアクリル系重合体が注目されている。

例えば下記特許文献1には、単量体として、(A)ラクトン環を有する脂環式炭化水素基がエステル結合している(メタ)アクリル酸エステル、(B)酸の作用により脱離可能な基がエステル結合している(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)極性の置換基を有する炭化水素基又は酸素原子含有複素環基がエステル結合している(メタ)アクリル酸エステルを用いてなるレジスト用の重合体が記載されている。

【0004】

ところで、リソグラフィー用重合体に限らず、構造や性能を明らかにするために重合体の評価を行い、品質管理を行うことは重要である。

リソグラフィー用重合体においては、分子量、組成比、193nmにおける吸光度、溶解性などが主な評価項目となり、これらの評価方法は下記特許文献1～3のように、GPC(分子量)、NMR(組成比)、紫外可視分光光度計(193nmにおける吸光度)、目視判断(溶解性)を用いるのが一般的である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-145955号公報

【特許文献2】特開2006-036894号公報

【特許文献3】特開2009-009114号公報

【特許文献4】特開2003-194797号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、次世代リソグラフィー用重合体においては、分子量分布、組成分布、そ

10

20

30

40

50

の結果重合体が持つ性能を精密に制御しており、構造評価、性能評価においても、厳密さが求められる。

特許文献1～3に記載のGPCによる分子量測定や紫外可視分光光度計による透過率測定では、装置の調子や装置の置かれている環境に起因する日間差が大きく、厳密な評価が求められる次世代のリソグラフィー用重合体に適した方法となっていないのが現状である。

例えば、ある日測定したサンプルAの分子量と別の日に測定したサンプルBの分子量は、直接比較することができない。また、ある日分子量を測定したサンプルAを、別の日に再び分子量を測定した場合、サンプルAに変化はなくても装置の日間差により分子量が変わってしまうことがある。

【0007】

このような問題を解決するため、特許文献4には精度良く重合体の分子量を測定する方法が記載されている。

しかし、この方法によれば、重合体の特徴に合わせて、試料の注入量や試料濃度を設定する必要があり、煩雑であるという問題があった。

【0008】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、高精度で簡便なリソグラフィー用重合体の評価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】

【0009】

本発明の第1の態様は、

半導体リソグラフィー用重合体の分子量(M)の評価方法であって、評価対象とするサンプル(S)と、基準サンプル(R)の分子量(M)の測定を、連続して行い、測定値として得られる、前記サンプル(S)の分子量(M<sub>S</sub>)と前記基準サンプル(R)の分子量(M<sub>R</sub>)の差(M<sub>S</sub> - M<sub>R</sub>)をMとして、Mを用いて、前記サンプル(S)の分子量を評価する分子量の評価方法に関する。

【0010】

本発明の第2の態様は、

前記基準サンプル(R)の分子量(M<sub>R</sub>)が、前記サンプル(S)の分子量(M<sub>S</sub>)に対して、下記式(I)を満たす、前記分子量(M)の評価方法に関する。

$$0.7 (M_S) / (M_R) \leq 1.3 \dots (I)$$

【0011】

本発明の第3の態様は、

半導体リソグラフィー用重合体の吸光度(A)の評価方法であって、評価対象とするサンプル(S)と、基準サンプル(R)の吸光度(A)の測定を、連続して行い、測定値として得られる、前記サンプル(S)の吸光度(A<sub>S</sub>)と前記基準サンプル(R)の吸光度(A<sub>R</sub>)の差(A<sub>S</sub> - A<sub>R</sub>)をAとして、Aを用いて、前記サンプル(S)の吸光度を評価する吸光度の評価方法に関する。

【0012】

本発明の第4の態様は、

前記基準サンプル(R)の吸光度(A<sub>R</sub>)が、前記サンプル(S)の吸光度(A<sub>S</sub>)に対して、下記式(II)を満たす、前記吸光度(A)の評価方法に関する。

$$0.7 (A_S) / (A_R) \leq 1.3 \dots (II)$$

【0013】

本発明の第5の態様は、

前記基準サンプル(R)が、前記サンプル(S)と同一品種の重合体を用いる、前記評価方法に関する。

【0014】

本発明の第6の態様は、

前記評価方法を含む、半導体リソグラフィー用重合体の製造方法に関する。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の方法によれば、半導体リソグラフィー用重合体の構造や性能を、簡便に高精度で評価することができる。

