

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5247035号
(P5247035)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/11 (2006.01) G O 3 F 7/11 5 0 1
H01L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 7 5
C08F 220/28 (2006.01) C O 8 F 220/28
C08F 232/08 (2006.01) C O 8 F 232/08

請求項の数 8 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2007-12135 (P2007-12135)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成19年1月23日 (2007.1.23)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-81716 (P2008-81716A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008.4.10)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成20年12月24日 (2008.12.24)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2006-22351 (P2006-22351)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成18年1月31日 (2006.1.31)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100120721
(31) 優先権主張番号	特願2006-232910 (P2006-232910)		弁理士 小林 克成
(32) 優先日	平成18年8月30日 (2006.8.30)	(74) 代理人	100124590
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 石川 武史
前置審査		(74) 代理人	100157831
			弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

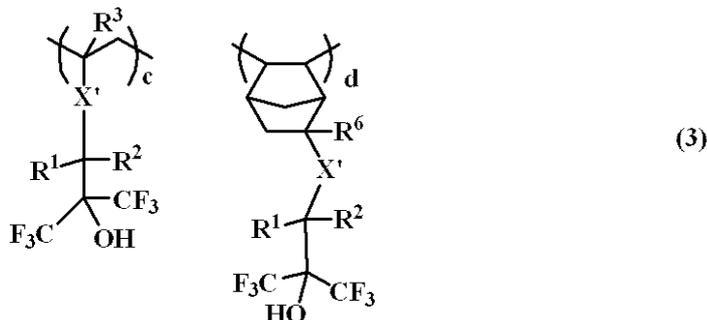
(54) 【発明の名称】 レジスト保護膜材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物と、該高分子化合物を溶解する溶媒として炭素数8~12のエーテル化合物とを含むことを特徴とするレジスト保護膜材料。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が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いてもよい。 R^3 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 X' は-O

-、-C(=O)-O-又は-C(=O)-O-R⁷-C(=O)-O-である。R⁷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る。0 < c < 1、0 < d < 1、0 < c + d < 1の範囲である。)

【請求項2】

エーテル化合物が、ジ-n-ペンチルエーテル及びノ又はジイソペンチルエーテルである請求項1記載のレジスト保護膜材料。

【請求項3】

上記高分子化合物を溶解する溶媒が、炭素数8～12のエーテル化合物に加えて、炭素数4～10の高級アルコールが0.1～90質量%混合された溶媒である請求項1又は2記載のレジスト保護膜材料。

10

【請求項4】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項6】

液浸リソグラフィーが、180～250nmの範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項5記載のパターン形成方法。

【請求項7】

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジスト上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項5又は6記載のパターン形成方法。

【請求項8】

マスクブランクスに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、真空中電子ビームで露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを光源とし、投影レンズとウエハーの間に水を挿入する液浸フォトリソグラフィーにおいて、フォトレジスト層を保護すべくレジスト上層膜材料として用いるためのレジスト保護膜材料、及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関する。また、本発明は上記レジスト上層膜材料として有効な高分子化合物に関する。

【背景技術】

40

【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、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、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

50

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で65nmノードデバイスの検討が行われている。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がった。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ヤ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、レジストのエッチング耐性低下等の種々の問題により、F₂リソグラフィーの先送りと、ArF液浸リソグラフィーの早期導入が提唱された(非特許文献1: Proc. SPIE Vol. 4690 xxix)。

10

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいて、投影レンズとウエハーの間に水を含浸させることが提案されている。193nmにおける水の屈折率は1.44であり、NA1.0以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上はNAを1.44にまで上げることができる。NAの向上分だけ解像力が向上し、NA1.2以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで45nmノードの可能性が示されている(非特許文献2: Proc. SPIE Vol. 5040 p724)。

【0004】

20

ここで、レジスト膜の上に水が存在することによる様々な問題が指摘された。発生した酸や、クエンチャーとしてレジスト膜に添加されているアミン化合物が水に溶解してしまうことによる形状変化や、膨潤によるパターン倒れなどである。そのため、レジスト膜と水との間に保護膜を設けることが有効であることが提案されている(非特許文献3: 2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography)。

【0005】

レジスト上層の保護膜は、今まで反射防止膜として検討された経緯がある。例えば、特許文献1~3: 特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開昭60-38821号公報に示されるARCOR法などである。ARCOR法はレジスト膜上に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で微細かつ高精度及び合わせ精度の高いパターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のパーフルオロアルキル化合物(パーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン)を用いると、レジスト-反射防止膜界面の反射光を大幅に低減し、寸法精度が向上する。フッ素系の材料としては、前述の材料以外に特許文献4: 特開平5-74700号公報に示されるパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)-テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロ(アリルビニルエーテル)、パーフルオロブテニルビニルエーテルの環化重合体などの非晶質ポリマーなどが提案されている。

30

40

【0006】

しかし、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえなかった。また、フォトレジスト膜の現像前に、反射防止膜をフロンの剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならない、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなど実用面でのデメリットが大きかった。

