

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4065684号  
(P4065684)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 20/28</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 20/28	
<b>GO3F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	GO3F 7/039	GO1
<b>HO1L 21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L 21/30	HO2R

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2001-368904 (P2001-368904)	(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成13年12月3日(2001.12.3)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2002-275215 (P2002-275215A)	(74) 代理人	100088328 弁理士 金田 暢之
(43) 公開日	平成14年9月25日(2002.9.25)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
審査請求日	平成16年5月14日(2004.5.14)	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(31) 優先権主張番号	特願2001-1728 (P2001-1728)	(72) 発明者	加門 良啓 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
(32) 優先日	平成13年1月9日(2001.1.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

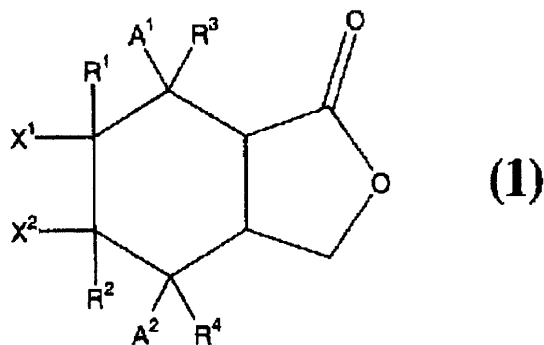
(54) 【発明の名称】 重合体、化学増幅型レジスト組成物、および、パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示される単量体を含むモノマー組成物を共重合して得られる重合体であって、

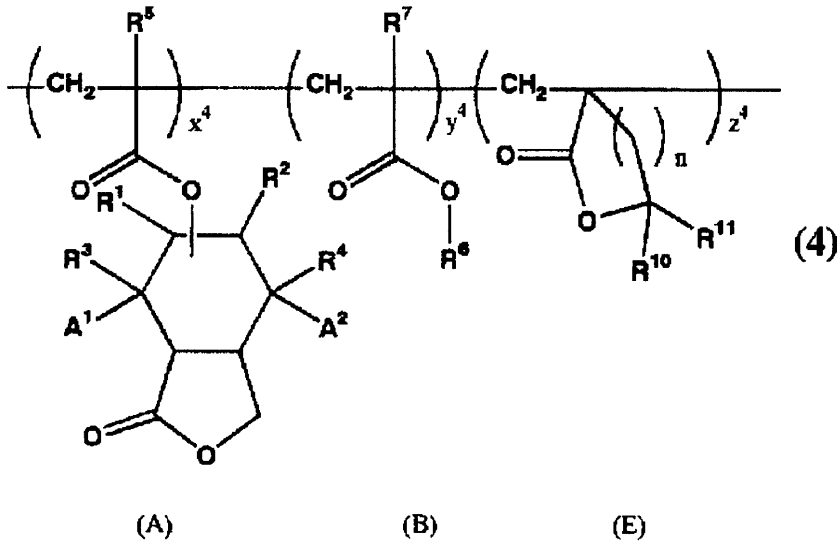
【化1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $X^1$ 、 $X^2$ はいずれか一方が(メタ)アクリロイルオキシ基であり、もう一方が水素原子である。 $A^1$ 、 $A^2$ はともに水素原子であるか、または、 $A^1$ と $A^2$ とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。)

下記式(4)で示されることを特徴とする重合体。

【化2】



10

(式(4)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は水素原子、メチル基またはエチル基、 $R^5$ 、 $R^7$ は水素原子またはメチル基、 $R^6$ は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。 $A^1$ と $A^2$ はともに水素原子であるか、または、 $A^1$ と $A^2$ とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。 $n$ は0~4の整数である。 $x^4$ 、 $y^4$ 、 $z^4$ はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(E)の比率を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$ のとき、 $z^4 = 0.1$ であり、 $0 < x^4 < 0.9$ 及び $0 < y^4 < 0.9$ を満たす任意の数である。)

20

【請求項2】

前記式(4)中の $R^6$ が、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上である請求項1に記載の重合体。

【請求項3】

質量平均分子量が1,000~100,000である請求項1または2に記載の重合体。

30

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の重合体と、光酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物。

【請求項5】

前記光酸発生剤の含有量が、前記重合体100質量部に対して0.1~20質量部である請求項4に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項6】

請求項4または5に記載の化学増幅型レジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、250nm以下の波長の光で露光する工程と、現像を行う工程とを含むパターン形成法。

40

【請求項7】

露光に用いる250nm以下の波長の光が、ArFエキシマレーザーである請求項6に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジスト用途等に有用な重合体、特に、エキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適なレジスト用重合体、および、この重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物、パターン形成方法に関する。

【0002】

50

**【従来の技術】**

近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においては、素子の高密度化、高集積化を実現するため、リソグラフィ技術の進歩を背景とした急速な微細化が進んでいる。その微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が用いられ、具体的には、従来のg線（波長：438nm）、i線（波長：365nm）に代表される紫外光から遠紫外光へと露光光源が変化してきている。

**【0003】**

現在では、KrFエキシマレーザー（波長：248nm）リソグラフィ技術が市場に導入され、さらに短波長化を図ったArFエキシマレーザー（波長：193nm）リソグラフィ技術も導入されようとしている。さらに、次世代の技術として、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長：157nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これとは若干異なるタイプのリソグラフィ技術として、電子線リソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

10

**【0004】**

このような短波長の光源あるいは電子線に対する高感度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

**【0005】**

ところで、光源の短波長化においては、レジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされる。例えば、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、波長248nmの光に対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンや、その水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したもの等が用いられる。しかし、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、上記樹脂は波長193nmの光に対する透明性が必ずしも十分とはいえず、使用できない場合がある。

20

**【0006】**

そのため、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいて使用されるレジスト樹脂として、波長193nmの光に対して透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。このようなアクリル系樹脂は特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報、特開平9-090637号公報等に開示されており、シクロオレフィン系樹脂は特開平10-153864号公報、特開平10-207070号公報等に開示されている。しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においても、未だ性能的には十分とはいえず、より高いドライエッチング耐性が求められている。

30

**【0007】**

波長193nmの光に対する透明性と高いドライエッチング耐性とを両立させる手段としては、例えば、5-（メタ）アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボキシリック-6-ラクトン等を単量体単位として共重合させる方法が、特開2000-26446号公報に開示されている。

**【0008】**

このような共重合体は、レジスト用樹脂として優れた性能を発揮する。しかしながら、5-（メタ）アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボキシリック-6-ラクトンは常温で固体であり、有機溶媒に対する溶解性に劣っている。そのため、溶液重合で合成したレジスト用樹脂の再沈殿工程において、重合溶液中に残存する未反応の単量体を取り除くことが極めて困難であり、透過率を始めとするレジスト性能に悪影響が及ぶ場合もある。また、5-（メタ）アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-カルボキシリック-6-ラクトンを共重合させて得られるレジスト用樹脂も、通常、有機溶媒に対する溶解性に劣り、溶液重合を行ってレジスト用樹脂を得る際の条件が著しく制限される。

40

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、優れた透明性と高いドライエッチング耐性とを有し、有機溶媒に対する溶解性

50

にも優れた重合体、遠紫外光エキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー等に好適な化学増幅型レジスト組成物、および、この化学増幅型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み、樹脂の構造について鋭意検討した結果、特定の単量体単位を含む新規な重合体を用いることにより、遠紫外光エキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー等に好適な化学増幅型レジスト組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0011】

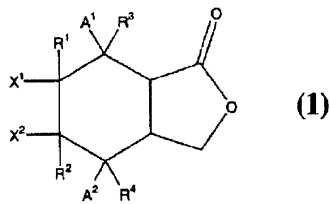
すなわち、本発明の上記課題は、以下の本発明により解決できる。

【0012】

〔1〕下記式(1)で示される単量体を含むモノマー組成物を(共)重合して得られる重合体であって、

【0013】

【化3】



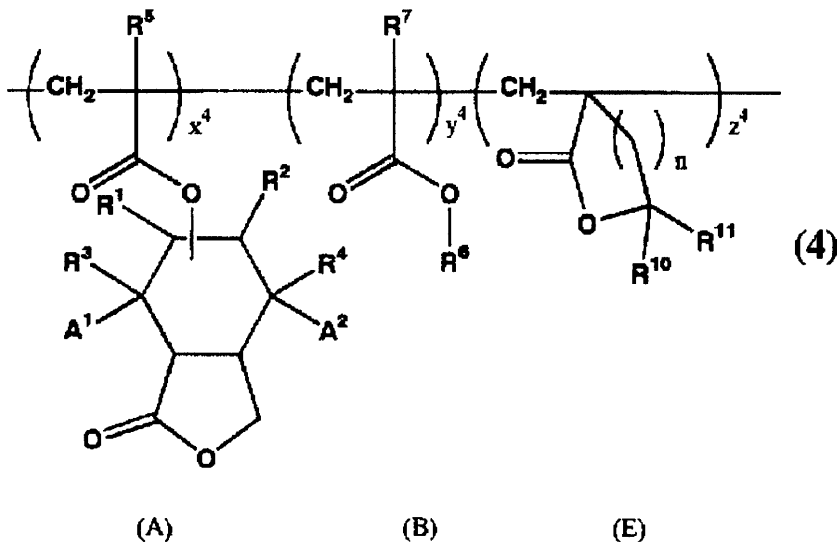
(式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基であり、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はいずれか一方が(メタ)アクリロイルオキシ基であり、もう一方が水素原子である。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はともに水素原子であるか、または、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>とで-O-、-CH<sub>2</sub>-または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-を形成している。)

【0020】

下記式(4)で示される重合体。

【0021】

【化4】



(式(4)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>6</sup>は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>はともに水素原子であるか、または、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>とで-O-、-CH<sub>2</sub>-

10

20

30

40

50

または  $-CH_2CH_2-$  を形成している。n は 0 ~ 4 の整数である。x<sup>4</sup>、y<sup>4</sup>、z<sup>4</sup> はそれぞれ構成単位 (A)、構成単位 (B)、構成単位 (E) の比率を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$  のとき、 $z^4 = 0.1$  であり、 $0 < x^4 < 0.9$  及び  $0 < y^4 < 0.9$  を満たす任意の数である。) )

【0022】

なお、上記式 (4) で示される重合体において、構成単位 (A)、(B)、(E) は全て同じである必要はなく、上記のような一般式で示されるものであれば構成単位 (A)、(B)、(E) はそれぞれ 2 種以上が混在するものであってもよい。また、上記式 (4) において、各構成単位は任意のシーケンスを取り得ることを意味する。したがって、上記式 (4) で示される重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

