

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4952012号
(P4952012)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 33/26 (2006.01)

C O 8 L 33/26

C O 8 K 5/05 (2006.01)

C O 8 K 5/05

C O 8 F 220/58 (2006.01)

C O 8 F 220/58

G O 3 F 7/033 (2006.01)

G O 3 F 7/033

G O 3 F 7/40 (2006.01)

G O 3 F 7/40 5 1 1

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-82967(P2006-82967)
 (22) 出願日 平成18年3月24日(2006.3.24)
 (65) 公開番号 特開2006-307179(P2006-307179A)
 (43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)
 審査請求日 平成20年12月5日(2008.12.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-93384(P2005-93384)
 (32) 優先日 平成17年3月29日(2005.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100100251
 弁理士 和気 操
 (74) 代理人 100174090
 弁理士 和気 光
 (72) 発明者 安陪 毅由
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内
 (72) 発明者 杉浦 誠
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内

審査官 米村 耕一

最終頁に続く

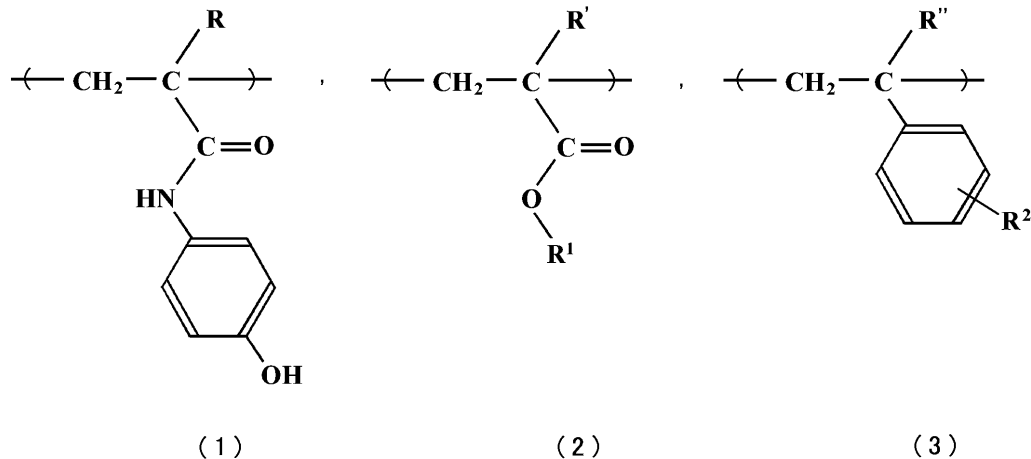
(54) 【発明の名称】 微細パターン形成用樹脂組成物および微細パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される繰返し単位と、下記式(2)および下記式(3)で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位とを含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定したポリスチレン換算質量平均分子量が1,000~500,000である重合体からなる樹脂成分と、該樹脂成分を架橋できる架橋成分と、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘプタノール、および、2-メチル-3-ヘプタノールから選ばれる少なくとも1つのアルコールに、全溶媒に対して10質量%以下の水を含む溶媒とを含み、レジストパターン上に形成された被覆膜がフォトリソスト由来の酸により架橋して、前記レジストパターン間隙を微細化することを特徴とする微細パターン形成用樹脂組成物。

【化 1】



10

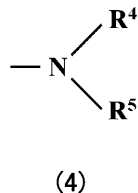
(式(1)～式(3)において、R、R'およびR''は水素原子またはメチル基を表し、R¹は1価の有機基を表し、R²は水素原子または1価の有機基を表す。)

【請求項 2】

前記架橋成分が下記式(4)で表される基を含む架橋成分I、反応性基として2つ以上の環状エーテルを含む架橋成分II、または前記架橋成分Iおよび前記架橋成分IIの混合物であることを特徴とする請求項1記載の微細パターン形成用樹脂組成物。

20

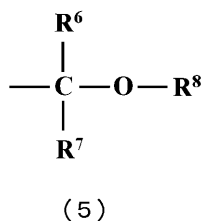
【化 1 - 1】



(式(4)において、R⁴およびR⁵は、水素原子または下記式(5)で表され、R⁴およびR⁵の少なくとも1つは下記式(5)で表され；

30

【化 1 - 2】



式(5)において、R⁶およびR⁷は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシアルキル基、またはR⁶およびR⁷が互いに連結した炭素数2～10の環を表し、R⁸は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基を表す。)

40

【請求項 3】

基板上にフォトレジストを用いてレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンが形成された基板に微細パターン形成用樹脂組成物を塗布して被覆膜を形成する工程と、

前記フォトレジスト由来の酸により前記微細パターン形成用樹脂組成物を架橋させる工程と、

アルカリ水溶液により現像処理する工程とを含む微細パターン形成方法であって、

前記微細パターン形成用樹脂組成物が請求項1または請求項2記載の微細パターン形成用樹脂組成物であることを特徴とする微細パターン形成方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフォトリソストを用いた微細加工技術に関し、特にパターンニング後に熱処理によりパターンを収縮させる際に用いられる微細パターン形成用樹脂組成物および微細パターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造方法におけるリソグラフィー工程において、いっそうの微細化が要求されるようになってきている。すなわち、リソグラフィー工程では、現在100nm以下の微細加工が必要になってきており、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトリソスト材料を用いて、微細なパターンを形成させる方法が種々検討されている。

このようなリソグラフィー技術においては、露光波長の制約から、微細化に限界が生じるのを免れないので、これまで、この波長限界をこえる微細パターンの形成を可能にするための研究が行われてきた。すなわち、ポリメチルメタクリレートなどの電子線用レジストをパターン化し、該レジストパターン上にポジ型レジストを塗布したのち、加熱処理して該レジストパターンとポジレジスト層との境界に反応層を設け、ポジ型レジストの非反応部分を除去することにより、レジストパターンを微細化する方法（特許文献1）、下層レジストパターンと上層レジストとの間に酸発生剤や酸による熱架橋を利用して反応層を形成させる方法（特許文献2）、上層レジスト塗布液として、感光性成分を含まず、水溶性樹脂や水溶性架橋剤、あるいはこれらの混合物を水溶性溶媒に溶解した微細パターン形成材料を用いて半導体装置を製造する方法（特許文献3）、基板上に化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させ、このレジストパターン上に、ポリビニルアセタールのような水溶性樹脂やテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリルのような水溶性架橋剤とアミンのような水溶性含窒素有機化合物と、場合によりフッ素およびケイ素含有界面活性剤とを含む塗膜形成剤を塗布したのち、加熱処理してレジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させ、次いで純水により、レジストパターン微細化用塗膜の非反応部分を除去する方法（特許文献4）などが提案されている。

