

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4429620号
(P4429620)

(45) 発行日 平成22年3月10日 (2010. 3. 10)

(24) 登録日 平成21年12月25日 (2009. 12. 25)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/039 (2006. 01)
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)
C 0 7 C 69/96 (2006. 01)
H 0 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1
 G O 3 F 7/004 5 3 1
 C O 7 C 69/96 Z
 H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2003-112458 (P2003-112458)
 (22) 出願日 平成15年4月17日 (2003. 4. 17)
 (65) 公開番号 特開2004-191913 (P2004-191913A)
 (43) 公開日 平成16年7月8日 (2004. 7. 8)
 審査請求日 平成18年2月3日 (2006. 2. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-300144 (P2002-300144)
 (32) 優先日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100112977
 弁理士 田中 有子
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 上田 充
 東京都目黒区大岡山2-12-1
 東京工業大学内
 (72) 発明者 石井 宏寿
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

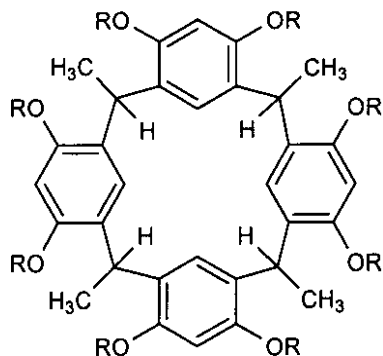
(54) 【発明の名称】 感放射線性有機化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式で表される、フォトレジスト組成物の一成分として使用する感放射線性有機化合物。

【化 1】



[式中、R は、水素原子、tert - ブチロキシカルボニルメチル基、1 - テトラヒドロピラニル基又は 4 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジル基であるが、全ての R が水素原子の場合はない。]

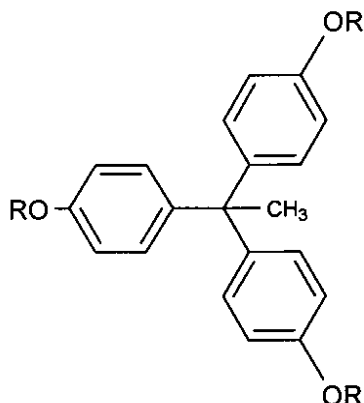
【請求項 2】

R が、水素原子、tert - ブトキシカルボニルメチル基又は 4 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジル基である請求項 1 に記載の感放射線性有機化合物。

【請求項 3】

下記一般式で表される、フォトレジスト組成物の一成分として使用する感放射線性有機化合物。

【化 2】



10

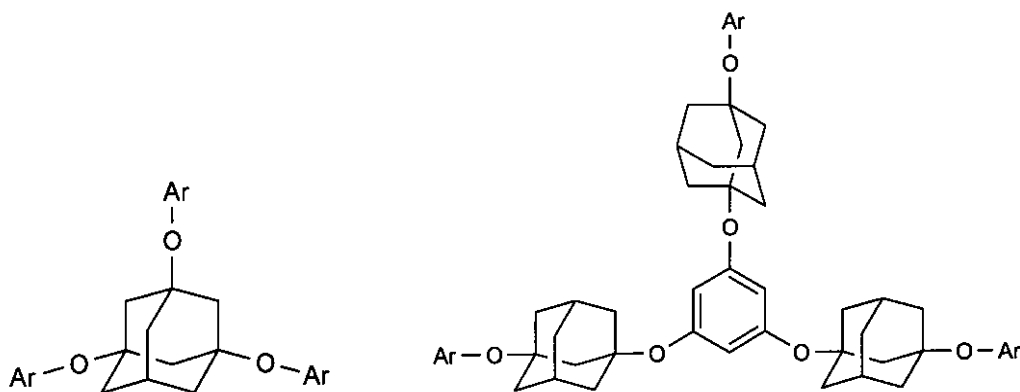
[式中、R は、水素原子、4 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジル基又は 3 , 5 - ジ (tert - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジル基であるが、全ての R が水素原子の場合はない。]

20

【請求項 4】

下記一般式のいずれかで表される、フォトレジスト組成物の一成分として使用する感放射線性有機化合物。

【化 3】



30

[式中、Ar は、水素原子又は 4 - ヒドロキシフェニル基であり、Ar が全て水素原子である場合を除く。]

【請求項 5】

前記感放射線性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が 2 nm 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感放射線性有機化合物。

40

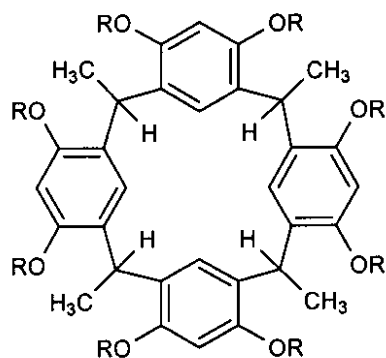
【請求項 6】

前記放射線が、極端紫外光又は電子ビームである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感放射線性有機化合物。

【請求項 7】

下記一般式で表される有機化合物。

【化 4】



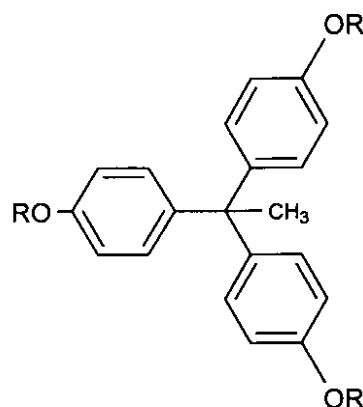
10

[式中、R は、水素原子、tert - ブチロキシカルボニルメチル基又は 4 - (tert - ブチロキシカルボニルオキシ) ベンジル基であるが、全ての R が水素原子の場合はない。]

【請求項 8】

下記一般式で表される有機化合物。

【化 5】



20

[式中、R は、水素原子、4 - (tert - ブチロキシカルボニルオキシ) ベンジル基又は 3 , 5 - ジ (tert - ブチロキシカルボニルオキシ) ベンジル基であるが、全ての R が水素原子の場合はない。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト組成物の一成分として使用する感放射線性有機化合物（本明細書ではこの成分をフォトレジスト基材という）に関する。

【0002】

40

【従来の技術】

極端紫外光 (Extream Ultra Violet、EUV)、真空紫外光、電子ビーム、イオンビーム等によるリソグラフィー、特に極端紫外光又は電子ビームによるリソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性の超微細加工方法として有用である。また、極端紫外光や電子ビームによる 100 nm 以細、特に 50 nm 以細の加工に対応したフォトレジストを開発することが求められている。

【0003】

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知の KrF レーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50 nm 程度までの微細加工が可

50

能であることが知られている（例えば、非特許文献 1 参照。）。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである 50 nm 以下のパターンを作成すると、コントラストが低い、ラインエッジラフネスが大きい、レジスト感度が低い、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能の極端紫外光用フォトリソレジストを開発することが求められていた。

【0004】

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生化合物が高濃度である化学増幅ポジ型フォトリソレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマー、全固形分中の少なくとも約 5 重量%のジ(ｔ-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトリソレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の感度やラインエッジラフネス、作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された 100 nm までの加工が限界であると考えられた。

【0005】

一方、電子ビームによる微細加工は、生産性の面では極端紫外光に劣るが、マスクを使用する必要がないため、生涯生産枚数の少ない特殊半導体を製造する場合に適している。電子ビーム用のフォトリソレジストとしては、ポジ型、ネガ型ともに多種が提案されており、集束半径が十分小さい電子線照射装置を用いれば、8 nm 幅の孤立ラインの作成も可能とされている。しかし、その際のラインエッジラフネスは、基材として含まれる高分子化合物の分子形状が反映されてしまうため、十分小さくなっているとは言えないのが現状である。