10

【0023】

〔2〕質量平均分子量が 1,000 ~ 100,000 である前記〔1〕の重合体。

【0024】

〔3〕前記〔1〕または〔2〕の重合体と、光酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物。

【0025】

〔4〕前記〔3〕の化学増幅型レジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、250 nm 以下の波長の光で露光する工程と、現像を行う工程とを含むパターン形成法。

【0026】

なお、上記式 (4) で示される重合体の構成単位 (A) において、主鎖に結合している基 (不飽和結合が開鎖した (メタ) アクリロイルオキシ基) は、R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> が結合している炭素と結合している。

20

【0027】

また、ここで「共重合」とは、常用されるように、共重合を意味し、「(メタ) アクリロイル」とは、「アクリロイル」および「メタクリロイル」を意味する。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の重合体は、上記式 (1) で示される単量体を含むモノマー組成物を (共) 重合して得られるものであり、上記式 (1) で示される単量体の不飽和結合が開鎖 (電子の移動) した単量体単位を含むものである。上記式 (1) で示される単量体は、1 種であっても、2 種以上の混合物であってもよい。

30

【0029】

上記式 (1) で示される単量体は、縮合環または架橋環構造と  $\beta$ -ブチロラクトン構造とを同一分子内に有する。そのため、本発明の重合体は、遠紫外光に対する優れた透明性ととも、縮合環または架橋環構造に由来する、高いドライエッチング耐性と、露出した  $\beta$ -ブチロラクトン構造に由来する、優れた有機溶媒に対する溶解性とを有する。本発明の重合体は、特に、遠紫外光エキシマレーザーリソグラフィや電子線リソグラフィ等に用いるレジスト樹脂として好適である。

【0030】

以下、本発明を詳しく説明する。

40

【0031】

1. 本発明の重合体に用いる単量体

まず、上記式 (1) で示される単量体について説明する。

【0032】

式 (1) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であり、水素原子またはメチル基が好ましい。メチル基およびエチル基の個数は 0 ~ 4 つのいずれでもよいが、化学増幅型レジスト組成物用樹脂として用いる場合、0 ~ 2 つ、特に 0 ~ 1 つが好ましい。

【0033】

50

$X^1$ 、 $X^2$ はいずれか一方が(メタ)アクリロイルオキシ基であり、もう一方が水素原子である。上記式(1)で示される単量体では、どちらが(メタ)アクリロイルオキシ基であってもかまわない。

## 【0034】

$A^1$ 、 $A^2$ はともに水素原子であるか、または、 $A^1$ と $A^2$ とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成している。中でも、優れたドライエッチング耐性が得られるので、 $A^1$ と $A^2$ とで $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ を形成していることが好ましく、特に $A^1$ と $A^2$ とで $-CH_2-$ を形成していることが好ましい。

## 【0035】

このような上記式(1)で示される単量体として、具体的には、以下のものが例示できる。

## 【0036】

7 - アクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、および、8 - アクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0037】

7 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、7 - アクリロイルオキシ - 8 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、および、8 - アクリロイルオキシ - 8 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0038】

7 - アクリロイルオキシ - 6 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、7 - アクリロイルオキシ - 9 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 6 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、および、8 - アクリロイルオキシ - 9 - メチル - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0039】

7, 8 - ジメチル - 7 - アクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、および、7, 8 - ジメチル - 8 - アクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ[4.3.0]ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0040】

8 - アクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、および、9 - アクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0041】

8 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 8 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 9 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、9 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、9 - アクリロイルオキシ - 8 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、9 - アクリロイルオキシ - 9 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、および、9 - アクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 - オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【0042】

8 - アクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]ウンデカン - 3 - オン、および、9 - アクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]

10

20

30

40

50

]ウンデカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

【0043】

8 - アクリロイルオキシ - 7 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ]  
 デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 8 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 .  
 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 9 - エチル - 4 - オキサ  
 トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 1 - エ  
 チル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - アクリロイ  
 ルオキシ - 7 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン  
 、9 - アクリロイルオキシ - 8 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ]  
 デカン - 3 - オン、9 - アクリロイルオキシ - 9 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 .  
 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、9 - アクリロイルオキシ - 1 - エチル - 4  
 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合  
 物、

10

【0044】

8 - アクリロイルオキシ - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン  
 - 3 - オン、および、9 - アクリロイルオキシ - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2  
 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

【0045】

8 - アクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup>  
 ] デカン - 3 - オン、8 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 , 10 - ジオキサト  
 リシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - アクリロイルオキシ - 1 - メチ  
 ル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、  
 9 - アクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup>  
 ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

20

【0046】

7 - メタクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2 - オン、およ  
 び、8 - メタクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2 - オン、  
ならびに、これらの混合物、

【0047】

7 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2  
 - オン、7 - メタクリロイルオキシ - 8 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノ  
 ナン - 2 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3  
 . 0 ] ノナン - 2 - オン、および、8 - メタクリロイルオキシ - 8 - メチル - 3 - オキサ  
 ビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

30

【0048】

7 - メタクリロイルオキシ - 6 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2  
 - オン、7 - メタクリロイルオキシ - 9 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノ  
 ナン - 2 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 6 - メチル - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3  
 . 0 ] ノナン - 2 - オン、および、8 - メタクリロイルオキシ - 9 - メチル - 3 - オキサ  
 ビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

40

【0049】

7 , 8 - ジメチル - 7 - メタクリロイルオキシ - 3 - オキサビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナ  
 ン - 2 - オン、および、7 , 8 - ジメチル - 8 - メタクリロイルオキシ - 3 - オキサビシ  
 クロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナン - 2 - オン、ならびに、これらの混合物、

【0050】

8 - メタクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 -  
 オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup>  
 ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

【0051】

8 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup>

50

デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 8 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 9 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 8 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 9 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

10

## 【 0 0 5 2 】

8 - メタクリロイルオキシ - 7 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 8 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 9 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 1 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 7 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 8 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 9 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 1 - エチル - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

20

## 【 0 0 5 3 】

8 - メタクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 2 . 0<sup>2,6</sup> ] ウンデカン - 3 - オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 2 . 0<sup>2,6</sup> ] ウンデカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

## 【 0 0 5 4 】

8 - メタクリロイルオキシ - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物、

30

## 【 0 0 5 5 】

8 - メタクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、8 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、9 - メタクリロイルオキシ - 1 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、および、9 - メタクリロイルオキシ - 7 - メチル - 4 , 10 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オン、ならびに、これらの混合物など。

## 【 0 0 5 6 】

## 2 . 本発明の重合体に用いる単量体の製造方法

このような式 ( 1 ) で示される単量体は、1 , 3 - ジエンと無水マレイン酸とをディールス・アルダー反応させて得られる付加生成物、例えば、(メチル - ) 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物等を選択的に還元し、水和して得られたアルコールを(メタ)アクリルエステル化することにより、製造できる。

40

## 【 0 0 5 7 】

1 , 3 - ジエンと無水マレイン酸とのディールス・アルダー付加生成物をオレフィンラク톤に還元する方法は特に限定されないが、通常、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム等の金属水素化物や金属水素錯化合物をディールス・アルダー付加生成物 1 モルに対して 0 . 5 ~ 1 . 5 モル程度使い、- 2 0 ~ 6 0 で反応を行う。溶媒としては、ジグライム、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンを用いることが好ましい。そして、還元反応後、反応液に必要な応じて水を加えた後、塩酸、硫酸または酸性イオン交換

50

樹脂等の酸を加えて中和、好ましくはさらに酸を加えて酸性にし、ラクトン化する。

【0058】

得られたラクトンの炭素 - 炭素二重結合を水和する方法は特に限定されず、例えば、(i) 水ホウ素化後、酸化的加水分解する方法、(ii) トリフルオロメタンスルホン酸等の酸触媒の存在下でギ酸等の低級カルボン酸を付加させて得られるエステルを加水分解する方法、(iii) Tetrahedron, 47, 5513(1991)、Liebig's Ann. Chem., 691(1993)のように、ラクトンをアルカリ加水分解後、ヨードラクトン化し、ヨウ素を還元的に除去して再びラクトン化する方法などがある。中でも、(ii) 低級カルボン酸を用いる方法が好ましい。

【0059】

このようにして得られたアルコールを(メタ)アクリルエステル化して、上記式(1)で示される単量体を得る。(メタ)アクリルエステル化の方法としては、例えば、(メタ)アクリル酸ハライド、(メタ)アクリル酸無水物、(メタ)アクリル酸、または、(メタ)アクリル酸エステルとアルコールとを反応させてエステル化する方法が挙げられる。

【0060】

### 3. 本発明の重合体

上記式(1)で示される単量体を含むモノマー組成物を共重合して得られる本発明の重合体は、例えば、レジスト組成物用、特に化学増幅型レジスト組成物用に好適である。以下、本発明の重合体が化学増幅型レジスト組成物用樹脂である場合について説明する。

【0061】

化学増幅型レジスト組成物用樹脂には、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質と、ドライエッチング耐性とが要求される。上記式(1)で示される単量体の単独重合体、あるいは、2種以上の上記式(1)で示される単量体の共重合体は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質と高いドライエッチング耐性とを有し、さらには優れた有機溶媒に対する溶解性をも有する。また、このような重合体に、酸の作用で脱離しやすい官能基を有する構造や、環状炭化水素基等の高いドライエッチング耐性を有する構造を導入してもよい。

【0062】

酸の作用で脱離しやすい官能基を有する構造としては、例えば、アセチル基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基等によりヒドロキシ基やカルボキシ基を保護した構造が挙げられる。

【0063】

酸の作用で脱離しやすい官能基を有する構造、または、高いドライエッチング耐性を有する構造を導入するためには、上記式(1)で示される単量体と、このような構造を有する単量体とを共重合すればよい。

【0064】

このような構造を有する単量体としては、例えば、これまで化学増幅型レジスト組成物用樹脂の原料単量体として知られているものが使用可能である。本発明の重合体に用いる原料単量体は、リソグラフィに使用される光源によって任意に選択される。

【0065】

例えば、KrFエキシマレーザーや電子線を光源とする場合は、その高いエッチング耐性を考慮して、上記式(1)で示される単量体とp-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体とを共重合した重合体が好適に用いられる。この場合、重合体中の上記式(1)で示される単量体由来する構成単位の比率は、1%以上であることが好ましく、また、25%以下であることが好ましい。

【0066】

ArFエキシマレーザーを光源とする場合は、上記式(1)で示される単量体と環状炭化水素基を有する単量体とを共重合した重合体が好適である。環状炭化水素基を有する単量体を共重合することにより、高い光線透過率、高いエッチング耐性が得られる。

