

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-16440

(P2014-16440A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 6 O 1	2 H 0 9 6
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32	2 H 1 2 5
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 6 O 1	4 J 0 1 1
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 3 A	4 J 1 0 0
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 5 O 2 R	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 90 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-153256 (P2012-153256)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成24年7月9日 (2012.7.9)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	畠山 潤
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
			内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及びレジスト組成物

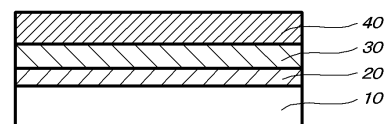
(57) 【要約】

【解決手段】 3方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、必要によって酸発生剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜の所用部分を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得るパターン形成方法。

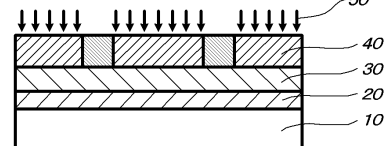
【効果】 本発明のレジスト組成物を用いたパターン形成方法によれば、有機溶剤現像のネガパターン形成において現像液溶解性が向上することによって高い溶解コントラストを得ることができる。有機溶剤現像液中での膨潤の発生もないためにパターンの倒れやブリッジ欠陥の発生もない。

【選択図】 図1

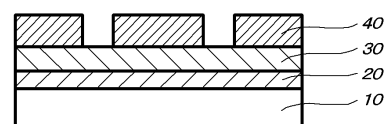
(A) フォトレジスト塗布



(B) フォトレジスト露光



(C) 有機溶剤現像



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、必要によって酸発生剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜の所用部分を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

3 方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーが、分岐構造を有する 3 官能以上の連鎖移動剤を用いるラジカル重合法によって形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

3 官能以上の連鎖移動剤が、3 官能以上のメルカプタン化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

3 官能以上のメルカプタン化合物が、トリメチロールメタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールメタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトブチロニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)から選ばれるものであることを特徴とする請求項 3 に記載のパターン形成方法。

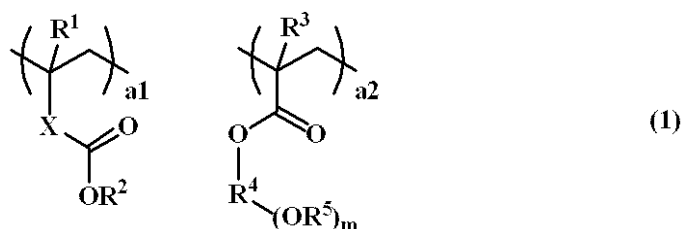
【請求項 5】

分岐ポリマーが、酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

酸不安定基で置換されたカルボキシル基又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位 a 1 又は a 2 であることを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^5 は酸不安定基、 X は単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、あるいはフェニレン基又はナフチレン基であり、 R^4 は炭素数1～16の直鎖状、分岐状又は環状の2～5個の脂肪族炭化水素基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 \leq a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1$ の範囲である。)

【請求項 7】

分岐ポリマーが、更に、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテ

ル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基、アミド基から選ばれる密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項8】

酸発生剤が、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸が発生する酸発生剤と、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸又はフッ素で置換されたもしくは非置換のカルボン酸のスルホネートの両方を含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項9】

現像液が、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチルから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

高エネルギー線による露光が、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長13.5nmのEUVリソグラフィー、又は電子ビームであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項11】

前記一般式(1)で示される酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基の繰り返し単位を含有する3方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、必要によって酸発生剤と、有機溶剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後にレジスト膜上に保護膜を形成し、高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて保護膜と未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項12】

2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチルから選ばれる現像液に溶解可能で、ネガティブパターンを得るための3方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、酸発生剤と、有機溶剤とを含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項13】

3方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーが、分岐構造を有する3官能以上の連鎖

10

20

30

40

50

移動剤を用いるラジカル重合法によって形成されたものであることを特徴とする請求項 1 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 1 4】

3 官能以上の連鎖移動剤が、3 官能以上のメルカプタン化合物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のレジスト組成物。

【請求項 1 5】

3 官能以上のメルカプタン化合物が、トリメチロールメタントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールメタントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリス〔（3-メルカプトブチロニルオキシ）-エチル〕イソシアヌレート、トリス〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載のレジスト組成物。

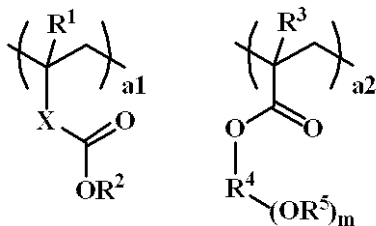
【請求項 1 6】

分岐ポリマーが、酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有することを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 7】

酸不安定基で置換されたカルボキシル基又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記一般式（1）で示される繰り返し単位 a 1 又は a 2 であることを特徴とする請求項 1 6 に記載のレジスト組成物。

【化 2】



(1)

（式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^5 は酸不安定基、 X は単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、あるいはフェニレン基又はナフチレン基であり、 R^4 は炭素数 1～16 の直鎖状、分岐状又は環状の 2～5 価の脂肪族炭化水素基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 \leq a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1$ の範囲である。）

【請求項 1 8】

分岐ポリマーが、更に、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基、アミド基から選ばれる密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 1 9】

酸発生剤が、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸が発生する酸発生剤と、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸又はフッ素で置換されたもしくは非置換のカルボン酸のスルホネートの両方を含有することを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、露光後、酸と熱によって脱保護反応を行い、特定の有機溶剤による現像によって未露光部分が溶解し、露光部分が溶解しないネガティブトーンを形成するためのパターン形成方法及びこれに用いるレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、1980年代には水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、1990年代の64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィーは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせて65nmノードデバイスが量産された。次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF₂リソグラフィーが候補に挙げられた。しかしながら、投影レンズに高価なCaF₂単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々問題により、F₂リソグラフィーの開発が中止され、ArF液浸リソグラフィーが導入された。

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいては、投影レンズとウエハーの間に屈折率1.44の水がパーシャルフィル方式によって挿入され、これによって高速スキャンが可能となり、NA1.3級のレンズによって45nmノードデバイスの量産が行われている。

【0004】

32nmノードのリソグラフィー技術としては、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィーが候補に挙げられている。EUVリソグラフィーの問題点としてはレーザーの高出力化、レジスト膜の高感度化、高解像度化、低エッジラフネス(LER、LWR)化、無欠陥MoSi積層マスク、反射ミラーの低収差化等が挙げられ、克服すべき問題が山積している。

【0005】

32nmノードのもう一つの候補の高屈折率液浸リソグラフィーは、高屈折率レンズ候補であるLUGの透過率が低いことと、液体の屈折率が目標の1.8に届かなかったことによって開発が中止された。

【0006】

ここで最近注目を浴びているのは1回目の露光と現像でパターンを形成し、2回目の露光で1回目のパターンの丁度間にパターンを形成するダブルパターンニングプロセスである。ダブルパターンニングの方法としては多くのプロセスが提案されている。例えば、1回目の露光と現像でラインとスペースが1:3の間隔のフォトリソパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にハードマスクをもう1層敷いて1回目の露光のスペース部分にフォトリソ膜の露光と現像でラインパターンを形成し

てハードマスクをドライエッチングで加工して初めのパターンのピッチの半分のラインアンドスペースパターンを形成する方法である。また、1回目の露光と現像でスペースとラインが1:3の間隔のフォトリソパターンを形成し、下層のハードマスクをドライエッチングで加工し、その上にフォトリソ膜を塗布してハードマスクが残っている部分に2回目のスペースパターンを露光しハードマスクをドライエッチングで加工する。いずれも2回のドライエッチングでハードマスクを加工する。

【0007】

ラインパターンに比べてホールパターンは微細化が困難である。従来法で細かなホールを形成するために、ポジ型レジスト膜にホールパターンマスクを組み合わせてアンダー露光で形成しようとする、露光マージンが極めて狭くなってしまう。そこで、大きなサイ

10

ズのホールを形成し、サーマルフローやRELACSTM法等で現像後のホールをシュリンクする方法が提案されている。しかしながら、現像後のパターンサイズとシュリンク後のサイズの差が大きく、シュリンク量が大きいほど制御精度が低下する問題がある。また、ホールシュリンク法ではホールのサイズは縮小可能であるがピッチを狭くすることはできない。

ポジ型レジスト膜を用いてダイポール照明によりX方向のラインパターンを形成し、レジストパターンを硬化させ、その上にもう一度レジスト組成物を塗布し、ダイポール照明でY方向のラインパターンを露光し、格子状ラインパターンの隙間よりホールパターンを形成する方法（非特許文献1：Proc. SPIE Vol. 5377, p. 255 (2004)）が提案されている。高コントラストなダイポール照明によるX、Yラ

20

【0008】

インを組み合わせることによって広いマージンでホールパターンを形成できるが、上下に組み合わされたラインパターンを寸法精度高くエッチングすることは難しい。X方向ラインのレベンソン型位相シフトマスクとY方向ラインのレベンソン型位相シフトマスクを組み合わせてネガ型レジスト膜を露光してホールパターンを形成する方法が提案されている（非特許文献2：IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)）。但し、架橋型ネガ型レジスト膜は超微細ホールの限界解像度がブリッジマージンで決まるために、解像力がポジ型レジスト膜に比べて低い欠点がある。

30

【0009】

X方向のラインとY方向のラインの2回露光を組み合わせて露光し、これを画像反転によってネガパターンにすることによって形成されるホールパターンは、高コントラストな

ラインパターンの光を用いることによって形成が可能であるために、従来の方法よりもより狭ピッチでかつ微細なホールを開口できる。

非特許文献3（Proc. SPIE Vol. 7274, p. 72740N (2009)）では、以下3つの方法による画像反転によるホールパターンの作製が報告されている。

即ち、ポジ型レジスト組成物のX、Yラインのダブルダイポールの2回露光によりドットパターンを作製し、この上にLPCVDでSiO₂膜を形成し、O₂-RIEでドットをホールに反転させる方法、加熱によってアルカリ可溶で溶剤不溶になる特性のレジスト組

40

【0010】

成物を用いて同じ方法でドットパターンを形成し、この上にフェノール系のオーバーコート膜を塗布してアルカリ現像によって画像反転させてホールパターンを形成する方法、ポジ型レジスト組成物を用いてダブルダイポール露光、有機溶剤現像による画像反転によってホールを形成する方法である。

ここで、有機溶剤現像によるネガパターンの作製は古くから用いられている手法である。環化ゴム系のレジスト組成物はキシレン等のアルケンを現像液として用いており、ポリ

【0011】

mertertブトキシカルボニルオキシスチレンベースの初期の化学増幅型レジスト組成物はアニソールを現像液としてネガパターンを得ていた。

近年、有機溶剤現像が再び脚光を浴びている。ポジティブトーンでは達成できない非常

50

に微細なホールパターンをネガティブトーンの露光で解像するために、解像性の高いポジ型レジスト組成物を用いた有機溶剤現像でネガパターンを形成するのである。更に、アルカリ現像と有機溶剤現像の2回の現像を組み合わせることにより、2倍の解像力を得る検討も進められている。

有機溶剤によるネガティブトーン現像用のArFレジスト組成物としては、従来型のポジ型ArFレジスト組成物を用いることができ、特許文献1～3（特開2008-281974号公報、特開2008-281975号公報、特許第4554665号公報）にパターン形成方法が示されている。

【0012】

これらの出願において、ヒドロキシアダマンタンメタクリレートと共重合、ノルボルナンラクトンメタクリレートと共重合、あるいはカルボキシル基、スルホ基、フェノール基、チオール基等の酸性基を2種以上の酸不安定基で置換したメタクリレートと共重合した有機溶剤現像用レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法が提案されている。

有機溶剤現像プロセスにおいて、レジスト膜上に保護膜を適用するパターン形成方法としては、特許文献4（特許第4590431号公報）に公開されている。

有機溶剤現像プロセスにおいて、レジスト組成物としてスピコート後のレジスト膜表面に配向して撥水性を向上させる添加剤を用いて、トップコートを用いないパターン形成方法としては、特許文献5（特開2008-309879号公報）に示されている。

【0013】

脱保護反応によってカルボキシル基が発生し、アルカリ水現像液との中和反応によって溶解速度が向上するポジティブ現像における未露光部と露光部の溶解速度の比率は1,000倍以上であり、大きな溶解コントラストを得ている。一方、有機溶剤現像によるネガティブ現像における溶媒和による未露光部分の溶解速度は遅く、露光部と未露光部の溶解速度の比率は100倍以下である。有機溶剤現像によるネガティブ現像においては、溶解コントラスト拡大のために、新たな材料開発の必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2008-281974号公報

【特許文献2】特開2008-281975号公報

【特許文献3】特許第4554665号公報

【特許文献4】特許第4590431号公報

【特許文献5】特開2008-309879号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 5377, p. 255 (2004)

【非特許文献2】IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

【非特許文献3】Proc. SPIE Vol. 7274, p. 72740N (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

脱保護反応によって酸性のカルボキシル基やフェノール基などが生成し、アルカリ現像液に溶解するポジ型レジストシステムに比べると、有機溶剤現像の溶解コントラストは低い。アルカリ現像液の場合、未露光部と露光部のアルカリ溶解速度の割合は1,000倍以上の違いがあるが、有機溶剤現像の場合ではせいぜい100倍、材料によっては10倍程度の違いしかない。これでは十分なマージンを確保することはできない。アルカリ水現像の場合はカルボキシル基との中和反応によって溶解速度が向上するが、有機溶剤現像の場合は反応を伴うことがなく、溶媒和による溶解だけなので溶解速度が低い。未露光部の溶

10

20

30

40

50

解速度の向上だけでなく、膜が残る部分の露光領域での溶解速度を低くすることも必要である。露光部分の溶解速度が大きいと残膜厚が低くなって、現像後のパターンのエッチングによる下地の加工ができなくなる。更には、溶解から不溶解になる露光量に対する傾き (γ) を高くすることが重要である。 γ が低いと逆テーパー形状になり易く、ラインパターンではパターン倒れが生じ好ましくない。垂直なパターンを得るためには、なるべく高 γ の溶解コントラストである必要がある。

【0017】

前述の特許文献 1～3 には、従来型のアルカリ水溶液現像型のフォトリソスト組成物が記載されているが、これらの有機溶剤現像における溶解コントラストは低い。露光部と未露光部の溶解速度差を大きくし、かつ溶解のコントラスト (γ) を高くするための新規な材料開発が望まれている。

ネガティブ現像でホールを形成しようとする場合、ホールの外側は光が当たっており、酸が過剰に発生している。酸がホールの内側に拡散してくるとホールが開口しなくなるため、酸拡散の制御も重要である。

【0018】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、有機溶剤現像において溶解コントラストが大きく、かつ高感度なレジスト組成物及び有機溶剤による現像によってポジネガ反転によるホールパターンやトレンチパターンを形成することができるパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、酸不安定基で置換されたカルボキシ基やヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含み、3 方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーをベースとするレジスト組成物を用いて露光、PEB 後の有機溶剤現像において、高い溶解コントラストを得ることができることを見出した。このようなポリマーをベースとしたレジスト組成物は、有機溶剤現像のネガパターン形成において現像液溶解性が向上することによって高い溶解コントラストを得ることができる。有機溶剤現像液中での膨潤の発生もないためにパターンの倒れやブリッジ欠陥の発生もない。

【0020】

有機溶剤現像液への溶解性を上げるためのもう一つの手段として、特開 2012-008500 号公報に記載されているように酸不安定基中にフッ素原子を入れる方法が考えられる。フッ素原子で置換されたアルキル基は脂溶性が格段に向上するために現像液への溶解性が向上する。しかしながら、フッ素原子を導入した 3 級エステル型酸不安定基は、脱保護の活性化エネルギーが非常に高くなるので、PEB 温度が高温になることによって PEB 温度マージンが低下したり、場合によっては脱保護反応自体が進行しなくなる。

【0021】

分岐ポリマーが線状のポリマーに比べて有機溶剤への溶解性が高いことは一般的によく知られている現象である。ポリマーの末端はモビリティが高く、溶媒和し易い。末端の数が多いほど溶解性が向上する。分岐ポリマー、特に星形分岐ポリマーは優れた有機溶剤への溶解性を示す。酸不安定基で置換されたカルボキシ基やヒドロキシ基を繰り返し単位として有する星形分岐ポリマーをレジストベースポリマーとして用いることによって未露光部の溶解速度が向上し、高い溶解コントラストを得ることが可能になる。

【0022】

従って、本発明は、下記のパターン形成方法及びレジスト組成物を提供する。

〔1〕

3 方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、必要によって酸発生剤を含むレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜の所用部分を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

。

10

20

30

40

50

〔 2 〕

3 方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーが、分岐構造を有する 3 官能以上の連鎖移動剤を用いるラジカル重合法によって形成されたものであることを特徴とする〔 1 〕に記載のパターン形成方法。

〔 3 〕

3 官能以上の連鎖移動剤が、3 官能以上のメルカプタン化合物であることを特徴とする〔 2 〕に記載のパターン形成方法。

〔 4 〕

3 官能以上のメルカプタン化合物が、トリメチロールメタントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールメタントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリス〔（3-メルカプトブチロニルオキシ）-エチル〕イソシアヌレート、トリス〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）から選ばれるものであることを特徴とする〔 3 〕に記載のパターン形成方法。

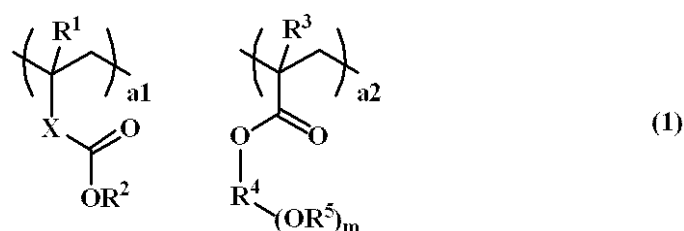
〔 5 〕

分岐ポリマーが、酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有することを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔 6 〕

酸不安定基で置換されたカルボキシル基又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記一般式（ 1 ）で示される繰り返し単位 a 1 又は a 2 であることを特徴とする〔 5 〕に記載のパターン形成方法。

【化 1】



（式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^5 は酸不安定基、 X は単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、あるいはフェニレン基又はナフチレン基であり、 R^4 は炭素数 1～16 の直鎖状、分岐状又は環状の 2～5 価の脂肪族炭化水素基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 \leq a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1$ の範囲である。）

〔 7 〕

分岐ポリマーが、更に、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基、アミド基から選ばれる密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有することを特徴とする〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔 8 〕

酸発生剤が、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸が発生する酸発生剤と、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸又はフッ素で置換されたもしくはは

非置換のカルボン酸のスルホネートの両方を含有することを特徴とする〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔９〕

現像液が、２－オクタノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、３－フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸２－フェニルエチルから選ばれる１種以上であることを特徴とする〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

10

〔１０〕

高エネルギー線による露光が、波長２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザー、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー、波長１３．５ｎｍのＥＵＶリソグラフィー、又は電子ビームであることを特徴とする〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

20

〔１１〕

前記一般式（１）で示される酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基の繰り返し単位を含有する３方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、必要によって酸発生剤と、有機溶剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後にレジスト膜上に保護膜を形成し、高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて保護膜と未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔１２〕

２－オクタノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、３－フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸２－フェニルエチルから選ばれる現像液に溶解可能で、ネガティブパターンを得るための３方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーと、酸発生剤と、有機溶剤とを含有することを特徴とするレジスト組成物。

30

40

〔１３〕

３方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーが、分岐構造を有する３官能以上の連鎖移動剤を用いるラジカル重合法によって形成されたものであることを特徴とする〔１２〕に記載のレジスト組成物。

〔１４〕

３官能以上の連鎖移動剤が、３官能以上のメルカプタン化合物であることを特徴とする〔１３〕に記載のレジスト組成物。

〔１５〕

３官能以上のメルカプタン化合物が、トリメチロールメタントリス（２－メルカプトア

50

セテート)、トリメチロールメタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトブチロニルオキシ)-エチル]イソシアヌレート、トリス[(3-メルカプトプロピロニルオキシ)-エチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)から選ばれるものであることを特徴とする〔14〕に記載のレジスト組成物。

10

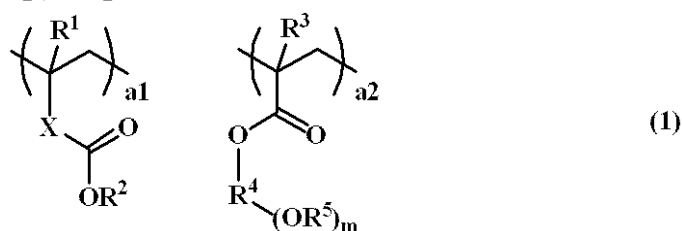
〔16〕

分岐ポリマーが、酸不安定基で置換されたカルボキシル基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有することを特徴とする〔12〕～〔15〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

〔17〕

酸不安定基で置換されたカルボキシル基又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位a1又はa2であることを特徴とする〔16〕に記載のレジスト組成物。

【化2】



20

(式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^5 は酸不安定基、Xは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、あるいはフェニレン基又はナフチレン基であり、 R^4 は炭素数1～16の直鎖状、分岐状又は環状の2～5価の脂肪族炭化水素基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ の範囲である。)

30

〔18〕

分岐ポリマーが、更に、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基、アミド基から選ばれる密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有することを特徴とする〔12〕～〔17〕のいずれかに記載のレジスト組成物。

〔19〕

酸発生剤が、 α 位がフッ素で置換されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸が発生する酸発生剤と、 α 位がフッ素で置換されていないスルホン酸又はフッ素で置換されたもしくは非置換のカルボン酸のスルホネートの両方を含有することを特徴とする〔12〕～〔18〕のいずれかに記載のレジスト組成物。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明のレジスト組成物を用いたパターン形成方法によれば、有機溶剤現像のネガパターン形成において現像液溶解性が向上することによって高い溶解コントラストを得ることができる。有機溶剤現像液中での膨潤の発生もないためにパターンの倒れやブリッジ欠陥の発生もない。

【図面の簡単な説明】

50

【0024】

【図1】本発明に係るパターンニング方法を説明するもので、(A)は基板上にフォトレジスト膜を形成した状態の断面図、(B)はフォトレジスト膜に露光した状態の断面図、(C)は有機溶剤で現像した状態の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、上述したように酸不安定基で置換されたカルボキシル基やヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含有する3方向以上にポリマー鎖が伸びた分岐ポリマーをベース樹脂とするレジスト組成物を塗布し、プリベークにより不要な溶剤を除去してレジスト膜を形成し、高エネルギー線により露光し、露光後加熱し、有機溶剤現像液で現像してネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法及びこれに用いるレジスト組成物を提供するものである。

10

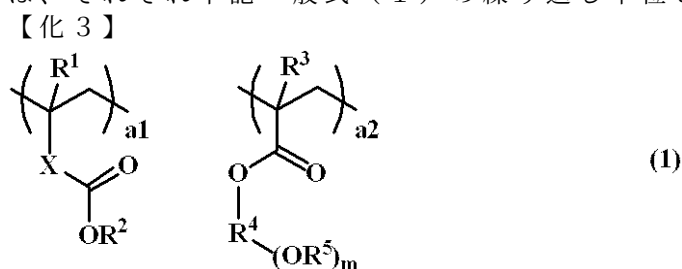
【0026】

有機溶剤現像における未露光部溶解速度を向上させるには、ポリマーの末端部分を多く有する分岐ポリマーを用いることが効果的である。ポリマーの末端部分はモビリティが高く、これによって溶媒和が進行し、溶解速度が向上する。

【0027】

ここで、酸不安定基で置換されたカルボキシル基、ヒドロキシ基を有する繰り返し単位は、それぞれ下記一般式(1)の繰り返し単位a1、a2で表すことができる。

20



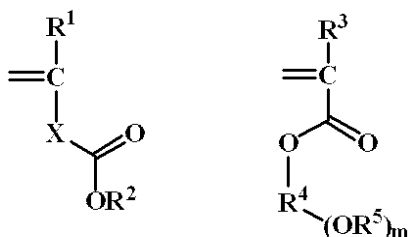
(式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^5 は酸不安定基、Xは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、あるいはフェニレン基又はナフチレン基であり、 R^4 は炭素数1～16の直鎖状、分岐状又は環状の2～5価の脂肪族炭化水素基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ の範囲である。)

30

【0028】

ここで、繰り返し単位a1、a2を得るためのモノマーMa1、Ma2は、それぞれ下記式で示される。

【化4】



Ma1

Ma2

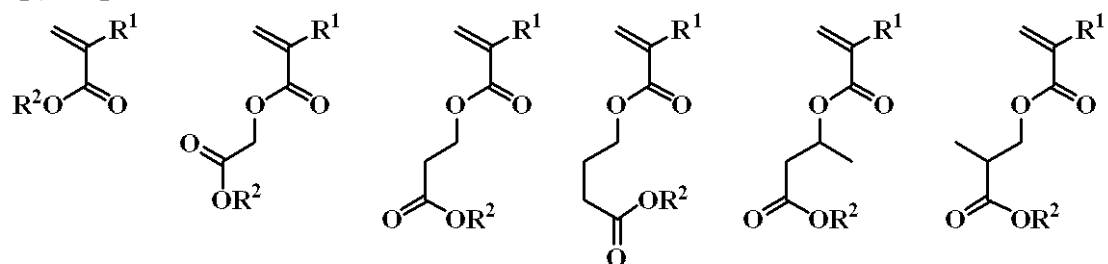
(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、X、mは前述と同様である。)

40

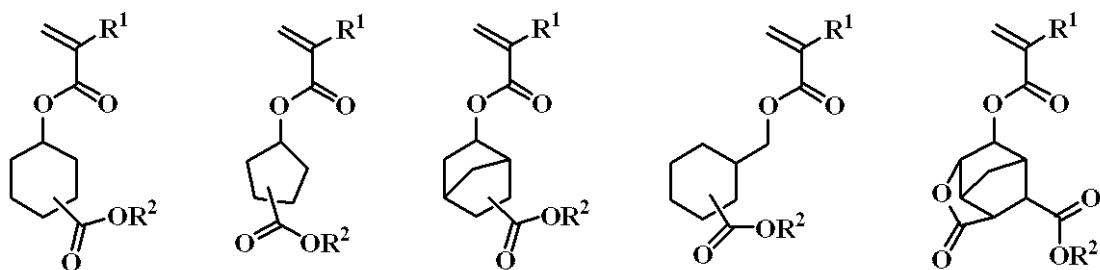
【0029】

繰り返しモノマーMa1のXを変えた構造は、具体的には下記に例示することができる。ここで R^1 、 R^2 は前述の通りである。

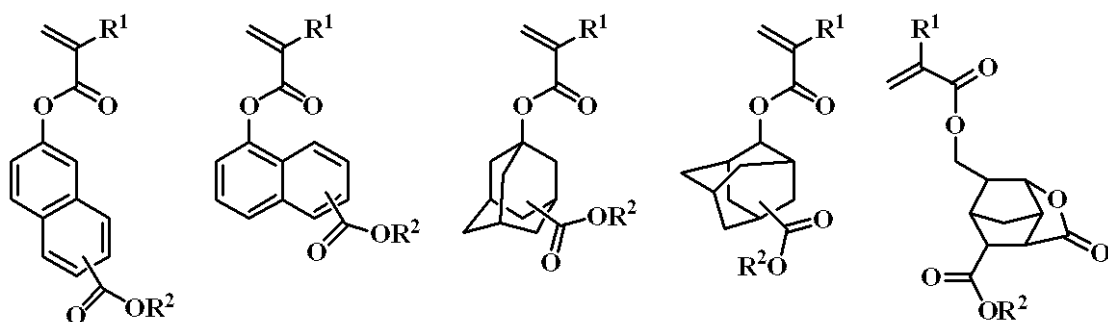
【化 5】



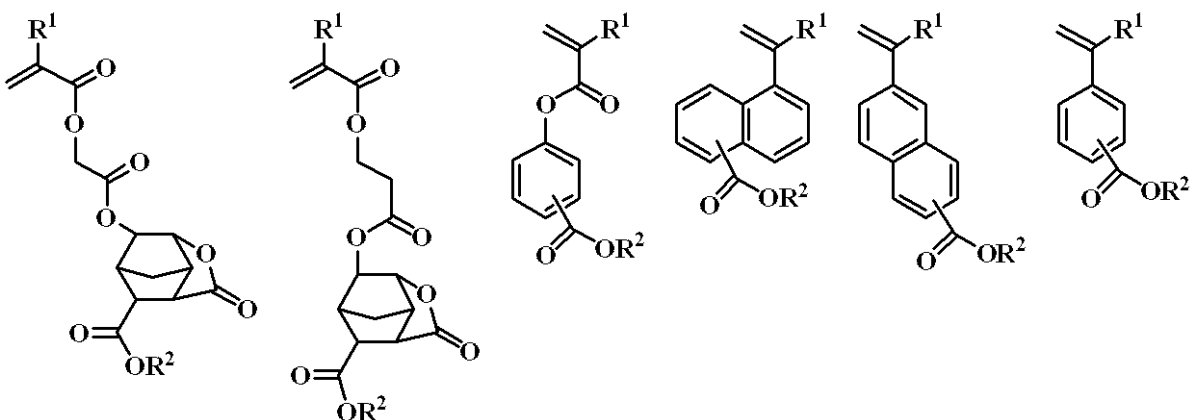
10



20



30

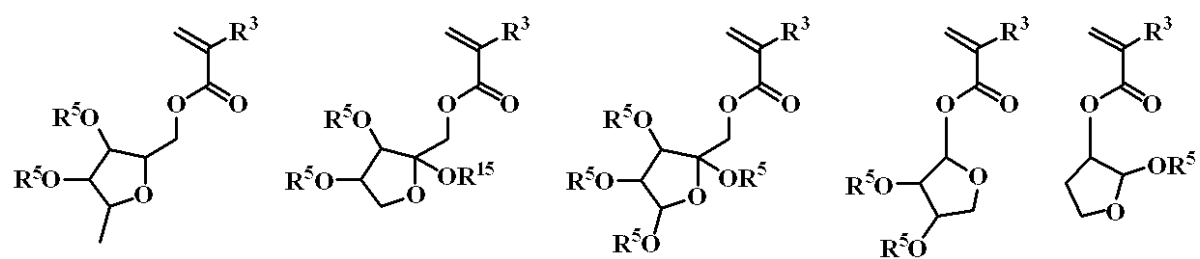
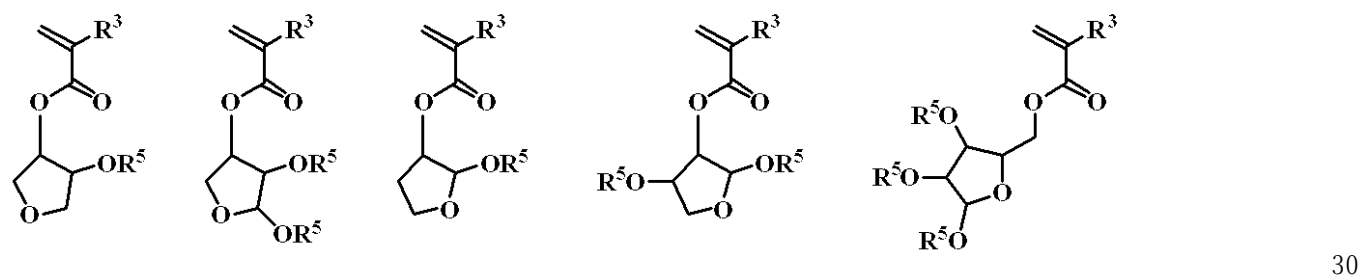
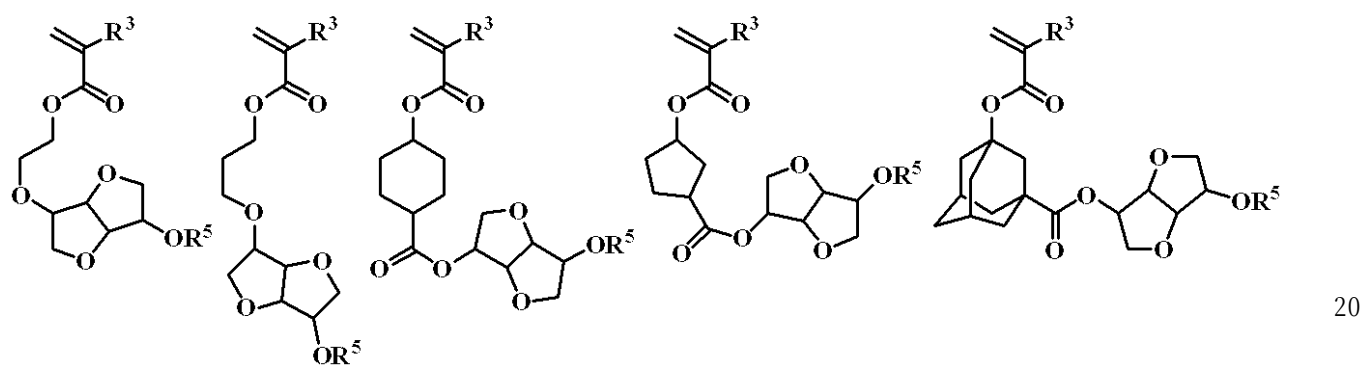
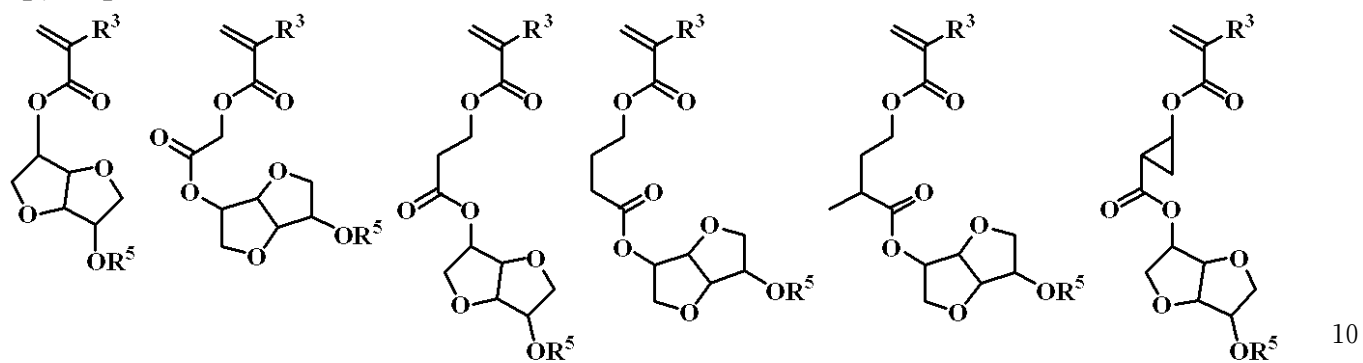