また、本発明を用いることにより、より再現性の高い、半導体リソグラフィー用重合体の製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本明細書において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシを意味する。

また、「連続」とは、「装置が測定可能な状態を途切れさせないこと」を意味する。

具体的には、分子量測定においては、GPCの電源、送液ポンプ、カラムオープン、検出器等の測定に関わる全ての部分において、設定した条件で稼働し続けていることを意味する。いずれか1つでも、停止したり、運転条件が変更されたりした場合は「連続」にはならない。

また、吸光度測定においては、分光光度計の電源、光源ランプ、検出器等が対象となる。

## 【0017】

<リソグラフィー用重合体>

本発明において評価の対象となるリソグラフィー用重合体は、リソグラフィー工程に用いられる重合体であれば、特に限定されずに適用することができる。

例えば、ポジ型又はネガ型のレジスト膜の形成に用いられるポジ型又はネガ型レジスト用重合体、レジスト膜の上層に形成される反射防止膜(TARC)、又はレジスト膜の下層に形成される反射防止膜(BARC)の形成に用いられる反射防止膜用重合体、ギャップフィル膜の形成に用いられるギャップフィル膜用重合体、トップコート膜の形成に用いられるトップコート膜用重合体が挙げられる。

## 【0018】

レジスト用重合体の例としては、酸脱離性基を有する構成単位の1種以上と、極性基を有する構成単位の1種以上とを含む重合体が挙げられる。

## 【0019】

反射防止膜用重合体の例としては、吸光性基を有する構成単位と、レジスト膜と混合を避けるため、硬化剤などと反応して硬化可能な反応性官能基を有する構成単位とを含む重合体が挙げられる。

ここで、「吸光性基」とは、レジスト組成物中の感光成分が感度を有する波長領域の光に対して、高い吸収性能を有する基であり、具体例としては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環等の環構造(任意の置換基を有していてもよい。)を有する基が挙げられる。

特に、照射光として、KrFレーザ光が用いられる場合には、アントラセン環又は任意の置換基を有するアントラセン環が好ましく、ArFレーザ光が用いられる場合には、ベンゼン環又は任意の置換基を有するベンゼン環が好ましい。

## 【0020】

上記任意の置換基としては、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、エステル基、アミノ基、又はアミド基等が挙げられる。

これらのうち、吸光性基として、保護又は未保護のフェノール性水酸基を有するものが、良好な現像性・高解像性の観点から好ましい。

上記吸光性基を有する構成単位・単量体として、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0021】

硬化剤などと反応して硬化可能な反応性官能基とは、具体例としては、アミノ基、アミ

10

20

30

40

50

ド基、ヒドロキシル基、エポキシ基等が挙げられ、これらを有する構成単位・単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-プロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

#### 【0022】

ギャップフィルム用重合体の例としては、狭いギャップに流れ込むための適度な粘度を有し、レジスト膜や反射防止膜との混合を避けるため、硬化剤などと反応して硬化可能な反応性官能基を有する構成単位を含む重合体、具体的にはヒドロキシスチレンと、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の単量体との重合体が挙げられる。

液浸リソグラフィーに用いられるトップコート膜用重合体の例としては、カルボキシル基を有する構成単位を含む重合体、水酸基が置換したフッ素含有基を有する構成単位を含む重合体等が挙げられる。

#### 【0023】

これらのリソグラフィー用重合体を分子設計通りに共重合反応させることは容易でなく、分子量や単量体の組成比にばらつきが生じる。また分子設計が同じでも、製造方法が違えば、分子量や単量体の組成比におけるばらつきの度合いが異なり、リソグラフィー工程にあってはかかる製造方法の違いだけでも性能に差が生じ得る。本発明の評価方法によれば、そのような製造方法の違いによる性能の差も評価できるため、リソグラフィー用重合体は本発明における評価対象の重合体として好ましい。

#### 【0024】

<レジスト用重合体>

以下、リソグラフィー用重合体の代表例としてレジスト用重合体(以下、単に重合体ということもある。)を挙げて本発明を説明するが、他のリソグラフィー用重合体も同様に適用できる。

