

【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17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開2002-275215(P2002-275215A)

【公開日】平成14年9月25日(2002.9.25)

【出願番号】特願2001-368904(P2001-368904)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 20/28

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

【F I】

C 0 8 F 20/28

G 0 3 F 7/039 6 0 1

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

【手続補正書】

【提出日】平成16年5月14日(2004.5.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

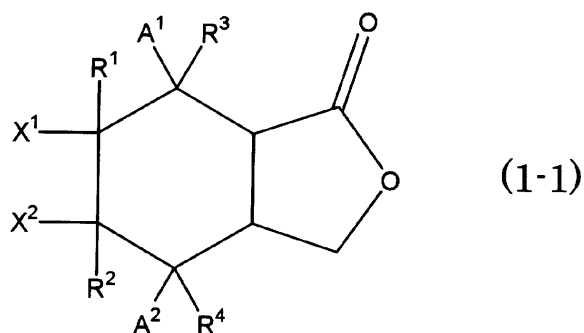
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1-1)で示される単量体を含むモノマー組成物を(共)重合して得られる重合体。

【化1】



(式(1-1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 X^1 、 X^2 はいずれか一方が(メタ)アクリロイルオキシ基であり、もう一方が水素原子である。 A^1 、 A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子であり、かつ、 A^1 と A^2 とで $-CH_2-$ を形成している場合は除く。)

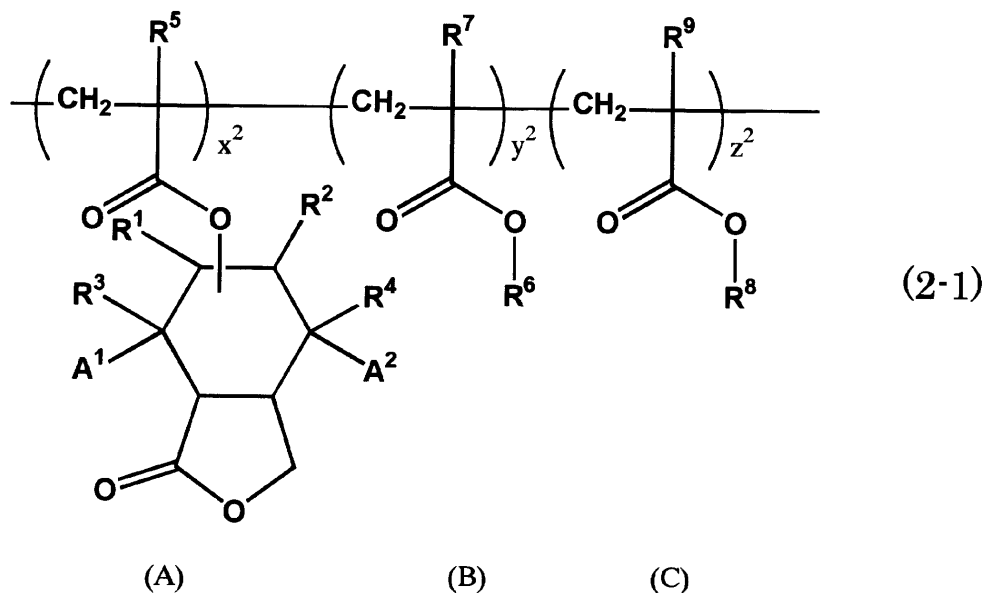
【請求項2】

前記式(1-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、いずれか1つがメチル基であり、それ以外が水素原子である請求項1に記載の重合体。

