

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4025956号
(P4025956)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 232/08	(2006.01)	CO8F 232/08
CO8F 234/02	(2006.01)	CO8F 234/02
CO8F 222/06	(2006.01)	CO8F 222/06
CO8F 2/02	(2006.01)	CO8F 2/02
CO8F 2/06	(2006.01)	CO8F 2/06

請求項の数 55 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-138884 (P2001-138884)
(22) 出願日	平成13年5月9日(2001.5.9)
(62) 分割の表示	特願平9-368957の分割
原出願日	平成9年12月27日(1997.12.27)
(65) 公開番号	特開2002-3542 (P2002-3542A)
(43) 公開日	平成14年1月9日(2002.1.9)
審査請求日	平成14年3月22日(2002.3.22)
(31) 優先権主張番号	1996P-80264
(32) 優先日	平成8年12月31日(1996.12.31)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)
(31) 優先権主張番号	1997P-26807
(32) 優先日	平成9年6月21日(1997.6.21)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)

(73) 特許権者	591024111 株式会社ハイニックスセミコンダクター HYNIX SEMICONDUCTOR INC. 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 San 136-1, Ami-Ri, Bubaal-Eup, Ichon-Shi, Kyoungki-Do, Korea
(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二
(74) 代理人	100076510 弁理士 掛樋 悠路
(74) 代理人	100086427 弁理士 小原 健志

最終頁に続く

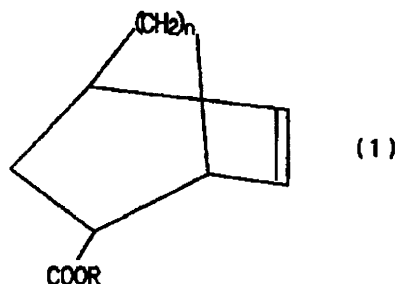
(54) 【発明の名称】 感光膜共重合体、感光膜共重合体の製造方法、感光膜、感光膜の製造方法、半導体装置の製造方法及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

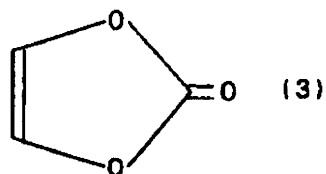
一般式(1)で表されるビシクロアルケン及び式(3)で表されるビニレンカルボネートを含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体。

【化1】



[式中、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかを示す。nは1を表す。]

【化2】



【請求項2】

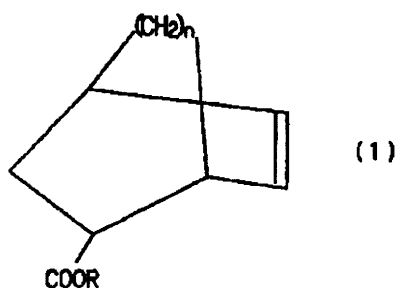
分子量が3000～100000の範囲に含まれることを特徴とする請求項1に記載の感光膜共重合体。

10

【請求項3】

一般式(1)で表されるビスクロアルケンを含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

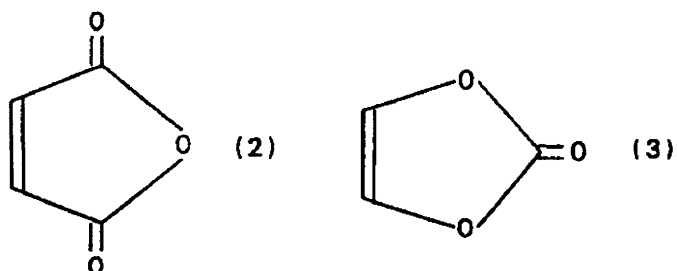
【化3】



20

[式中、Rは、水素原子または炭素原子数1～10の置換、又は非置換されたアルキル基を示す。また、nは1または2を表す。]

【化4】



30

【請求項4】

前記ビスクロアルケンは、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載の感光膜共重合体の製造方法。

40

【請求項5】

前記ビスクロアルケンにおいて、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項6】

分子量が3000～100000の範囲に含まれることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項7】

前記混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の感光膜共重合体の製造方法。

50

【請求項 8】

R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチル基のいずれかであり、n は 1 である前記ビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートを含む混合物を共重合させて得られることを特徴とする請求項 3 記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることを特徴とする請求項 8 記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN: azobisisobutyronitrile)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及び t - ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする請求項 7 または 9 記載の感光膜共重合体の製造方法。

10

【請求項 11】

前記混合物を、バルク重合または溶液重合によって共重合させることを特徴とする請求項 3 または 8 に記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項 12】

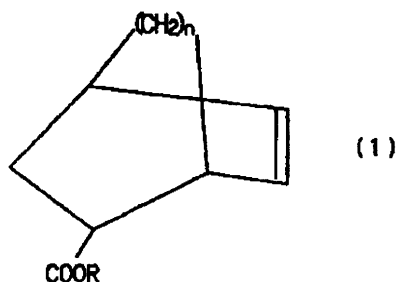
前記バルク重合または前記溶液重合においては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのうち少なくとも 1 種類以上を溶媒として用いることを特徴とする請求項 11 記載の感光膜共重合体の製造方法。

20

【請求項 13】

一般式 (1) で表されるビシクロアルケンを含み、式 (2) で表される無水マレイン酸及び式 (3) で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜。

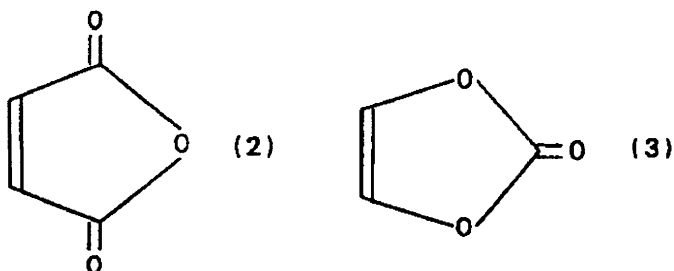
【化 5】



30

[式中、R は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の置換、又は非置換されたアルキル基を示す。また、n は 1 または 2 を表す。]

【化 6】



40

【請求項 14】

前記ビシクロアルケンは、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート及びビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸のいずれ

50

かであることを特徴とする請求項 1 3 記載の感光膜。

【請求項 1 5】

前記ビシクロアルケンにおいて、R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチル基のいずれかであることを特徴とする請求項 1 3 記載の感光膜。

【請求項 1 6】

前記感光膜共重合体は、分子量が 3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 の範囲に含まれることを特徴とする請求項 1 3 から 1 5 のいずれかに記載の感光膜。

【請求項 1 7】

前記感光膜共重合体は、

R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチル基のいずれかであり、n は 1 である前記ビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートと、を含む混合物を共重合させて得られることを特徴とする請求項 1 3 記載の感光膜。

10

【請求項 1 8】

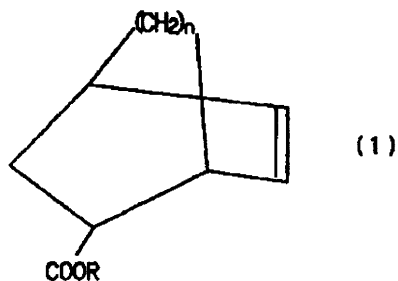
前記ビシクロアルケンは、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ[2, 2, 2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート及びビシクロ[2, 2, 2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項 1 7 記載の感光膜。

【請求項 1 9】

一般式 (1) で表されるビシクロアルケンを含み、式 (2) で表される無水マレイン酸及び式 (3) で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を、共重合させて得られる感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法。

20

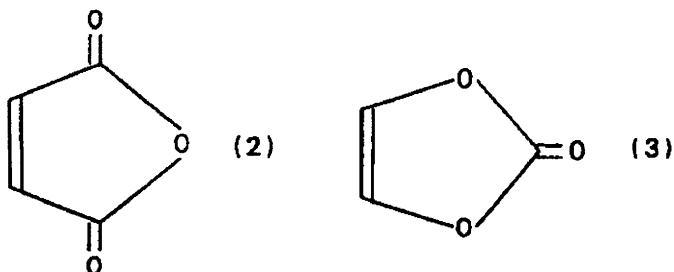
【化 7】



30

[式中、R は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 1 0 の置換、又は非置換されたアルキル基を示す。また、n は 1 または 2 を表す。]

【化 8】



40

【請求項 2 0】

前記ビシクロアルケンは、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ[2, 2, 2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート及びビシクロ[2, 2, 2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項 1 9 記載の感光膜の製造方法。

【請求項 2 1】

前記ビシクロアルケンにおいて、R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチ

50

ル基のいずれかであることを特徴とする請求項 19 記載の感光膜の製造方法。

【請求項 22】

前記感光膜共重合体は、分子量が 3000 ~ 100000 の範囲に含まれることを特徴とする請求項 19 から 21 のいずれかに記載の感光膜の製造方法。

【請求項 23】

前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする請求項 19 から 22 のいずれかに記載の感光膜の製造方法。

【請求項 24】

前記感光膜共重合体は、R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチル基のいずれかであり、n は 1 である前記ビシクロアルケンと、ピニレンカルボネートと、を含む混合物を共重合させて得られることを特徴とする請求項 19 記載の感光膜の製造方法。

10

【請求項 25】

前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする請求項 24 記載の感光膜の製造方法。

【請求項 26】

前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN: azobisisobutyronitrile)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及び t - ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする請求項 23 または 25 に記載の感光膜の製造方法。

【請求項 27】

前記感光膜共重合体は、前記混合物をバルク重合または溶液重合によって共重合させて得られることを特徴とする請求項 19 記載の感光膜の製造方法。

20

【請求項 28】

前記感光膜共重合体と増感剤とを有機溶媒中で混合させて得られる感光膜溶液を用いることを特徴とする請求項 19 から 27 のいずれかに記載の感光膜の製造方法。

【請求項 29】

前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのうちの少なくとも 1 種類であることを特徴とする請求項 28 に記載の感光膜の製造方法。

