

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成23年1月13日(2011.1.13)

【公開番号】特開2008-163319(P2008-163319A)

【公開日】平成20年7月17日(2008.7.17)

【年通号数】公開・登録公報2008-028

【出願番号】特願2007-313125(P2007-313125)

【国際特許分類】

C 0 8 F 220/26 (2006.01)

C 0 8 F 212/14 (2006.01)

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

G 0 3 F 7/039 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 220/26

C 0 8 F 212/14

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

H 0 1 L 21/30 5 7 3

H 0 1 L 21/30 5 7 4

H 0 1 L 21/30 5 7 5

G 0 3 F 7/039 6 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成22年11月22日(2010.11.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基を有する繰り返し単位 (A)、アルカリ現像液への溶解を抑制すると共に酸の作用で解離する基で水酸基を保護した構造を有する繰り返し単位 (B)、ラクトン構造を有する繰り返し単位 (C) 及び環状エーテル構造を有する繰り返し単位 (D) から選ばれる少なくとも 1 種以上の繰り返し単位を含む共重合体であって、該共重合体を含む、粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 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溶液を、圧力差 0.1 MPa で細孔径 $0.03 \mu\text{m}$ のフィルターに 60 分間通液したときのフィルター面積当たりの平均流速が 200 g/min/m^2 以上であることを特徴とする半導体リソグラフィ用共重合体。

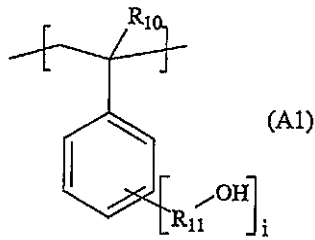
【請求項 2】

少なくとも熱媒供給用の外套缶、攪拌翼、凝縮器を備えた内容量が 100 L 以上の重合槽を用いて、水酸基を有する繰り返し単位 (A) を与える単量体、アルカリ現像液への溶解を抑制すると共に酸の作用で解離する基で水酸基を保護した構造を有する繰り返し単位 (B) を与える単量体、ラクトン構造を有する繰り返し単位 (C) を与える単量体及び環状エーテル構造を有する繰り返し単位 (D) を与える単量体から選ばれる少なくとも 1 種以上を含む単量体と、重合開始剤を、加熱した溶媒に滴下して重合する工程を含み、少なくとも該単量体を滴下する間、外套缶に供給する熱媒の温度を、重合温度 + 10 以下に制御して製造した、半導体リソグラフィ用共重合体。

【請求項 3】

繰り返し単位 (A) が、式 (A1)

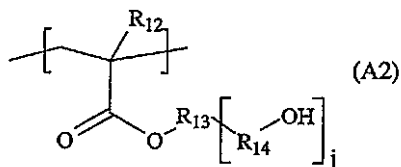
【化 1】



{ 式 (A 1) 中、 R_{10} は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{11} は単結合、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の 2 価の炭化水素基を表し、 i は 1 又は 2 の整数を表す。 }、

式 (A 2)

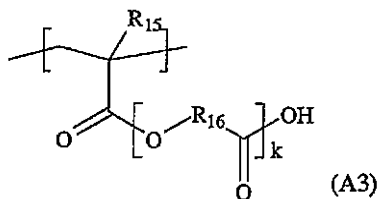
【化 2】



{ 式 (A 2) 中、 R_{12} は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{13} はフッ素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んでも良い炭素数 2 ~ 12 の 2 ~ 4 価の炭化水素基を表し、 R_{14} は単結合、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の 2 価の炭化水素基を表し、 j は 1 ~ 3 の整数を表す。 }、及び

式 (A 3)

【化 3】



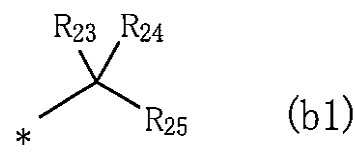
{ 式 (A 3) 中、 R_{15} は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{16} は酸素原子又は硫黄原子を含んでも良い炭素数 6 ~ 12 の 2 価の脂環炭化水素基を表し、 k は 0 又は 1 の整数を表す。 }