40

【 0 0 3 0 】

繰返しモノマーMa2は、具体的には下記に例示することができる。ここでR³、R⁵は前述の通りである。

【化 6】



【 0 0 3 1 】

10

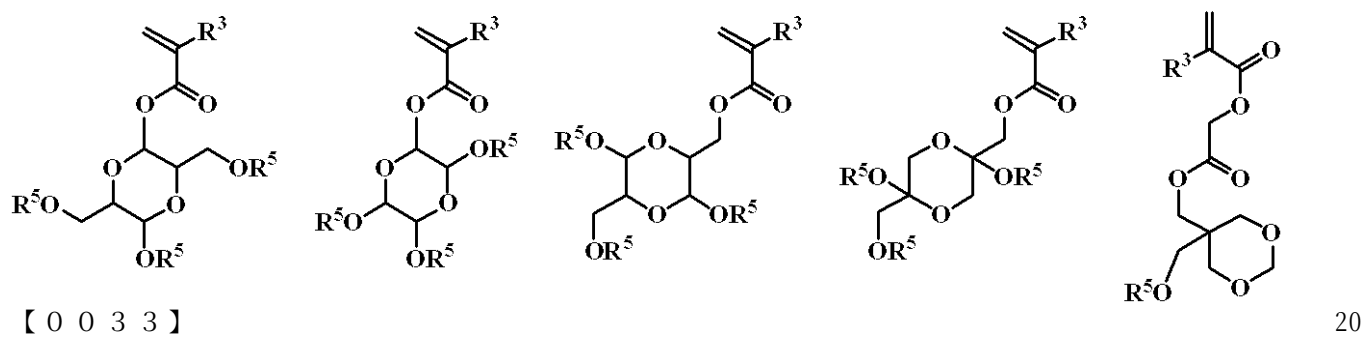
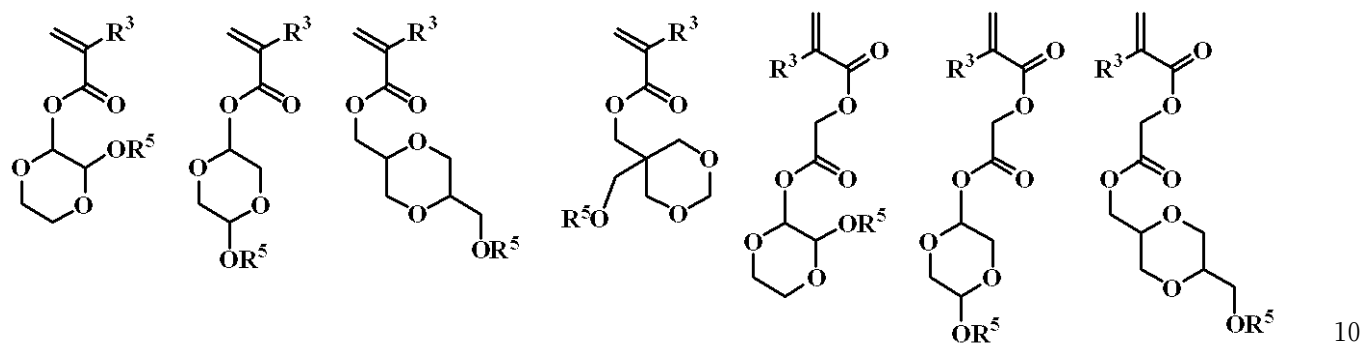


30

40

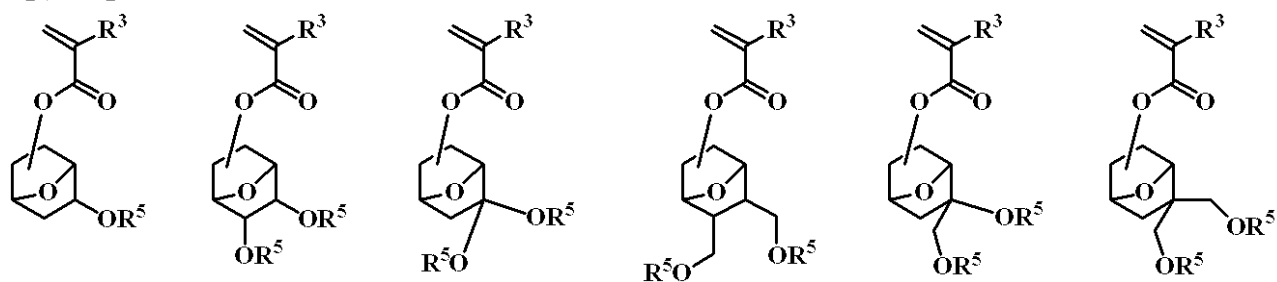
【 0 0 3 2 】

【化 8】

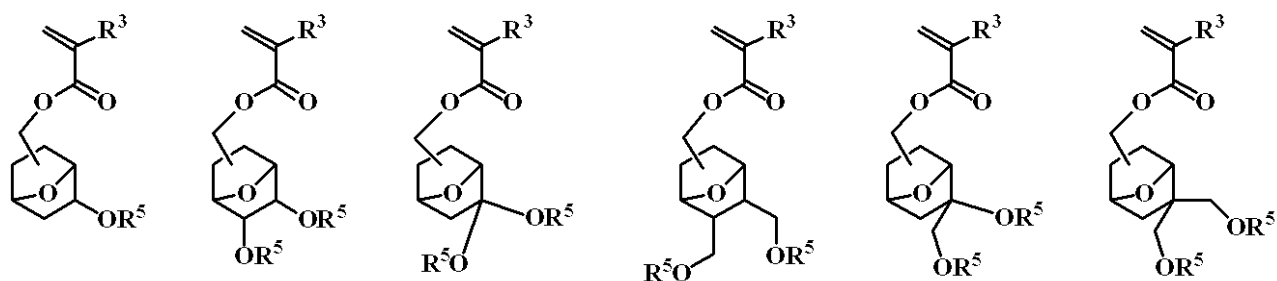


【 0 0 3 3 】

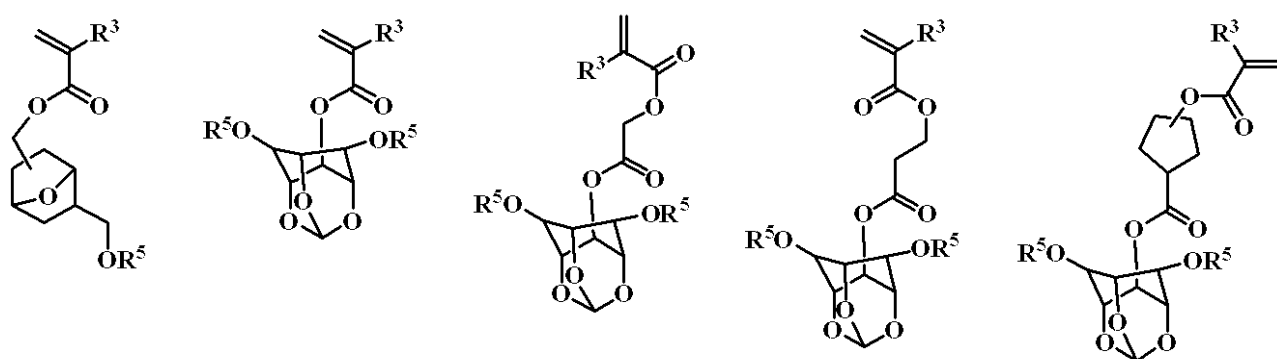
【化 9】



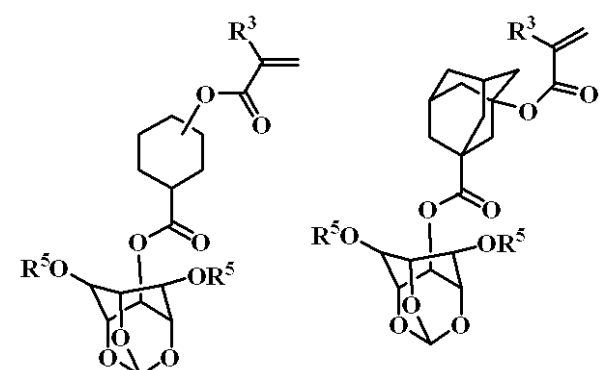
10



20



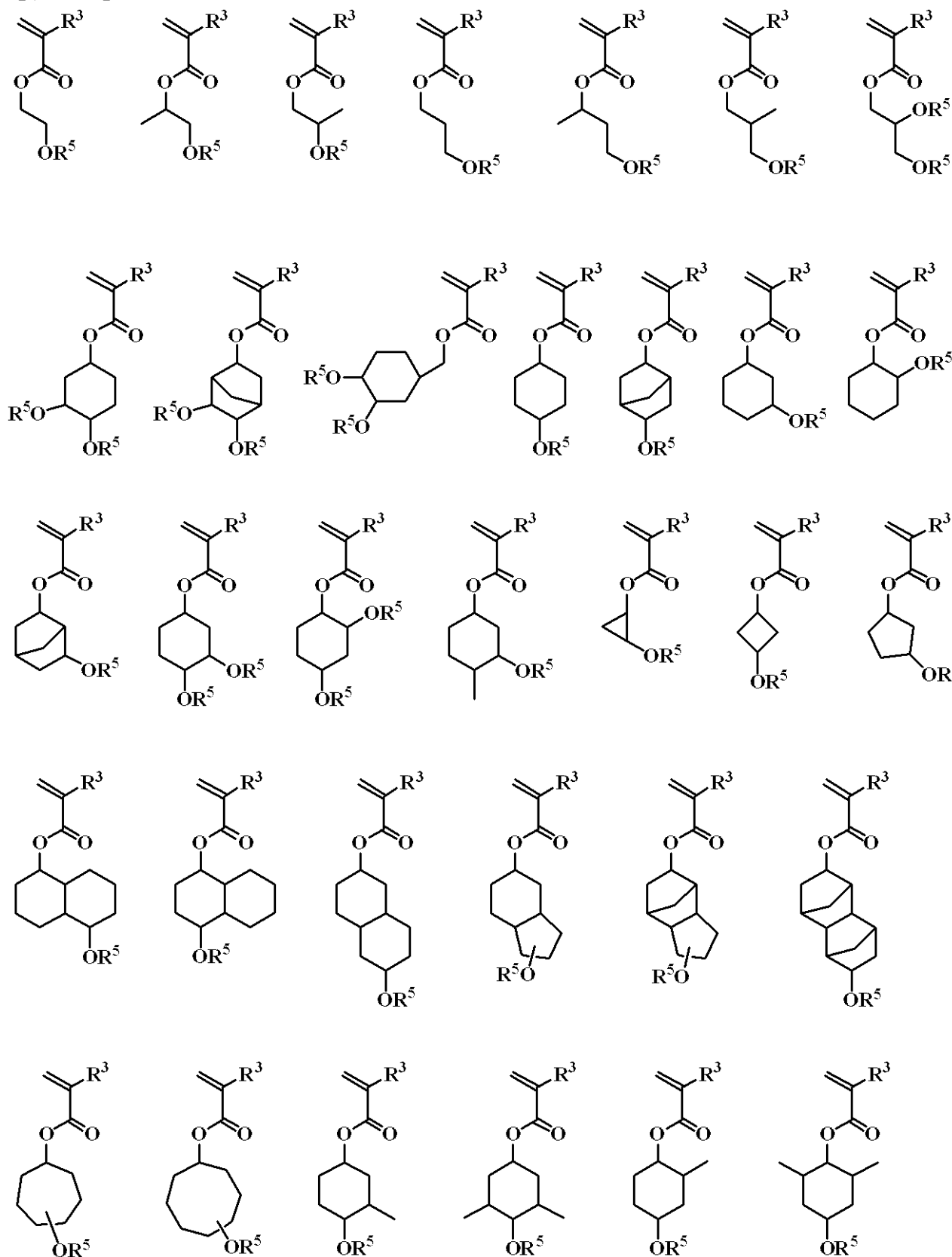
30



【 0 0 3 4 】

40

【化 10】



10

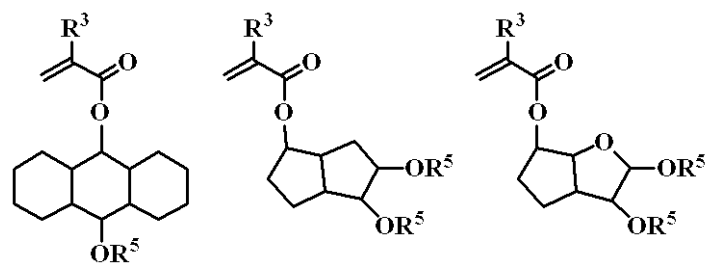
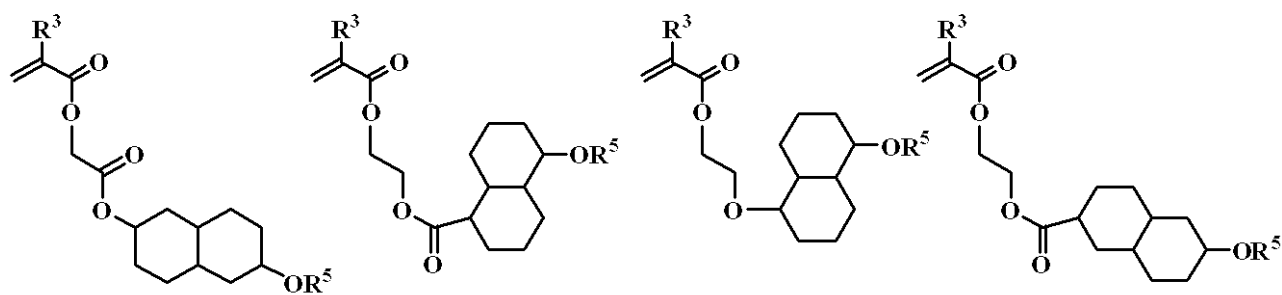
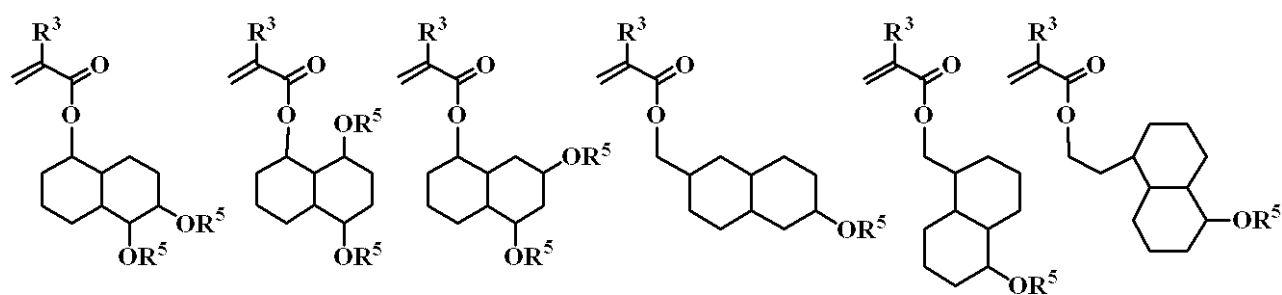
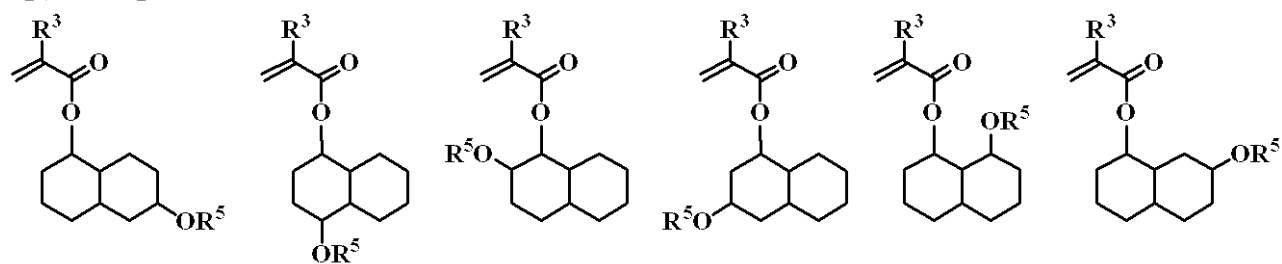
20

30

40

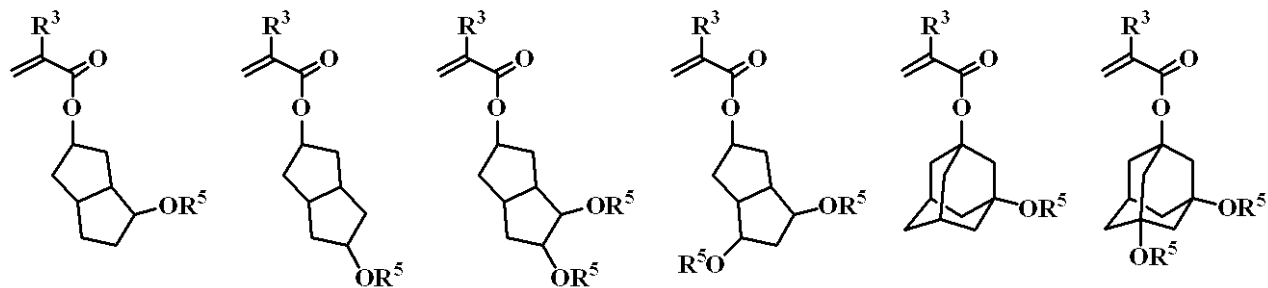
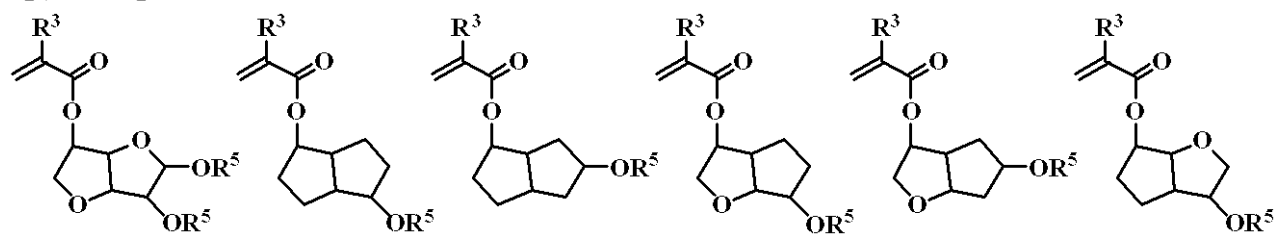
【0035】

【化 1 1】

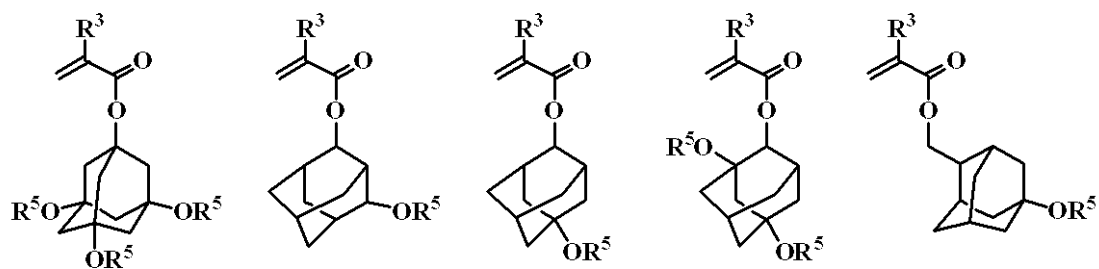


【 0 0 3 6】

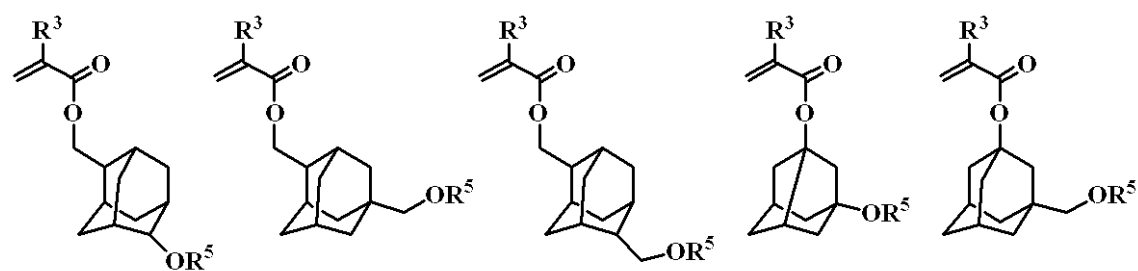
【化 1 2】



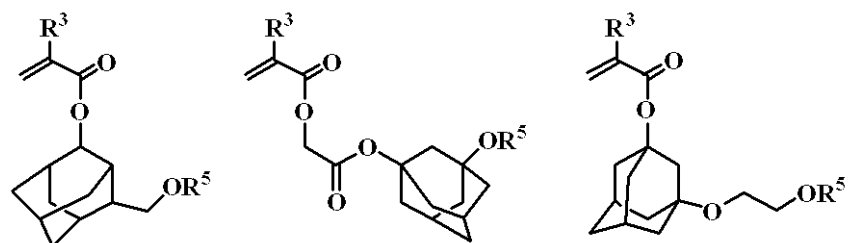
10



20



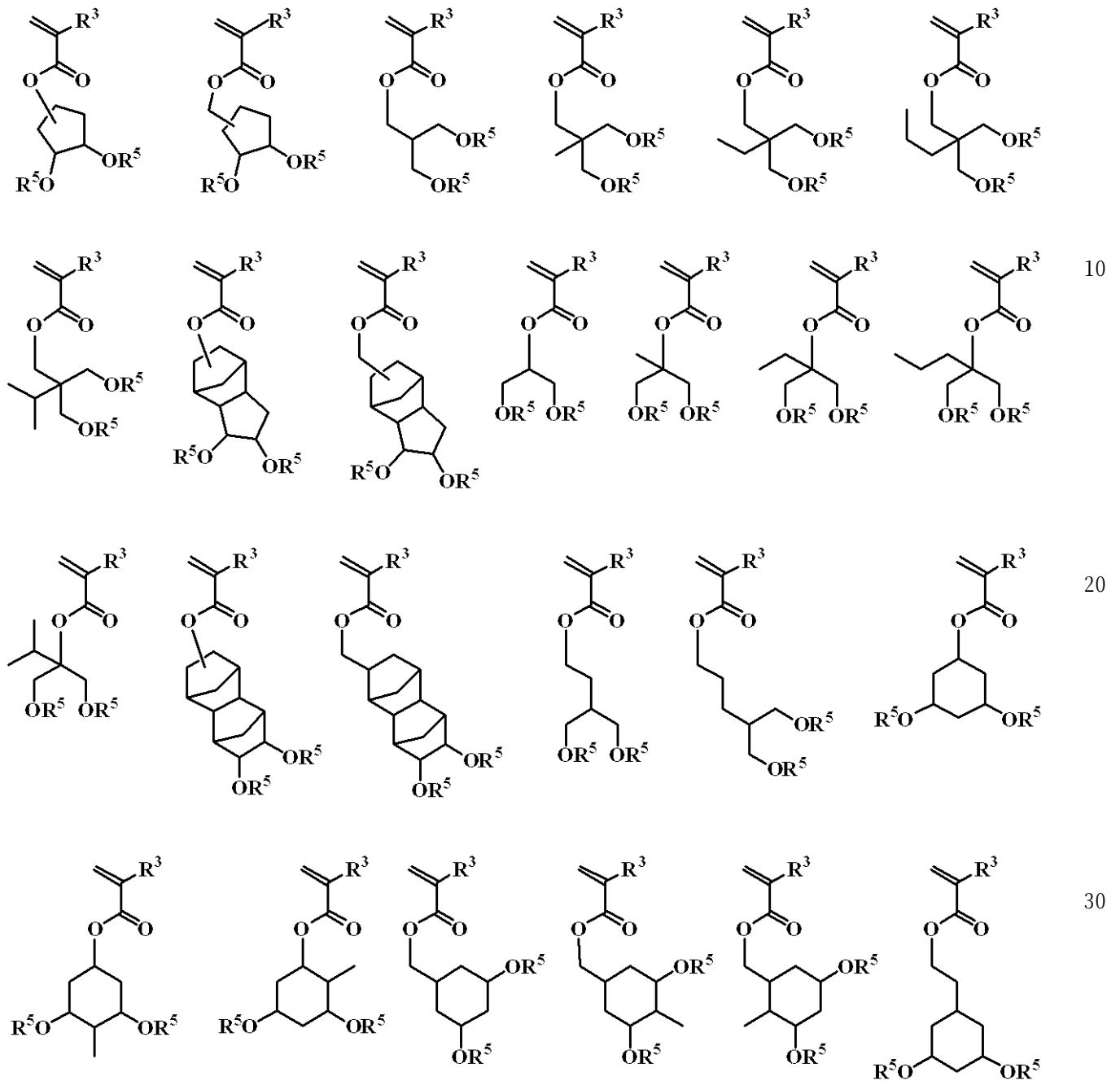
30



40

【 0 0 3 7 】

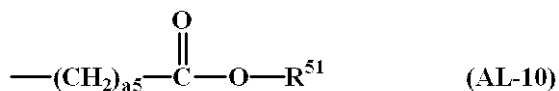
【化 1 3】



【 0 0 3 8】

一般式(1)中のカルボキシル基を置換した酸不安定基 R^2 、ヒドロキシ基を置換した酸不安定基 R^5 は種々選定され、互いに同一であっても異なってもよいが、特に下記式(AL-10)で示される基、下記式(AL-11)で示されるアセタール基、下記式(AL-12)で示される三級アルキル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【化 1 4】



10

【0039】

式 (AL-10)、(AL-11) において、 R^{51} 、 R^{54} は炭素数 1 ~ 40、特に 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。 R^{52} 、 R^{53} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよく、 $a5$ は 0 ~ 10、特に 1 ~ 5 の整数である。 R^{52} と R^{53} 、 R^{52} と R^{54} 、又は R^{53} と R^{54} はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 16 の環、特に脂環を形成してもよい。

20

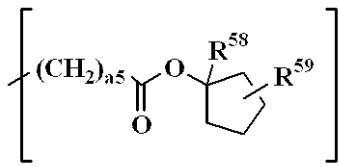
R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の 1 価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。あるいは R^{55} と R^{56} 、 R^{55} と R^{57} 、又は R^{56} と R^{57} はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 16 の環、特に脂環を形成してもよい。

【0040】

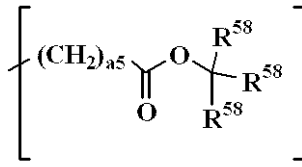
式 (AL-10) で示される基を具体的に例示すると、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等、また下記一般式 (AL-10) - 1 ~ (AL-10) - 10 で示される置換基が挙げられる。

30

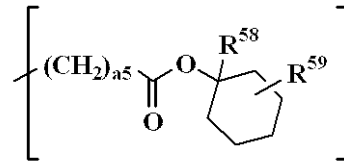
【化 15】



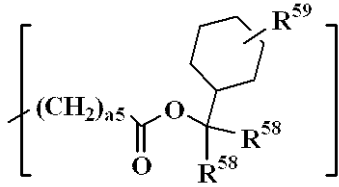
(AL-10)-1



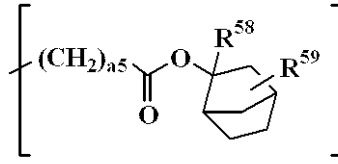
(AL-10)-2



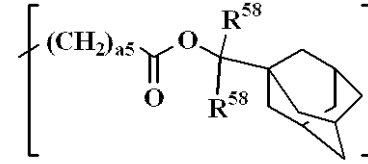
(AL-10)-3



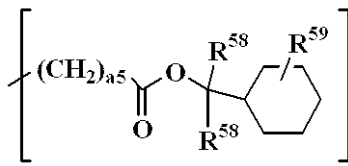
(AL-10)-4



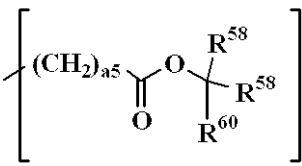
(AL-10)-5



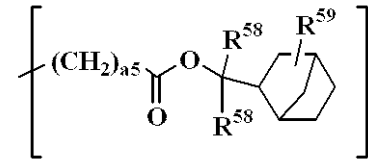
(AL-10)-6



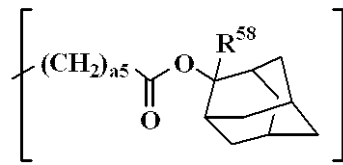
(AL-10)-7



(AL-10)-8



(AL-10)-9



(AL-10)-10

10

20

30

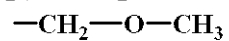
【0041】

式 (AL-10)-1 ~ (AL-10)-10 中、 R^{58} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。 R^{59} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{60} は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。 $a5$ は上記の通りである。