【請求項 30】

前記増感剤は、オニウム塩または有機スルホン酸であることを特徴とする請求項 28 に記載の感光膜の製造方法。

30

【請求項 31】

2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸と、無水マレイン酸と、を含む共重合体 9 ~ 11 g を、メチルオキシプロピオネート溶媒 39 ~ 42 g に溶解させる第 1 段階と、

この第 1 段階の反応物に、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートの少なくともいずれか一方の光酸発生剤を 0.02 ~ 1 g 加える第 2 段階と、

この第 2 段階の反応生成物を攪拌した後、濾過を行って感光膜を形成する第 3 段階と、を含むことを特徴とする感光膜の製造方法。

40

【請求項 32】

反応容器に、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、ピニレンカルボネートと、を加える第 1 段階と、

この第 1 段階の反応物を、窒素雰囲気下に維持する第 2 段階と、

この第 2 段階の反応物を、30 ~ 230 気圧において、50 ~ 140 の温度下で 5 ~ 7 時間反応させる第 3 段階と、

この第 3 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで溶媒の一部分を除去する第 4 段階

50

と、

この第4段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第5段階と、
この第5段階の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第6段階と、
を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

【請求項33】

前記第1段階において、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート91gと、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート97gと、ビニレンカルボネート86gと、を用い、

前記第3段階において、第2段階の反応物を50~200気圧において、65~120の温度下で6時間反応させること、

を特徴とする請求項32記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項34】

反応容器に、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、無水マレイン酸と、を加える第1段階と、

この第1段階の反応物を窒素雰囲気下において維持する第2段階と、

この第2段階の反応物を30~230気圧において、50~140の温度下で5~7時間反応させる第3段階と、

この第3段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで溶媒の一部を除去する第4段階と、

この第4段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第5段階と、

この第5段階後の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第6段階と、
を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

【請求項35】

反応容器に、2-ヒドロキシエチルビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート(2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate)と、t-ブチルビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート(t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate)と、ピニレンカルボネートと、を加える第1段階と、

この第1段階の反応物にテトラヒドロフラン溶媒を加える第2段階と、

この第2段階の反応物にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加え、反応容器を窒素雰囲気下に維持する第3段階と、

この第3段階の反応物を50~80の温度下で5~8時間反応させる第4段階と、

この第4段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒の一部を除去する第5段階と、

この第5段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第6段階と、

この第6段階の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第7段階と、
を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

【請求項36】

前記第1段階において、2-ヒドロキシエチルビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート(2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate)98gと、t-ブチルビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート(t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate)104gと、ピニレンカルボネート86gと、を用い、

前記第2段階において、テトラヒドロフラン溶媒2リットルを用い、

前記第3段階において、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.5gを用い、

前記第4段階において、前記第3段階の反応物を65の温度下で6時間反応させること、

を特徴とする請求項35記載の感光膜共重合体の製造方法。

【請求項37】

反応容器に、2-ヒドロキシエチルビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カル

10

20

30

40

50

ボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、t-ブチルピシクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、無水マレイン酸と、を加える第 1 段階と、
 この第 1 段階の反応物にテトラヒドロフラン溶媒を加える第 2 段階と、
 この第 2 段階の反応物にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加え、反応容器を窒素雰囲気下に維持する第 3 段階と、
 この第 3 段階の反応物を 50 ~ 80 の温度下で 5 ~ 8 時間反応させる第 4 段階と、
 この第 4 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒の一部分を除去する第 5 段階と、
 この第 5 段階後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第 6 段階と、
 この第 6 段階の沈澱物を濾過及び乾燥させ、感光膜共重合体を製造する第 7 段階と、
 を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

10

【請求項 38】

前記第 1 段階において、2-ヒドロキシエチルピシクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 98 g と、t-ブチルピシクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 104 g と、無水マレイン酸 98 g と、を用い、
 前記第 2 段階において、テトラヒドロフラン溶媒 2 リットルを用い、
 前記第 3 段階において、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 1.5 g を用い、
 前記第 4 段階において、前記第 3 段階の反応物を 65 の温度下で 6 時間反応させること
 を特徴とする請求項 37 記載の感光膜共重合体の製造方法。

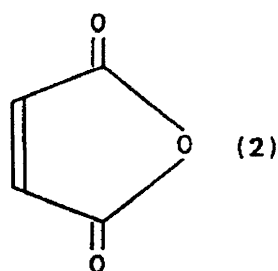
20

【請求項 39】

式 (2) で表される無水マレイン酸 (maleic anhydride) 1 モルと、式 (7) で表される 2-ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl-5-norbornene-2-carboxylate) 0.05 ~ 0.8 モルと、式 (8) で表される t-ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (t-butyl-5-norbornene-2-carboxylate) 0.5 ~ 0.95 モルと、式 (9) で表される 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 (5-norbornene-2-carboxylic acid) 0.01 ~ 0.2 モルと、をテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) 或いはトルエン溶媒に溶解させる第 1 段階と、
 この第 1 段階の反応物に、開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.5 ~ 1.0 g を加える第 2 段階と、
 この第 2 段階の反応物を窒素又はアルゴン雰囲気下において、65 ~ 70 の温度下で 4 ~ 24 時間反応させる第 3 段階と、
 この第 3 段階の反応生成物を沈澱させて濾過及び乾燥させる第 4 段階と、
 を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法。

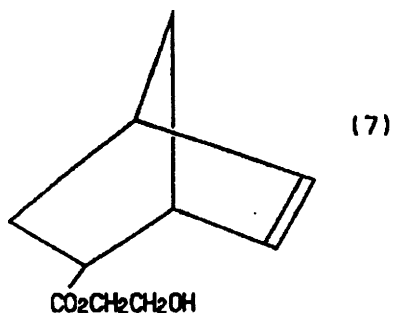
30

【化 9】



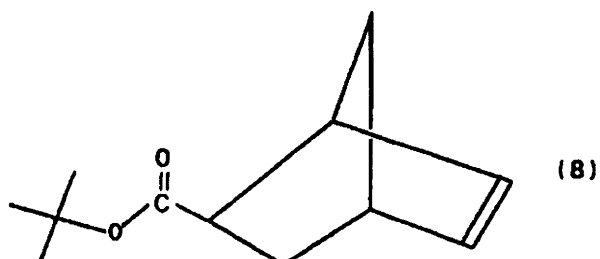
40

【化 1 0】



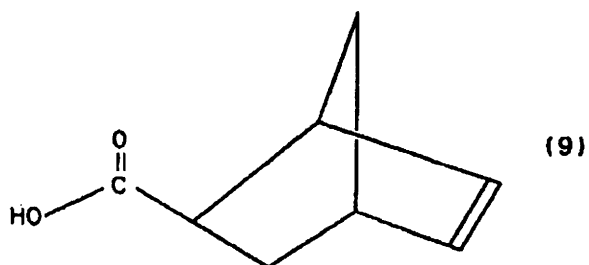
10

【化 1 1】



20

【化 1 2】

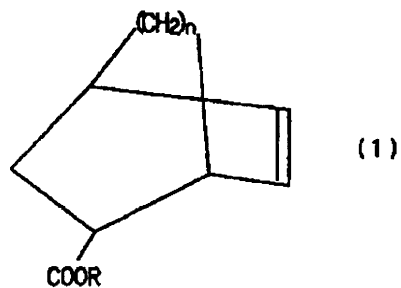


【請求項 4 0】

半導体基板を供給する工程と、
 一般式(1)で表されるビシクロアルケンを含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体を含む感光膜を前記半導体基板上に塗布する工程と、
 電磁波の照射を利用して前記感光膜部分を露光させる工程と、
 この露光された前記感光膜の部分に対応する前記半導体基板の部分が露出されるよう前記感光膜を現像し、前記半導体基板の露出された部分上に半導体装置の製造工程を行う工程と、
 を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

【化 1 3】



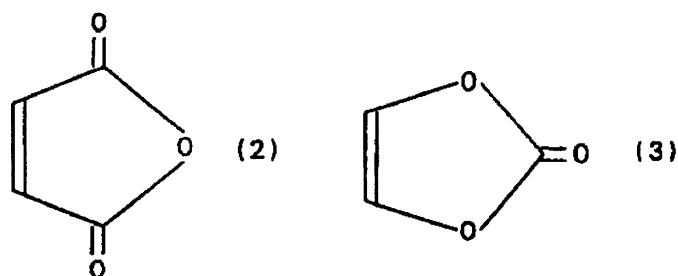
40

[式中、Rは、水素原子または炭素原子数1～10の置換、又は非置換されたアルキル基

50

を示す。また、nは1又は2を表す。]

【化14】



10

【請求項41】

前記ビシクロアルケンは、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート、t-ブチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項40記載の半導体装置の製造方法。

【請求項42】

前記ビシクロアルケンにおいて、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかであることを特徴とする請求項40記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項43】

前記感光膜共重合体は、分子量が3000~100000の範囲に含まれることを特徴とする請求項40から42いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項44】

前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させることによって得られることを特徴とする請求項40から43のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項45】

前記感光膜共重合体は、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基であり、nは1である前記ビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートと、を含む混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする請求項40記載の半導体装置の製造方法。

30

【請求項46】

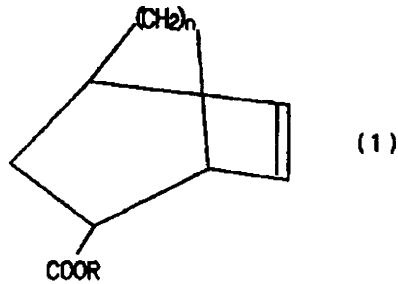
前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及びt-ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする請求項44または45に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項47】