【0006】

半導体加工の微細化の進展に伴い、ラインエッジラフネスの要求値はより厳しくなっている。しかし、上述したように、高分子化合物を基材とする従来のフォトリソレジストでは、その分子形状がラインエッジラフネスに反映されてしまう。従って、50 nm 以下の超微細加工の領域において、例えば、3 nm 以下にラインエッジラフネスを抑えて加工を行うことは、基材として、数十 nm 程度の分子サイズを有する高分子化合物を使用する場合は理論上困難であった。

【0007】

【非特許文献 1】

「次世代 EUVL (Extreme Ultra-Violet Lithography) 技術調査研究」、平成 12 年度調査報告書 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業

【特許文献 1】

特開 2002-055457 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトリソレジスト基材及びその組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の態様によれば、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトリソレジスト基材が提供される。

【0010】

【化 17】

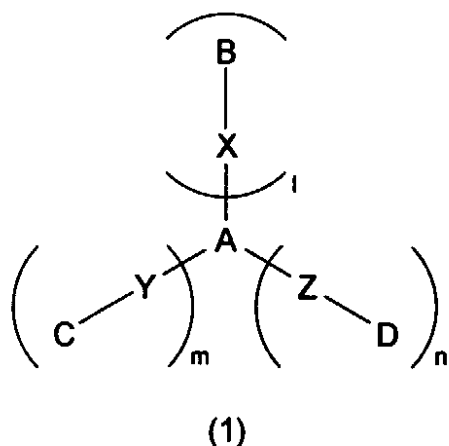
10

20

30

40

50



10

【 0 0 1 1 】

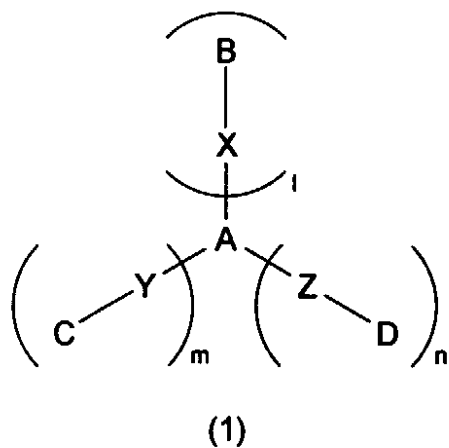
[式中、A は、炭素数 1 ～ 5 0 の脂肪族基、炭素数 6 ～ 5 0 の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C 及び D は、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数 1 ～ 5 0 の脂肪族基、炭素数 6 ～ 5 0 の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m 及び n は、相互に独立な、 $l + m + n = 1$ を満たす 0 ～ 5 の整数であり、A、B、C 及び D は、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

20

【 0 0 1 2 】

本発明の第二の態様によれば、下記一般式 (1) で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材が提供される。

【 化 1 8 】

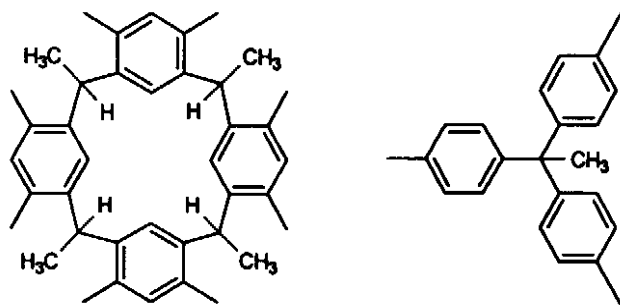


30

[式中、A は、

【 化 1 9 】

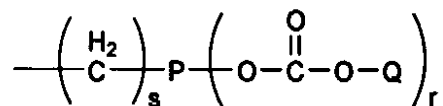
40



10

で表される有機基であり、
B、C 及び D は、相互に独立な、

【化 2 0】



[P は、炭素数 6 ~ 20 の (r + 1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ~ 30 の有機基であり、r は、1 ~ 10 の整数であり、s は、0 ~ 10 の整数である。]

20

で表される有機基であり、1 + m + n = 3 又は 8 である。]

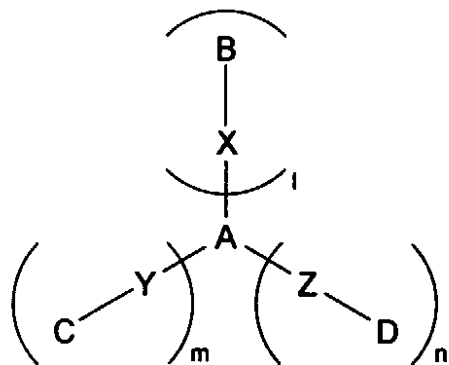
【0 0 1 3】

本発明の第三の態様によれば、上記のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物が提供される。

【0 0 1 4】

本発明の第四の態様によれば、下記一般式 (1) で表される有機化合物が提供される。

【化 2 1】



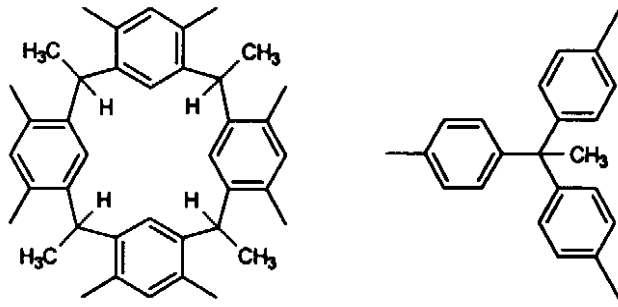
30

(1)

[式中、A は、

【化 2 2】

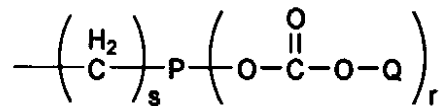
40



10

で表される有機基であり、
B、C 及び D は、相互に独立な、

【化 2 3】



[P は、炭素数 6 ~ 20 の (r + 1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ~ 30 の有機基であり、r は、1 ~ 10 の整数であり、s は、0 ~ 10 の整数である。]

20

で表される有機基であり、1 + m + n = 3 又は 8 である。]

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のフォトレジスト基材について説明する。

本発明のフォトレジスト基材は、下記一般式 (1) で表される有機化合物からなる。この化合物は、感放射線性である。

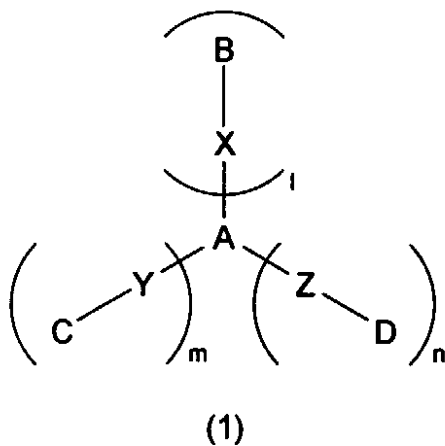
ここで、放射線とは、波長が 10 ~ 300 nm の紫外光、具体的には、極端紫外光及び真空紫外光、又は電子ビーム、イオンビーム等を意味する。

本発明で用いる化合物は、好ましくは、極端紫外光及び / 又は電子ビーム反応性であり、より好ましくは極端紫外光反応性である。尚、これらの化合物は、これら以外の一般的な放射線にも反応することができる。

