

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3943268号
(P3943268)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 220/26	(2006.01)	CO8F 220/26	
CO8F 220/04	(2006.01)	CO8F 220/04	
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039	GO1
CO7C 69/54	(2006.01)	CO7C 69/54	B

請求項の数 8 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-367517 (22) 出願日 平成10年12月24日(1998.12.24) (65) 公開番号 特開平11-269228 (43) 公開日 平成11年10月5日(1999.10.5) 審査請求日 平成16年5月14日(2004.5.14) (31) 優先権主張番号 1997P-81370 (32) 優先日 平成9年12月31日(1997.12.31) (33) 優先権主張国 韓国(KR)</p>	<p>(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 100090033 弁理士 荒船 博司 (74) 代理人 100093045 弁理士 荒船 良男</p>
---	---

最終頁に続く

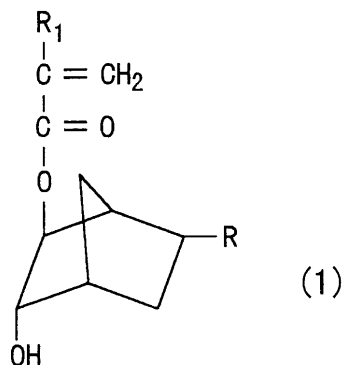
(54) 【発明の名称】 共重合体樹脂及び共重合体樹脂を含むフォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート誘導体を含む原料から得られることを特徴とする共重合体樹脂。

【化1】

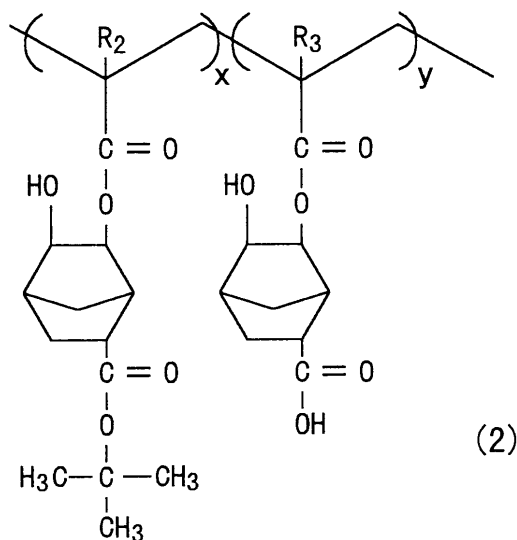


(前記式で、Rは2-t-ブトキシカルボニル基、2-カルボキシル基、2-ヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-ヒドロフラニルカルボニル基、又は2-エトキシエチルオキシカルボニル基を示し、R₁は水素又はメチルを示す。)

【請求項2】

下記式(2)で示されることを特徴とする請求項1記載の共重合体樹脂。

【化2】



10

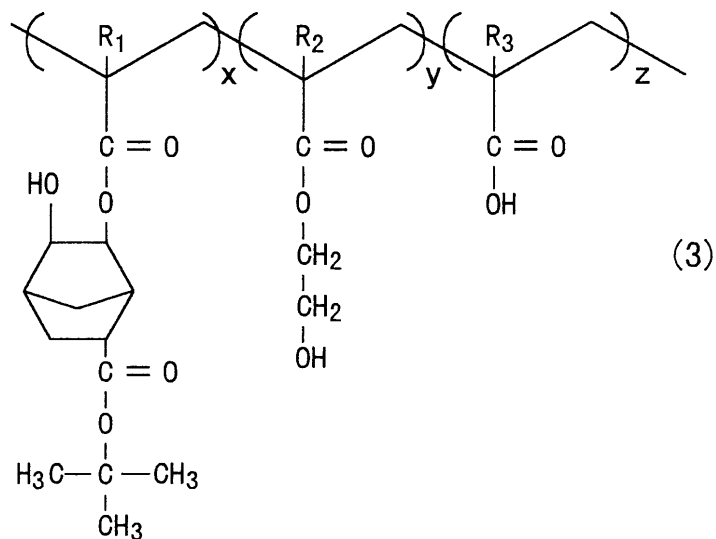
(前記式で、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルで、 x 、 y はそれぞれ0.001~0.99のモル分率である。)

【請求項3】

20

下記式(3)で示されることを特徴とする請求項1記載の共重合体樹脂。

【化3】



30

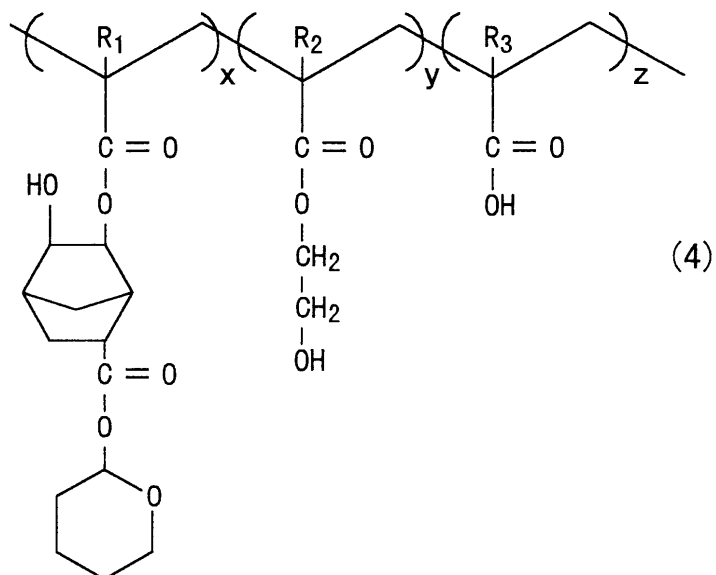
(前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルで、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001~0.99のモル分率である。)