【請求項3】

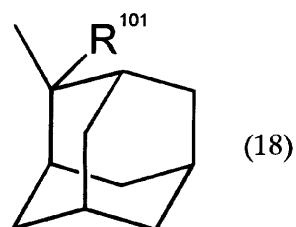
下記式(2-1)で示される重合体。

【化 2】



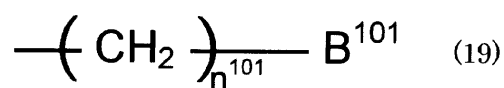
(式 (2-1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 、 R^9 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基、 R^8 は親水性官能基を有する基または水素原子である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 x^2 、 y^2 、 z^2 はそれぞれ構成単位 (A)、構成単位 (B)、構成単位 (C) の比率を示し、 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ のとき、 $0 < x^2 \leq 1$ 、 $0 \leq y^2 < 1$ 、 $0 \leq z^2 < 1$ を満たす任意の数である。ただし、構成単位 (A) において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子であり、かつ、 A^1 と A^2 とで $-CH_2-$ を形成しており、かつ、構成単位 (B) において R^6 が下記式 (18) で示される基であり、かつ、 $z^2 = 0$ である場合、および、構成単位 (A) において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子であり、かつ、 A^1 と A^2 とで $-CH_2-$ を形成しており、かつ、構成単位 (B) において R^6 が下記式 (18) で示される基であり、かつ、構成単位 (C) において R^8 が下記式 (19) で示される基である場合は除く。

【化 2 5】



(式 (18) 中、 R^{101} はメチル基またはエチル基である。)

【化 2 6】



(式 (19) 中、 B^{101} はヒドロキシル基、アルコキシル基またはアシル基であり、 n^{101} は 2 ~ 18 の整数である。)

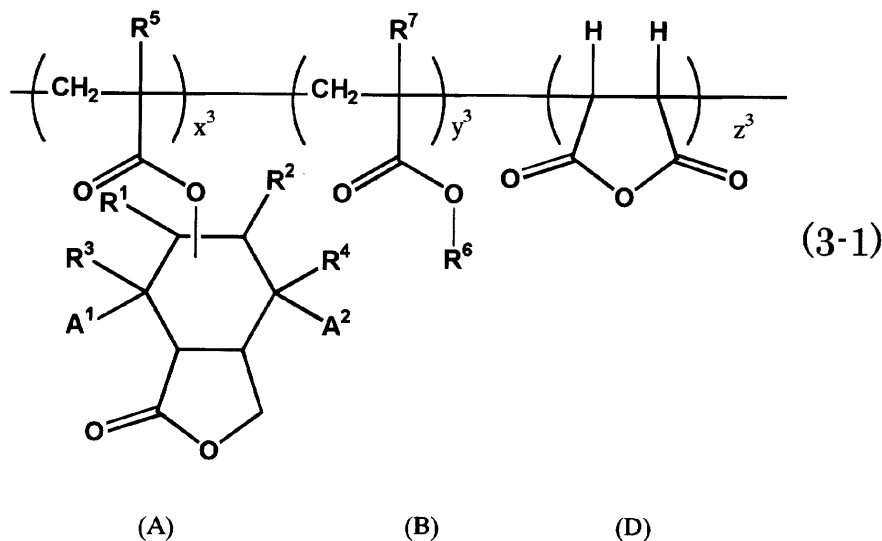
【請求項 4】

前記式(2-1)中の R^6 が、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上である請求項3に記載の重合体。

【請求項5】

下記式(3-1)で示される重合体。

【化3】



(式(3-1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 x^3 、 y^3 、 z^3 はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(D)の比率を示し、 $x^3 + y^3 + z^3 = 1$ のとき、 $0 < x^3 \leq 1$ 、 $0 \leq y^3 < 1$ 、 $0 \leq z^3 < 1$ を満たす任意の数である。ただし、構成単位(A)において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子であり、かつ、 A^1 と A^2 とで $-CH_2-$ を形成しており、かつ、構成単位(B)において R^6 が上記式(18)で示される基であり、かつ、 $z^3 = 0$ である場合は除く。)

