

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-2633

(P2010-2633A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H025
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-160865 (P2008-160865)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成20年6月19日 (2008.6.19)		三菱レイヨン株式会社
			東京都港区港南一丁目6番41号
		(72) 発明者	中村 雅
			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技術研究所内
		Fターム(参考)	2H025 AA04 AB14 AB16 AC04 AC06
			AC08 AD03 BE07 BF02 BG00
			FA17

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において、現像欠陥（ディフェクト）が少ないレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを含むレジスト組成物であって、

酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを含むレジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液を水で10質量%に希釈した水溶液に含まれる不溶物の体積平均粒径が小さいレジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを含むレジスト組成物であって、該レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液の 10 質量%水希釈溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が小さいレジスト組成物。

【請求項 2】

酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーが、質量分析装置で測定したモノマーの 2 量体および 3 量体の含有量の合計が 100 ppm 以下であるモノマーのみを重合したポリマーである請求項 1 記載のレジスト組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エキシマレーザー、電子線リソグラフィー等に使用するレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶素子の製造における微細加工の分野においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては、一般に、照射光の短波長化が図られている。具体的には、照射光が従来の g 線（波長：438 nm）及び i 線（波長：365 nm）に代表される紫外線から、より短波長の DUV（Deep Ultra Violet）へと変化してきている。

20

【0003】

現在では、KrFエキシマレーザー（波長：248 nm）リソグラフィーおよび、ArFエキシマレーザー（波長：193 nm）リソグラフィー技術が市場に導入され、より短波長化を図った EUV エキシマレーザー（波長：13 nm）リソグラフィー技術などが研究されている。更に、最近ではこれらの液浸リソグラフィー技術も研究されている。また、これらとは異なるタイプのリソグラフィー技術として、電子線リソグラフィー技術についても精力的に研究されている。

【0004】

このような短波長の照射光又は電子線を用いた高解像度のレジストとして、光酸発生剤を含有する化学増幅型レジストが提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良及び開発が進められている。

30

【0005】

例えば、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいて使用される化学増幅型レジスト用ポリマーとして、波長 193 nm の光に対して透明なアクリル系ポリマーが注目されている。このようなアクリル系ポリマーとしては、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルとエステル部にラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルのポリマーが知られている。

【0006】

しかしながら、近年、回路微細化が急激に進み、これらのポリマーを使用した化学増幅レジストではパターンの欠陥が発生する頻度が多くなってきている。レジストパターンの欠陥のひとつに、レジストパターンを形成するためのアルカリ現像液による現像処理の際の異物によるディフェクトと呼ばれる現像欠陥が生じることがある。また、このディフェクトにより、パターンに抜けが発生することがあった。その結果として、回路の断線や欠陥等が生じ、半導体製造工程での歩留まりが低下する。

40

【0007】

このため、例えば特許文献 1 にはレジスト溶液の経時保存時の異物の成長および析出を防止する方法が記載されている。

【特許文献 1】特開平 2004 - 143281 号

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、経時保存時に異物の成長および発生を防止できても、ディフェクトの根本的な改善が十分であるとは言えず、その改善が強く望まれている。

【0009】

本発明は、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において、現像欠陥が少ないレジスト組成物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】

【0010】

本発明の要旨は、酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを含むレジスト組成物であって、該レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液の10質量%水希釈溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が小さいレジスト組成物にある。

【発明の効果】

【0011】

本発明のレジスト組成物は、現像処理の際に、ディフェクトを防ぎ、回路の断線や欠陥を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

通常、酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを含むレジスト組成物を用いたパターンは以下のように形成される。

【0013】

始めに、シリコンウエハー等の被加工基板の表面にレジスト組成物をスピコート等により塗布し、このレジスト組成物が塗布された被加工基板をベーキング処理（プリバーク）等で乾燥し、基板上にレジスト膜を製造する。

【0014】

次いで、得られたレジスト膜にフォトマスクを介して光を照射（露光）し、露光後、適宜熱処理（露光後バーク、PEB）し、基板をアルカリ現像液に浸漬し、露光部分を現像液に溶解除去（現像処理）した後、基板を純水で洗浄して被加工基板上にレジストパターンが形成される。基板を純水で洗浄する際に、露光・現像処理した後のアルカリ現像液中の不溶物が水により凝集し、該凝集物が基板上に残った場合にディフェクトの原因となる。