半導体基板上に、一般式(1)で表されるビシクロアルケンを含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させてなる感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置。

40

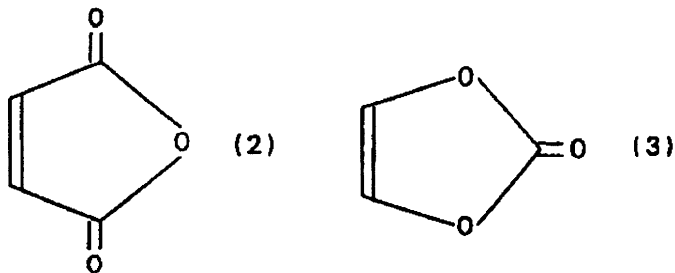
【化15】



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～10の置換、又は非置換されたアルキル基を表す。また、nは1又は2を表す。]

10

【化16】



20

【請求項48】

前記ビシクロアルケンは、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート、t-ブチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項47記載の半導体装置。

【請求項49】

前記ビシクロアルケンにおいて、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかであることを特徴とする請求項47記載の半導体装置。

30

【請求項50】

前記感光膜共重合体は、分子量が3000～100000の範囲に含まれることを特徴とする請求項47記載の半導体装置。

【請求項51】

前記感光膜共重合体は、

Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基、t-ブチル基のいずれかであり、nは1であるビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートとを含む前記混合物を共重合させて得られることを特徴とする請求項47記載の半導体装置。

【請求項52】

前記ビシクロアルケンは、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート、t-ブチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする請求項51記載の半導体装置。

40

【請求項53】

請求項1または2に記載の感光膜共重合体と増感剤とを有機溶媒中で混合させて得られる感光膜溶液。

【請求項54】

前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキ

50

サン、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類であることを特徴とする請求項53に記載の感光膜溶液。

【請求項55】

前記増感剤は、オニウム塩または有機スルホン酸であることを特徴とする請求項53に記載の感光膜溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路の製造に係り、詳細には、半導体集積回路の製造工程における光リソグラフィにおいて、フォトレジストとして利用することが可能な感光膜に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置の製造工程においては、特に微細な加工を行うために、光リソグラフィの際の感度が高いフォトレジストが求められている。そして、例えば科学増幅性を有するD U V (Deep Ultra Violet) フォトレジスト等が脚光を浴びている。

【0003】

このようなD U V フォトレジストは、光酸発生剤 (photoacid generator) と、酸に敏感に反応する構造のマトリックス高分子を配合して製造され、このようなフォトレジストが作用する仕組みは次の通りである。

【0004】

20

即ち、光酸発生剤が光源から紫外線の光を受けることによって酸を発生させ、発生した酸によって、マトリクス状の高分子の主鎖、または側鎖が反応して分解され、或いは、架橋結合又は高分子の極性が大きく変化する。これらの分解、或いは変化した部分は、何れも現像液によって溶解される。一方で、光の照射を受けない部分は、本来の構造をそのまま保持しているので現像液に溶解されない。

【0005】

このようにして、基板表面を覆うマスクの像を、基板上にポジ画像 (ポジ型レジストを用いた場合) として残すことができる。ところで、この光リソグラフィ工程での解像度は、光源の波長に依存する。即ち、光源の波長が小さくなるほど微細なパターンを基板上に形成させることができる。

30

【0006】

一般に、フォトレジストには、優れたエッチング耐性と耐熱性、及び、基板表面との接着力が求められ、さらにA r Fランプ光源に適用されるA r F感光膜に用いられるフォトレジストは、2 . 3 8 %テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド (T M A H) 水溶液によって現像可能でなければならないが、これら全ての性質を満足する感光膜樹脂を合成することは非常に困難であった。

【0007】

例えば、主鎖がポリメチルメタアクリレート等で構成されるポリアクリレート系樹脂は、その合成が容易である反面、エッチング耐性の確保、及び、現像工程でのT M A Hに対する適合性に問題があった。

40

【0008】

このようなエッチング耐性は、主鎖 (main chain) に脂肪属環単量体を導入することによって増加させることができるが、主鎖を全て脂肪族環で構成させるのは非常に困難であった。

【0009】

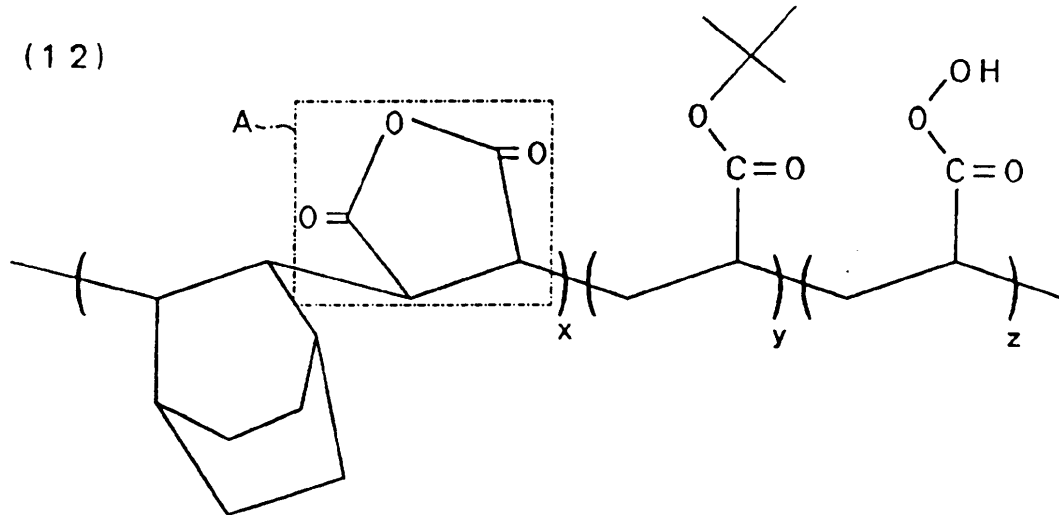
【発明が解決しようとする課題】

上記のような問題を解決するための試みとして、主鎖がノボラン、アクリレート及び無水マレイン酸に置換された、式(12)で表されるような構造の樹脂が、A T & T社 (ベル研究所) によって開発された。

【0010】

50

【化17】



10

【0011】

しかし、この式(12)で表される樹脂においては、脂肪族環オレフィン基を重合させるために用いられる無水マレイン酸部分Aが、露光していない場合にも、現像液である2.38% TMAH水溶液に非常によく溶解されてしまう。

20

【0012】

従って、溶解を抑制するために、t-ブチルが置換されたy部分の比率を増加させなければならないが、y部分の比率を増加させると、下端の基板層(substrate)との接着力を増加させるz部分の比率が相対的に低減してしまうので、パターンニング時にフォトリソスト(感光膜)がシリコンウェハから離脱し、パターン現像が不可能となる。

【0013】

前述のベル研究所では、上記のような欠点を解消するため、コレステロールを含む2成分系の溶解抑制剤を考案した。しかしながら、この溶解抑制剤は、重量比で樹脂の30%に相当する量が使用される。即ち、非常に多量の溶解抑制剤を用いなければならないため、実際にフォトリソスト樹脂として用いることは困難であった。

30

【0014】

この発明は、上記問題点を解決するため、エッチング耐性と耐熱性及び接着力は勿論、現像液に容易に溶解しないArF感光膜樹脂及びその製造方法を提供することを目的とし、さらに、この新規のArF感光膜樹脂に用いる共重合体及び共重合体を製造する方法を提供することにある。そして、本発明は、前記ArF感光膜樹脂を含む感光膜及び感光膜の製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記ArF感光膜樹脂を含むフォトリソストを利用した半導体装置及び半導体装置を製造する方法を提供することにある。

【0015】

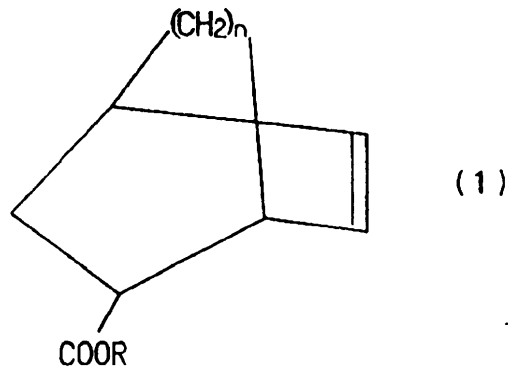
【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1記載の発明は、一般式(1)で表されるビスクロアルケンを含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体である。

40

【0016】

【化18】



10

【0017】

[式中、

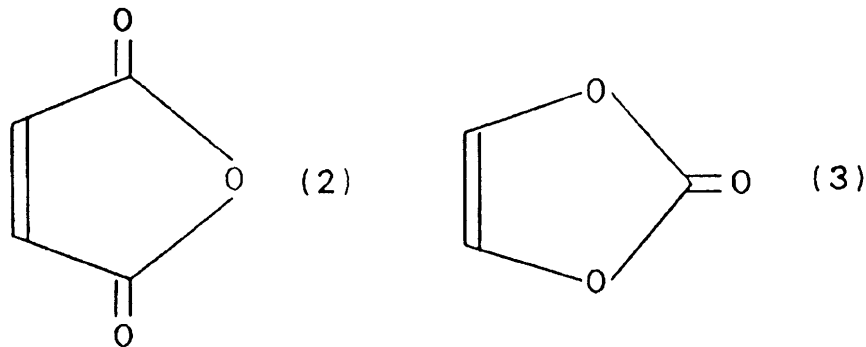
Rは、水素原子または炭素原子数1～10の置換、又は非置換されたアルキル基を表す。

【0018】

また、nは1または2を表す。]

【0019】

【化19】



20

【0021】

請求項3記載の発明は、請求項1記載の感光膜共重合体において、前記ビシクロアルケン
は、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-
ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒド
ロキシエチル-ビシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビ
シクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴と
する感光膜共重合体である。