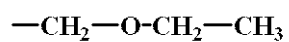
【0042】

前記式 (AL-11) で示されるアセタール基を下記式 (AL-11)-1 ~ (AL-11)-112 に例示する。

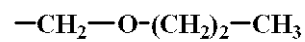
【化 1 6】



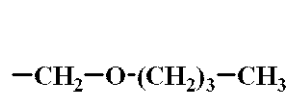
(AL-11)-1



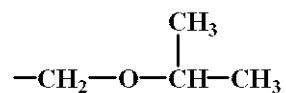
(AL-11)-2



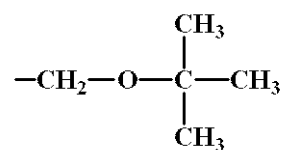
(AL-11)-3



(AL-11)-4

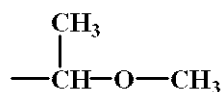


(AL-11)-5

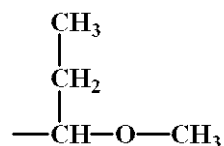


(AL-11)-6

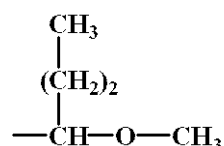
10



(AL-11)-7

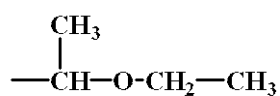


(AL-11)-8

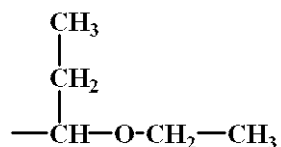


(AL-11)-9

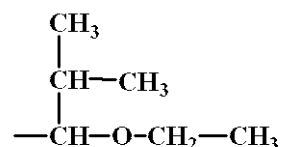
20



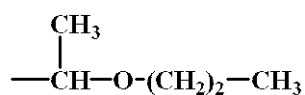
(AL-11)-10



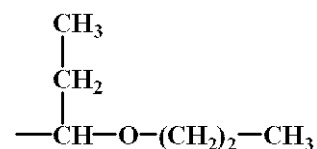
(AL-11)-11



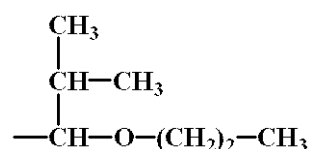
(AL-11)-12



(AL-11)-13



(AL-11)-14

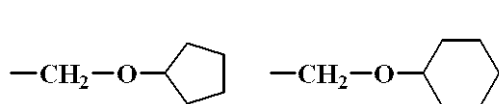


(AL-11)-15

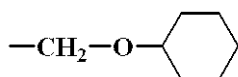
30

【 0 0 4 3 】

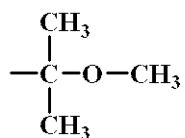
【化 1 7】



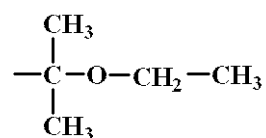
(AL-11)-16



(AL-11)-17

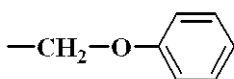


(AL-11)-18

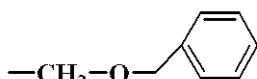


(AL-11)-19

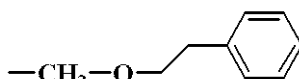
10



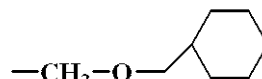
(AL-11)-20



(AL-11)-21

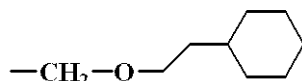


(AL-11)-22

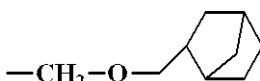


(AL-11)-23

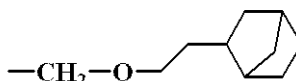
20



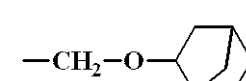
(AL-11)-24



(AL-11)-25

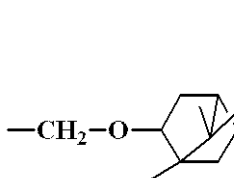


(AL-11)-26

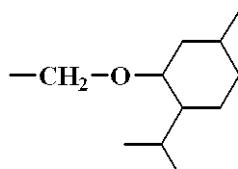


(AL-11)-27

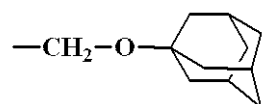
30



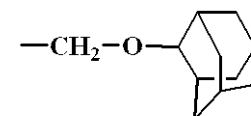
(AL-11)-28



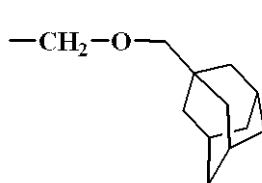
(AL-11)-29



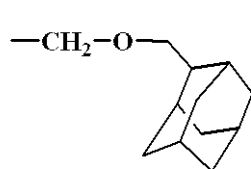
(AL-11)-30



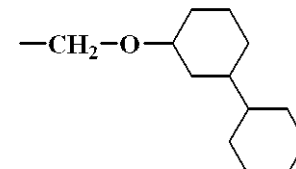
(AL-11)-31



(AL-11)-32



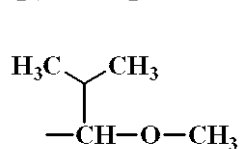
(AL-11)-33



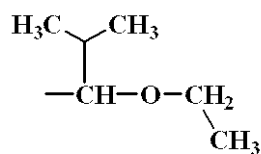
(AL-11)-34

【 0 0 4 4 】

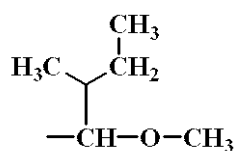
【化 1 8】



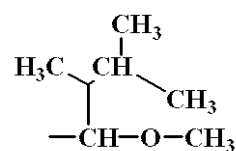
(AL-11)-35



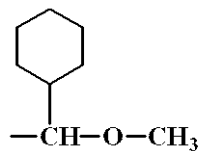
(AL-11)-36



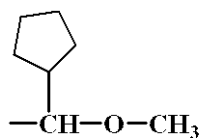
(AL-11)-37



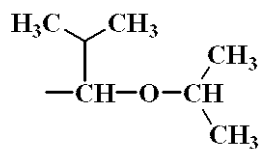
(AL-11)-38



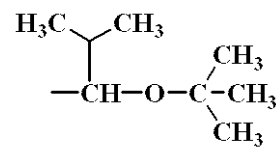
(AL-11)-39



(AL-11)-40

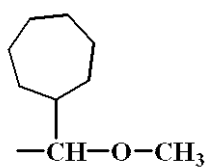


(AL-11)-41

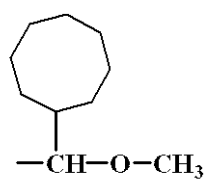


(AL-11)-42

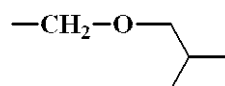
10



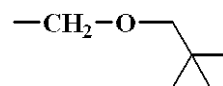
(AL-11)-43



(AL-11)-44

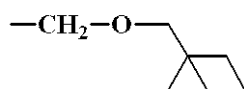


(AL-11)-45

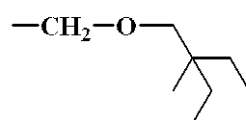


(AL-11)-46

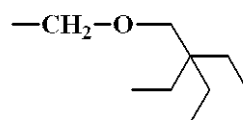
20



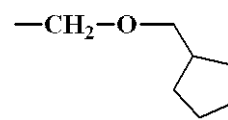
(AL-11)-47



(AL-11)-48

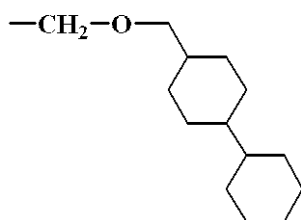


(AL-11)-49

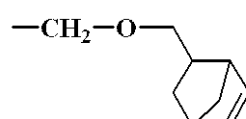


(AL-11)-50

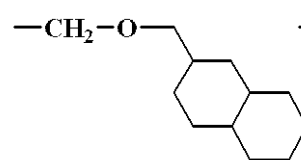
30



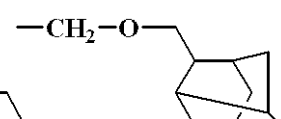
(AL-11)-51



(AL-11)-52

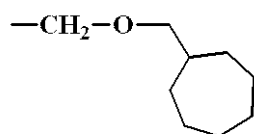


(AL-11)-53

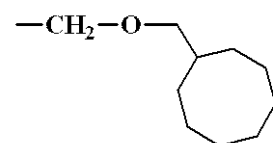


(AL-11)-54

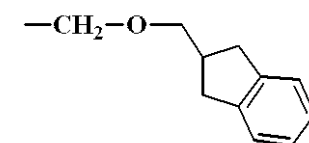
40



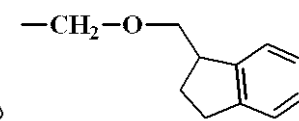
(AL-11)-55



(AL-11)-56



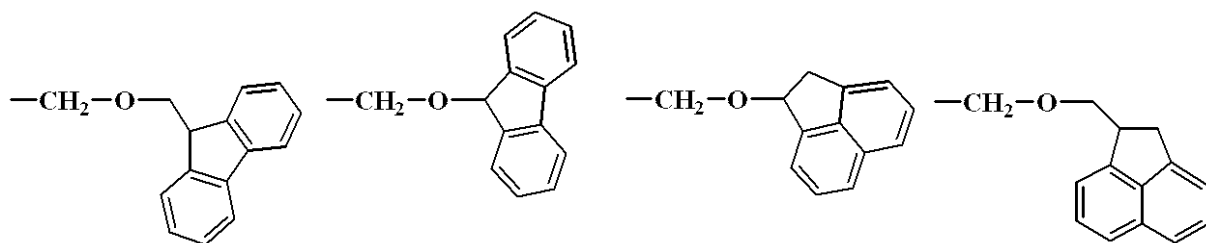
(AL-11)-57



(AL-11)-58

【 0 0 4 5】

【化 19】



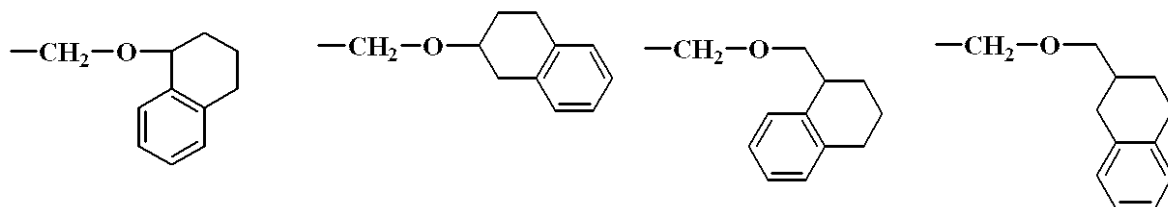
(AL-11)-59

(AL-11)-60

(AL-11)-61

(AL-11)-62

10



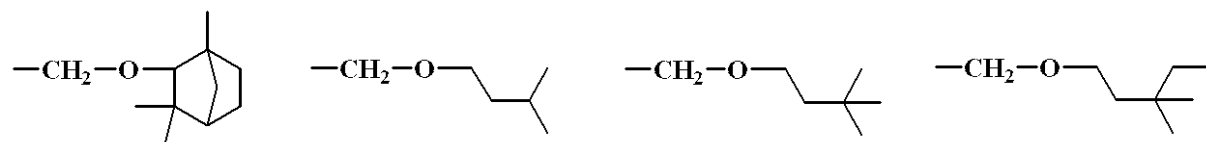
(AL-11)-63

(AL-11)-64

(AL-11)-65

(AL-11)-66

20



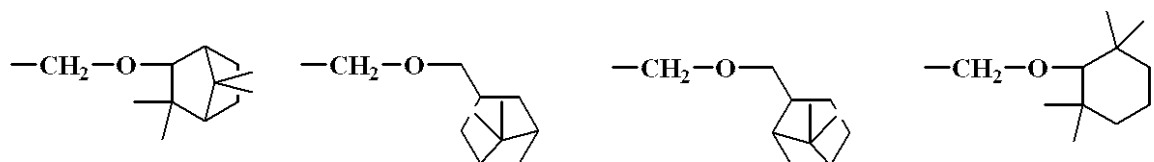
(AL-11)-67

(AL-11)-68

(AL-11)-69

(AL-11)-70

30



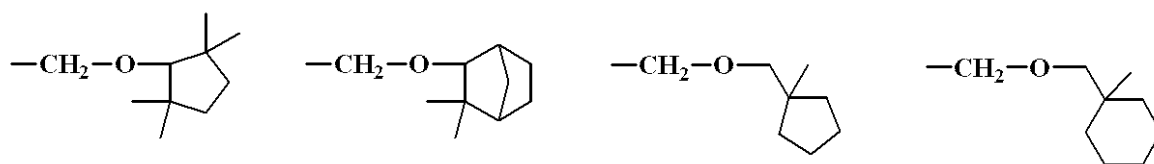
(AL-11)-71

(AL-11)-72

(AL-11)-73

(AL-11)-74

40

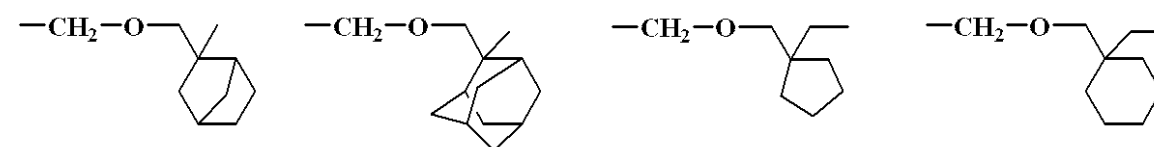


(AL-11)-75

(AL-11)-76

(AL-11)-77

(AL-11)-78



(AL-11)-79

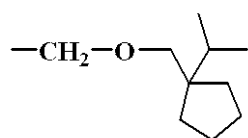
(AL-11)-80

(AL-11)-81

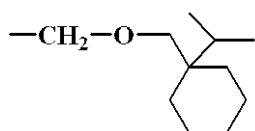
(AL-11)-82

【 0 0 4 6 】

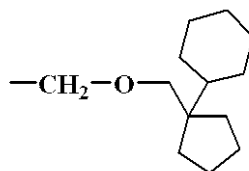
【化 2 0】



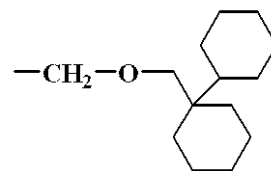
(AL-11)-83



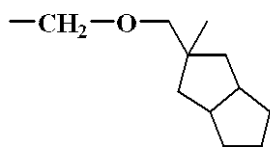
(AL-11)-84



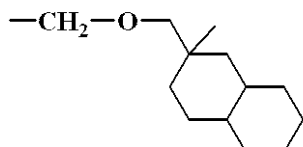
(AL-11)-85



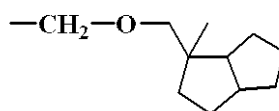
(AL-11)-86



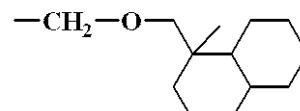
(AL-11)-87



(AL-11)-88

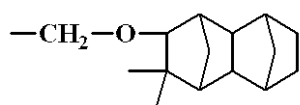


(AL-11)-89

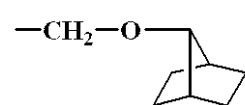


(AL-11)-90

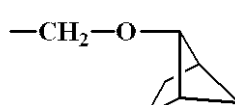
10



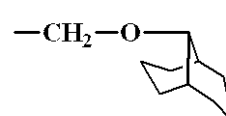
(AL-11)-91



(AL-11)-92

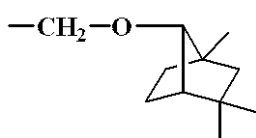


(AL-11)-93

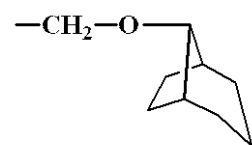


(AL-11)-94

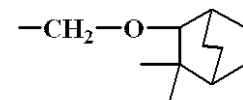
20



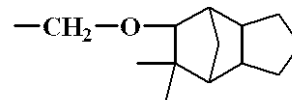
(AL-11)-95



(AL-11)-96

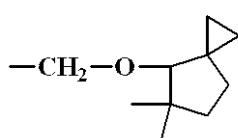


(AL-11)-97

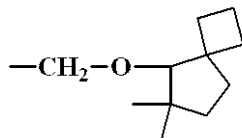


(AL-11)-98

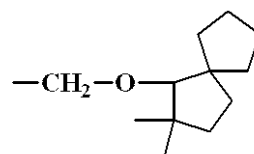
30



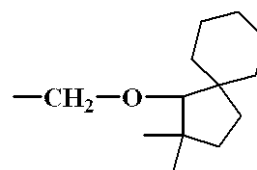
(AL-11)-99



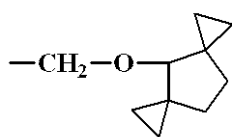
(AL-11)-100



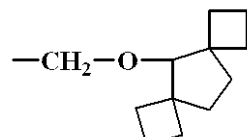
(AL-11)-101



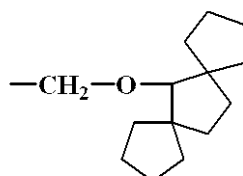
(AL-11)-102



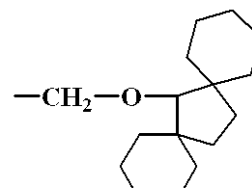
(AL-11)-103



(AL-11)-104



(AL-11)-105

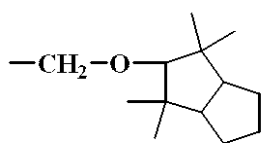


(AL-11)-106

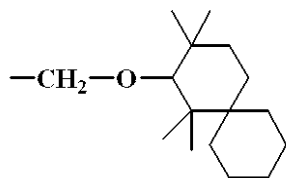
40

【 0 0 4 7】

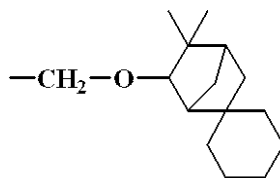
【化 2 1】



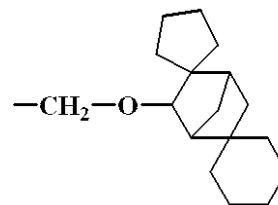
(AL-11)-107



(AL-11)-108

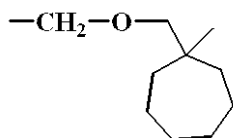


(AL-11)-109

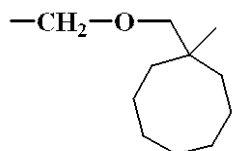


(AL-11)-110

10



(AL-11)-111



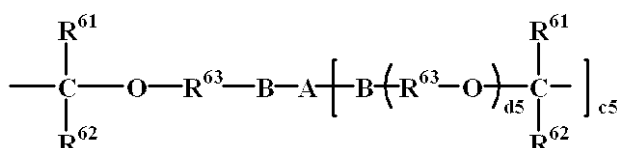
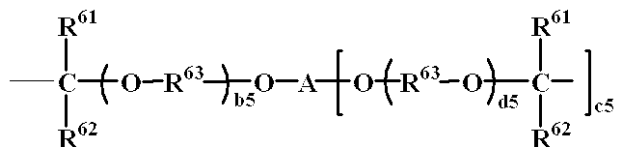
(AL-11)-112

【 0 0 4 8】

また、酸不安定基として、下記一般式 (AL-11a) あるいは (AL-11b) で示される基が挙げられ、該酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

20

【化 2 2】



30

【 0 0 4 9】

上記式中、 R^{61} 、 R^{62} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{61} と R^{62} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{61} 、 R^{62} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{63} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b5$ 、 $d5$ は0又は1～10の整数、好ましくは0又は1～5の整数、 $c5$ は1～7の整数である。Aは、 $(c5+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは ---COO--- 、 ---NHCOO--- 又は ---NHCONH--- を示す。

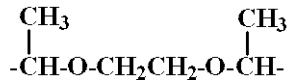
40

この場合、好ましくはAは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルカントリイル基、アルカントトライル基、又は炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c5$ は好ましくは1～3の整数である。

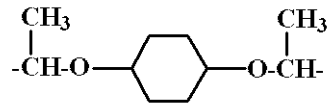
【 0 0 5 0】

一般式 (AL-11a)、(AL-11b) で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式 (AL-11) - 113～(AL-11) - 120のものが挙げられる。

【化 2 3】



(AL-11)-113



(AL-11)-114

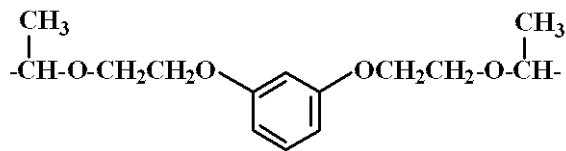


(AL-11)-115

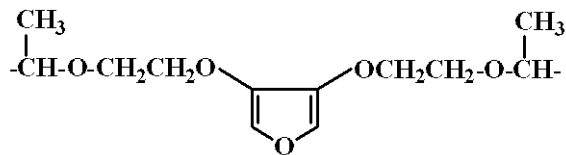
10



(AL-11)-116

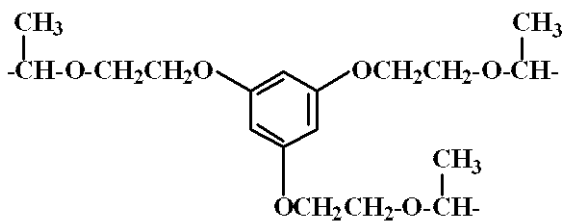


(AL-11)-117



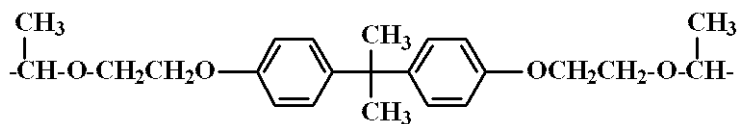
(AL-11)-118

20



(AL-11)-119

30

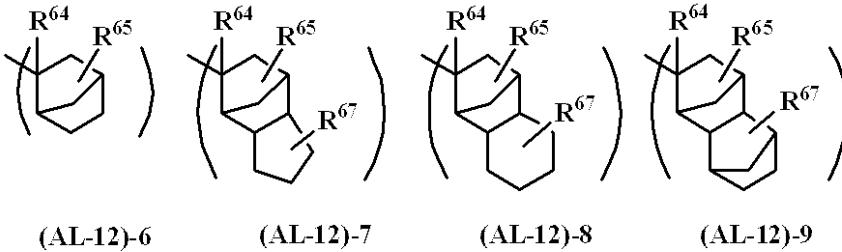
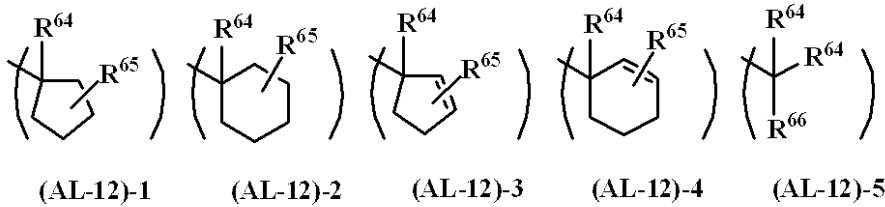


(AL-11)-120

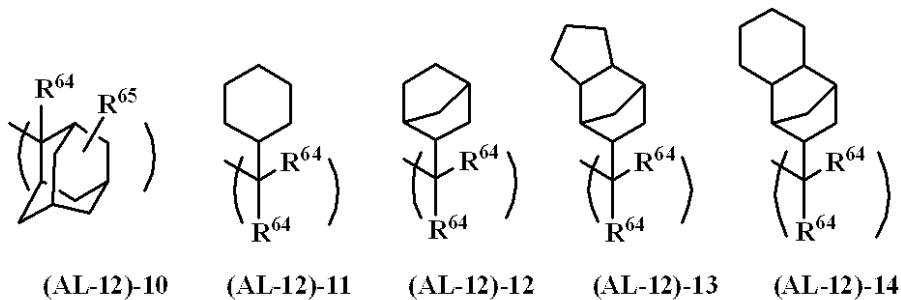
【0051】

次に、前記式（AL-12）に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、tert-アミル基等、あるいは下記一般式（AL-12）-1～（AL-12）-16で示される基を挙げることができる。

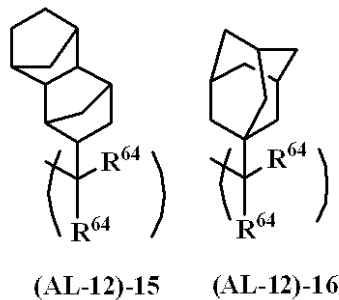
【化 2 4】



10



20



30

【0052】

上記式中、 R^{64} は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示し、 R^{64} 同士が結合して環を形成してもよい。 R^{65} 、 R^{67} は水素原子、又はメチル基、エチル基を示す。 R^{66} は炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。

【0053】

更に、酸不安定基として、下記式(A L-12)-17に示す基が挙げられ、2個以上のアルキレン基、又はアリーレン基である R^{68} を含む該酸不安定基によってベース樹脂が分子内あるいは分子間架橋されていてもよい。式(A L-12)-17の R^{64} は前述と同様、 R^{68} は単結合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。 b は0～3の整数である。式(A L-12)-17は上記酸不安定基のいずれにも適用される。

40

【化 2 5】

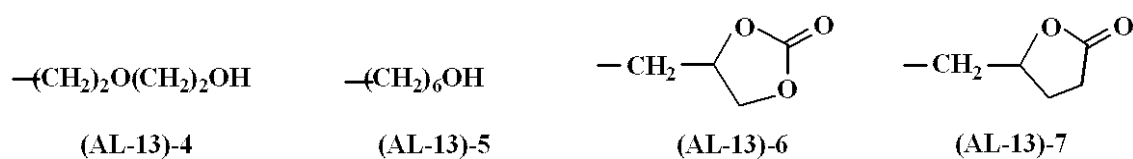
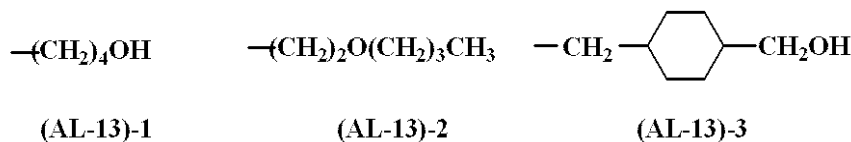


【0054】

なお、上述した R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} は酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式 (AL-13) - 1 ~ (AL-13) - 7 に示すことができる。

10

【化 2 6】

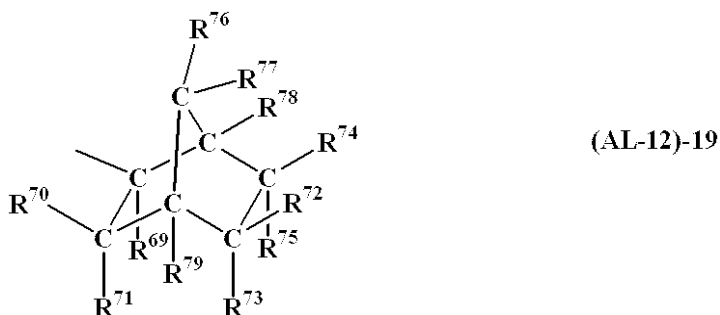


20

【0055】

特に、上記式 (AL-12) の酸不安定基としては、下記式 (AL-12) - 19 に示されるエキソ体構造を有するものが好ましい。

【化 2 7】



30

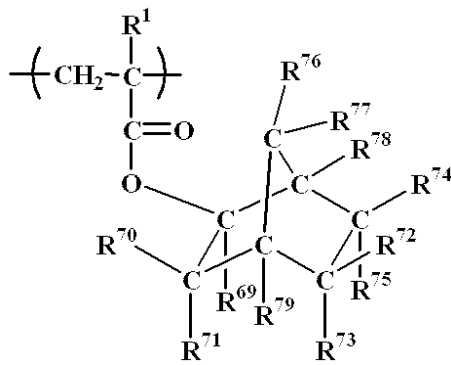
(式中、 R^{69} は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{70} \sim R^{75}$ 及び R^{78} 、 R^{79} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の 1 価炭化水素基を示し、 R^{76} 、 R^{77} は水素原子を示す。あるいは、 R^{70} と R^{71} 、 R^{72} と R^{74} 、 R^{72} と R^{75} 、 R^{73} と R^{75} 、 R^{73} と R^{79} 、 R^{74} と R^{78} 、 R^{76} と R^{77} 、又は R^{77} と R^{78} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環 (特に脂環) を形成していてもよく、その場合には環の形成に関与するものは炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基等の 2 価炭化水素基を示す。また R^{70} と R^{79} 、 R^{76} と R^{79} 、又は R^{72} と R^{74} は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。)

40

【0056】

ここで、一般式 (AL-12) - 19 に示すエキソ体構造を有する下記繰り返し単位

【化 2 8】

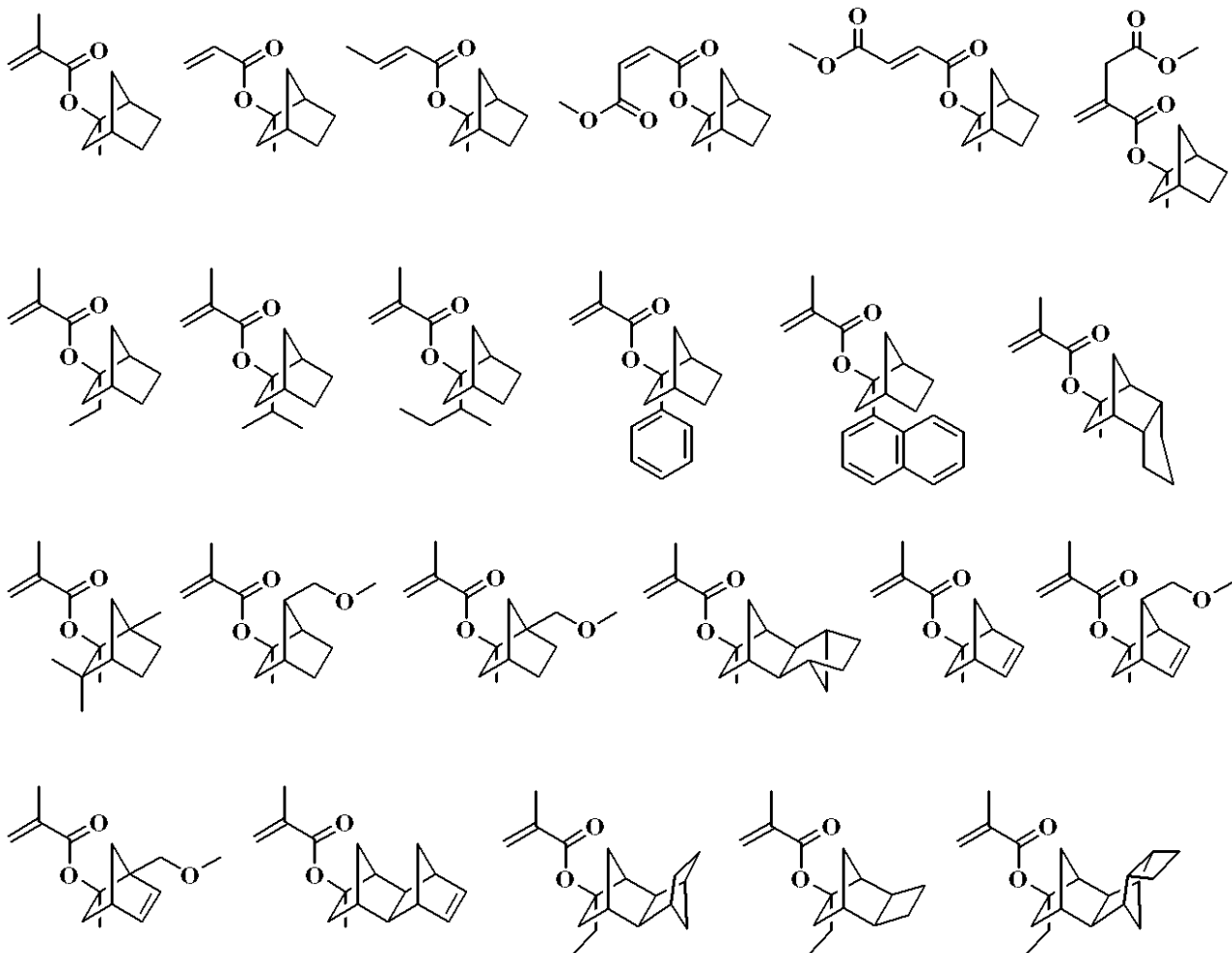


10

を得るためのエステル体のモノマーとしては、特開 2000-327633 号公報に示されている。R¹は上記の通りである。具体的には下記に示すものを挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【0057】

【化 2 9】



20

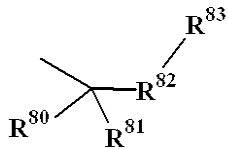
30

40

【0058】

更に、上記式 (AL-12) の酸不安定基としては、下記式 (AL-12)-20 に示されるフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基を挙げることができる。

【化 3 0】



(AL-12)-20

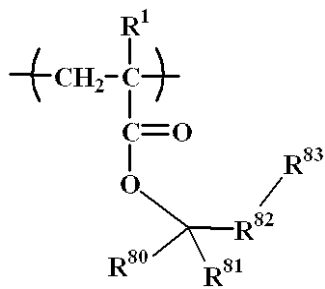
(式中、 R^{80} 、 R^{81} はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。又は、 R^{80} 、 R^{81} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{82} はフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基から選ばれる2価の基を示す。 R^{83} は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。)