【0003】

これらの方法は、感光性レジスト（下層レジスト）の波長限界をこえ、微細パターン形成材料（上層レジスト）によるパターンの微細化を簡単に行なうことができるという点で好ましいものであるが、レジストパターンの底部分の不必要な部分まで微細パターン形成材料の架橋を生じたり、裾ひき形状となったり、微細パターン形成材料の断面形状の垂直性が不良になったり、あるいは上層レジストパターンサイズが架橋を起こすための加熱であるミキシングベークによりパターン形状が左右されるなどの問題があり、まだ十分に満足しうるものとはいえない。また、これらのプロセスは10数nm/と温度依存性が高く、基板の大型化、パターンの微細化に際し、ウエーハ面内での温度を均一に保つことは困難であるため、得られたパターンの寸法制御性が低下するという問題がある。さらに、上記の水溶性樹脂を用いた微細パターン形成材料は、水への溶解性の制限からドライエッチングに対する耐性が低いという問題がある。半導体デバイスを作製するに際し、レジストパターンをマスクにドライエッチングにより基板上にパターンを転写するが、ドライエッチング耐性が低いとレジストパターンが基板上に精度良く転写できないという問題がある。

【0004】

そのほか、基板上にフォトリソストパターンを形成したのち、それに熱または放射線照射を施し、フォトリソストパターンを流動化させ、パターン寸法を解像限界よりも小さくする、いわゆる熱フロープロセスが提案されている（特許文献5、特許文献6）。

【0005】

しかしながら、この方法では、熱や放射線によるレジストの流動制御が困難であり、品質の一定した製品が得られないという問題がある。さらに、この熱フロープロセスを発展させた方法として、基板上にフォトレジストパターンを形成したのち、その上に水溶性樹脂膜を設け、フォトレジストの流動を制御する方法（特許文献7）が提案されているが、この方法で用いられるポリビニルアルコールのような水溶性樹脂は、水による除去時に必要とされる溶解性や経時安定性が不十分であり、残留分を生じるという問題がある。

【0006】

あるいは、フォトレジストを用いて形成されたレジストパターンを熱収縮させて、微細レジストパターンを形成する際に、レジストパターン上に被覆形成剤を設け、熱処理により、レジストパターンを熱収縮させ、水洗により除去し得るレジストパターン微細化用被覆形成剤、およびこのものを用いて効率よく微細レジストパターンを形成させる方法（特許文献8）が提案されているが、この方法ではレジストパターン微細化用被覆形成剤は水系であり、直径100nm以下のコンタクトホール等の微細なパターンへの被覆性が不十分であり、かつ水系であるため塗布時に専用のカップが必要になるためコストアップとなり、さらに、輸送などで低温となる場合、凍結・析出が生じるという問題がある。

【特許文献1】特許第2723260号公報

【特許文献2】特開平6-250379号公報

【特許文献3】特開平10-73927号公報

【特許文献4】特開2001-19860号公報

【特許文献5】特開平1-307228号公報

【特許文献6】特開平4-364021号公報

【特許文献7】特開平7-45510号公報

【特許文献8】特開2003-195527号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

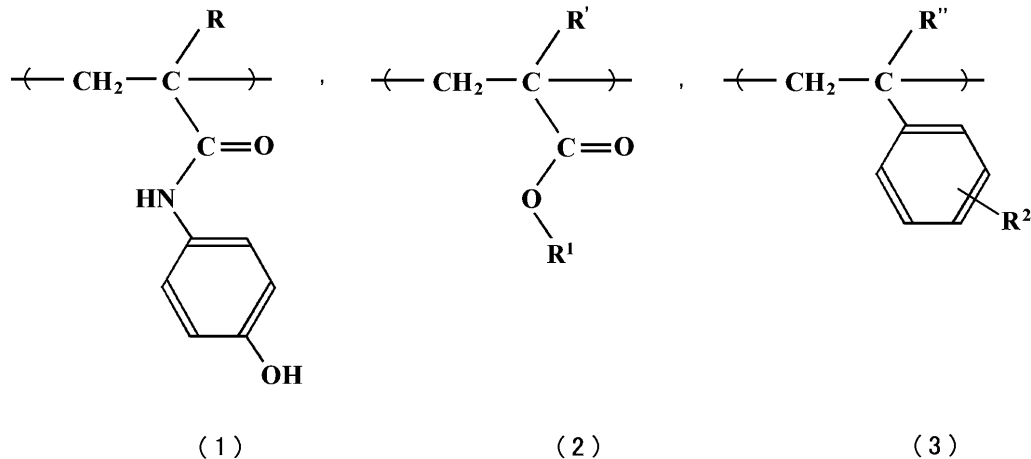
本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、フォトレジストを用いて形成されたレジストパターンを熱処理することにより微細パターンを形成するに際し、該レジストパターン上に塗布され、熱処理により、レジストパターンを円滑に収縮させることができると共に、その後のアルカリ水溶液処理により容易に除去し得る樹脂組成物の樹脂成分として用いることができる重合体に、架橋成分、および特定のアルコール溶媒とを含む微細パターン形成用樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用いた微細パターン形成方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の微細パターン形成用樹脂組成物は、下記式（1）で表される繰返し単位と、下記式（2）および下記式（3）で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位とを含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定したポリスチレン換算質量平均分子量が1,000～500,000である重合体からなる樹脂成分と、該樹脂成分を架橋できる架橋成分と、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘプタノールおよび2-メチル-3-ヘプタノールから選ばれる少なくとも1つのアルコールに、全溶媒に対して10質量%以下の水を含む溶媒とを含み、レジストパターン上に形成された被覆膜がフォトレジスト由来の酸により架橋して、上記レジストパターン間隙を微細化することを特徴とする。

【化 2】



10

上記式(1)～式(3)において、R、R'およびR''は水素原子またはメチル基を表し、R¹は1価の有機基を表し、R²は水素原子または1価の有機基を表す。

【発明の効果】

【0009】

本発明に使用できる重合体(以下、本発明の重合体ともいう)は、高分子側鎖内にアミド基とフェノール性水酸基とを有する繰返し単位と、(メタ)アクリル酸誘導体由来の繰返し単位および/またはスチレン誘導体由来の繰返し単位とを含むので、架橋成分およびアルコール溶媒と組み合わせることにより、微細なレジストパターンへの塗布特性に優れ、また硬化膜の寸法制御性にも優れる微細パターン形成用樹脂組成物が得られる。このため、基板の表面状態の如何にかかわらず、レジストパターンのパターン間隙を実効的に、精度よく微細化することができ、波長限界をこえるパターンを良好かつ経済的に低コストでパターン欠陥の少ない状態で形成することができる。