レジスト用重合体は、レジスト膜の形成に用いられる重合体であれば、特に限定されずに適用することができる。

#### 【0025】

具体的には、酸脱離性基を有する構成単位の1種以上と、極性基を有する構成単位の1種以上とを含むレジスト用重合体が好ましい。該レジスト用重合体は、酸脱離性基を有する単量体の1種以上と、極性基を有する単量体の1種以上とからなる単量体混合物を重合して得られる。

#### 【0026】

[酸脱離性基を有する構成単位・単量体]

「酸脱離性基」とは、酸により開裂する結合を有する基であり、該結合の開裂により酸脱離性基の一部又は全部が重合体の主鎖から脱離する基である。

酸脱離性基を有する構成単位を含む重合体は、レジスト組成物として用いた場合、酸によってアルカリに可溶となり、レジストパターンの形成を可能とする作用を奏する。

酸脱離性基を有する構成単位の含有量は、感度及び解像度の点から、重合体を構成する全構成単位のうち、20モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましい。また、基板等への密着性の点から、60モル%以下が好ましく、55モル%以下がより好ましく、50モル%以下がさらに好ましい。

#### 【0027】

酸脱離性基を有する単量体は、酸脱離性基、及び重合性多重結合を有する化合物であればよく、公知のものを使用できる。重合性多重結合とは重合反応時に開裂して共重合鎖を形成する多重結合であり、エチレン性二重結合が好ましい。

#### 【0028】

酸脱離性基を有する単量体の具体例として、炭素数6~20の脂環式炭化水素基を有し、かつ酸脱離性基を有している(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。該脂環式炭化水素基は、(メタ)アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子と直接結合していてもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。

10

20

30

40

50

該(メタ)アクリル酸エステルには、炭素数6~20の脂環式炭化水素基を有するとともに、(メタ)アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル、又は、炭素数6~20の脂環式炭化水素基を有するとともに、該脂環式炭化水素基に-COOR基(Rは置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、又はオキセパニル基を表す。)が直接又は連結基を介して結合している(メタ)アクリル酸エステルが含まれる。

#### 【0029】

特に、波長250nm以下の光で露光するパターン形成方法に適用されるレジスト組成物を製造する場合には、酸脱離性基を有する単量体の好ましい例として、例えば、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、1-(1'-アダマンチル)-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロペンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

酸脱離性基を有する単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0030】

[極性基を有する構成単位・単量体]

「極性基」とは、極性を持つ官能基又は極性を持つ原子団を有する基であり、具体例としては、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基、カルボニル基、フッ素原子を含む基、硫黄原子を含む基、ラクトン骨格を含む基、アセタール構造を含む基、エーテル結合を含む基などが挙げられる。

これらのうちで、波長250nm以下の光で露光するパターン形成方法に適用されるレジスト用重合体は、極性基を有する構成単位として、ラクトン骨格を有する構成単位を有することが好ましく、さらに後述の親水性基を有する構成単位を有することが好ましい。

#### 【0031】

(ラクトン骨格を有する構成単位・単量体)

ラクトン骨格としては、例えば、4~20員環程度のラクトン骨格が挙げられる。ラクトン骨格は、ラクトン環のみの単環であってもよく、ラクトン環に脂肪族又は芳香族の炭素環又は複素環が縮合していてもよい。

重合体がラクトン骨格を有する構成単位を含む場合、その含有量は、基板等への密着性の点から、全構成単位(100モル%)のうち、20モル%以上が好ましく、35モル%以上がより好ましい。また、感度及び解像度の点から、60モル%以下が好ましく、55モル%以下がより好ましく、50モル%以下がさらに好ましい。

#### 【0032】

ラクトン骨格を有する単量体としては、基板等への密着性に優れる点から、置換あるいは無置換の-バレロラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、置換あるいは無置換の-ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、無置換の-ブチロラクトン環を有する単量体が特に好ましい。

#### 【0033】

ラクトン骨格を有する単量体の具体例としては、-(メタ)アクリロイルオキシ-メチル- -バレロラクトン、4,4-ジメチル-2-メチレン- -ブチロラクトン、 -ガンマブチロラクトン(メタ)アクリレート、-(メタ)アクリロイルオキシ-メチル- -ブチロラクトン、 -ガンマブチロラクトン(メタ)アクリレート、2-(1-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、(メタ)アクリル酸パントイルラクトン、5-(メタ)アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン、8-メタクリロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン、9-メタクリロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン等が挙げられる。また、類似構造を持つ単量体として、メタクリロイルオキシこはく