【0007】

従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行おうとすると、現像ユニットを使って剥離

50

を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リンス液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。そのため、数多くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば、特許文献5, 6: 特開平6-273926号公報、特許第2803549号公報などである。

【0008】

ところが、水溶性保護膜は、露光中に水に溶解してしまうので液浸リソグラフィーには用いることができない。一方で、非水溶性のフッ素系ポリマーは特殊なフロン系の剥離剤が必要であるということとフロン系溶媒専用の剥離カップが必要という問題があり、非水溶性で、簡便に剥離可能なレジスト保護膜が求められていた。

10

【0009】

ヘキサフルオロアルコール基はアルカリ溶解性を有し、かつ撥水性が高い特性を有するために液浸露光用レジスト保護膜として検討されている(非特許文献4: Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 18, No. 5 (2005) p615-619)。ここで、特許文献7: 特開2003-40840号公報にヘキサフルオロアルコールを有するアクリレート、特許文献8: 特開2005-316352号公報には、特定のヘキサフルオロアルコールを有する(メタ)アクリレート、ノルボルネンを用いたレジスト保護膜が提案されている。

【0010】

更に疎水性の高いアルカリ現像可能なレジスト保護膜の開発が望まれている。

ここで、マスク描画などの電子線露光における長時間における真空中の放置によってレジストの感度の変動することが問題になっている。描画中に発生した酸の蒸発、酸によるアセタールの保護基の脱保護によって生成したビニルエーテルの蒸発などによりレジストの感度の変動する(特許文献9: 特開2002-99090号公報)。マスクブランク用レジストにおいては、塗布後数ヶ月の安定性が要求され、環境に対して安定なマスクブランク用レジストの開発が望まれていた。

20

【0011】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724

【非特許文献3】2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography

【非特許文献4】Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 18, No. 5 (2005) p615-619

【特許文献1】特開昭62-62520号公報

【特許文献2】特開昭62-62521号公報

【特許文献3】特開昭60-38821号公報

【特許文献4】特開平5-74700号公報

【特許文献5】特開平6-273926号公報

【特許文献6】特許第2803549号公報

【特許文献7】特開2003-40840号公報

【特許文献8】特開2005-316352号公報

【特許文献9】特開2002-99090号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、良好な液浸リソグラフィーを可能とし、しかもフォトレジスト層の現像時に同時に除去することができて、優れたプロセス適用性を

40

50

有する液浸リソグラフィー用として有効なレジスト保護膜材料、及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1) - 1で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を包含する下記一般式(2)で示される部分構造を有する高分子化合物の膜をレジスト保護膜材料としてレジスト膜上に形成した場合、この保護膜(レジスト上層膜)が非水溶性で、かつアルカリ水溶液に溶解可能であり、しかもレジスト層とミキシングすることがなく、アルカリ水による現像時に、現像と一括して剥離可能であり、プロセス的な適用性がかなり広がることを知見し、本発明をな

10

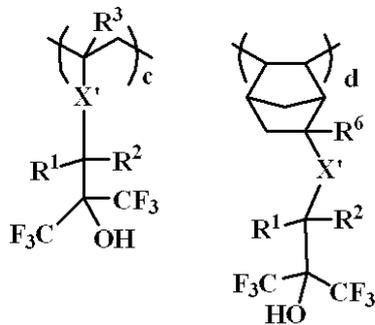
【0014】

即ち、本発明は下記のレジスト保護膜材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1:

下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~500,000である高分子化合物と、該高分子化合物を溶解する溶媒として炭素数8~12のエーテル化合物とを含むことを特徴とするレジスト保護膜材料。

【化1】



(3)

20

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が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いてもよい。 R^3 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 X' は-O-、-C(=O)-O-又は-C(=O)-O- R^7 -C(=O)-O-である。 R^7 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る。 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ の範囲である。)

30

請求項2:

エーテル化合物が、ジ-n-ペンチルエーテル及びノ又はジイソペンチルエーテルである請求項1記載のレジスト保護膜材料。

請求項3:

上記高分子化合物を溶解する溶媒が、炭素数8~12のエーテル化合物に加えて、炭素数4~10の高級アルコールが0.1~90質量%混合された溶媒である請求項1又は2記載のレジスト保護膜材料。

40

請求項4:

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

請求項5:

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において

50

、上記レジスト上層膜材料として請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

請求項 6 :

液浸リソグラフィーが、180 ~ 250 nm の範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項 5 記載のパターン形成方法。

請求項 7 :

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジスト上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項 5 又は 6 記載のパターン形成方法。

請求項 8 :

マスクブランクに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、真空中電子ビームで露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明のレジスト保護膜材料を用いたパターン形成方法によれば、レジスト膜上に形成されるレジスト保護膜が、非水溶性でアルカリ水溶液（アルカリ現像液）に溶解可能であり、しかもレジスト膜とミキシングしないものであるので、良好な液浸リソグラフィーを行うことができ、またアルカリ現像時にレジスト膜の現像と保護膜の除去とを同時に一括して行うことができる。