20

特に、本発明の重合体を樹脂成分として使用した微細パターン形成用樹脂組成物は、該樹脂の収縮量が大きく、収縮時の温度依存性が低く、収縮後の形状に優れ、ピッチ依存性が低いため、プロセス変動に対するパターン形成マージンであるプロセスウィンドウ(Exposure Depth-Windowともいう)が広い。また、エッチング耐性に優れている。

30

さらに、このようにして形成された微細レジストパターンをマスクとしてドライエッチングすることにより、半導体基板上に精度よくトレンチパターンやホールを形成することができ、微細トレンチパターンやホールを有する半導体装置等を簡単にかつ歩留まりよく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明者らは、熱処理によりレジストパターンを円滑に収縮させることができると共に、その後のアルカリ水溶液処理により容易に除去し得る樹脂組成物に使用できる樹脂成分について、鋭意研究を重ねた結果、水溶性樹脂ではなくアルコール可溶性な特定の樹脂が、効率よく微細パターンを形成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

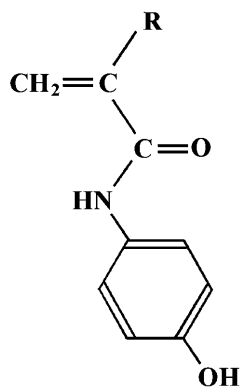
本発明の微細パターン形成用樹脂組成物に樹脂成分として使用できる重合体は、式(1)で表されるフェノール類に由来する水酸基(-OH)と高分子側鎖内にアミド基とを有する繰返し単位と、式(2)で表される(メタ)アクリル酸誘導体由来の繰返し単位および/または式(3)で表されるスチレン誘導体由来の繰返し単位とを含む重合体である。この重合体を用いることにより、エッチング耐性に優れた微細パターン形成用樹脂組成物が得られる。

【0011】

式(1)で表される繰返し単位は、式(1-1)で表される単量体を重合させて得られる。

50

【化 3】



(1-1)

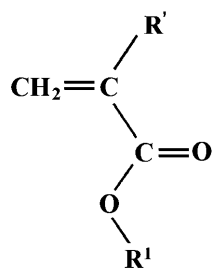
R は水素原子またはメチル基を表す。R がメチル基である p - ヒドロキシメタクリルア
ニリドが重合性、アルコール溶剤への溶解性により優れている理由で好ましい。

また、式 (1 - 1) で表される単量体は、重合体を構成する全単量体に対して、通常 3
0 ~ 9 5 モル %、好ましくは 4 0 ~ 9 0 モル % 配合される。3 0 モル % 未満であると、微
細パターン形成用樹脂組成物の樹脂成分として使用した場合に、後述する架橋成分との反
応部位が少なすぎ、パターンの収縮を起こすことができず、9 5 モル % をこえると、アル
コール溶剤への溶解不良を起こし、パターン欠陥の原因となるおそれがある。

【 0 0 1 2 】

式 (2) で表される繰返し単位は、式 (2 - 1) で表される単量体を重合させて得られ
る。

【化 4】



(2-1)

R' は、式 (2) における R' と同一であり、水素原子またはメチル基を表す。

R¹ は、式 (2) における R¹ と同一であり、1 価の有機基を表す。1 価の有機基として
は、位の炭素原子にフルオロアルキル基を有するフッ素アルコール基、炭素数 1 ~ 2 0
の 1 価の炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

位の炭素原子にフルオロアルキル基を有するフッ素アルコール基を有する単量体は、
下記式 (2 - 1 - 1) で表すことができる。

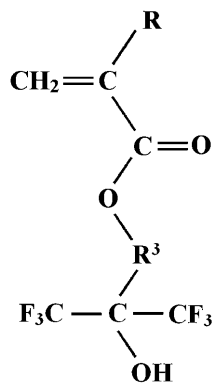
10

20

30

40

【化 5】



(2-1-1)

10

式(2-1-1)において、Rは水素原子またはメチル基を表す。また、R³は直鎖状または環状の2価の炭化水素基を表す。直鎖状または環状の2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、1,3-シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等、炭素数3~10のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基、1,4-ノルボルニレン基や2,5-ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基や2,6-アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の2ないし4環式の炭素数4~30の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基を挙げることができる。

20

30

【0014】

特に、R³が脂肪族環状炭化水素基であるときは、ビストリフルオロメチル-ヒドロキシメチル基とR³との間にスペーサーとして炭素数1~4のアルキレン基を挿入することが好ましい。

上記の中で、式(2-1-1)としては、R³が2,5-ノルボルニレン基、1,2-プロピレン基が好ましい。

好適な式(2-1-1)としては、4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1-ブチルメタクリレートが挙げられる。

【0015】

40

式(2-1)において、R¹が炭素数1~20の1価の炭化水素基の場合、その1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基もしくは2-プロピル基などのプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、インサル基、1-メチル-1-プロピル基、2-メチル-1-プロピル基、2-メチル-2-プロピル基、1-メチル-1-ブチル基、2-メチル-1-ブチル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基；フェニル基、トリル基等のアリル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数3~10のシクロアルキル基などの単環式炭化水素環基；ノルボル

50

ニル基、アダマンチル基等の2～4環式の炭素数4～20の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基またはその誘導体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの炭素数1～10のポリアルキレングリコールより誘導される1価の基等が挙げられる。

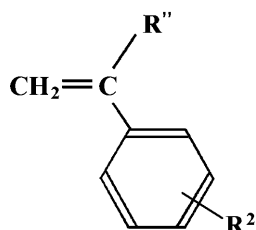
また、式(2-1)で表される単量体の酸素原子と結合している炭素原子にメチル基、エチル基等の置換基を有する上記単環式炭化水素環基、架橋環式炭化水素環基等を挙げることができる。

式(2-1)の単量体は、重合体を構成する全単量体に対して、通常5～70モル%、好ましくは、10～60モル%できる。

【0016】

式(3)で表される繰返し単位は、式(3-1)で表される単量体を重合させて得られる。

【化6】



(3-1)

R''は、式(3)におけるR''と同一であり、水素原子またはメチル基を表す。

式(3-1)において、R²は水素原子または1価の有機基を表す。1価の有機基としてはフェノール性水酸基またはその誘導体が挙げられる。

式(3-1)で表される単量体としては、スチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、-メチル-p-ヒドロキシスチレン、-メチル-m-ヒドロキシスチレン、-メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等を例示することができ、これらの中で、スチレンまたはp-t-ブトキシスチレンが好ましい。

式(3-1)の単量体は、重合体を構成する全単量体に対して、通常5～70モル%、好ましくは、10～60モル%配合できる。

【0017】

本発明の重合体は、式(1-1)で表される単量体を必須成分とし、式(2-1)で表される単量体、式(3-1)で表される単量体、または式(2-1)および式(3-1)で表される混合単量体を配合して得られる。好ましくは式(1-1)で表される単量体と式(2-1)で表される単量体、または式(1-1)で表される単量体と式(3-1)で表される単量体との組み合わせである。なお、上記混合単量体の場合、重合体を構成する全単量体に対して、混合単量体として、通常5～70モル%、好ましくは、10～60モル%配合される。