30

【0022】

請求項4記載の発明は、請求項1記載の感光膜共重合体において、前記ビシクロアルケン
において、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかである
ことを特徴とする感光膜共重合体である。

【0023】

請求項5記載の発明は、請求項1から4のいずれかに記載の感光膜共重合体において、分
子量が3000～10000の範囲に含まれることを特徴とする感光膜共重合体である
。

40

【0024】

請求項6記載の発明は、請求項1記載の感光膜共重合体において、Rは水素原子、2-ヒ
ドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかであり、nは1である前記ビシクロアル
ケンと、ビニレンカルボネートと、を含む混合物を共重合させて得られることを特徴と
する感光膜共重合体である。

【0025】

請求項7記載の発明は、請求項6記載の感光膜共重合体において、前記ビシクロアルケン

50

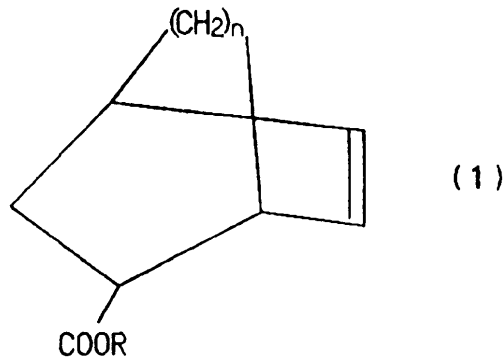
は、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、*t*-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする感光膜共重合体である。

【0026】

請求項8記載の発明は、一般式(1)で表されるビスシクロアルケンを含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0027】

【化20】



【0028】

[式中、

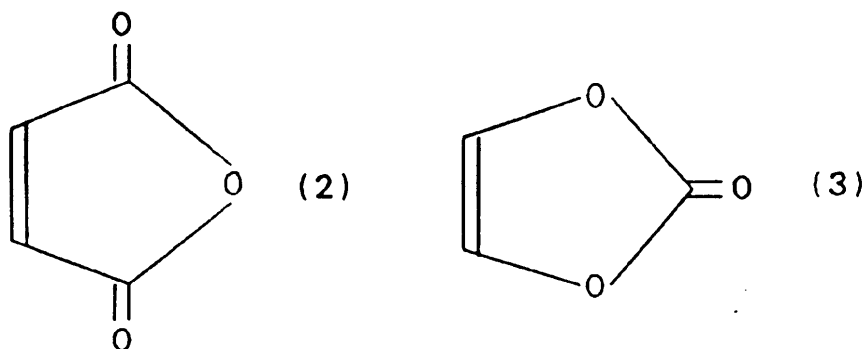
Rは、水素原子または炭素原子数1～10の置換、又は非置換されたアルキル基を表す。

【0029】

また、nは1または2を表す。]

【0030】

【化21】



【0031】

請求項9記載の発明は、請求項8記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記ビスシクロアルケンは、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、*t*-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート及びビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸のいずれかであることを特徴とする感光膜共重合体である。

【0032】

請求項10記載の発明は、請求項8記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記ビスシクロアルケンにおいて、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基または*t*-ブチル基のい

10

20

30

40

50

ずれかであることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0033】

請求項11記載の発明は、請求項8から10のいずれかに記載の感光膜共重合体の製造方法において、分子量が3000～100000の範囲に含まれることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0034】

請求項12記載の発明は、請求項8から11のいずれかに記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0035】

請求項13記載の発明は、請求項8記載の感光膜共重合体の製造方法において、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかであり、nは1である前記ビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートと、を含む混合物を共重合させて得られることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0036】

請求項14記載の発明は、請求項13記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0037】

請求項15記載の発明は、前記12または14記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN: azobisisobutyronitrile)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及びt-ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0038】

請求項16記載の発明は、請求項8または13に記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記混合物を、バルク重合または溶液重合によって共重合させることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0039】

請求項17記載の発明は、請求項16記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記バルク重合または前記溶液重合においては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのうちの少なくとも1種類以上を溶媒として用いることを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0040】

請求項18記載の発明は、請求項1記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【0041】

請求項19記載の発明は、請求項3記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【0042】

請求項20記載の発明は、請求項4記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【0043】

請求項21記載の発明は、請求項5記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【0044】

請求項22記載の発明は、請求項6記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【0045】

10

20

30

40

50

請求項 2 3 記載の発明は、請求項 7 記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜である。

【 0 0 4 6 】

請求項 2 4 記載の発明は、請求項 1 記載の感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 4 7 】

請求項 2 5 記載の発明は、請求項 3 記載の感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 4 8 】

請求項 2 6 記載の発明は、請求項 4 記載の感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法である。 10

【 0 0 4 9 】

請求項 2 7 記載の発明は、請求項 5 記載の感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 0 】

請求項 2 8 記載の発明は、請求項 2 4 から 2 7 のいずれかに記載の感光膜の製造方法において、前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 1 】

請求項 2 9 記載の発明は、請求項 6 記載の感光膜共重合体を含ませることを特徴とする感光膜の製造方法である。 20

【 0 0 5 2 】

請求項 3 0 記載の発明は、請求項 2 9 記載の感光膜の製造方法において、前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 3 】

請求項 3 1 記載の発明は、前記 2 8 または 3 0 に記載の感光膜の製造方法において、前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN : azobisisobutyronitrile)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及び t - ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする感光膜の製造方法である。 30

【 0 0 5 4 】

請求項 3 2 記載の発明は、請求項 2 4 から 3 2 に記載の感光膜の製造方法において、前記感光膜共重合体は、前記混合物をバルク重合または溶液重合によって共重合させて得られることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 5 】

請求項 3 3 記載の発明は、請求項 2 4 から 3 2 に記載の感光膜の製造方法において、前記感光膜共重合体と増感剤とを有機溶媒中で混合させて得られる感光膜溶液を用いることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 6 】

請求項 3 4 記載の発明は、請求項 3 3 に記載の感光膜の製造方法において、前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのうち少なくとも 1 種類であることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 7 】

請求項 3 5 記載の発明は、請求項 3 3 に記載の感光膜の製造方法において、前記増感剤は、オニウム塩または有機スルホン酸であることを特徴とする感光膜の製造方法である。

【 0 0 5 8 】

請求項 3 1 記載の発明は、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、5 - ノルボルネン 40 50

- 2 - カルボン酸と、無水マレイン酸と、を含む共重合体 9 ~ 11 g を、メチルオキシプロピオネート溶媒 39 ~ 42 g に溶解させる第 1 段階と、この第 1 段階の反応物に、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートの少なくともいずれか一方の光酸発生剤を 0.02 ~ 1 g 加える第 2 段階と、この第 2 段階の反応生成物を攪拌した後、濾過を行って感光膜を形成する第 3 段階と、を含むことを特徴とする感光膜の製造方法である。

【0059】

本発明の参考例 36 の発明は、反応容器にシクロペンタジエンを加えてテトラヒドロフラン溶媒と混合させる第 1 段階と、

この第 1 段階の反応物に t - ブチルアクリレートを加える第 2 段階と、

10

この第 2 段階の反応物を攪拌して反応させる第 3 段階と、

この第 3 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒を除去する第 4 段階と、

この第 4 段階の後に減圧及び蒸留を行い、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート

を含むことを特徴とする単量体の合成方法である。

【0060】

参考例 37 の発明は、参考例 36 記載の単量体の合成方法において、シクロペンタジエン約 66 g と、テトラヒドロフラン溶媒約 500 g と、t - ブチルアクリレート約 128 g と、を用いることを特徴とする単量体の合成方法である。

【0061】

20

参考例 38 の発明は、参考例 36 または 37 記載の単量体の合成方法において、前記第 3 段階において、約 - 30 ~ 約 70 の温度下で約 9 ~ 11 時間攪拌を行うことを特徴とする単量体の合成である。

【0062】

参考例 39 の発明は、参考例 36 または 37 記載の単量体の合成方法において、前記第 3 段階において、約 - 30 ~ 約 60 の温度下で約 10 時間攪拌を行うことを特徴とする単量体の合成である。

【0063】

参考例 40 の発明は、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン溶媒に、式 (4) で表されるシクロペンタジエンと、式 (5) で表される 2 - ヒドロキシエチルアクリレートと

30

、を同一比率で溶解させる第 1 段階と、この第 1 段階の反応物を 24 時間、約 - 30 ~ 60 の温度下で反応させる第 2 段階と、

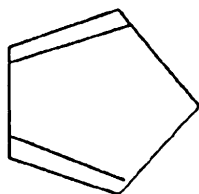
この第 2 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒を除去する第 3 段階と、

この第 3 段階の後に減圧及び蒸留を行い、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート

を含むことを特徴とする単量体の合成方法である。

【0064】

【化 22】

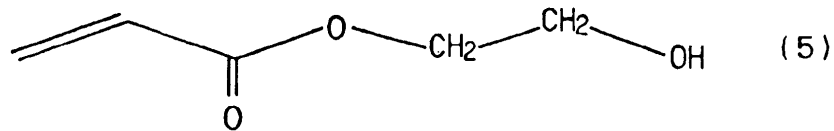


(4)

40

【0065】

【化 23】



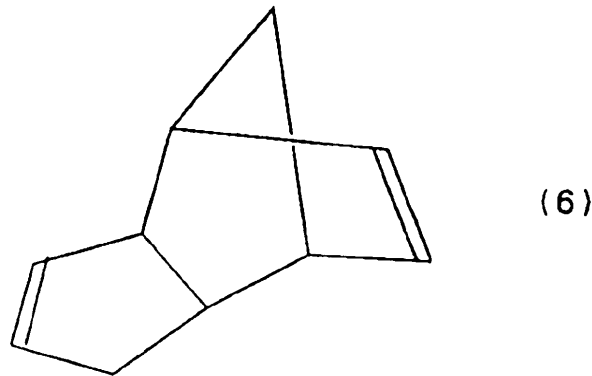
【0066】

参考例41の発明は、参考例40記載の単量体の合成方法において、前記シクロペンタジエンは、約120～約170の温度下で、式(6)で表されるジシクロペンタジエンを分解蒸留(cracking)して得られることを特徴とする単量体の合成方法である。

