

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/132727 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 212/06 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000772
- (22) 国際出願日: 2016年2月15日(15.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-031735 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 学(HOSHINO, Manabu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

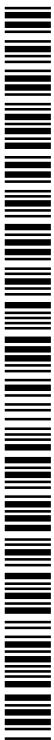
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER AND POSITIVE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合体およびポジ型レジスト組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polymer in which poisoning is suppressed and which can be satisfactorily used as a positive resist in which the unexposed portions have fully ensured resistance to being dissolved by developer solution, and to provide a positive resist composition which can efficiently form a high-resolution resist pattern. The polymer contains an α -methylstyrene unit and an α -chloro-methyl acrylate unit, the molecular weight distribution (Mw/Mn) is less than 1.25, and the proportion of components that have a molecular weight of less than 6000 exceeds 0.5% and is less than or equal to 5.0%. Further, this positive resist composition contains the aforementioned polymer and a solvent.

(57) 要約: 本発明は、掘引きが抑制され、且つ未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストとして良好に使用し得る重合体、および、高解像度のパターンを効率良く形成し得るポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、分子量分布 (Mw/Mn) が1.25未満であり、分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下である。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述の重合体と、溶剤とを含む。



WO 2016/132727 A1

明 細 書

発明の名称：重合体およびポジ型レジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、重合体およびポジ型レジスト組成物に関し、特に、ポジ型レジストとして好適に使用し得る重合体および当該重合体を含むポジ型レジスト組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造等の分野において、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光（以下、電離放射線と短波長の光とを合わせて「電離放射線等」と称することがある。）の照射により主鎖が切断されて現像液に対する溶解性が増大する重合体が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

[0003] そして、例えば特許文献1には、高感度な主鎖切断型のポジ型レジストとして、 α -メチルスチレン単位と α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平8-3636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、未露光部と露光部との間の現像液に対する溶解速度の差を利用してレジストパターンを形成する場合、高解像度のレジストパターンを効率良く形成するためには、以下のことが求められる。すなわち、未露光部の現像液への溶解を抑制してレジストパターンの解像度を確保する一方で、露光部が現像液に溶解せず一部残存してしまう現象（裾引き）を抑えることで、解像度を向上させつつレジストパターン形成に要する電離放射線等の照射量を

低減することが求められている。

[0006] しかし、特許文献1に記載の α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体よりなるポジ型レジストは、裾引きと、未露光部の現像液への溶解との双方を、高いレベルで抑制することが困難であった。また近年、現像工程の条件（処理時間やシャワー現像における現像台の回転速度等）を調整することにより裾引きを解消する手法も検討されているが、この手法では現像工程が煩雑となり易く、また未露光部が現像液に過度に溶解してしまう虞もあった。よって、ポジ型レジストを構成する重合体の性状を改良することにより、ポジ型レジストにおける裾引き抑制および未露光部の耐溶解性確保の双方をバランスよく達成する技術が望まれる。

[0007] そこで、本発明は、裾引きが抑制され、且つ未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストとして良好に使用し得る重合体を提供することを目的とする。

また、本発明は、高解像度のレジストパターンを効率良く形成し得るポジ型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

[0008] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の分子量分布を有し、且つ分子量が6000未満の成分の割合が所定の範囲内である α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体が、裾引きが十分に抑制され、そして未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストとして良好に使用し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.25未満であり、分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下であることを特徴とする。分子量分布（ M_w/M_n ）が1.25未満であって、分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下である α -メチルスチ

レン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体は、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きが十分に抑制され、また未露光部の現像液に対する耐溶解性に優れており、ポジ型レジストとして良好に使用することができる。

ここで、本発明において、「分子量分布 (M_w/M_n)」とは、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比を指す。そして、本発明において、「数平均分子量 (M_n)」および「重量平均分子量 (M_w)」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。また、本発明において、「分子量が6000未満の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積 (A) に対するクロマトグラム中の分子量が6000未満の成分のピークの面積の合計 (B) の割合 ($= (B/A) \times 100\%$) を算出することにより求めることができる。