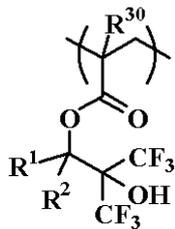
20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の高分子化合物は、下記一般式（1）で示される繰り返し単位からなる。

【化 5】



(1)

30

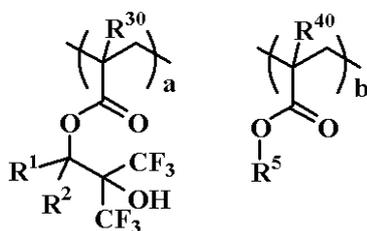
（式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異種の水素原子、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に、好ましくは炭素数 3 ~ 20、特に 3 ~ 10 の環、特に脂環を形成していてもよく、 R^{30} は水素原子又はメチル基である。）

【0017】

この場合、本発明の高分子化合物は、上記式（1）で示される繰り返し単位のみによって構成されていてもよく、他の繰り返し単位を含んでいてもよいが、他の繰り返し単位を含む場合、下記式（1）- 1 で示される繰り返し単位を有することが好ましい。

40

【化 6】



(1)-1

（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル

50

基で、 R^1 と R^2 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に、好ましくは炭素数3～20、特に3～10の環、特に脂環を形成していてもよく、 R^3 、 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^5 は炭素数2～10の少なくとも1つのフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b < 1$ の範囲である。)

【0018】

なお、 a 、 b はそれぞれの繰り返し単位の高分子化合物中での存在割合を示し、 $a + b = 1$ とは、繰り返し単位 a 、 b を含む高分子化合物において、繰り返し単位 a 、 b の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a + b < 1$ とは、繰り返し単位 a 、 b の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満で a 、 b 以外に他の繰り返し単位を有していることを示す。

10

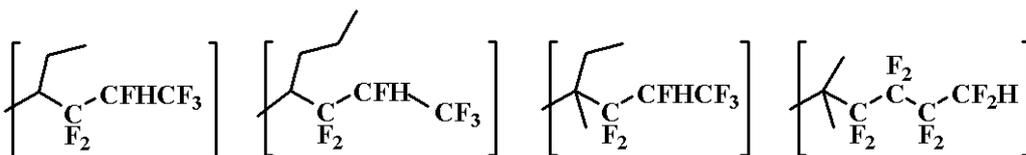
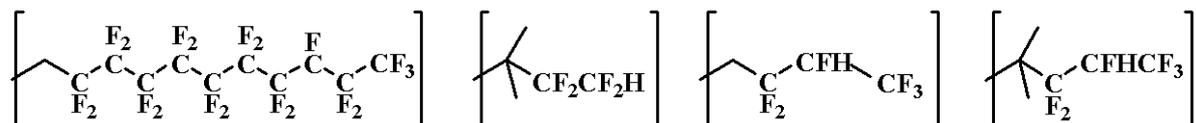
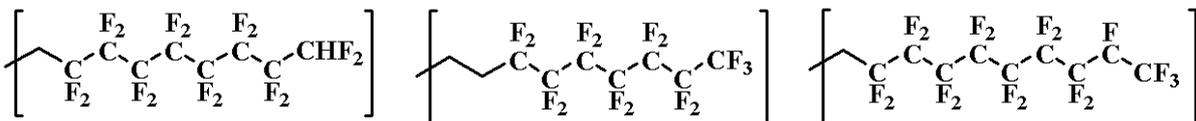
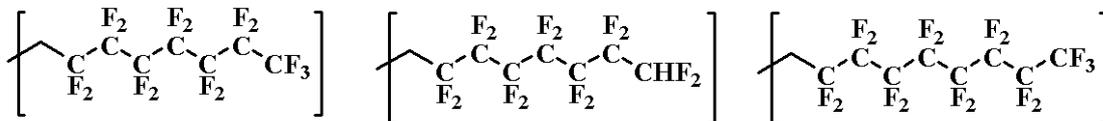
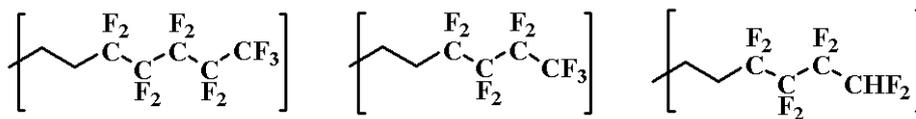
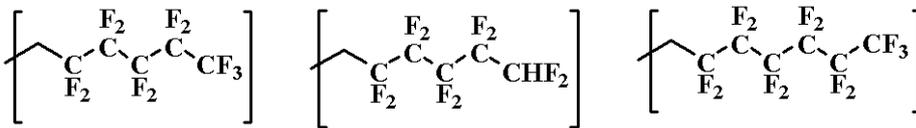
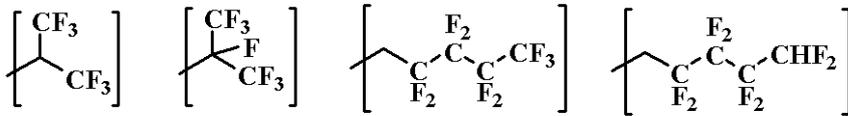
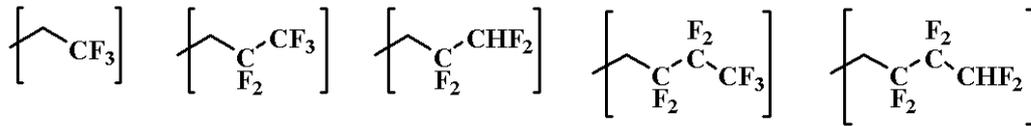
【0019】