【0018】

重合体は、例えば、各単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

上記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、

10

20

30

40

50

トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、1-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げられる。これらの溶媒は、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。

10

【0019】

また、上記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0020】

重合体は、純度が高いことが好ましく、ハロゲン、金属等の不純物の含有量が少ないだけでなく、残留する単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCによる分析で0.1質量%以下等であることが好ましい。これによって、重合体を用いた微細パターン形成用樹脂組成物としてのプロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がない微細パターン形成用樹脂組成物が得られる。

20

上記のような方法で得られた重合体の精製方法として、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて重合溶液中の金属を吸着させる方法、蔞酸、スルホン酸等の酸性水溶液で重合溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留する単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留する単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する透析や限外濾過等の溶液状態での精製方法、重合溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留する単量体等を除去する再沈澱法、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

30

【0021】

このようにして得られる重合体の質量平均分子量 M_w はゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常1,000～500,000、好ましくは1,000～50,000、特に好ましくは1,000～20,000である。微細パターン形成用樹脂組成物に用いた場合、分子量が大きすぎると熱硬化後に現像液で除去することができなくなるおそれがあり、低すぎると塗布後に均一な塗膜を形成できないおそれがある。

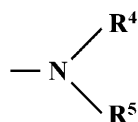
【0022】

本発明の重合体を微細パターン形成用樹脂組成物の樹脂成分とする場合、架橋成分と組み合わせ、アルコール溶媒に溶解させることが好ましい。

架橋成分としては、下記式(4)で表される基を含む化合物(以下、「架橋成分I」という)、反応性基として2つ以上の環状エーテルを含む化合物(以下、「架橋成分II」という)、または、「架橋成分I」および「架橋成分II」との混合物が挙げられる。

40

【化7】

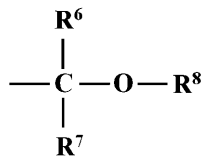


(4)

50

式(4)において、 R^4 および R^5 は、水素原子または下記式(5)で表され、 R^4 および R^5 の少なくとも1つは下記式(5)で表され；

【化8】



(5)

10

式(5)において、 R^6 および R^7 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシアルキル基、または R^6 および R^7 が互いに連結した炭素数2～10の環を表し、 R^8 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基を表す。

上記架橋成分は上述した水酸基を含有する樹脂および/または架橋成分が相互に酸の作用により反応する架橋成分(硬化成分)として作用するものである。

【0023】

式(4)で表される化合物(架橋成分I)は、分子内に官能基としてイミノ基、メチロール基およびメトキシメチル基等を有する化合物であり、(ポリ)メチロール化メラミン、(ポリ)メチロール化グリコールウリル、(ポリ)メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ)メチロール化ウレアなどの活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物を挙げることができる。ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、またはこれらを混合したものを挙げることができ、一部自己縮合してなるオリゴマー成分を含有していてもよい。具体的にはヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサプトキシメチル化メラミン、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラプトキシメチル化グリコールウリルなどを例示できる。

20

市販されている化合物としては、サイメル300、同301、同303、同350、同232、同235、同236、同238、同266、同267、同285、同1123、同1123-10、同1170、同370、同771、同272、同1172、同325、同327、同703、同712、同254、同253、同212、同1128、同701、同202、同207(以上、日本サイテックインダストリーズ社製)、ニカラックMW-30M、同30、同22、同24X、ニカラックMS-21、同11、同001、ニカラックMX-002、同730、同750、同708、同706、同042、同035、同45、同410、同302、同202、ニカラックSM-651、同652、同653、同551、同451、ニカラックSB-401、同355、同303、同301、同255、同203、同201、ニカラックBX-4000、同37、同55H、ニカラックBL-60(以上、三和ケミカル社製)などを挙げることができる。好ましくは、式1における R^1 、 R^2 のどちらか一方が水素原子であり、すなわち、イミノ基を含有する架橋成分であるサイメル325、同327、同703、同712、同254、同253、同212、同1128、同701、同202、同207が好ましい。

30

【0024】

40

反応性基として2つ以上の環状エーテルを含む化合物(架橋成分II)は、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカ

50

プロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 - メチル - - バレロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのエポキシシクロヘキシル基含有化合物や、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに 1 種または 2 種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類、3, 7 - ビス(3 - オキセタニル) - 5 - オキサ - ノナン、3, 3' - (1, 3 - (2 - メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス - (3 - エチルオキセタン)、1, 4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2 - 20
ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、1, 4 - ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6 - ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントテトラキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキシド(E O)変性ビスフェノール A ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、プロピレンオキシド(P O)変性ビスフェノール A ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、E O 変性水添ビスフェノール A ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、P O 変性水添ビスフェノール A ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、E O 変性ビスフェノール F (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテルなどの分子中にオキセタン環を 2 個以上有するオキセタン化合物を挙げることができる。

【0025】

これらのうち、架橋成分 I I としては、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテルが好ましい。

上述した架橋成分は、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。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

本発明の重合体と組み合わせて微細パターン形成用樹脂組成物とする場合、架橋成分の配合量は、上記本発明の重合体 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 1 0 0 質量部、好ましくは 5 ~ 7 0 質量部である。配合量が 1 質量部未満では硬化が不十分になり、パターンの収縮が起こらないおそれがあり、1 0 0 質量部をこえると硬化が進みすぎ、パターンが埋まってしまうおそれがある。

また、上記重合体および架橋成分の合計量は、後述するアルコール溶媒を含めた樹脂組成物全体に対して、0 . 1 ~ 3 0 質量%、好ましくは 1 ~ 2 0 質量%である。上記重合体および架橋成分の合計量が、0 . 1 質量%未満では塗膜が薄くなりすぎパターンエッチ部に膜切れを起こすおそれがあり、3 0 質量%をこえると粘度が高くなりすぎ微細なパターンへ埋め込むことができないおそれがある。

10

【 0 0 2 7 】

微細パターン形成用樹脂組成物に使用できるアルコール溶媒は、水酸基を有する樹脂および架橋成分を十分に溶解し、かつフォトレジスト膜上に塗布するに際し、フォトレジスト膜とインターミキシングを起こさない溶媒であれば使用できる。

そのような溶媒としては、炭素数 1 ~ 8 の 1 価アルコールであることが好ましい。例えば、1 - プロパノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、t - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、2 - メチル - 2 - ヘプタノール、2 - メチル - 3 - ヘプタノールなどが挙げられ、1 - ブタノール、2 - ブタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノールが好ましい。これらのアルコール溶媒は、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。