30

【0016】

【化 2 4】



40

【0017】

[式中、A は、炭素数 1 ~ 50 の脂肪族基、炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C 及び D は、相互に独立な、感放射線性基、放射線に活性なク

50

ロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数 1 ~ 50 の脂肪族基、炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1、m 及び n は、相互に独立な、 $1 + m + n = 1$ を満たす 0 ~ 5 の整数であり、A、B、C 及び D は、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

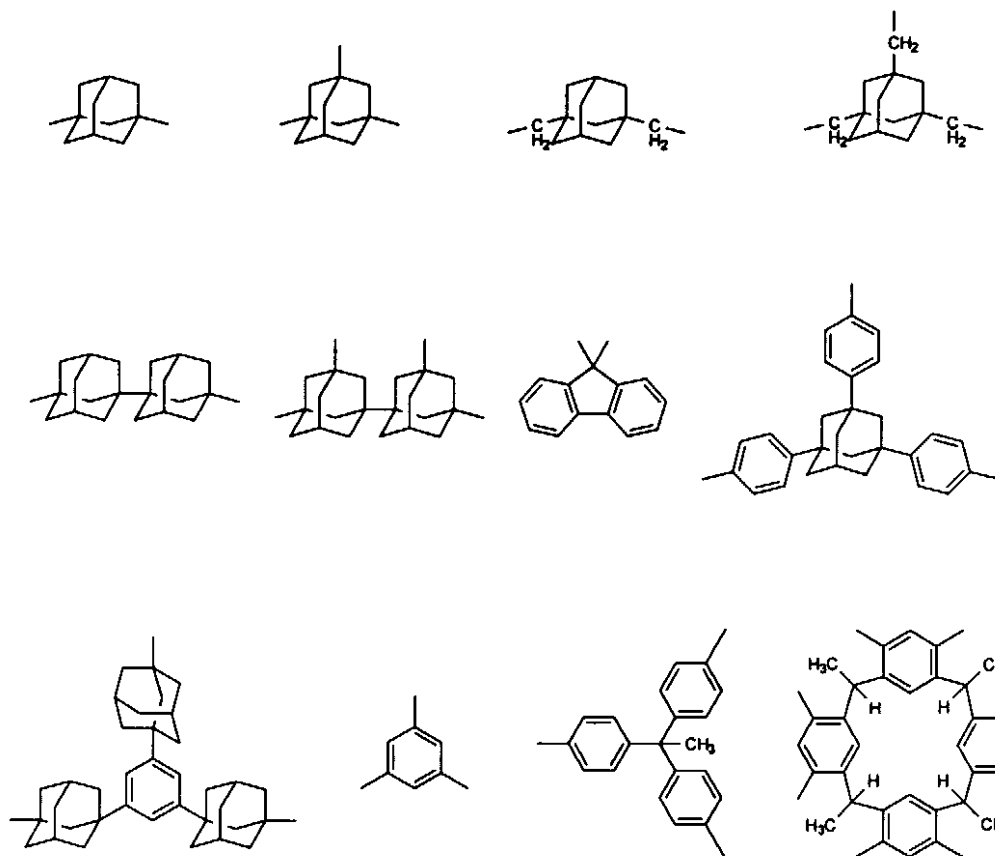
【0018】

中心構造 A において、炭素数 1 ~ 50 の脂肪族基としては、例えば、メチル基、メチレン基、エチル基、ドデシル基等の直鎖状脂肪族基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状脂肪族基、シクロヘキシル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ピアダマンチル基等の環状脂肪族基等が挙げられる。炭素数 6 ~ 50 の芳香族基としては、例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、フルオレン基、アルキル芳香族基等が挙げられる。これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基としては、例えば、アダマンチル基及びメチレン基、アダマンチル基及びフェニレン基を同時に含む基等が挙げられる。これらの基が繰り返された環状構造の有機基としては、例えば、カリックス-[4]-レゾルシナレン等のカリックスアレン類等が挙げられる。ヘテロ原子を有する置換基としては、例えば、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等のアセタール基、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、t-ブチルエステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、イミド基、ピリジル基等が挙げられる。中心構造 A は、単一の上記有機基からなっているいてもよく、また、同一又は異なる上記有機基が複数個結合した基からなっているてもよい。

【0019】

中心構造 A の具体例としては、以下に示す有機基が挙げられる。

【化25】



【0020】

B ~ D は、放射線の照射により反応性を示す置換基（感放射線性基）、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。これら置換

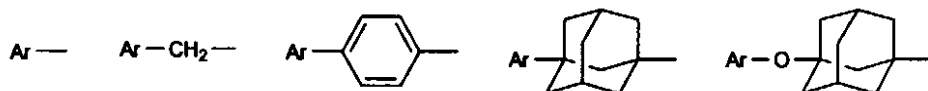
基 B ~ D において、炭素数 1 ~ 50 の脂肪族基、炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、並びにヘテロ原子を有する置換基としては、中心構造 A と同様の基が挙げられる。また、分岐構造からなる置換基としては、例えば、デンドロンに代表される基が挙げられる。置換基 B ~ D の中心構造 A 上の置換位置は特に限定されない。

B、C 及び D のうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

【0021】

置換基 B ~ D の具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基 R、RO - 及び ROCO - が挙げられる。

【化26】



[Ar は、RO - 及び / 又は ROCO - (R、RO - 及び ROCO - は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

【0022】

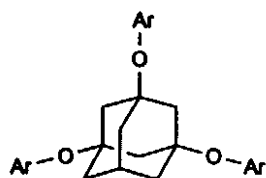
本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式 (2) ~ (17) の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

【0023】

【化27】



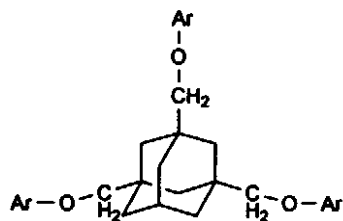
(2)



(3)



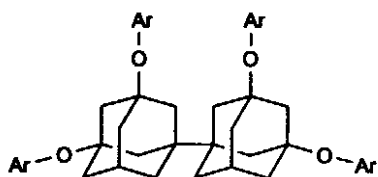
(4)



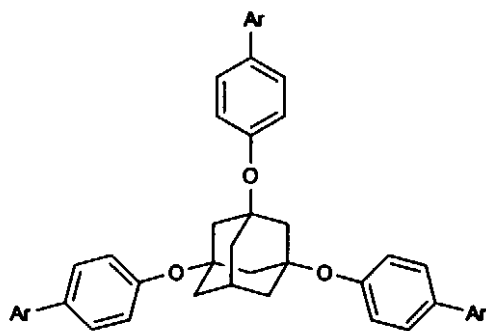
(5)



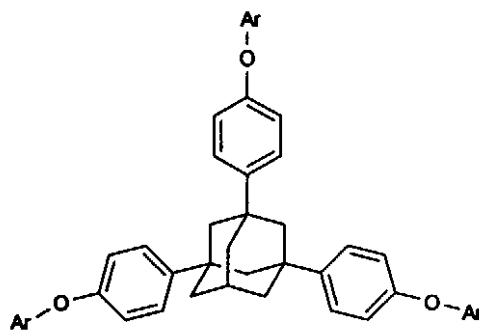
(6)



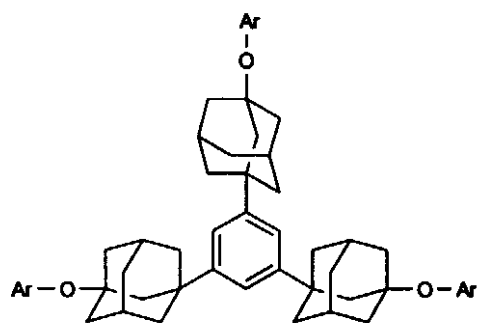
(7)