10

【0059】

フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基で置換された繰り返し単位

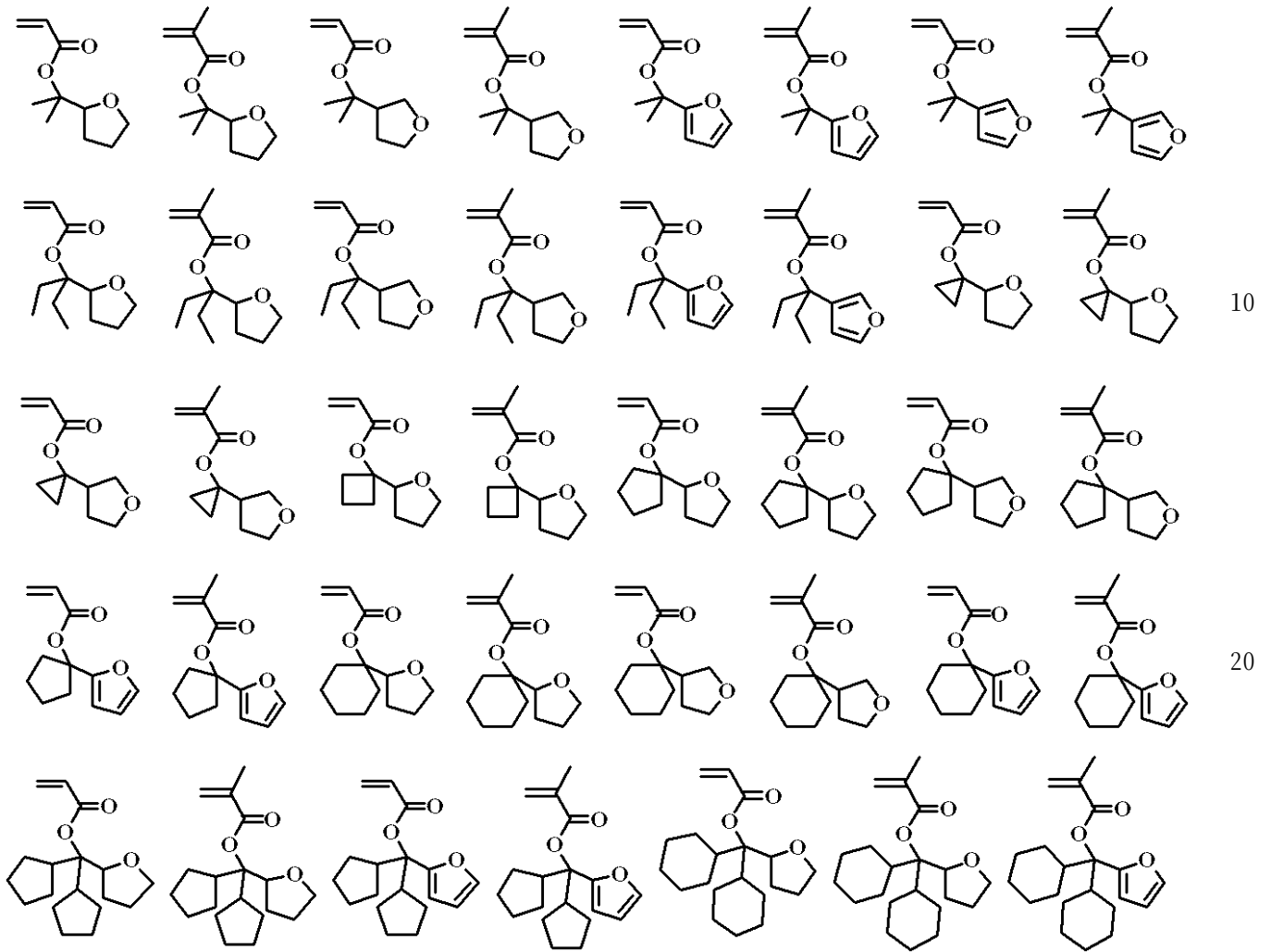
【化 3 1】



20

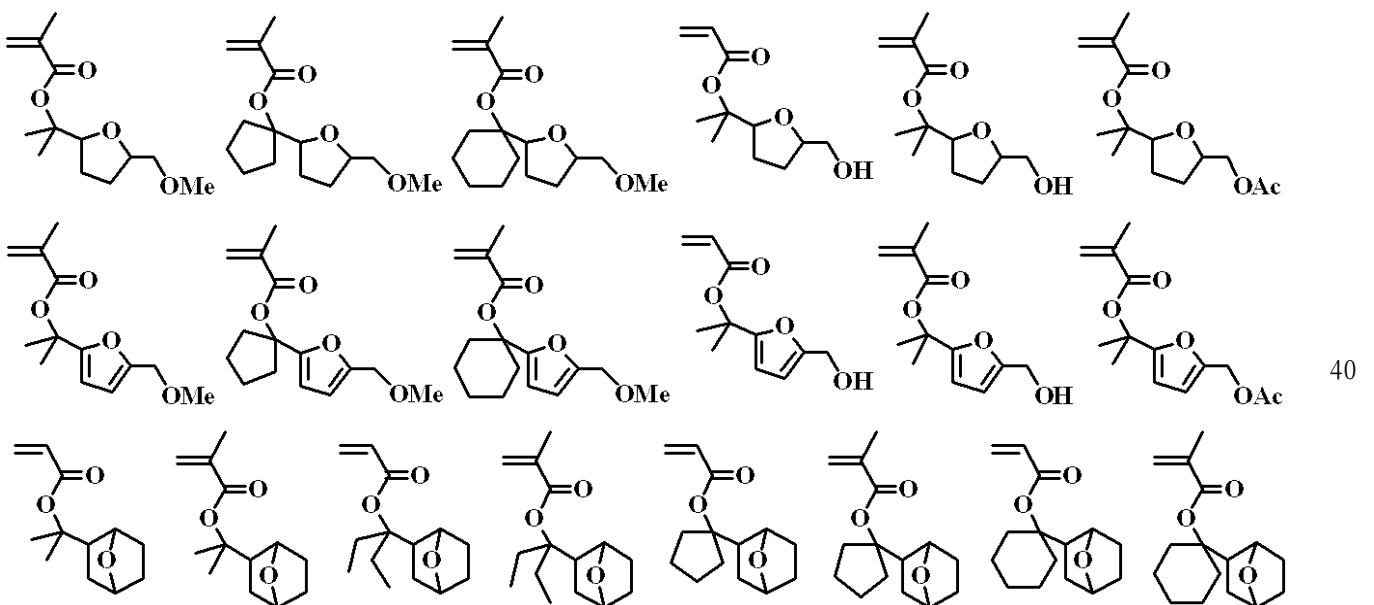
を得るためのモノマーとしては、下記に例示される。なお、 R^1 は上記の通りである。また、下記式中Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【化 3 2】



【0060】

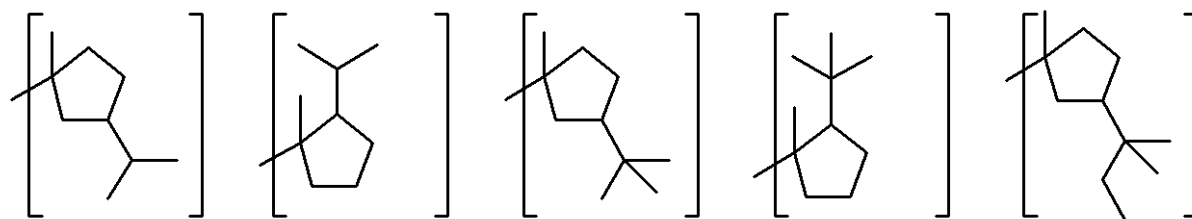
【化 3 3】



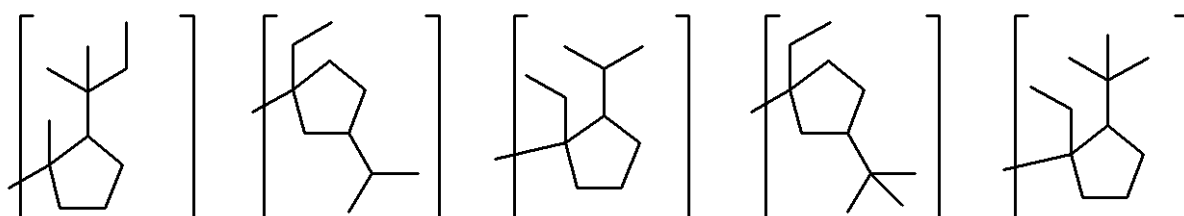
【0061】

前記式（AL-12）に示される三級アルキル基の酸不安定基として、環に直結した分岐アルキル基を有する場合、有機溶剤への溶解性が高い。このような酸不安定基は下記に例示することができる。

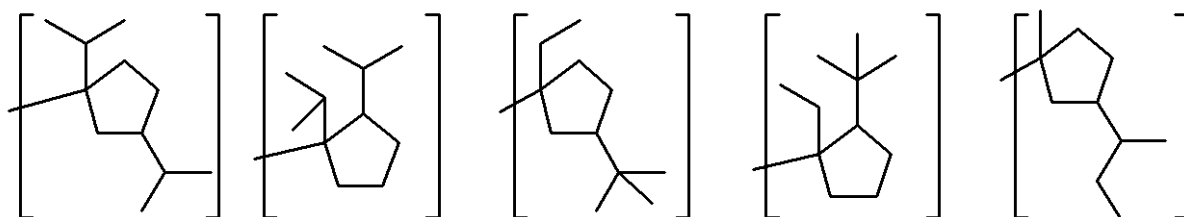
【化 3 4】



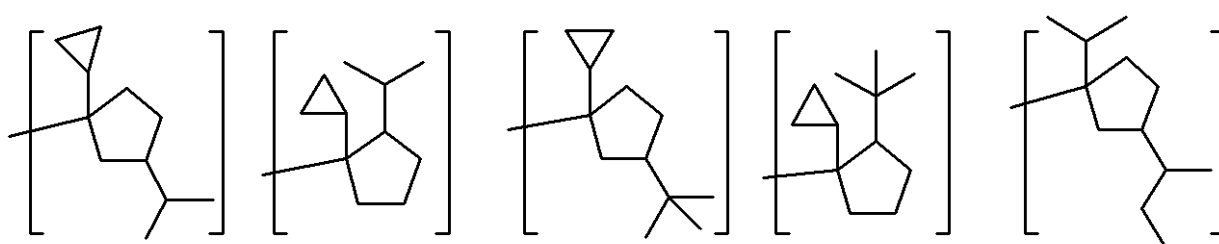
10



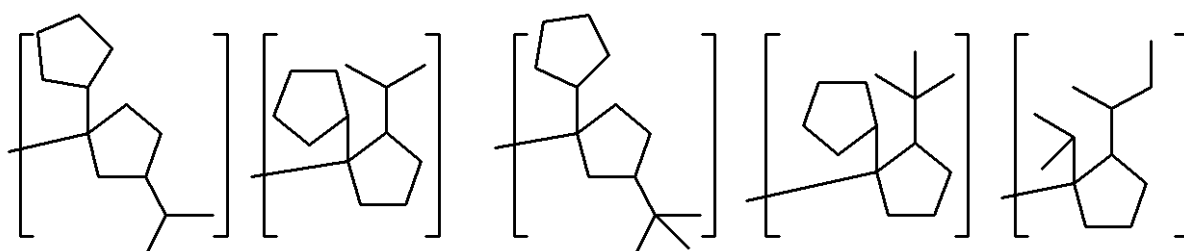
20



30

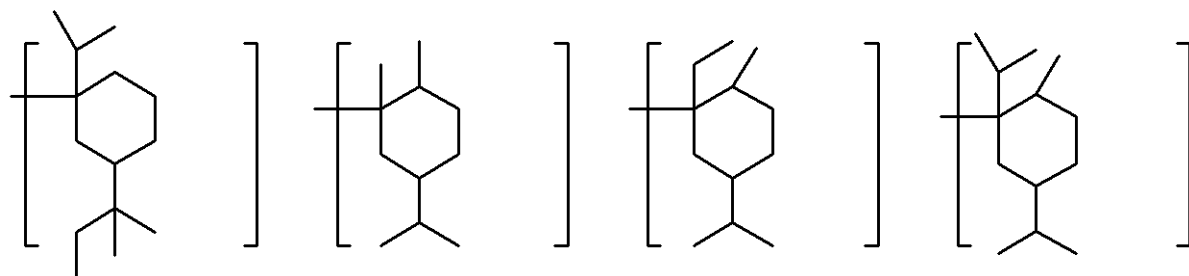
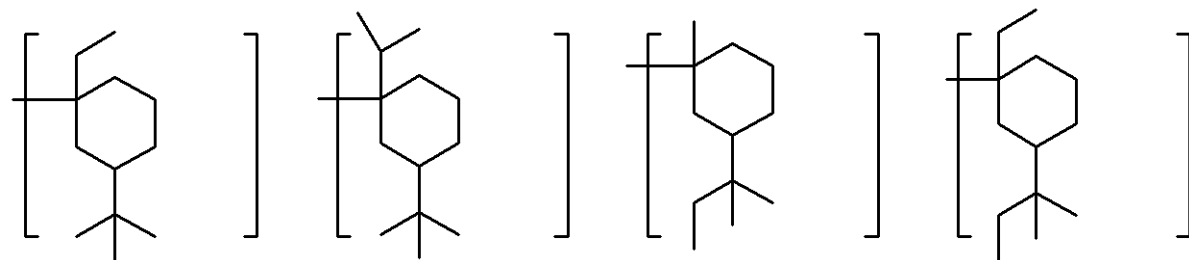
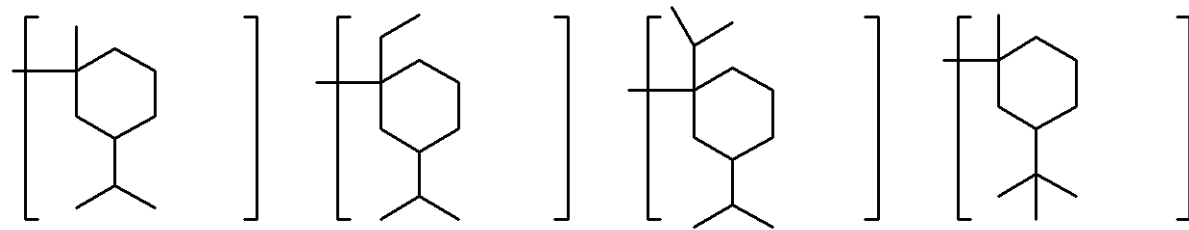
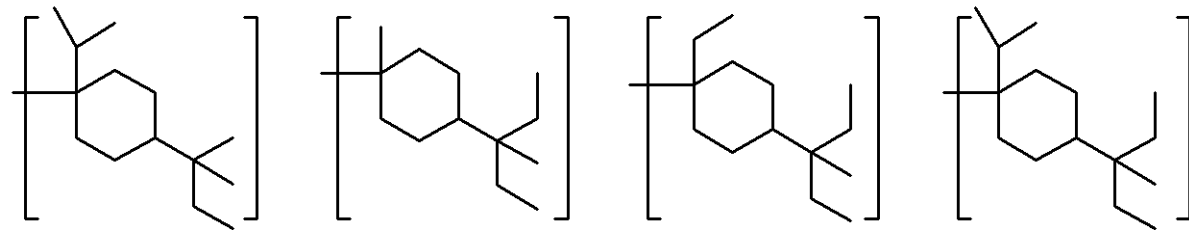
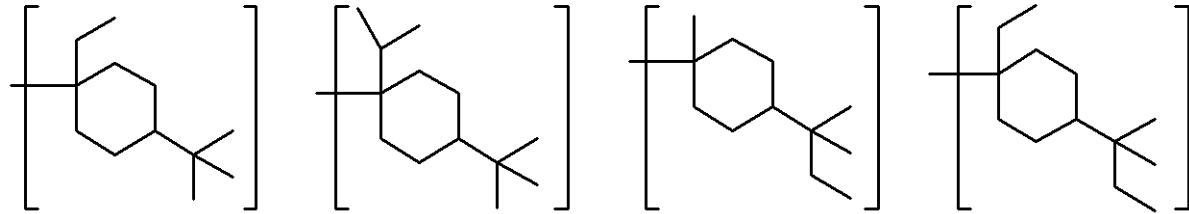
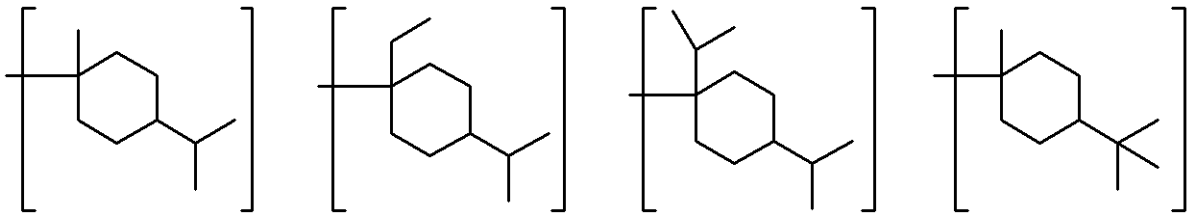


40



【 0 0 6 2 】

【化 3 5】



10

20

30

40

【0 0 6 3】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベース樹脂となる高分子化合

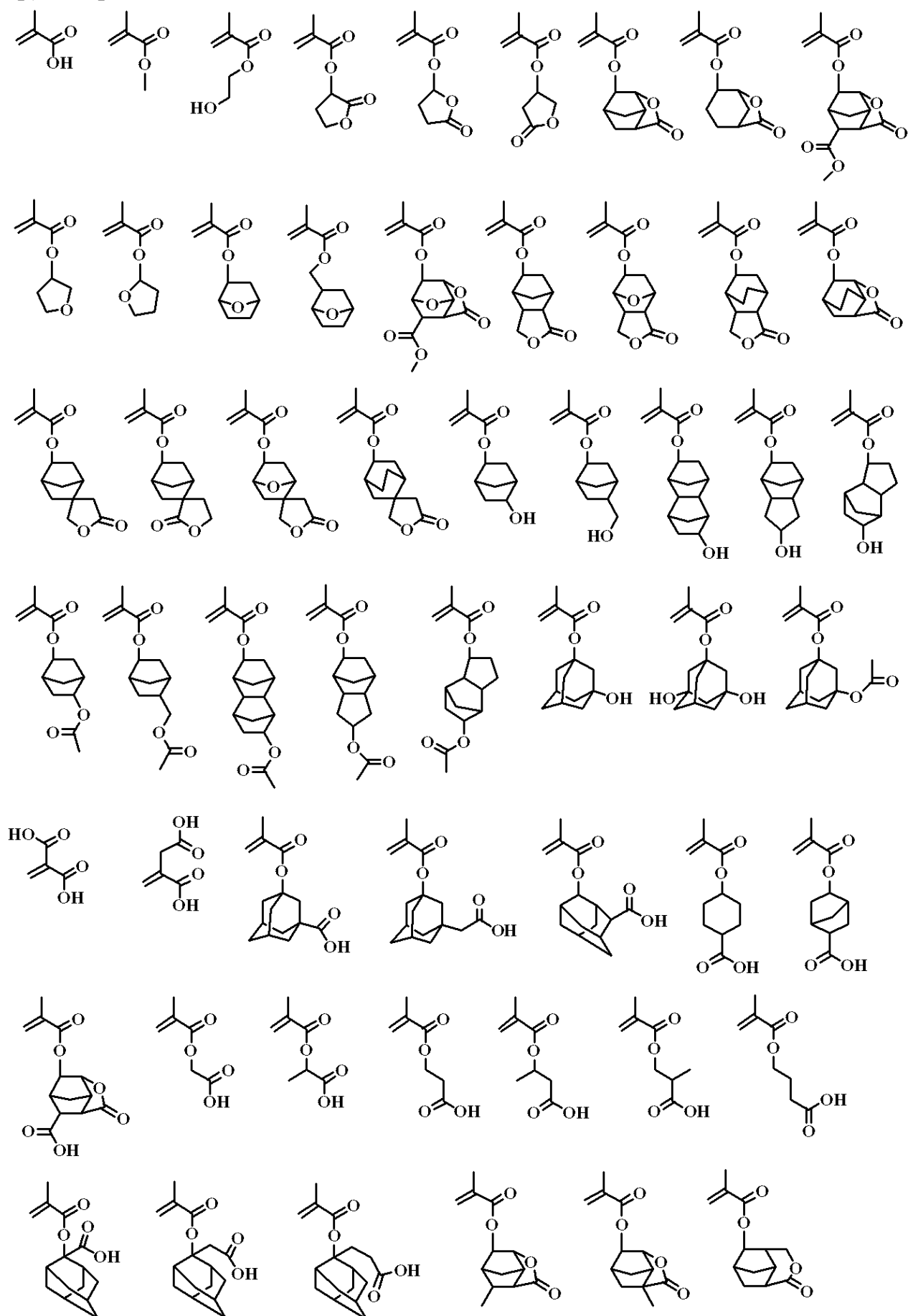
50

物は、一般式（１）中の酸不安定基を有する繰返し単位 a 1、a 2 を有することが好ましいが、更にはヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸エステル基、ジスルホン基、カーボネート基、アミド基等の密着性基を有するモノマーに由来する繰返し単位 b を共重合させてもよい。これらの中で、ラクトン環を密着性基として有するものが最も好ましく用いられる。

繰返し単位 b を得るためのモノマーとしては、具体的に下記に挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

【化 3 6】



10

20

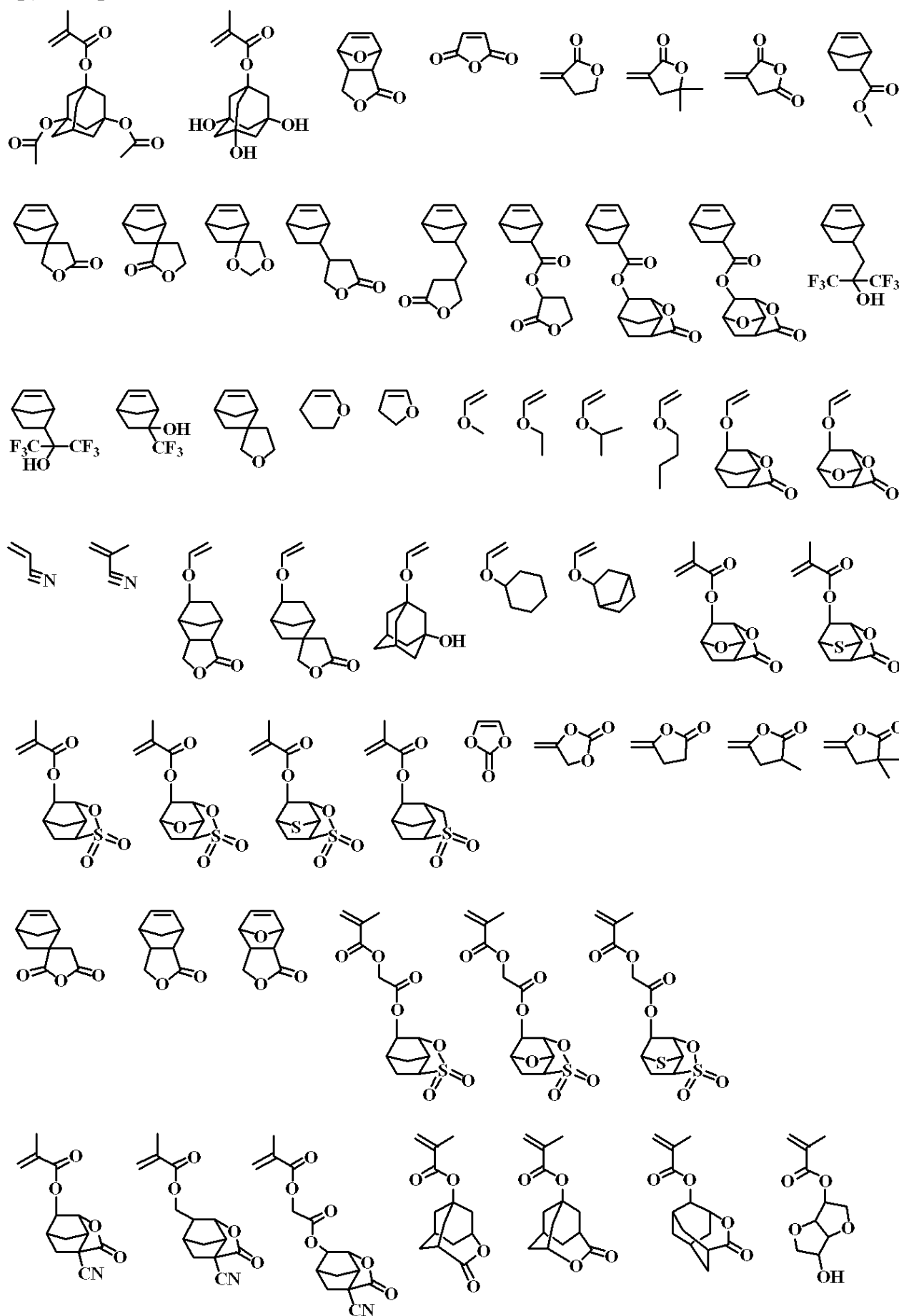
30

40

【0065】

50

【化 3 7】



10

20

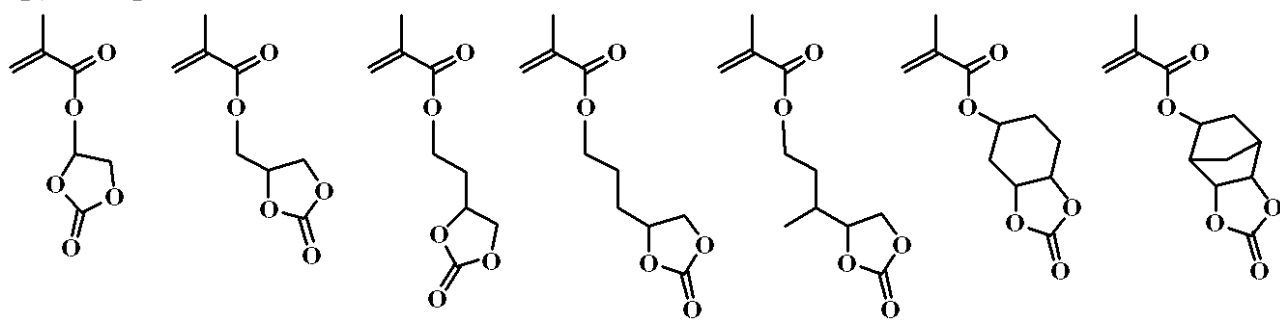
30

40

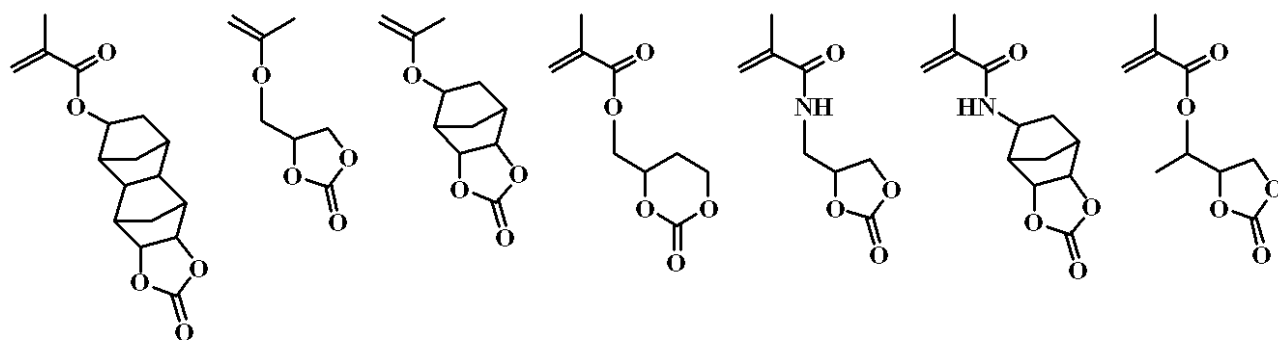
50

【 0 0 6 6 】

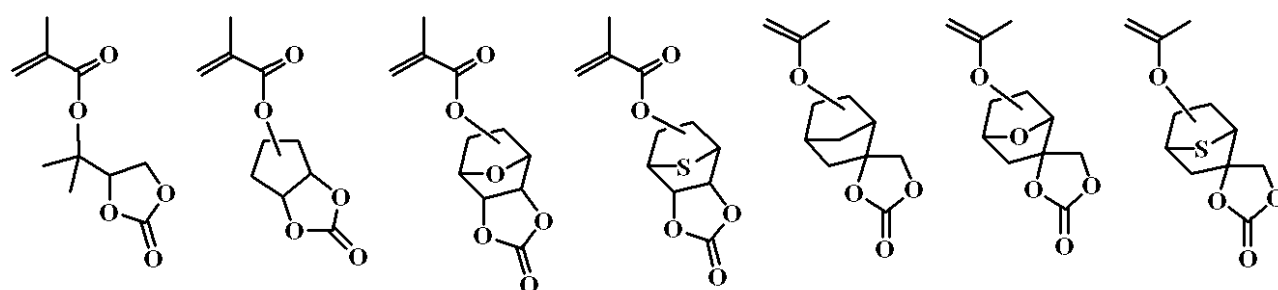
【化 3 8】



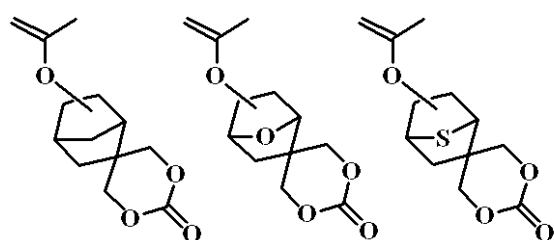
10



20

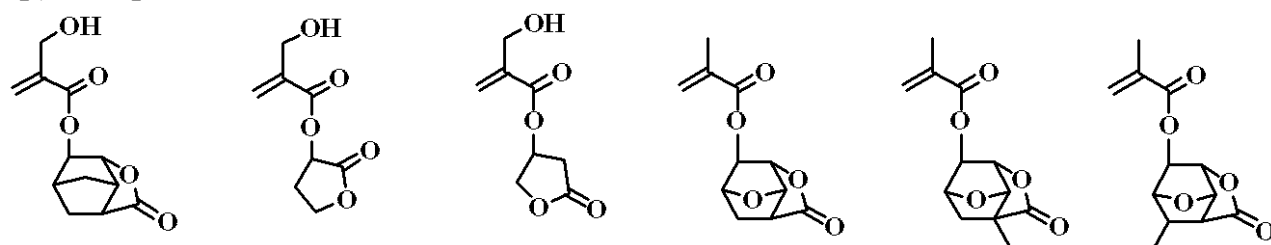


30

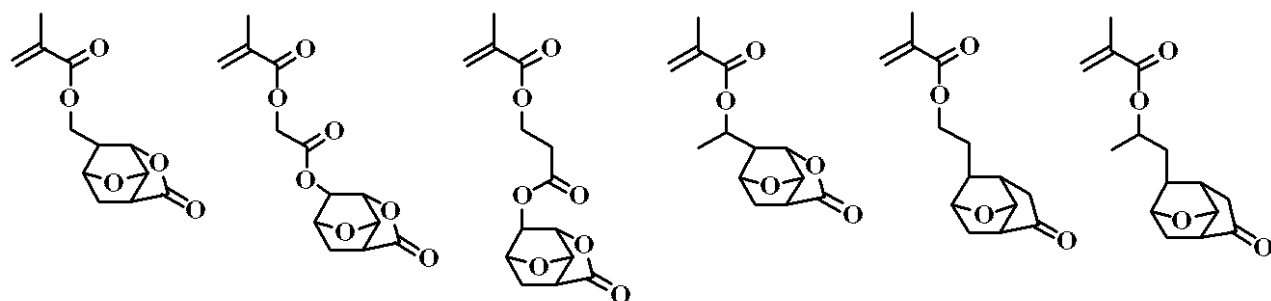


【 0 0 6 7 】

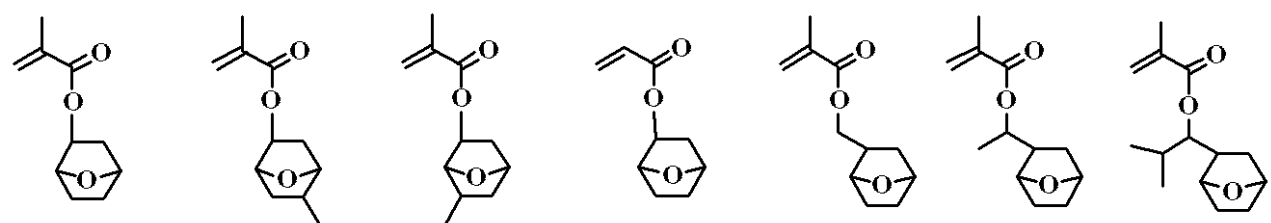
【化 3 9】



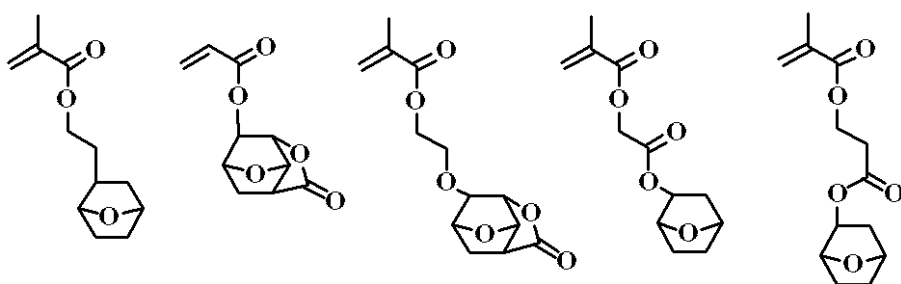
10



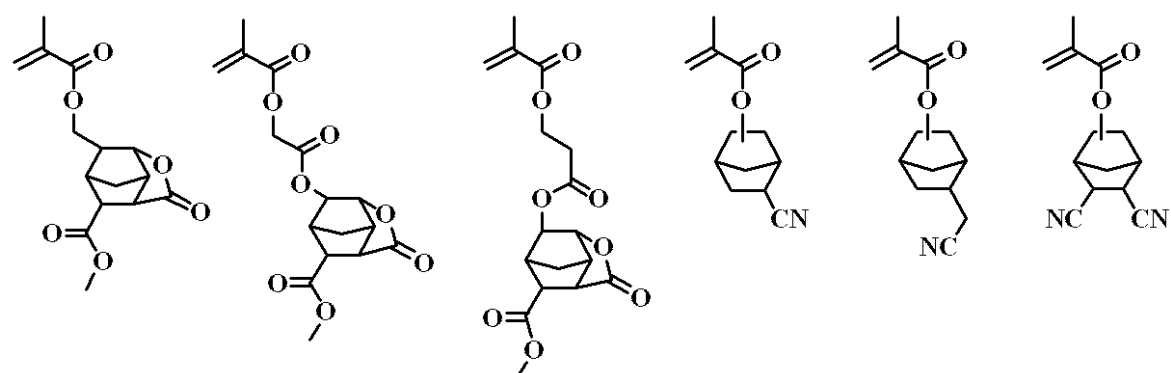
20



30

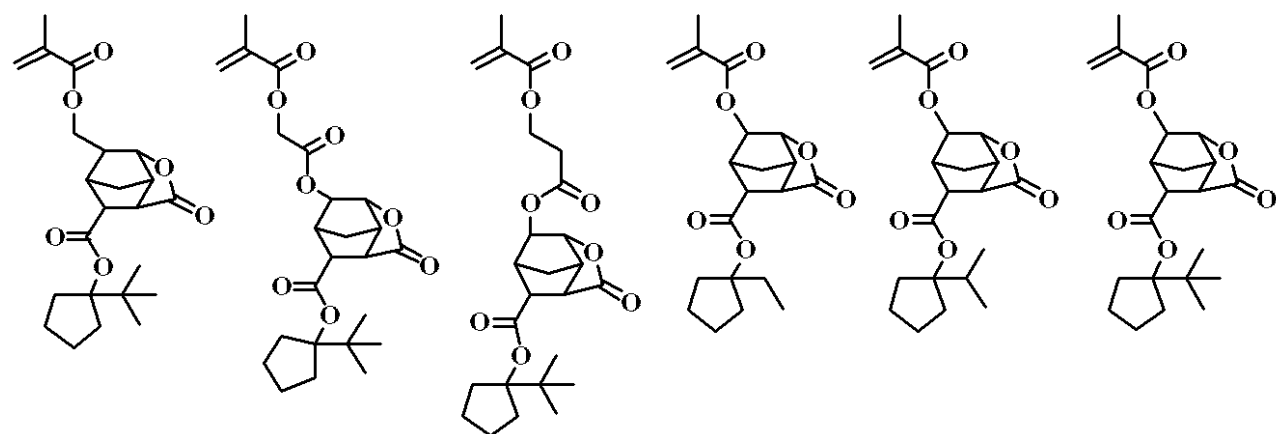
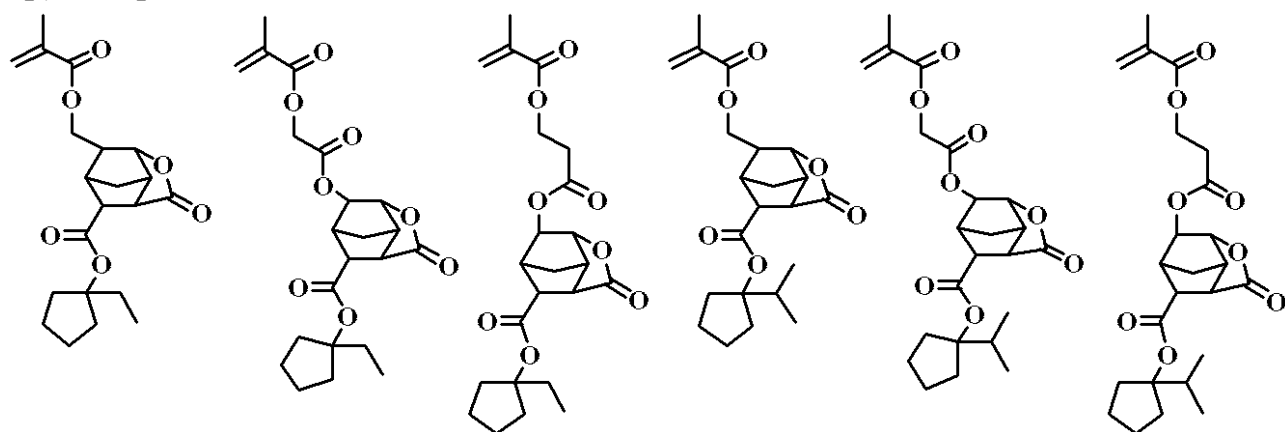