【請求項4】

40

下記式(4)で示される化合物であることを特徴とする請求項1記載の共重合体樹脂。

【化 4】



10

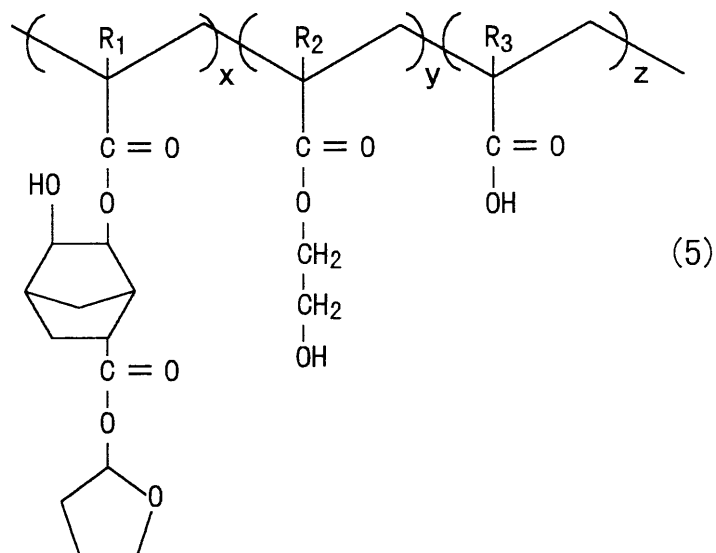
(前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルで、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.999のモル分率である。)

【請求項 5】

20

下記式(5)で示されることを特徴とする請求項1記載の共重合体樹脂。

【化 5】



30

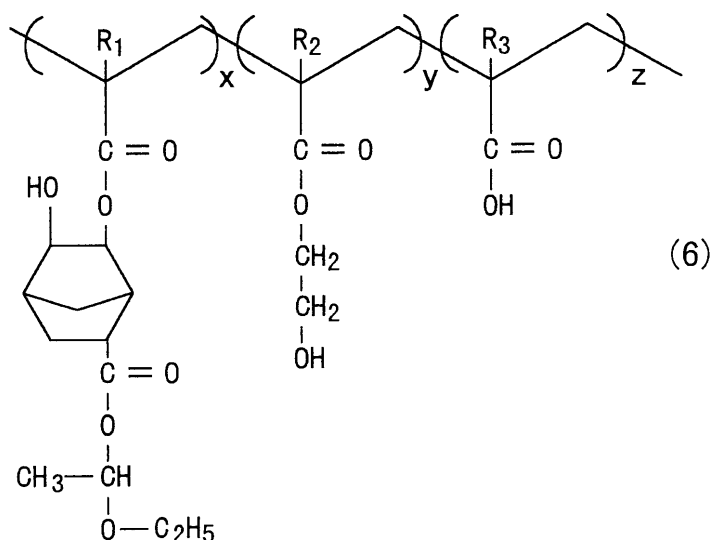
(前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルで、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.999のモル分率である。)

【請求項 6】

40

下記式(6)で示されることを特徴とする請求項1記載の共重合体樹脂。

【化6】



10

(前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルで、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.999のモル分率である。)

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の共重合体樹脂と、有機溶媒と、光酸発生剤とを含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

20

【請求項8】

前記光酸発生剤が、トリフェニルスルホニウムトリフレート、又はジブチルナフチルスルホニウムトリフレートであることを特徴とする請求項7記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、KrFやArF等の超短波長光源用共重合体樹脂とその製造方法及び該樹脂を利用したフォトレジストに関する。

30

特にフォトレジスト用共重合体構造にノルボニル(メタ)アクリレート単量体を導入することにより、1G、4G DRAM等の次世代メモリ素子への適用が予想されるKrF(248nm)或いはArF(193nm)光源を利用するリソグラフィ(lithography)工程に用いることができる共重合体樹脂と、その製造方法及び該樹脂を含むフォトレジストに関する。さらにこのフォトレジストを用いて形成されるパターンを有する半導体素子に関する。加えて、前記ノルボニル(メタ)アクリレート単量体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、ArF用フォトレジストに使用される共重合体樹脂は193nm波長での低い光吸収度、エッチング耐性、接着性等が求められており、さらに2.38w%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像が可能でなければならないが、このような全ての特性を満足する共重合体樹脂を合成することは非常に難しい。

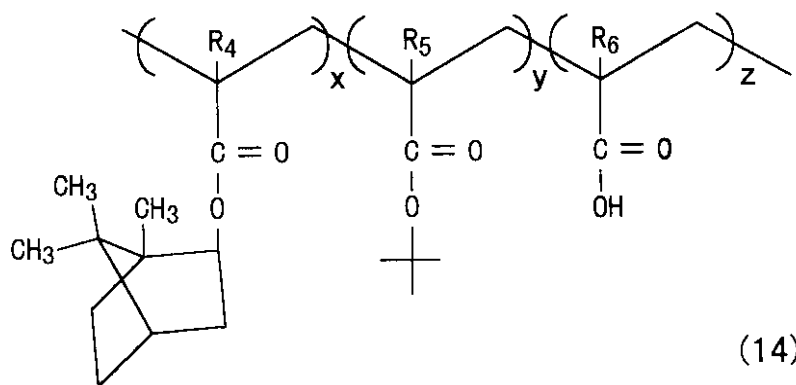
40

現在までの多くの研究は、193nm波長で透明性を高めエッチング耐性を増加させるための樹脂としてノボラック系列の樹脂探索に集中されてきた。これによれば、(メタ)アクリレート樹脂系統の高い透明性を有する特性を利用し、耐エッチング性の不足を樹脂側鎖に脂環式化合物を導入して解決を図る試みが主な研究方向となっている。

【0003】

その一例として、IBM社は下記式(14)で示される共重合体樹脂を提案している。

【化13】



10

前記式で、 R_4 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ水素又はメチル基を示す。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記式(14)の共重合体樹脂では、側鎖に脂環式化合物を導入することによって、感光膜自体の親油性(hydrophobicity)増加が現像液に対する溶解度低下及び接着力の弱화를招くことになることから、一定水準以下にしか共重合体樹脂に含むことができない。これとは逆に、脂環式化合物が一定水準以上含まれなければ望む耐エッチング物性を満足できなくなる。即ち、耐エッチング性と接着力を同時に満足させ得る構造を有する樹脂の合成が求められているのが実情である。