【0067】

中でも、上記式(1)で示される単量体と環状炭化水素基を有する単量体と親水性官能基

10

20

30

40

50

を有する単量体とを共重合して得られるアクリル系共重合体、上記式(1)で示される単量体と環状炭化水素基を有する単量体と無水マレイン酸とを共重合して得られるアクリル系共重合体、または、上記式(1)で示される単量体と環状炭化水素基を有する単量体と - ブチロラクトン構造等のラクトン構造を有する単量体とを共重合して得られるアクリル系共重合体が好適である。環状炭化水素基を有する単量体と親水性官能基を有する単量体とを共重合して得られるアクリル系共重合体、環状炭化水素基を有する単量体と無水マレイン酸とを共重合して得られるアクリル系共重合体、または、環状炭化水素基を有する単量体とラクトン構造を有する単量体とを共重合して得られるアクリル系共重合体は、ArFエキシマレーザーリソグラフィ用樹脂として好適であることが知られている。このような重合体に上記式(1)で示される単量体単位を導入することにより、ドライエッチング耐性が向上し、ドライエッチング後のレジスト表面荒れの少ない、優れたレジストパターンが得られる。

10

## 【0068】

環状炭化水素基を有する単量体単位は、これを含む重合体に高いドライエッチング耐性を付与するものである。特に、酸により脱離する保護基(環状炭化水素基が直接保護基になっていてもよい。)を含有するものは、波長193nmのArFエキシマレーザーを用いたフォトリソグラフィにおける高い感度も付与することができる。環状炭化水素基を有する単量体単位は、必要に応じて、1種としても、2種以上としてもよい。

## 【0069】

環状炭化水素基を有する単量体単位としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、および、これらの単量体の環状炭化水素基上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体が好ましい。

20

## 【0070】

このような単量体単位として、具体的には、1-イソボルニル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

## 【0071】

親水性官能基を有する単量体単位は、これを含む重合体に基板に対する密着性を付与するものである。特に、酸により脱離する保護基を含有するものは、波長193nmのArFエキシマレーザーを用いたフォトリソグラフィにおける高い感度も付与することができる。親水性官能基としては、例えば、末端カルボキシ基、末端ヒドロキシ基、アルキル置換エーテル基(好ましくは炭素数4以下のアルキル置換エーテル基)、-バレロラクトニル基、-ブチロラクトニル基等を挙げることができる。なお、上記の親水性官能基には、通常、疎水性に含まれるものもあるが、本発明において必要な親水性が得られればよいので、上記のものが含まれる。親水性官能基を有する単量体単位は、必要に応じて、1種としても、2種以上としてもよい。

40

## 【0072】

親水性官能基を有する単量体単位としては、(メタ)アクリル酸、末端ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、アルキル置換エーテル基を有する(メタ)アクリレート、-バレロラクトニル基を有する(メタ)アクリレート、-ブチロラクトニル基を有する(メタ)アクリレート、および、(メタ)アクリル酸を除くこれらの単量体の親水性官能基上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体が好ましい。

## 【0073】

このような単量体単位として、具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリ

50

ル酸 - 4 - ヒドロキシブチル、1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 3 - ヒドロキシアダマンタン、(メタ) アクリル酸 - 2 - メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 - 2 - エトキシエチル、(メタ) アクリロイルオキシ - メチル - バレロラクトン、(メタ) アクリロイルオキシ - プチロラクトン、(メタ) アクリロイルオキシ - メチル - プチロラクトン、(メタ) アクリロイルオキシ - プチロラクトン、2 - (1 - (メタ) アクリロイルオキシ) エチル - 4 - ブタノリド、パントラクトン(メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0074】

無水マレイン酸単量体単位は、これを含む重合体に高いドライエッチング耐性、および、基板に対する密着性を付与するものである。

10

【0075】

ラクトン構造を有する単量体単位は、これを含む重合体に高いドライエッチング耐性、および、基板に対する密着性を付与するものである。ラクトン構造を有する単量体単位は、必要に応じて、1種としても、2種以上としてもよい。

【0076】

ラクトン構造を有する単量体単位としては、4～8員環のメチレンラクトン、および、そのラクトン環炭素上にアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する誘導体が好ましい。

【0077】

このような単量体単位として、具体的には、2 - メチレン - 3 - プロパノリド、2 - メチレン - 4 - ブタノリド、2 - メチレン - 4 - メチル - 4 - ブタノリド、2 - メチレン - 4 - エチル - 4 - ブタノリド、2 - メチレン - 4, 4 - ジメチル - 4 - ブタノリド、2 - メチレン - 5 - ペンタノリド、2 - メチレン - 6 - ヘキサノリド、2 - メチレン - 7 - ヘプタノリド等が挙げられる。

20

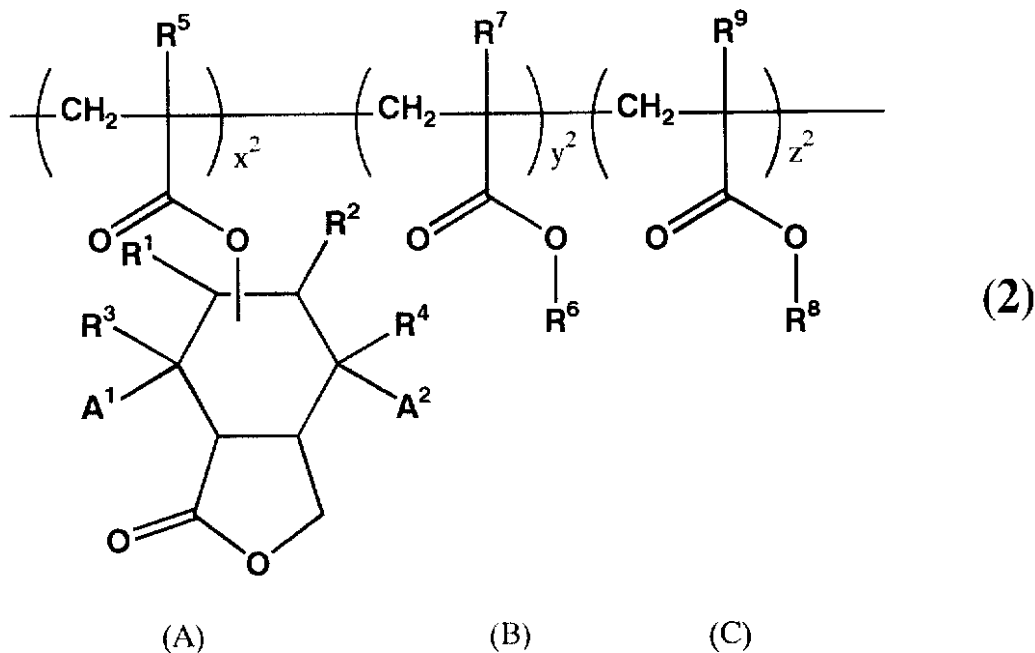
【0078】

化学増幅型レジスト組成物用樹脂としては、具体的には、下記の式(2)、式(3)または式(4)で示される重合体が好適である。特に、本発明は、式(4)で示される重合体である。

【0079】

【化9】

30



40

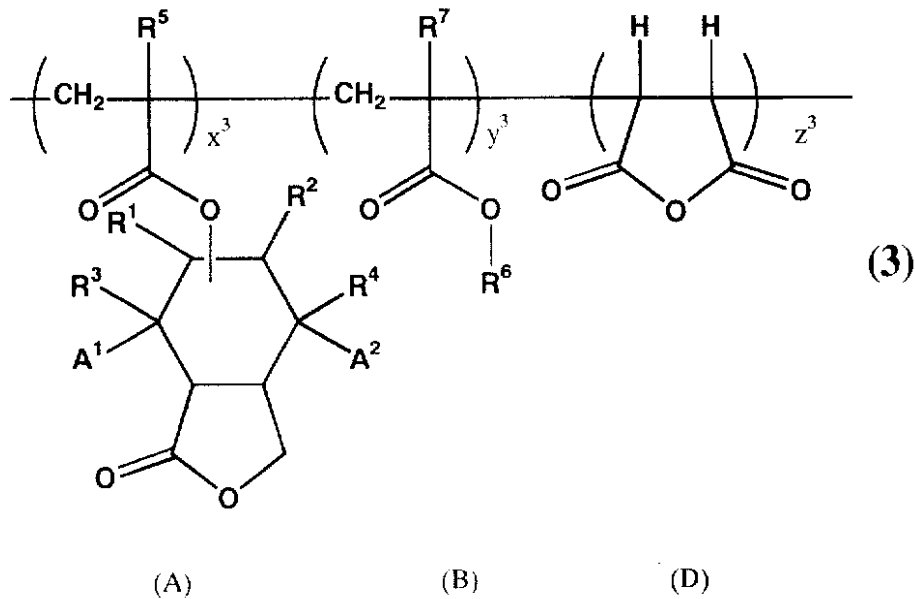
(式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子、メチル基またはエチル基、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ は水素原子またはメチル基、 $R^6$ は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基、 $R^8$ は

50

親水性官能基を有する基または水素原子である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>はともに水素原子であるか、または、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>とで - O - 、 - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - を形成している。x<sup>2</sup>、y<sup>2</sup>、z<sup>2</sup>はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(C)の比率を示し、x<sup>2</sup> + y<sup>2</sup> + z<sup>2</sup> = 1 のとき、0 < x<sup>2</sup> < 1、0 < y<sup>2</sup> < 1、0 < z<sup>2</sup> < 1 を満たす任意の数である。

【0080】

【化10】



10

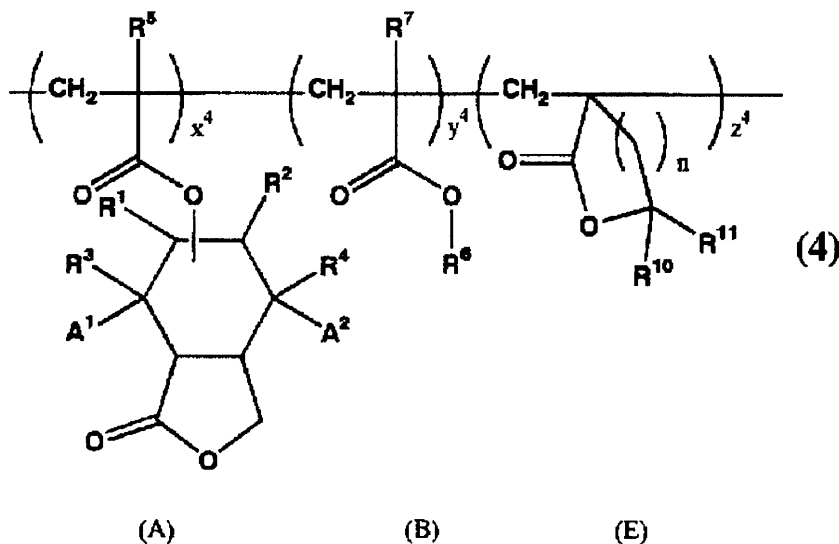
20

(式(3)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>6</sup>は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>はともに水素原子であるか、または、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>とで - O - 、 - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - を形成している。x<sup>3</sup>、y<sup>3</sup>、z<sup>3</sup>はそれぞれ構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(D)の比率を示し、x<sup>3</sup> + y<sup>3</sup> + z<sup>3</sup> = 1 のとき、0 < x<sup>3</sup> < 1、0 < y<sup>3</sup> < 1、0 < z<sup>3</sup> < 1 を満たす任意の数である。)