10

20

30

40

50

酸無水物等も挙げられる。

ラクトン骨格を有する単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

(親水性基を有する構成単位・単量体)

本明細書における「親水性基」とは、 $-C(CF_3)_2-OH$ 、ヒドロキシ基、シアノ基、メトキシ基、カルボキシ基及びアミノ基の少なくとも1種である。

これらのうちで、波長250nm以下の光で露光するパターン形成方法に適用されるレジスト用重合体は、親水性基としてヒドロキシ基、シアノ基を有することが好ましい。

重合体における親水性基を有する構成単位の含有量は、レジストパターン矩形性の点から、全構成単位(100モル%)のうち、5~30モル%が好ましく、10~25モル%がより好ましい。

10

【0035】

親水性基を有する単量体としては、例えば、末端ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル、単量体の親水性基上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体、環式炭化水素基を有する単量体(シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等)が置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基等の親水性基を有する単量体

20

【0036】

親水性基を有する単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-プロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-又は3-シアノ-5-ノルボルニル(メタ)アクリレート、2-シアノメチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。基板等に対する密着性の点から、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、2-又は3-シアノ-5-ノルボルニル(メタ)アクリレート、2-シアノメチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

30

親水性基を有する単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

<重合開始剤>

重合開始剤を使用する重合では、重合開始剤のラジカル体が反応溶液中に生じ、このラジカル体を起点として単量体の逐次重合が進行する。本発明のレジスト用重合体の製造に用いられる重合開始剤は、熱により効率的にラジカルを発生するものが好ましく、10時間半減期温度が重合温度条以下であるものを用いることが好ましい。例えばリソグラフィ用重合体を製造する場合の好ましい重合温度は50~150であり、重合開始剤としては10時間半減期温度が50~70のものを用いることが好ましい。また重合開始剤が効率的に分解するためには、重合開始剤の10時間半減期温度と重合温度との差が10

40

以上であることが好ましい。

重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等のアゾ化合物、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物;が挙げられる。アゾ化合物がより好ましい。

【0038】

<溶媒>

50

本発明の重合体の製造方法においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、例えば、下記のもの挙げられる。

エーテル類：鎖状エーテル（例えばジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等。）、環状エーテル（例えばテトラヒドロフラン（以下、「THF」と記すこともある。）、1,4-ジオキサン等。）等。

エステル類：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」と記すこともある。）、 $\gamma$ -ブチロラクトン等。

ケトン類：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等。

アミド類：N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等。

スルホキシド類：ジメチルスルホキシド等。

芳香族炭化水素：ベンゼン、トルエン、キシレン等。

脂肪族炭化水素：ヘキサン等。

脂環式炭化水素：シクロヘキサン等。

重合溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば、重合反応終了時の反応器内の液（重合反応溶液）の固形分濃度が20～40質量％程度となる量が好ましい。

#### 【0039】

<リソグラフィー用重合体の製造方法>

以下、リソグラフィー用重合体の製造方法の代表例としてレジスト用重合体の製造方法を挙げて説明するが、他のリソグラフィー用重合体も同様に適用できる。

レジスト用重合体は、ラジカル重合法によって得ることができる。重合方法は特に限定されず、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法を適宜用いることができる。

特に、光線透過率を低下させないために、重合反応終了後に残存する単量体を除去する工程を容易に行える点、重合体の分子量を比較的軽くしやすい点から、溶液ラジカル重合法が好ましい。そのうちで、製造ロットの違いによる平均分子量、分子量分布等のばらつきが小さく、再現性のある重合体を簡便に得やすい点から、滴下重合法が更に好ましい。

#### 【0040】

滴下重合法においては、重合容器内を所定の重合温度まで加熱した後、単量体及び重合開始剤を、各々独立に、又は任意の組み合わせで、重合容器内に滴下する。単量体は、単量体のみで滴下してもよく、又は単量体を溶媒に溶解させた単量体溶液として滴下してもよい。重合容器に予め溶媒を仕込んでよく、仕込まなくてもよい。重合容器に予め溶媒を仕込まない場合、単量体又は重合開始剤は、溶媒がない状態で重合容器中に滴下される。