[0010] ここで、本発明の重合体は、分子量が20000超の成分の割合が35%以上70%以下であることが好ましい。分子量が20000超の成分の割合が35%以上70%以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の未露光部の現像液に対する耐溶解性を十分に確保しつつ裾引きを更に抑制し、また感度を高めることができるからである。

ここで、本発明において、「分子量が20000超の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積 (A) に対するクロマトグラム中の分子量が20000超の成分のピークの面積の合計 (C) の割合 ($= (C/A) \times 100\%$) を算出することにより求めることができる。

[0011] そして、本発明の重合体は、重量平均分子量 (M_w) が25000以下であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) が25000以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを更に抑制しつつ、感度を高めることができるからである。

[0012] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体の何れかと、溶剤と

を含むことを特徴とする。上述した重合体をポジ型レジストとして含有すれば、高解像度のレジストパターンを効率良く形成することができる。

発明の効果

[0013] 本発明の重合体によれば、裾引きが抑制され、且つ未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストを提供することができる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを効率良く形成することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の重合体は、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光の照射により主鎖が切断されて低分子量化する、主鎖切断型のポジ型レジストとして良好に使用することができる。そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、ポジ型レジストとして本発明の重合体を含むものである。

[0015] (重合体)

本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有する α -メチルスチレン・ α -クロロアクリル酸メチル共重合体であり、分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満であり、分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下であることを特徴とする。そして、本発明の重合体は、 α 位にクロロ基 ($-Cl$) を有する α -クロロアクリル酸メチルに由来する構造単位 (α -クロロアクリル酸メチル単位) を含んでいるので、電離放射線等 (例えば、電子線、KrFレーザー、ArFレーザー、EUVレーザーなど) が照射されると、主鎖が容易に切断されて低分子量化する。また、本発明の重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満であり、且つ分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下であるので、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きが抑制され、且つ未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されており、主鎖切断型のポジ型レジストとして良好に使用することができる。

[0016] < α -メチルスチレン単位>

ここで、 α -メチルスチレン単位は、 α -メチルスチレンに由来する構造単位である。そして、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位を有しているので、ポジ型レジストとして使用した際に、ベンゼン環の保護安定性により優れた耐ドライエッチング性を発揮する。

なお、本発明の重合体は、 α -メチルスチレン単位を30mol%以上70mol%以下の割合で含有することが好ましい。

[0017] < α -クロロアクリル酸メチル単位>

また、 α -クロロアクリル酸メチル単位は、 α -クロロアクリル酸メチルに由来する構造単位である。そして、本発明の重合体は、 α -クロロアクリル酸メチル単位を有しているので、電離放射線等が照射されると、塩素原子が脱離し、 β 開裂反応によって主鎖が容易に切断される。従って、本発明の重合体よりなるポジ型レジストは、高い感度を示す。

なお、本発明の重合体は、 α -クロロアクリル酸メチル単位を30mol%以上70mol%以下の割合で含有することが好ましい。

[0018] <分子量分布>

本発明の重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.25未満であることが必要であり、1.20以下であることが好ましく、1.19以下であることがより好ましく、1.16以下であることが更に好ましい。重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が1.25以上の場合、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを抑制することができない。なお、重合体の調製の容易性の観点からは、本発明の重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.10以上であることが好ましい。

[0019] [重量平均分子量]

本発明の重合体の重量平均分子量 (M_w) は、25000以下であることが好ましく、18000以下であることがより好ましく、9000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、12000以上であることが更に好ましく、15000以上であることが特に好ましい。重合体の重量平均分子量 (M_w) が25000以下であれば、ポジ型レジ

ストとして使用した際の裾引きを更に抑制することができ、また感度を高めることができる。一方、重合体の重量平均分子量 (M_w) が 9000 以上であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液に対する耐溶解性を十分に確保することができる。

[0020] [数平均分子量]