から選ばれる少なくとも 1 種以上の構造を含む、請求項 1 又は 2 に記載の半導体リソグラフィ用共重合体。

【請求項 4】

繰り返し単位 (B) が、繰り返し単位 (A) の水酸基を、式 (b 1)

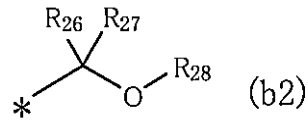
【化 4】



{ 式 (b 1) 中、* は式 (b 1) としての結合部位を表し、 R_{23} 及び R_{24} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{25} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。 R_{25} は R_{23} 又は R_{24} と結合して環を形成しても良い。 }

及び (b 2)

【化 5】

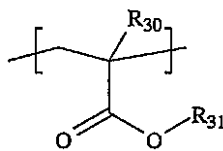


{ 式 (b 2) 中、* は式 (b 2) としての結合部位を表し、 R_{26} 及び R_{27} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{28} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。 R_{26} は、 R_{27} 又は R_{28} と結合して環を形成しても良い。} から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸解離性溶解抑制基で保護した構造を含む、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の半導体リソグラフィ用共重合体。

【請求項 5】

繰り返し単位 (C) が、式 (C 1)

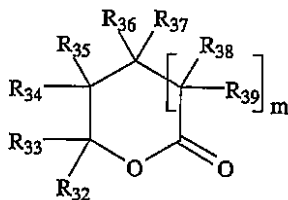
【化 6】



(C 1)

[式 (C 1) 中、 R_{30} は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{31} は式 (c)

【化 7】



(c)

{ 式 (c) 中、 $R_{32} \sim R_{39}$ のいずれか 1 つは、 R_{31} としての結合部位を有する単結合を表し、残りの $R_{32} \sim R_{39}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基又はアルコキシ基を表すか、

或いは、 $R_{32} \sim R_{39}$ のいずれか 1 つは、 R_{31} としての結合部位を有し、他の $R_{32} \sim R_{39}$ のいずれか 1 つ又は 2 つと結合して炭素数 5 ~ 15 の脂環を形成する、酸素原子又は硫黄原子を含んでも良い炭素数 3 ~ 12 の炭化水素基を表し、残りの $R_{32} \sim R_{39}$ は、いずれか 1 つ又は 2 つが前記炭素数 5 ~ 15 の脂環を形成するための単結合を表し、その他の $R_{32} \sim R_{39}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基又はアルコキシ基を表す。

m は 0 又は 1 の整数を表す。}

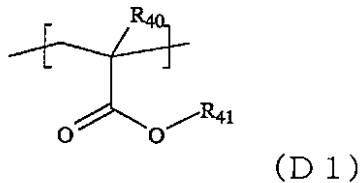
で表されるラクトン構造含有基を表す。]

で表される構造を含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の半導体リソグラフィ用共重合体。

【請求項 6】

繰り返し単位 (D) が、式 (D 1)

【化 8】



{ 式 (D 1) 中、 R_{40} は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、 R_{41} は 3 ~ 6 員環の環状エーテル構造を含む炭素数 3 ~ 7 の炭化水素基を表す。} で表される構造を含む、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項 に記載の半導体リソグラフィー用共重合体。

【請求項 7】

少なくとも熱媒供給用の外套缶、攪拌翼、凝縮器を備えた内容量が 100 L 以上の重合槽を用いて、水酸基を有する繰り返し単位 (A) を与える単量体、アルカリ現像液への溶解を抑制すると共に酸の作用で解離する基で水酸基を保護した構造を有する繰り返し単位 (B) を与える単量体、ラクトン構造を有する繰り返し単位 (C) を与える単量体、及び環状エーテル構造を有する繰り返し単位 (D) を与える単量体から選ばれる少なくとも 1 種以上を含む単量体と、重合開始剤を、加熱した溶媒に滴下して重合する工程を含む製造方法であって、少なくとも該単量体を滴下する間、外套缶に供給する熱媒の温度を、重合温度 + 10 以下に制御することを特徴とする、請求項 1 に記載の半導体リソグラフィー用共重合体の製造方法。

