

【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 08 F 220/26 (2006.01)

C 08 F 212/14 (2006.01)

H 01 L 21/027 (2006.01)

G 03 F 7/039 (2006.01)

【F I】

C 08 F 220/26

C 08 F 212/14

H 01 L 21/30 5 0 2 R

H 01 L 21/30 5 7 3

H 01 L 21/30 5 7 4

H 01 L 21/30 5 7 5

G 03 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15mPa·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0.1MPaで細孔径0.03μm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200g/min/m²以上であることを特徴とする半導体リソグラフィー用共重合体。

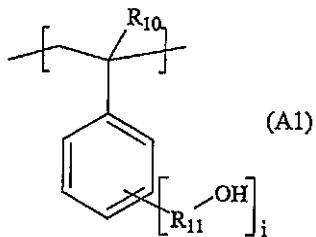
【請求項2】

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100L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ー用共重合体。

【請求項3】

繰り返し単位(A)が、式(A1)

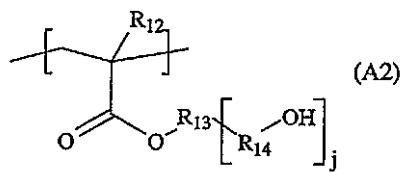
【化1】



{式(A1)中、R₁₀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、R₁₁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(A2)

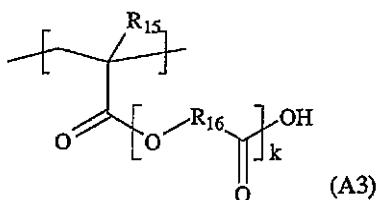
【化2】



{式(A2)中、R₁₂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、R₁₃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、R₁₄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(A3)

【化3】



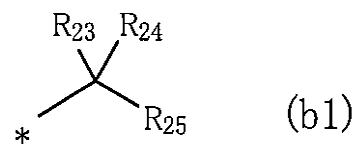
{式(A3)中、R₁₅は水素原子、又は、フッ素原子が置換しても良い炭素数1～4の炭化水素基を表し、R₁₆は酸素原子又は硫黄原子を含んでも良い炭素数6～12の2価の脂環炭化水素基を表し、kは0又は1の整数を表す。}

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ー用共重合体。

【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(b1)

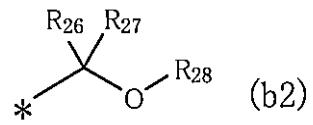
【化4】



{式(b1)中、*は式(b1)としての結合部位を表し、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、R₂₅は炭素数1～12の炭化水素基を表す。R₂₅はR₂₃又はR₂₄と結合して環を形成しても良い。}、

及び(b2)

【化5】

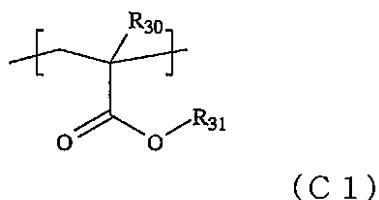


{式(b2)中、*は式(b2)としての結合部位を表し、R₂₆及びR₂₇はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基を表し、R₂₈は炭素数1～12の炭化水素基を表す。R₂₆は、R₂₇又はR₂₈と結合して環を形成しても良い。}から選ばれる少なくとも1種以上の酸解離性溶解抑制基で保護した構造を含む、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体リソグラフィー用共重合体。

【請求項5】

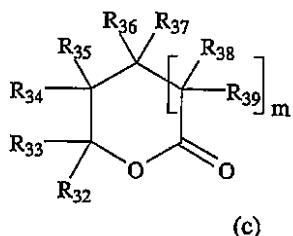
繰り返し単位(C)が、式(C1)

【化6】



[式(C1)中、R₃₀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、R₃₁は式(c)]

【化7】



{式(c)中、R₃₂～R₃₉のいずれか1つは、R₃₁としての結合部位を有する単結合を表し、残りのR₃₂～R₃₉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、R₃₂～R₃₉のいずれか1つは、R₃₁としての結合部位を有し、他のR₃₂～R₃₉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R₃₂～R₃₉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R₃₂～R₃₉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。}

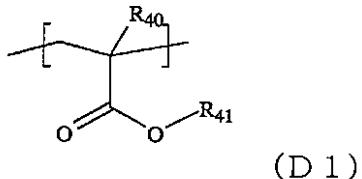
で表されるラクトン構造含有基を表す。]

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ー用共重合体。

【請求項6】

繰り返し単位(D)が、式(D1)

【化 8】



{式(D 1)中、R₄₀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、R₄₁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100L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增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

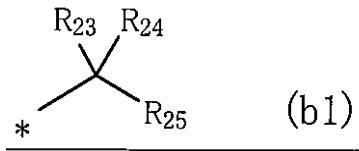
【補正対象項目名】 0 0 3 6

【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 (b1) 中、* は式 (b1) 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 - プチル基、i - プチル基等の炭素数 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 - プチル基、i - プチル基、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^{2,5,17,10}] 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^{2,5,17,10}] 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^{2,5,17,10}] 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

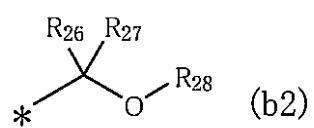
【補正対象項目名】 0 0 3 8

【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、シクロヘキシル基、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、シクロヘキサン環、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ができる。