#### 【0041】

上記重合開始剤は、単量体に直接に溶解させてもよく、単量体溶液に溶解させてもよく、又は溶媒のみに溶解させてもよい。単量体及び重合開始剤は、同じ貯槽内で混合した後、重合容器中に滴下してもよく、各々独立した貯槽から重合容器中に滴下してもよい。

また、各々独立した貯槽から重合容器に供給する直前で混合して、重合容器中に滴下してもよい。

上記単量体及び重合開始剤は、一方を先に滴下した後、遅れて他方を滴下してもよく、両方を同じタイミングで滴下してもよい。

なお、滴下速度は、滴下終了まで一定であってもよく、単量体や重合開始剤の消費速度に応じて、多段階に変化させてもよい。滴下は、連続的又は間欠的に行ってもよい。

#### 【0042】

<評価方法>

本発明の評価方法は、リソグラフィー用重合体の分子量又は吸光度の評価方法であれば、測定する装置は特に限定されることはない。例えば、分子量の評価の装置としては、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）、FFF（フィールドフローフラクシ

10

20

30

40

50



ヨネーション)などが挙げられる。

また、吸光度の評価の装置としては、分光光度計が挙げられる

本発明において、分子量(M)とは特に限定されない。

例えば、数平均分子量(M<sub>n</sub>)、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)などが挙げられる。

ここで、評価対象サンプル(S)の分子量(M)は、M<sub>S</sub>と表し、数平均分子量(M<sub>n</sub>)をM<sub>nS</sub>、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)をM<sub>wS</sub>、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)をM<sub>w</sub>/M<sub>nS</sub>と表す。

また、基準サンプル(R)の分子量(M)は、M<sub>R</sub>と表し、数平均分子量(M<sub>n</sub>)をM<sub>nR</sub>、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)をM<sub>wR</sub>、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)をM<sub>w</sub>/M<sub>nR</sub>と表す。

10

また、本発明において、同一品種とは、実質的に同一の組成及び分子量を有する重合体を意味する。

#### 【0043】

評価の手順は以下の通りである。

(分子量測定)

(1) 評価対象とするサンプル(S)と基準サンプル(R)を準備する。

(2) 評価対象サンプル(S)の分子量(M<sub>S</sub>)と基準サンプル(R)の分子量(M<sub>R</sub>)の関係が下記(I)式を満たすように、基準サンプル(R)を選ぶ。

$$0.7 \leq (M_S) / (M_R) \leq 1.3 \dots (I)$$

20

(3) 連続して、評価対象サンプル(S)と基準サンプル(R)の評価を行い、Mを求める。(M = M<sub>S</sub> - M<sub>R</sub>)

#### 【0044】

(吸光度測定)

(1) 評価対象とするサンプル(S)と基準サンプル(R)を準備する。

(2) 評価対象サンプル(S)の吸光度(A<sub>S</sub>)と基準サンプル(R)の吸光度(A<sub>R</sub>)の関係が(II)式を満たすように、基準サンプル(R)を選ぶ。

$$0.7 \leq (A_S) / (A_R) \leq 1.3 \dots (II)$$

(3) 連続して、評価対象サンプル(S)と基準サンプル(R)の評価を行い、Aを求める。(A = A<sub>S</sub> - A<sub>R</sub>)

30

#### 【0045】

ここで、前記式(I)又は(II)は、基準サンプル(R)と評価対象サンプル(S)の分子量又は吸光度の比である。

評価の安定性及び精度の観点から、0.7 ≤ (M<sub>S</sub>) / (M<sub>R</sub>) ≤ 1.3 (又は0.7 ≤ (A<sub>S</sub>) / (A<sub>R</sub>) ≤ 1.3)が好ましく、0.8 ≤ (M<sub>S</sub>) / (M<sub>R</sub>) ≤ 1.2 (又は0.8 ≤ (A<sub>S</sub>) / (A<sub>R</sub>) ≤ 1.2)がより好ましく、0.9 ≤ (M<sub>S</sub>) / (M<sub>R</sub>) ≤ 1.1 (又は0.9 ≤ (A<sub>S</sub>) / (A<sub>R</sub>) ≤ 1.1)がさらに好ましい。

これは、基準サンプル(R)の評価値(M<sub>R</sub>又はA<sub>R</sub>)と評価対象サンプル(S)の評価値(M<sub>S</sub>又はA<sub>S</sub>)が近い方が、その差(M又はA)が安定しやすいためである。