30

【0081】

【化7】



40

(式(4)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>6</sup>は酸により脱離する基を有する環状炭化水素基である。A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>はともに水素原子であるか、または、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>とで - O - 、 - CH<sub>2</sub> -

50

または  $-CH_2CH_2-$  を形成している。n は 0 ~ 4 の整数である。x<sup>4</sup>、y<sup>4</sup>、z<sup>4</sup> はそれぞれ構成単位 (A)、構成単位 (B)、構成単位 (E) の比率を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$  のとき、 $z^4 = 0.1$  であり、 $0 < x^4 < 0.9$  及び  $0 < y^4 < 0.9$  を満たす任意の数である。) )

## 【0082】

上記式 (2) において、構成単位 (B) は環状炭化水素基を有する単量体単位であり、構成単位 (C) は親水性官能基を有する単量体単位である。なお、構成単位 (C) 中の R<sup>8</sup> が水素原子の場合はカルボキシ基 (-COOH) を有するので親水性を示す。

## 【0083】

R<sup>6</sup> としては、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上であることが好ましく、特に 2-メチルアダマンチル基であることが好ましい。

10

## 【0084】

R<sup>8</sup> としては、末端ヒドロキシ基を有する基、アルキル置換エーテル基を有する基、-バレロラクトニル基、-ブチロラクトニル基または水素原子のいずれか一種以上であることが好ましく、特に -ブチロラクトニル基であることが好ましい。

## 【0085】

x<sup>2</sup>、y<sup>2</sup>、z<sup>2</sup> は構成単位の比率 (共重合組成) を示し、 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$  のとき、 $0 < x^2 < 1$ 、 $0 < y^2 < 1$ 、 $0 < z^2 < 1$  を満たす任意の数であるが、好ましくは  $0.3 < x^2 < 0.6$ 、 $0.3 < y^2 < 0.6$ 、 $0 < z^2 < 0.4$  である。このような共重合体組成とすることで、十分な有機溶媒に対する溶解性を維持しつつ、ドライエッチング耐性、および、基板に対する密着性をさらに向上させることができる。

20

## 【0086】

なお、前述の通り、構成単位 (A)、(B)、(C) は全て同じである必要はなく、上記のような一般式で示されるものであれば 2 種以上が混在していてもよい。また、上記式 (2) において、各構成単位は任意のシーケンスを取り得、上記式 (2) で示される重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

## 【0087】

上記式 (3) において、構成単位 (B) は環状炭化水素基を有する単量体単位であり、構成単位 (D) は無水マレイン酸単量体単位である。

30

## 【0088】

R<sup>6</sup> としては、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上であることが好ましく、特に 2-メチルアダマンチル基であることが好ましい。

## 【0089】

x<sup>3</sup>、y<sup>3</sup>、z<sup>3</sup> は構成単位の比率 (共重合組成) を示し、 $x^3 + y^3 + z^3 = 1$  のとき、 $0 < x^3 < 1$ 、 $0 < y^3 < 1$ 、 $0 < z^3 < 1$  を満たす任意の数であるが、好ましくは  $0.3 < x^3 < 0.6$ 、 $0.3 < y^3 < 0.6$ 、 $0 < z^3 < 0.4$  である。このような共重合体組成とすることで、十分な有機溶媒に対する溶解性を維持しつつ、ドライエッチング耐性、および、基板に対する密着性をさらに向上させることができる。

40

## 【0090】

なお、前述の通り、構成単位 (A)、(B) は全て同じである必要はなく、上記のような一般式で示されるものであれば 2 種以上が混在していてもよい。また、上記式 (3) において、各構成単位は任意のシーケンスを取り得、上記式 (3) で示される重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

## 【0091】

上記式 (4) において、構成単位 (B) は環状炭化水素基を有する単量体単位であり、構成単位 (E) はラクトン構造を有する単量体単位である。

50

## 【0092】

R<sup>6</sup>としては、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、または、これらの環状炭化水素基上に置換基を有する環状炭化水素基のいずれか一種以上であることが好ましく、特に2-メチルアダマンチル基であることが好ましい。

## 【0093】

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>としては、水素原子またはメチル基であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。

## 【0094】

nは0, 1または2が好ましい。

10

## 【0095】

$x^4$ 、 $y^4$ 、 $z^4$ は構成単位の比率(共重合組成)を示し、 $x^4 + y^4 + z^4 = 1$ のとき、 $\frac{z^4}{x^4 + y^4 + z^4} = 0.1$ で、 $0 < x^4 < 0.9$ 及び $0 < y^4 < 0.9$ を満たす任意の数であるが、好ましくは $0.3 < x^4 < 0.6$ 、 $0.3 < y^4 < 0.6$ 、 $\frac{z^4}{x^4 + y^4 + z^4} = 0.1$ である。このような共重合体組成とすることで、十分な有機溶媒に対する溶解性を維持しつつ、ドライエッチング耐性、および、基板に対する密着性をさらに向上させることができる。

## 【0096】

なお、前述の通り、構成単位(A)、(B)、(E)は全て同じである必要はなく、上記のような一般式で示されるものであれば2種以上が混在していてもよい。また、上記式(4)において、各構成単位は任意のシーケンスを取り得、上記式(4)で示される重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

20

## 【0097】

化学増幅型レジスト組成物用樹脂として用いる場合、上記式(2)、式(3)または式(4)で示される重合体を始めとする本発明の重合体の質量平均分子量は特に限定されないが、1,000以上であることが好ましく、また、100,000以下であることが好ましい。質量平均分子量が大きいほどドライエッチング耐性が向上してレジスト形状がよくなる傾向があり、また、質量平均分子量が小さいほどレジスト溶液に対する溶解性が向上して解像度が向上する傾向がある。

## 【0098】

なお、上記式(4)で示される重合体は、ランダム共重合体であっても、交互共重合体

30

## 【0099】

## 4. 本発明の重合体の製造方法

本発明の重合体(化学増幅型レジスト組成物用樹脂)は公知の重合法により製造することができるが、簡便に製造できるという点で、あらかじめ単量体および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法により製造することが好ましい。

## 【0100】

滴下重合法に用いられる有機溶剤としては特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、乳酸エチル等が挙げられる。なお、有機溶剤の使用量は特に限定されず、適宜決めればよい。

40

## 【0101】

滴下重合法に用いられる重合開始剤としては特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として用いてもよい。なお、重合開始剤および連鎖移動剤の使用量は特に限定されず、適宜決めればよい。

## 【0102】

滴下重合法における重合温度は特に限定はされないが、通常、50~150の範囲であ

50

ることが好ましい。滴下時間は特に限定されないが、通常、6時間以上であることが好ましい。また、さらに滴下終了後1～3時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【0103】

滴下重合法によって製造された重合体溶液は、必要に応じてテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒で適当な溶液粘度に希釈した後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して重合体を析出させる。その後、その析出物を濾別し、十分に乾燥して本発明の重合体を得る。

【0104】

重合溶液を多量の貧溶媒中に滴下して重合体を析出させる工程は再沈殿と呼ばれ、重合溶液中に残存する未反応の単量体や重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物等は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除くことが好ましい。この再沈殿工程は、場合により不要となることもある。

10

【0105】

5. 本発明の化学増幅型レジスト組成物

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、上記のような本発明の重合体および光酸発生剤を溶剤に溶解したものである。本発明の重合体は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0106】

化学増幅型レジスト組成物（溶剤を除く）中の本発明の重合体の含有量は、合計で、70質量%以上であることが好ましい。また、化学増幅型レジスト組成物（溶剤を除く）中の本発明の重合体の含有量は、合計で、99.8質量%以下であることが好ましい。

20

【0107】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる光酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。光酸発生剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0108】

光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる。中でも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩化合物を用いることが好ましい。

30

【0109】

光酸発生剤として、具体的には、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0110】

光酸発生剤の使用量は、用いる光酸発生剤の種類等により適宜決められるが、通常、レジスト用重合体（本発明の重合体）100質量部に対して0.1質量部以上であり、0.5質量部以上であることがより好ましい。光酸発生剤の使用量をこの範囲にすることにより、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることができる。また、光酸発生剤の使用量は、通常、レジスト用重合体（本発明の重合体）100質量部に対して20質量部以下であり、10質量部以下であることがより好ましい。光酸発生剤の使用量をこの範囲にすることにより、レジスト組成物の安定性が向上し、組成物を塗布する際の塗布むらや現像時のスカム等の発生が十分に少なくなる。

40

【0111】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる溶剤は目的に応じて任意に選択されるが、溶

50

剤の選択は樹脂の溶解性以外の理由、例えば、塗膜の均一性、外観あるいは安全性等からも制約を受けることがある。

【0112】

本発明において通常使用される溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルアセテート類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類、炭酸エチレン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

10

【0113】

溶剤の使用量は、形成させるレジスト膜の厚みにもよるので一概に言えないが、通常、レジスト用重合体（本発明の重合体）100質量部に対して100質量部以上である。また、溶剤の使用量は、通常、レジスト用重合体（本発明の重合体）100質量部に対して10000質量部以下である。

20

【0114】

さらに、本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、クエンチャー、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。これらの添加剤の配合量は特に限定されず、適宜決めればよい。

【0115】

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下、商品名でポリフロノ $\alpha$ -75（共栄社油脂化学工業社製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業社製）、サーフロンSC-105（旭硝子社製）、L-7001（信越化学社製）等が挙げられる。

30

【0116】

6. 本発明のパターン形成方法

次に、本発明のパターン形成方法の一例について説明する。

【0117】

最初に、パターンを形成するシリコンウエハー等の被加工基板の表面に、本発明の化学増幅型レジスト組成物をスピコート等により塗布する。そして、この化学増幅型レジスト組成物が塗布された被加工基板は、ベーキング処理（プリバーク）等で乾燥し、基板上にレジスト膜を形成する。