40



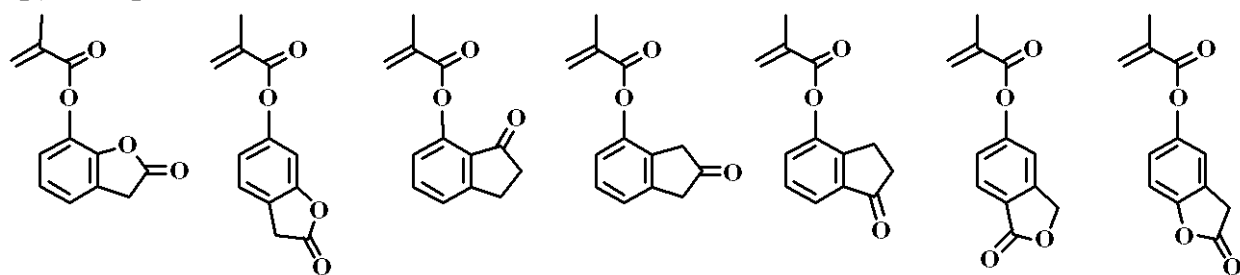
【 0 0 6 8 】

【化 4 0】

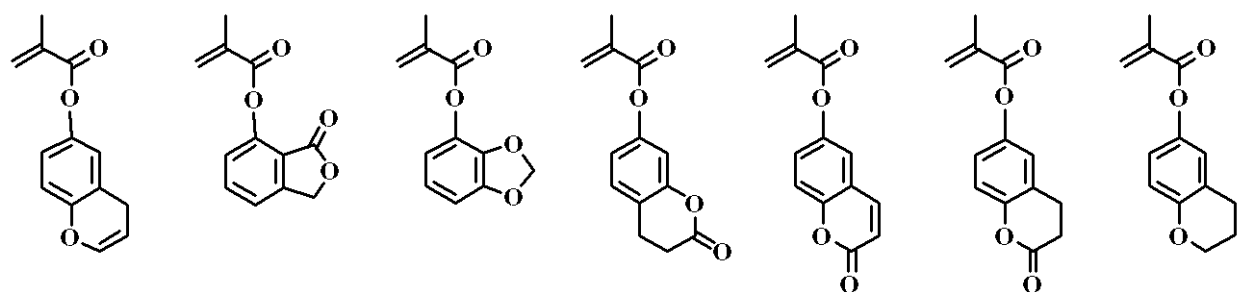


【 0 0 6 9 】

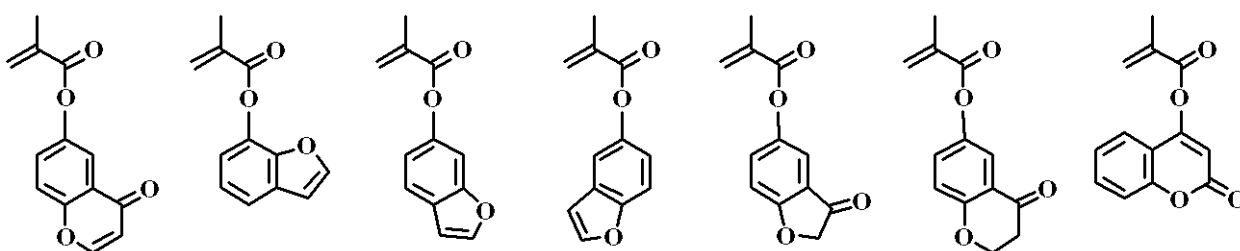
【化 4 1】



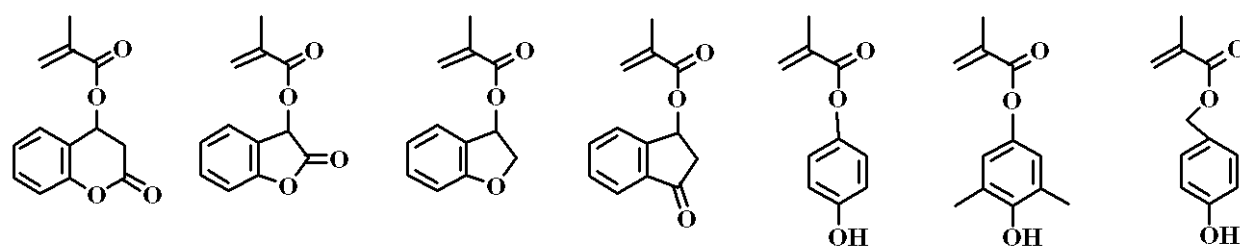
10



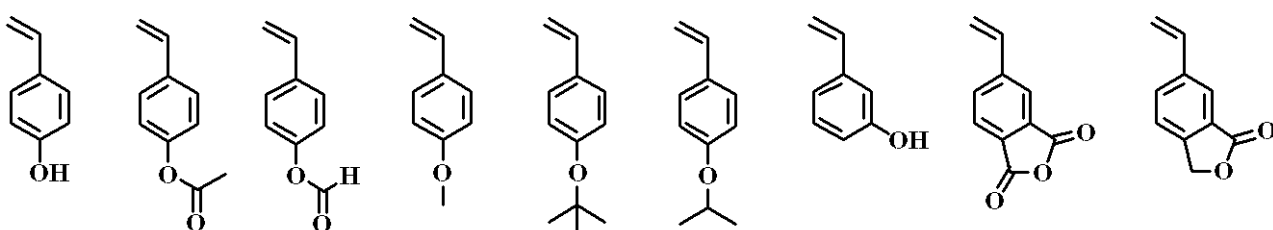
20



30

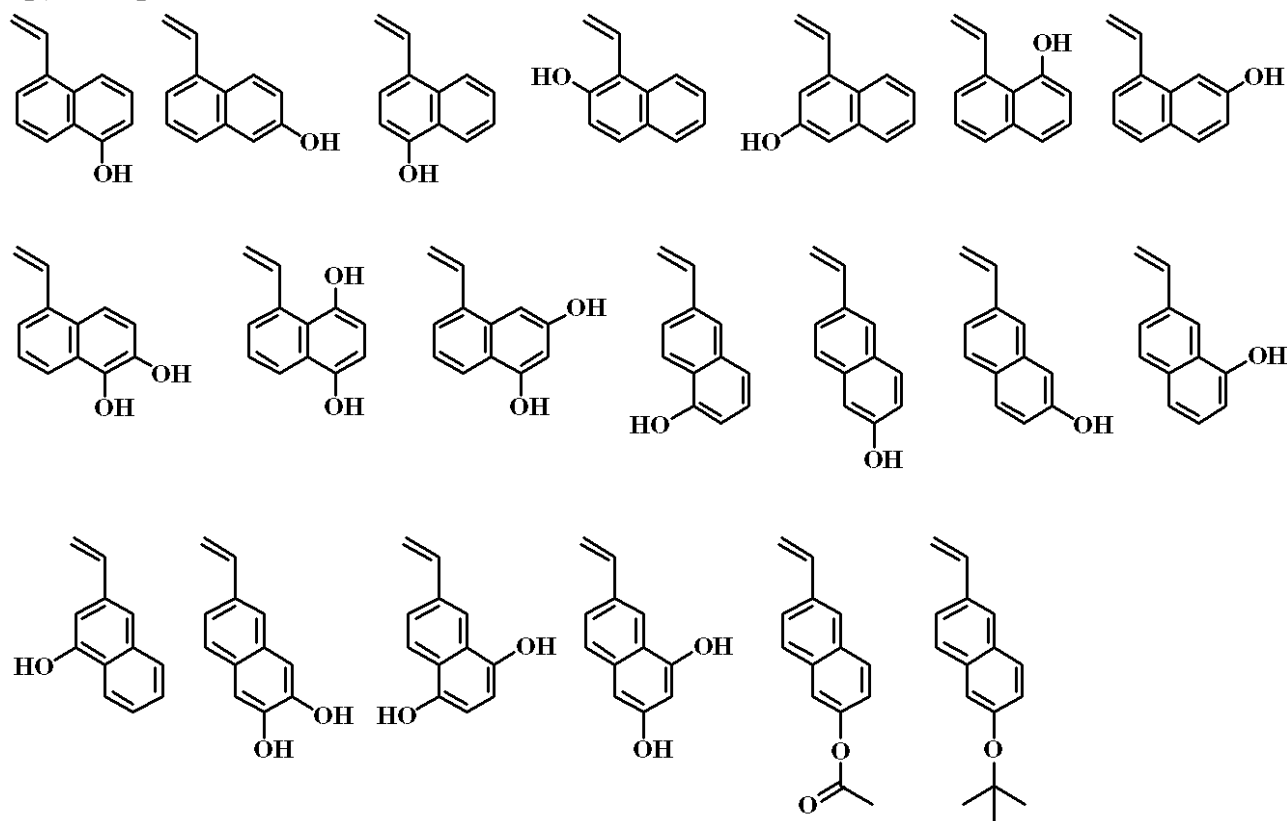


40



【 0 0 7 0 】

【化 4 2】

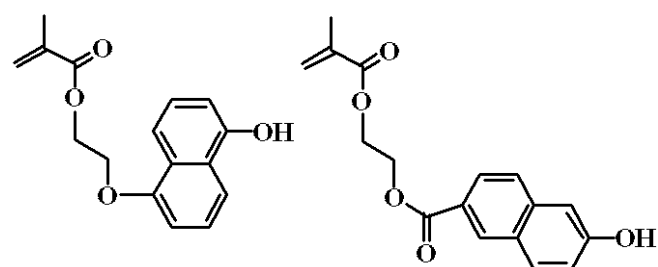
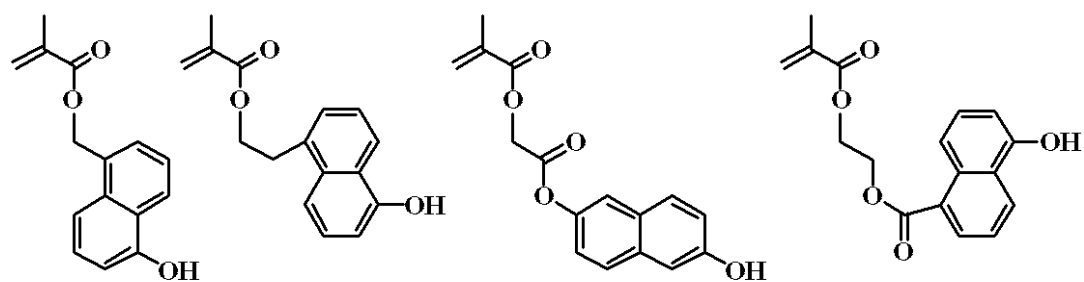
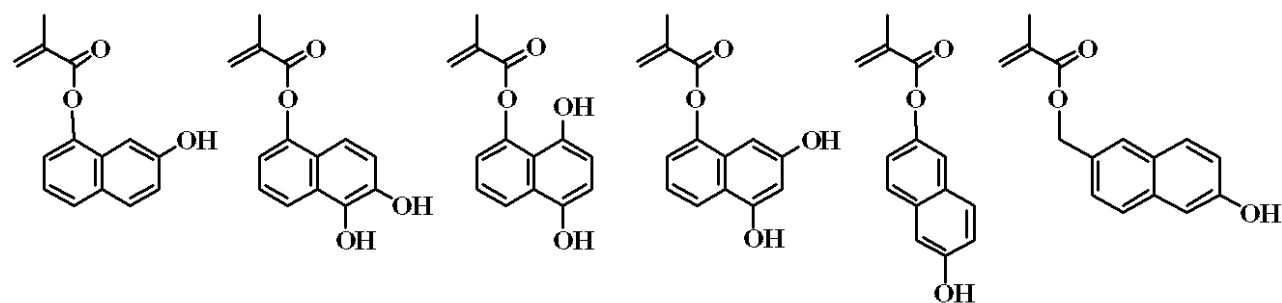
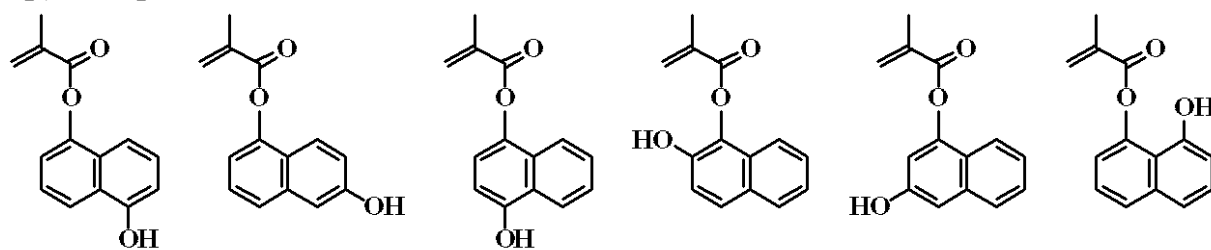