本発明の重合体の数平均分子量 (M_n) は、20000 以下であることが好ましく、16000 以下であることがより好ましく、8000 以上であることが好ましく、9000 以上であることがより好ましく、10000 以上であることが更に好ましく、13000 以上であることが特に好ましい。重合体の数平均分子量 (M_n) が 20000 以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを更に抑制することができ、また感度を高めることができる。一方、重合体の数平均分子量 (M_n) が 8000 以上であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液に対する耐溶解性を十分に確保することができる。

[0021] <分子量が 6000 未満の成分の割合>

本発明の重合体は、分子量が 6000 未満の成分の割合が、0.5% 超 5.0% 以下であることが必要であり、1.0% 以上であることが好ましく、2.0% 以上であることがより好ましく、4.0% 以下であることが好ましい。分子量が 6000 未満の成分の割合が 0.5% 以下の場合、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを抑制することができず、また感度が低下する。一方、分子量 6000 未満の成分の割合が 5.0% 超の場合、ポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液に対する耐溶解性を確保することができない。

[0022] <分子量が 20000 超の成分の割合>

本発明の重合体は、分子量が 20000 超の成分の割合が、35% 以上であることが好ましく、40% 以上であることがより好ましく、70% 以下であることが好ましく、60% 以下であることがより好ましく、50% 以下であることが更に好ましい。分子量が 20000 超の成分の割合が 35% 以上

であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液に対する耐溶解性を十分に確保することができる。一方、分子量が20000超の成分の割合が70%以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを更に抑制することができ、また感度を高めることができる。

[0023] <分子量が40000超の成分の割合>

本発明の重合体は、分子量が40000超の成分の割合が、0.1%以上であることが好ましく、4.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましい。分子量が40000超の成分の割合が0.1%以上であれば、ポジ型レジストとして使用した際に、未露光部の現像液に対する耐溶解性を十分に確保することができる。一方、分子量が40000超の成分の割合が4.0%以下であれば、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを更に抑制することができ、また感度を高めることができる。

なお、本発明において、「分子量が40000超の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積（A）に対するクロマトグラム中の分子量が40000超の成分のピークの面積の合計（D）の割合（ $= (D/A) \times 100\%$ ）を算出することにより求めることができる。

[0024] <分子量が60000超の成分の割合>

本発明の重合体は、分子量が60000超の成分の割合を含有しないことが好ましい。分子量が60000超の成分を含有しなければ、ポジ型レジストとして使用した際の裾引きを更に抑制することができ、また感度を高めることができる。

ここで、本発明において、「分子量が60000超の成分の割合」は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積（A）に対するクロマトグラム中の分子量が60000超の成分のピークの面積の合計（E）の割合（ $= (E/A) \times 100\%$ ）を算出することにより求めることができる。

[0025] （重合体の調製方法）

そして、上述した性状を有する重合体は、例えば、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸メチルを含む単量体組成物を重合させた後、得られた重合物を精製することにより調製することができる。

なお、重合体の組成、分子量分布、重量平均分子量および数平均分子量、並びに、重合体中の各分子量の成分の割合は、重合条件および精製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、重量平均分子量および数平均分子量は、重合温度を高くすれば、小さくすることができる。また、重量平均分子量および数平均分子量は、重合時間を短くすれば、小さくすることができる。

[0026] <単量体組成物の重合>

ここで、本発明の重合体の調製に用いる単量体組成物としては、 α -メチルスチレンおよび α -クロロアクリル酸メチルを含む単量体と、溶媒と、重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノンなどを用いることが好ましく、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

[0027] なお、重合体の組成は、重合に使用した単量体組成物中の各単量体の含有割合を変更することにより調整することができる。また、重合体中に含まれている分子量が高い成分の割合は、重合開始剤の量を変更することにより調整することができ、例えば重合開始剤の量を少なくすれば、分子量が高い成分の割合を増加させることができる。

[0028] そして、単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収し、以下のようにして精製することができる。