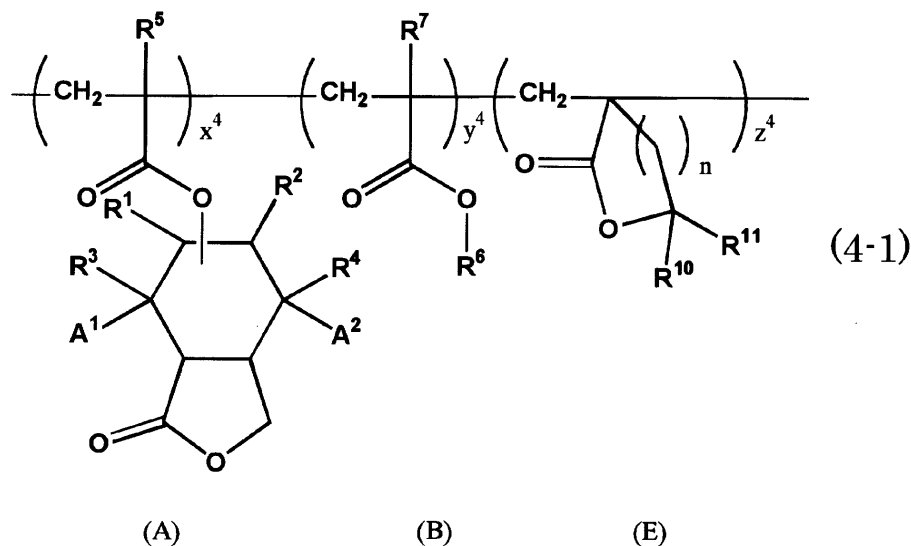
【請求項6】

前記式(3-1)中の R^6 が、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上である請求項5に記載の重合体。

【請求項7】

下記式(4-1)で示される重合体。

【化 4】



(式(4-1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 n は0～4の整数である。 x^4 、 y^4 、 z^4 はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(E)の比率を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$ のとき、 $0 < x^4 \leq 1$ 、 $0 \leq y^4 < 1$ 、 $0 \leq z^4 < 1$ を満たす任意の数である。ただし、構成単位(A)において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子であり、かつ、 A^1 と A^2 とで $-CH_2-$ を形成しており、かつ、構成単位(B)において R^6 が上記式(18)で示される基であり、かつ、 $z^4 = 0$ である場合は除く。)

【請求項 8】

前記式(4-1)中の R^6 が、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上である請求項7に記載の重合体。

【請求項 9】

質量平均分子量が1,000～100,000である請求項1～8のいずれかに記載の重合体。

【請求項 10】

請求項1～9のいずれかに記載の重合体と、光酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 11】

前記光酸発生剤の含有量が、前記重合体100質量部に対して0.1～20質量部である請求項10に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 12】

請求項10または11に記載の化学増幅型レジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、250nm以下の波長の光で露光する工程と、現像を行う工程とを含むパターン形成法。

【請求項 13】

露光に用いる250nm以下の波長の光が、ArFエキシマレーザーである請求項12に記載のパターン形成方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

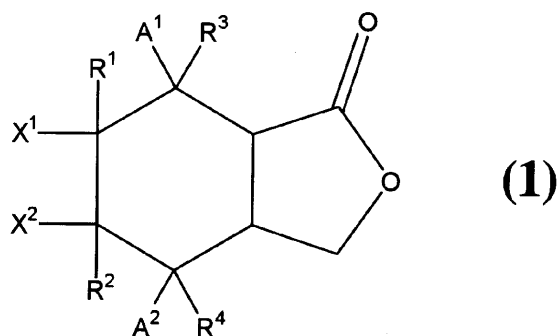
【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

【化5】



(式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 X^1 、 X^2 はいずれか一方が(メタ)アクリロイルオキシ基であり、もう一方が水素原子である。 A^1 、 A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。)

なお、上記式(1)で示される単量体には、上記式(1-1)で示される単量体も含まれる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