20

また、アルコール溶媒は、全溶媒に対して 1 0 質量%以下、好ましくは 1 質量%以下の水を含むことができる。1 0 質量%をこえると水酸基を有する樹脂の溶解性が低下する。より好ましくは、水を含有しない無水アルコール溶媒である。

【 0 0 2 8 】

30

本発明の重合体を用いる微細パターン形成用樹脂組成物は、フォトレジスト膜上に塗布するに際し、塗布性を調整する目的で、他の溶媒を混合することもできる。他の溶媒は、フォトレジスト膜を浸食せずに、かつ微細パターン形成用樹脂組成物を均一に塗布する作用がある。

他の溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；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、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシブ

40

50

ロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、水が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類、水が好ましい。

【0029】

上記、他の溶媒の配合割合は、全溶媒中の30質量%以下であり、好ましくは20質量%以下である。30質量%をこえると、フォトレジスト膜を浸食し、微細パターン形成用樹脂組成物との間にインターミキシングを起こすなどの不具合を発生し、レジストパターンを埋めてしまうおそれがある。なお、水が混合される場合、10質量%以下である。

【0030】

本発明の重合体を用いる微細パターン形成用樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。

そのような界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100（以上、BMケミー社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（以上、旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（以上、東レダウコーニングシリコン（株）製）などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の重合体100質量部に対して好ましくは5質量部以下である。

【0031】

上記微細パターン形成用樹脂組成物を用いて、次の方法で微細パターンが形成できる。

（1）レジストパターンの形成

スピンコートなどの従来公知の方法により8インチあるいは12インチのシリコンウエハ基板上に反射防止膜（有機膜あるいは無機膜）を形成する。次いで、スピンコートなどの従来公知の方法によりフォトレジストを塗布し、例えば、80～140 程度、60～120秒程度の条件でプリベーク（PB）を行なう。その後、g線、i線などの紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、X線、電子線などで露光をし、例えば、80～140 程度の条件でポストイクスポージャーベーク（PEB）を行なった後、現像し、レジストパターンを形成する。

（2）微細パターンの形成

上記レジストパターンが形成された基板に、スピンコートなどの従来公知の方法により上記微細パターン形成用樹脂組成物を塗布する。スピンコートのみで溶剤が揮散し被覆膜を形成する場合がある。また、必要に応じて、例えば、80～110 程度、60～120秒程度のプリベーク（PB）し、微細パターン形成用樹脂組成物の被覆膜を形成する。

次いで、このレジストパターンを微細パターン形成用樹脂組成物により被覆した基板を熱処理する。熱処理により、フォトレジスト由来の酸がフォトレジストとの界面から微細パターン形成用樹脂組成物層中に拡散し、微細パターン形成用樹脂組成物は架橋反応を起こす。フォトレジスト界面からの架橋反応状態は、微細パターン形成用樹脂組成物の材料、使用されるフォトレジスト、ベーク処理温度およびベーク処理時間により決定される。熱処理温度および熱処理時間は、通常90～160 程度の温度で、60～120秒程度で行なわれる。

次いで、微細パターン形成用樹脂組成物の被覆膜を、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）などのアルカリ水溶液などにより現像処理（例えば、60～120秒程度）して、未架橋の微細パターン形成用樹脂組成物の被覆膜を溶解させて除去する。最後に水で洗浄処理することにより、ホールパターンや楕円パターン、トレンチパターンなどを微細化することができる。

【実施例】

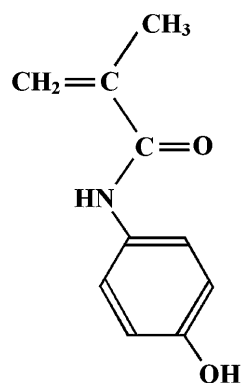
【0032】

以下の各実施例および比較例において、重合体の組成比は、日本電子（株）製「JNM-EX270」の¹H-NMR分析により決定した。また、重合体の分子量（Mw）は、東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

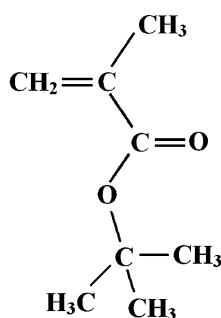
【0033】

実施例 1

【化9】



(P-1-1)



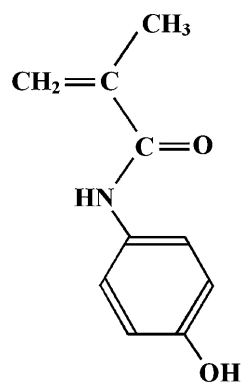
(P-1-2)

p - ヒドロキシメタクリルアニリド（P - 1 - 1）90 g、t - ブチルメタクリレート（P - 1 - 2）30 g、アゾビスイソブチロニトリル 9 g、2,4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 5 g をメタノールに溶解し、還流条件（63）にて8時間重合反応を行なった。重合液をメタノール/水再沈精製およびイソプロピルアルコール/ヘプタン再沈精製し、Mw 8,500、Mw / Mn 2.08 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / t - ブチルメタクリレート = 70 / 30（モル比）からなる重合体 120 g を得た。この重合体を樹脂 P - 1 とする。

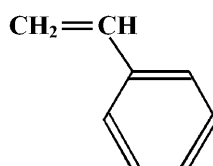
【0034】

実施例 2

【化10】



(P-2-1)



(P-2-2)

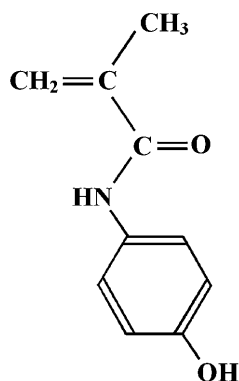
出発原料として p - ヒドロキシメタクリルアニリド（P - 2 - 1）およびスチレン（P - 2 - 2）とする以外は、実施例 1 と同様にして、Mw 5,200、Mw / Mn 1.62 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / スチレン = 70 / 30（モル比）からなる重合体

を得た。この重合体を樹脂 P - 2 とする。

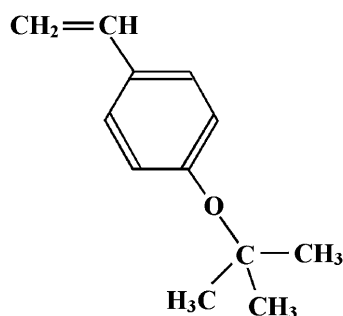
【 0 0 3 5 】

実施例 3

【 化 1 1 】



(P-3-1)



(P-3-2)