【請求項 8】

重合温度を、重合溶媒として含まれる成分の初留点以上とする、請求項 7 に記載の半導体リソグラフィー用共重合体の製造方法。

【請求項 9】

単量体と重合開始剤とを別々に滴下する請求項 7 又は 8 に記載の半導体リソグラフィー用共重合体の製造方法。

【請求項 10】

単量体溶液を滴下前に 25 以上に予備加熱する請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項 に記載の半導体リソグラフィー用共重合体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

上記薄膜を形成するための組成物溶液の中で、リソグラフィー用共重合体は、それぞれの薄膜の機能を発現するために必要な、光学的、化学的、物理的性質が求められる重要な構成要素であり、盛んに研究されている。

例えば、KrF エキシマレーザーを用いる化学増幅ポジ型レジストでは、ヒドロキシスチレン由来の繰り返し単位と、ヒドロキシスチレン由来のフェノール水酸基をアセタール構造や 3 級 炭化水素基等の、アルカリ現像液への溶解を抑制すると共に酸の作用で解離する基 (以下、「酸解離性溶解抑制基」と言うことがある) で保護した繰り返し単位、又は、(- アルキル) アクリル酸由来のカルボキシル基をアセタール構造や 3 級 炭化水素基等の酸解離性溶解抑制基で保護した繰り返し単位等を有する共重合体 (特許文献 1 ~ 4 等参照) 等が知られている。又、ドライエッチング耐性や、露光前後のアルカリ現像液に対する溶解速度の差を向上させるため、脂環式炭化水素基を酸解離性溶解抑制基とした繰り返し単位を有する共重合体 (特許文献 5 ~ 6 等参照) が知られている。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

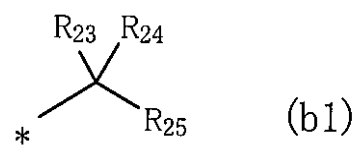
【補正対象項目名】 0 0 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 6 】

【化 1 0 】



【手続補正 4 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 7 】

式 (b 1) 中、* は式 (b 1) の結合部位を表す。R₂₃ 及び R₂₄ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げることができる。R₂₅ は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル基等の炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を挙げることができる。尚、R₂₅ は R₂₃ 又は R₂₄ と結合して環、具体的にはシクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン環、アダマンタン環、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカン環等の炭素数 5 ~ 12 の飽和脂環を形成しても良い。

特に、R₂₅ に、若しくは、R₂₅ が R₂₃ 又は R₂₄ と結合して、環、具体的にはシクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン環、アダマンタン環、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカン環等が含まれると、リソグラフィー前後でのアルカリ現像液に対する溶解性の差が大きく、微細パターンを描くのに好ましい。

【手続補正 5 】

【補正対象書類名】 明細書

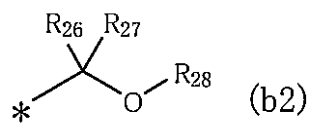
【補正対象項目名】 0 0 3 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 8 】

【化 1 1 】



【手続補正 6 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 9 】

式 (b 2) 中、* は式 (b 2) の結合部位を表す。R₂₆ 及び R₂₇ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表し、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を挙げることができる。R₂₈ は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル基等の炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を挙げることができる。尚、R₂₆ は、R₂₇ 又は R₂₈ と結合して環を形成しても良く、R₂₆ が R₂₇ と結合した環の具体例として、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン環、アダマンタン環、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカン環等を、又、R₂₆ が R₂₈ と結合した環の具体例として、ヒドロフラン環、ヒドロピラン環等をそれぞれ挙げることができる。