【0015】

本発明のレジスト組成物は、該レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液の10質量%水希釈溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が小さいことによりディフェクトを減少することが可能となる。

【0016】

レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液の10質量%水希釈溶液中の不溶物は、現像処理した後の基板を純水で洗浄する工程で生じる不溶物に相当し、露光・現像処理した後のアルカリ現像液中の不溶物が水により凝集し生じるものであり、基板上に残った場合にディフェクトの原因となる。

【0017】

本発明では、該レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液の10質量%水希釈溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が小さいことにより、現像処理した後の基板を純水で洗浄する工程で現像液中の不溶物が凝集した大きな不溶物が形成されにくく、ディフェクトが減少する。

【0018】

さらに本発明では、レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含ま

10

20

30

40

50

れる不溶物と該現像液の10質量%水溶液中に含まれる不溶物の、累積90%粒子径の差が30以下であることが、凝集による粒径の大きな不溶物が生成されない点で好ましい。

【0019】

なお、累積90%粒子径とは、粒子径の累積分布曲線において、累積度数が90%での粒子径のことを言う。

【0020】

なお、アルカリ現像液中に含まれる不溶物の測定方法は、以下のように行った。

【0021】

レジスト組成物を6インチのシリコンウエハー上にスピコートし、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0.3 μ mのレジスト膜を製造した。

10

【0022】

次いで、アズワン製ハンディーUVランプSUV-4(波長254nm)を用いて、照射面とウエハーの間隔を5cmに設定し、20秒間露光した後、ホットプレートを用いて110、60秒間露光後ベークを行った。

【0023】

そして、23に保たれた2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(現像液)100gの入ったガラスシャーレの中へ、レジスト膜が製膜されたシリコンウエハーを60秒間浸漬し、現像処理した。

【0024】

上記の現像液を用いて、上記と同様の条件でレジスト膜の製膜、加熱処理、露光、現像を繰り返し、15枚のレジスト膜が製膜されたシリコンウエハーを現像した。

20

【0025】

この現像液と、該現像液を純水で10質量%に希釈した水溶液の粒径分布測定を行った。装置は大塚電子製濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000(高感度タイプ)を用いた。

測定温度を25、測定時間を120秒とした。また、データ処理方法は、粒子径10nm~100000nmの範囲で、マルカッド法を用いて行い、体積平均粒径(nm)、10%累積粒子径(nm)、50%累積粒子径(nm)、90%累積粒子径(nm)を求めた。

【0026】

また本発明のレジスト組成物は、酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを溶媒に溶解したものである。酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーとしては、少なくとも酸脱離性基を有するモノマーを含む原料モノマーを共重合して得られるものであり、用いる全ての原料モノマーについて、質量分析装置で測定したモノマー中に含まれる2量体および3量体の含有量の合計が100ppm以下であることが好ましい。

30

【0027】

通常、実験室や工業的に生産されたモノマーにおいては、その合成段階で2量体以上のオリゴマー、ポリマー等のポリマー不純物が生成し、2量体以上のポリマー不純物が0.05%以上含まれている場合がある。これらの2量体、3量体の低分子量オリゴマーは、であり、レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の原因と考えられる。

40

【0028】

このため、全ての原料モノマー中に含まれる2量体および3量体の重合不純物の量を100ppm以下とすることで、レジスト組成物を露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液の10質量%水希釈溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径を小さくすることが可能となる。

【0029】

なお、質量分析装置は高速液体クロマトグラフ質量分析装置(LC-MS)、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を用いることが出来る。LC-MSの場合、分離カラムをとっしても、直接、質量分析装置の検出器に試料を注入し分析しても良い。

50

【0030】

また、酸脱離性基は、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または全部がポリマーの主鎖から脱離する基である。該酸脱離性基を有するポリマーは、レジスト用組成物として用いた場合、酸で分解してアルカリ可溶性となる。

【0031】

酸脱離性基を有するモノマーとしては、レジスト用ポリマーに用いられるモノマーであれば特に制限はないが、例えば、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0032】

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共に、(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が含まれる。

【0033】

前記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。

【0034】

また該(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共に、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示す)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も含まれる。

【0035】

このような酸脱離性基を有するモノマーとして、具体的には、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、3-メタクリロイルオキシ-1-ヒドロキシアダマンタン等が挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】

また、酸脱離性基を有するモノマーは感度および解像度の点から、モノマー成分(100モル%)中、20モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましい。また、ポリマーの基板に対する密着性の点から、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。