[0029] <重合物の精製>

得られた重合物を精製して上述した性状を有する重合体を得る際に用いる

精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法などの既知の精製方法を用いることができる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0030] そして、再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテトラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の良溶媒とメタノール等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。このように、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中に重合物の溶液を滴下して重合物の精製を行えば、良溶媒および貧溶媒の種類や混合比率を変更することにより、得られる重合体の分子量分布、重量平均分子量、数平均分子量および分子量が低い成分の割合を容易に調整することができる。具体的には、例えば、混合溶媒中の良溶媒の割合を高めるほど、混合溶媒中で析出する重合体の分子量を大きくすることができる。

[0031] なお、再沈殿法により重合物を精製する場合、本発明の重合体としては、所望の性状を満たせば、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合体を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合体（即ち、混合溶媒中に溶解している重合体）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合体は、濃縮乾固などの既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0032] （ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体と、溶剤とを含み、任意に、レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤を更に含有する。そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体をポジ型レジストとして含有しているので、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布および乾燥させて得られるレジスト膜を使用すれば、高解像度のレジストパターンを効率良く形成することができる。

[0033] <溶剤>

なお、溶剤としては、上述した重合体を溶解可能な溶剤であれば既知の溶剤を用いることができる。中でも、適度な粘度のポジ型レジスト組成物を得てポジ型レジスト組成物の塗工性を向上させる観点からは、溶剤としてはアニソールを用いることが好ましい。

実施例

[0034] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

そして、実施例および比較例において、重合体の重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合、並びに、重合体よりなるレジストの感度および裾引き、未露光レジスト膜の現像液に対する耐溶解性は、下記の方法で測定および評価した。

[0035] <重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布>

得られた重合体についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いて重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を測定し、分子量分布 (M_w/M_n) を算出した。

具体的には、ゲル浸透クロマトグラフ (東ソー製、HLC-8220) を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、重合体の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布 (M_w/M_n) を算出した。

<重合体中の各分子量の成分の割合>

ゲル浸透クロマトグラフ (東ソー製、HLC-8220) を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、重合体のクロマトグラフを得た。そして、得られたクロマトグラムから、ピークの総面積 (A)、分子量が6000未満の成分のピークの面積の合計 (B)、分子量が20000超の成分のピークの面積の合計 (C)、分子量が40000超の成分のピークの面積の合計 (D)、および分子量が60000超の成分のピークの面積の合計 (E) を求めた。そして、下記式を用いて各分子量の成分の割合を算出した

。

分子量が6000未満の成分の割合 (%) = $(B/A) \times 100$

分子量が20000超の成分の割合 (%) = $(C/A) \times 100$

分子量が40000超の成分の割合 (%) = $(D/A) \times 100$

分子量が60000超の成分の割合 (%) = $(E/A) \times 100$

<感度>

スピコートター(ミカサ製、MS-A150)を使用し、ポジ型レジスト組成物を直径4インチのシリコンウェハ上に厚さ500nmになるように塗布した。そして、塗布したポジ型レジスト組成物を温度180℃のホットプレートで3分間加熱して、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。そして、電子線描画装置(エリオニクス社製、ELS-5700)を用いて、電子線の照射量が互いに異なるパターン(寸法500μm×500μm)をレジスト膜上に複数描画し、レジスト用現像液として酢酸アミル(日本ゼオン社製、ZED-N50)を用いて温度23℃で1分間の現像処理を行った後、イソプロピルアルコールで10秒間リンスした。なお、電子線の照射量は、4μCから152μCの範囲内で4μCずつ異ならせた。次に、描画した部分のレジスト膜の厚みを光学式膜厚計(大日本スクリーン製、ラムダエース)で測定し、電子線の総照射量の常用対数と、現像後のレジスト膜の残膜率(=現像後のレジスト膜の膜厚/シリコンウェハ上に形成したレジスト膜の膜厚)との関係を示す感度曲線を作成した。そして、得られた感度曲線(横軸:電子線の総照射量の常用対数、縦軸:レジスト膜の残膜率(0≦残膜率≦1.00))の残膜率0.20~0.80の範囲において感度曲線を二次関数にフィッティングし、得られた二次関数(残膜率と総照射量の常用対数との関数)上の残膜率0の点と残膜率0.50の点とを結ぶ直線(感度曲線の傾きの近似線)を作成した。次いで、得られた直線の残膜率が0となる際の、電子線の総照射量 E_{th} (μC/cm²)を求めた。そして以下の基準に従って評価した。 E_{th} の値が小さいほど、レジストの感度が高いことを示す。