【0118】

次いで、このようにして得られたレジスト膜に、フォトマスクを介して、250nm以下の波長の光を照射する（露光）。露光に用いる光は、220nm以下の波長の光、特にArFエキシマレーザーであることが好ましい。

40

【0119】

光照射（露光）後、適宜ベーキング処理（PEB）し、基板をアルカリ現像液に浸漬し、露光部分を現像液に溶解除去する（現像）。アルカリ現像液は公知のものいずれを用いてもよい。そして、現像後、基板を純水等で適宜リンス処理する。このようにして被加工基板上にレジストパターンが形成される。

【0120】

通常、レジストパターンが形成された被加工基板は、適宜ベーキング処理（ポストバーク

50

)してレジストを強化し、レジストのない部分を選択的にエッチングする。エッチングを行った後、レジストは、通常、剥離剤を用いて除去される。

【0121】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、ここで「部」とは、特に断りがない限り「質量部」を意味する。

【0122】

また、製造した共重合体の物性測定は以下の方法で行った。

【0123】

<質量平均分子量>

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

【0124】

<共重合体の平均共重合組成(モル%)>

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

【0125】

[製造例1] 8-メタクリロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンと9-メタクリロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンの混合物の製造例

白色固体の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(和光純薬工業社製)82.1g(0.5mol)をN,N-ジメチルアセトアミド600mlに溶解し、攪拌機、温度計を備えたフラスコに入れ、氷水浴で0~10℃に冷却した。温度が40℃以上にならないよう注意しながら、これに水素化ホウ素ナトリウム21.0g(0.5mol)を少しずつ加え、12時間攪拌した。攪拌終了後、中和熱、発泡に注意しながら、6規定塩酸をpH2になるまで加え、6時間放置した。そして、反応液をトルエンで抽出後、有機層を合わせて水で洗浄して硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去したところ、白色固体の4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-8-デセン-3-オン57.3g(0.38mol、収率76%)を得た。

【0126】

次いで、攪拌機、温度計、コンデンサーを備えたフラスコにギ酸71.7g(1.56mol)、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-8-デセン-3-オン52.6g(0.35mol)を入れ、発熱に注意しながらトリフルオロメタンスルホン酸5.3g(0.035mol)を少しずつ加えた。そして、100℃で6時間反応した後、反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせて水、飽和重曹水で洗浄した。洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、未精製の8-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンと9-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンの混合物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、透明な液体の8-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンと9-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンの混合物38.1g(0.19mol、収率55%)を得た。

【0127】

次いで、攪拌機、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに8-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンと9-ホルミル-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンの混合物35.3g(0.18mol)、メタノール100mlを入れた。これに10%水酸化カリウム水溶液100gを加え、室温で12時間攪拌してメタノールを留去した。残さを酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせて水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、未精製の8-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オンと9-ヒドロキシ-4-

10

20

30

40

50

- オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、透明な液体の 8 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物 26 . 1 g ( 0 . 16 mol、収率 86% ) を得た。

【 0128 】

次いで、攪拌機、2つの滴下ロート、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに、8 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物 16 . 8 g ( 0 . 10 mol )、乾燥ジクロロメタン 80 ml を入れた。滴下ロートの一方にはトリエチルアミン 13 . 2 g ( 0 . 13 mol ) を、もう一方にはメタクリル酸クロリド 12 . 5 g ( 0 . 12 mol ) を仕込み、フラスコの内部を窒素置換した。そして、フラスコ内を攪拌しながら、トリエチルアミンとメタクリル酸クロリドを、メタクリル酸クロリドに対してトリエチルアミンが小過剰になるように調整しながら、1時間かけて滴下した。この時、わずかな発熱が観察された。滴下終了後、ジメチルアミノピリジン 0 . 3 g ( 0 . 002 mol ) を加えて 24 時間攪拌を続けた。そして、反応液に注意深くメタノール 100 ml を加え、水、飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して未精製の 8 - メタクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - メタクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、透明な液体の 8 - メタクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - メタクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物 ( 以下、OTDMA という。 ) 15 . 0 g ( 0 . 063 mol、収率 63% ) を得た。

【 0129 】

[ 製造例 2 ] 8 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物の製造例  
攪拌機、2つの滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコに、製造例 1 の方法と同様にして製造した 8 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物 8 . 4 g ( 0 . 05 mol )、乾燥ジクロロメタン 40 ml を入れた。滴下ロートの一方にはトリエチルアミン 6 . 6 g ( 0 . 065 mol ) を、もう一方にはアクリル酸クロリド 5 . 4 g ( 0 . 06 mol ) を仕込み、フラスコの内部を窒素置換した。そして、フラスコ内を攪拌しながら、トリエチルアミンとアクリル酸クロリドを、アクリル酸クロリドに対してトリエチルアミンが小過剰になるように調整しながら 1 時間かけて滴下した。この時、わずかな発熱が観察された。滴下終了後、ジメチルアミノピリジン 0 . 1 g ( 0 . 001 mol ) を加えて 24 時間攪拌を続けた。そして、反応液に注意深くメタノール 35 ml を加え、水、飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、未精製の 8 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、8 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンと 9 - アクリロキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカン - 3 - オンの混合物 ( 以下、OTDA という。 ) 9 . 3 g ( 0 . 042 mol、収率 84% ) を得た。

【 0130 】

[ 参考例 1 ] 下記の式 ( 5 ) で示される重合体 ( 上記式 ( 2 ) における、R<sup>5</sup>および R<sup>7</sup>がメチル基、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>6</sup>が 2 - メチル - 2 - アダマンチル基、A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> = - CH<sub>2</sub> -、x<sup>2</sup> = 0 . 5、y<sup>2</sup> = 0 . 5、z<sup>2</sup> = 0 ) の製造

10

20

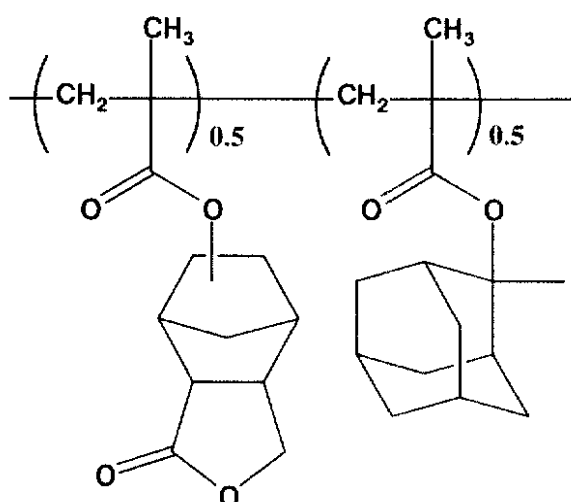
30

40

50

【 0 1 3 1 】

【 化 1 2 】



(5)

10

【 0 1 3 2 】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で乳酸エチル 30.0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80 に上げた。OTDMA 13.33 部、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（以下、MA dMA という。）13.22 部、乳酸エチル 30.0 部およびアゾビスイソブチロニトリル 0.21 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80 で 2 時間保持した。次いで、得られた反応溶液をメタノール 800 部に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。この沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 10 時間乾燥した。そして、沈殿をテトラヒドロフラン 45 部に溶解させ、メタノール 800 部に攪拌しながら滴下し、得られた沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 40 時間乾燥した。

20

【 0 1 3 3 】

各物性を測定したところ、GPC 分析による質量平均分子量（以下 Mw という。）は 13900、分散度（以下、Mw / Mn という。）は 1.60 で、共重合比は <sup>1</sup>H - NMR の積分比から O T D M A : M A d M A = 50 : 50 であった ( $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$ )。

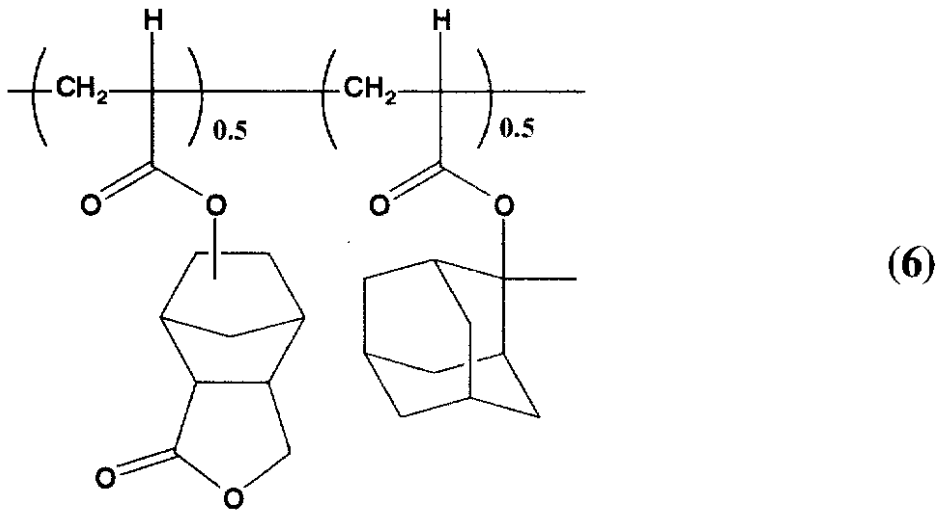
30

【 0 1 3 4 】

[参考例 2] 下記の式 (6) で示される重合体 (上記式 (2) における、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7$  が水素原子、 $R^6$  が 2-メチル-2-アダマンチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$ ) の製造

【 0 1 3 5 】

【 化 1 3 】



10

## 【0136】

参考例1のOTDMA13.33部をOTDA12.54部に、MAdMA13.22部を2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(以下、MAdAという。)12.43部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

## 【0137】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは14500、Mw/Mnは1.43で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDA:MAdA=50:50であった( $x^2=0.5$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0$ )。