【0037】

また、他の共重合可能なモノマーとして、極性基を有するモノマーが挙げられ、親水性基を有するモノマー、ラクトン骨格を有するモノマー等がある。

【0038】

親水性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、メトキシ基、アミノ基等が挙げられ、親水性基を有するモノマーとしては、親水性基を有するアクリル系モノマーが好ましい。親水性基を有するアクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸；アルコール残基が、親水性基を有するアルキル基である(メタ)アクリレート；アルコール残基が、親水性基を有する環式炭化水素基である(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

【0039】

前記アルキル基、環式炭化水素基は、さらに置換基(アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等)を有していてもよい。

【0040】

環式炭化水素基としては、シクロヘキシル、1-イソボルニル、アダマンチル、トリシクロデカニル、ジシクロペンチル、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチル等が挙げられる。

【0041】

10

20

30

40

50

親水性基を有するモノマーの具体例としては、(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-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート等が挙げられる。

【0042】

親水性基を有するモノマーとしては、ポリマーの基板に対する密着性の点から、3-ヒドロキシアダマンチル-1-メタクリレート(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と記す)が好ましい。

【0043】

親水性基を有するモノマーは、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0044】

親水性基を有するモノマーは、レジストパターン矩形性の点から、モノマー成分(100モル%)中、5~30モル%が好ましく、10~25モル%がより好ましい。

【0045】

ラクトン骨格を有するモノマーとしては、ラクトン骨格を有するアクリル系モノマーが好ましい。ラクトン骨格を有するアクリル系単量としては、ポリマーの基板に対する密着性の点から、置換あるいは無置換の-バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、または置換あるいは無置換の-ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレートが好ましく、無置換の-ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレートが特に好ましい。

20

【0046】

ラクトン骨格を有するモノマーの具体例としては、-メタクリロイルオキシ- -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、-メタクリロイルオキシ- -ブチロラクトン、-メタクリロイルオキシ- -メチル- -ブチロラクトン、-メタクリロイルオキシ- -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、パントイルラクトンメタクリレート、メタクリロイルオキシこはく酸無水物等が挙げられる。

【0047】

ラクトン骨格を有するモノマーとしては、ポリマーの基板に対する密着性の点から、-メタクリロイルオキシ- -ブチロラクトン(以下、GBLMAと記す)が好ましい。

30

【0048】

ラクトン骨格を有するモノマーは、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】

ラクトン骨格を有するモノマーは、ポリマーの基板に対する密着性の点から、モノマー成分(100モル%)中、30モル%以上が好ましく、35モル%以上がより好ましい。また、感度および解像度の点から、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。

【0050】

また、本発明のレジスト組成物の溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖もしくは分岐鎖ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸

40

50

エチル、乳酸エチル等のエステル類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；1,4-ジオキサン、炭酸エチレン、 ϵ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0051】

溶媒の含有量は、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して、200～5000質量部であり、300～2000質量部であることがより好ましい。

【0052】

さらに、本発明のレジスト用ポリマーを化学増幅型レジストに使用する場合は、光酸発生剤を用いることが必要である。

【0053】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される光酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。光酸発生剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0054】

このような光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる。光酸発生剤としては、中でも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩化合物が好ましく、具体的には、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0055】

光酸発生剤の含有量は、選択された光酸発生剤の種類により適宜決められるが、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して0.1質量部以上であり、0.5質量部以上であることがより好ましい。光酸発生剤の含有量をこの範囲にすることにより、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることができる。また、光酸発生剤の含有量は、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して20質量部以下であり、10質量部以下であることがより好ましい。光酸発生剤の含有量をこの範囲にすることにより、レジスト組成物の安定性が向上し、組成物を塗布する際の塗布むらや現像時のスカム等の発生が十分に少なくなる。

【0056】

さらに、本発明の化学増幅型レジスト組成物には、含窒素化合物を配合することもできる。含窒素化合物を含有させることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などがさらに向上する。つまり、レジストパターンの断面形状が矩形により近くなり、また、レジスト膜を露光し、露光後ベーク(PEB)して、次の現像処理までの間に数時間放置されることが半導体の量産ラインではあるが、そのような放置(経時)したときにレジストパターンの断面形状の劣化の発生がより抑制される。

