(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3953712号
(P3953712)
(45)発行日　平成19年8月8日(2007.8.8)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 224/00	(2006.01)	C08F 224/00	
C08F 220/10	(2006.01)	C08F 220/10	
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R

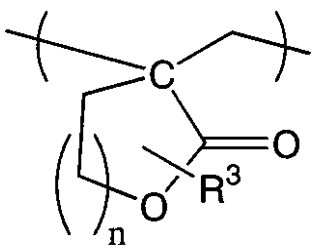
請求項の数 3　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2000-211381 (P2000-211381)
(22)出願日　平成12年7月12日 (2000.7.12)
(65)公開番号　特開2001-81139 (P2001-81139A)
(43)公開日　平成13年3月27日 (2001.3.27)
審査請求日　平成16年7月28日 (2004.7.28)
(31)優先権主張番号　特願平11-198162
(32)優先日　平成11年7月12日 (1999.7.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006035
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　藤原　匡之
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　脇阪　幸也
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　時光　亨
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　村田　直志
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】レジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂であって、式（２）で表される単量体単位が含まれていることを特徴とするレジスト用樹脂。
【化１】



(2)

（置換基R^3は１～２（ｎ+１）個の水素原子、アルキル基、あるいは酸脱離性の保護基

を含む官能基を示し、ｎは０から４の整数を示す。）
【請求項２】
請求項１記載のレジスト用樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。
【請求項３】
請求項２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、露光工程と、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程とを含むパターン製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、レジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適なレジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、半導体素子あるいは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露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来のｇ線、ｉ線に代表される紫外線からＤＵＶへ変化してきている。
【０００３】
現在では、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）リソグラフィー技術が市場に導入され、更に短波長化を計ったＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）リソグラフィー技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としてはF_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）リソグラフィー技術が研究されている。また、これらと若干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光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（ＩＢＭ）社より「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および開発が精力的に進められている。
【０００５】
また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、ＫｒＦエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、２４８ｎｍに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ＡｒＦエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、上記樹脂は１９３ｎｍにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、１９３ｎｍにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平４－３９６６５号公報、特開平１０－２０７０６９号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平１０－１５３８６４号公報等が挙げられる。
【０００６】
しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においてもいまだ性能的には不十分であり、より高いドライエッチング耐性が求められている。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明の課題は、高いドライエッチング耐性を有するＤＵＶエキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに好適なレジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記課題に鑑み、レジスト用樹脂の構造について鋭意検討した結果、特定の構造の樹脂を用いることによりＤＵＶエキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線

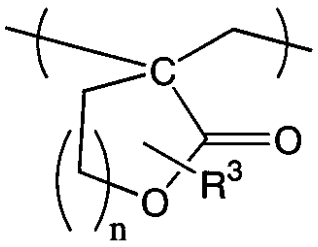
リソグラフィーに好適なレジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【０００９】

すなわち、本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂であって、式（２）で表される単量体単位が含まれていることを特徴とするレジスト用樹脂である。

【００１１】

【化４】



(2)

（置換基R^3は１～２（ｎ+１）個の水素原子、アルキル基、あるいは酸脱離性の保護基を含む官能基を示し、ｎは０から４の整数を示す。）

【００１２】

また、本発明は、このレジスト用樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物である。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。まず、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂について説明する。酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂は、前記式（２）で表される単量体単位が含まれていなければならない。この単量体単位は樹脂中に０．５～４０モル％含まれていることが好ましく、特に１～２０モル％が好ましい。

【００１４】

前記式（２）において、R^3は１～２（ｎ+１）個の、水素原子、アルキル基あるいは酸脱離性の保護基を示すが、このアルキル基としては炭素数１～１３のものが好ましい。酸脱離性の保護基とは酸により分解するようなものをいい、例えば、ｔ－ブチル基、テトラヒドロピラン－２－イル基、１－ブトキシエチル基、２－メチル－２－アダマンチル基、２－アセトキシメンチル基等が挙げられる。前記式（２）におけるｎは０～４の整数であるが、好ましくは１～３である。R^3の個数は１～２が好ましい。

【００１５】

本願発明者らは、これらの環状脂環式骨格を直接主鎖に導入することにより、ドライエッチング耐性を向上させることが可能となり、ドライエッチング後のレジスト表面の荒れが低減することを見出した。