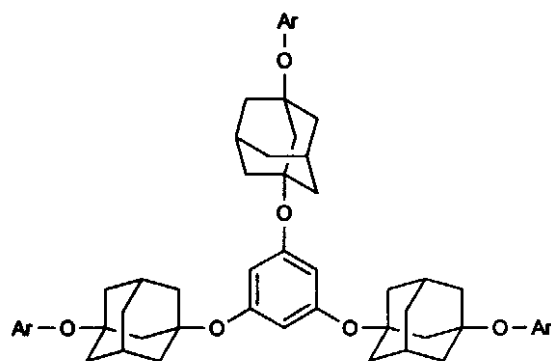
(8)



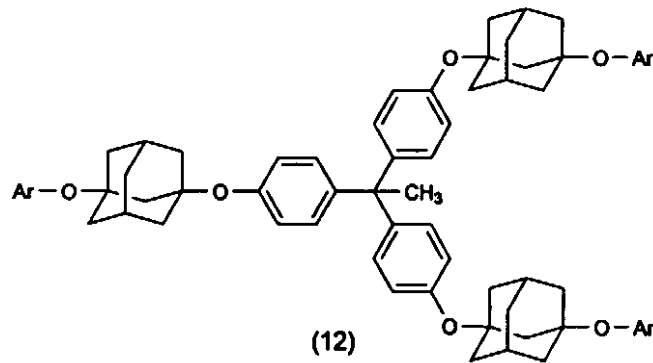
(9)



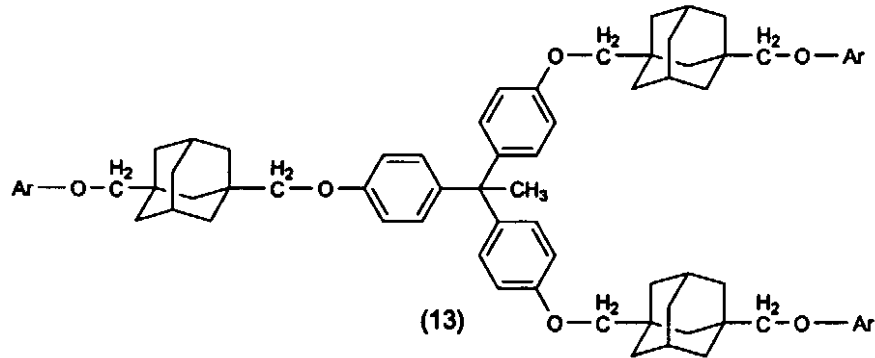
(10)



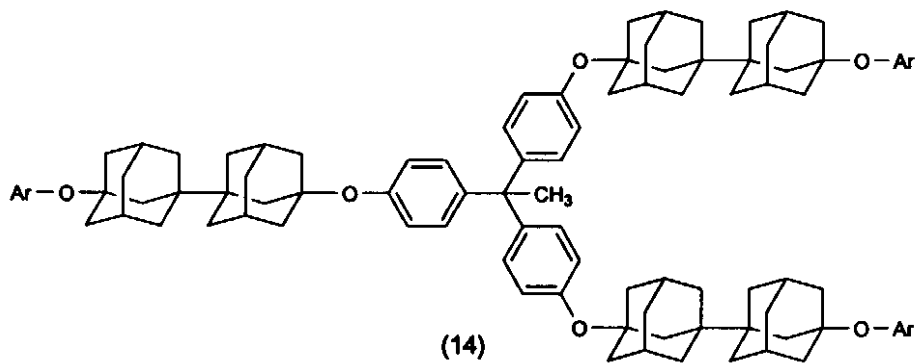
(11)



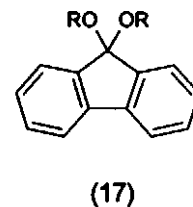
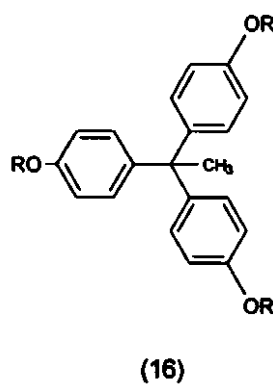
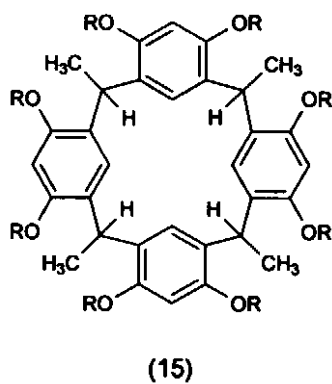
10



20



30



40

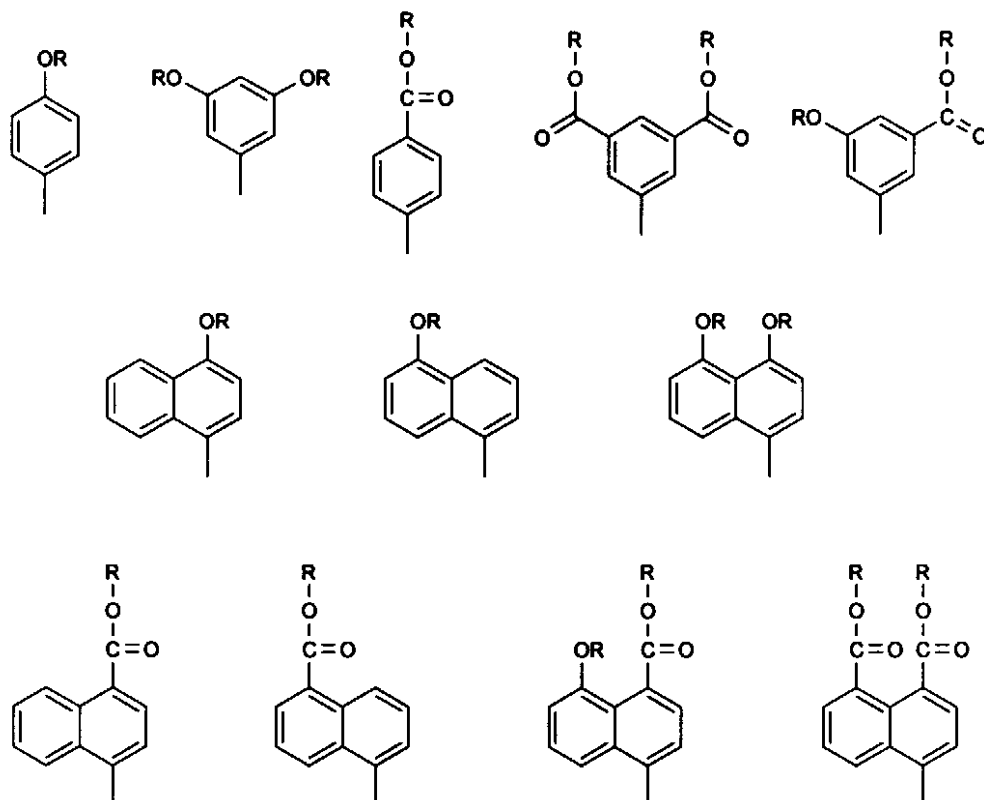
【 0 0 2 4 】

上記式(2)～(14)において、置換基Arは、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基R、RO-及びROCO-（後述）を含んでいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基Arは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