【0057】

含窒素化合物は、公知のものいずれも使用可能であるが、アミンが好ましく、中でも、第2級低級脂肪族アミン、第3級低級脂肪族アミンがより好ましい。

【0058】

ここで「低級脂肪族アミン」とは、炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンのことをいう。

【0059】

10

20

30

40

50

第2級低級脂肪族アミン、第3級低級脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。含窒素化合物としては、中でも、トリエタノールアミンなどの第3級アルカノールアミンがより好ましい。

【0060】

含窒素化合物は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。含窒素化合物の含有量は、選択された含窒素化合物の種類などにより適宜決められるが、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して0.01質量部以上であることが好ましい。含窒素化合物の含有量をこの範囲にすることにより、レジストパターン形状をより矩形にすることができる。また、含窒素化合物の含有量は、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して2質量部以下であることが好ましい。含窒素化合物の含有量をこの範囲にすることにより、感度の劣化を小さくすることができる。

10

【0061】

また、本発明の化学増幅型レジスト組成物には、有機カルボン酸、リンのオキソ酸、または、その誘導体を配合することもできる。これらの化合物を含有させることにより、含窒素化合物の配合による感度劣化を防止することができ、また、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などがさらに向上する。

【0062】

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好ましい。

20

【0063】

リンのオキソ酸、または、その誘導体としては、例えば、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸およびそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体；ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体などが挙げられ、中でも、ホスホン酸が好ましい。これらの化合物（有機カルボン酸、リンのオキソ酸、または、その誘導体）は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

30

【0064】

また、これらの化合物（有機カルボン酸、リンのオキソ酸、または、その誘導体）の含有量は、選択された化合物の種類などにより適宜決められるが、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して0.01質量部以上であることが好ましい。これらの化合物の含有量をこの範囲にすることにより、レジストパターン形状をより矩形にすることができる。また、これらの化合物（有機カルボン酸、リンのオキソ酸、または、その誘導体）の含有量は、通常、レジスト用ポリマー100質量部に対して5質量部以下であることが好ましい。これらの化合物の含有量をこの範囲にすることにより、レジストパターンの膜減りを小さくすることができる。

【0065】

なお、含窒素化合物と有機カルボン酸、リンのオキソ酸、または、その誘導体との両方を本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有させることもできるし、いずれか片方のみを含有させることもできる。

40

【0066】

さらに、本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、その他のクエンチャー、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。これらの添加剤は、当該分野で公知のものであればいずれも使用可能である。また、これらの添加剤の配合量は特に限定されず、適宜決めればよい。

【0067】

なお本発明のレジスト組成物のアルカリ現像液は公知のものいずれを用いてもよく、露

50

光に用いる光も公知のものでよく、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、またはEUVエキシマレーザー等が挙げられ、特にArFエキシマレーザーであることが好ましい。また、電子線で露光することも好ましい。

【0068】

さらに、レジスト膜と露光装置の最終レンズとの間に、純水やパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランやパーフルオロトリアルキルアミンなどの高屈折率液体を介在させた状態で露光する液浸露光を行ってもよい。

【0069】

次に、本発明のレジスト組成物の製造方法の一例について説明する。

【0070】

本発明のレジスト組成物は、酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマーを溶媒に溶解して得られる。

【0071】

本発明では、酸と反応しアルカリ可溶性となるポリマー中にディフェクトの原因となる不純物が少ないことが必要であり、該ポリマーが、質量分析装置で測定したモノマーの2量体および3量体の含有量の合計が100ppm以下であるモノマーのみを重合したポリマーであることが望ましい。

【0072】

モノマー中の2量体、3量体の含有量の合計を100ppm以下に精製する手段としては、蒸留、吸着、ろ過等が効果的であり、これらの操作を2回以上繰り返すことで、さらに純度を上げることができる。

【0073】

常圧で液状のモノマーの大半は、蒸留により精製することができる。この場合、加熱によるモノマー同士の反応を防止するため、できるだけ低温で留出させるために、減圧下(5torr以下)で行うことが好ましい。さらには、重合禁止剤が微量存在する雰囲気蒸留することが有効である。

【0074】

重合禁止剤としては、一般的に使用されているものであれば特に制限されないが、具体的な例として、フェノチアジン等の芳香族アミン類化合物、4-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)等のアルキルフェノール類、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(以下AMXと略す)、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(以下BTOXと略す)等の2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体等を挙げることができる。