20

【0005】

現在まで導入された側鎖環化合物中ノルボニル、アダマンチル等のグループが耐エッチング性の面で一番効果的であると知られている。

しかし、前記式(14)を始め従来の共重合体樹脂は樹脂組成中環状化合物が占める分率が高くなるほど親油性の増加に伴う接着力の弱화가最大の問題点になっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

ここに本発明者等は、前述した従来技術の問題点を解決するための数多い研究と実験を重ねた結果、フォトリジスト用共重合体樹脂の種類の中にノルボニル(メタ)アクリレート単量体を導入することにより、通常ラジカル重合方法による重合が容易であり、193nm波長で透明性が高くエッチング耐性が増加するだけでなく、ノルボニルグループ内に親水性基を導入して接着力の増加をもたらすことができ、さらに適切な保護基を導入して露光及び後加熱工程を経る間、脱保護基作用を介し現像液に対する露光部と非露光部の著しい溶解度の差を与え得るという驚くべき事実を見出し、本発明を完成するに至った。

30

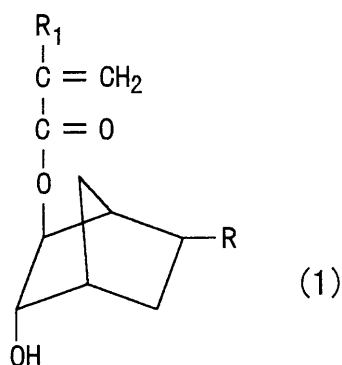
【0008】

また、本発明の請求項1に記載の発明は、

下記式(1)で示される5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート誘導体を含む原料から得られることを特徴とする共重合体樹脂である。

40

【化7】



10

(前記式で、Rは2-t-ブトキシカルボニル基、2-カルボキシル基、2-ヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-ヒドロフラニルオキシカルボニル基、又は2-エトキシエチルオキシカルボニル基を示し、R₁は水素又はメチル基を示す。)

【0009】

さらに、本発明の請求項7は、上記請求項1に記載の共重合体樹脂と、有機溶媒と、光酸発生剤を含むフォトレジスト組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】

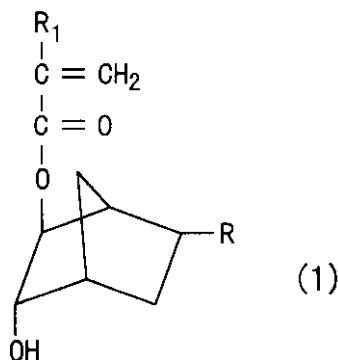
以下、本発明について、詳細に説明する。

【0011】

本発明の共重合体樹脂の重合に用いられる単量体は、下記式(1)で示される5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート誘導体である。

20

【化15】



30

(前記式で、Rは2-t-ブトキシカルボニル基、2-カルボキシル基、2-ヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-ヒドロフラニルオキシカルボニル基、又は2-エトキシエチルオキシカルボニル基を示し、R₁は水素又はメチル基を示す。)

【0012】

前記単量体としては、たとえば、2-t-ブトキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート、2-カルボキシル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロピラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシフラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート、及び2-エトキシエチルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレートのいずれかが挙げられる。

40

【0013】

また、上記単量体は、以下の方法により製造される。

たとえば、2-t-ブトキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレートは、シクロペンタジエンとt-ブチルアクリレートを反応させ、2-t-ブトキシカルボニル-5-ノルボルネンを合成し、次に、前記2-t-ブトキシカルボニル-5-ノルボルネンをアセトンに入れて冷却させた後、この溶液にKMnO₄とアルカリ水溶液を

50

入れて反応させ 2 - t - ブトキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールを得て、前記 2 - t - ブトキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールとトリエチルアミンをテトラヒドロフランに溶解し、前記溶液に (メタ) アクリロイルクロライドを入れて反応させることによって、合成される。

【0014】

2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートは、シクロペンタジエンとアクリル酸を反応させ、5 - ノルボルネンカルボン酸を合成し、前記 5 - ノルボルネンカルボン酸を溶媒に溶解して反応させ、5 - ノルボルネンカルボキシル - 5、6 - ジオールを得て、前記 5 - ノルボルネンカルボキシル - 5、6 - ジオールとトリエチルアミンを溶媒に溶解して反応させることによって合成される。

10

【0015】

2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートは、シクロペンタジエンとヒドロピラニルアクリレートを反応させ、2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成し、前記 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを溶媒に溶解して反応させ、2 - ヒドロピラニルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールを得て、前記 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールとトリエチルアミンを溶媒に溶解して反応させることによって合成される。

【0016】

2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートは、シクロペンタジエンとヒドロフラニルアクリレートを反応させ、2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成し、前記 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを溶媒に溶解して反応させ、2 - ヒドロフラニルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールを得て、前記 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールとトリエチルアミンを溶媒に溶解して反応させることによって合成される。

20

【0017】

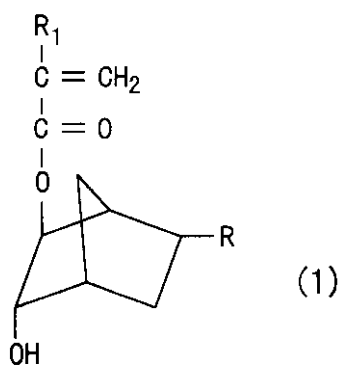
2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートは、シクロペンタジエンとエトキシエチルアクリレートを反応させ、2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成し、前記 2 - エトキシエチルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールを得て、前記 2 - エトキシエチルオキシカルボニルノルボルナン - 5、6 - ジオールとトリエチルアミンを溶媒に溶解して反応させることによって合成される。

30

【0018】

本発明の共重合体樹脂は、構造中に下記式 (1) で示される 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート誘導体を含む原料から得られる。