10

20

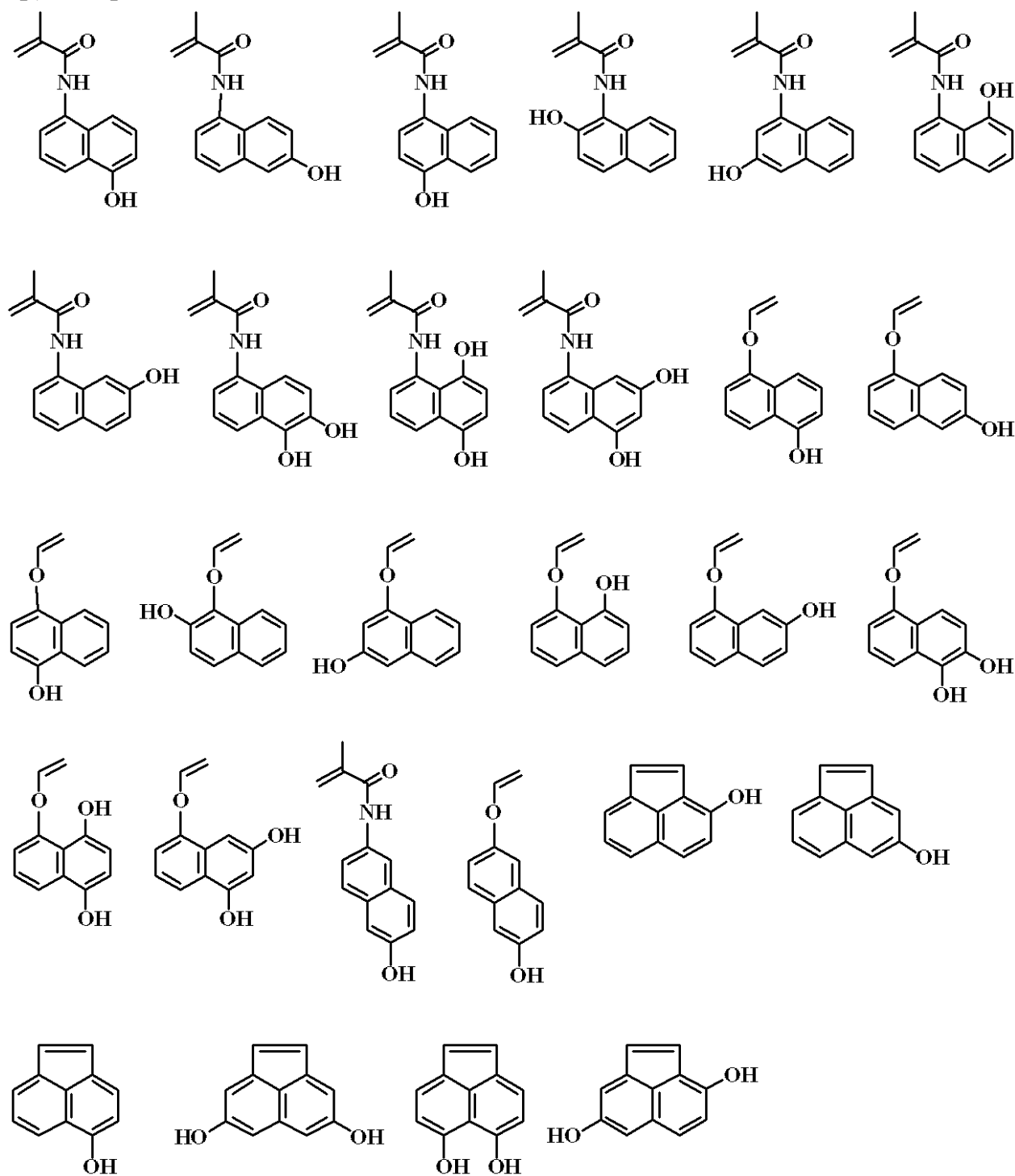
【 0 0 7 1】

【化 4 3】



【 0 0 7 2 】

【化 4 4】



10

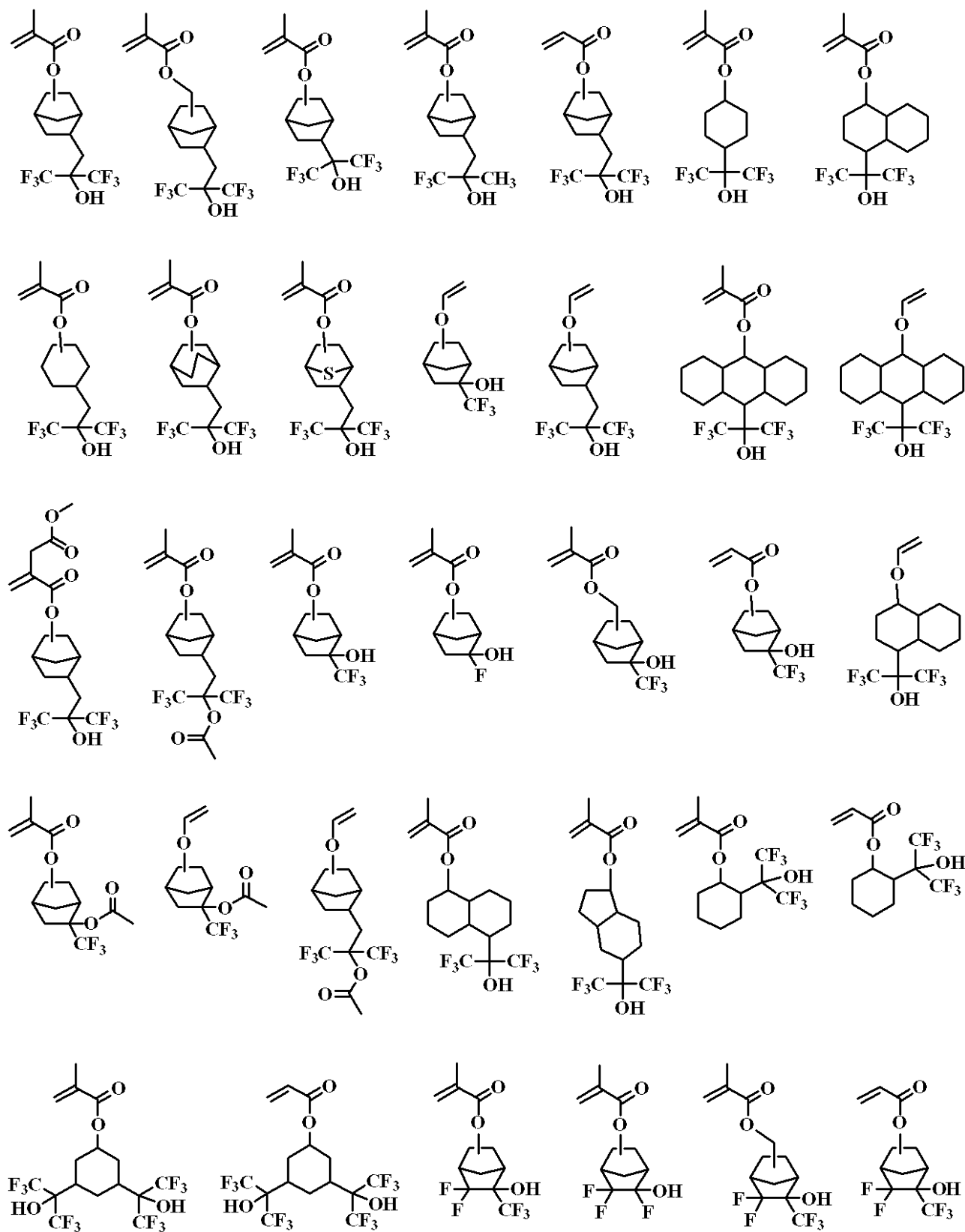
20

30

40

【0073】

【化 4 5】



10

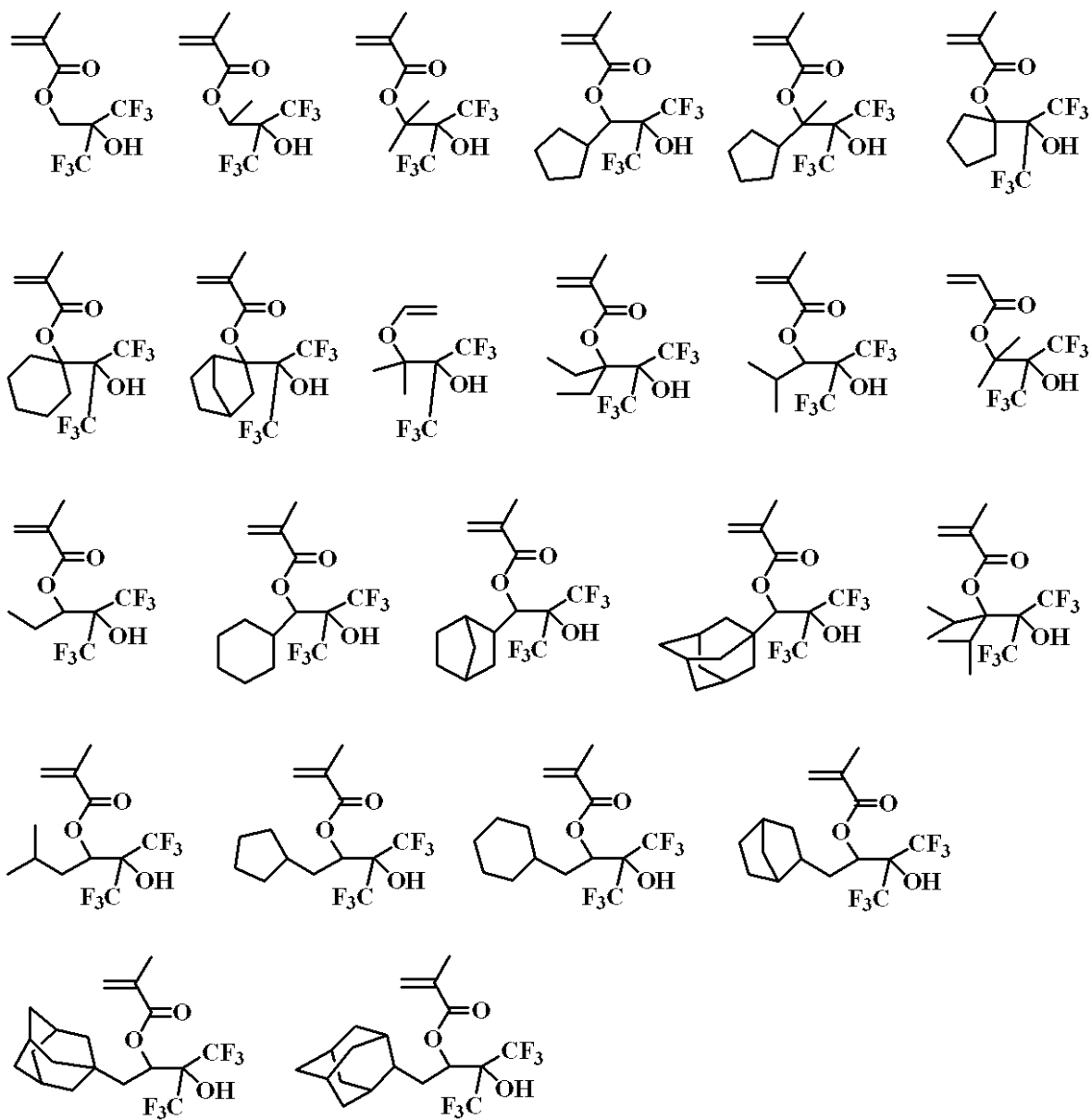
20

30

40

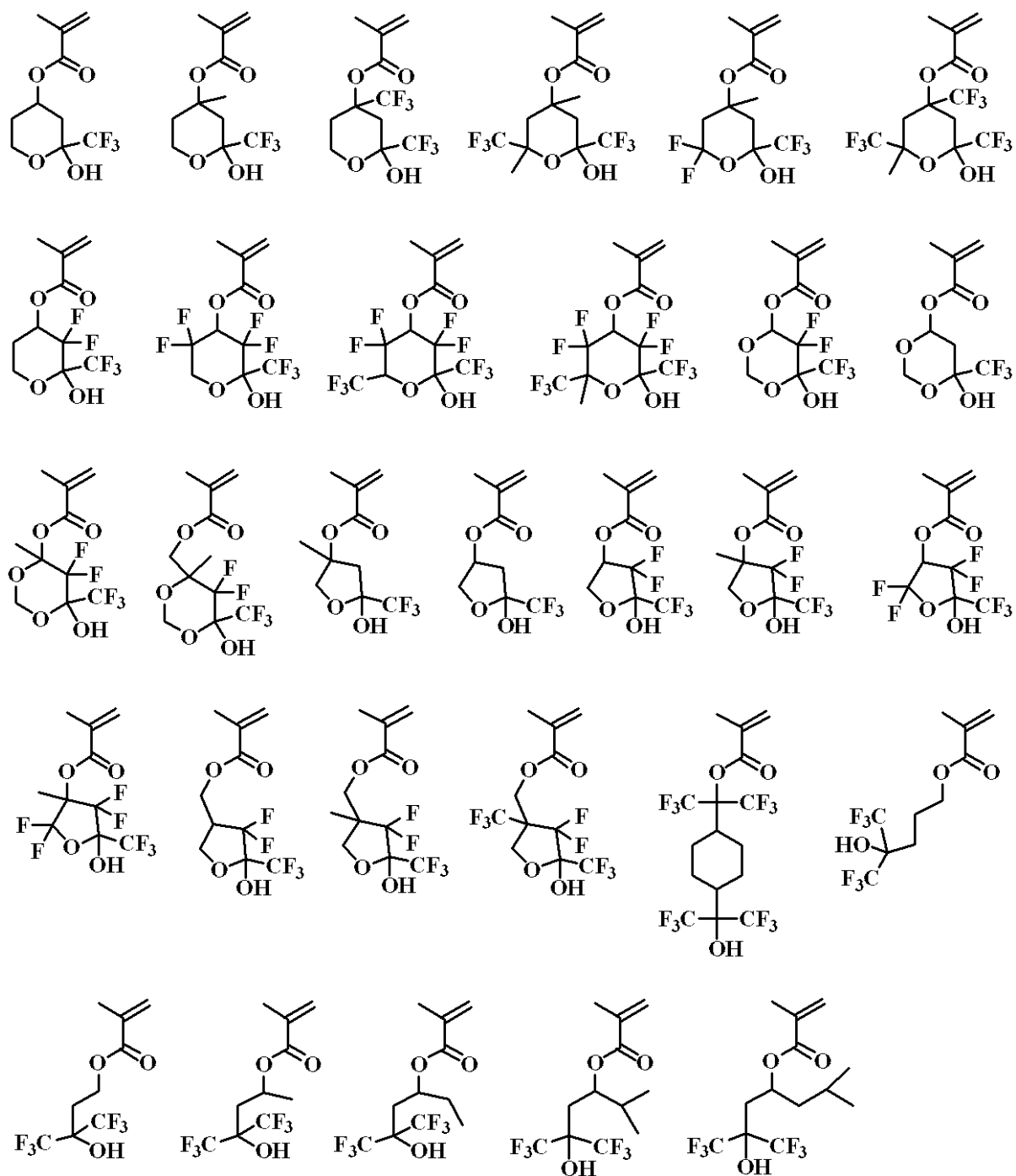
【 0 0 7 4 】

【化 4 6】



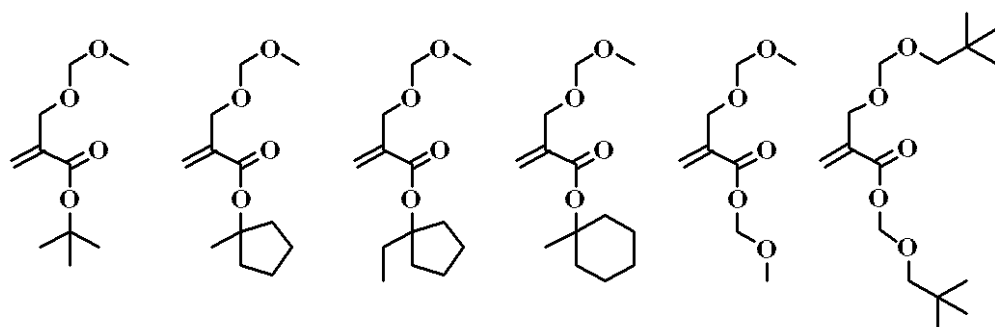
【 0 0 7 5】

【化 4 7】

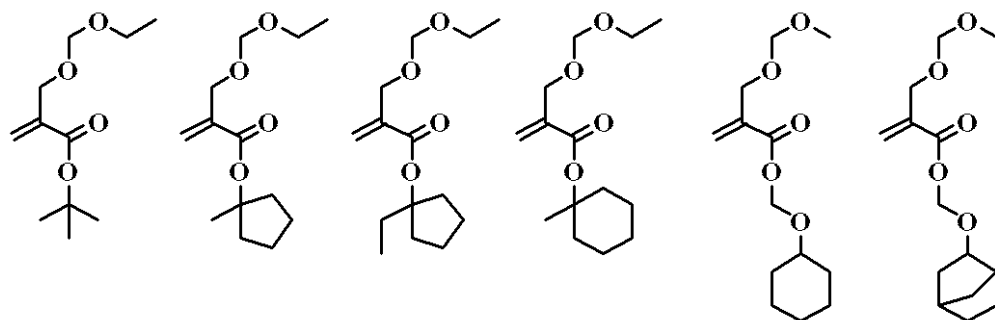


【 0 0 7 6 】

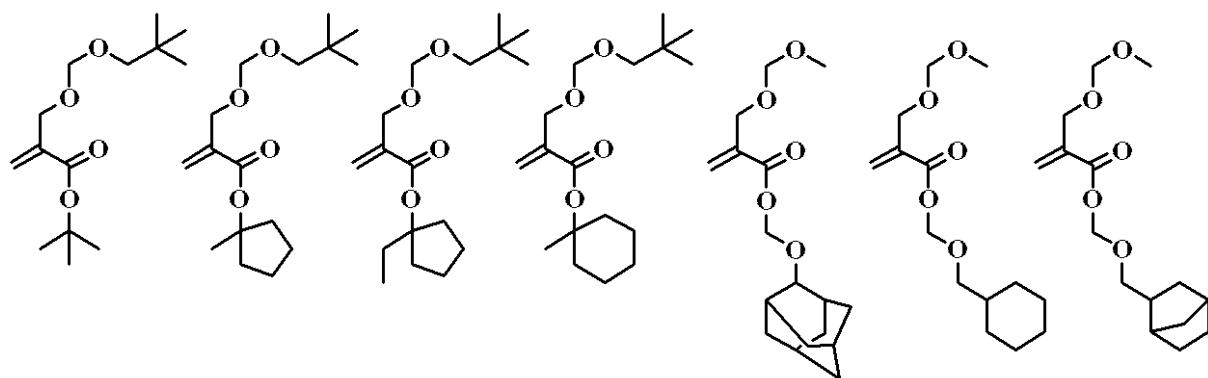
【化 4 8】



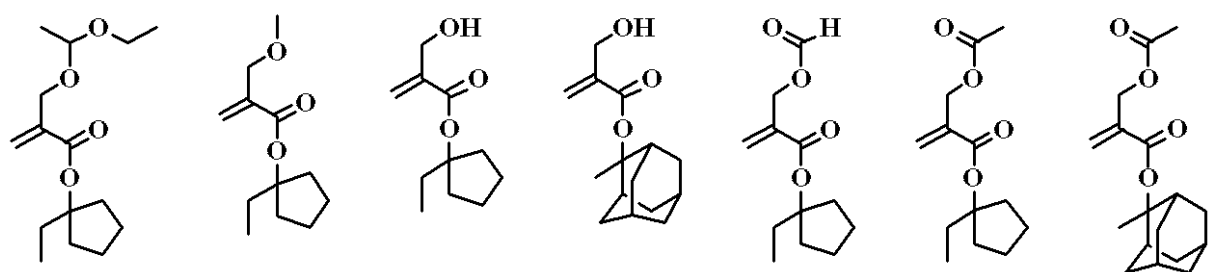
10



20



30

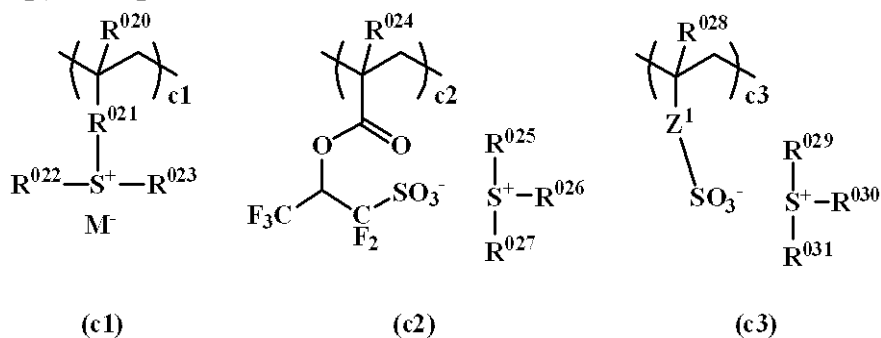


40

【0077】

更に、下記一般式で示されるスルホニウム塩（c 1）～（c 3）のいずれかを共重合することもできる。

【化 4 9】



10

(式中、 R^{020} 、 R^{024} 、 R^{028} は水素原子又はメチル基、 R^{021} は単結合、フェニレン基、 $-O-R^{033}-$ 、又は $-C(=O)-Y-R^{033}-$ である。Yは酸素原子又はNH、 R^{033} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基($-CO-$)、エステル基($-COO-$)、エーテル基($-O-$)又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{022} 、 R^{023} 、 R^{025} 、 R^{026} 、 R^{027} 、 R^{029} 、 R^{030} 、 R^{031} は同一又は異種の炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6～12のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z^1 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{032}-$ 、又は $-C(=O)-Z^2-R^{032}-$ である。 Z^2 は酸素原子又はNH、 R^{032} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。 $0 \leq c1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c1 + c2 + c3 \leq 0.3$ の範囲である。)

20

【0078】

上記繰り返し単位以外には、特開2008-281980号公報に記載の非脱離性炭化水素基を有する繰り返し単位dを挙げることができる。特開2008-281980号に記載されていない非脱離性炭化水素基としてはインデン類、アセナフチレン類、ノルボルナジエン類を重合体として挙げることができる。非脱離性炭化水素を有する繰り返し単位dを共重合することによって、有機溶剤現像液への溶解性を向上させることができる。

30

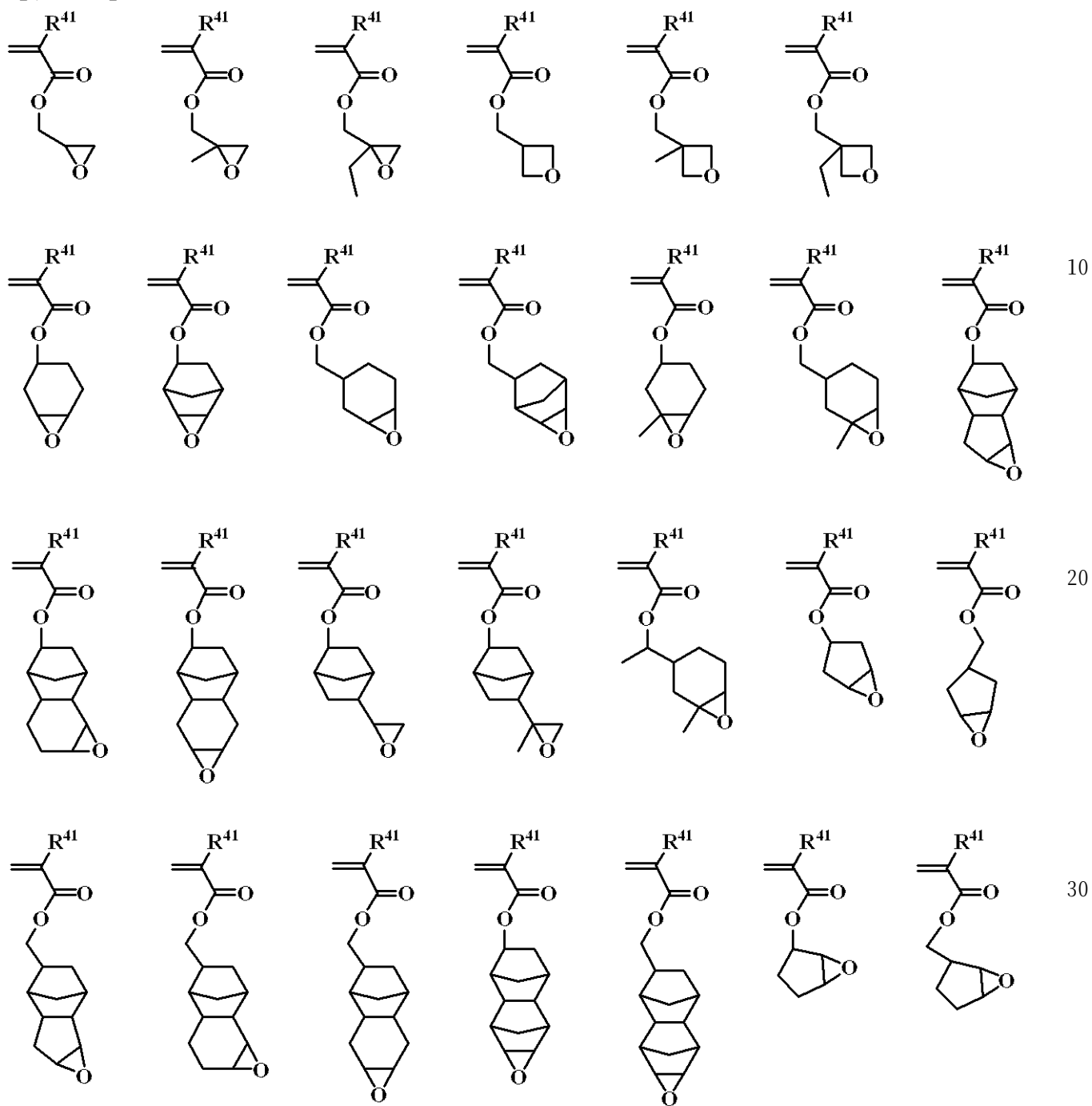
【0079】

更には、オキシラン環又はオキセタン環を有する繰り返し単位eを共重合することでもできる。オキシラン環又はオキセタン環を有する繰り返し単位eを共重合することによって、露光部が架橋するために、露光部分の残膜特性とエッチング耐性が向上する。

オキシラン環又はオキセタン環を有する繰り返し単位eは、具体的には下記に例示される。なお、下記例中、 R^{41} は水素原子又はメチル基である。

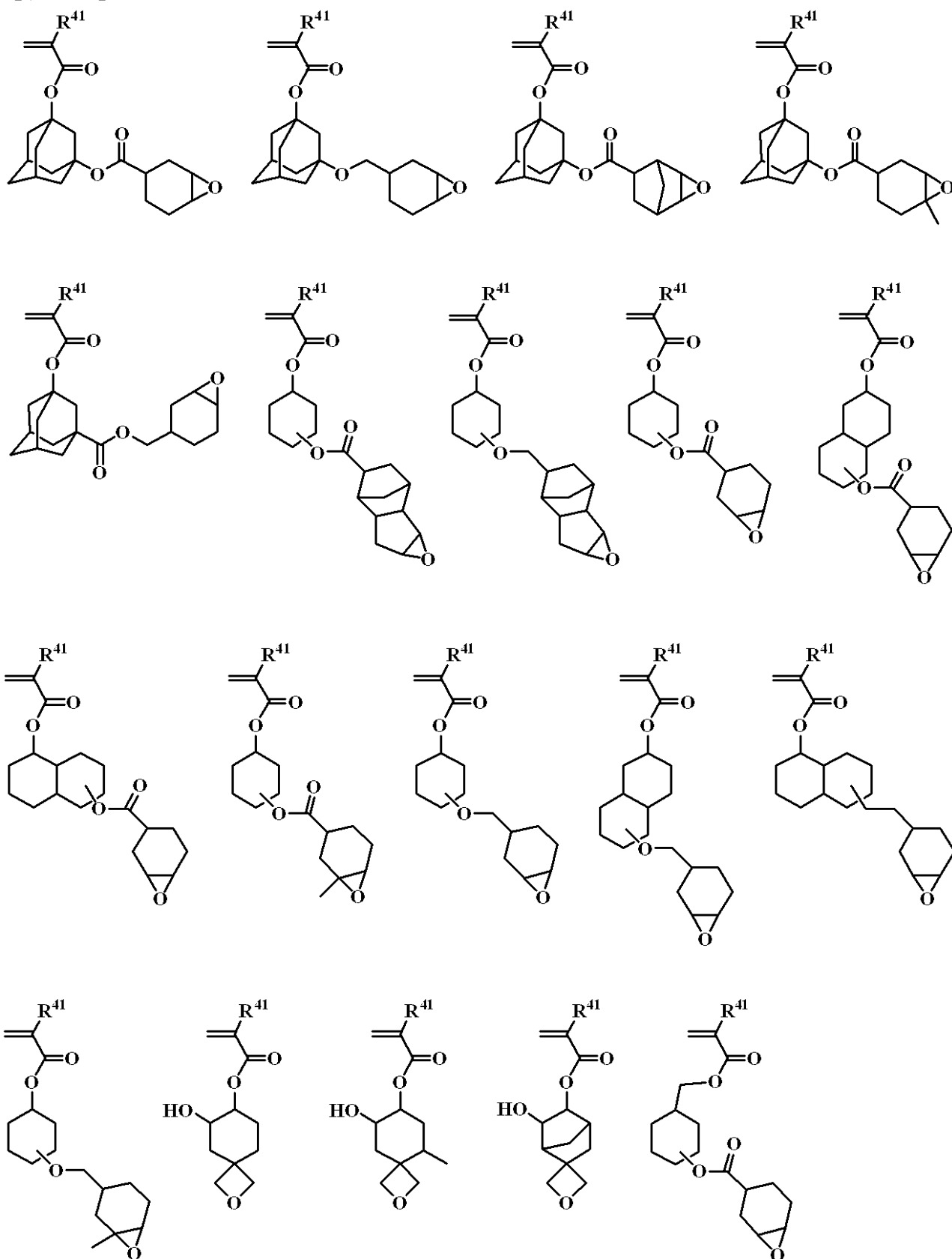
【0080】

【化 50】



【0081】

【化 5 1】



【0082】

上記繰り返し単位 a 1、a 2、b、c 1、c 2、c 3、d、e において、繰り返し単位の比率は、 $0 \leq a 1 < 1.0$ 、 $0 \leq a 2 < 1.0$ 、 $0 < a 1 + a 2 < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 \leq c 1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c 2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c 3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq c 1 + c 2 + c 3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.4$ 、好ましくは $0 \leq a 1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a 2 \leq$

$0.9, 0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.9, 0.1 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c_1 \leq 0.2, 0 \leq c_2 \leq 0.2, 0 \leq c_3 \leq 0.2, 0 \leq c_1 + c_2 + c_3 \leq 0.2, 0 \leq d < 0.3, 0 \leq e \leq 0.3$ の範囲である。なお、 $a_1 + a_2 + b + c_1 + c_2 + c_3 + d + e = 1$ である。

【0083】

本発明の分岐ポリマーの重合方法としては、特開2000-347412号公報に記載のアニオン重合による方法、特開2007-154181号公報に記載の原子移動ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization; ATRP) 法、特開2005-53996号公報に記載の分岐構造を有する連鎖移動剤を用いるラジカル重合法を挙げることができ、いずれの方法も適用することができる。これらの方法の中で、分岐構造を有する3官能以上の連鎖移動剤を用いるラジカル重合法が最も簡便な方法であり、好ましく用いられる。

【0084】

3官能以上の連鎖移動剤としては、3官能以上のメルカプタン化合物が好ましく用いられる。具体的には3官能のメルカプタン化合物としては、トリメチロールメタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールメタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトブチロニルオキシ)-エチル]イソシアヌレート、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]イソシアヌレート、4官能のメルカプタン化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、6官能のメルカプトン化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)を挙げることができる。これらのメルカプタン化合物を重合溶液中に混合させることによって、成長ラジカルがメルカプタン化合物から水素を引き抜く連鎖移動反応を起こし、連鎖移動によって分岐メルカプタンに生成したラジカルによって重合が進行する。これによって例えば3官能の連鎖移動剤を用いれば3分岐の星形ポリマーを得ることが可能になる。

分岐ポリマーにおける多官能連鎖移動剤とモノマーとのモル比は、モノマー100モル%に対して多官能連鎖移動剤が0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%とすることが好ましい。

【0085】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベース樹脂となる高分子化合物は、テトラヒドロフラン (THF) 溶液によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000、特に2,000~30,000であることが好ましい。重量平均分子量が小さすぎると有機溶剤現像時に膜減りを生じ易くなったり、大きすぎると有機溶剤への溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなる可能性がある。

【0086】

分岐ポリマーの確認方法としては、光散乱法による分子半径の測定方法を挙げることができる。分岐ポリマーは、GPCでの分子量が同じであっても鎖状のポリマーよりも分子の広がり小さいために、光散乱法測定における分子サイズが小さくなる傾向がある。分岐ポリマーは溶液中での分子サイズが鎖状ポリマーよりも小さいために溶液への溶解性が高く、有機溶剤の現像液への溶解速度を高くできる。これによって現像液中の高い溶解コントラストを得ることができる。

【0087】

更に、本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベース樹脂となる高分子化合物においては、分子量分布 (Mw/Mn) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化し

たりするおそれがある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0～2.0、特に1.0～1.5と狭分散であることが好ましい。

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる2つ以上のポリマーや直線状のポリマーをブレンドしたりすることも可能である。

【0088】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては繰り返し単位a1、a2、b、c1、c2、c3、d、eを得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱重合を行う方法があり、これにより高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50～80℃に加熱して重合できる。反応時間としては2～100時間、好ましくは5～20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後保護化あるいは部分保護化してもよい。

10

【0089】

更には、カルボキシル基あるいはヒドロキシ基が酸不安定基で置換された繰り返し単位を有するポリノルボルネン、シクロオレフィン無水マレイン酸、ROMPなどをブレンドすることも可能である。

20

【0090】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、有機溶剤、高エネルギー線に感応して酸を発生する化合物(酸発生剤)、必要に応じて溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤、アセチレンアルコール類、その他の成分を含有することができる。

【0091】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、特に化学増幅ポジ型レジスト組成物として機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。この場合、光酸発生剤の配合量はベース樹脂100質量部に対し0.5～30質量部、特に1～20質量部とすることが好ましい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-オ-スルホネート型酸発生剤等がある。これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。酸発生剤から発生してくる酸としては、スルホン酸、イミド酸、メチド酸を挙げることができる。これらの中でα位がフッ素化されたスルホン酸が最も一般的に用いられるが、酸不安定基が脱保護し易いアセタールの場合には必ずしもα位がフッ素化されている必要はない。ベースポリマーとして酸発生剤の繰り返し単位c1、c2、c3のいずれかを共重合している場合は、添加型の酸発生剤は必ずしも必須ではない。

30

40

【0092】

有機溶剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載のシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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メチルエーテル等のエーテル類、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、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、

50

3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 *tert*-ブチル、プロピオン酸 *tert*-ブチル、プロピレングリコールモノ *tert*-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類及びその混合溶剤が挙げられる。アセタール系の酸不安定基を用いる場合は、アセタールの脱保護反応を加速させるために高沸点のアルコール系溶剤、具体的にはジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール等を加えることもできる。

【0093】

本発明の組成物には、アミン類などの塩基性化合物を添加することもできる。

塩基性化合物としては、特開2008-111103号公報の段落[0146]～[0164]に記載の1級、2級、3級のアミン化合物、特にはヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカルバメート基を有する化合物を挙げることができる。

また、特開2008-158339号公報に記載されている α 位がフッ素化されていないスルホン酸、及び特許第3991462号公報に記載のカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩をクエンチャーとして併用することもできる。

【0094】

酸不安定基が酸に対して特に敏感なアセタールである場合は、保護基を脱離させるための酸は必ずしも α 位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸でなくてもよく、 α 位がフッ素化されていないスルホン酸でも脱保護反応が進行する場合がある。

【0095】

界面活性剤は特開2008-111103号公報の段落[0165]～[0166]、溶解制御剤は特開2008-122932号公報の段落[0155]～[0178]、アセチレンアルコール類は特開2008-122932号公報の段落[0179]～[0182]に記載のものをを用いることができる。

【0096】

スピンコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるための高分子化合物を添加することもできる。この添加剤はトップコートを用いない液浸リソグラフィに用いることができる。このような添加剤は特定構造の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有し、特開2007-297590号公報、特開2008-111103号公報に例示されている。レジスト組成物に添加される撥水性向上剤は、現像液の有機溶剤に溶解する必要がある。前述の特定の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性の添加剤として、アミノ基やアミン塩を繰り返し単位として共重合した高分子化合物は、PEB中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。撥水性向上剤の添加量は、レジスト組成物のベース樹脂100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.5～10質量部である。

【0097】

なお、有機溶剤の配合量はベース樹脂100質量部に対し100～10,000質量部、特に300～8,000質量部とすることが好ましい。また、塩基性化合物の配合量はベース樹脂100質量部に対し0.0001～30質量部、特に0.001～20質量部とすることが好ましい。

また、溶解制御剤、界面活性剤、アセチレンアルコール類の配合量は、その配合目的に応じて適宜選定し得る。

【0098】

上記ポジ型レジスト組成物は、上述したように、基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線をこのレジスト膜の所用部分に照射、露光し、加熱処理後に有機溶剤の現像液を用いて上記レジスト膜の未露光部分を溶解する一方、露光部分が膜として残り、ホールやトレンチ等のネガティブトーンのレジストパターンを形成する。

【0099】

本発明に係るパターンニング方法は、図1に示される。この場合、図1(A)に示したように、本発明においては基板10上に形成した被加工基板20に直接又は中間介在層30を介してポジ型レジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜40を形成する。レジスト膜の厚さとしては、10～1,000nm、特に20～500nmであることが好ましい。このレジスト膜は、露光前に加熱（プリベーク）を行うが、この条件としては60～180℃、特に70～150℃で10～300秒間、特に15～200秒間行うことが好ましい。

なお、基板10としては、シリコン基板が一般的に用いられる。被加工基板20としては、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、α-Si、TiN、WSi、BPSG、SiO₂、Cr、CrO、CrON、MoSi、低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が挙げられる。中間介在層30としては、SiO₂、SiN、SiON、p-Si等のハードマスク、カーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜、有機反射防止膜等が挙げられる。

【0100】

次いで、図1(B)に示すように露光50を行う。ここで、露光は波長140～250nmの高エネルギー線、波長13.5nmのEUV、電子ビーム（EB）が挙げられるが、中でもArFエキシマレーザーによる193nmの露光が最も好ましく用いられる。露光は大気中や窒素気流中のドライ雰囲気でもよいし、水中の液浸露光であってもよい。ArF液浸リソグラフィーにおいては液浸溶剤として純水、又はアルカン等の屈折率が1以上で露光波長に高透明の液体が用いられる。液浸リソグラフィーでは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に、純水やその他の液体を挿入する。これによってNAが1.0以上のレンズ設計が可能となり、より微細なパターン形成が可能になる。液浸リソグラフィーはArFリソグラフィーを45nmノードまで延命させるための重要な技術である。液浸露光の場合は、レジスト膜上に残った水滴残りを除去するための露光後の純水リンス（ポストソーク）を行ってもよいし、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために、プリベーク後のレジスト膜上に保護膜を形成させてもよい。液浸リソグラフィーに用いられるレジスト保護膜を形成する材料としては、例えば、水に不溶でアルカリ現像液に溶解する1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する高分子化合物をベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8～12のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。この場合、保護膜形成用組成物は、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する繰り返し単位等のモノマーから得られるものが挙げられる。保護膜は有機溶剤の現像液に溶解する必要があるが、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する繰り返し単位からなる高分子化合物は前述の有機溶剤現像液に溶解する。特に、特開2007-25634号公報、特開2008-3569号公報に例示の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する保護膜材料の有機溶剤現像液に対する溶解性は高い。

【0101】

保護膜形成用組成物にアミン化合物又はアミン塩を配合あるいはアミノ基又はアミン塩を有する繰り返し単位を共重合した高分子化合物を用いることは、フォトレジスト膜の露光部から発生した酸の未露光部分への拡散を制御し、ホールの開口不良を防止する効果が高い。アミン化合物を添加した保護膜材料としては特開2008-3569号公報に記載の材料、アミノ基又はアミン塩を共重合した保護膜材料としては特開2007-316448号公報に記載の材料を用いることができる。アミン化合物、アミン塩としては、上記フォトレジスト添加用の塩基性化合物として詳述したものの中から選定することができる。アミン化合物、アミン塩の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0.01～10質量部、特に0.02～8質量部が好ましい。

【0102】

フォトレジスト膜形成後に、純水リンス（ポストソーク）を行うことによってレジスト

膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス（ポストソーク）を行ってもよい。P E B中に露光部から蒸発した酸が未露光部に付着し、未露光部分の表面の保護基を脱保護させると、現像後のホールの表面がブリッジして閉塞する可能性がある。特にネガティブ現像におけるホールの外側は、光が照射されて酸が発生している。P E B中にホールの外側の酸が蒸発し、ホールの内側に付着するとホールが開口しないことが起きる。酸の蒸発を防いでホールの開口不良を防ぐために保護膜を適用することは効果的である。更に、アミン化合物又はアミン塩を添加した保護膜は、酸の蒸発を効果的に防ぐことができる。一方、カルボキシ基やスルホ基等の酸化合物を添加、あるいはカルボキシ基やスルホ基を有するモノマーを共重合したポリマーをベースとした保護膜を用いた場合は、ホールの未開口現象が起きることがあり、このような保護膜を用いることは好ましくない。

10

【0103】

このように、本発明においては、一般式（1）で示される酸不安定基で置換されたカルボキシ基及び／又は酸不安定基で置換されたヒドロキシ基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物と、必要に応じて酸発生剤と、有機溶剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に保護膜を形成し、高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて保護膜と未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることが好ましく、この場合、保護膜を形成する材料として、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する高分子化合物をベースとしてアミノ基又はアミン塩を有する化合物を添加した材料、あるいは前記高分子化合物中にアミノ基又はアミン塩を有する繰り返し単位を共重合した材料をベースとし、炭素数4以上のアルコール系溶剤、炭素数8～12のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料を用いることが好ましい。

20

【0104】

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する繰り返し単位としては、[化45]、[化46]、[化47]で示したモノマーの内、ヒドロキシ基を有するモノマーを挙げることができる。

【0105】

アミノ基を有する化合物としては、上述したように、フォトリジスト組成物に添加される特開2008-111103号公報の段落[0146]～[0164]に記載のアミン化合物を用いることができる。

30

アミン塩を有する化合物としては、前記アミン化合物のカルボン酸塩又はスルホン酸塩を用いることができる。

炭素数4以上のアルコール系溶剤としては、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-オクタノールを挙げることができる。

40

炭素数8～12のエーテル系溶剤としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジsec-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジsec-ペンチルエーテル、ジtert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルを挙げることができる。

【0106】

露光における露光量は1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/c

50

m²程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～120℃、1～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。

【0107】

更に、図1（C）に示されるように有機溶剤の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより未露光部分が溶解するネガティブパターンが基板上に形成される。このときの現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン等のケトン類、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等のエステル類を好ましく用いることができる。現像液は上記現像液の1種以上を用いることができ、複数種を任意の割合で混合することができる。現像液に界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の種類としては、レジストに添加するものと同じ種類を適用することができる。

【0108】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3～10のアルコール、炭素数8～12のエーテル化合物、炭素数6～12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

【0109】

具体的に、炭素数6～12のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどが挙げられる。炭素数6～12のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられ、炭素数6～12のアルキンとしては、ヘキシンの、ヘプチン、オクチンなどが挙げられ、炭素数3～10のアルコールとしては、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-オクタノールなどが挙げられる。

炭素数8～12のエーテル化合物としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジsec-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジsec-ペンチルエーテル、ジtert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれる1種以上の溶剤が挙げられる。

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。

リンスを行うことによってレジストパターンの倒れや欠陥の発生を低減させることができる。また、リンスは必ずしも必須ではなく、リンスを行わないことによって溶剤の使用量を削減することができる。

【0110】

反転後のホールパターンをRELACSTM技術でシュリンクすることもできる。ホールパターン上にシュリンク剤を塗布し、ベーク中のレジスト層からの酸触媒の拡散によってレジストの表面でシュリンク剤の架橋が起こり、シュリンク剤がホールパターンの側壁に付着する。ベーク温度は70～180℃、好ましくは80～170℃で、時間は10～300秒であり、余分なシュリンク剤を除去しホールパターンを縮小させる。

10

【0111】

ネガティブトーン現像によってホールパターンを形成する場合、X、Y方向の2回のラインパターンのダイポール照明による露光を行うことが最もコントラストが高い光を用いることができる。ダイポール照明に併せてs偏光照明を加えると、更にコントラストを上げることができる。

【0112】

特開2011-170316号公報の段落[0097]に記載のようにハーフトーン位相シフトマスクを用い、格子状のシフター格子の交点に現像後のホールパターンを形成することもできる。格子状パターンが透過率3～15%のハーフトーン位相シフトマスクであることが好ましい。この場合、ハーフピッチ以下のライン幅による格子状の第1のシフターと、第1のシフター上に第1のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で2～30nm太い第2のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成すること、あるいはハーフピッチ以下のライン幅による格子状の第1のシフターと、第1のシフター上に第1のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で2～100nm太いドットパターンの第2のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成することが好ましい。

20

【0113】

以下、更に詳述すると、X、Y方向のラインを2回のダイポール照明と偏光照明を組み合わせた露光は、最も高コントラストの光が形成される方法であるが、2回の露光とその間のマスクの交換によってスループットが大幅に低下する欠点がある。マスクを交換しながら2回の露光を連続して行うためには、露光装置側のマスクのステージを2つ設ける必要があるが、現在の露光装置のマスクのステージは1つである。この場合、1枚露光する毎にマスクを交換するのではなく、FOUP（ウエハーケース）に入った25枚ウエハーをX方向のラインの露光を連続して行い、次にマスクを交換して同じ25枚のウエハーを連続してY方向のラインの露光を行う方がスループットを上げることができる。しかしながら、25枚のウエハーの最初のウエハーが次の露光されるまでの時間が長くなることによって環境の影響で現像後のレジスト膜の寸法や形状が変化してしまう問題が生じる。2回目の露光までのウエハー待機中の環境の影響を遮断するために、レジスト膜の上層に保護膜を敷くことが有効である。

30

40

マスクを1枚で済ませるために、格子状のパターンのマスクを用いてX、Y方向のそれぞれのダイポール照明で2回露光する方法が提案されている（前述非特許文献1）。この方法では、前述の2枚のマスクを用いる方法に比べると光学コントラストが若干低下するが、1枚のマスクを用いることができるためにスループットが向上する。前述の非特許文献1では、格子状のパターンのマスクを用いてX方向のダイポール照明によってX方向のラインを形成し、光照射によってX方向のラインを不溶化し、この上にもう一度フォトレジスト組成物を塗布し、Y方向のダイポール照明によってY方向のラインを形成し、X方向のラインとY方向のラインの隙間にホールパターンを形成している。この方法では、マスクは1枚で済むが、2回の露光の間に1回目のフォトレジストパターンの不溶化処理と

50

2 回目のフォトリジストの塗布と現像のプロセスが入るために、2 回の露光間にウェハーが露光ステージから離れ、このときにアライメントエラーが大きくなる問題が生じる。2 回の露光間のアライメントエラーを最小にするためには、ウェハーを露光ステージから離さずに連続して2 回の露光を行う必要がある。ダイポール照明に s 偏光照明を加えると更にコントラストが向上するので好ましく用いられる。格子状のマスクを用いて X 方向のラインと Y 方向のラインを形成する 2 回の露光を重ねて行ってネガティブトーンの現像を行うと、ホールパターンが形成される。

格子状のマスクを用いて 1 回の露光でホールパターンを形成する場合は、4 重極照明（クロスボール照明）を用いる。これに X-Y 偏光照明あるいは円形偏光の Azimuthally 偏光照明を組み合わせることでコントラストを向上させる。

10

【0114】

本発明の組成物を用いたホールパターンの形成方法では、露光を 2 回行う場合、1 回目の露光と 2 回目の露光の照明とマスクを変更して露光を行う方法が最も高コントラストで微細なパターンを寸法均一性よく形成できる。1 回目の露光と 2 回目の露光に用いられるマスクは 1 回目のラインパターンと 2 回目のラインとが交差した交点に現像後のレジストのホールパターンを形成する。1 回目のラインと 2 回目のラインの角度は直交が好ましいが、90 度以外の角度でも構わなく、1 回目のラインの寸法と 2 回目のラインの寸法やピッチが同じであっても異なってもよい。1 回目のラインと、これと異なる位置に 2 回目のラインが 1 枚のマスクに有するマスクを用いて 1 回目の露光と 2 回目の露光を連続露光することも可能であるが、この場合露光できる最大の面積が半分になる。但し連続露光を行う場合は、アライメントエラーを最小にすることができる。もちろん 1 回の露光では、2 回の連続露光よりもアライメントのエラーを小さくすることができる。