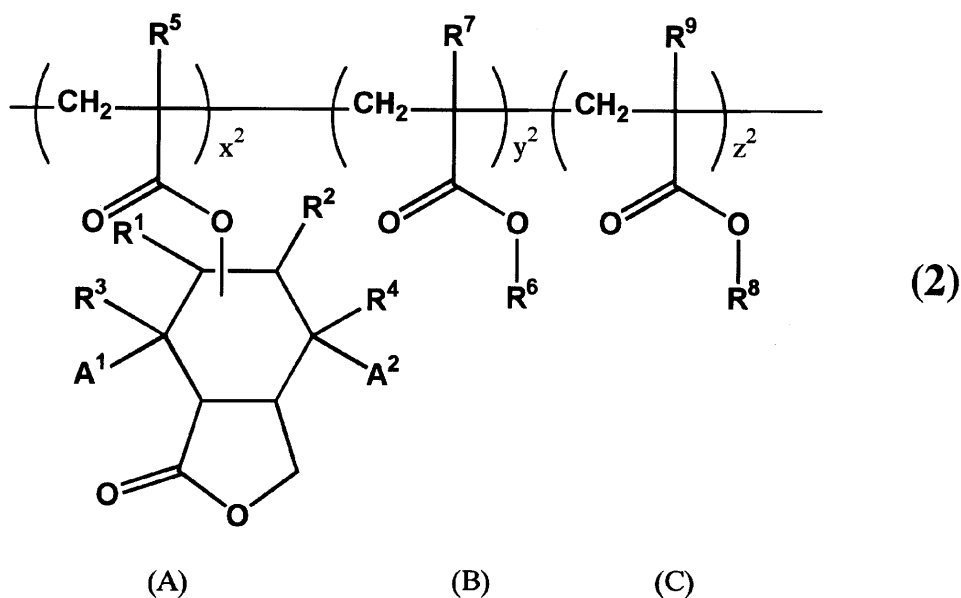
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

【化6】



(式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 、 R^9 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基、 R^8 は親水性官能基を有する基または水素原子である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 x^2 、 y^2 、 z^2 はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(C)の比率を示し、 $x^2 +$

$y^2 + z^2 = 1$ のとき、 $0 < x^2 \leq 1$ 、 $0 \leq y^2 < 1$ 、 $0 \leq z^2 < 1$ を満たす任意の数である。
)

なお、上記式 (2) で示される重合体には、上記式 (2-1) で示される重合体も含まれる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

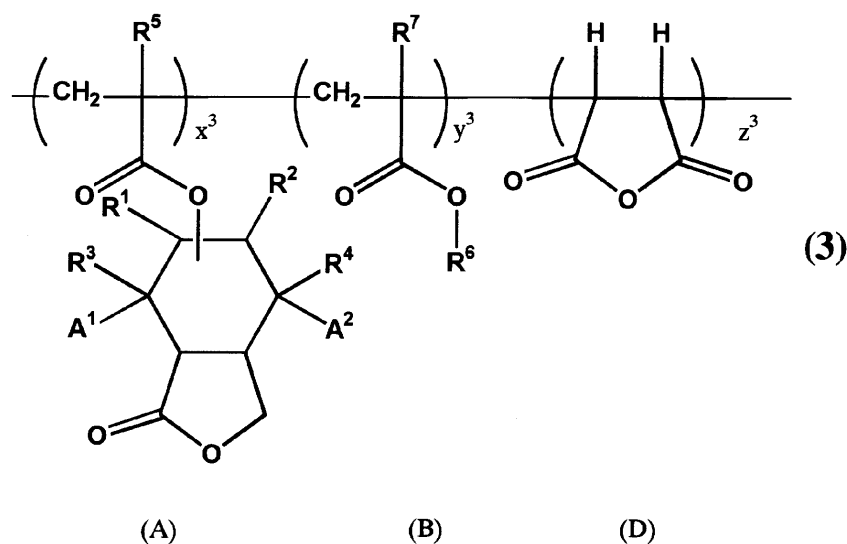
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