【化16】



40

前記式で、Rは 2 - t - ブトキシカルボニル基、2 - カルボキシル基、2 - ヒドロピラ

50

ニルオキシカルボニル基、2 - ヒドロキシフラニルオキシカルボニル基、又は2 - エトキシエチルオキシカルボニル基を示し、 R_1 は水素又はメチル基を示す。

【0019】

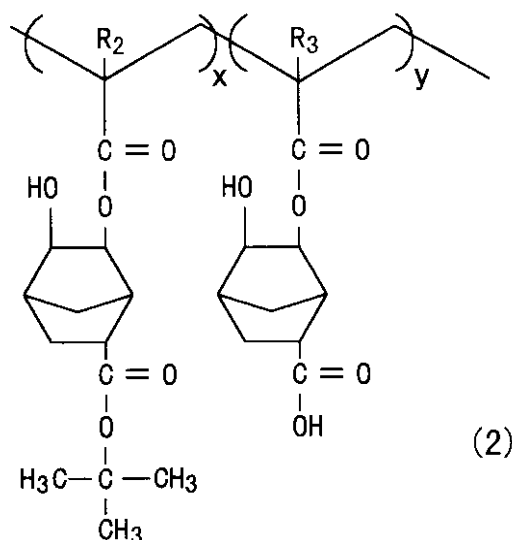
本発明に係る共重合体樹脂の好ましい例としては、下記式(2)~(6)で示される共重合体樹脂が挙げられる。

【0020】

A. ポリ[2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレート / 2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレート]共重合体樹脂(分子量: 4,000 ~ 100,000)。

【化17】

10



20

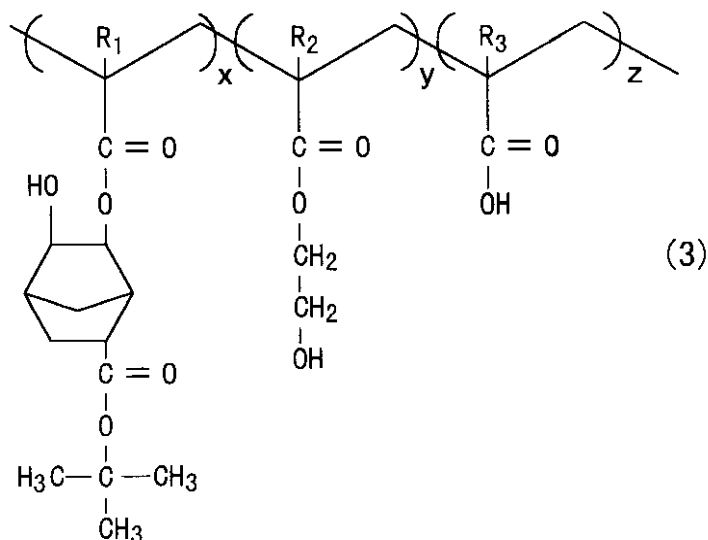
前記式中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルであり、 x 及び y はそれぞれ0.001 ~ 0.999のモル分率である。

30

【0021】

B. ポリ[2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸(メタ) / (メタ)アクリル酸]共重合体樹脂(分子量: 4,000 ~ 100,000)。

【化18】



10

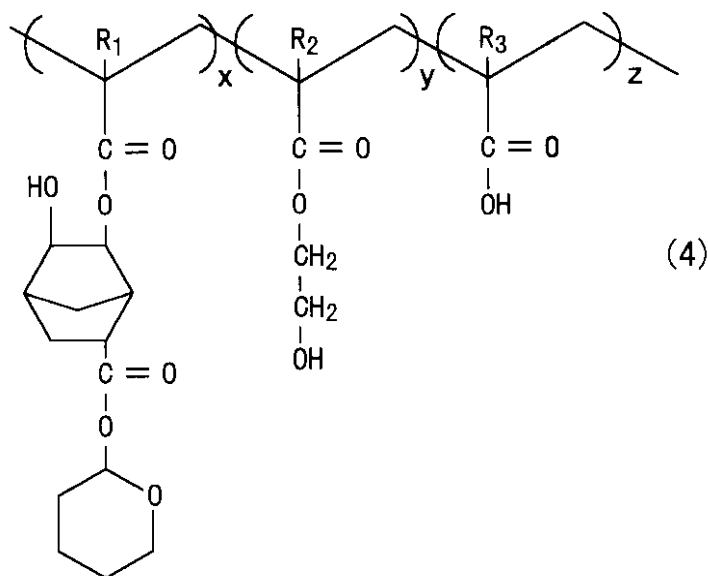
前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.99のモル分率である。

20

【0022】

C. ポリ[2-ヒドロキシピラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸]共重合体樹脂(分子量: 4,000～100,000)。

【化19】



30

40

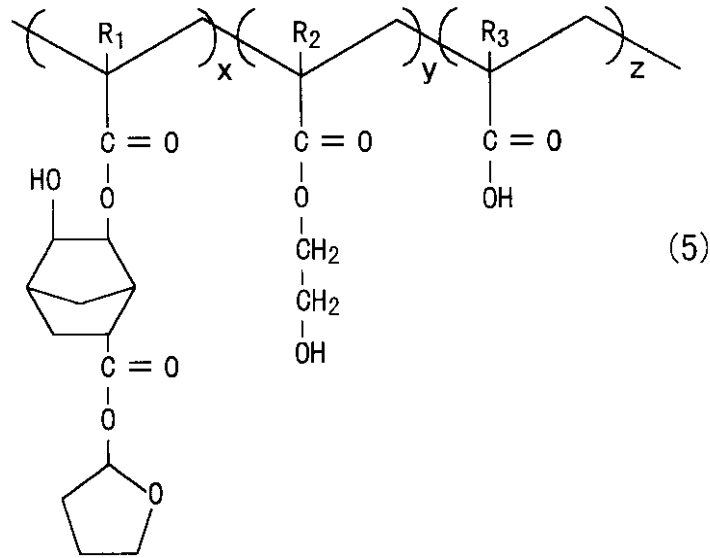
前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.99のモル分率である。