【0075】

また、蒸留回数を少なくしても、2量体、3量体の重合不純物を減らすことができるという点からAMX、BTOXがさらに好ましい。蒸留回数を減らせるという点でBTOXを使用するのが好ましい。さらには、蒸留中に酸素、空気を微量に蒸留中に吹き込むことによって、2量体、3量体のポリマー不純物を減少することができる。また、蒸留は、単蒸留で行っても良いが、熱履歴の少ない薄膜蒸留で蒸留することが好ましい。蒸留は、特に2回以上、さらに好ましくは、3回以上行うことで2量体、3量体の重合不純物を減らすことができる。

【0076】

蒸留による精製が難しいモノマーについては、吸着、ろ過で精製することが可能である。モノマーに対し、ポリマー不純物の溶解性が低い溶媒を選定し、ろ過して除去することができる。ポリマー不純物の溶解性が低い溶媒として、メタノール、イソプロパノール、水、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。特に重合不純物の除去効率が良い点で、メタノールが好ましい。さらに、前述のろ過の操作に併せて、吸着剤を用いることが好ましい。吸着材としては、活性炭が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0077】

また、ポリマーの重合方法は溶液重合方法が好ましく、一括重合でも滴下重合でもよい。中でも、組成分布および/または分子量分布の狭いポリマーが簡便に得られる点から、モノマーを重合容器中に滴下する滴下重合方法が好ましい。滴下するモノマーは、モノマーのみであっても、モノマーを有機溶媒に溶解させた溶液であってもよい。

【0078】

滴下重合方法においては、例えば、有機溶媒をあらかじめ重合容器に仕込み（この有機溶媒を「仕込み溶媒」ともいう）、所定の重合温度まで加熱した後、モノマーや重合開始剤を、それぞれ独立または任意の組み合わせで、有機溶媒に溶解させた溶液（この有機溶媒を「滴下溶媒」とも言う。）を、仕込み溶媒中に滴下する。モノマーは滴下溶媒に溶解させずに滴下してもよく、その場合、重合開始剤は、モノマーに溶解させてもよいし、重合開始剤だけを有機溶媒へ溶解させた溶液を有機溶媒中に滴下してもよい。また、仕込み溶媒が重合容器内にはない状態でモノマーあるいは重合開始剤を重合容器中に滴下してもよい。

10

【0079】

モノマーと重合開始剤は、それぞれ独立した貯槽から所定の重合温度まで加熱された仕込み溶媒へ直接滴下してもよいし、それぞれ独立した貯槽から所定の重合温度まで加熱された仕込み溶媒へ滴下する直前で混合し、前記仕込み溶媒へ滴下してもよい。

【0080】

さらに、モノマーあるいは重合開始剤を、前記仕込み溶媒へ滴下するタイミングは、モノマーを先に滴下した後、遅れて重合開始剤を滴下してもよいし、重合開始剤を先に滴下した後、遅れてモノマーを滴下してもよいし、モノマーと重合開始剤を同じタイミングで滴下してもよい。また、これらの滴下速度は、滴下終了まで一定の速度であってもよいし、モノマーや重合開始剤の消費速度に応じて、多段階に速度を変化させてもよいし、あるいは滴下を停止させたり、開始してもよい。

20

【0081】

滴下重合方法における重合温度は特に限定されないが、通常、50～150 の範囲内であることが好ましい。

【0082】

滴下重合方法において用いられる有機溶剤としては、重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル（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（以下「PGME」とも言う。）等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン（以下「THF」とも言う。）、1,4-ジオキサン等の環状エーテルなど）、エステル（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」とも言う。）など）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン（以下「MEK」とも言う。）、メチルイソブチルケトン（以下「MIBK」とも言う。）など）、アミド（N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など）、これらの混合溶剤などが挙げられる。また、これらの溶媒は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0083】

重合溶媒の使用量は特に限定されず、適宜決めればよい。通常は、共重合に使用するモノマー全量100質量部に対して30～700質量部の範囲内で使用することが好ましい。

【0084】

滴下重合方法においては、重合溶媒を2種以上使用する場合、滴下溶媒と仕込み溶媒における重合溶媒の混合比は任意の割合で設定することができる。

【0085】

有機溶媒中に滴下するモノマー溶液のモノマー濃度は特に限定されないが、5～50質

50

量%の範囲内であることが好ましい。

【0086】

なお、仕込み溶媒の量は特に限定されず、適宜決めればよい。通常は、共重合に使用するモノマー全量100質量部に対して30～700質量部の範囲内で使用することが好ましい。