10

【0067】

【化24】



20

【0068】

請求項32記載の発明は、反応容器に、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、ビニレンカルボネートと、を加える第1段階と、この第1段階の反応物を、窒素雰囲気下に維持する第2段階と、この第2段階の反応物を、30～230気圧において、約50～140の温度下で5～7時間反応させる第3段階と、この第3段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで溶媒の一部を除去する第4段階と、この第4段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第5段階と、この第5段階の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第6段階と、を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

30

【0069】

請求項38記載の発明は、請求項37記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記第1段階において、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート91gと、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート97gと、ビニレンカルボネート86gと、を用い、前記第3段階において、第2段階の反応物を50～200気圧において、約65～120の温度下で6時間反応させること、

40

を特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【0070】

請求項34記載の発明は、反応容器に、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、無水マレイン酸と、を加える第1段階と、この第1段階の反応物を窒素雰囲気下において維持する第2段階と、この第2段階の反応物を30～230気圧において、約50～140の温度下で5～7時間反応させる第3段階と、この第3段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで溶媒の一部を除去する第4段階と、この第4段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第5段階と、この第5段階の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第6段階と、を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法であ

50

る。

【 0 0 7 1 】

請求項 4 0 記載の発明は、請求項 3 9 記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記第 1 段階において、2 - ヒドロキシブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 9 1 g と、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 9 7 g と、無水マレイン酸 9 8 g と、を用い、

前記第 3 段階においては、5 0 ~ 2 0 0 気圧において、約 6 5 ~ 1 2 0 の温度下で 6 時間攪拌を行うこと、

を特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【 0 0 7 2 】

請求項 4 1 記載の発明は、反応容器に、2 - ヒドロキシエチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、t - ブチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、ビニレンカルボネートと、を加える第 1 段階と、

この第 1 段階の反応物にテトラヒドロフラン溶媒を加える第 2 段階と、

この第 2 段階の反応物にアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を加え、反応容器を窒素雰囲気下に維持する第 3 段階と、

この第 3 段階の反応物を約 5 0 ~ 8 0 の温度下で 5 ~ 8 時間反応させる第 4 段階と、

この第 4 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒の一部を除去する第 5 段階と、

この第 5 段階の反応後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第 6 段階と、

この第 6 段階の沈澱物を濾過及び乾燥させて感光膜共重合体を製造する第 7 段階と、

を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【 0 0 7 3 】

請求項 4 2 記載の発明は、請求項 4 1 記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記第 1 段階において、2 - ヒドロキシエチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 9 8 g と、t - ブチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 1 0 4 g と、ビニレンカルボネート 8 6 g と、を用い、

前記第 2 段階において、テトラヒドロフラン溶媒 2 リットルを用い、
前記第 3 段階において、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 1 . 5 g を用い、
前記第 4 段階において、前記第 3 段階の反応物を約 6 5 の温度下で 6 時間反応させること、

を特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【 0 0 7 4 】

請求項 4 3 記載の発明は、反応容器に、2 - ヒドロキシエチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、t - ブチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) と、無水マレイン酸と、を加える第 1 段階と、

この第 1 段階の反応物にテトラヒドロフラン溶媒を加える第 2 段階と、

この第 2 段階の反応物にアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を加え、反応容器を窒素雰囲気下に維持する第 3 段階と、

この第 3 段階の反応物を約 5 0 ~ 8 0 の温度下で 5 ~ 8 時間反応させる第 4 段階と、

この第 4 段階の反応後にロータリーエヴァポレーターで前記溶媒の一部を除去する第 5 段階と、

この第 5 段階後に残渣をジエチルエーテルに沈澱させる第 6 段階と、

この第 6 段階の沈澱物を濾過及び乾燥させ、感光膜共重合体を製造する第 7 段階と、

この第 7 段階において、前記第 6 段階の沈澱物を乾燥させる第 8 段階と、

この第 8 段階の沈澱物を乾燥させる第 9 段階と、

この第 9 段階の沈澱物を乾燥させる第 10 段階と、

この第 10 段階の沈澱物を乾燥させる第 11 段階と、

この第 11 段階の沈澱物を乾燥させる第 12 段階と、

この第 12 段階の沈澱物を乾燥させる第 13 段階と、

この第 13 段階の沈澱物を乾燥させる第 14 段階と、

この第 14 段階の沈澱物を乾燥させる第 15 段階と、

10

20

30

40

50

を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【 0 0 7 5 】

請求項 4 4 記載の発明は、請求項 4 3 記載の感光膜共重合体の製造方法において、前記第 1 段階において、2 - ヒドロキシエチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 9 8 g と、t - ブチルビスクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (t-butyl bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2-carboxylate) 1 0 4 g と、無水マレイン酸 9 8 g と、を用い、

前記第 2 段階において、テトラヒドロフラン溶媒 2 リットルを用い、

前記第 3 段階において、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 1 . 5 g を用い、

前記第 4 段階において、前記第 3 段階の反応物を約 6 5 の温度下で 6 時間反応させること、

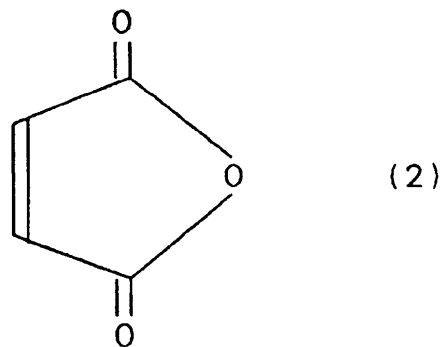
を特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

【 0 0 7 6 】

請求項 3 9 記載の発明は、式 (2) で表される無水マレイン酸 (maleic anhydride) 1 モルと、式 (7) で表される 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (2-hydroxyethyl-5-norbornene-2-carboxylate) 0 . 0 5 ~ 0 . 8 モルと、式 (8) で表される t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (t-butyl-5-norbornene-2-carboxylate) 0 . 5 ~ 0 . 9 5 モルと、式 (9) で表される 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 (5-norbornene-2-carboxylic acid) 0 . 0 1 ~ 0 . 2 モルと、をテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) 或いはトルエン溶媒に溶解させる第 1 段階と、この第 1 段階の反応物に、開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 0 . 5 ~ 1 . 0 g を加える第 2 段階と、この第 2 段階の反応物を窒素又はアルゴン雰囲気下において、約 6 5 ~ 7 0 の温度下で 4 ~ 2 4 時間反応させる第 3 段階と、この第 3 段階の反応生成物を沈澱させて濾過及び乾燥させる第 4 段階と、を含むことを特徴とする感光膜共重合体の製造方法である。

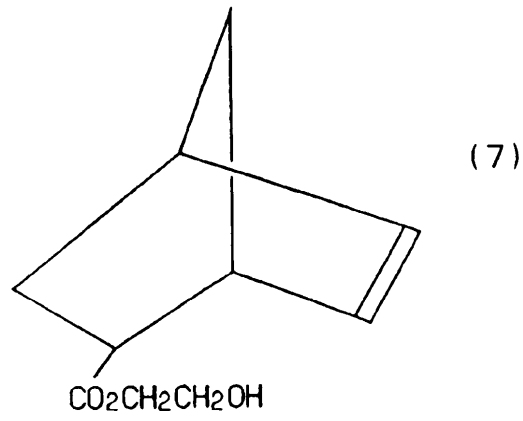
【 0 0 7 7 】

【 化 2 5 】



【 0 0 7 8 】

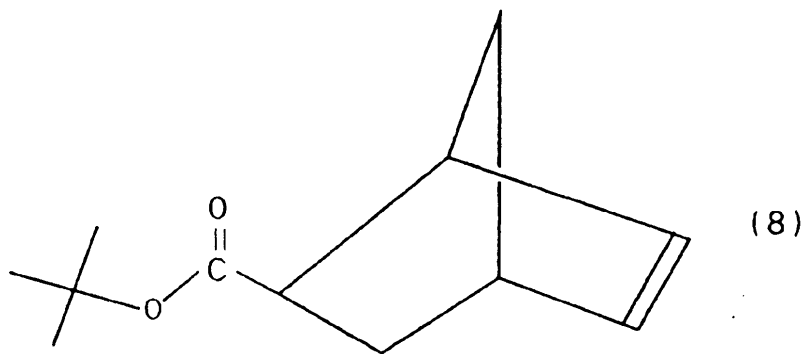
【 化 2 6 】



10

【0079】

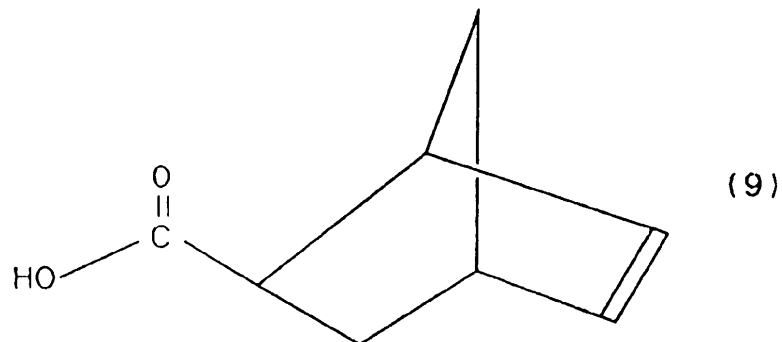
【化27】



20

【0080】

【化28】



30

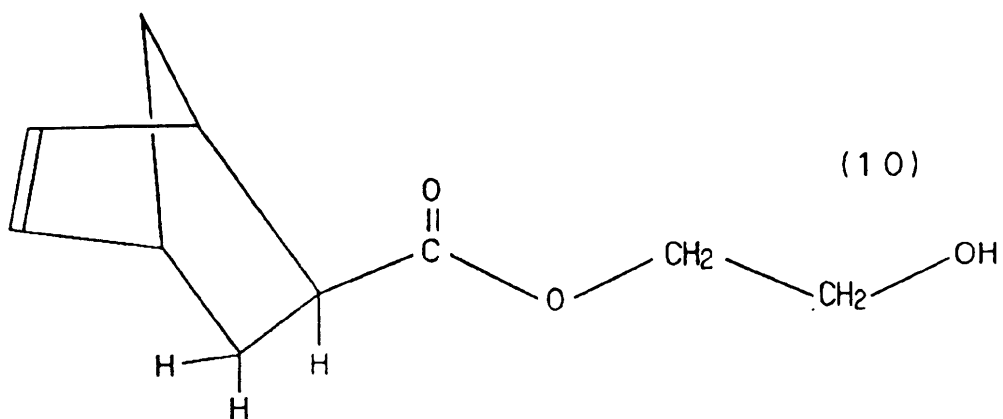
【0081】

参考例51の発明は、式(10)で表される2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートの単量体を含んでなることを特徴とする感光膜共重合体である。