【００１６】

前記式（２）の単量体単位を樹脂中に含むようにするには、２－メチレン－３－プロパノリド、２－メチレン－５－ペンタノリド、２－メチレン－６－ヘキサノリド、２－メチレン－７－ヘプタノリド、２－メチレン－ブチロラクトン、４－メチル－２－メチレンブチロラクトン、４－エチル－２－メチレンブチロラクトン、２－メチレン－４，４－ジメチル－γ－ブチロラクトン等、好ましくは、２－メチレン－ブチロラクトン、４－メチル－２－メチレンブチロラクトン、４－エチル－２－メチレンブチロラクトン、２－メチレン－４，４－ジメチル－γ－ブチロラクトンを単量体として（共）重合すればよい。

【００１７】

本発明のレジスト用樹脂には、酸の作用で脱離し易い官能基を有する構造、および高いド

ライエッチング耐性を有するような構造を導入することが好ましい。このような構造を導入するために用いられる他の単量体単位としては、これまで化学増幅型レジスト組成物用樹脂として知られているものが使用可能である。これらは、リソグラフィーに使用される光源によって、任意に選択される。

【００１８】

例えば、ＫｒＦエキシマレーザーや電子線を光源とする場合は、その高いエッチング耐性を考慮して、ｐ－ヒドロキシスチレンをあるいはその誘導体を共重合した樹脂が好適に用いられる。その場合は、化学増幅型レジスト組成物として使用するために、酸によって、脱離し、アルカリ性の現像液に可溶となる官能基をその共重合体の構造中に有することが必須となる。

【００１９】

具体的には、アセトキシ基、ｔ－ブチル基、テトラヒドロピラニル基あるいは、メチルアダマンチル基等により、ｐ－ヒドロキシスチレンの水酸基を保護したり、共重合するモノマーのカルボキシル基を保護したりすることが好適である。

【００２０】

光源がＡｒＦエキシマレーザーの場合は、波長が短いためｐ－ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を共重合した樹脂はその光線透過率の低さから使用できない。よって、エッチング耐性とのバランスを考慮して、脂環式骨格を有する樹脂が好適である。

【００２１】

具体的には、特開平９－０９０６３７号公報記載あるいは特開平１０－２０７０６９号公報記載のアクリル系樹脂、特開平１０－２０７０７０号公報記載あるいは特開平１０－２１８９４１号公報記載のオレフィン系樹脂が挙げられる。

【００２２】

中でも、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体がＡｒＦエキシマレーザーリソグラフィー用樹脂として特に好適である。脂環式骨格を有する単量体単位は樹脂中に１０～９０モル％含まれていることが好ましく、特に３０～６０モル％が好ましい。ラクトン骨格を有する単量体単位は樹脂中に１０～９０モル％含まれていることが好ましく、特に４０～７０モル％が好ましい。

【００２３】

脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、高いドライエッチング耐性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは１９３ｎｍにおける高い感度も付与することができる。脂環式骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは２種以上を組み合わせることができる。

【００２４】

脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、および、これらの単量体の脂環式環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。具体的には、１－イソボニルメタクリレート、２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート等が挙げられる。

【００２５】

ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは１９３ｎｍにおける高い感度を付与することができる。ラクトン骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは２種以上を組み合わせることができる。

【００２６】

上記ラクトン骨格を有する単量体としては、例えば、δ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、γ－ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、およびこれら

の単量体のラクトン環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

【００２７】

具体的には、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－δ－バレロラクトン、β－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－γ－ブチロラクトン、α－メタクリロイルオキシ－γ－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、パントラクトンメタクリレート等が挙げられる。

【００２８】

また、レジスト用樹脂により高いドライエッチング耐性が求められる場合には、上記のラクトン骨格を有する単量体として多環式ラクトン環を有する単量体が好ましい。多環式ラクトン環とは、例えば、イソボルニル骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカニル骨格、ジシクロペンタジエニル骨格等の多環式骨格にラクトン環を導入した構造のことを言う。多環式ラクトン環を有する単量体には、このような多環式ラクトン環を有する（メタ）アクリレート等が好ましい。

【００２９】

具体的には、５－メタクリロイルオキシ－６－ヒドロキシビシクロ[２，２，１]ヘプタン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、５－アクリロイルオキシ－６－ヒドロキシビシクロ[２，２，１]ヘプタン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、２－メチル－６－メタクリロイルオキシ－６－ヒドロキシビシクロ[２，２，１]ヘプタン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、２－メチル－６－アクリロイルオキシ－６－ヒドロキシビシクロ[２，２，１]ヘプタン－２－カルボキシリック－６－ラクトン等が挙げられる。

【００３０】

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは１，０００～１００，０００の範囲である。重量平均分子量は大きい程ドライエッチング耐性が向上してレジスト形状が良くなり、小さい程レジスト溶剤に対する溶解性が向上して解像度が向上する。