20

1 枚のマスクを用いて、露光面積を縮小することなく 2 回の露光を行うためには、マスクパターンとしては、格子状のパターンを用いる場合、ドットパターンを用いる場合、ドットパターンと格子状パターンを組み合わせる場合がある。

格子状のパターンを用いる方が最も光のコントラストが向上するが、光の強度が低下するためにレジスト膜の感度が低下する欠点がある。一方ドットパターンを用いる方法は光のコントラストが低下するが、レジスト膜の感度が向上するメリットがある。

ホールパターンが水平と垂直方向に配列されている場合は前記の照明とマスクパターンを用いるが、これ以外の角度例えば 45 度の方向に配列している場合は、45 度に配列しているパターンのマスクとダイポール照明あるいはクロスボール照明を組み合わせる。

30

2 回の露光を行う場合は X 方向ラインのコントラストを高めるダイポール照明に偏光照明を組み合わせた露光と、Y 方向ラインのコントラストを高めるダイポール照明に偏光照明を組み合わせた 2 回の露光を行う。1 枚のマスクを用いて X 方向と Y 方向のコントラストを強調した 2 回の連続した露光は、現在の市販のスクリーンで行うことが可能である。

格子状のパターンのマスクを使って、X、Y の偏光照明とクロスボール照明を組み合わせる方法は、2 回のダイポール照明の露光に比べると若干光のコントラストが低下するものの 1 回の露光でホールパターンを形成することができ、かなりのスループットの向上が見込まれるし、2 回露光によるアライメントずれの問題は回避される。このようなマスクと照明を用いれば、実用的なコストで 40 nm クラスのホールパターンを形成することが可能になる。

40

【0115】

格子状のパターンが配されたマスクでは、格子の交点が強く遮光される。このようなパターンのマスクを用いて露光を行い、ポジネガ反転を伴う有機溶剤による現像を行うことによって微細なホールパターンを形成することができる。

ドットパターンが配置されたマスクにおける光学像コントラストは格子状パターンのマスクに比べて低くなるものの、黒い遮光部分が存在するためにホールパターンの形成は可能である。

ピッチや位置がランダムに配列された微細なホールパターンの形成が困難である。密集パターンは、ダイポール、クロスボール等の斜入射照明に位相シフトマスクと偏光を組み

50

合わせた超解像技術によってコントラストを向上することができるが、孤立パターンコントラストはそれほど向上しない。

【0116】

密集の繰り返しパターンに対して超解像技術を用いた場合、孤立パターンとの粗密（プロキシミティー）バイアスが問題になる。強い超解像技術を使えば使うほど密集パターンの解像力が向上するが、孤立パターンの解像力は変わらないために、粗密バイアスが拡大する。微細化に伴うホールパターンにおける粗密バイアスの増加は深刻な問題である。粗密バイアスを抑えるために、一般的にはマスクパターンの寸法にバイアスを付けることが行われている。粗密バイアスはフォトレジスト組成物の特性、即ち、溶解コントラストや酸拡散によっても変わるために、フォトレジスト組成物の種類毎にマスクの粗密バイアス10
が変化する。フォトレジスト組成物の種類毎に粗密バイアスを変えたマスクを用いることになり、マスク製作の負担が増している。そこで、強い超解像照明で密集ホールパターンのみを解像させ、パターンの上に1回目のポジ型レジストパターンを溶解させないアルコール溶剤のネガ型レジスト膜を塗布し、不必要なホール部分を露光、現像することによって閉塞させて密集パターンと孤立パターンの両方を作製する方法（Pack and unpack; PAU法）が提案されている（Proc. SPIE Vol. 5753
p171（2005））。この方法の問題点は、1回目の露光と2回目の露光の位置ずれが挙げられ、この点については文献の著者も指摘している。また、2回目の現像で塞がれないホールパターンは2回現像されることになり、これによる寸法変化も問題として20
挙げられる。

【0117】

ランダムピッチのホールパターンをポジネガ反転の有機溶剤現像で形成するためには、特開2011-170316号公報の段落[0102]に記載の格子状のパターンが全面に配列され、ホールを形成する場所だけに格子の幅を太くしたマスクを用いる。

同じく格子状のパターンを全面に配列し、ホールを形成する場所だけに太いドットを配置したマスクを用いることもできる。

格子状パターンが配列されていないマスクを用いた場合はホールの形成が困難であるか、もし形成できたとしても光学像のコントラストが低いために、マスク寸法のバラツキがホールの寸法のバラツキに大きく反映する結果となる。

【実施例】

30

【0118】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例等に制限されるものではない。

下記例において、分子量及び分散度（分子量分布）はテトラヒドロフラン（THF）溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより確認した。なお、分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量を示す。

【0119】

[合成例]

（合成例1）

フラスコにメタクリル酸3-イソプロピル-3-シクロペンチル9.8g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル2.4g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル8.7g、連鎖移動剤としてトリメチロールプロパントリス（2-メルカプトプロピオネート）0.4g、溶剤としてテトラヒドロフランを40g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をメタノール1Lに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

40

得られた重合体を¹³C、¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

50

共重合組成比（モル比）

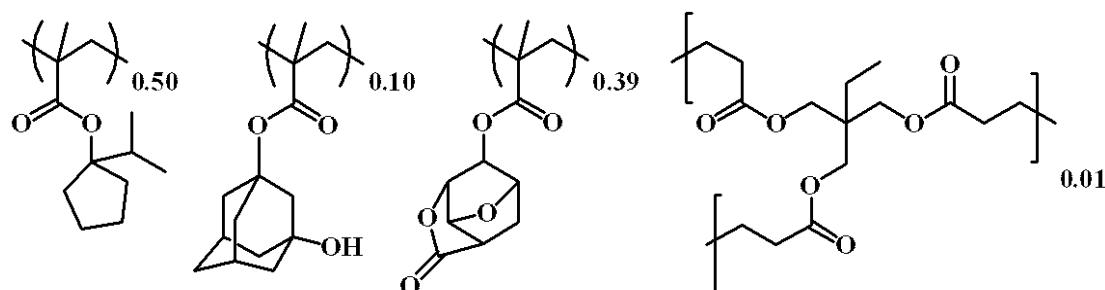
メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. ^{4,8}] ノナン-9-イル = 0. 50 : 0. 10 : 0. 39 3分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 7, 400

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 79

この高分子化合物を（レジストポリマー 1）とする。

【化 5 2】



10

レジストポリマー1

【0120】

（合成例 2）

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2. 4 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. ^{4,8}] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてトリス [(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル] イソシアヌレート 0. 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

30

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. ^{4,8}] ノナン-9-イル：メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル = 0. 10 : 0. 40 : 0. 20 : 0. 19 3分岐ポリマー

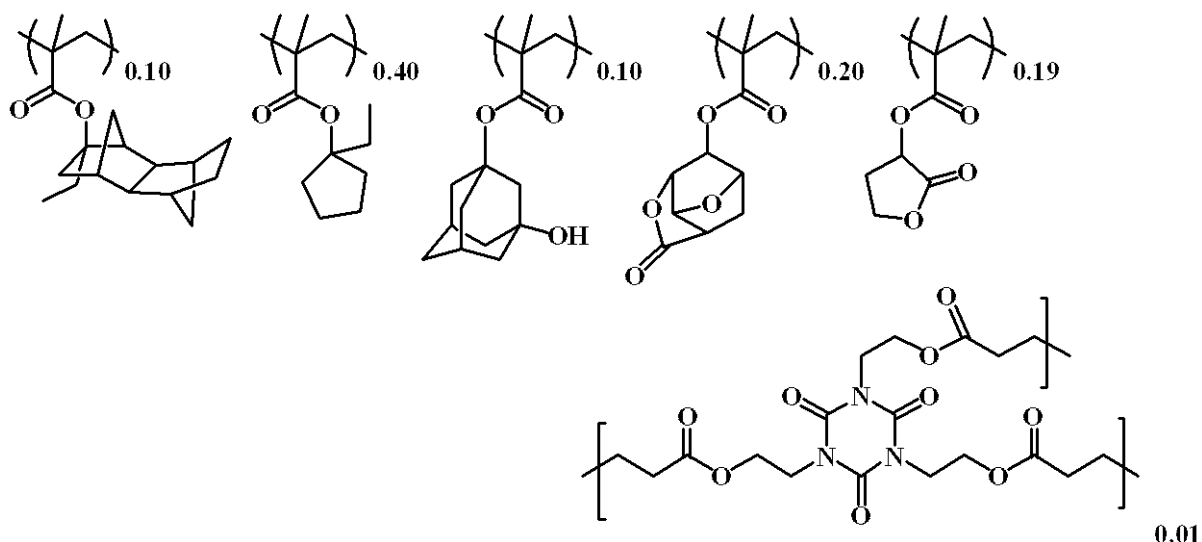
重量平均分子量 (Mw) = 7, 200

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 88

この高分子化合物を（レジストポリマー 2）とする。

40

【化 5 3】



レジストポリマー2

【0 1 2 1】

(合成例 3)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル 3. 1 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4⁸] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸-2-オキソオキシラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 0. 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

30

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4⁸] ノナン-9-イル：メタクリル酸-2-オキソオキシラン-3-イル = 0. 10 : 0. 40 : 0. 10 : 0. 20 : 0. 19 4 分岐ポリマー

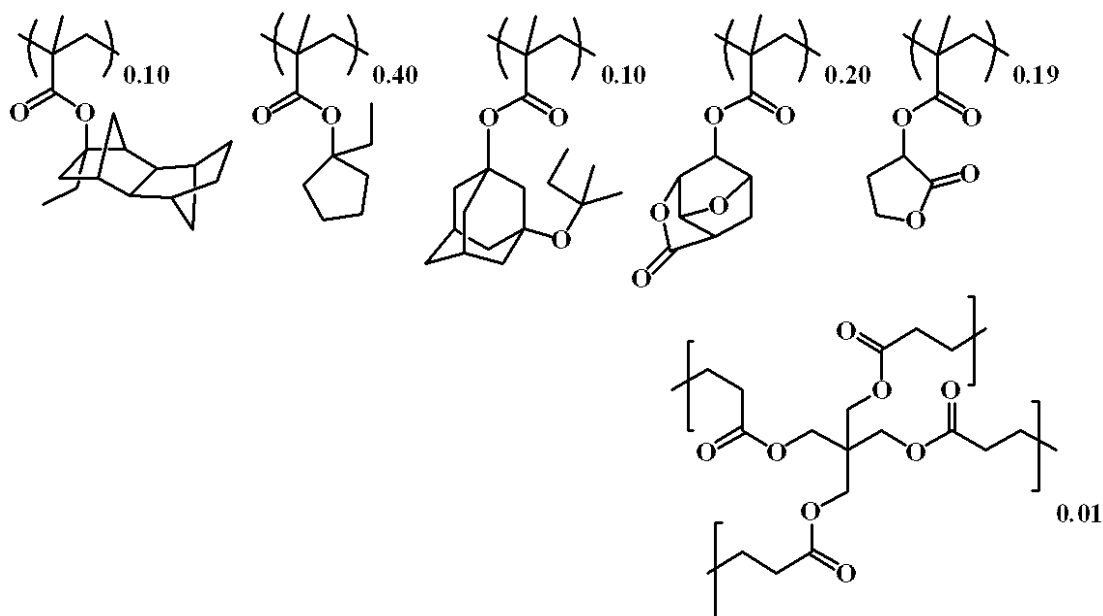
重量平均分子量 (Mw) = 7, 500

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 87

40

この高分子化合物を (レジストポリマー 3) とする。

【化 5 4】



レジストポリマー3

【0122】

(合成例4)

フラスコにメタクリル酸3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸3-アミロキシ-1-アダマンチル 3. 1 g、メタクリル酸3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4⁸] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) 0. 8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をメタノール1 Lに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

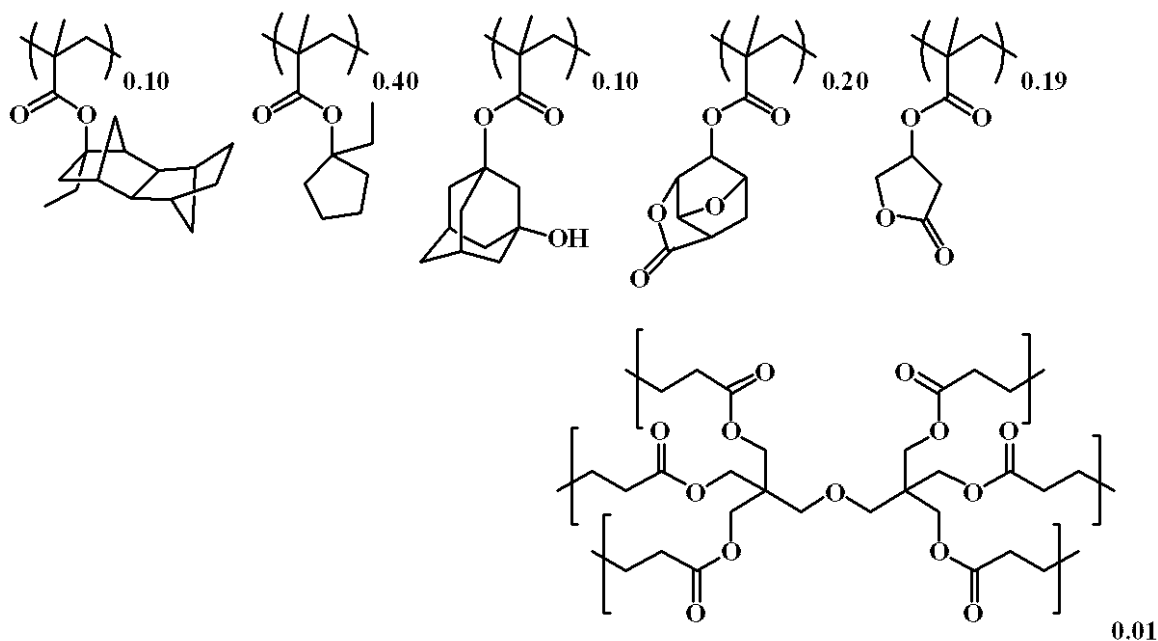
メタクリル酸3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸3-アミロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4⁸] ノナン-9-イル：メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル=0. 10：0. 40：0. 10：0. 20：0. 19 6分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 6, 400

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 66

この高分子化合物を (レジストポリマー4) とする。

【化 5 5】



レジストポリマー4

【0 1 2 3】

(合成例 5)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-(4-tert-ブチルシクロヘキシル) 12.6 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2.4 g、メタクリル酸 3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル 8.4 g、連鎖移動剤としてトリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート) 0.8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1.2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

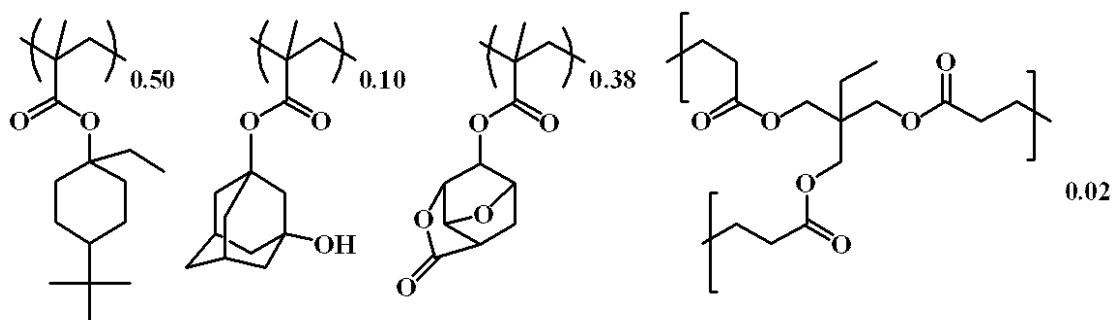
メタクリル酸 3-エチル-3-(4-tert-ブチルシクロヘキシル) : メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル : メタクリル酸 3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル = 0.50 : 0.10 : 0.38 3 分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 5,800

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.59

この高分子化合物を (レジストポリマー 5) とする。

【化 5 6】



レジストポリマー5

10

【0124】

(合成例 6)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 11. 1 g、メタクリル酸 4-ヒドロキシフェニル 3. 6 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4,8] ノナン-9-イル 8. 7 g、連鎖移動剤としてペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 0. 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸 4-ヒドロキシフェニル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0. 4,8] ノナン-9-イル：= 0. 40 : 0. 20 : 0. 39 : 0. 39 4 分岐ポリマー

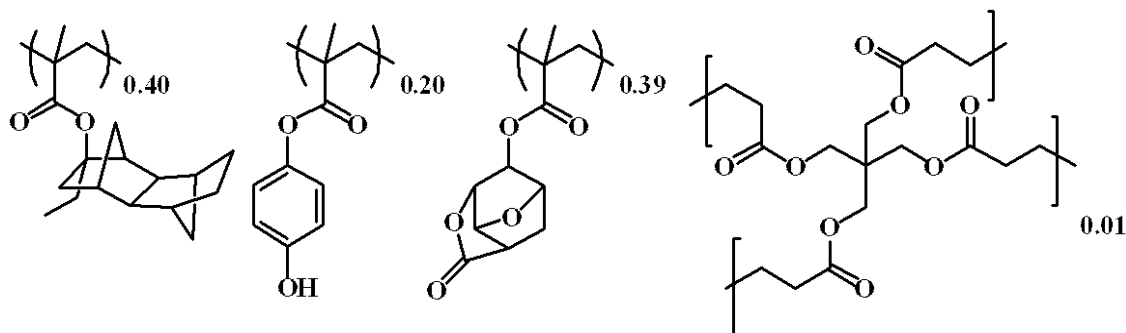
重量平均分子量 (Mw) = 6, 100

30

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 73

この高分子化合物を (レジストポリマー 6) とする。

【化 5 7】



レジストポリマー6

40

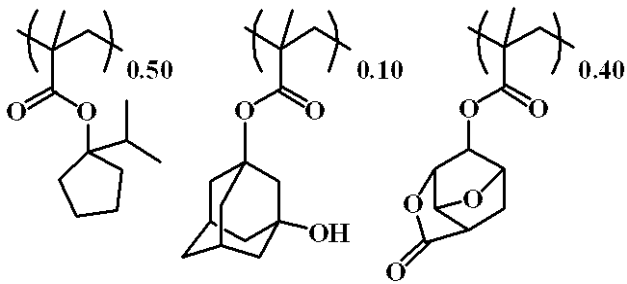
【0125】

合成例 1 のモノマーを用いて連鎖移動剤のトリメチロールプロパントリス (2-メルカプトプロピオネート) を添加せずに線形の比較レジストポリマー 1 を重合した。

重量平均分子量 (Mw) = 7, 900

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 89

【化 5 8】



比較レジストポリマー1

10

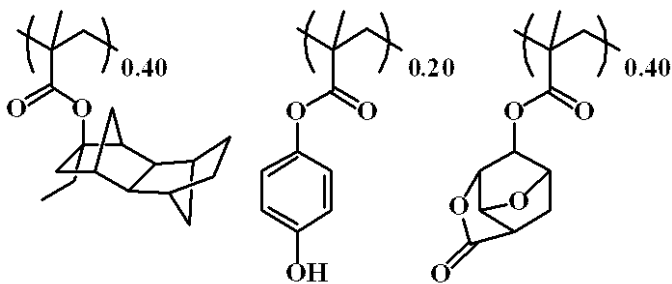
【0 1 2 6】

合成例 6 のモノマーを用いて連鎖移動剤のペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）を添加せずに線形の比較レジストポリマー 2 を重合した。

重量平均分子量（ M_w ）＝7, 6 0 0

分子量分布（ M_w/M_n ）＝1. 8 4

【化 5 9】



比較レジストポリマー2

20

【0 1 2 7】

ポジ型レジスト組成物の調製

高分子化合物（レジストポリマー、比較レジストポリマー）を用いて、下記表 1 に示す組成で溶解させた溶液を 0. 2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過した溶液を調製した。

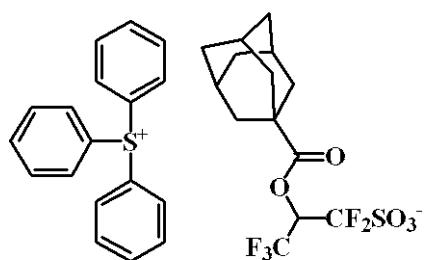
30

表 1 中の各組成は次の通りである。

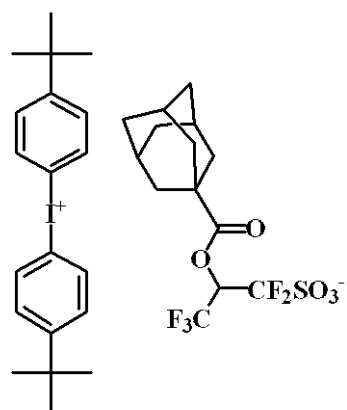
【0 1 2 8】

酸発生剤：PAG 1～6（下記構造式参照）

【化 6 0】

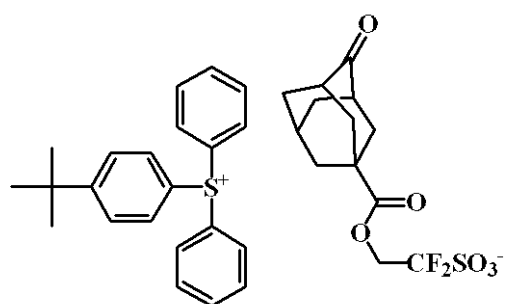


PAG 1

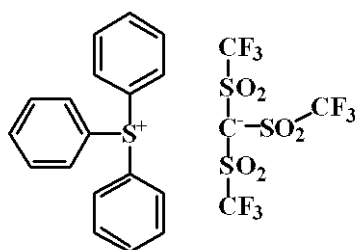


PAG 2

10

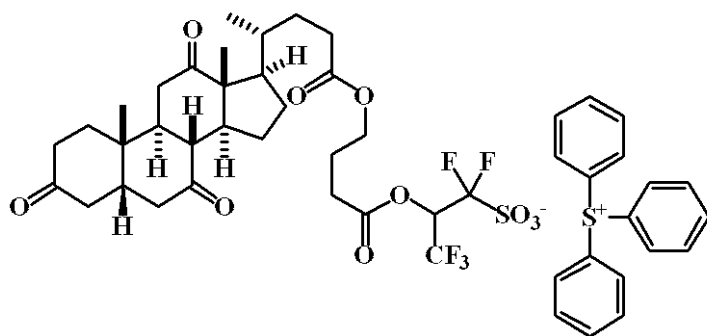


PAG 3

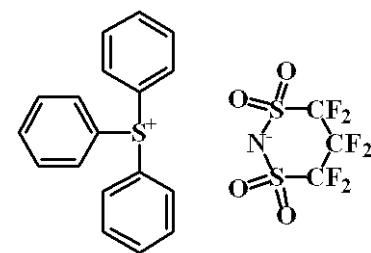


PAG 4

20



PAG 5



PAG 6

30

【 0 1 2 9】

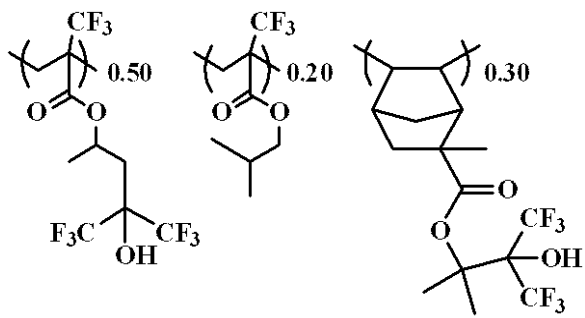
撥水性ポリマー 1

重量平均分子量 (Mw) = 7, 700

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.77

40

【化 6 1】

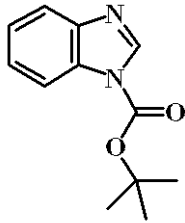


撥水性ポリマー 1

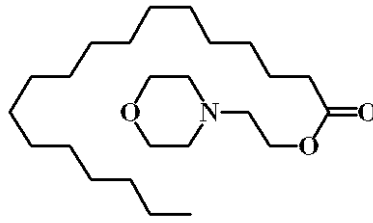
【0130】

Quencher 1 ~ 7 (下記構造式参照)

【化 6 2】

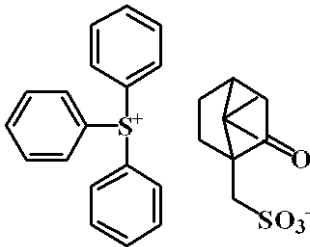


Quencher 1

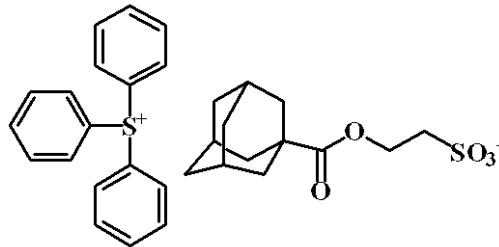


Quencher 2

10

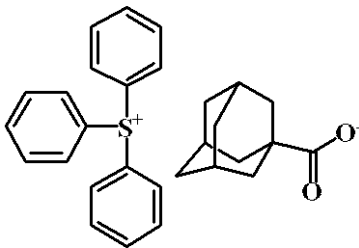


Quencher 3

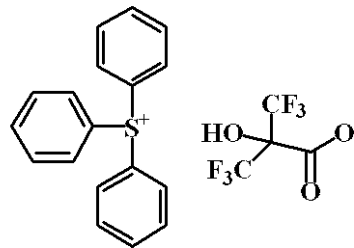


Quencher 4

20

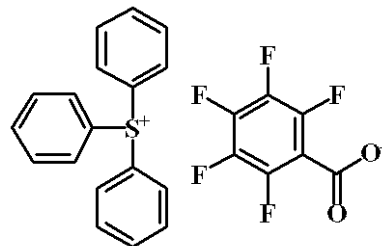


Quencher 5



Quencher 6

30



Quencher 7

【0131】

有機溶剤：P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
C y H（シクロヘキサノン）

40

【0132】

A r F 露光パターンニング評価（1）

下記表 1 に示す組成で調製したレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業（株）製スピノンカーボン膜 O D L - 5 0（カーボンの含有量が 8 0 質量％）を 2 0 0 n m、その上に珪素含有スピノンハードマスク S H B - A 9 4 0（珪素の含有量が 4 3 質量％）を 3 5 n m の膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板の上にスピノコーティングし、ホットプレートを用いて 1 0 0 ° C で 6 0 秒間バークし、レジスト膜の厚みを 1 0 0 n m にした。

これを A r F エキシマレーザー液浸スキャナー（（株）ニコン製、N S R - 6 1 0 C、

50

NA 1.30、 σ 0.98/0.78、クロスボール開口20度、Azimuthally 偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウェハー上寸法がピッチ90nm、ライン幅30nmの格子状マスク)を用いて露光量を変化させながら露光を行い、露光後表2に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルでリンス後、スピンドライし、100℃で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させ、ネガ型のパターンを得た。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターン50箇所の寸法を(株)日立ハイテクノロジー製TDSM(CG-4000)で測定し、3 σ の寸法バラツキを求めた。ホールパターンの断面形状を(株)日立ハイテクノロジー製電子顕微鏡S-4300で観察した。結果を表2に示す。

本発明のレジスト組成物は有機溶剤現像後のパターンの寸法均一性に優れ、垂直なパターンを得ることができる。

【0133】

【表1】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト1	レジストポリマー1 (100)	PAG1 (5.0)	クエンチャー1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2	レジストポリマー2 (100)	PAG1 (5.0)	クエンチャー2 (2.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト3	レジストポリマー3 (100)	PAG1 (4.0)	クエンチャー3 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト4	レジストポリマー4 (100)	PAG2 (5.0)	クエンチャー2 (2.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト5	レジストポリマー5 (100)	PAG2 (5.0)	クエンチャー2 (2.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト6	レジストポリマー1 (100)	PAG3 (5.0)	クエンチャー4 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト7	レジストポリマー1 (100)	PAG4 (5.0)	クエンチャー5 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト8	レジストポリマー1 (100)	PAG5 (5.0)	クエンチャー6 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト9	レジストポリマー1 (100)	PAG6 (5.0)	クエンチャー7 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト10	レジストポリマー1 (50) レジストポリマー5 (50)	PAG6 (5.0)	クエンチャー7 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト11	レジストポリマー1 (70) 比較レジストポリマー1 (30)	PAG6 (5.0)	クエンチャー7 (4.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト12	レジストポリマー6 (100)	PAG5 (20.0)	クエンチャー2 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト1	比較レジストポリマー1 (100)	PAG1 (5.0)	クエンチャー1 (2.00)	撥水性ポリマー1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト2	比較レジストポリマー2 (100)	PAG5 (20.0)	クエンチャー2 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)

【0134】

【表 2】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	現像液	パターン形状	ホール寸法 バラツキ3 σ (nm)
実施例1-1	レジスト1	95	34	n-酢酸ブチル	垂直	2.1
実施例1-2	レジスト2	90	35	n-酢酸ブチル	垂直	2.3
実施例1-3	レジスト3	95	26	n-酢酸ブチル	垂直	2.2
実施例1-4	レジスト4	90	27	n-酢酸ブチル	垂直	2.2
実施例1-5	レジスト5	95	26	n-酢酸ブチル	垂直	2.4
実施例1-6	レジスト6	90	27	n-酢酸ブチル	垂直	2.4
実施例1-7	レジスト7	95	28	n-酢酸ブチル	垂直	2.4
実施例1-8	レジスト8	90	25	n-酢酸ブチル	垂直	2.3
実施例1-9	レジスト9	90	27	n-酢酸ブチル	垂直	2.4
実施例1-10	レジスト10	90	28	n-酢酸ブチル	垂直	2.4
実施例1-11	レジスト11	95	25	2-ヘプタノン	垂直	2.3
比較例1-1	比較レジスト1	95	42	n-酢酸ブチル	逆テーパー	4.0

10

20

【0135】

A r F 露光パターンニング評価 (2)

30

表 2 に示すレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業（株）製スピノンカーボン膜 ODL-50（カーボンの含有量が 80 質量％）を 200 nm、その上に珪素含有スピノンハードマスク SHB-A940（珪素の含有量が 43 質量％）を 35 nm の膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノコーティングし、ホットプレートを用いて 100 °C で 60 秒間ベークし、レジスト膜の厚みを 80 nm にした。

これを A r F エキシマレーザー液浸スキャナー（（株）ニコン製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、クロスポール開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6 % ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー上寸法がピッチ 100 nm 幅 50 nm のラインアンドスペースパターン）により露光量を変化させながら露光を行い、露光後、表 3 に示す温度で 60 秒間ベーク（PEB）し、現像ノズルから表 3 に示す現像液を 3 秒間 30 rpm で回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を 27 秒間行い、4-メチル-2-ペンタノールでリンス後、スピンドライし、100 °C で 20 秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させ、ネガ型のパターンを得た。

40

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を（株）日立ハイテクノロジーズ製 TDSEM（CG-4000）で測定し、50 nm $\pm$ 5 nm になっているスペース部分のエッジラフネス（LWR）と、露光量を上げていったときにブリッジ無しで開口している最小スペース寸法を求めた。結果を表 3 に示す。

【0136】

【表 3】

	レジスト	PEB温度 (℃)	現像液	LWR(nm)	最小スペース寸法 (nm)
実施例2-1	レジスト1	95	n-酢酸ブチル	4.5	39
実施例2-2	レジスト2	90	n-酢酸ブチル	4.3	37
実施例2-3	レジスト3	95	n-酢酸ブチル	4.4	38
実施例2-4	レジスト4	90	n-酢酸ブチル	4.2	36
実施例2-5	レジスト5	95	n-酢酸ブチル	4.2	37
実施例2-6	レジスト6	90	n-酢酸ブチル	4.1	38
実施例2-7	レジスト7	95	n-酢酸ブチル	4.0	36
実施例2-8	レジスト8	90	n-酢酸ブチル	4.6	34
実施例2-9	レジスト9	90	n-酢酸ブチル	4.1	38
実施例2-10	レジスト10	90	n-酢酸ブチル	4.0	36
実施例2-11	レジスト11	95	2-ヘプタノン	4.6	34
比較例2-1	比較レジスト1	95	n-酢酸ブチル	6.3	44

10

20

【0137】

E B 露光パターンニング評価

表3に示すレジスト組成物を、直径6インチφのヘキサメチルジシラザン（HMDS）
ベーパープライム処理したSi基板上に、クリーントラックMark 5（東京エレクト
ロン（株）製）を用いてスピコートし、ホットプレート上で110℃で60秒間プリベ
ークして100nmのレジスト膜を作製した。これに、（株）日立製作所製HL-800
Dを用いてHV電圧50kVで真空チャンバー内描画を行った。