また、評価対象サンプル(S)と基準サンプル(R)の種類に限定はないが、より精度の高い評価を行うためには、同一品種の重合体を用いることが望ましい。

40

#### 【0046】

得られたM又はAを用いて、評価対象サンプルSの分子量又は吸光度を評価する。この方法を用いることで、評価方法に日間差が生じやすい場合であっても、日間差の影響をなくして評価することが可能となる。

例えば、ある日測定したサンプルAの分子量と別の日に測定したサンプルBの分子量を直接比較することができる。

また、ある日分子量を測定したサンプルAを別の日に再び分子量を測定した場合、サンプルAに変化がなければ、分子量も一致する。

本発明の方法は、特に品質管理に最適に用いられる。

50

## 【実施例】

## 【0047】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## &lt; 製造例 &gt;

## 【0048】

## (工程1A)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサー、滴下漏斗及び温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、乳酸エチル72.6部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80に上げた。

10

## (工程2A)

-メタクリロイルオキシ-ε-ブチロラクトン(GBLMA)30.6部、1-エチルシクロヘキシルメタクリレート(ECHMA)35.3部、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル(HAdMA)21.2部、乳酸エチル130.7部、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート(和光純薬工業社製、V-601(製品名))2.6部を混合した混合溶液を滴下漏斗より一定速度で4時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80の温度を3時間保持した。

## (工程3A)

次いで、得られた反応溶液を約7倍量のメタノールと水との混合溶媒(メタノール/水=80/20容量比)に攪拌しながら滴下し、白色のゲル状物の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、再び約7倍量のメタノールと水との混合溶媒(メタノール/水=85/15容量比)に投入した。これを濾別、回収し、減圧下60で約40時間乾燥し、共重合体の粉末を得た。

20

同じ工程により、重合体を2回製造し、1ロット目を基準サンプル(R)、2ロット目を評価対象サンプル(S)とした。

## 【0049】

## (リソグラフィー用重合体の重量平均分子量)

基準サンプル(R)と目的サンプル(S)について数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を以下の方法で測定した。

約20mgのサンプルを5mLのTHFに溶解し、0.5µmのメンブランフィルターで濾過して試料溶液を調製し、この試料溶液を東ソー製ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)装置:HCL-8220(製品名)を用いて、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)を測定し、分子量分布(Mw/Mn)を求めた。この測定において、分離カラムは、昭和電工社製、Shodex GPC LF-804L(製品名)を3本直列にしたものを用い、溶剤はTHF(テトラヒドロフラン)、流量1.0mL/min、検出器は示差屈折計、測定温度40、注入量0.1mLで、標準ポリマーとしてポリスチレンを使用した。

30

## 【0050】

## (リソグラフィー用共重合体の吸光度)

基準サンプル(R)と目的サンプル(S)について吸光度(A)を以下の方法で測定した。

40

2.0gのサンプルを8.0gの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)に溶解し、さらに0.02gのレベリング剤(日本ユニカー(株)社製、製品名:L-7001)を添加した。これを0.5µmのメンブランフィルターで濾過して試料溶液を調製し、4インチ石英ウエハー上に回転塗布した後、ホットプレート上で120、60秒間プリベークして、厚さを1000nmの薄膜を形成した。紫外可視分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)を用いて、193nmでの吸光度を測定した。

## 【0051】

## ( の計算方法)

50

データのばらつきを、標準偏差 を用いて評価した。

標準偏差 は、下記計算式で算出した。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

n : 全データ数

$x_i$  : 個々のデータ

$\bar{x}$  : 全データの平均値

【実施例 1】

【0052】

本発明の評価方法により、評価対象サンプル(S)の分子量を10日間測定した。すな  
わち、毎日基準サンプル(R)の分子量も測定し、評価対象サンプル(S)と基準サ  
ンプル(R)の差  $M = M_S - M_R$  を、評価対象サンプルの分子量とした。10日間の測定結  
果、平均及び を表1に示す。 10

ここで、例えば測定日1では、評価に用いた  $M_{nS}$  は、6371であり、 $M_{nR}$  は、6  
297である。 $(M_S) / (M_R) = 1.01$ であり、式(I)を満たしている。