50

【化 2 8】



10

20

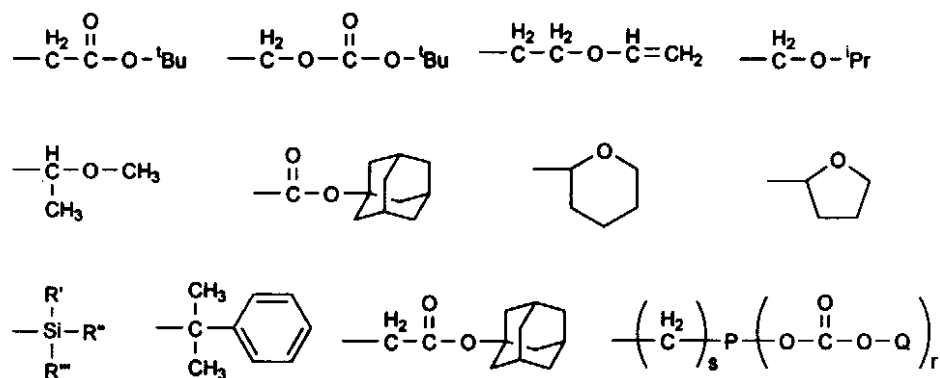
【0026】

上記式(15)～(17)及び上記置換基Arにおいて、置換基R、RO-及びROCO-は、感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、Rとして例示すると、水素；tert-ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；tert-ブトキシカルボニル基等の、RO-基が炭酸エステル基を構成する置換基；メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基等の、RO-基がアセタール基を構成する置換基の他、Rとして以下に示す置換基等が挙げられる。置換基Rは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

30

【0027】

【化 2 9】



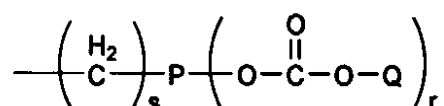
40

[式中、R'、R''及びR'''は、相互に独立な、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は芳香族基であり、Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

50

【 0 0 2 8 】

【 化 3 0 】

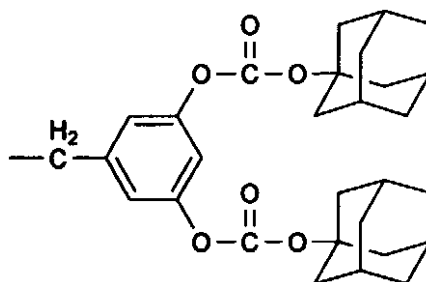
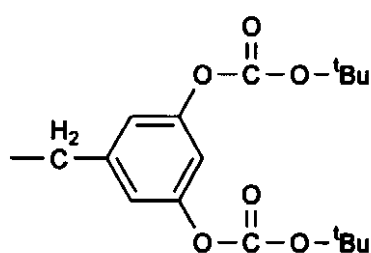
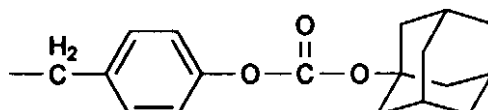
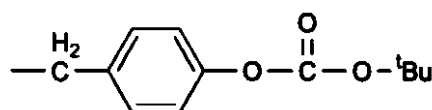


で表される有機基において、芳香族基 P、有機基 Q の炭素数は、好ましくは、それぞれ 6 ~ 10、4 ~ 20 であり、r、s は、それぞれ好ましくは、1 ~ 5、0 ~ 3 である。

具体的には、以下の有機基が挙げられる。

10

【 化 3 1 】



20

【 0 0 2 9 】

本発明で用いる化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージ MOPAC 97 の AM1 法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。

30

【 0 0 3 0 】

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物等が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

【 0 0 3 1 】

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、上述したようにアモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

40

また、上述の通り、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100 nm 以下、特に 50 nm 以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の特徴である 20 ~ 50 nm の加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2 nm、好ましくは 1 nm 以下 (3) に抑制することができる。

【 0 0 3 2 】

このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、

50

【 0 0 3 3 】

本発明の組成物は、上述した化合物からなるフォトレジスト基材を含む固形分と、この固形分を溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にすることが必要である。