【0023】

D. ポリ[2-ヒドロフラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸]共重合体樹脂(分子量: 4,000～100,000)。

【化20】

50



10

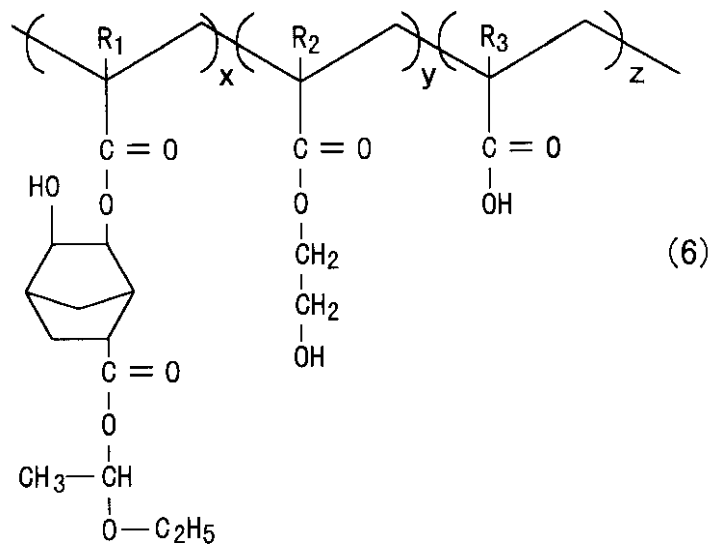
前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.99のモル分率である。

20

【0024】

E．ポリ[2-エトキシエチルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸]共重合体樹脂(分子量：4,000～100,000)。

【化21】



30

40

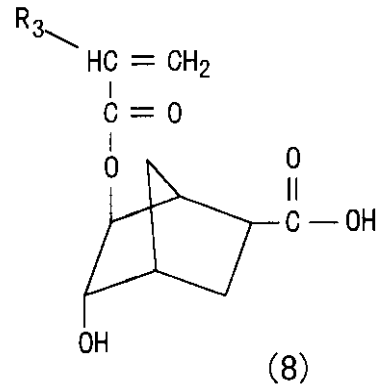
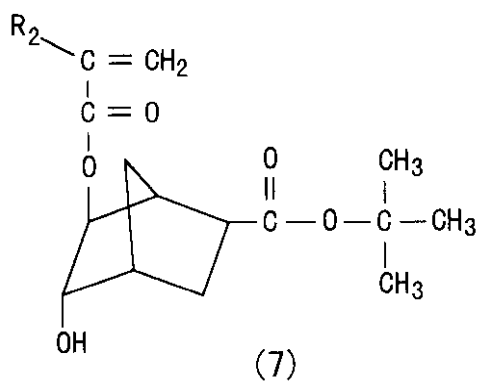
前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ0.001～0.99のモル分率である。

【0025】

本発明に係る式(2)の共重合体樹脂は、2-t-ブトキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(7)及び2-カルボキシル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(8)を通常の重合開始剤の存在下で反応させて製造することができる。

50

【化 2 2】



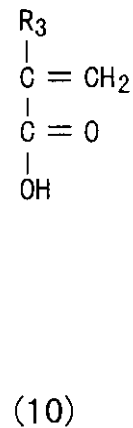
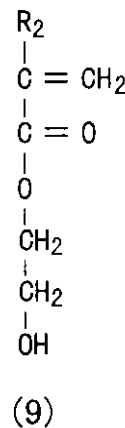
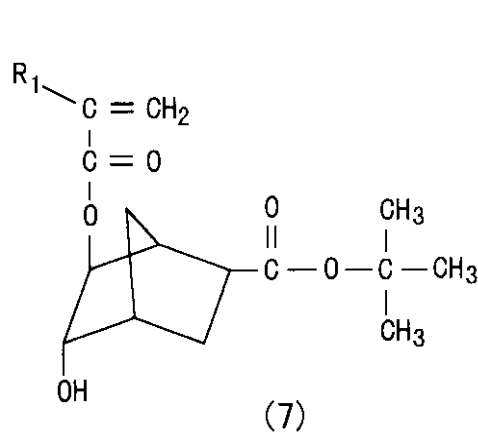
10

前記式で、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルを示す。

【0026】

本発明に係る式(3)の共重合体樹脂は、2-t-ブトキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(7)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(9)及び(メタ)アクリル酸(10)を通常の変合開始剤の存在下で反応させて製造することができる。

【化 2 3】



20

30

前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルを示す。

【0027】

本発明に係る式(4)の共重合体樹脂は、2-ヒドロキシピラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(11)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(9)及び(メタ)アクリル酸(10)を通常の変合開始剤の存在下で反応させて製造することができる。

【化 2 4】

40



10

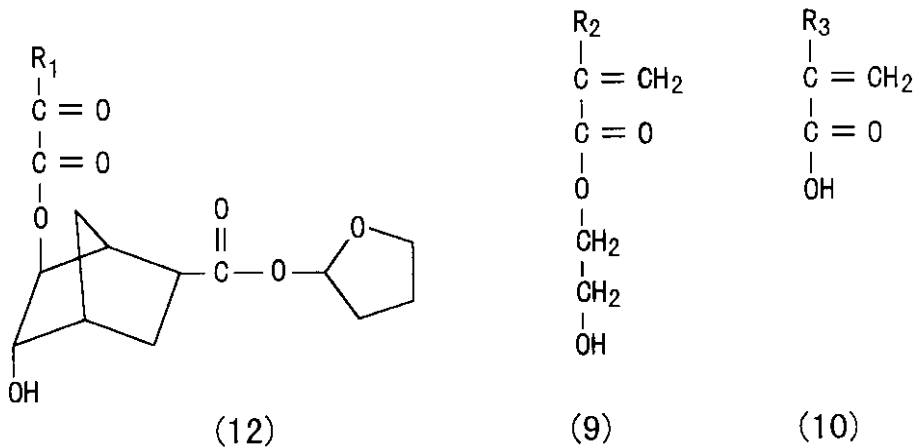
前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルを示す。