A: E_{th} が55μC/cm²未満

B : E_{th} が $55 \mu C / cm^2$ 以上 $60 \mu C / cm^2$ 未満

C : E_{th} が $60 \mu C / cm^2$ 以上

< 裾引き >

「感度」の評価と同様にして、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成し、感度曲線を作成した。そして、得られた感度曲線（横軸：電子線の総照射量の常用対数、縦軸：レジスト膜の残膜率（ $0 \leq \text{残膜率} \leq 1.00$ ））から、残膜率が 0.1 から 0.01 になるまでに要する電子線の照射量 E_1 ($\mu C / cm^2$)、残膜率が 0.07 から 0.01 になるまでに要する電子線の照射量 E_2 ($\mu C / cm^2$)、および残膜率が 0.05 から 0.01 になるまでに要する電子線の照射量 E_3 ($\mu C / cm^2$) を求め、それぞれ以下の基準に従って評価した。 E_1 、 E_2 および E_3 の値が小さいほど、露光したレジスト膜の現像液に対する溶解性が高く、裾引きが抑制されていることを示す。

[裾引き (1) - 電子線の照射量 E_1 -]

A : E_1 が $10 \mu C / cm^2$ 以下

B : E_1 が $10 \mu C / cm^2$ 超 $15 \mu C / cm^2$ 以下

C : E_1 が $15 \mu C / cm^2$ 超

[裾引き (2) - 電子線の照射量 E_2 -]

A : E_2 が $10 \mu C / cm^2$ 以下

B : E_2 が $10 \mu C / cm^2$ 超 $15 \mu C / cm^2$ 以下

C : E_2 が $15 \mu C / cm^2$ 超

[裾引き (3) - 電子線の照射量 E_3 -]

A : E_3 が $4 \mu C / cm^2$ 以下

B : E_3 が $4 \mu C / cm^2$ 超 $10 \mu C / cm^2$ 以下

C : E_3 が $10 \mu C / cm^2$ 超

< 未露光レジスト膜の現像液に対する耐溶解性 >

「感度」の評価と同様にして、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。そして、レジスト膜を形成したシリコンウェハを温度 $23^\circ C$ の酢酸アミルよりなる現像液（日本ゼオン社製、ZED-N50）に1分間浸漬し、その

後、イソプロピルアルコールでリンスした。そして、未露光残膜率（＝浸漬後のレジスト膜の膜厚／シリコンウェハ上に形成したレジスト膜の膜厚）を求め、以下の基準に従って評価した。未露光残膜率が大きいほど、未露光のレジスト膜の現像液に対する溶解性が低いことを示す。

A：未露光残膜率が0.985以上

B：未露光残膜率が0.965以上0.985未満

C：未露光残膜率が0.965未満

[0036]（実施例1）

<重合体の調製>

[単量体組成物の重合]

単量体としての α -クロロアクリル酸メチル3.0gおよび α -メチルスチレン6.88gと、溶媒としてのシクロペンタノン2.47gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.08728gとを含む単量体組成物をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、78℃の恒温槽内で6.5時間攪拌した。その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテトラヒドロフラン（THF）30gを加えた。そして、THFを加えた溶液をメタノール300g中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物（重合物）を得た。得られた重合物の重量平均分子量（Mw）は17000であり、分子量分布（Mw/Mn）は1.46であった。また、得られた重合物は、 α -メチルスチレン単位と α -クロロアクリル酸メチル単位とを50mol%ずつ含んでいた。

[重合物の精製]