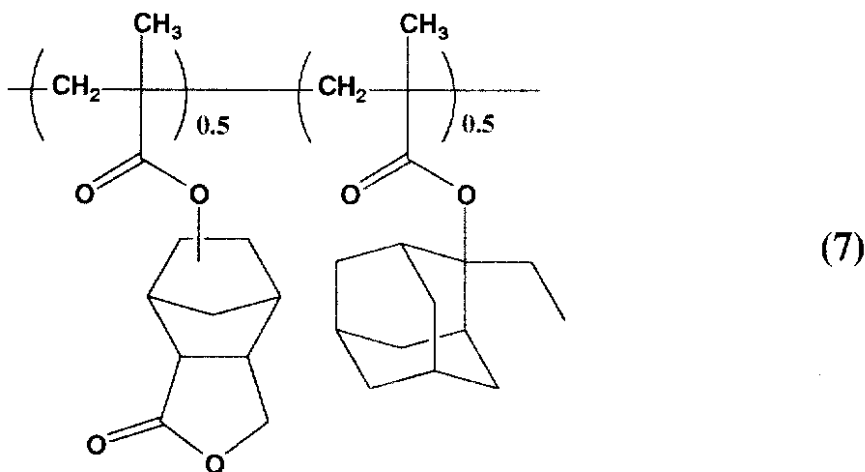
20

## 【0138】

[参考例3] 下記の式(7)で示される重合体(上記式(2)における、R<sup>5</sup>およびR<sup>7</sup>がメチル基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>6</sup>が2-エチル-2-アダマンチル基、A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>=-CH<sub>2</sub>-、 $x^2=0.5$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0$ )の製造

## 【0139】

## 【化14】



30

40

## 【0140】

参考例1のMAdMA13.22部を2-メタクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン(以下、EAdMAという。)14.01部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

## 【0141】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは11300、Mw/Mnは1.38で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:EAdMA=50:50であった(

50

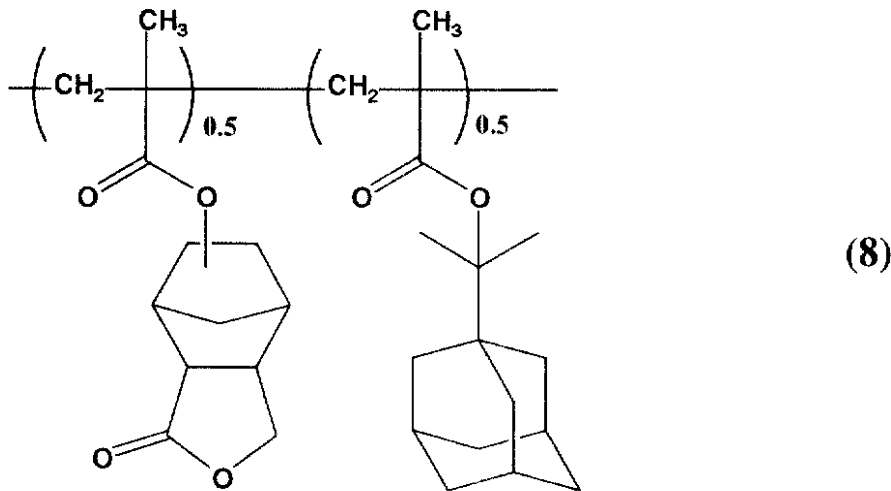
$x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$  )。

【0142】

[参考例4] 下記の式(8)で示される重合体(上記式(2)における、 $R^5$ および $R^7$ がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 $R^6$ が2-(1-アダマンチル)プロピル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$ )の製造

【0143】

【化15】



【0144】

参考例1のMA dMA 13.22部を1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(以下、IAdMAという。)14.83部に変更した以外は参考例1と同様に合成し、共重合体を得た。

【0145】

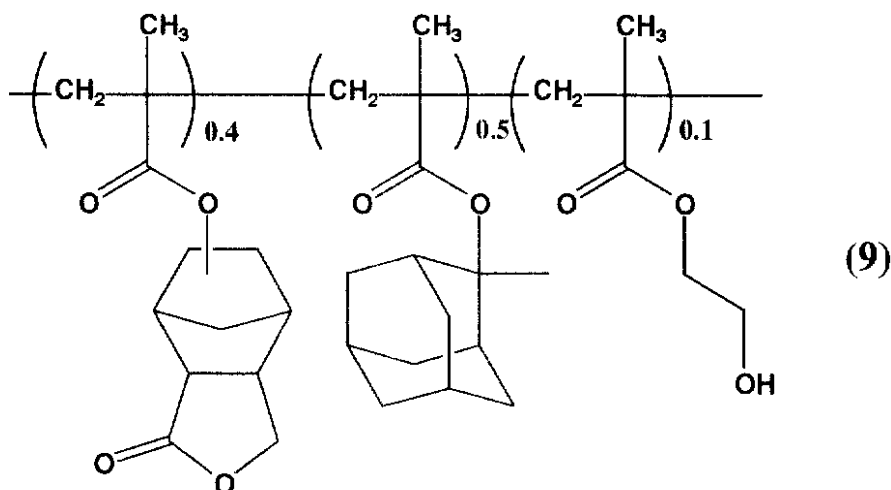
各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは10700、Mw/Mnは1.45で、共重合比は $^1H$ -NMRの積分比からOTDMA : IAdMA = 50 : 50であった( $x^2 = 0.5$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0$ )。

【0146】

[参考例5] 下記の式(9)で示される重合体(上記式(2)において、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 $R^6$ が2-メチル-2-アダマンチル基、 $R^8$ が2-ヒドロキシエチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )の製造

【0147】

【化16】



10

20

30

40

50

## 【0148】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で乳酸エチル30.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80に上げた。OTDMA10.67部、MAdMA13.22部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(以下、HEMAという。)1.47部、乳酸エチル30.0部およびアゾビスイソブチロニトリル0.21部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80で2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をメタノール800部に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。この沈殿を濾別し、減圧下60で約10時間乾燥した。そして、沈殿をテトラヒドロフラン45部に溶解させ、メタノール800部に攪拌しながら滴下し、得られた沈殿を濾別し、減圧下60で約40時間乾燥した。

10

## 【0149】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは8500、Mw/Mnは1.71で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:MAdMA:HEMA=40:50:10であった( $x^2=0.4$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0.1$ )。

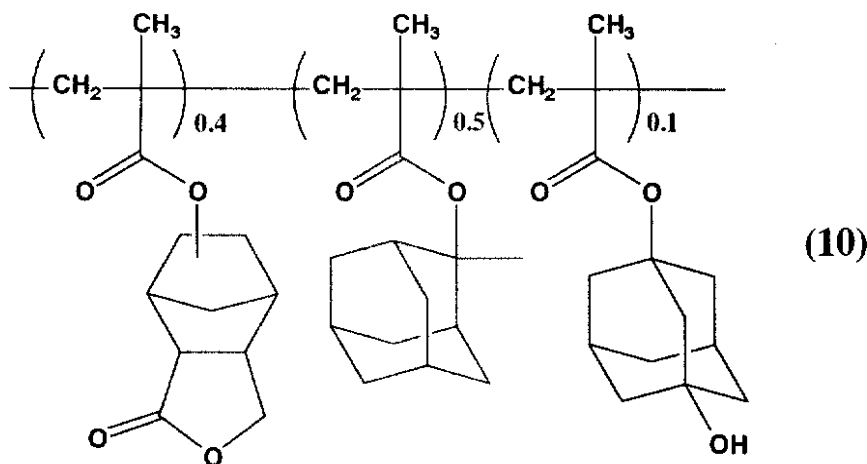
## 【0150】

[参考例6] 下記の式(10)で示される重合体(上記式(2)において、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>がメチル基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>6</sup>が2-メチル-2-アダマンチル基、R<sup>8</sup>が3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>=-CH<sub>2</sub>-、 $x^2=0.4$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0.1$ )の製造

20

## 【0151】

## 【化17】



30

## 【0152】

参考例5のHEMA1.47部を1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(以下、HAdMAという。)2.67部に変更した以外は参考例5と同様に合成し、共重合体を得た。

40

## 【0153】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは12400、Mw/Mnは1.61で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:MAdMA:HAdMA=40:50:10であった( $x^2=0.4$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0.1$ )。

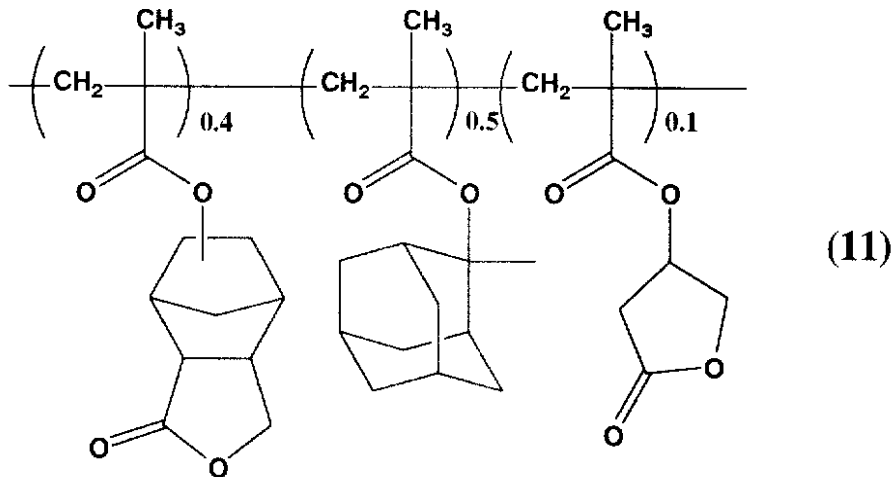
## 【0154】

[参考例7] 下記の式(11)で示される重合体(上記式(2)において、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>がメチル基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>6</sup>が2-メチル-2-アダマンチル基、R<sup>8</sup>が3-(4-ブタノリド)基、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>=-CH<sub>2</sub>-、 $x^2=0.4$ 、 $y^2=0.5$ 、 $z^2=0.1$ )の製造

## 【0155】

50

【化18】



10

【0156】

参考例5のHEMA 1.47部を -メタクリロイルオキシ- -ブチロラクトン(以下、HGBMAという。) 1.92部に変更した以外は参考例5と同様に合成し、共重合体を得た。

【0157】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは9600、Mw/Mnは1.64で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:MA dMA:HGBMA = 40:50:10であった( $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )。

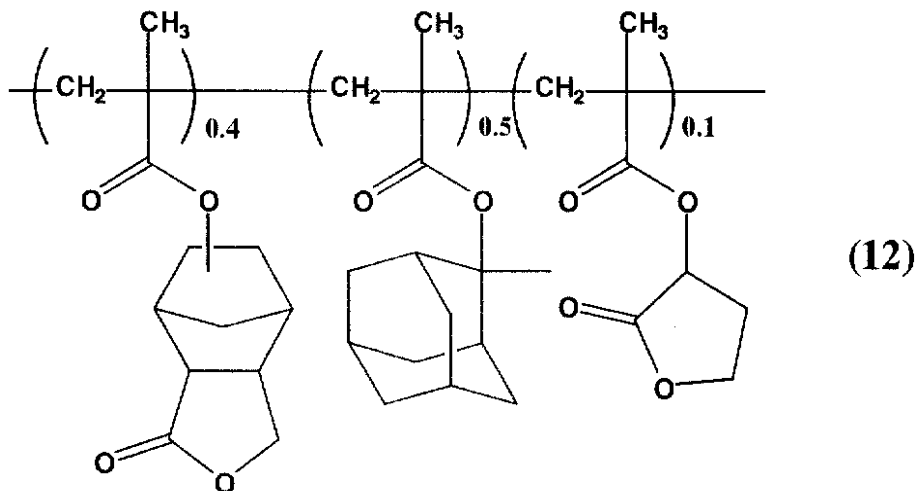
20

【0158】

[参考例8] 下記の式(12)で示される重合体(上記式(2)において、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>がメチル基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素原子、R<sup>6</sup>が2-メチル-2-アダマンチル基、R<sup>8</sup>が2-(4-ブタノリド)基、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>-、 $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )の製造