40

【0082】

【化29】



【0083】

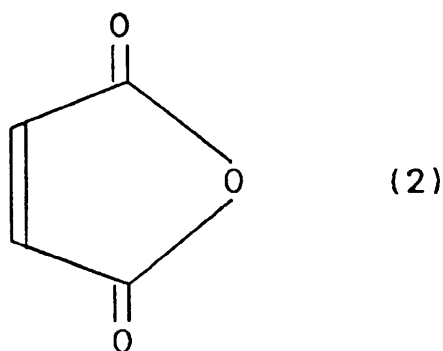
参考例52の発明は、参考例51記載の感光膜共重合体において、前記単量体は、シクロペンタジエンと、2-ヒドロキシエチルアクリレートとから合成されることを特徴とする感光膜共重合体である。

【0084】

参考例53の発明は、参考例51記載の感光膜共重合体において、式(7)で表される2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(2-hydroxyethyl-5-norbornene-2-carboxylate)と、式(8)で表されるt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(t-butyl-5-norbornene-2-carboxylate)と、式(9)で表される5-ノルボルネン-2-カルボン酸(5-norbornene-2-carboxylic acid)と、式(2)で表される無水マレイン酸(maleic anhydride)と、前記単量体と、を重合させて得られることを特徴とする感光膜共重合体である。

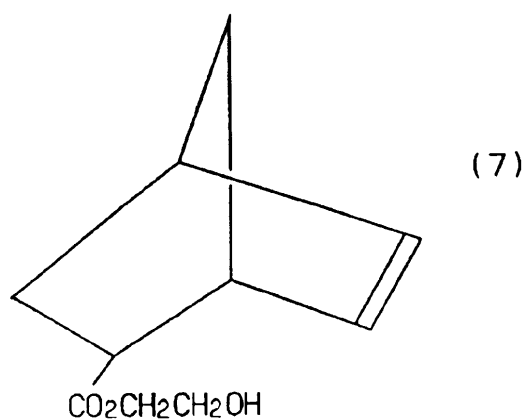
【0085】

【化30】



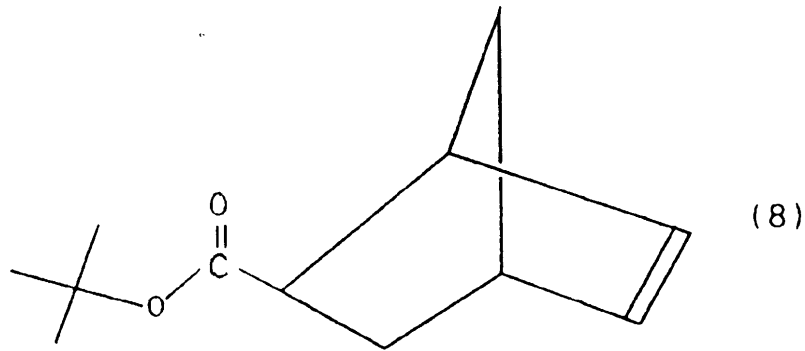
【0086】

【化31】



【 0 0 8 7 】

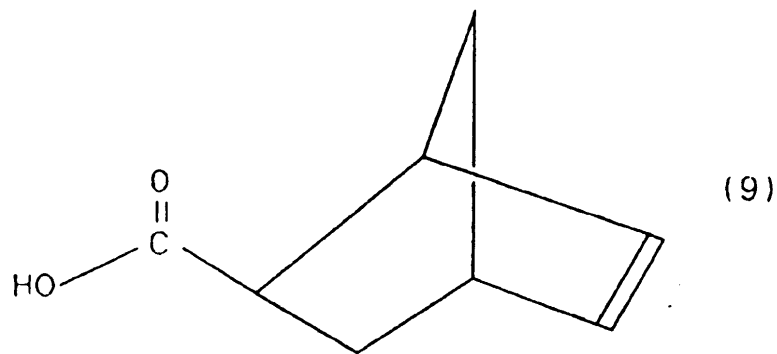
【 化 3 2 】



10

【 0 0 8 8 】

【 化 3 3 】



20

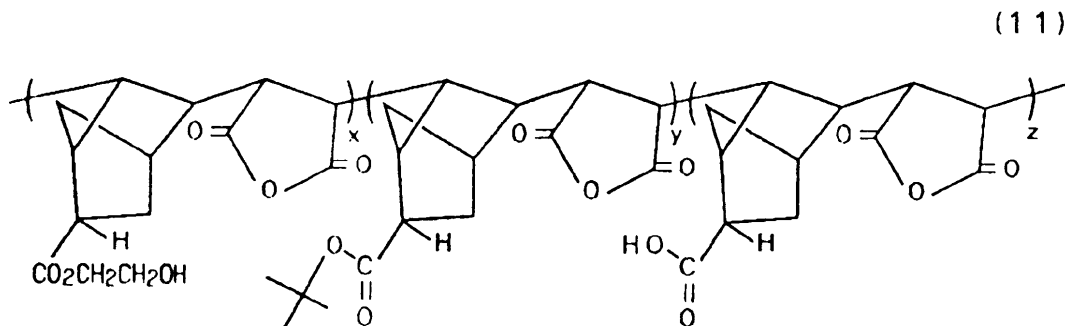
【 0 0 8 9 】

参考例 5 4 の発明は、参考例 5 1 記載の感光膜共重合体において、式 (1 1) で表される、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸と、無水マレイン酸と、を含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体を含むことを特徴とする感光膜共重合体である。

30

【 0 0 9 0 】

【 化 3 4 】



40

【 0 0 9 1 】

請求項 4 6 記載の発明は、半導体基板を供給する工程と、請求項 1 記載の感光膜共重合体を含む感光膜を前記半導体基板の上に塗布する工程と、電磁波の照射を利用して前記感光膜部分を露光させる工程と、この露光された前記感光膜の部分に対応する前記半導体基板の部分が露出されるよう前記感光膜を現像し、前記半導体基板の露出された部分上に半導体装置の製造工程を行う工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

50

【 0 0 9 2 】

請求項 4 7 記載の発明は、請求項 4 6 記載の半導体装置の製造方法において、前記感光膜は、請求項 3 記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【 0 0 9 3 】

請求項 4 8 記載の発明は、請求項 4 6 記載の半導体装置の製造方法において、前記感光膜は、請求項 4 記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【 0 0 9 4 】

請求項 4 9 記載の発明は、請求項 4 6 記載の半導体装置の製造方法において、前記感光膜は、請求項 5 記載の感光膜共重合体を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

10

【 0 0 9 5 】

請求項 5 0 記載の発明は、請求項 4 6 から 4 9 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記感光膜共重合体は、前記混合物をラジカル重合開始剤を用いて共重合させることによって得られることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【 0 0 9 6 】

請求項 5 1 記載の発明は、請求項 4 6 記載の半導体装置の製造方法において、前記感光膜共重合体は、R は水素原子、2 - ヒドロキシエチル基または t - ブチル基であり、n は 1 であるビシクロアルケンと、ビニレンカルボネートと、を含む混合物を、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させて得られることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

20

【 0 0 9 7 】

請求項 5 2 記載の発明は、請求項 5 0 または 5 1 に記載の半導体装置の製造方法において、前記ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド及び t - ブチルパーアセテートのいずれかであることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【 0 0 9 8 】

請求項 5 3 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 1 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

【 0 0 9 9 】

請求項 5 4 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 3 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

30

【 0 1 0 0 】

請求項 5 5 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 4 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

【 0 1 0 1 】

請求項 5 6 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 5 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

【 0 1 0 2 】

請求項 5 7 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 6 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

40

【 0 1 0 3 】

請求項 5 8 記載の発明は、半導体基板上に、請求項 7 記載の感光膜共重合体で構成される感光膜が塗布されていることを特徴とする半導体装置である。

【 0 1 0 4 】

請求項 5 9 記載の発明は、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の感光膜共重合体と増感剤とを有機溶媒中で混合させて得られる感光膜溶液である。

【 0 1 0 5 】

請求項 6 0 記載の発明は、請求項 5 9 に記載の感光膜溶液において、前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホル

50

ムアミド及びテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類であることを特徴とする感光膜溶液である。