【００３１】

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂を製造する方法としては、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が簡便で好適である。

【００３２】

滴下重合法に用いられる有機溶剤は特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、１，４－ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【００３３】

滴下重合法に用いられる重合開始剤は特に限定はされないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、ｎ－ブチルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として併用してもよい。

【００３４】

滴下重合法における重合温度は特に限定はされないが、５０～１５０℃の範囲が好ましい。滴下時間は特に限定されないが、６時間以上であり、さらに滴下終了後２時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【００３５】

滴下重合法によって製造された酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂溶液は、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は再沈殿と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、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

ぼす可能性があるため、できれば取り除くことが好ましい。
【００３６】
その後、乾燥した酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の粉体を溶剤に溶解させる。この溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、溶剤の選択は樹脂の溶解性以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等からも制約を受ける。
【００３７】
これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、２－ペンタノン、２－ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；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エーテルアセテート類；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ジエ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；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、１－オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、γ－ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独であるいは２種以上を混合して使用することができる。溶剤の使用量は、樹脂を溶解することができる量であれば特に限定されない。
【００３８】
次に本発明で用いる光酸発生剤について説明する。
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。また光酸発生剤は単独または２種以上を組み合わせて使用することができる。
【００３９】
具体的には、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およびジアゾメタン化合物等が挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、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、ピリジニウム塩等を挙げることができる。
【００４０】
具体例としては、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等を挙げることができる。
【００４１】
光酸発生剤の使用量は用いる光酸発生剤の種類により適宜決定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂１００重量部当たり、通常０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部である。光酸発生剤の使用量が少なすぎると、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困難となるおそれがあり、また多すぎるとレジスト組成物の安定性が低下したり、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。
【００４２】
さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、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。
【００４３】
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ほか、以下商品名で、ポリフローＮｏ．７５（共栄社油脂化学工業製）、メガファックスＦ１７３（大日本インキ化学工業製）、サーフロンＳＣ－１０５（旭硝子製）、Ｌ－７０００１（信越化学工業製）等が挙げられる。

【００４４】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

【００４５】

また、共重合体の物性測定およびレジストの評価は以下の方法で行った。

【００４６】

＜重量平均分子量＞

ゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムあるいはテトラヒドロフランを使用した。

【００４７】

＜共重合体の平均共重合組成（モル％）＞

^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムあるいは重アセトンを使用した。

【００４８】

＜感度＞

シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン（Ｌ／Ｓ＝１／１）を１／１の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【００４９】

＜解像度＞

上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μｍ）を解像度とした。

【００５０】

＜ドライエッチング耐性＞

シリコンウエハー上に形成したレジスト膜をエッチングし、膜厚の減少から各レジストのエッチング速度（ノボラック樹脂のエッチング速度を１として規格化）を測定した。エッチング条件は、東京エレクトロン製エッチングマシーンを用いて、ガスはC_4F_8／Ａｒ／O_2混合ガスを用い、２０００Ｗ、５０ｍＴｏｒｒで、５０秒間実施した。

【００５１】

また、エッチング後のレジスト表面を電子顕微鏡にて観察し、レジスト表面に凹凸の無いものを「○」、凹凸があり荒れているものを「×」として評価した。

【００５４】

（合成例２）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。ｐ－ｔ－ブトキシスチレン（略称：ＰＴＢＳＴ、分子量＝１７６）２２．０部、ｐ－ヒドロキシスチレン（略称：ＨＳ、分子量＝１２０）１３．５部、２－メチレン－４，４－ジメチル－γ－ブチロラクトン（略称：ＭＤＭＢＬ、分子量＝１２６）１．６部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量の水中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ－２）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【００５５】

ついで、得られた共重合体Ａ－２の各物性を測定した。重量平均分子量は９，４００、共重合組成比はＰＴＢＳＴ／ＨＳ／ＭＤＭＢＬ＝５０／４５／５モル％であった。

【００５８】

（合成例４）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン（略称：ＭＡｄＭＡ、分子量＝２３４）２９．３部、β－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン（略称：ＨＧＢＭＡ、分子量＝１７０）１９．１部、２－メチレン－４，４－ジメチル－γ－ブチロラクトン（略称：ＭＤＭＢＬ、分子量＝１２６）１．６部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ－４）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【００５９】