10

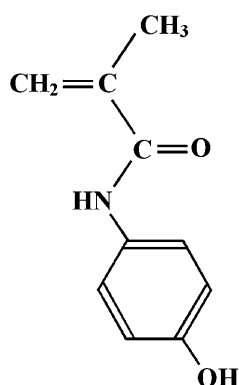
出発原料として p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 3 - 1) および p - t - ブトキシスチレン (P - 3 - 2) とする以外は、実施例 1 と同様に、Mw 7 , 0 0 0、Mw / Mn 1 . 7 7 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / p - t - ブトキシスチレン = 7 0 / 3 0 (モル比) からなる重合体を得た。この重合体を樹脂 P - 3 とする。

20

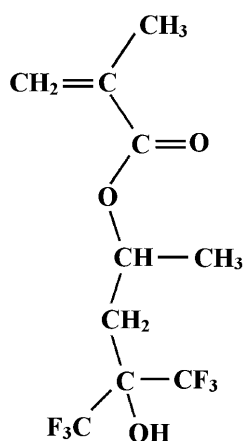
【 0 0 3 6 】

実施例 4

【 化 1 2 】



(P-4-1)



(P-4-2)

30

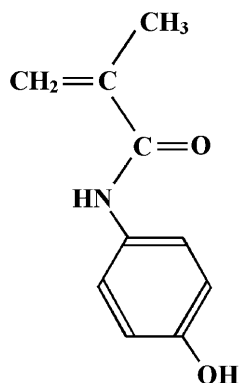
出発原料として p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 4 - 1) および 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 3 - ヒドロキシ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 - ブチルメタクリレート (P - 4 - 2) とする以外は、実施例 1 と同様に、Mw 9 , 7 0 0、Mw / Mn 1 . 9 9 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 3 - ヒドロキシ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 - ブチルメタクリレート = 8 5 / 1 5 (モル比) からなる重合体を得た。この重合体を樹脂 P - 4 とする。

40

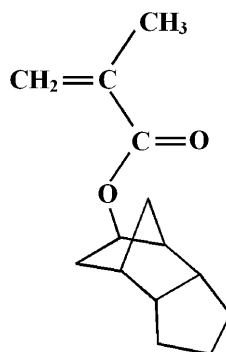
【 0 0 3 7 】

実施例 5

【化 1 3】



(P-5-1)



(P-5-2)

出発原料として p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 5 - 1) および 3 - トリシクロ [4 . 3 . 0 . 1^{2,5}] デカンメタクリレート (P - 5 - 2) とする以外は、実施例 1 と同様にして、Mw 8 , 0 0 0、Mw / Mn 1 . 8 0 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / 3 - トリシクロ [4 . 3 . 0 . 1^{2,5}] デカンメタクリレート = 7 0 / 3 0 (モル比) からなる重合体を得た。この重合体を樹脂 P - 5 とする。

【 0 0 3 8 】

市販品の例

ポリビニルアルコールとして市販の平均重合度 9 0 0 ~ 1 , 1 0 0、けん化度 9 6 % 以上を使用した。この重合体を樹脂 P - 6 とする。

【 0 0 3 9 】

実施例 6

p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 3 - 1) 7 0 g、t - ブチルメタクリレート (P - 3 - 2) 3 0 g、アゾビスイソブチロニトリル 5 g、2,4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 3 g をメタノール / イソプロピルアルコール混合溶剤 (1 : 1) に溶解し、還流条件 (7 0) にて 8 時間重合反応を行なった。重合液をメタノール / 水再沈精製およびイソプロピルアルコール / ヘプタン再沈精製し、Mw 5 , 2 0 0、Mw / Mn 1 . 6 7 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / t - ブチルメタクリレート = 7 0 / 3 0 (モル比) からなる重合体 7 5 g を得た。この重合体を樹脂 P - 8 とする。

【 0 0 4 0 】

実施例 7

p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 3 - 1) 7 0 g、t - ブチルメタクリレート (P - 3 - 2) 3 0 g、アゾビスイソブチロニトリル 6 g、2,4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 1 g をメタノール / イソプロピルアルコール混合溶剤に溶解し、還流条件 (7 0) にて 8 時間重合反応を行なった。重合液をメタノール / 水再沈精製およびイソプロピルアルコール / ヘプタン再沈精製し、Mw 8 , 1 0 0、Mw / Mn 1 . 9 7 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / t - ブチルメタクリレート = 7 0 / 3 0 (モル比) からなる重合体 8 0 g を得た。この重合体を樹脂 P - 9 とする。

【 0 0 4 1 】

実施例 8

p - ヒドロキシメタクリルアニリド (P - 3 - 1) 6 0 g、t - ブチルメタクリレート (P - 3 - 2) 4 0 g、アゾビスイソブチロニトリル 7 g、2,4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 1 g をメタノール / イソプロピルアルコール混合溶剤に溶解し、還流条件 (7 0) にて 8 時間重合反応を行なった。重合液をメタノール / 水再沈精製およびイソプロピルアルコール / ヘプタン再沈精製し、Mw 6 , 9 0 0、Mw / Mn 1 . 8 5 の p - ヒドロキシメタクリルアニリド / t - ブチルメタクリレート = 6 0 / 4 0 (モル比) からなる重合体 8 0 g を得た。この重合体を樹脂 P - 1 0 とする。

【 0 0 4 2 】

10

20

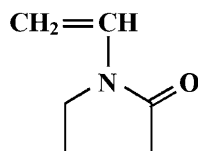
30

40

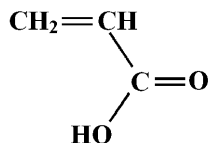
50

比較用樹脂合成例

【化 1 4】



(P-6-1)



(P-6-2)

10

ビニルピロリドン (P - 6 - 1) 58.5 g、アクリル酸 (P - 6 - 2) 70.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 9.0 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、80℃にて9時間重合反応を行なった。重合液をヘキサンで再沈精製し Mw 5,600、Mw / Mn 1.62 のポリ(アクリル酸/ビニルピロリドン)共重合体 110 g を得た。この共重合体を樹脂 P - 7 とする。

【0043】

実施例 1 ~ 実施例 8 で得られた各重合体を微細パターン形成用樹脂として評価した。

表 1 に示す割合で、実施例 1 ~ 実施例 8 で得られた樹脂、架橋成分、アルコール溶媒およびその他添加剤を加え、攪拌羽根を使用して3時間攪拌した(100rpm)後、孔径100nmのフィルターを使用して濾過して、評価用の微細パターン形成用樹脂組成物 No 1 ~ No 19 を得た。評価例 1 ~ 評価例 19 として表 1 に示す。また、比較評価例を比較例 1 ~ 比較例 3 として表 1 に示す。