【0028】

本発明に係る式(5)の共重合体樹脂は、2-ヒドロフラニルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(12)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(9)及び(メタ)アクリル酸(10)を通常の重合開始剤の存在下で反応させて製造することができる。

【化25】

20



30

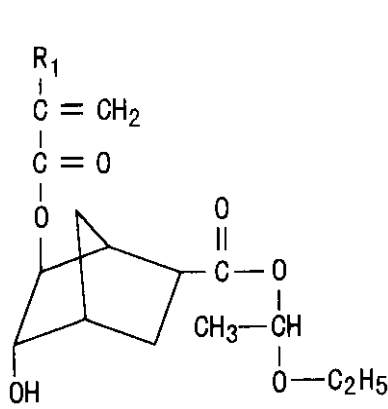
前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルを示す。

【0029】

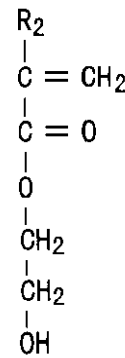
本発明に係る式(6)の共重合体樹脂は、2-エトキシエチルオキシカルボニル-5-ヒドロキシ-6-ノルボニル(メタ)アクリレート(13)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(9)及び(メタ)アクリル酸(10)を通常の重合開始剤の存在下で反応させて製造することができる。

【化26】

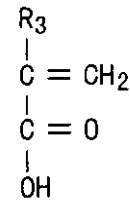
40



(13)



(9)



(10)

10

前記式で、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素又はメチルを示す。

【0030】

本発明に係る共重合体樹脂は、バルク重合又は溶液重合等の通常の方法に従って製造することができる。

本発明の共重合体樹脂の製造方法で使用可能である重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、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-ブチルパーアセテート、ジ-t-ブチルパーオキシド

20

等が挙げられる。さらに、重合時の溶媒としては、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等の単独溶媒又はこれ等の混合溶媒を用いることができる。

【0031】

本発明に係る共重合体樹脂の製造における重合反応条件は、一般的なラジカル重合温度及び圧力を反応物の特性に従って調節して用いることができ、60～200の温度、及び窒素又はアルゴン雰囲気下で4～24時間行うのが好ましい。

【0032】

本発明に係る共重合体樹脂は、親水性基を有するノルボニルグループを側鎖に導入した(メタ)アクリレート誘導体と、これ等の重合を介していろいろ多様な保護基等で保護した誘導体等を利用した化学増幅形レジストであり、加工工程上求められる高い遊離転移温度を有し、遠紫外線部、特に193 μm で光吸収が殆どなく保護基の脱離が容易である。これとともに、親水性を有するよう合成されたノルボニルグループは接着性を増加させる作用を有する。さらに、本発明により製造された共重合体樹脂は、1G、4G DRAMへの適用が予想されるリソグラフィ工程(lithography)に有用に用いることができる。

30

【0033】

本発明に係る共重合体樹脂は、通常の写真レジスト組成物の製造方法に従って有機溶媒に一般的な光酸発生剤とともに混合されて、写真レジスト溶液を製造することによりポジタイプ微細画像形成に用いることができる。

40

半導体素子の感光膜パターン形成工程において、本発明に係る共重合体樹脂の使用量は、有機溶媒、光酸発生剤及びリソグラフィ条件等に伴って変化することもあるが、写真レジスト調製時に用いる有機溶媒に対し約10～30重量%用いる。

【0034】

本発明に係る共重合体樹脂を利用し、半導体素子の感光膜パターンを形成する方法を具体的に説明すれば次の通りである。

【0035】

本発明に係る共重合体樹脂を、たとえば、シクロヘキサノンに10～30重量%溶解し、光酸発生剤としてオニウム塩又は有機スルホン酸を共重合体樹脂に対し0.1～10重量%に配合し、次に、超微細フィルタで濾過して写真レジスト溶液を製造する。

50

ここで使用可能な光酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウム トリフレート、ジブチルナフチルスルホニウム トリフレート、2、6 - ジメチルフェニルスルホネート、ビス(アリルスルホニル) - ジアゾメタン、オキシムスルホネート、2、1 - ジアゾナフトキノン - 4 - スルホネート等を含む。

また、フォトレジスト調製用の有機溶媒としては、メチル - 3 - メトキシプロピオネートを用いてもよい。

【0036】

その後、フォトレジスト溶液をシリコンウェーハにスピン塗布して薄膜を製造し、80 ~ 150 のオープン又は熱板で1 ~ 5分間、加熱処理し、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 の温度で1秒 ~ 5分間、後加熱処理する。このように露光・加熱処理を施したウェーハを2.38w% TMAH水溶液に1 ~ 1分30秒間浸漬することによりポジティブレジストパターンを得ることができる。

10

【0037】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、これら実施例で本発明の技術的範囲が限定されるものと理解してはならない。

【0038】

製造例1：2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレートの合成

20

シクロペンタジエンとt - ブチルアクリレートとのDiels - Alder反応を介し、2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成した。このように合成された2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン25gを150mlのアセトンに入れよく混合した後 - 60 に冷却した。この溶液中にKMnO₄ 8.15gを少しずつ投入後 - 60 で1時間反応させた。

その後、アルカリ水溶液を徐々に投入してから温度を少しずつ上げ常温で15時間反応させた。反応物中のMnO₂を濾過した後、アセトンで数回洗浄してから減圧真空蒸留器を利用して溶液を濃縮した。

前記反応溶液をジクロロメタンを利用して抽出、減圧蒸留した後、カラムクロマトグラフィを利用して22.7g(yield 80%)の2 - t - ブトキシカルボニルノルボナン - 5、6 - ジオールを得た。