【0159】

【化19】



30

40

【0160】

参考例5のHEMA 1.47部を -メタクリロイルオキシ- -ブチロラクトン(以下、GBLMAという。) 1.92部に変更した以外は参考例5と同様に合成し、共重合体を得た。

【0161】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは8200、Mw/Mnは1.52で、

50

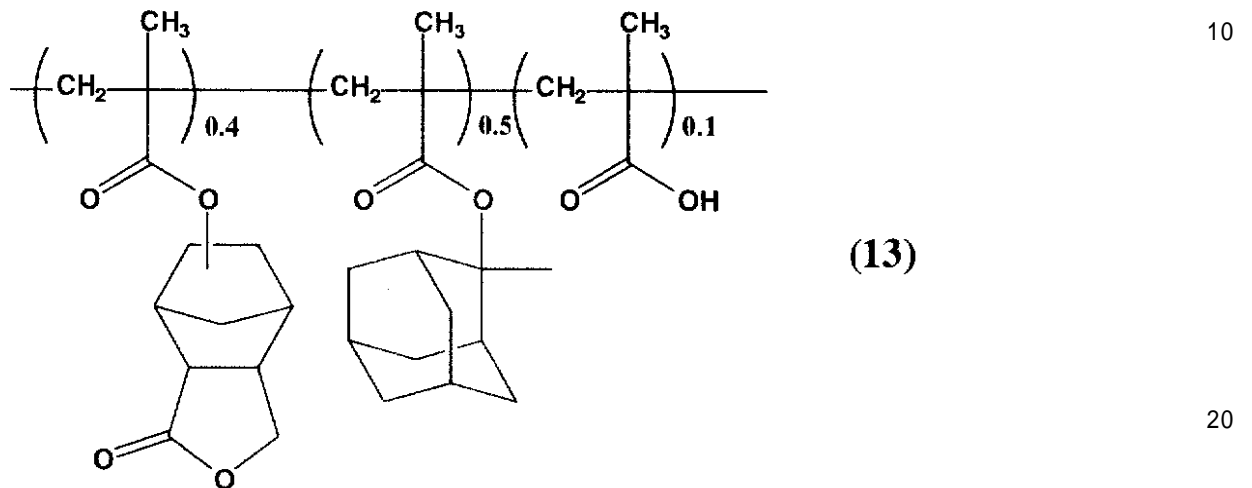
共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:MA dMA:GBLMA = 40:50:10であった( $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )。

【0162】

[参考例9] 下記の式(13)で示される重合体(上記式(2)において、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^8$ が水素原子、 $R^6$ が2-メチル-2-アダマンチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )の製造

【0163】

【化20】



【0164】

参考例5のHEMA1.47部をメタクリル酸(以下、MAAという。)0.97部に変更した以外は参考例5と同様に合成し、共重合体を得た。

【0165】

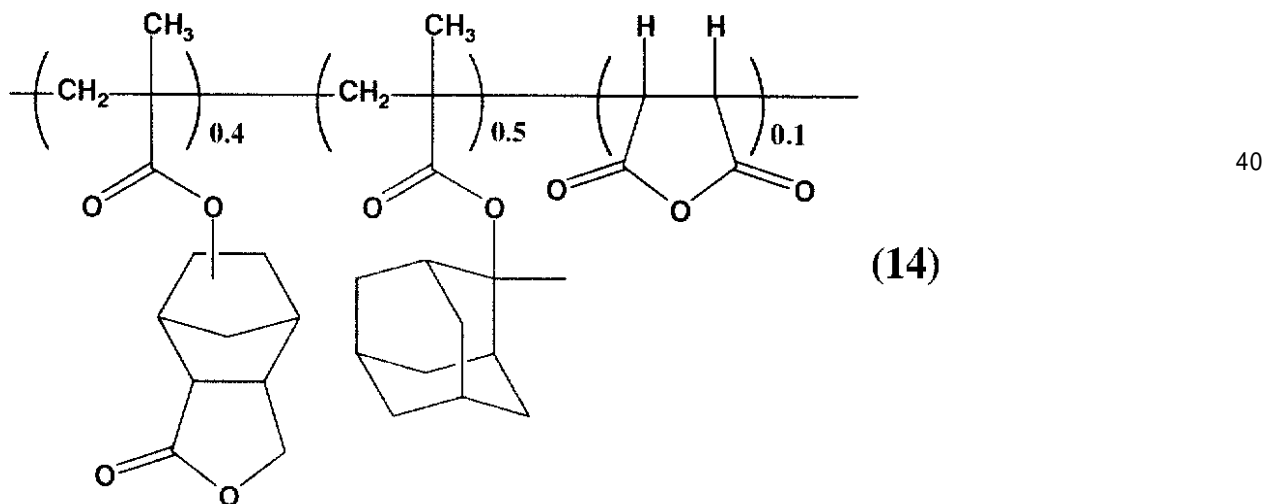
各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは7300、Mw/Mnは1.77で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDMA:MA dMA:MAA = 40:50:10であった( $x^2 = 0.4$ 、 $y^2 = 0.5$ 、 $z^2 = 0.1$ )。

【0166】

[参考例10] 下記の式(14)で示される重合体(上記式(3)において、 $R^5$ 、 $R^7$ がメチル基、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 $R^6$ が2-メチル-2-アダマンチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -CH_2-$ 、 $x^3 = 0.4$ 、 $y^3 = 0.5$ 、 $z^3 = 0.1$ )の製造

【0167】

【化21】



【0168】

10

20

30

40

50

参考例 5 の HEMA 1.47 部を無水マレイン酸 (以下、MA という。) 1.10 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

【0169】

各物性を測定したところ、GPC 分析による Mw は 7800、Mw/Mn は 1.48 で、共重合比は  $^1\text{H-NMR}$  の積分比から OTDMA : MADMA : MA = 40 : 50 : 10 であった ( $x^3 = 0.4$ 、 $y^3 = 0.5$ 、 $z^3 = 0.1$ )。

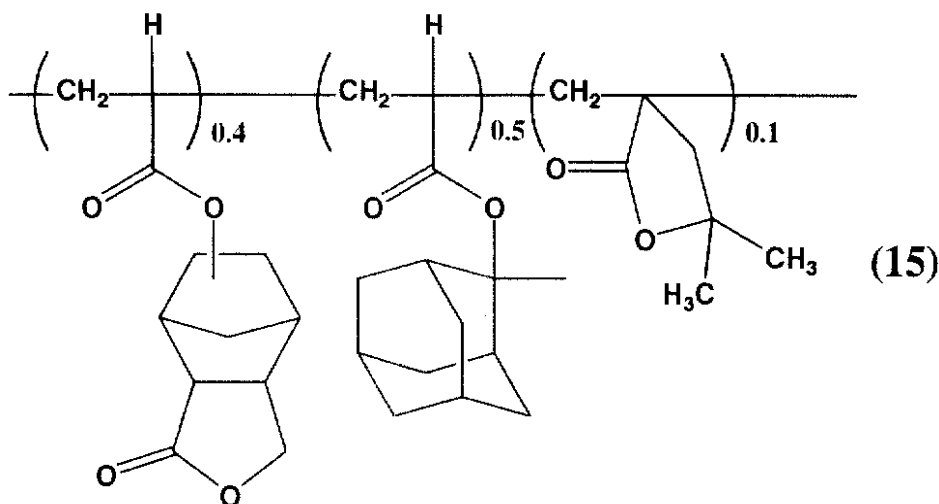
【0170】

[実施例 1] 下記の式 (15) で示される重合体 (上記式 (4) において、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7$  が水素原子、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  がメチル基、 $R^6$  が 2-メチル-2-アダマンチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -\text{CH}_2-$ 、 $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ ) の製造

10

【0171】

【化 22】



20

【0172】

参考例 5 の OTDMA 10.67 部を OTDA 10.03 部に、MADMA 13.22 部を MAD 12.43 部に、HEMA 1.47 部を 2-メチレン-4,4-ジメチル-4-ブタノリド (以下、MDMBL という。) 1.42 部に変更した以外は参考例 5 と同様に合成し、共重合体を得た。

30

【0173】

各物性を測定したところ、GPC 分析による Mw は 9200、Mw/Mn は 1.57 で、共重合比は  $^1\text{H-NMR}$  の積分比から OTDA : MAD : MDMBL = 40 : 50 : 10 であった ( $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ )。

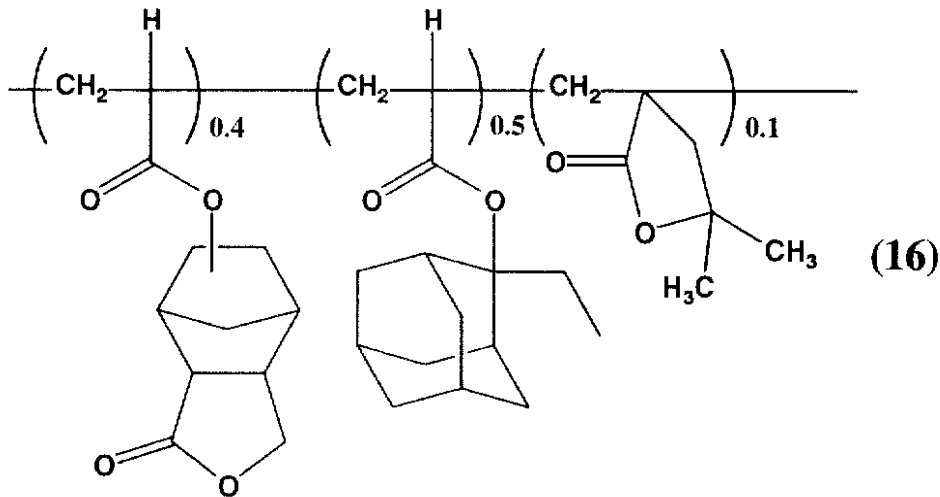
【0174】

[実施例 2] 下記の式 (16) で示される重合体 (上記式 (4) において、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7$  が水素原子、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  がメチル基、 $R^6$  が 2-エチル-2-アダマンチル基、 $A^1$ 、 $A^2 = -\text{CH}_2-$ 、 $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ ) の製造