【0106】

請求項61記載の発明は、請求項59に記載の感光膜溶液において、前記増感剤は、オニウム塩または有機スルホン酸であることを特徴とする感光膜溶液である。

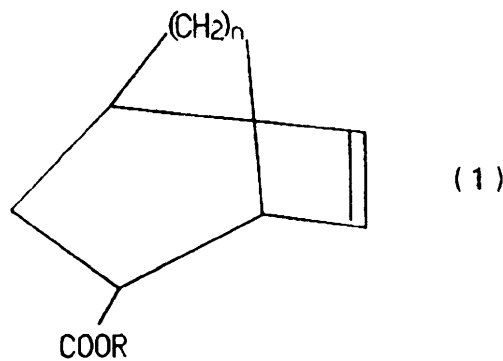
【0107】

【発明の実施の形態】

本発明に係る感光膜共重合体は、一般式(1)で表されるビスクロアルケン化合物を含み、式(2)で表される無水マレイン酸及び式(3)で表されるピニレンカルボネートの少なくともいずれか一方を含む混合物を共重合させて得られる感光膜共重合体である。

【0108】

【化35】



【0109】

[式中、

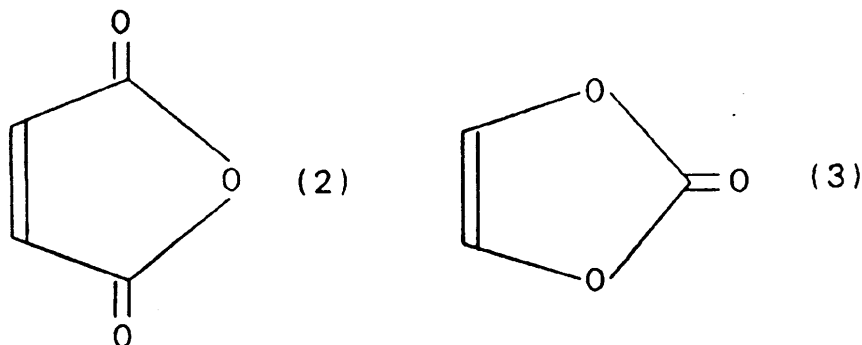
Rは、水素原子、または炭素原子数1～10の置換、または非置換されたアルキル基を表す。

【0110】

また、nは1または2を表す。]

【0111】

【化36】



【0112】

上記の感光膜共重合体において好ましいビスクロアルケン化合物は、Rが水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基のいずれかである。

【0113】

即ち、上記のビスクロアルケン化合物としては、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシエチル-ビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-カルボキシレート、t-ブチル-ビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレートまたはビスクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボン酸が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

また、本発明においては、感光膜共重合体の分子量は3000～100000であることが好ましい。

【 0 1 1 5 】

本発明の感光膜共重合体は、Rは水素原子、2-ヒドロキシエチル基またはt-ブチル基であり、nが1のビスクロアルケン、即ち、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート及び5-ノルボルネン-2-カルボン酸のいずれかと、ビニレンカルボネートとを含む混合物を共重合させて得られるものが最も好ましい。

【 0 1 1 6 】

そして、本発明の感光膜共重合体は、前記一般式(1)で表されるビスクロアルケン化合物を含み、前記式(2)で表される無水マレイン酸及び前記式(3)で表されるビニレンカルボネートの少なくともいずれかを含む混合物を、通常のラジカル重合開始剤を用いて、通常のラジカル重合をさせることにより、容易に製造することができる。

【 0 1 1 7 】

また、前記混合物は、バルク重合及び溶液重合等によって重合させることが可能であり、重合溶媒としてはシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)等の単独溶媒またはこれ等の混合溶媒を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

さらに、重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、t-ブチルパーオセテート等を用いることができる。

【 0 1 1 9 】

本発明の感光膜共重合体は、通常の写真レジスト組成物と同一の方法により、有機溶媒に溶解させて通常の写真発生剤と混合させ、写真レジスト溶液を調製することにより、半導体基板上における光リソグラフィによるポジティブ微細画像形成に用いることができる。

【 0 1 2 0 】

なお、本発明の感光膜共重合体の使用量は、有機溶媒及び光酸発生剤の種類や光リソグラフィの条件等に従って変化することもあるが、一般に、写真レジスト製造時に用いる有機溶媒に対し約10～30重量%を用いることができる。

【 0 1 2 1 】

本発明に係る感光膜共重合体を、感光膜に適用する方法をより具体的に説明すれば、次の通りである。

【 0 1 2 2 】

シクロヘキサノン溶媒に対し、本発明の感光膜共重合体10～30重量%を溶解し、光酸発生剤のオニウム塩又は有機スルホン酸を、前記感光膜共重合体に対し0.1～10重量%配合した後、超微細フィルターで濾過することによって写真レジスト溶液を製造する。

【 0 1 2 3 】

その後、シリコンウェハを回転させながら前記写真レジスト溶液をスピン塗布して薄膜を形成させた後、80～150のオープン又は熱板で1から5分間、ソフトベークを行う。

【 0 1 2 4 】

次いで、遠紫外線露光装置又はエキシマレーザ露光装置を利用して露光した後、100～200の温度において露光後ベークを行う。

【 0 1 2 5 】

このように露光したシリコンウェハを2.38%TMAH水溶液に1分30秒間浸漬して現像を行うことにより、超微細ポジティブレジスト画像を得ることが可能である。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

【 実施例 】

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

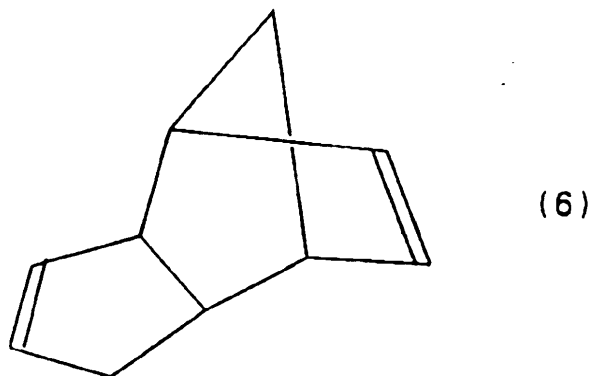
(参考例 1)

2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート の合成

式 (6) で表されるジシクロペンタジエン (dicyclopentadiene) を、約 1 2 0 ~ 1 7 0 の温度において分解蒸留 (cracking) し、式 (4) で表されるシクロペンタジエンを得た。

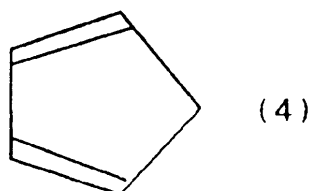
【 0 1 2 7 】

【 化 3 7 】



【 0 1 2 8 】

【 化 3 8 】

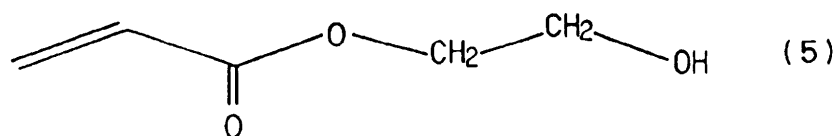


【 0 1 2 9 】

この式 (4) で表されるシクロペンタジエンと、式 (5) で表される 2 - ヒドロキシエチルアクリレート (2-hydroxyethyl acrylate) と、同じモル比で、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン溶媒に溶解して、この溶液を約 - 3 0 ~ 6 0 の温度下で 2 4 時間反応させた。その後、ロータリーエヴァポレーターによって溶媒を除去した後、減圧蒸留を行って、式 (1 0) で表される 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート を、endo-体とexo-体との混合物として得た。

【 0 1 3 0 】

【 化 3 9 】



【 0 1 3 1 】

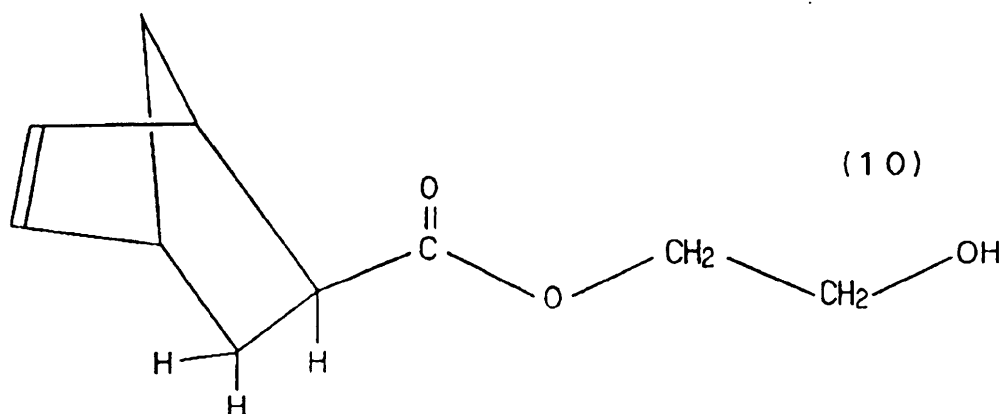
【 化 4 0 】

10

20

30

40



10

【0132】

(参考例2)

t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートの合成

反応容器に、シクロペンタジエン66gと、テトラヒドロフラン溶媒500gとを投入して混合し、さらにt-ブチルアクリレート128gを投入した。この混合物を-30~60で攪拌しながら10時間程度反応させて、反応完了後にロータリーエヴァポレーターによって溶媒を除去した後、減圧蒸留を行って、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートを得た。収率は90%であった。

20

(実施例1)

共重合体の合成

反応容器内を窒素雰囲気下に保ち、この反応容器内に、上記参考例1で合成した2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート91gと、参考例2で合成したt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート97gと、ビニレンカーボネート86gとを反応容器に投入した。その後、65~120の温度下において、50~200気圧で6時間反応させた。反応完了後、ロータリーエヴァポレーターによって溶媒の一部を除去した。その後、残渣にジエチルエーテルを加えて沈澱させ、沈澱物を濾過して真空オープンで乾燥させることにより、共重合体を得た。