10

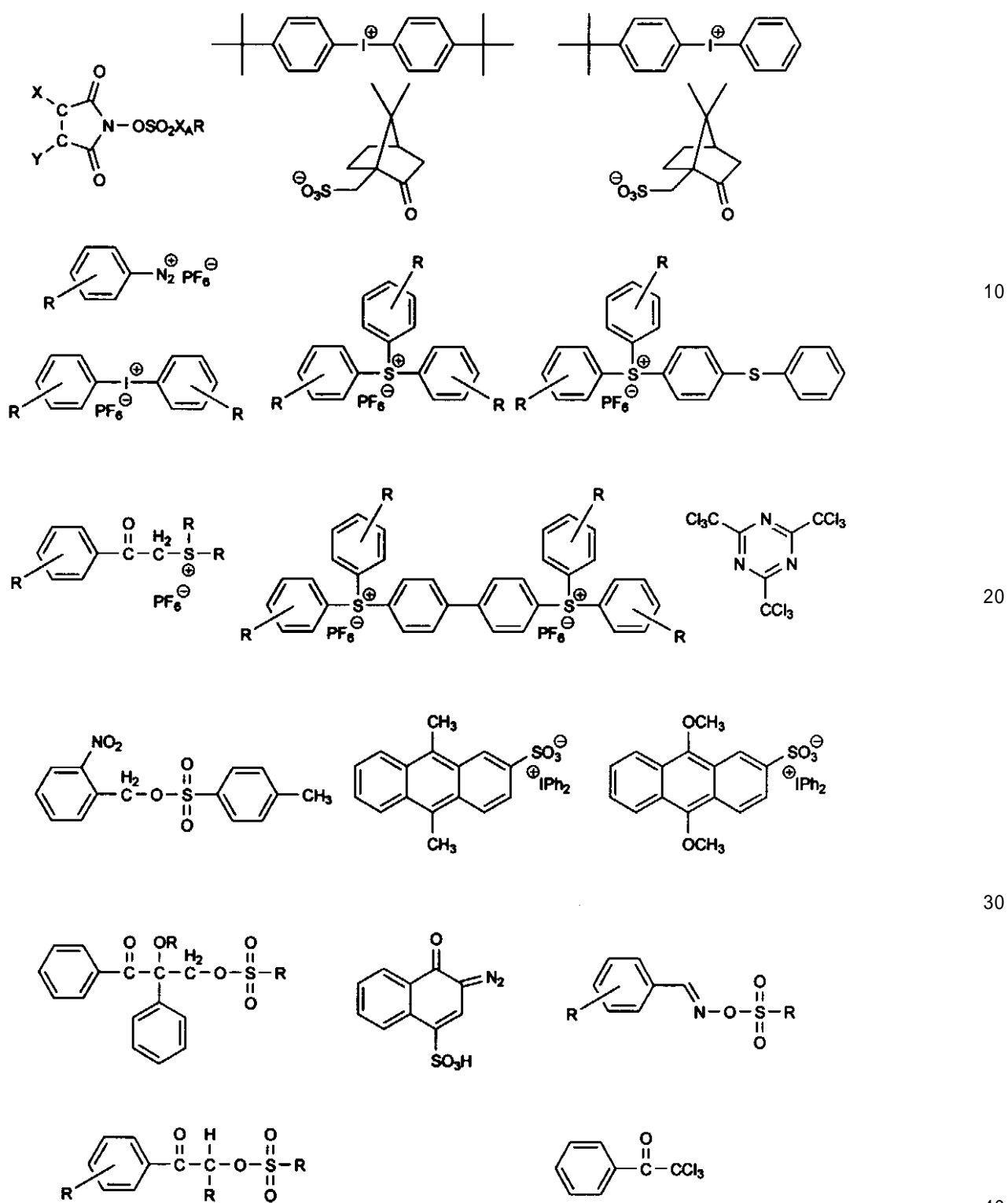
【 0 0 3 5 】

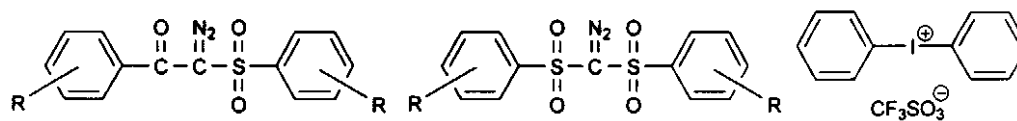
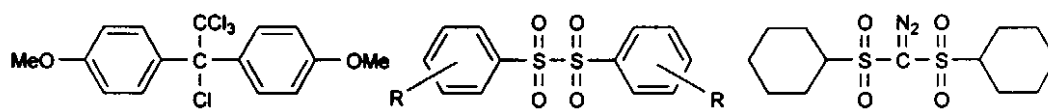
20

【 0 0 3 6 】

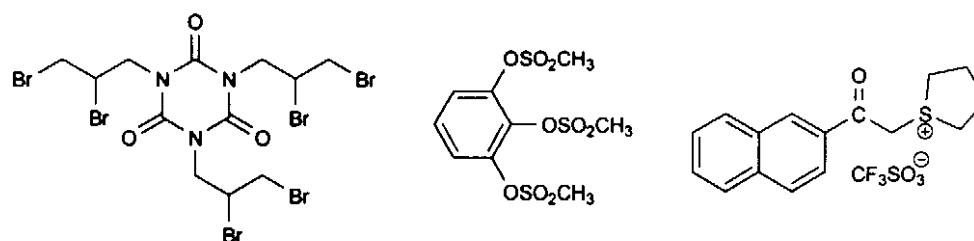
【化 3 2】



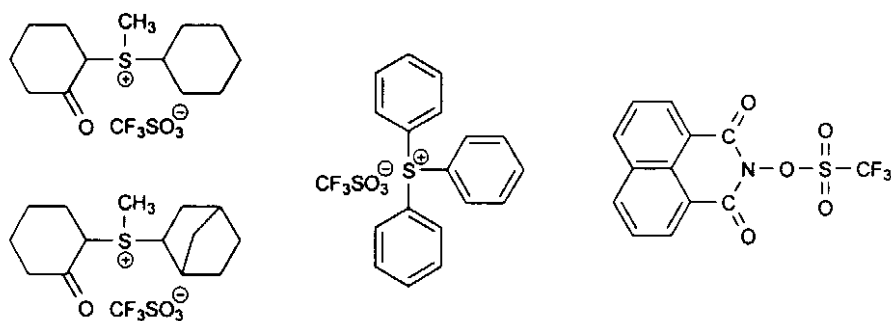




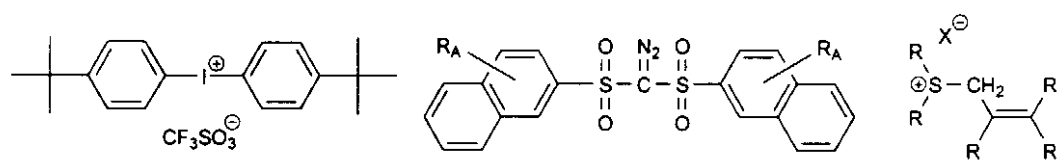
10

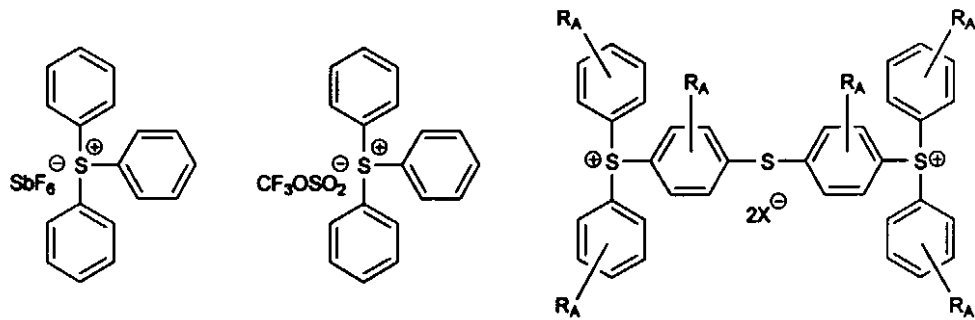


20

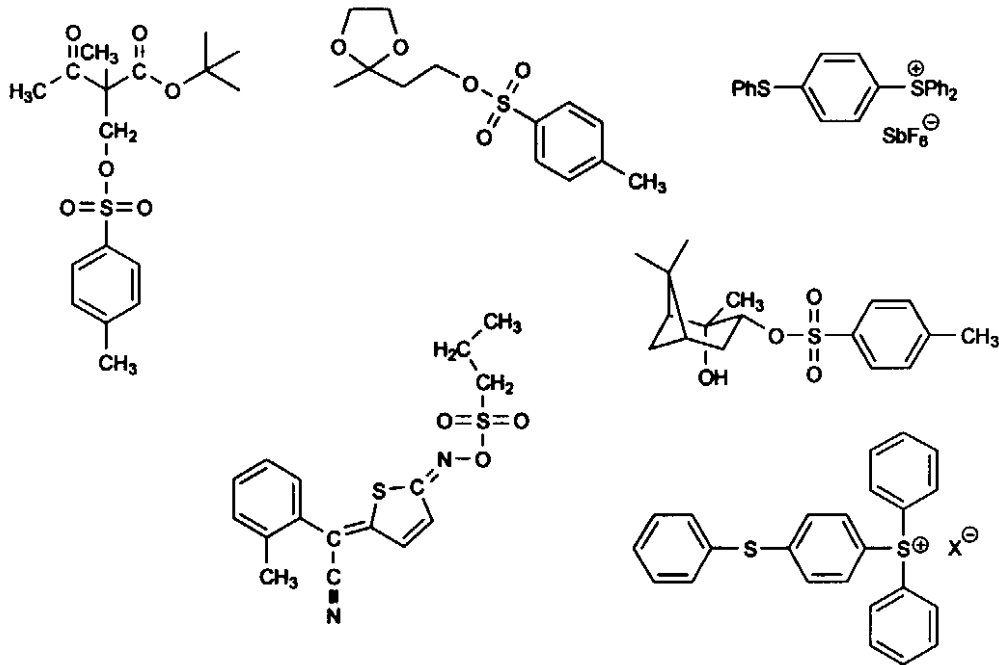


30





10



20

【 0 0 3 7 】

P B Gとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。

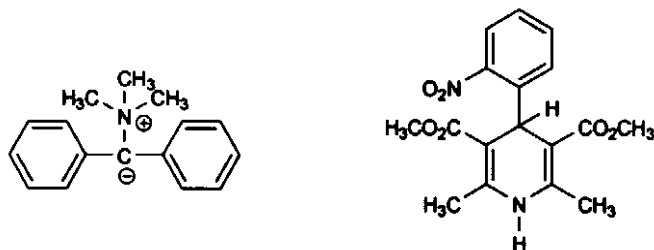
30

【 0 0 3 8 】

【 化 3 3 】



40



【 0 0 3 9 】

本発明では、その効果を損なわない範囲で、P A GやP B G以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促