【化 7】



(式 (3) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 x^3 、 y^3 、 z^3 はそれぞれ構成単位 (A)、構成単位 (B)、構成単位 (D) の比率を示し、 $x^3 + y^3 + z^3 = 1$ のとき、 $0 < x^3 \leq 1$ 、 $0 \leq y^3 < 1$ 、 $0 \leq z^3 < 1$ を満たす任意の数である。)

なお、上記式 (3) で示される重合体には、上記式 (3-1) で示される重合体も含まれる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

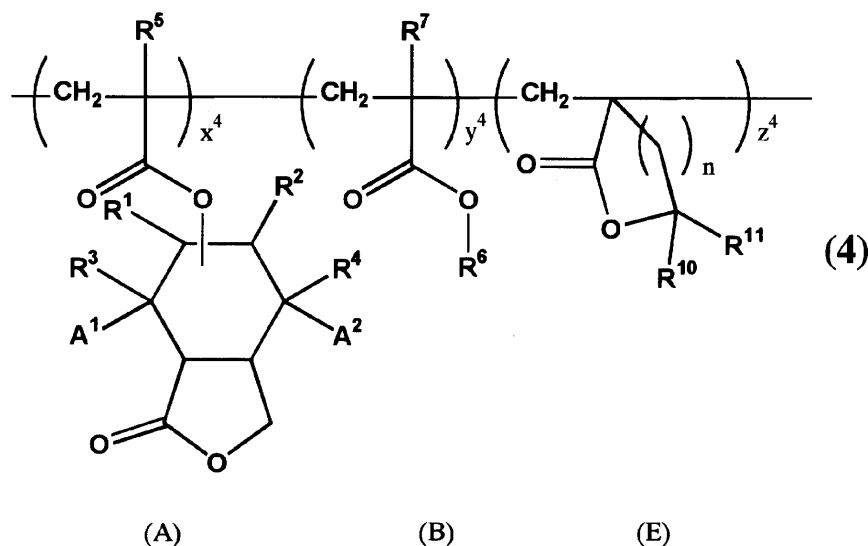
【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

【化 8】



(式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^5 、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^6 は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。 A^1 と A^2 はともに水素原子であるか、または、 A^1 と A^2 とで $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を形成している。 n は0～4の整数である。 x^4 、 y^4 、 z^4 はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(E)の比率を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$ のとき、 $0 < x^4 \leq 1$ 、 $0 \leq y^4 < 1$ 、 $0 \leq z^4 < 1$ を満たす任意の数である。)

なお、上記式(4)で示される重合体には、上記式(4-1)で示される重合体も含まれる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0115】

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下、商品名でポリフローN0.75(共栄社油脂化学工業社製)、メガファックスF173(大日本インキ化学工業社製)、サーフロンSC-105(旭硝子社製)、L-7001(信越化学社製)等が挙げられる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

[参考例1] 下記の式(5)で示される重合体(上記式(2)における、 R^5 および R^7 がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 R^6 が2-メチル-2-アダマンチル基、 A^1 、 $A^2 = -\text{CH}_2-$ 、 $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$)の製造

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

〔参考例2〕 下記の式(6)で示される重合体(上記式(2)における、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 が水素原子、 R^6 が2-メチル-2-アダマンチル基、 A^1 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$)の製造

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

参考例1のOTDMA13.33部をOTDA12.54部に、MAdMA13.22部を2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(以下、MAdAという。)12.43部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

〔参考例3〕 下記の式(7)で示される重合体(上記式(2)における、 R^5 および R^7 がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 R^6 が2-エチル-2-アダマンチル基、 A^1 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$)の製造

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

参考例1のMAdMA13.22部を2-メタクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン(以下、EAdMAという。)14.01部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

参考例1のMAdMA13.22部を1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(以下、IAdMAという。)14.83部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

〔参考例5〕 下記の式(9)で示される重合体(上記式(2)において、 R^5 、 R^7 、 R^9 がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 R^6 が2-メチル-2-アダマンチル基、 R^8 が2-ヒドロキシエチル基、 A^1 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$)の製造