ついで、得られた共重合体Ａ－４の各物性を測定した。重量平均分子量は９，５００、共重合組成比はＭＡｄＭＡ／ＨＧＢＭＡ／ＭＤＭＢＬ＝５０／４５／５モル％であった。

【００６０】

（合成例５）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、アセトニトリル２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン（略称：ＭＡｄＭＡ、分子量＝２３４）２９．３部、５－メタクリロイルオキシ－６－ヒドロキシビシクロ［２，２，１］ヘプタン－２－カルボキシリック－６－ラクトン（略称：ＨＢＨＭＡ、分子量＝２２２）２４．９部、２－メチレン－４，４－ジメチル－γ－ブチロラクトン（略称：ＭＤＭＢＬ、分子量＝１２６）１．６部、アセトニトリル６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をアセトニトリルで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ－５）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【００６１】

ついで、得られた共重合体Ａ－５の各物性を測定した。重量平均分子量は１１，０００、共重合組成比はＭＡｄＭＡ／ＨＢＨＭＡ／ＭＤＭＢＬ＝５０／４５／５モル％であった。

【００６２】

（比較合成例１）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。ｐ－ｔ－ブトキシスチレン（略称：ＰＴＢＳＴ、分子量＝１７６）２２．０部、ｐ－ヒドロキシスチレン（略称：ＨＳ、分子量＝１２０）１５．０部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量の水中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体ＡＨ－１）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【００６３】

ついで、得られた共重合体ＡＨ－１の各物性を測定した。重量平均分子量は１２，０００、共重合組成比はＰＴＢＳＴ／ＨＳ＝５１／４９モル％であった。

【００６４】

（比較合成例２）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン（略称：ＭＡｄＭＡ、分子量＝２３４）２９．３部、β－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン（略称：ＨＧＢＭＡ、分子量＝１７０）２１．２部、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体ＡＨ－２）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥した。

【００６５】

ついで、得られた共重合体ＡＨ－２の各物性を測定した。重量平均分子量は１１，０００、共重合組成比はＭＡｄＭＡ／ＨＧＢＭＡ＝５０／５０モル％であった。

【００６６】

実施例２、４および５ならびに比較例１～２

表１に示した各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径０．１μｍのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調整した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、１２０℃で６０秒間プリベークを行い、膜厚０．５μｍのレジスト膜を形成した。次いで、ＫｒＦエキシマレーザー露光機あるいはＡｒＦエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて１２０℃で６０秒間露光後ベークを行った。次いで、２．３８重量％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。得られたレジストパターンの評価結果を表２および表３に示した。また、上述した条件にて各レジストのエッチング速度を測定した結果を表２および表３に示した。

【００６７】

このように、実施例においては感度および解像度を大きく低下させること無く、ドライエッチング耐性が向上し、エッチング後のレジスト表面の荒れも発生しなくなった。一方、比較例においては、ドライエッチング耐性が十分でなく、エッチング後のレジスト表面の荒れが発生した。

【００６８】

【表１】

	共重合体（部）	光酸発生剤（部）	溶剤(注1)（部）
実施例２	Ａ－２（１００）	Ｂ－１（２）	５００
実施例４	Ａ－４（１００）	Ｂ－１（２）	５００
実施例５	Ａ－５（１００）	Ｂ－１（２）	５００
比較例１	ＡＨ－１（１００）	Ｂ－１（２）	５００
比較例２	ＡＨ－２（１００）	Ｂ－１（２）	５００

（注１）：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

Ｂ－１：トリフェニルスルホニウムトリフレート

【００６９】

【表２】

	感度 (mJ/cm²)	解像度 (μm)	エッチング速度 (注1)	エッチング後の表面の荒れ (注2)
実施例２	１２．１	０．３６	１．１３	○
比較例１	１０．１	０．３５	１．２０	×

（注１）：ノボラック樹脂のエッチング速度を１として規格化

（注２）：○：荒れ無し、×：荒れ有り

【００７０】

【表３】

	感度 (mJ/cm²)	解像度（μm）	エッチング速度 (注1)	エッチング後の表面の荒れ (注2)
実施例４	４．５	０．１７	１．１５	○
実施例５	５．０	０．１７	１．０５	○
比較例２	３．６	０．１６	１．０５	×

（注１）：ノボラック樹脂のエッチング速度を１として規格化

(注２)：○：荒れ無し、×：荒れ有り

【００７１】

【発明の効果】

本発明のレジスト用樹脂および化学増幅型レジスト組成物は、エッチング後のレジスト表面に荒れが発生せずドライエッチング耐性が良好であり、また感度および解像度も高く、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。したがって、ＤＵＶエキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー用、特にＡｒＦエキシマレーザーを使用するリソグラフィーに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　加門　良啓
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　百瀬　陽
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

審査官　中島　芳人

(56)参考文献　特開平０９－２５８０４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５８０４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０１２６４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０１２６３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１５９７５８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２０７０６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 224/00
C08F 220/10
CA(STN)