【0087】

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い。このような重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNとも言う。)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート(以下、DAIBとも言う。)、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などが挙げられる。

10

【0088】

また、ArFエキシマレーザー(波長:193nm)リソグラフィーにおいて使用されるレジスト用ポリマーを製造する場合、得られるレジスト用ポリマーの光線透過率(波長193nmの光に対する透過率)をできるだけ低下させない点から、重合開始剤は、分子構造中に芳香環を有しないものが好ましい。さらに、重合時の安全性等を考慮すると、重合開始剤は、10時間半減期温度が60以上のもものが好ましい。

【0089】

重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、共ポリマーの収率を高くさせる点から、共重合に使用するモノマー全量100モル部に対して0.3モル部以上が好ましく、1モル部以上がより好ましく、共ポリマーの分子量分布を狭くさせる点から、共重合に使用するモノマー全量100モル部に対して30モル部以下が好ましい。

20

【0090】

さらに、本発明のレジスト用ポリマーを製造する際には、レジスト組成物の保存安定性を妨げない範囲で連鎖移動剤を使用してもよい。このような連鎖移動剤としては、例えば、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-オクタンチオール、1-デカンチオール、1-テトラデカンチオール、シクロヘキサンチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、2-ヒドロキシエチルメルカプタンなどが挙げられる。

30

【0091】

ArFエキシマレーザー(波長:193nm)リソグラフィーにおいて使用されるレジスト用ポリマーを製造する場合、得られるレジスト用ポリマーの光線透過率(波長193nmの光に対する透過率)をできるだけ低下させない点から、連鎖移動剤は、芳香環を有しないものが好ましい。

【0092】

溶液重合によって製造されたポリマー溶液は、必要に応じて、1,4-ジオキサン、アセトン、THF、MEK、MIBK、 γ -ブチロラクトン、PGMEA、PGME等の良溶媒で適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水、ヘキサン、ヘプタン等の多量の貧溶媒中に滴下してポリマーを析出させる。この工程は一般に再沈殿と呼ばれ、重合溶液中に残存する未反応のモノマーや重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるので、できるだけ取り除くことが好ましい。再沈殿工程は、場合により不要となることもある。その後、その析出物を濾別し、十分に乾燥して本発明のポリマーを得る。また、濾別した後、乾燥せずに湿粉のまま使用することもできる。

40

【0093】

また、製造されたポリマー溶液はそのまま、または適当な溶媒で希釈してレジスト組成物として使うこともできる。その際、保存安定剤などの添加剤を適宜添加してもよい。

【実施例】

【0094】

50

次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、試料の調整、評価等は、次に示す方法で実施した。

【0095】

(1)レジスト組成物の調製

レジスト用ポリマー10部と、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート0.2部と、溶媒であるPGMEA72部および乳酸エチル18部を混合して均一溶液とした後、孔径0.1 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。

【0096】

(2)現像液中に含まれる不溶物の測定方法

レジスト組成物を6インチの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0.3 μ mのレジスト膜を製造した。

【0097】

次いで、アズワン製ハンディーUVランプSUV-4(商品名)(波長254nm)を用いて、照射面とウエハーの間隔を5cmに設定し、20秒間露光した後、ホットプレートを用いて110、60秒間露光後ベークを行った。

【0098】

そして、23に保たれた2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(現像液)100gの入ったガラスシャーレの中へ、レジスト膜が製膜されたシリコンウエハーを60秒間浸漬し、現像処理した。

【0099】

上記の現像液を用いて、上記と同様の条件でレジスト膜の製膜、加熱処理、露光、現像を繰り返し、15枚のレジスト膜が製膜されたシリコンウエハーを現像した。

【0100】

この現像液と、該現像液を純水で10質量%に希釈した水溶液の粒径分布測定を行った。装置は大塚電子製濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000(高感度タイプ)を用いた。

測定温度を25、測定時間を120秒とした。また、データ処理方法は、粒子径10nm~100000nmの範囲で、マルカッド法を用いて行い、体積平均粒径(nm)、累積10%粒子径(nm)、累積50%粒子径(nm)、累積90%粒子径(nm)を求めた。