【0175】

【化 23】

40



10

## 【0176】

実施例1のMA d A 12.43部を2-アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン(以下、E A d Aという。)13.17部に変更した以外は実施例1と同様に合成し、共重合体を得た。

## 【0177】

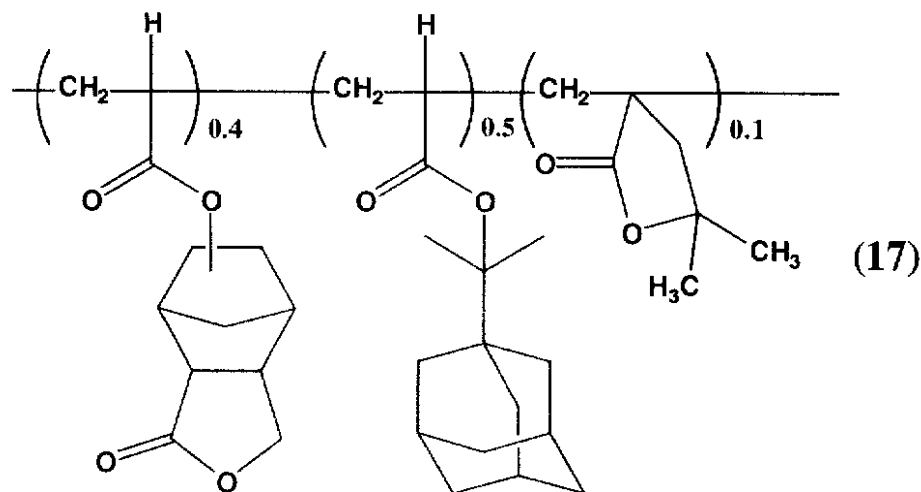
各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは8800、Mw/Mnは1.40で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDA : E A d A : M D M B L = 40 : 50 : 10であった( $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ )。 20

## 【0178】

[実施例3] 下記の式(17)で示される重合体(上記式(4)において、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>が水素原子、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>がメチル基、R<sup>6</sup>が2-(1-アダマンチル)プロピル基、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>-、 $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ )の製造

## 【0179】

## 【化24】



30

40

## 【0180】

実施例1のMA d A 12.43部を1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(以下、I A d Aという。)13.94部に変更した以外は実施例1と同様に合成し、共重合体を得た。

## 【0181】

各物性を測定したところ、GPC分析によるMwは8600、Mw/Mnは1.55で、共重合比は<sup>1</sup>H-NMRの積分比からOTDA : I A d A : M D M B L = 40 : 50 : 10であった( $x^4 = 0.4$ 、 $y^4 = 0.5$ 、 $z^4 = 0.1$ )。 50

50

## 【 0 1 8 2 】

[比較例 1] 5 - メタクリロイルオキシ - 6 - ヒドロキシビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - カルボキシリック - 6 - ラクトンと 2 - メタクリロイルオキシ - 2 - メチルアダマンタンの共重合体の製造

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でアセトニトリル 30 . 0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80 に上げた。これとは別に、5 - メタクリロイルオキシ - 6 - ヒドロキシビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - カルボキシリック - 6 - ラクトン 26 . 64 部、MAdMA 28 . 08 部、乳酸エチル 60 . 0 部およびアゾビスイソブチロニトリル 0 . 86 部を混合したところ、5 - メタクリロイルオキシ - 6 - ヒドロキシビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - カルボキシリック - 6 - ラクトンが溶解しなかった。そこで、乳酸エチル 60 . 0 部をアセトニトリル 60 . 0 部に代えたところ、均一な溶液となった。この均一溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80 で 2 時間保持した。単量体溶液滴下から 2 時間を経過した時点から、白色の重合物の沈殿が反応溶液中に観察された。得られた反応溶液にテトラヒドロフラン 45 部を加えただけでは白色の重合物の沈殿が溶解しなかったため、さらに 1800 部加えたところ溶解した。この溶液をメタノール 4000 部に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 10 時間乾燥した。乾燥した沈殿をテトラヒドロフラン 2000 部に溶解し、メタノール 5000 部に攪拌しながら滴下し、得られた沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 40 時間乾燥した。

10

20

## 【 0 1 8 3 】

各物性を測定したところ、GPC 分析による Mw は 9100、Mw / Mn は 1 . 51 で、共重合比は<sup>1</sup>H - NMR の積分比から 5 - メタクリロイルオキシ - 6 - ヒドロキシビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - カルボキシリック - 6 - ラクトン : MAdMA = 50 : 50 であった。

## 【 0 1 8 4 】

[比較例 2] 5 - メタクリロイルオキシ - 6 - プチロラクトンと 2 - メタクリロイルオキシ - 2 - メチルアダマンタンの共重合体の製造

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で 1,4 - ジオキサン 15 . 0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80 に上げた。HGBMA 9 . 61 部、MAdMA 13 . 22 部、1,4 - ジオキサン 30 . 0 部およびアゾビスイソブチロニトリル 0 . 21 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80 で 2 時間保持した。次いで、得られた反応溶液をメタノール 800 部に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。この沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 10 時間乾燥した。そして、沈殿をテトラヒドロフラン 45 部に溶解させ、メタノール 800 部に攪拌しながら滴下し、得られた沈殿を濾別し、減圧下 60 で約 40 時間乾燥した。

30

## 【 0 1 8 5 】

各物性を測定したところ、GPC 分析による Mw は 11000、Mw / Mn は 1 . 68 で、共重合比は<sup>1</sup>H - NMR の積分比から HGBMA : MAdMA = 50 : 50 であった。

40

## 【 0 1 8 6 】

## [実施例 4]

実施例 1 ~ 3、参考例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 2 で得られた各共重合体 100 部を乳酸エチル 300 部、および、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 部に室温でそれぞれ溶解し、25 質量% 溶液の作成を試みた。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 8 7 】

## 【表 1】

	乳酸エチル	プロピレングリコールモノ メチルエーテルアセテート
参考例 1	○	○
参考例 2	○	○
参考例 3	○	○
参考例 4	○	○
参考例 5	○	○
参考例 6	○	○
参考例 7	○	○
参考例 8	○	○
参考例 9	○	○
参考例 10	○	○
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
比較例 1	×	×
比較例 2	○	○

10

表中の記号の意味は、

○：均一な透明の溶液が得られた、

20

×：沈殿が析出した、

である。

【0188】

[実施例 5]

実施例 1 ~ 3、参考例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 2 で得られた各共重合体 100 部とトリフェニルスルホニウムトリフレート 2 部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 部に室温でそれぞれ溶解して均一溶液とした後、テフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト組成物溶液を調製した。そして、調製した各組成物溶液を 3 インチシリコンウエハー上にスピンコートし、ホットプレートを用いて 120、60 秒間プリベークを行い、膜厚 0.5 μm の薄膜を形成した。次に、ArF エキシマレーザー露光機（波長：193 nm）を使用して露光し、ホットプレートを用いて 120 で 60 秒間ベークを行った。そして、2.38 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥してレジストパターンを形成した。

30

【0189】

得られたレジストパターンの感度、解像度、ドライエッチング耐性（エッチング速度）および透過率を以下のようにして測定・評価した。その結果を表 2 に示す。

【0190】

<感度>

ライン・アンド・スペースパターン（ライン/スペース = 1/1）を 1/1 の線幅に形成する露光量（mJ/cm<sup>2</sup>）を感度として測定した。

40

【0191】

<解像度>

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

【0192】

<ドライエッチング耐性>

シリコンウエハー上に形成したレジスト膜をエッチングし、膜厚の減少から各レジストのエッチング速度（ノボラック樹脂のエッチング速度を 1 として規格化）を測定した。エッチング条件は、東京エレクトロン社製エッチングマシンを用い、ガスは C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 混合ガスで、2000 W, 50 mTorr で 50 秒間実施した。

50

## 【0193】

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

## 【0194】

<透過率>

シリコンウエハー上に形成したレジスト膜に、紫外可視分光光度計を用いてArFエキシマレーザーの波長である193nmでの透過率(%/μm)を測定した。

## 【0195】

## 【表2】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	エッチング 速度	エッチング後 の表面荒れ	透過率 (%/μm)
参考例1	4.8	0.18	1.03	○	63
参考例2	5.0	0.18	1.05	○	61
参考例3	4.6	0.17	1.03	○	64
参考例4	4.5	0.17	1.04	○	62
参考例5	4.2	0.17	1.11	○	65
参考例6	4.8	0.17	1.04	○	62
参考例7	4.0	0.17	1.09	○	68
参考例8	4.6	0.18	1.10	○	66
参考例9	4.7	0.18	1.15	○	64
参考例10	5.0	0.18	1.13	○	65
実施例1	5.0	0.17	1.05	○	63
実施例2	4.8	0.17	1.04	○	63
実施例3	4.7	0.17	1.04	○	62
比較例1	5.0	0.19	1.05	○	57
比較例2	3.6	0.16	1.26	×	70

10

20

## 【0196】

このように本発明の重合体(実施例1~3)を用いた化学増幅型レジスト組成物は、一般に使用されるレジスト溶剤に対する溶解性に優れ、十分な感度および解像度を備えた上に、優れたドライエッチング耐性および透過率を有していた。それに対して、比較例1の重合体は有機溶剤に対する溶解性に劣っており、この重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物は透過率に劣っていた。また、比較例2の重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物は感度およびエッチング耐性に劣っていた。

30

## 【0197】

## 【発明の効果】

本発明の重合体は、透明性、ドライエッチング耐性、有機溶媒に対する溶解性に優れており、化学増幅型レジスト組成物用樹脂として好適である。

## 【0198】

この重合体を用いた本発明の化学増幅型レジスト組成物は、透明性が高く、エッチング後のレジスト表面に荒れがあまり発生せず、ドライエッチング耐性が良好である。また、この化学増幅型レジスト組成物は、高い感度および解像度を有している。

40

## 【0199】

この化学増幅型レジスト組成物を用いた本発明のパターン形成方法によれば、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。本発明の重合体を用いた化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光エキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー、特にArFエキシマレーザーを使用するリソグラフィーに好適である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 藤原 匡之  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
- (72)発明者 桑野 英昭  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
- (72)発明者 百瀬 陽  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 特開2002-162745(JP,A)  
特開2001-242627(JP,A)  
特開2002-006502(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 220/00~220/40