この場合、上記 R^1 と R^2 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に形成される環としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

【0020】

ここで、上記式(1)の繰り返し単位又は上記式(1)-1の繰り返し単位 a としては、具体的には下記に例示することができる。

【化 8】



【0022】

ここで、 a 、 b は $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < a + b < 1$ である。この場合、上記高分子化合物は、必要により後述する繰り返し単位 d 、 e 、 f 、 h 、 i を含むことができる。

但し、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 0.9$ 、 $0 < f < 0.9$ 、 $0 < h < 0.9$ 、 $0 < i < 0.9$ である。

好ましくは、 $0.1 < a < 0.9$ 、 $0.1 < b < 0.9$ 、 $0.2 < a + b < 1.0$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.8$ 、 $0 < h < 0.8$ 、 $0 < i < 0.8$ 、 $a + b + d + e + f + h + i = 1$ である。

なお、 $a + b + d + e + f + h + i = 1$ とは、繰り返し単位 a 、 b 、 d 、 e 、 f 、 h 、 i を含む高分子化合物において、これらの繰り返し単位の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル% であることを示す。

【0023】

本発明のレジスト保護膜材料は、特に、ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジ

10

20

30

40

50

スト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として好適に用いられるもので、下記一般式(2)で示される部分構造を有する高分子化合物を添加してなることを特徴とする。

【0024】

【化9】



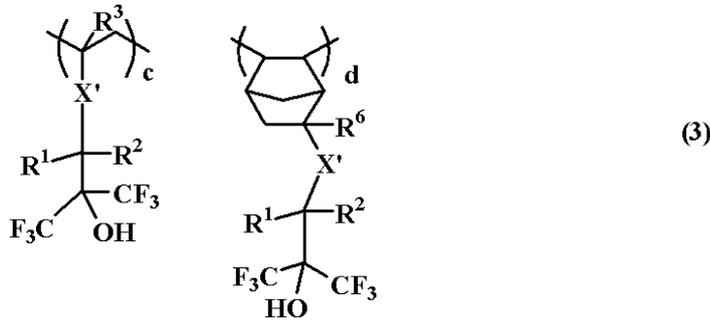
10

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基で、 R^1 と R^2 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に、好ましくは炭素数3~20、特に3~10の環を形成していてもよい。 X は $-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。)

【0025】

一般式(2)で示される部分構造を有する高分子化合物の繰り返し単位としては、下記一般式(3)に示すものが好ましい。

【化10】



(3)

20

(式中、 R^1 、 R^2 は前述の通り。 R^3 、 R^6 は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 X' は $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-R^7$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。 R^7 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る。 $0 < c \leq 1$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $0 < c + d \leq 1$ の範囲である。)

【0026】

この場合、式(2)の部分構造を有する高分子化合物としては、式(3)の繰り返し単位を有するポリマーが好ましく、一般式(3)で示される繰り返し単位のポリマーを使うことによって、水への溶解速度が0.1 (オンゲストローム) / s以下であり、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液の溶解速度が300 / s以上のレジスト保護膜を形成することができる。好ましいアルカリ溶解速度は1,000 / s以上であり、更に好ましいアルカリ溶解速度は2,000 / s以上である。アルカリ溶解速度が低すぎると、レジストとのミキシング層において未溶解物が生成し、ブリッジ状の欠陥が発生し易くなり、現像後のレジスト表面が疎水性化し、ブロップ欠陥が生じ易くなる。ブロップ欠陥は、疎水性のレジスト表面がリンスのスピンドライ乾燥における液滴の乾燥時に発生する。疎水性表面の水滴の接触角は高く、乾燥によって液滴が小さくなると共に接触角が小さくなり、水滴の内部エネルギーが上昇し、膜の表面を剥ぎ取ったり、酸発生剤などの添加剤を凝集しながら水滴が乾燥することによってブロップ欠陥となるのである。