次いで、得られた重合物を100gのTHFに溶解させ、得られた溶液をTHF500gとメタノール（MeOH）500gとの混合溶媒に滴下し、白色の凝固物（ α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体）を析出させた。その後、析出した重合体を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の重合体を得た。そして、得られた重合

体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合を測定した。結果を表 1 に示す。

＜ポジ型レジスト組成物の調製＞

得られた重合体を溶剤としてのアニソールに溶解させ、重合体の濃度が 11 質量%であるレジスト溶液（ポジ型レジスト組成物）を調製した。そして、レジストの感度および裾引き、並びに未露光レジスト膜の現像液に対する耐溶解性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0037]（実施例 2）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.10910 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量（ M_w ）は 15000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.42 であった。

[0038]（実施例 3）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.21821 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量（ M_w ）は 10000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.47 であった。

[0039]（比較例 1）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.32731 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 450 g と MeOH 550 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量（ M_w ）は 8200 であり、分子

量分布 (M_w/M_n) は 1.48 であった。

[0040] (比較例 2)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.43641 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 450 g と MeOH 550 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は 6700 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.48 であった。

[0041] (比較例 3)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.54552 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 400 g と MeOH 600 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は 5900 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.47 であった。

[0042] (比較例 4)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 0.81827 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒として THF 350 g と MeOH 650 g との混合溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例 1 と同様にして測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は 5000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.43 であった。

[0043] (比較例 5)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を 1.09103 g に変更し、重合物の精製時に混合溶媒とし

てTHF 300 gとMeOH 700 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表1に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量(M_w)は4000であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.38であった。

[0044] (比較例6)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.01091 gに変更し、重合物の精製を実施することなく、単量体組成物を重合した際にろ過により回収した重合物をそのまま重合体として用いてポジ型レジスト組成物を調製した以外は実施例1と同様にして、重合物(α-メチルスチレン単位およびα-クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体)およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

[0045] (比較例7)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.01091 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 600 gとMeOH 400 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量(M_w)は55000であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.85であった。

[0046] (比較例8)

<重合体の調製>

[単量体組成物の重合]

重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.01091 gに変更した以外は実施例1と同様にして単量体組成物を重合し、重合物を得た。なお、重合物の重量平均分子量(M_w)は55000であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.85であった。

[重合物の精製]

得られた重合物を100gのTHFに溶解させ、得られた溶液をTHF 600gとMeOH 400gとの混合溶媒に滴下し、白色の凝固物を析出させた。その後、凝固物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、ろ液を回収した。そして、ろ液を濃縮乾固し、白色の凝固物（ α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体）を得た。得られた重合体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合を実施例1と同様にして測定した結果を表2に示す。

<ポジ型レジスト組成物の調製>

上述のようにして調製した重合体を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0047]（比較例9）

<重合体の調製>

[単量体組成物の重合]

重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.01091gに変更した以外は実施例1と同様にして単量体組成物を重合し、重合物を得た。なお、重合物の重量平均分子量（Mw）は55000であり、分子量分布（Mw/Mn）は1.85であった。

[重合物の精製]

得られた重合物を100gのTHFに溶解させ、得られた溶液をTHF 600gとMeOH 400gとの混合溶媒に滴下し、白色の凝固物を析出させた。その後、凝固物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、析出した白色の凝固物を得た。得られた凝固物の重量平均分子量（Mw）は65000であり、分子量分布（Mw/Mn）は1.47であった。

次いで、得られた凝固物を100gのTHFに再び溶解させ、得られた溶液をTHF 650gとMeOH 350gとの混合溶媒に再び滴下し、白色の

凝固物を再び析出させた。その後、再析出した凝固物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、ろ液を回収した。そして、ろ液を濃縮乾固し、白色の凝固物（ α -メチルスチレン単位および α -クロロアクリル酸メチル単位を含有する重合体）を得た。得られた重合体について、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布、重合体中の各分子量の成分の割合を実施例1と同様にして測定した結果を表2に示す。