20

各評価例および比較評価例に用いた架橋成分およびアルコール溶媒を以下に示す。

架橋成分

C - 1 : サイメル 300 (日本サイテックインダストリーズ社製、商品名)

C - 2 : サイメル 325 (日本サイテックインダストリーズ社製、商品名)

C - 3 : ニカラック MX - 750 (三和ケミカル社製、商品名)

アルコール溶媒その他

S - 1 : 1 - ブタノール

30

S - 2 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール

S - 3 : 水

A - 1 : t - ブチル - 1 - ピロリジンカルボキシレート

A - 2 : トリブチルアミン

【0044】

得られた微細パターン形成用樹脂組成物を評価するために、レジストパターン付きの評価用基板を以下の方法で作製した。

8 インチシリコンウェハ上に下層反射防止膜 ARC 29 A (ブルワーサイエンス社製) を CLEAN TRACK ACT 8 (東京エレクトロン(株)) でスピンコートにより膜厚 77 nm (PB 205、60 秒) で塗膜を形成した後、JSR ArF AR 1244 J (JSR 株式会社製、脂環族系感放射線性樹脂組成物) のパターンニングを実施する。AR 1244 J は、スピンコート (CLEAN TRACK ACT 8)、PB (130、90 秒) により膜厚 210 nm として塗布し、ArF 投影露光装置 S 306 C (ニコン(株)) で、NA : 0.78、シグマ : 0.85、2/3 Ann の光学条件にて露光 (露光量 30 mJ/cm²) を行ない、同 CLEAN TRACK ACT 8 ホットプレートにて PEB (130、90 秒) を行ない、同 CLEAN TRACK ACT 8 の LD ノズルにてパドル現像 (60 秒間)、超純水にてリンス、次いで 4000 rpm で 15 秒間振り切りによりスピンドライし、評価用基板を得た。この工程で得られた基板を評価用基板 A とする。同一条件で作製した評価用基板 A を複数枚準備した。

40

得られた評価用基板を走査型電子顕微鏡 (日立計測器(株)製 S - 9360) で 100 nm

50

径ホールパターン、100nmスペースのマスクパターン（バイアス+30nm/マスク上は130nm径パターン/70nmスペース）に該当するパターンを観察し、レジストパターンのホール径を測定した。

【0045】

レジストパターン付き評価基板を表1記載の実施例において、微細パターン形成用樹脂組成物を以下の方法で評価した。各評価結果をそれぞれ表2に示す。

（1）埋め込み性評価

上記評価用基板A上に、表1記載の微細パターン形成用樹脂組成物をCLEAN TRACK ACT8にてスピンコートにより、膜厚300nmの塗膜を得た。ついで、走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）製S-4800）を用いて100nm径パターン部の断面を20箇所観察し、パターン内に気泡などの空隙部がないものを埋め込み性良好と判断して「○」、観察されたものを埋め込み性不良をして「×」とした。

（2）収縮率評価

上記評価用基板A上に、表1記載の微細パターン形成用樹脂組成物をCLEAN TRACK ACT8にてスピンコートにより、膜厚300nm塗布した後、レジストパターンと微細パターン形成用樹脂組成物を反応させるため、表1記載の収縮率評価ベーク条件でベークを行なった。ついで、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにて2.38質量%TMAH水溶液を現像液としてパドル現像（60秒間）、超純水にてリンス、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。この工程で得られた基板を評価用基板Bとする。

ただし、比較例1～3の現像は、超純水を現像液として用い同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像（60秒間）、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。

パターン寸法の収縮率は、走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）製S-9360）で100nm径ホールパターン、100nmスペースのマスクパターン（バイアス+30nm/マスク上は130nm径パターン/70nmスペース）に該当するパターンを観察し、パターンのホール径を測定し、下記式より収縮率を算出した。

$$\text{収縮率}(\%) = [(1 - 2) / 1] \times 100$$

1：評価用基板Aのレジストパターンホール径（nm）

2：評価用基板Bのレジストパターンホール径（nm）

このとき、収縮が確認されたとき「○」、収縮が確認されないもしくはパターンがつぶれてしまっているとき「×」とした。なお、比較例1～3は、埋め込み性が均一でなく、収縮率にばらつきが大きく、評価が不可であるため、表2において*印で示してある。さらに評価例2、5、6、14、17～19は、評価用基板Bにおいて、上記評価方法と同様に100nm径ホールパターン、560nmスペースのマスクパターン（バイアス+40nm/マスク上は140nmパターン/520nmスペース）に該当するパターンも観察し、ピッチ依存性を評価した。評価例2、5、6、14、17～19のピッチ依存性は小さかった。

（3）残さ評価

評価用基板Bを走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）製S-4800）で100nm径ホールパターン、100nmスペースのマスクパターン（バイアス+30nm/マスク上は130nm径パターン/70nmスペース）に該当するパターンの断面を観察し、開口部底部に残さがないとき「○」、残さが観察されたとき「×」とした。

（4）パターン収縮後形状評価

評価用基板Aおよび評価用基板Bにおいて、走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）製S-4800）で100nm径ホールパターン、100nmスペースのマスクパターン（バイアス+30nm/マスク上は130nmパターン/70nmスペース）に該当し、かつ同位置に存在するパターンの断面をそれぞれ観察する。断面形状を図1および図2に示す。基板1に対するホールパターン2の側壁2の角度がパターン収縮前の角度（図1（a））とパターン収縮後の角度（図1（b））で3度以下の差であること（図1参照）

、かつ評価用基板 A（図 2（a））におけるレジストの膜厚 t を 100 として、基板 1 から 80 をこえる部分でのみ評価用基板 B 上のパターンに劣化 t' が認められるものを良好とし（図 2（b））、その他は不良とした（図 2 参照）。なお、比較例 1～3 は埋め込み性が均一でなく、収縮率にばらつきが大きく、評価が不可であるため、表 2 において * 印で示してある。

（5）パターン欠陥評価

評価例 2、5、12～14、17～19 および比較例 3 につき、パターン欠陥評価を行った。フォトレジストにパターンを形成した後、欠陥測定を行ない、微細パターン形成用樹脂組成物を塗布、ベーク、現像処理後、更に同じ条件にて、欠陥測定装置（KLA-Tencor 社製 UV 明視野パターン付ウェーハ欠陥検査装置 2351）を用いて、欠陥測定を行った。測定条件は、8 インチウエハ上に 150 nm ホール / 300 nm ピッチのパターンを形成して 37.590 cm² の測定範囲の欠陥を測定した。欠陥の種類としては、パターンを微細化させる前後の座標が一致している欠陥と、パターンを微細化させた後の欠陥で、微細化前と座標が一致していない欠陥とを測定した。これらの欠陥数の合計が 40 個以下を「○」、40 個をこえる場合を「×」とした。