【0053】

【表1】

測定日	評価対象サンプル(S)			基準サンプル(R)			評価対象サンプル分子量( $\Delta M$ )		
	$M_{nS}$	$M_{wS}$	$M_w/M_{nS}$	$M_{nR}$	$M_{wR}$	$M_w/M_{nR}$	$\Delta M_n$	$\Delta M_w$	$\Delta M_w/M_n$
1	6371	10510	1.650	6297	10370	1.647	74	140	0.003
2	6223	10399	1.671	6171	10290	1.668	52	109	0.003
3	6352	10494	1.652	6296	10437	1.660	66	57	-0.008
4	6355	10463	1.646	6266	10332	1.649	89	131	-0.003
5	6306	10425	1.653	6217	10330	1.661	89	95	-0.008
6	6294	10465	1.663	6211	10361	1.668	83	104	-0.005
7	6380	10548	1.653	6291	10406	1.654	89	142	-0.001
8	6388	10548	1.651	6290	10427	1.658	98	121	-0.007
9	6358	10432	1.641	6268	10306	1.644	90	126	-0.003
10	6315	10439	1.653	6269	10364	1.648	26	75	0.005
平均	6334	10472	1.653	6259	10362	1.656	76	110	-0.002
$\sigma$	50.3	51.5	0.0084	43.5	49.6	0.0087	22.1	28.0	0.0048

【0054】

<比較例1>

実施例1と同様に、評価対象サンプル(S)の分子量を10日間測定したが、基準サ  
ンプル(R)は用いず、評価対象サンプル(S)の分子量  $M_S$  そのものを評価対象サ  
ンプルの分子量とした。10日間の測定結果、平均及び を表2に示す。 30

【0055】

【表2】

測定日	評価対象サンプル分子量( $M_S$ )		
	$M_{nS}$	$M_{wS}$	$M_w/M_{nS}$
1	6371	10510	1.650
2	6223	10399	1.671
3	6352	10494	1.652
4	6355	10463	1.646
5	6306	10425	1.653
6	6294	10465	1.663
7	6380	10548	1.653
8	6388	10548	1.651
9	6358	10432	1.641
10	6315	10439	1.653
平均	6334	10472	1.653
$\sigma$	50.3	51.5	0.0084

【実施例2】

【0056】

本発明の評価方法により、評価対象サンプル(S)の吸光度を8日間測定した。すな  
わち、毎日基準サンプル(R)の吸光度も測定し、評価対象サンプル(S)と基準サ  
ンプル(R)の差  $A = A_S - A_R$  を、評価対象サンプルの吸光度とした。8日間の測定結果、  
平均及び を表3に示す。 40

ここで、例えば測定日 1 では、評価に用いた  $A_S$  は、0.204 であり、 $A_R$  は、0.188 である。 $(A_S) / (A_R) = 1.09$  であり、式 (I I) を満たしている。

【0057】

【表 3】

測定日	評価対象 サンプル(S)	基準サンプル (R)	評価対象サンプル 吸光度( $\Delta A$ )
	$A_{S_i}$	$A_{R_i}$	$\Delta A_i$
1	0.204	0.188	0.016
2	0.218	0.206	0.012
3	0.242	0.227	0.015
4	0.249	0.244	0.005
5	0.238	0.228	0.010
6	0.191	0.188	0.003
7	0.219	0.183	0.036
8	0.222	0.207	0.015
平均	0.223	0.209	0.014
$\sigma$	0.020	0.022	0.010

10

< 比較例 2 >

【0058】

実施例 2 と同様に、評価対象サンプル (S) の吸光度を 8 日間測定したが、基準サンプル (R) は用いず、評価対象サンプル (S) の吸光度  $A_S$  そのものを評価対象サンプルの吸光度とした。8 日間の測定結果、平均及び  $\sigma$  を表 4 に示す。

20

【0059】

【表 4】

測定日	評価対象 サンプル(S)
	$A_{S_i}$
1	0.204
2	0.218
3	0.242
4	0.249
5	0.238
6	0.191
7	0.219
8	0.222
平均	0.223
$\sigma$	0.020

30

【0060】

10 日間の数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分散 ( $M_w / M_n$ ) のばらつき、また 8 日間の吸光度 ( $A$ ) のばらつきを、 $\sigma$  を用いて比較すると、すべてにおいて、実施例の方が小さい値になった。

本発明の方法は比較例の方法にくらべてばらつきが小さく、精度よく測定できることが示された。