<ポジ型レジスト組成物の調製>

上述のようにして調製した重合体を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0048]（比較例10）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.02182gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF600gとMeOH400gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量（ M_w ）は35000であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.60であった。

[0049]（比較例11）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.02182gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF550gとMeOH450gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量（ M_w ）は35000であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.60であった。

[0050]（比較例12）

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロ

ニトリルの量を0.03273 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 550 gとMeOH 450 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は29000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.56であった。

[0051] (比較例13)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.04364 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 550 gとMeOH 450 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は24000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.53であった。

[0052] (比較例14)

単量体組成物の重合時に使用する重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルの量を0.06546 gに変更し、重合物の精製時に混合溶媒としてTHF 550 gとMeOH 450 gとの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にして、重合物、重合体およびポジ型レジスト組成物を調製した。そして、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、精製前の重合物の重量平均分子量 (M_w) は20000であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.48であった。

[0053]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
分子量分布(Mw/Mn) [-]	1.20	1.19	1.16	1.18	1.17	1.18	1.17	1.14
数平均分子量(Mn) [-]	1.8 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁴	0.8 × 10 ⁴	0.8 × 10 ⁴	0.7 × 10 ⁴
重量平均分子量(Mw) [-]	2.2 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁴	1.3 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁴	0.9 × 10 ⁴	0.8 × 10 ⁴
分子量6000未満の成分の割合 [%]	0.71	0.75	3.04	8.15	9.72	20.52	30.00	40.00
分子量20000超の成分の割合 [%]	65.10	61.12	41.73	15.52	11.42	3.91	1.50	0.80
分子量40000超の成分の割合 [%]	3.56	1.66	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
分子量60000超の成分の割合 [%]	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
感度	A	A	A	A	A	A	A	A
裾引き(1)	A	A	A	A	A	A	A	A
裾引き(2)	A	A	A	A	A	A	A	A
裾引き(3)	B	B	A	A	A	A	A	A
現像液に対する耐溶解性	A	A	A	C	C	C	C	C

[0055] 表1および表2より、分子量分布 (M_w/M_n) が1.25未満であり、分子量が6000未満の成分の割合が0.5%超5.0%以下である重合体を用いた実施例1～3では、裾引きが抑制され、そして未露光部の現像液に対する耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストを提供可能であることがわかる。また表1および表2より、実施例1～3では、ポジ型レジストの感度も優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の重合体によれば、裾引きが抑制され、且つ現像液に対する未露光部の耐溶解性が十分に確保されたポジ型レジストを提供することができる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高解像度のレジストパターンを効率良く形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、
- 分子量分布 (M_w/M_n) が 1.25 未満であり、
- 分子量が 6000 未満の成分の割合が 0.5% 超 5.0% 以下である、重合体。
- [請求項2] 分子量が 20000 超の成分の割合が 35% 以上 70% 以下である、請求項 1 に記載の重合体。
- [請求項3] 重量平均分子量 (M_w) が 25000 以下である、請求項 1 または 2 に記載の重合体。
- [請求項4] 請求項 1～3 の何れかに記載の重合体と、溶剤とを含む、ポジ型レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F212/06(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F212/06, C08F220/22, G03F7/039, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	T. Yamaguchi et al., Molecular weight effect on line-edge roughness, Proceedings of SPIE, 2013, 5039, p.1212-1219	1-4
Y	Katsuya OKUBO et al., "Cho Bisai Kako-yo Denshisen Polymer Resist no Kaihatsu to Hyoka", Polymer Material Forum Koen Yokoshu, 2012, 21, page 38	1-4
P, X	JP 2016-012104 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 January 2016 (21.01.2016), claims; examples (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F212/06(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F212/06, C08F220/22, G03F7/039, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	T. Yamaguchi et al., Molecular weight effect on line-edge roughness, Proceedings of SPIE, 2013, 5039, p. 1212-1219	1-4
Y	大久保 勝也 et al., 超微細加工用電子線ポリマーレジストの開発と評価, ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 2012, 21, p. 38	1-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2016-012104 A (大日本印刷株式会社) 2016. 01. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4