（6）エッチング耐性評価

評価用基板 B に対して、PMT 社製ドライエッチング装置（Pinnacle 8000）を用い、エッチングガスを CF₄ とし、ガス流量 75 sccm、圧力 2.5 mTorr、出力 2,500 W の条件でドライエッチングを行なって、主にホールパターンの断面およびホールパターン周辺の荒れを断面 SEM から観察した。評価の指標として、観察時に断面および表面の凹凸がくっきりと観察される場合を不良、比較的凹凸の少ない場合を良好とした。

（7）ベーク温度依存性

評価例 2、5、6、14、17～19 について、前記収縮率評価と同様の評価を行ない（ただし温度は表 1 に示されるベーク温度依存性評価温度範囲）、収縮率のベーク温度依存性（% / ）を測定した。評価結果を表 2 に示す。

【0046】

【表 1】

		樹脂		架橋成分		溶剤-1		溶剤-2		添加剤		収縮率評価 ベーク条件	ベーク温度依存性 評価温度範囲
評価例	1	P-1	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	140℃, 90秒	—
	2	P-1	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	150℃-160℃
	3	P-1	10.0g	C-3	2.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	4	P-2	10.0g	C-2	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	5	P-2	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	150℃-160℃
	6	P-3	10.0g	C-3	2.0g	S-1	180g	—	—	—	—	155℃, 90秒	145℃-155℃
	7	P-4	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	8	P-5	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	9	P-1	10.0g	C-3	3.0g	S-2	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	10	P-2	10.0g	C-3	3.0g	S-2	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	11	P-3	10.0g	C-3	3.0g	S-2	180g	—	—	—	—	155℃, 90秒	—
	12	P-4	10.0g	C-3	3.0g	S-2	180g	—	—	—	—	160℃, 90秒	—
	13	P-3	10.0g	C-3	3.0g	S-1	180g	—	—	A-1	0.05g	160℃, 90秒	—
	14	P-3	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	—	—	155℃, 90秒	145℃-155℃
	15	P-3	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	A-1	0.05g	160℃, 90秒	—
	16	P-3	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	A-2	0.05g	160℃, 90秒	—
	17	P-8	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	—	—	155℃, 90秒	145℃-155℃
	18	P-9	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	—	—	155℃, 90秒	145℃-155℃
	19	P-10	10.0g	C-3	3.0g	S-1	174g	S-3	6g	—	—	155℃, 90秒	145℃-155℃
比較例	1	P-6	10.0g	C-1	3.0g	S-3	100g	—	—	—	—	145℃, 90秒	—
	2	P-6	10.0g	—	—	S-3	100g	—	—	—	—	145℃, 90秒	—
	3	P-7	10.0g	—	—	S-3	100g	—	—	—	—	145℃, 90秒	—

10

20

30

40

50

【表 2】

		埋め込み性	収縮率 (100nmホール/100nmスペース)	収縮率 (100nmホール/560nmスペース)	残さ	エッチング 耐性	パターン収縮 後形状	ベーク温度依存性		パターン 欠陥評価
								100nmホール /100nmスペース	100nmホール /560nmスペース	
評価例	1	○	○:13.2%	—	○	良好	良好	—	—	—
	2	○	○:21.2%	○:21.5%	○	良好	良好	0.81	0.72	○
	3	○	○:18.2%	—	○	良好	良好	—	—	—
	4	○	○:25.4%	—	○	良好	良好	—	—	—
	5	○	○:25.6%	○:24.9%	○	良好	良好	0.93	0.95	○
	6	○	○:21.2%	○:21.3%	○	良好	良好	0.81	0.77	—
	7	○	○:21.5%	—	○	良好	良好	—	—	—
	8	○	○:21.7%	—	○	良好	良好	—	—	—
	9	○	○:21.1%	—	○	良好	良好	—	—	—
	10	○	○:25.5%	—	○	良好	良好	—	—	—
	11	○	○:21.6%	—	○	良好	良好	—	—	—
	12	○	○:21.7%	—	○	良好	良好	—	—	○
	13	○	○:21.6%	—	○	良好	良好	—	—	○
	14	○	○:21.1%	○:21.5%	○	良好	良好	0.82	0.92	○
	15	○	○:21.8%	—	○	良好	良好	—	—	—
	16	○	○:21.0%	—	○	良好	良好	—	—	—
	17	○	○:19.1%	○:19.5%	○	良好	良好	0.85	0.81	○
	18	○	○:22.6%	○:22.0%	○	良好	良好	0.92	0.85	○
	19	○	○:21.2%	○:21.5%	○	良好	良好	0.75	0.82	○
比較例	1	×	*	—	×	不良	*	—	—	—
	2	×	*	—	×	不良	*	—	—	—
	3	×	*	—	○	不良	*	—	—	×

10

20

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明の重合体を樹脂成分として用いた微細パターン形成用樹脂組成物は、レジストパターンのパターン間隙を実効的に、精度よく微細化することができ、波長限界をこえるパターンを良好かつ経済的に形成できるので、今後ますます微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野で極めて好適に使用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】ホールパターンの断面形状

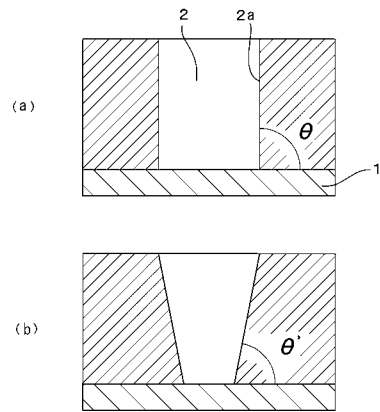
【図2】ホールパターンの断面形状

【符号の説明】

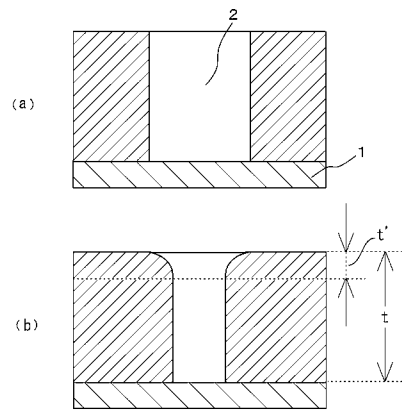
【0049】

- 1 基板
- 2 ホールパターン

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 L 21/027 (2006.01)</i>		<i>H 0 1 L 21/30</i>	<i>5 0 2 R</i>
<i>C 0 8 F 220/12 (2006.01)</i>		<i>C 0 8 F 220/12</i>	
<i>C 0 8 F 212/08 (2006.01)</i>		<i>C 0 8 F 212/08</i>	

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 7 0 7 7 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 6 4 1 3 3 (J P , A)
 特開昭 6 4 - 0 5 2 1 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F	6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4