30

(実施例2)

共重合体の合成

反応容器内を窒素雰囲気下に保ち、この反応容器内に、上記参考例1において合成した2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート91gと、上記参考例2で合成したt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート97gと、無水マレイン酸98gとを投入した。その後、65~120の温度下において、50~200気圧で6時間反応させた。反応完了後、ロータリーエヴァポレーターによって溶媒の一部を除去した。その後、残渣にジエチルエーテルを加えて沈澱させ、沈澱物を濾過して真空オープンで乾燥させることにより、共重合体を得た。

(実施例3)

共重合体の合成

2-ヒドロキシエチルビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート98gと、t-ブチルビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート104gと、ビニレンカーボネート86gとを反応容器に投入後、テトラヒドロフラン溶媒2リットルを加えた。これに、AIBN1.5gを投入後、反応容器内を窒素雰囲気下に変更して、65で6時間反応させる。反応完了後、ロータリーエヴァポレーターによってテトラヒドロフラン溶媒の一部を除去し、残渣にジエチルエーテルを加えて沈澱させた後、沈澱物を濾過して真空オープンで乾燥させ、共重合体を得た。

40

(実施例4)

共重合体の合成

2-ヒドロキシエチルビスシクロ[2,2,2]オクト-5-エン-2-カルボキシレ-

50

ト 98 g と、t - ブチルピシクロ [2 , 2 , 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレー
ト 104 g と、無水マレイン酸 98 g とを反応容器に投入後、テトラヒドロフラン溶媒 2
リットルを加えた。これに、AIBN 1.5 g を投入した後、反応容器内を窒素雰囲気下
に変更して、65 で 6 時間反応させる。反応完了後、ロータリーエヴァポレーターによ
ってテトラヒドロフラン溶媒の一部を除去し、残渣にジエチルエーテルを加えて沈澱させ
る。沈澱物を濾過して真空オープンで乾燥させ、共重合体を得た。

(実施例 5)

ArF 感光膜樹脂 (2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート
と、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、5 - ノルボルネン - 2 -
カルボン酸と、無水マレイン酸とを含む共重合体) の合成。

10

【 0 1 3 3 】

式 (2) で表される無水マレイン酸 1 モルと、式 (7) で表される 2 - ヒドロキシエチル
- 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0.05 ~ 0.8 モルと、式 (8) で表され
る t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0.5 ~ 0.95 モルと、式 (9)
で表される 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 0.01 ~ 0.2 モルとを、テトラヒ
ドロフラン或いはトルエンに溶解した。

【 0 1 3 4 】

続いて、この溶液にラジカル重合開始剤の AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.5 ~
1.0 g を投入して、窒素或いはアルゴン雰囲気下において、約 60 ~ 70 の温度下で
4 ~ 24 時間反応させた。

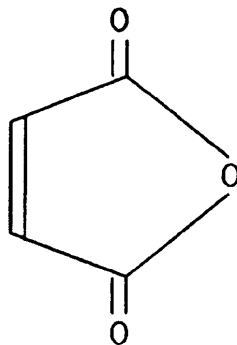
20

【 0 1 3 5 】

このようにして生成した樹脂をジエチルエーテル或いはヘキサン中において沈澱させ、こ
の沈澱物を回収して乾燥させて、式 (11) で表されるポリ [2 - ヒドロキシエチル - 5
- ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキ
シレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 / 無水マレイン酸] 樹脂を得た。

【 0 1 3 6 】

【 化 4 1 】

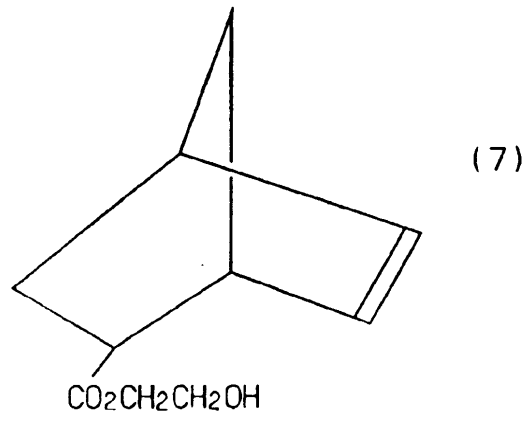


(2)

30

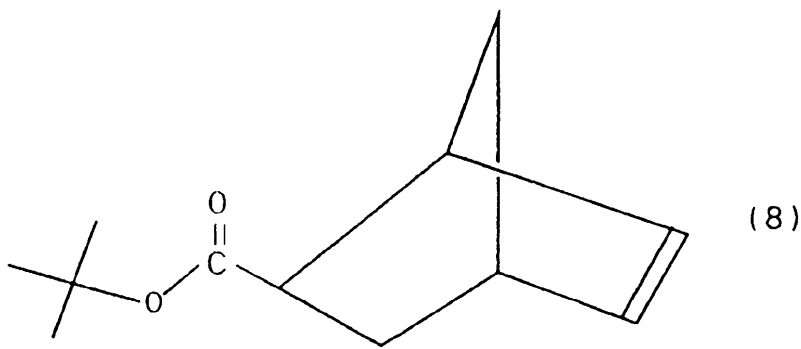
【 0 1 3 7 】

【 化 4 2 】



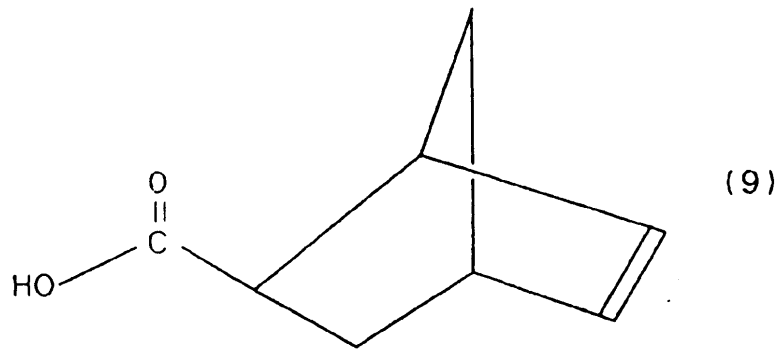
10

【 0 1 3 8 】
【 化 4 3 】



20

【 0 1 3 9 】
【 化 4 4 】

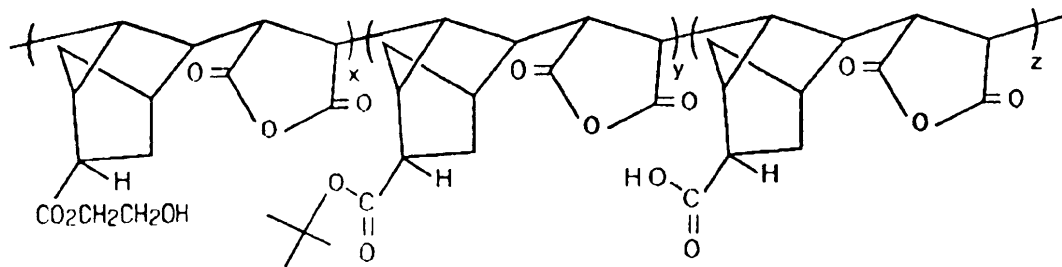


30

【 0 1 4 0 】
【 化 4 5 】

40

(11)



10

【0141】

(実施例6)

感光膜の製造及びパターン形成

上記実施例7において得られたポリ[2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/5-ノルボルネン-2-カルボン酸/無水マレイン酸]10gを、3-メトキシメチルプロピオネート(3-metoxymethyl propionate)溶媒40gに溶解して、光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート(triphenyl sulfonium triflate)、或いはジブチルナフチルスルホニウムトリフレート(dibutyl naphthyl sulfonium triflate)又はこれら二つの光酸発生剤の混合物を約0.02~1g投入後、撹拌した。

20

【0142】

反応後、0.10μmのフィルターを用いて濾過を行って樹脂を得た。この樹脂をウェハーの表面に塗布して、パターンの形成を行った。このとき、塗布した感光膜の厚さは約0.6μmであり、0.14μmの解像度で垂直(vertical)L/Sパターンを得た。

【0143】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の感光膜共重合体、感光膜共重合体の製造方法、感光膜、単量体の製造方法、半導体装置の製造方法及び半導体装置によれば、以下に述べるような効果が得られる。

30

【0144】

即ち、本発明に係る新規の共重合体を用いた感光膜は、エッチング耐性及び耐熱性が優れているだけでなく、2.38%TMAH水溶液を現像液に用いることが可能である。

【0145】

また、接着力が優れ、レジストの厚さを0.7μmとして、0.15μmの解像度でL/Sパターンを得ることができ、焦点深度でも満足な結果を得ることができた。

【0146】

そして、本発明のような方法により、樹脂に2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートを導入すれば、接着力の優れた感光膜を合成することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 F	4/04	(2006.01)	C 0 8 F 4/04
C 0 8 F	4/34	(2006.01)	C 0 8 F 4/34
G 0 3 F	7/039	(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F	7/20	(2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 2 1
H 0 1 L	21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(74)代理人 100090066
弁理士 中川 博司

(74)代理人 100094101
弁理士 館 泰光

(74)代理人 100099988
弁理士 斎藤 健治

(74)代理人 100105821
弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子

(74)代理人 100114616
弁理士 眞下 晋一

(74)代理人 100096080
弁理士 井内 龍二

(72)発明者 鄭 載昌
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 現代電子産業株式会社内

(72)発明者 ト ちよる 圭
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 現代電子産業株式会社内

(72)発明者 白 基鎬
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 現代電子産業株式会社内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平10-218947(JP,A)
特開2002-003541(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 232/00-232/08
C08F 2/02-2/10
C08F 4/04,4/32-4/38
C08F 222/06,234/02
G03F 7/039
G03F 7/20
H01L 21/027