30

40

【0027】

ヘキサフルオロアルコール基はフッ素原子の高い電気陰性度によって酸性であり、アル

50

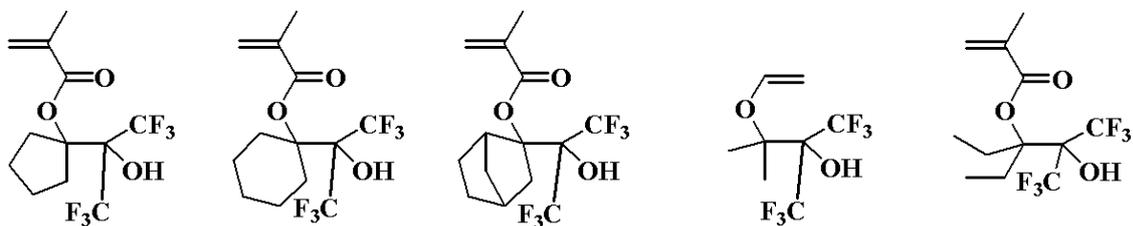
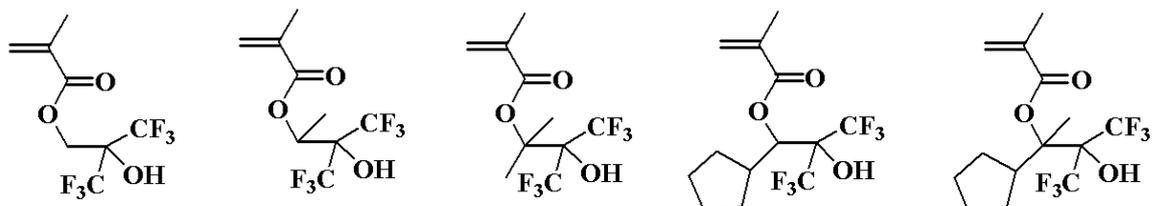
カリ水溶液に溶解する。しかしながら、アルカリ水溶液への溶解性は低く、ヘキサフルオロアルコール基を2個以上導入しなければ十分なアルカリ溶解性を与えることはできなかった。本発明のヘキサフルオロアルコール基は、アルコール基の 位にエステルが結合しているため、エステル基による電子吸引効果が加わり、従来型のヘキサフルオロアルコールよりも酸性度が高い。このため1個のヘキサフルオロアルコール基でも十分なアルカリ溶解性を得ることが可能であり、本発明をなすに至ったものである。

【0028】

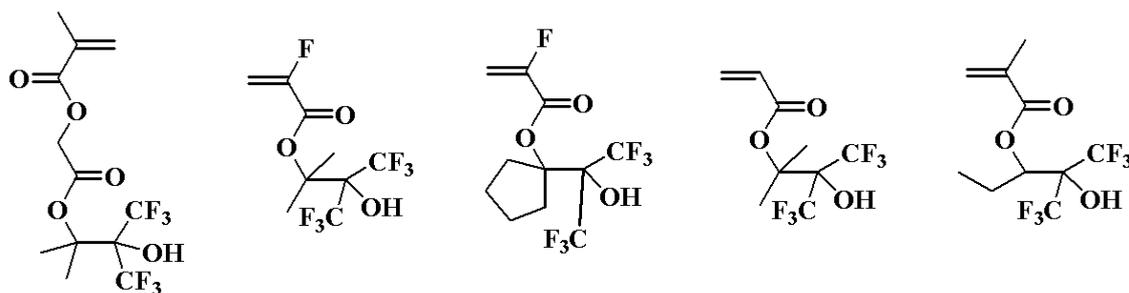
一般式(3)で示される繰り返し単位cを与えるモノマーとしては、具体的には下記に例示することができる。