30

500ml丸型フラスコにテトラヒドロフラン100mlを投入後、先に合成した2 - t - ブトキシカルボニルノルボナン - 5、6 - ジオール10gとトリエチルアミン13.4gを共に入れて溶解してから、(メタ)アクリロイルクロライド4.6gを徐々に添加後 - 10 で6時間反応させた。反応物を濾過した後、減圧蒸留した溶液からカラムクロマトグラフィを利用して9.4g(yield 72%)の2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレートを得た。

【0039】

製造例2：2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル(メタ)アクリレートの合成

40

シクロペンタジエンとアクリル酸とのDiels - Alder反応を介し5 - ノルボルネンカルボン酸を合成した。このように合成された5 - ノルボルネンカルボン酸20gを150mLのアセトンに投入後よく攪拌してから - 60 に冷却した。この溶液内にKMnO₄ 8.15gを少しずつ投入後 - 60 で1時間反応させた。

その後、アルカリ水溶液を徐々に投入してから、また温度を徐々に上げ常温で1.5時間反応させた。反応物MnO₂を濾過しアセトンで数回洗浄してから減圧真空蒸留器を利用して溶液を濃縮させた。反応溶液をジクロロメタンを利用して抽出、減圧蒸留した後、カラムクロマトグラフィを利用して14.7g(yield 73%)の5 - ノルボルネンカルボキシル - 5、6 - ジオールを得た。

500ml丸型フラスコにテトラヒドロフラン100mlを投入後、先に合成した5 - ノル

50

ボルネンカルボキシル - 5、6 - ジオール 8 g とトリエチルアミン 11.4 g を共に入れて溶解後、(メタ)アクリロイルクロライド 3.5 g を徐々に添加し - 10 で 6 時間反応させた。反応物を濾過してから減圧蒸留した溶液でカラムクロマトグラフィを利用して 8.3 g (yield 70%) の 2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート を合成した。

【0040】

製造例 3 : 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートの合成

シクロペンタジエンとヒドロピラニルアクリレートとのDiels - Alder反応を介し、2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成し、このように合成された 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン 2.2 g を 150 mL のアセトンに入れ 10 良く混合した後、- 60 に冷却した。

この溶液内にKMnO₄ 7.5 g を少しずつ投入し、- 60 で 1 時間反応させた。その後、アルカリ水溶液を徐々に投入してから温度を徐々に上げて常温で 1.5 時間反応させた。反応物中のMnO₂を濾過した後、アセトンで数回洗浄し減圧真空蒸留器を利用して溶液を濃縮させた。反応溶液をジクロロメタンを利用して抽出、減圧蒸留後、カラムクロマトグラフィを利用して 20.6 g (yield 77%) の 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオールを得た。

500 ml 丸型フラスコにテトラヒドロフラン 100 ml を投入後、先に合成した 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオール 9 g とトリエチルアミン 12.1 g を共に入れて溶解後、(メタ)アクリロイルクロライド 4.8 g を徐々に添加し - 10 で 6 時間反応させた。反応物を濾過した後減圧蒸留した溶液からカラムクロマトグラフィを利用して 9.8 g (yield 76%) の 2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートを得た。 20

【0041】

製造例 4 : 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートの合成

シクロペンタジエンとヒドロフラニルアクリレートとのDiels - Alder反応を介し、2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成し、このように合成された 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン 2.1 g を 150 mL のアセトンに入れ 30 良く混合した後、- 60 に冷却した。

この溶液内にKMnO₄ 7.40 g を少しずつ入れ - 60 で 1 時間反応させた。その後、アルカリ水溶液を徐々に投入してから温度を徐々に上げ常温で 1.5 時間反応させた。反応物中のMnO₂を濾過してからアセトンで数回洗浄し減圧真空蒸留器を利用して溶液を濃縮させた。反応溶液をジクロロメタンを利用して抽出、減圧蒸留した後、カラムクロマトグラフィを利用して 20.1 g (yield 76%) の 2 - ヒドロキシフラニルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオールを得た。

500 ml 丸型フラスコにテトラヒドロフラン 100 ml を投入後、先に合成した 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオール 8.8 g とトリエチルアミン 11.1 g を共に入れ溶解後、(メタ)アクリロイルクロライド 4.6 g を徐々に添加 40 してから - 10 で 6 時間反応させた。

反応物を濾過した後、減圧蒸留した溶液でカラムクロマトグラフィを利用して 9.4 g (yield 75%) の 2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート を合成した。

【0042】

製造例 5 : 2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートの合成

シクロペンタジエンとエトキシエチルアクリレートとのDiels - Alder反応を介し、2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネンを合成した。このように合成された 2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン 2.0 g を 150 mL のアセトンに入 50

れ良く混合した後 - 60 に冷却した。

この溶液内に KMnO_4 7.12 g を少しずつ入れてから - 60 で 1 時間反応させた。その後、アルカリ水溶液を徐々に投入してから温度を徐々に上げ常温で 1.5 時間反応させた。反応物中の MnO_2 を濾過した後、アセトンで数回洗浄してから減圧真空蒸留器を利用して溶液を濃縮した。反応溶液をジクロロメタンを利用して抽出、減圧蒸留した後、カラムクロマトグラフィを利用して 18.1 g (yield 74%) の 2 - エトキシエチルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオールを得た。

500 ml 丸型フラスコにテトラヒドロフラン 100 ml を投入後、先に合成した 2 - エトキシエチルオキシカルボニル ノルボルナン - 5、6 - ジオール 8.5 g とトリエチルアミン 11.7 g を共に入れて溶解後、(メタ)アクリロイルクロライド 5.6 g を徐々に添加し - 10 で 6 時間反応させた。

反応物を濾過した後、減圧蒸留した溶液からカラムクロマトグラフィを利用して 9.9 g (yield 79%) の 2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレートを得た。

【0043】

実施例 1：ポリ [2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート / 2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート] 共重合体樹脂 (式 (2)) の合成

2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.05 モル、及び 2 - カルボキシル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.05 モルをテトラヒドロフラン又はトルエン 25 g に溶解させた。