50

進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

【0040】

固形分中の各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、固形分の組成や固形分中の各成分の配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

【0041】

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチ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メチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

【0042】

組成物中の固形分の割合は、組成物の全重量の1~40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材の種類に応じて適宜調節することができる。

【0043】

本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハに形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着層になるまで、例えば、80~160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材の種類等に応じて適宜調節することができる。

次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、放射線により、フォトマスクを通して露光し、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、又は向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

【0044】

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子ビームによる超微細加工を行えば、100nm以下、特に50nm以下の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体の性能を飛躍的に向上させることができる。

【0045】

【実施例】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、基材の平均直径は、上記の方法により求めた。

【0046】

参考例1

〔フォトレジスト基材〕

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ(容量500ミリリットル)に、窒素気流下で、レゾルシノール(33g、300ミリモル)と、アセトアルデヒド(17ミリリットル、300ミリモル)を封入した後、窒素微下圧下、蒸留メタノール(300ミリリットル)を投入し、メタノール溶液

10

20

30

40

50

を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75 に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75 で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水(100ミリリットル)で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式(15)のRの全てが水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン(16g、収率40.2%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は0.88nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

10

【0047】

実施例1

[フォトレジスト基材]

参考例1で得られたカリックス-[4]-レゾルシナレン(2.07g、3.8ミリモル)と、1,2-ジヒドロピラン(0.32g、3.8ミリモル)を含むトルエン溶液(40ミリリットル)に、触媒量のピリジニウムp-トルエンスルホナートを加え、0 で10分攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧留去することにより、粗生成物を白色沈殿として得た。これを濾別し、純水洗浄、再結晶することにより精製し、上記式(15)のRの全てが1-テトラヒドロピラニル基であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体(4.02g、収率87%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.16nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

20

【0048】

実施例2

[フォトレジスト基材]

実施例1において、1,2-ジヒドロピランの量を0.16g(1.9ミリモル)とした以外は、実施例1と同様の方法により実施した。その結果、上記式(15)のRの50%が1-テトラヒドロピラニル基であり、50%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体(2.74g、収率82%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.04nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

30

【0049】

実施例3

[フォトレジスト基材]

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ(容量100ミリリットル)に、参考例1で得られたカリックス-[4]-レゾルシナレン(2.07g、3.8ミリモル)、炭酸カリウム(7.32g、30ミリモル)、18-crown-6(0.29g、1.08ミリモル)を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン38ミリリットルを加えて溶液とした後に、tert-ブチルプロモアセート(1.95g、10ミリモル)を加えて、窒素雰囲気下、75 のオイルバス中で、24時間攪拌しながら加熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することにより、上記式(15)のRの25%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、75%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体の粗生成物(2.23g、収率70%)を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウムを除去するため、アセトン(10ミリリットル)に溶解し、酢酸水溶液(1モル/リットル、300ミリリットル)に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、精製した上記誘導体(1.81g、精製収率81%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、TGA(170 付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル

40

50

基の重量)、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は0.99nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

【0050】

実施例4

[フォトレジスト基材]

1, 3, 5-トリヒドロキシアダマンタン1当量のテトラヒドロフラン溶液に対して、3.5当量(脂肪族性水酸基基準)の水素化ナトリウムを徐々に加えた後、3.5当量(脂肪族性水酸基基準)の4-プロモフェニルアセテートを添加し、加熱還流下、5時間撹拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液とした後、再度、加熱還流下、1時間撹拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式(3)のArの全てが4-ヒドロキシフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は0.83nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

10

【0051】

実施例5

[フォトレジスト基材]

1, 3-ジヒドロキシアダマンタンのテトラヒドロフラン溶液に対して、等モル量の水素化ナトリウムと、等モル量の4-プロモフェニルアセテートの混合物を徐々に添加し、加熱還流下、5時間撹拌した。冷却後、純水を加えて得られる沈殿物を濾別し、純水で洗浄することにより、未反応の1, 3-ジヒドロキシアダマンタン、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン、1, 3-ジ(4'-アセトキシフェニルオキシ)アダマンタンからなる1:2:1の混合物を得た。この混合物を精製することにより、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタンを得た。このテトラヒドロフラン溶液に対し、1当量(脂肪族性水酸基基準)の水素化ナトリウムを徐々に添加した後、1/3当量(脂肪族性水酸基基準)の1, 3, 5-トリプロモベンゼンを添加し、さらに加熱還流下、5時間撹拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液とした後、再度、加熱還流下、1時間撹拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式(11)のArの全てが4-ヒドロキシフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は1.03nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

20

30

【0052】

実施例6

[フォトレジスト基材]

実施例3において、18-crown-6の量を0.58g(2.16ミリモル)、tert-ブチルプロモアセテートの量を3.9g(20ミリモル)とした以外は、実施例3と同様の方法により行った。その結果、上記式(15)のRの60%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、40%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体を、粗生成物として3.52g(収率73%)、精製物として2.95g(精製収率83%)得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、TGA(170付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量)、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.11nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

40

【0053】

実施例7

[フォトレジスト基材]

4-ヒドロキシベンジルアルコール(3.1g、25ミリモル)、ジ-tert-ブチル-ジカーボネート(5.45g、25ミリモル)、炭酸カリウム(3.45g、25ミリモル)のアセトン懸濁液(100ミリリットル)を、窒素雰囲気下において、室温下24時間撹拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、エーテル抽出した。1M-NaOH水溶液で洗浄した後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。溶

50

媒を減圧流去した後、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル）で精製することにより、4 - t e r t - ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコール（1.52 g、収率27%）を合成した。次いで、参考例 1で得られたカリックス - [4] - レゾルシナレン（0.44 g、0.80ミリモル）と、4 - t e r t - ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコール（1.5 g、6.69ミリモル）のトルエン／テトラヒドロフラン（T H F）（30ミリリットル／20ミリリットル）混合溶液を、窒素雰囲気下、0 で10分攪拌した。次いで、1, 1' - アゾビス（N, N - ジメチルホルムアミド）（1.49 g、8.7ミリモル）と、トリ - n - ブチルホスフィン（1.76 g、8.7ミリモル）を加えた後、窒素雰囲気下、0 で30分攪拌した。反応終了後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を純水（100ミリリットル）で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの全てが4 - （t e r t - ブトキシカルボニルオキシ）ベンジル基であるカリックス - [4] - レゾルシナレン誘導体（1.58 g、収率90%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.40 nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

10

【0054】

実施例 8

[フォトレジスト基材]

実施例 7において、4 - t e r t - ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコールの量を0.50 g（2.23ミリモル）、1, 1' - アゾビス（N, N - ジメチルホルムアミド）の量を0.50 g（2.9ミリモル）、トリ - n - ブチルホスフィンの量を0.59 g（2.9ミリモル）とした以外は、実施例 7と同様の方法により実施した。その結果、上記式（15）のRの25%が4 - （t e r t - ブトキシカルボニルオキシ）ベンジル基であり、75%が水素原子であるカリックス - [4] - レゾルシナレン誘導体（0.65 g、収率85%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.06 nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

20

【0055】

比較例 1

[フォトレジスト基材]

市販のポリヒドロキシシスチレン（アルドリッチ社製、重量平均分子量10,000、分子量分布1.1）をフォトレジスト基材とした。この基材は、室温下でアモルファス状態であったが、その平均直径は2.33 nmであった。