【0029】

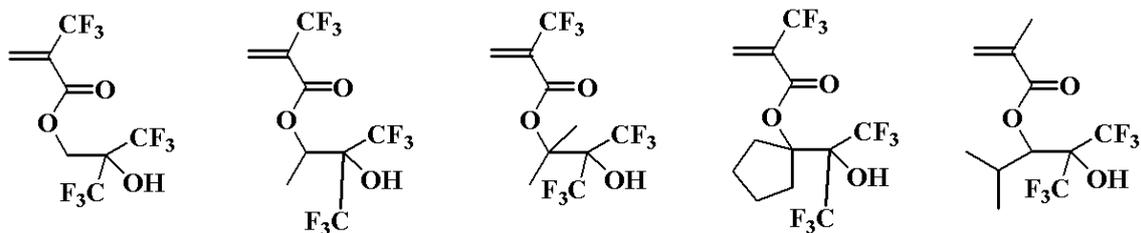
【化 1 1】



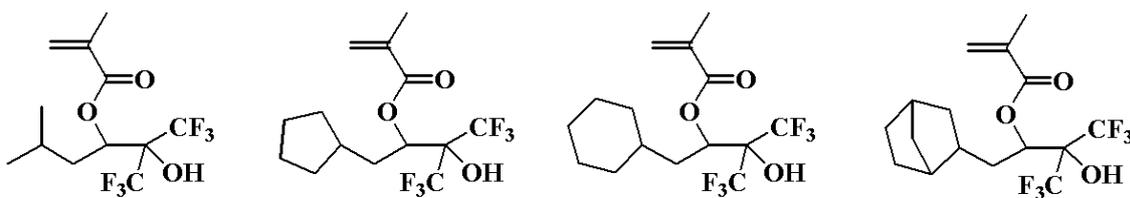
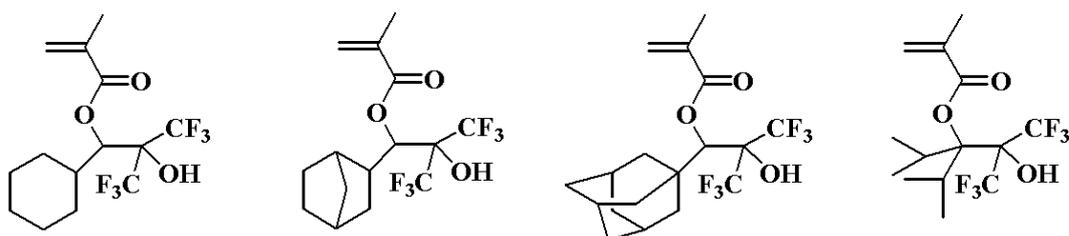
10



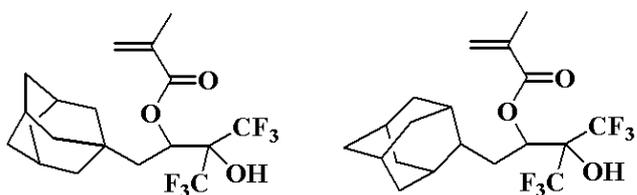
20



30



40



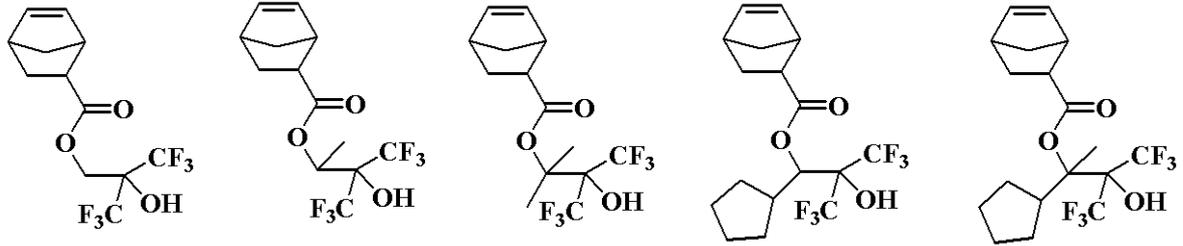
【 0 0 3 0 】

50

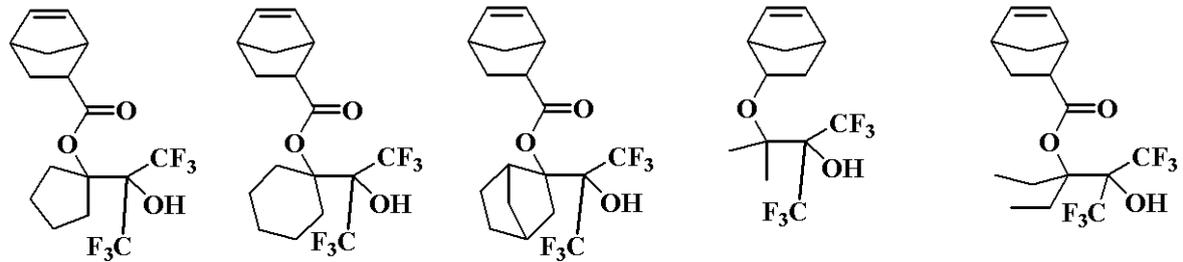
一般式(3)で示される繰り返し単位dを与えるモノマーとしては、具体的には下記に例示することができる。