【0101】

(3)モノマー中の2量体および3量体の定量方法

モノマー中に含まれる2量体および3量体の量は、LC-MSを用いて以下の条件により定量した。分析条件および定量方法は以下の通りである。

【0102】

・LC-MS装置: Micromass platform LCZ
・打ち込み試料量: 10 μ l
・カラムを通さずに試料をイオン化室に直接導入して質量分析を行い、モノマーのMSスペクトル強度と、2量体および3量体のMSスペクトル強度比から、ポリマー不純物を定量した。

【0103】

(4)ディフェクト評価

レジスト組成物をシリコンウエハー(直径: 200mm)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0.4 μ mのレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機(波長: 193nm)およびマスクを使用して露光した後、ホットプレートを用いて120、60秒間露光後ベークを行った。次いで、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。

【0104】

得られたレジストパターンについて、KLAテンコール社製表面欠陥観察装置KLA 2

10

20

30

40

50

132 (商品名)により、現像欠陥数を測定した。

【0105】

現像欠陥数が10以下を、11~20を、20を超えるものをxとした。

【0106】

(参考例1)

2 - メタクリロイルオキシ - 2 - メチルアダマンタン (MA dMA) の精製 - 1 :
市販の出光石油化学製MA dMA、(以下市販MA dMAと略す)を入手し、これに含まれる2量体および3量体の含有量の合計は1385 ppmであった。

【0107】

この市販MA dMA 1,000 gにフェノチアジン 1.0 gを添加し、蒸留温度約110にて薄膜蒸留を行い精製した。留出したMA dMA中の2量体および3量体の含有量の合計は、180 ppmであった。このMA dMAを同様の条件でさらに薄膜蒸留を行いさらに精製した。留出した精製MA dMA(以下M-1と記す)中の2量体および3量体の含有量の合計は80 ppmであった。

10

【0108】

(参考例2)

2 - メタクリロイルオキシ - 2 - メチルアダマンタン (MA dMA) の精製 - 2 :
市販MA dMA 1000 gにBT O X 1.0 gを添加し、蒸留温度約110にて薄膜蒸留を行い精製した。留出した精製MA dMA(以下M-2と記す)中の2量体および3量体の含有量の合計は80 ppmであった。

20

【0109】

(参考例3)

1 - メタクリロイルオキシ - 1 - エチルシクロヘキサン (E C H M A) の精製 :
市販の大阪有機製E C H M Aを入手し、これに含まれる2量体、3量体の含有量の合計は1900 ppmであった。

【0110】

このE C H M A 1000 gにBT O X 0.5 gを添加し、蒸留温度約100にて薄膜蒸留を行い精製した。留出したE C H M A中の2量体および3量体の含有量の合計は230 ppmであった。このE C H M Aを同様の条件で薄膜蒸留を行いさらに精製した。留出した精製E C H M A(以下M-3と記す)中の2量体および3量体の含有量の合計は30 ppmであった。

30

【0111】

(参考例4)

3 - メタクリロイルオキシ - 1 - ヒドロキシアダマンタン (H A d M A) の精製 :
市販の出光石油化学製3 - メタクリロイルオキシ - 1 - ヒドロキシアダマンタン(以下市販H A d M Aと記す)を入手し、これに含まれる2量体および3量体の含有量の合計は4700 ppmであった。この市販H A d M A 1000 gをメタノール 4000 gに室温で溶解し、4 - メトキシフェノール0.1 gと活性炭50 gを投入して40でエアバブリングしながら6時間攪拌した。活性炭をろ過により除去した後、ろ液のメタノールを減圧下で留去して濃縮しH A d M Aを析出させた。さらに析出物を室温で減圧乾燥した。得られたH A d M A中の2量体および3量体の含有量の合計は830 ppmであった。

40

【0112】

さらにこのH A d M A 500 gをメタノール 2,000 g、BT O Xを0.05 gと活性炭25 gを用い同様の操作をおこない精製H A d M A(以下M-4とする)を得た。このM-4中の2量体および3量体の含有量の合計は85 ppmであった

(参考例5)

- メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトン (G B L M A) の精製 :
市販の大阪有機化学製 - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトン(市販G B L M Aと記す)を入手し、これに含まれる2量体および3量体の含有量の合計は370 ppmであった。

50

【0113】

このGBLMA 1000gにAMX0.3gを添加し、蒸留温度約90にて薄膜蒸留を行い精製した。留出したGBLMA中の2量体および3量体の含有量の合計は105ppmであった。このGBLMAを同様の条件で薄膜蒸留を行いさらに精製を行った。留出したGBLMA(M-5)中の2量体および3量体の含有量の合計は45ppmであった。