次いで、重合開始剤として 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.05 g を投入後、窒素又はアルゴン雰囲気下で 70 の温度で 4 ~ 24 時間の間反応させた。

このようにして生成された粗生成物をエチルエーテル、或いはヘキサンで沈澱乾燥させ分子量 4,000 ~ 100,000 の前記共重合体樹脂 (式 (2)) 23.2 g を得た (収率: 89%)。

ここで合成した式 (2) で表される共重合体樹脂は、感光膜の接着性及び感度を増加させた化学増幅型レジストであり、加工工程上求められる高い遊離伝移温度を有し、遠紫外線部、特に 193 μm で光吸収が殆どなく保護基の脱離が容易であり、実際にパターンニング実験において 0.15 μm のパターンを形成することができた。

【0044】

実施例 2：ポリ [2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸] 共重合体樹脂 (式 (3)) の合成

2 - t - ブトキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.05 モル、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート 0.04 モル及び (メタ) アクリル酸 0.01 モルをテトラヒドロフラン又はトルエン 25 g に溶解させた。

次いで、重合開始剤として 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 g を投入後、窒素又はアルゴン雰囲気下で 65 ~ 70 の温度で 4 ~ 24 時間反応させた。このようにして生成された粗生成物をエチルエーテル、或いはヘキサンで沈澱乾燥させ分子量 4,000 ~ 100,000 の表題共重合体樹脂 (式 (3)) 21 g を得た (収率: 83%)。

ここで合成した共重合体樹脂は実施例 1 の共重合体樹脂と類似の性質を有し、実際のパターンニング実験において、0.14 μm のパターンを形成することができた。

【0045】

実施例 3：ポリ [2 - ヒドロピラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸] 共重合体樹脂 (式 (4)) の合成

2 - ヒドロキシピラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.07 モル、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート 0.02 モル及び

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸 0.01 モルをテトラヒドロフラン又はトルエン 20 g に溶解した。次いで、重合開始剤として 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 g を投入後、窒素又はアルゴン雰囲気下で 65 ~ 70 の温度で 4 ~ 24 時間の間反応させた。このようにして生成された粗生成物をエチルエーテル、或いはヘキサンで沈澱乾燥させ分子量 4, 000 ~ 100, 000 の表題共重合体樹脂 (式 (4)) 26 g を得た (収率 : 81%)。

ここで合成した共重合体樹脂は実施例 2 の樹脂を変化させ、保護基がアセタルグループに変化するに従い耐エッチング特性の低下なく感度を向上させた優れた共重合体樹脂であった (感度 100 mJ/cm²)。

【0046】

実施例 4 : ポリ [2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸] 共重合体樹脂 (式 (5)) の合成

2 - ヒドロフラニルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.07 モル、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート 0.02 モル、及び (メタ) アクリル酸 0.01 モルをテトラヒドロフラン又はトルエン 20 g に溶解させた。次いで、重合開始剤として 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 g を投入後、窒素又はアルゴン雰囲気下で 65 ~ 70 の温度で 4 ~ 24 時間反応させた。このようにして生成された粗生成物をエチルエーテル、或いはヘキサンで沈澱乾燥させ分子量 4, 000 ~ 100, 000 の表題共重合体樹脂 (式 (5)) 25 g を得た (収率 : 80%)。ここで合成した共重合体樹脂の性質は実施例 3 で得られた共重合体樹脂と類似する。

【0047】

実施例 5 : ポリ [2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸] 共重合体樹脂 (式 (6)) の合成

2 - エトキシエチルオキシカルボニル - 5 - ヒドロキシ - 6 - ノルボニル (メタ) アクリレート 0.07 モル、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート 0.02 モル、及び (メタ) アクリル酸 0.01 モルをテトラヒドロフラン又はトルエン 20 g に溶解させた。次いで、重合開始剤として 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 g を投入後、窒素又はアルゴン雰囲気下で 65 ~ 70 の温度で 4 ~ 24 時間反応させた。このようにして生成された粗生成物をエチルエーテル、或いはヘキサンで沈澱乾燥させ分子量 4, 000 ~ 100, 000 の表題共重合体樹脂 (式 (6)) 20 g を得た (収率 : 81%)。

ここで合成した共重合体樹脂の性質は実施例 3 の樹脂と類似するが、コントラスト (contrast) の面ではさらに優れた特性を有する。

【0048】

実施例 6 : フォトレジスト溶液の調製とパターンの形成

実施例 1 ~ 5 で合成した共重合体樹脂 (式 (2) ~ (6)) 中いずれか一つの樹脂 10 g を、3 - メトキシメチルプロピオネート溶媒 40 g に溶解した後、光酸発生剤としてトリフェニル スルホニウム トリフレート又はジブチルナフチルスルホニウム トリフレートの約 0.2 ~ 1 g を入れて攪拌後、フィルタで濾過してフォトレジスト溶液 (組成物) を得た。

その後、フォトレジスト溶液をウェーハの表面にスピン塗布して薄膜を作ってから 70 ~ 150 のオープン又は熱板で 1 ~ 5 分間加熱処理し、露光装置を用いて 250 nm 波長の光源で露光した後、90 ~ 160 で加熱処理する。

その後、前記露光・加熱処理したウェーハを現像液 (0.01 ~ 5 重量% 濃度の TMAH 水溶液) に、1 分 30 秒間浸漬することにより、超微細感光膜パターンを得た (解像力 : 0.15 μm)。

【0049】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明に係る共重合体樹脂は、フォトレジスト用共重合体構造にノルボニル（メタ）アクリレート単量体を導入することにより通常のラジカル重合で重合が容易であり、193 nm波長で透明性が高くエッチング耐性が増加するだけでなく、実際にパターンニング実験ではノルボニル グループ内の親水性基による接着力を大きく増加させることができ、0.15 μmという優れた解像力を表す。

フロントページの続き

- (72)発明者 鄭 みん 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
- (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 小出 直也

(56)参考文献 特開平11-049806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F220/26

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)