30

【0056】

実施例 9

[フォトレジスト組成物]

実施例 1で製造した基材100重量部、ジ（t - ブチルフェニル）ヨードニウムオルト - トリフルオロメチルスルホネート（PAG）2重量部、及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩（塩基）0.2重量部からなる固形分を、その割合が5重量%となるように、乳酸エチル（溶媒）に溶解し、フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ上にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚110 nmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターンニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光（波長13.5 nm）を照射した。その後、110 でベークし、0.25 N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン／スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

40

【0057】

50

実施例 10 ~ 17

[フォトレジスト組成物]

実施例 9 において、基材として、実施例 2 ~ 3 及び 6 ~ 8 で製造したカリックス - [4] - レゾルシナレン誘導体 (実施例 10 ~ 15)、又は実施例 4 及び 5 で製造したアダマントラン誘導体 (実施例 16 及び 17) を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施した。その結果、いずれの場合も、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【 0058 】

比較例 2

[フォトレジスト組成物]

実施例 9 において、基材として、比較例 1 のポリヒドロキシシスチレンを使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施した。その結果、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が 4 nm と測定され、良好とはいえないパターンが得られた。

【 0059 】

実施例 18

[フォトレジスト組成物]

実施例 1 で製造した基材 100 重量部、(5 - プロピルスルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - 2 - メチルフェニルアセトニトリル (P A G) 20 重量部、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩 (塩基) 0.2 重量部からなる固形分を、その割合が 5 重量パーセント固形分となるように、乳酸エチル (溶媒) に溶解し、フォトレジスト溶液 (フォトレジスト組成物) を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ状にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚 110 nm の被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光 (波長 13.5 nm) を照射した。その後、110 でベークし、0.25 N 水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【 0060 】

実施例 19 ~ 24

[フォトレジスト組成物]

実施例 18 において、基材として、実施例 2 ~ 3 及び 6 ~ 8 で製造したカリックス - [4] - レゾルシナレン誘導体を使用した以外は、実施例 18 と同様にして実施した。その結果、いずれの場合も、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【 0061 】

実施例 25

[フォトレジスト組成物]

実施例 18 において、被膜を有する基板に対して、電子ビーム照射装置 ((株) クレステック製、CABL9000 (商品名)) を用い、フォトマスクを通さずに、直接描画を行った以外は、実施例 18 と同様にして実施した。その結果、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【 0062 】

実施例 26 ~ 31

[フォトレジスト組成物]

実施例 25 において、基材として、実施例 2 ~ 3 及び 6 ~ 8 で製造したカリックス - [

10

20

30

40

50

4] - レゾルシナレン誘導体を使用した以外は、実施例 2 5 と同様に実施した。その結果、いずれも場合も、作成された 50 nm の 1 / 2 ピッチ幅のライン / スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【0063】

実施例 3 2

[フォトレジスト基材]

4 - ヒドロキシベンジルアルコール (3 . 1 g、25 ミリモル) 及び炭酸カリウム (3 . 45 g、25 ミリモル) のアセトン (100 ミリリットル) 懸濁液に、ジ - t e r t - ブチルジカーボネート (5 . 45 g、25 ミリモル) を室温下において添加し、24 時間 10
攪拌した。反応終了後、減圧下においてアセトンを留去し、エーテルにて抽出を行った。該エーテル抽出液を、1 M 水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを添加、濾別することにより水分を除去した。減圧濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、4 - (t e r t - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジルアルコール (1 . 52 g、収率 27 %) を得た。次いで、氷浴中、窒素気流下、得られた 4 - t e r t - ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコールの全量 (1 . 52 g、6 . 7 mmol) と 1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (0 . 61 g、2 ミリモル) を封入した後、トルエン (30 ミリリットル) 及び T H F (20 ミリリットル) を投入し、10 分間攪拌することにより混合溶液を作成した。この混合溶液に N, N, N', N' - テトラメチルアゾジカルボックスアミド (1 . 5 g、8 . 7 mmol) とトリ - n - ブチルホスフィン (1 . 8 g、8 . 7 mmol) を投入し、窒素雰囲気下において、0、30 分間攪拌した。冷却後、純水を加え、ジエチルエーテルにより抽出し、ジエチルエーテルを減圧留去することにより沈殿物を得た。この沈殿物を、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、1, 1, 1 - トリス [4 - (4' - (t e r t - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジルオキシ) フェニル] エタン (1 . 6 g、収率 87 %) を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR 測定、IR 測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は 1 . 05 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0064】

実施例 3 3

[フォトレジスト基材]

実施例 3 2 において、4 - ヒドロキシベンジルアルコールの代わりに、3, 5 - ジヒドロキシベンジルアルコール (3 . 5 g、25 ミリモル) を用いた以外は実施例 3 2 と同様に実施した。その結果、1, 1, 1 - トリス [4 - (3', 5' - ジ (t e r t - ブトキシカルボニルオキシ) ベンジルオキシ) フェニル] エタン (2 . 3 g、収率 90 %) を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR 測定、IR 測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は 1 . 17 nm であり、室温下でアモルファス状態であった。

【0065】

実施例 3 4

[フォトレジスト組成物]

実施例 3 2 において合成したトリアリールエタン化合物を基材として 100 重量部、ジ (t - ブチルフェニル) ヨードニウムオルト - トリフルオロメチルスルホネート (P A G) 2 重量部、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩 (塩基) 0 . 2 重量部からなる固形分を、その割合が 5 重量パーセントとなるように、乳酸エチル (溶媒) に溶解し、フォトレジスト溶液 (フォトレジスト組成物) を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ上にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚 110 nm の被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターンニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光 (波長 13 . 5 nm) を照射した。その後、110 でベークし、0 . 25 N 水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で 50

後処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【0066】

実施例 3 5

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 3 4 において使用したフォトレジスト溶液において、実施例 3 2 において合成したトリアリールエタン化合物の代わりに、実施例 3 3 において合成したトリアリールエタン化合物を使用した以外は、実施例 3 4 と同様に実施した。その結果、50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

10

【0067】

実施例 3 6

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 3 4 と同様な操作で、実施例 3 2 において合成したトリアリールエタン化合物から同様な被膜を有する基板を作成した。この被膜を有する基板に対して、上記電子ビーム照射装置を用い、フォトマスクを通さずに、直接描画を行った。その後、実施例 3 4 と同様に後処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを描画した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

20

【0068】

実施例 3 7

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 3 6 において使用したフォトレジスト溶液において、実施例 3 2 において合成したトリアリールエタン化合物の代わりに、実施例 3 3 において合成したトリアリールエタン化合物を使用した以外は、実施例 3 6 と同様に実施した。その結果、50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

【0069】

比較例 3

30

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 1 8 において、基材として、4 - ヒドロキシスチレン (65 モルパーセント) / スチレン (20 モルパーセント) / t - ブチルアクリレート (15 モルパーセント) からなる共重合体を常法により合成し使用した以外は、実施例 1 8 と同様に実施した。その結果、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が4 nmと測定され、良好とはいえないパターンが得られた。

【0070】

比較例 4

40

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 2 5 において、基材として、比較例 3 と同様の共重合体を使用した以外は、実施例 2 5 と同様に実施した。その結果、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が6 nmと測定され、良好とは言えないパターンが得られた。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-302762(JP,A)
特開2003-302763(JP,A)
特開2003-177537(JP,A)
特開平11-322656(JP,A)
特開平06-167811(JP,A)
特開2002-229193(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42

C07C 69/96