【0031】

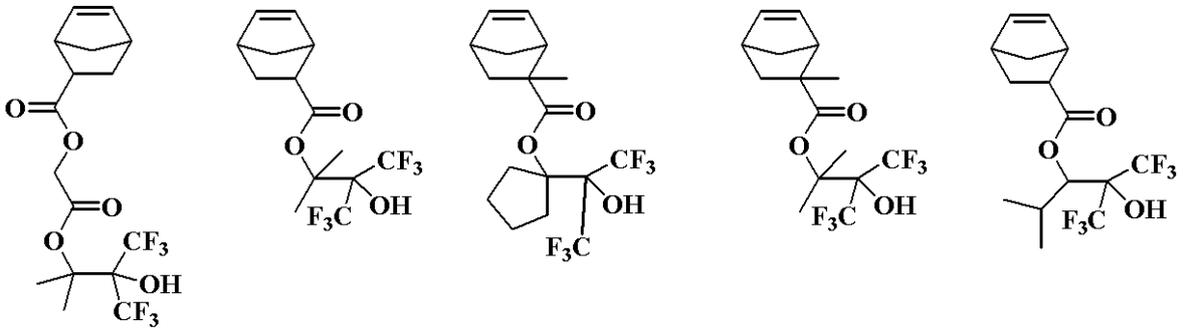
【化12】



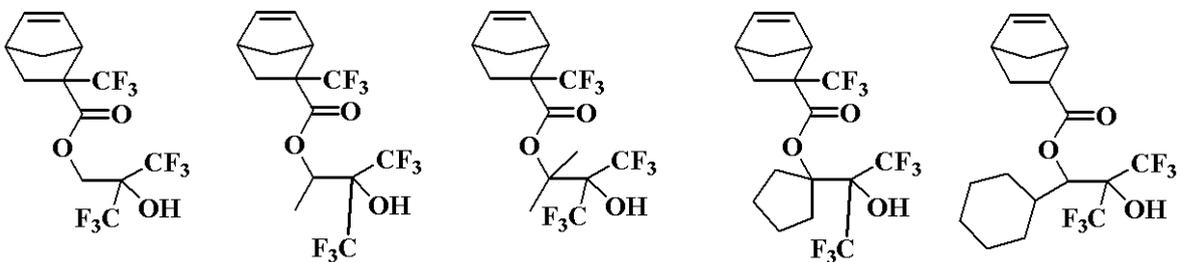
10



20



30



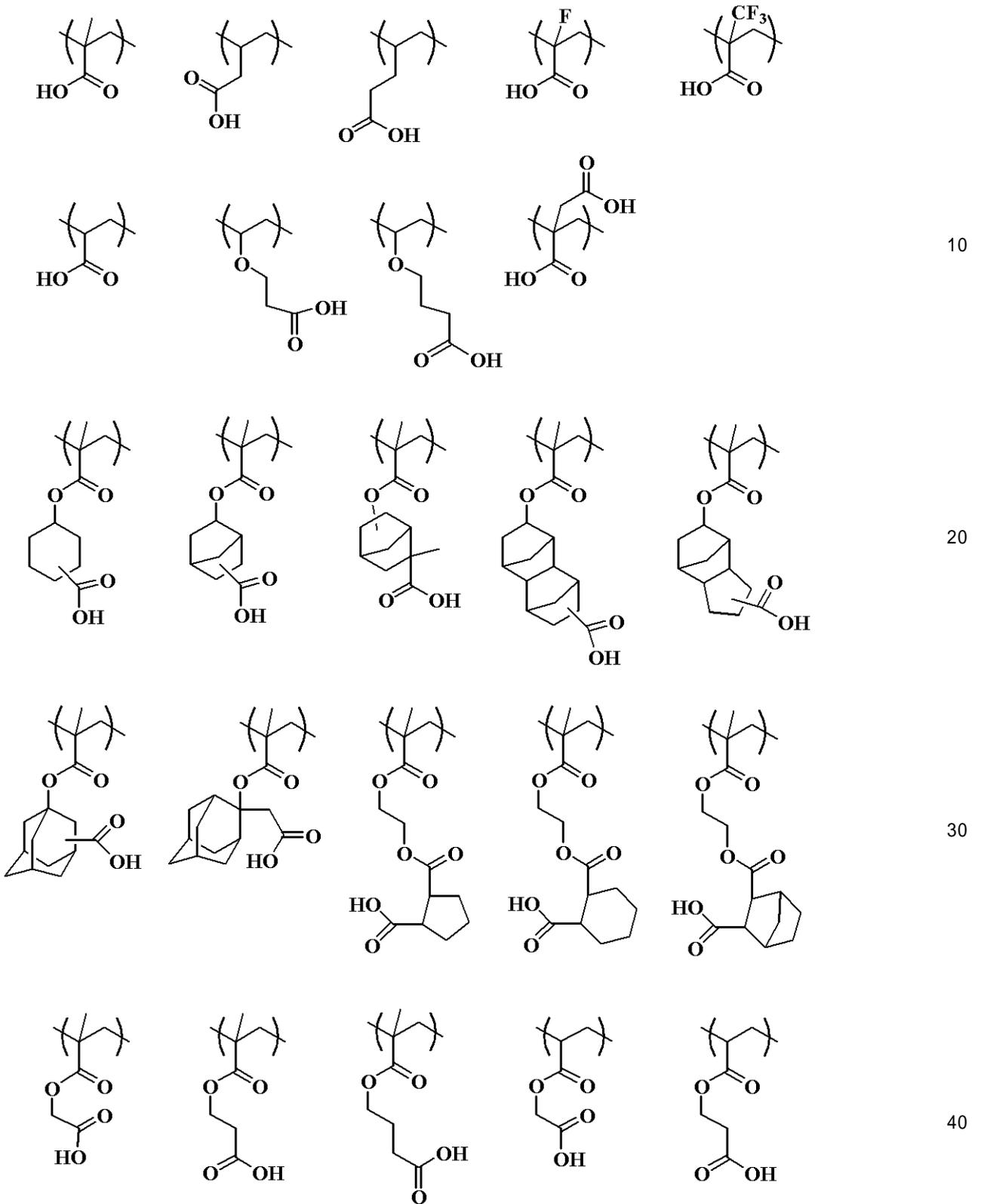
【0032】

本発明のレジスト保護膜用ポリマーの繰り返し単位としては、一般式(3)で示される単位c及び/又はdが必須であるが、アルカリ溶解性と、レジスト膜とのミキシングを防止するためにカルボキシル基を有する繰り返し単位eを共重合することができる。繰り返し単位eとしては、具体的には下記に例示することができる。