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

参考例 5 の HEMA 1.47 部を 1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン（以下、HAdMA という。）2.67 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

参考例 5 の HEMA 1.47 部を β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（以下、HGBMA という。）1.92 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

参考例 5 の HEMA 1.47 部を α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（以下、GBLMA という。）1.92 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0164

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0164】

参考例 5 の HEMA 1.47 部をメタクリル酸（以下、MAA という。）0.97 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0168

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0168】

参考例 5 の HEMA 1.47 部を無水マレイン酸（以下、MA という。）1.10 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0172

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0172】

参考例 5 の OTDMA 10.67 部を OTDA 10.03 部に、MAAdMA 13.22

部をMAdA 12.43部に、HEMA 1.47部を2-メチレン-4,4-ジメチル-4-ブタノリド（以下、MDMBLという。）1.42部に変更した以外は参考例5と同様に合成し、共重合体を得た。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

〔実施例14〕

参考例1～3、実施例4、参考例5、実施例6～13および比較例1～2で得られた各共重合体100部を乳酸エチル300部、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300部に室温でそれぞれ溶解し、25質量%溶液の作成を試みた。その結果を表1に示す。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0187】

【表1】

	乳酸エチル	プロピレングリコールモノ メチルエーテルアセテート
参考例1	○	○
参考例2	○	○
参考例3	○	○
実施例4	○	○
参考例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○
実施例9	○	○
実施例10	○	○
実施例11	○	○
実施例12	○	○
実施例13	○	○
比較例1	×	×
比較例2	○	○

表中の記号の意味は、

○：均一な透明の溶液が得られた、

×：沈殿が析出した、

である。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

〔実施例 15〕

参考例 1～3、実施例 4、参考例 5、実施例 6～13 および比較例 1～2 で得られた各共重合体 100 部とトリフェニルスルホニウムトリフレート 2 部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 部に室温でそれぞれ溶解して均一溶液とした後、テフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト組成物溶液を調製した。そして、調製した各組成物溶液を 3 インチシリコンウエハー上にスピンコートし、ホットプレートを用いて 120℃、60 秒間プリベークを行い、膜厚 0.5 μm の薄膜を形成した。次に、ArF エキシマレーザー露光機（波長：193 nm）を使用して露光し、ホットプレートを用いて 120℃ で 60 秒間ベークを行った。そして、2.38 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥してレジストパターンを形成した。

【手続補正 23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0195】

【表 2】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッチング 速度	エッチング後 の表面荒れ	透過率 (%/μm)
参考例1	4.8	0.18	1.03	○	63
参考例2	5.0	0.18	1.05	○	61
参考例3	4.6	0.17	1.03	○	64
実施例4	4.5	0.17	1.04	○	62
参考例5	4.2	0.17	1.11	○	65
実施例6	4.8	0.17	1.04	○	62
実施例7	4.0	0.17	1.09	○	68
実施例8	4.6	0.18	1.10	○	66
実施例9	4.7	0.18	1.15	○	64
実施例10	5.0	0.18	1.13	○	65
実施例11	5.0	0.17	1.05	○	63
実施例12	4.8	0.17	1.04	○	63
実施例13	4.7	0.17	1.04	○	62
比較例1	5.0	0.19	1.05	○	57
比較例2	3.6	0.16	1.26	×	70

【手続補正 24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

このように本発明の重合体（実施例 4、実施例 6～13）を用いた化学増幅型レジスト組成物は、一般に使用されるレジスト溶剤に対する溶解性に優れ、十分な感度および解像度を備えた上に、優れたドライエッチング耐性および透過率を有していた。それに対して、比較例 1 の重合体は有機溶剤に対する溶解性に劣っており、この重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物は透過率に劣っていた。また、比較例 2 の重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物は感度およびエッチング耐性に劣っていた。