30

描画後、直ちにクリーントラックMark 5（東京エレクトロン（株）製）を用いて
ホットプレート上で表4に示す温度で60秒間ポストエクスポージャベーク（PEB）を
行い、表4に示す現像液で30秒間パドル現像を行い、ジソアミルエーテルでリンス後
、スピンドライし、100℃で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させネガ型のパター
ンを得た。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

40

100nmのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量における、最小の寸法を
解像力とし、100nmLSのエッジラフネス（LWR）をSEMで測定した。結果を表
4に示す。

【0138】

【表 4】

	レジスト	PEB温度 (℃)	現像液	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)
実施例3-1	レジスト12	95	n-酢酸ブチル	58	4.5
実施例3-2	レジスト12	95	安息香酸メチル	67	4.2
実施例3-3	レジスト12	95	安息香酸エチル	60	4.2
比較例3-1	比較レジスト2	95	n-酢酸ブチル	70	8.6

10

【0139】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

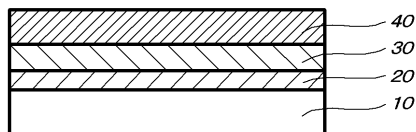
【0140】

- 10 基板
- 20 被加工基板
- 30 中間介在層
- 40 レジスト膜

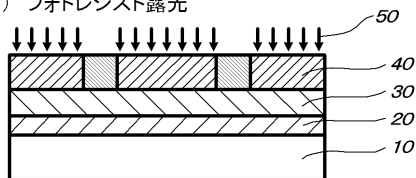
20

【図 1】

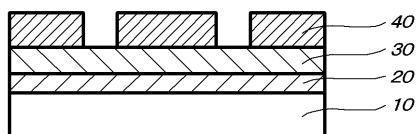
(A) フोटレジスト塗布



(B) フोटレジスト露光



(C) 有機溶剤現像



【手続補正書】

【提出日】平成25年6月18日(2013.6.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

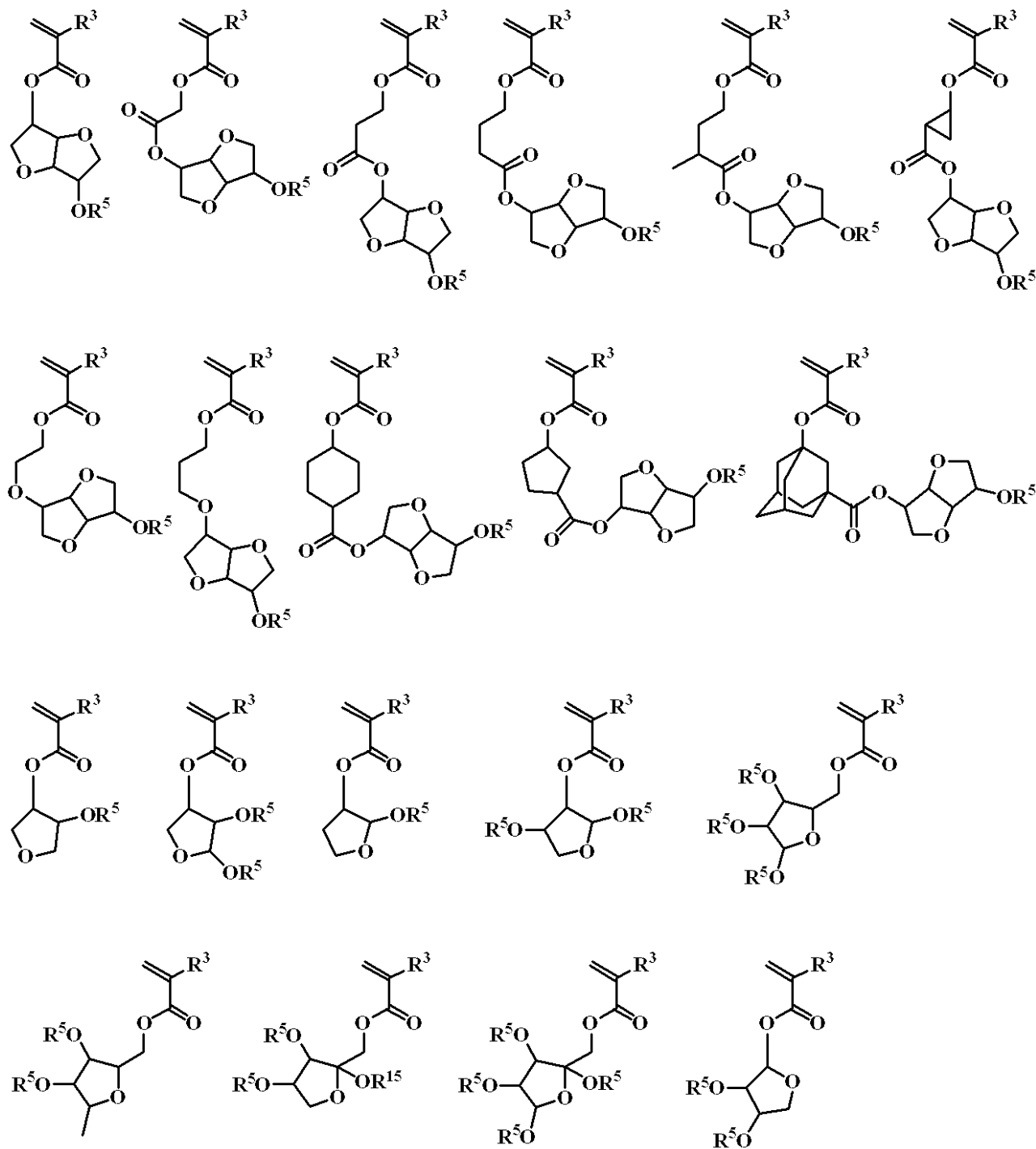
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

繰り返しモノマーMa2は、具体的には下記に例示することができる。ここで R^3 、 R^5 は前述の通りである。

【化6】



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

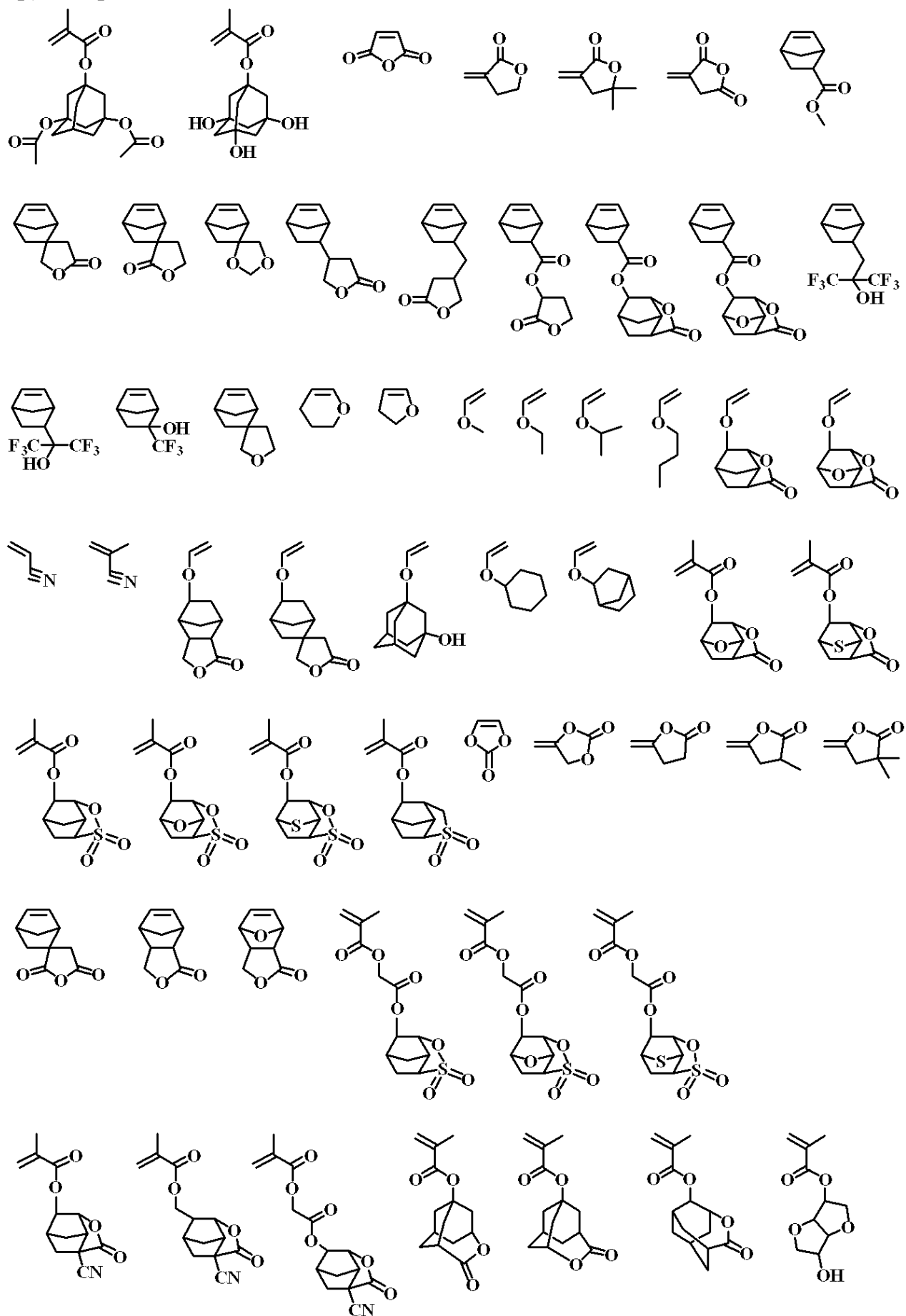
【補正対象項目名】 0 0 6 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 6 5 】

【化 3 7】



【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

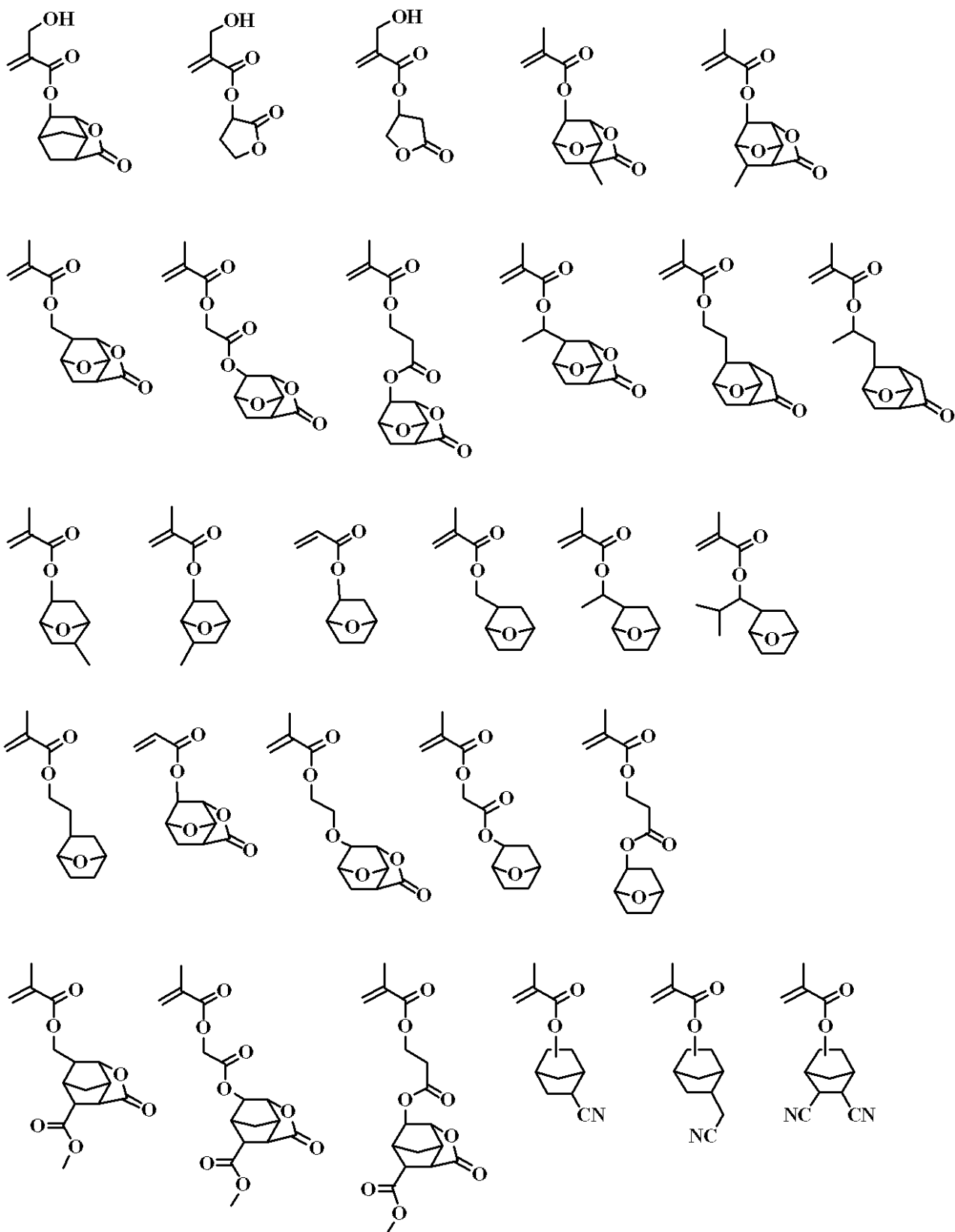
【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

【化39】



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

上記繰り返し単位以外には、特開2008-281980号公報に記載の非脱離性炭化水素基を有する繰り返し単位dを挙げることができる。特開2008-281980号公報に記載されていない非脱離性炭化水素基としてはインデン類、アセナフチレン類、ノルボルナジエン類を重合体として挙げることができる。非脱離性炭化水素基を有する繰り返し単位dを共重合することによって、有機溶剤現像液への溶解性を向上させることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

[合成例]

(合成例1)

フラスコにメタクリル酸3-イソプロピル-3-シクロペンチル9.8g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル2.4g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル8.7g、連鎖移動剤としてトリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)0.4g、溶剤としてテトラヒドロフランを40g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をメタノール1Lに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C、¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

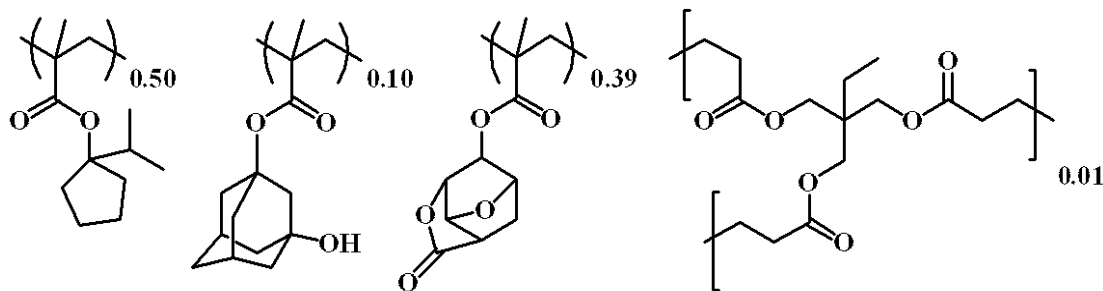
メタクリル酸3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル=0.50：0.10：0.39 3分岐ポリマー

重量平均分子量(M_w)=7,400

分子量分布(M_w/M_n)=1.79

この高分子化合物を(レジストポリマー1)とする。

【化52】



レジストポリマー1

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 2 0】

(合成例 2)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2. 4 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてトリス [(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル] イソシアヌレート 0. 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

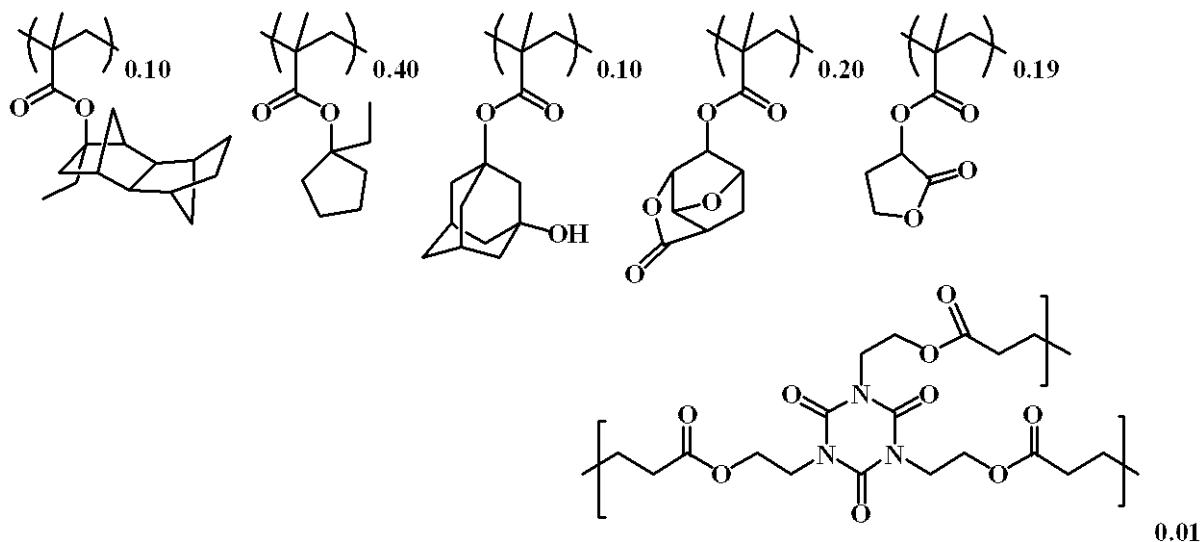
メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル：メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル = 0. 10 : 0. 40 : 0. 10 : 0. 20 : 0. 19 3 分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 7, 200

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 88

この高分子化合物を (レジストポリマー 2) とする。

【化 5 3】



レジストポリマー2

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 2 1】

(合成例 3)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル 3. 1 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 0. 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

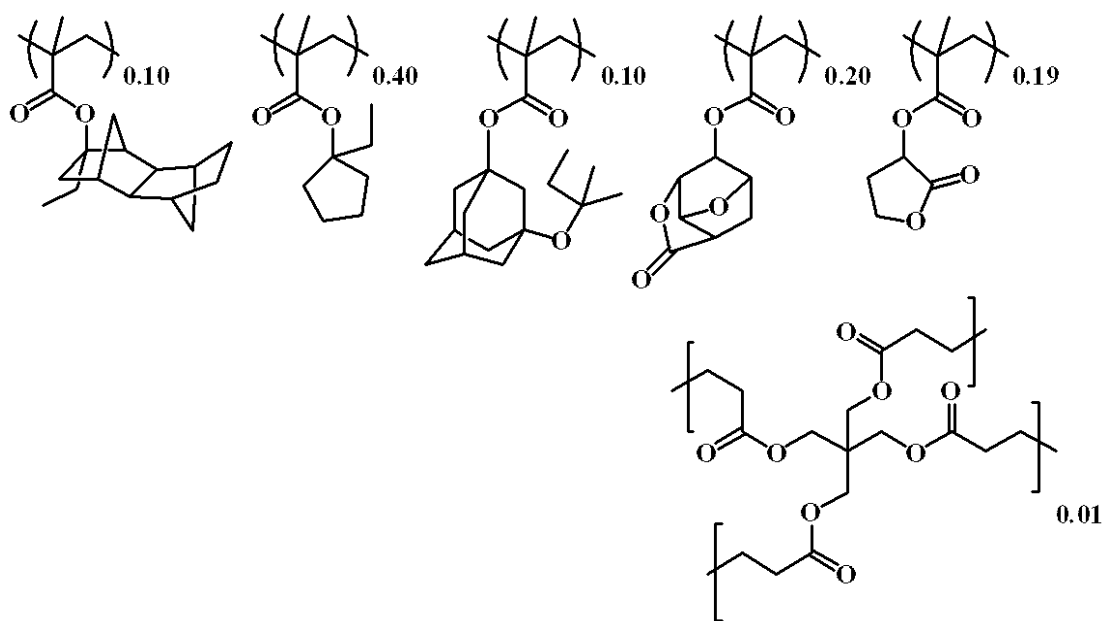
メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル : メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル : メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル : メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル : メタクリル酸-2-オキソオキソラン-3-イル = 0. 10 : 0. 40 : 0. 10 : 0. 20 : 0. 19 4 分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 7, 500

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 87

この高分子化合物を (レジストポリマー 3) とする。

【化 5 4】



レジストポリマー 3

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

(合成例 4)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.

1^{7,10}] ドデカニル 2. 7 g、メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル 7. 3 g、メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル 3. 1 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 4. 5 g、メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル 3. 2 g、連鎖移動剤としてジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) 0. 8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1. 2 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をメタノール 1 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H-NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

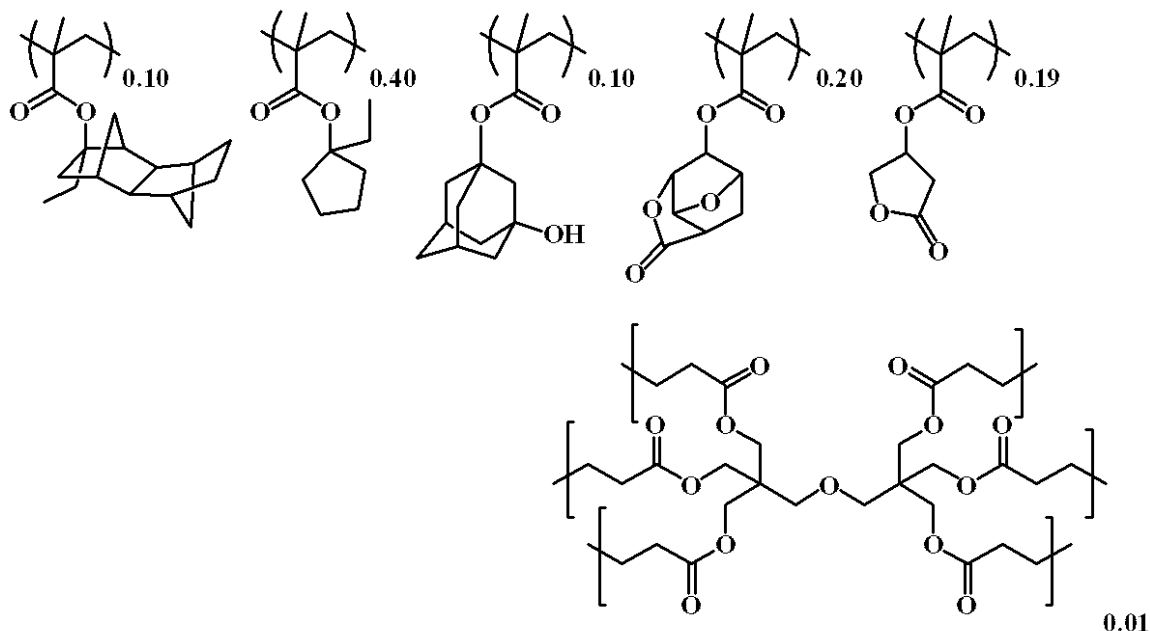
メタクリル酸 3-エチル-3-エキソテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル：メタクリル酸 3-イソプロピル-3-シクロペンチル：メタクリル酸 3-アミロキシ-1-アダマンチル：メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル：メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル = 0. 10 : 0. 40 : 0. 10 : 0. 20 : 0. 19 6 分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 6, 400

分子量分布 (Mw/Mn) = 1. 66

この高分子化合物を (レジストポリマー 4) とする。

【化 55】



レジストポリマー4

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

(合成例 5)

フラスコにメタクリル酸 3-エチル-3-(4-tert-ブチルシクロヘキシル) 12. 6 g、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2. 4 g、メタクリル酸 3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-9-イル 8. 4 g

、連鎖移動剤としてトリメチロールプロパントリス（２－メルカプトプロピオネート）０．８ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）を１．２ｇ加え、６０℃まで昇温後、１５時間反応させた。この反応溶液をメタノール１Ｌに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

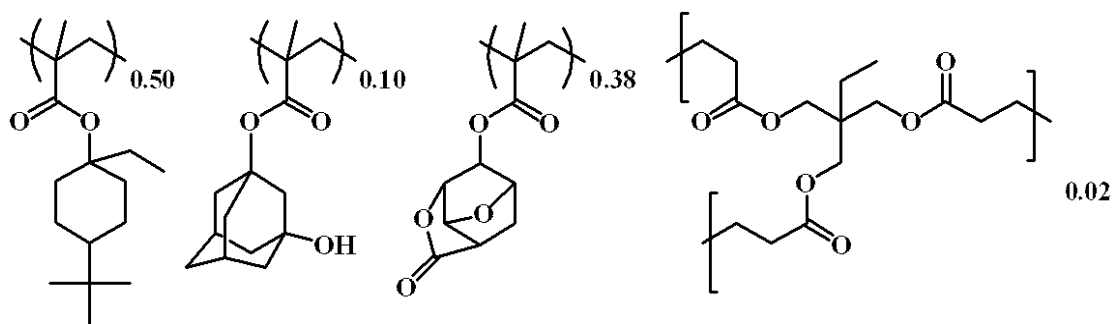
メタクリル酸３－エチル－３－（４－tert－ブチルシクロヘキシル）：メタクリル酸３－ヒドロキシ－１－アダマンチル：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ〔４．２．１．０^{４，８}〕ノナン－９－イル＝０．５０：０．１０：０．３８ ３分岐ポリマー

重量平均分子量（ M_w ）＝５，８００

分子量分布（ M_w/M_n ）＝１．５９

この高分子化合物を（レジストポリマー５）とする。

【化５６】



レジストポリマー５

【手続補正１０】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１２４

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１２４】

（合成例６）

フラスコにメタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ〔４．４．０．１^{２，５}．１^{７，１０}〕ドデカニル１１．１ｇ、メタクリル酸４－ヒドロキシフェニル３．６ｇ、メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ〔４．２．１．０^{４，８}〕ノナン－９－イル８．７ｇ、連鎖移動剤としてペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）０．５ｇ、溶剤としてテトラヒドロフランを４０ｇ添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、－７０℃まで冷却し、減圧脱気、窒素パージを３回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）を１．２ｇ加え、６０℃まで昇温後、１５時間反応させた。この反応溶液をメタノール１Ｌに沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、６０℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

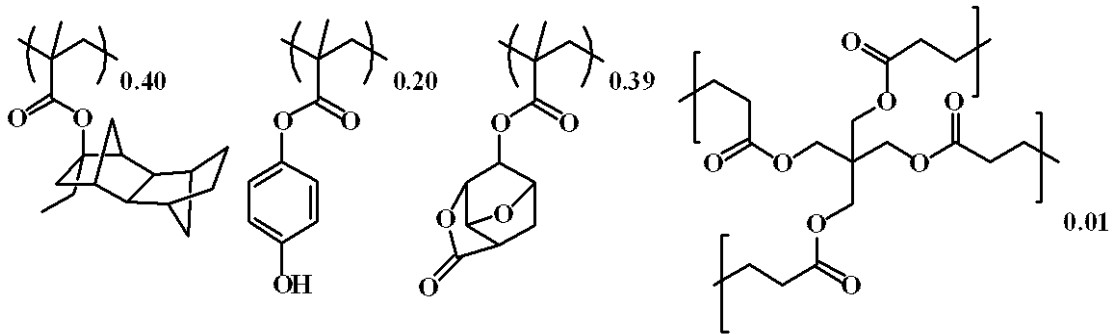
メタクリル酸３－エチル－３－エキソテトラシクロ〔４．４．０．１^{２，５}．１^{７，１０}〕ドデカニル：メタクリル酸４－ヒドロキシフェニル：メタクリル酸３－オキソ－２，７－ジオキサトリシクロ〔４．２．１．０^{４，８}〕ノナン－９－イル：＝０．４０：０．２０：０．３９ ４分岐ポリマー

重量平均分子量 (Mw) = 6, 100

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.73

この高分子化合物を (レジストポリマー6) とする。

【化57】



レジストポリマー6

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

【表2】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	現像液	パターン形状	ホール寸法 バラツキ3σ (nm)
実施例1-1	レジスト1	95	34	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.1
実施例1-2	レジスト2	90	35	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.3
実施例1-3	レジスト3	95	26	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.2
実施例1-4	レジスト4	90	27	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.2
実施例1-5	レジスト5	95	26	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.4
実施例1-6	レジスト6	90	27	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.4
実施例1-7	レジスト7	95	28	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.4
実施例1-8	レジスト8	90	25	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.3
実施例1-9	レジスト9	90	27	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.4
実施例1-10	レジスト10	90	28	<u>酢酸n-ブチル</u>	垂直	2.4
実施例1-11	レジスト11	95	25	2-ヘプタノン	垂直	2.3
比較例1-1	比較レジスト1	95	42	<u>酢酸n-ブチル</u>	逆テーパー	4.0

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

A r F 露光パターンニング評価 (2)

表3に示すレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレヤープロセス用の基板上にスピノコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを80nmにした。

これをA r Fエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、クロスポール開口20度、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー上寸法がピッチ100nm幅50nmのラインアンドスペースパターン)により露光量を変化させながら露光を行い、露光後、表3に示す温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから表3に示す現像液を3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、4-メチル-2-ペンタノールでリンス後、スピンドライし、100℃で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させ、ネガ型のパターンを得た。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSEM(CG-4000)で測定し、50nm±5nmになっているスペース部分のエッジラフネス(LWR)と、露光量を上げていったときにブリッジ無しで開口している最小スペース寸法を求めた。結果を表3に示す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

【表 3】

	レジスト	PEB温度 (℃)	現像液	LWR(nm)	最小スペース寸法 (nm)
実施例2-1	レジスト1	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.5	39
実施例2-2	レジスト2	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.3	37
実施例2-3	レジスト3	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.4	38
実施例2-4	レジスト4	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.2	36
実施例2-5	レジスト5	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.2	37
実施例2-6	レジスト6	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.1	38
実施例2-7	レジスト7	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.0	36
実施例2-8	レジスト8	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.6	34
実施例2-9	レジスト9	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.1	38
実施例2-10	レジスト10	90	<u>酢酸</u> n-ブチル	4.0	36
実施例2-11	レジスト11	95	2-ヘプタノン	4.6	34
比較例2-1	比較レジスト1	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	6.3	44

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0137】

E B露光パターンニング評価

表4に示すレジスト組成物を、直径6インチφのヘキサメチルジシラザン（HMDS）ベーパープライム処理したSi基板上に、クリーントラックMark 5（東京エレクトロン（株）製）を用いてスピコートし、ホットプレート上で110℃で60秒間プリベークして100nmのレジスト膜を作製した。これに、（株）日立製作所製HL-800Dを用いてHV電圧50kVで真空チャンバー内描画を行った。

描画後、直ちにクリーントラックMark 5（東京エレクトロン（株）製）を用いてホットプレート上で表4に示す温度で60秒間ポストエクスポージャベーク（PEB）を行い、表4に示す現像液で30秒間パドル現像を行い、ジイソアミルエーテルでリンス後、スピンドライし、100℃で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させネガ型のパターンを得た。

得られたレジストパターンを次のように評価した。

100nmのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量における、最小の寸法を解像力とし、100nmLSのエッジラフネス（LWR）をSEMで測定した。結果を表4に示す。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 3 8 】

【表 4】

	レジスト	PEB温度 (°C)	現像液	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR(nm)
実施例3-1	レジスト12	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	58	4.5
実施例3-2	レジスト12	95	安息香酸メチル	67	4.2
実施例3-3	レジスト12	95	安息香酸エチル	60	4.2
比較例3-1	比較レジスト2	95	<u>酢酸</u> n-ブチル	70	8.6

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 220/26	(2006.01)	C 0 8 F 220/26	
C 0 8 F 2/38	(2006.01)	C 0 8 F 2/38	
C 0 8 F 20/26	(2006.01)	C 0 8 F 20/26	

(72)発明者 小林 知洋
新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 船津 顕之
新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム (参考) 2H096 AA25 BA06 EA05 EA06 GA03
2H125 AF17P AF18P AF27P AF38P AF41P AF43P AF45P AH16 AH19 AH22
AH29 AJ14X AJ65X AJ68X AJ69X AJ70X AL03 AL11 AM30P AM43P
AM91P AM94P AM99P AN39P AN42P AN88P BA01P BA26P CA12 CB09
CB16 CC01 CC15 EA01P FA03 FA05
4J011 AA05 AB02 NA25 NB04
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S AL08T AL63S AL63T AL67T BA02R BA02T
BA03R BA11Q BA11S BA11T BC03P BC04P BC07P BC07T BC09R BC43R
BC53Q BC53S BC75T CA03 CA06 DA01 DA04 JA38