【0114】

(実施例1)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えたフラスコに、室温にてPGMEAを380g添加した後、ボールフィルターを用いて30分間PGMEA内に、200mL/分で窒素を吹き込んだ。その後、100mL/分の窒素雰囲気下で攪拌しながらフラスコ内の温度を80に上げた。参考例1で得られた精製M-1 187g、参考例5で得られた精製M-5 136g、参考例4で得られた精製M-4 95gとPGMEA 627gおよびアゾビスイソブチロニトリル(以下「AIBN」と記す)9.8gを混合したモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を滴下装置に入れ、一定速度で4時間かけてフラスコ中へ滴下した。滴下終了後、内温80で5時間保持し、重合させた。重合液を約10倍量のメタノール/水=90/10(容量比)に滴下して沈殿させ、ろ過した。得られた白色の析出物を再度、前記反応溶液に対して約10倍量のメタノール/水=95/5(容量比)へ投入し、攪拌しながら沈殿の洗浄を行った。

【0115】

次いで、洗浄後の沈殿を濾別し、減圧下60で約40時間乾燥し、GBLMA/MAdMA/HAdMAポリマーを得た。得られたポリマーのうち10gを秤量し、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリプレート0.2gと、溶媒であるPGMEA 72gおよび乳酸エチル18gを混合して均一溶液とした後、孔径0.1μmのメンブレンフィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。

【0116】

得られたレジスト組成物について、現像液中に含まれる不溶物の測定を行った。その評価結果を表1に示した。

【0117】

(実施例2)

M-1の代わりにM-2を使用したこと以外は、実施例1と同じ条件で重合反応をおこないGBLMA/MAdMA/HAdMAポリマーを得、実施例1と同様にレジスト組成物を調整し、評価結果を表1に示した。

【0118】

(実施例3)

M-1の代わりに参考例3で得られたM-3を157gを使用したこと以外は、実施例1と同じ条件で重合反応をおこない、GBLMA/ECHMA/HAdMAポリマーを得、実施例1と同様にレジスト組成物を調整し、評価結果を表1に示した。

【0119】

(比較例1)

M-1の代わりに、市販MAdMA、M-4の代わりに市販HAdMA、M-5の代わりに市販GBLMAを使用した以外は、実施例1と同じ条件で重合反応をおこない、レジスト組成物を調整し、評価結果を表1に示した。

【0120】

各原料モノマー中の2量体および3量体の含有量の合計が100ppmを超えており、露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液を水で10質量%に希釈した水溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が大きくなり、ディフェクトの発生が多くなった。

【0121】

(比較例2)

M - 3 の代わりに、市販 E C H M A、M - 4 の代わりに市販 H A d M A、M - 5 の代わりに市販 G B L M A を使用した以外は、実施例 3 と同じ条件で重合反応をおこない、レジスト組成物を調整し、評価結果を表 1 に示した。

【 0 1 2 2 】

各原料モノマー中の 2 量体および 3 量体の含有量の合計が 1 0 0 p p m を超えており、露光・現像処理した後のアルカリ現像液中に含まれる不溶物の体積平均粒径よりも、該現像液を水で 1 0 質量% に希釈した水溶液中に含まれる不溶物の体積平均粒径が大きくなり、ディフェクトの発生が多くなった。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
酸脱離性基を有するモノマー中の 2 量体および 3 量体の含有量 (PPM)	80	80	30	1385	1900
HAdMA 中の 2 量体および 3 量体の含有量 (PPM)	85			4700	
GBLMA 中の 2 量体および 3 量体の含有量 (PPM)	45			370	
露光・現像処理後のアルカリ現像液	体積平均粒径 (nm)	106	88	146	133
	累積 10% 粒子径 (nm)	70	70	109	98
	累積 50% 粒子径 (nm)	108	104	200	168
	累積 90% 粒子径 (nm)	195	179	416	346
露光・現像処理後の現像液の 10 質量% 水希釈溶液	体積平均粒径 (nm)	91	87	308	256
	累積 10% 粒子径 (nm)	48	62	30	25
	累積 50% 粒子径 (nm)	93	90	570	416
	累積 90% 粒子径 (nm)	226	211	16435	1406
累積 90% 粒子径の差 (nm)	31	32	28	16019	1060
ディフェクト	○	○	◎	×	×

10

20

30

40