【0033】

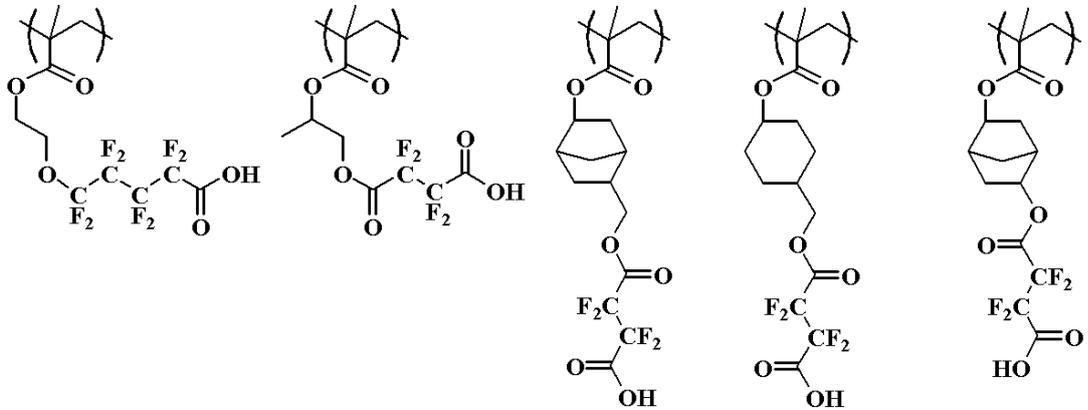
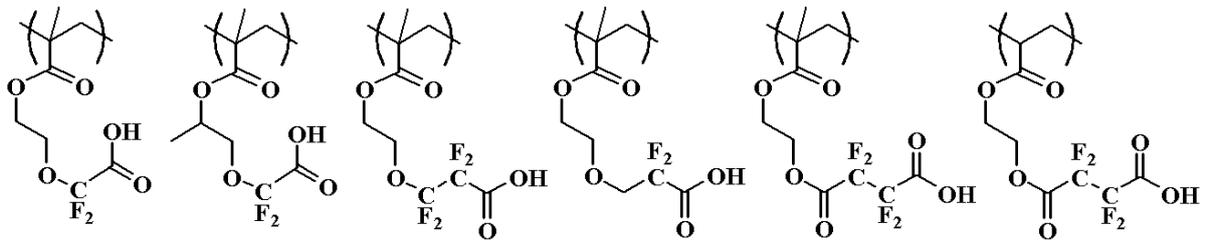
40

【化 1 3】



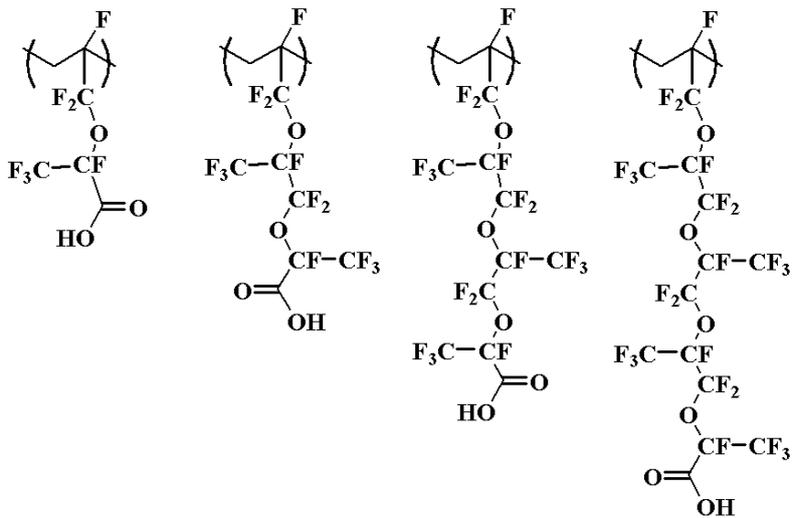
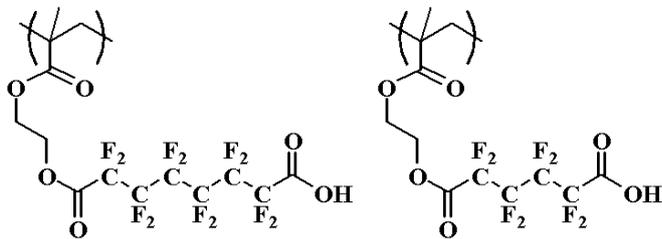
【 0 0 3 4】

【化 1 4】



10

20



30

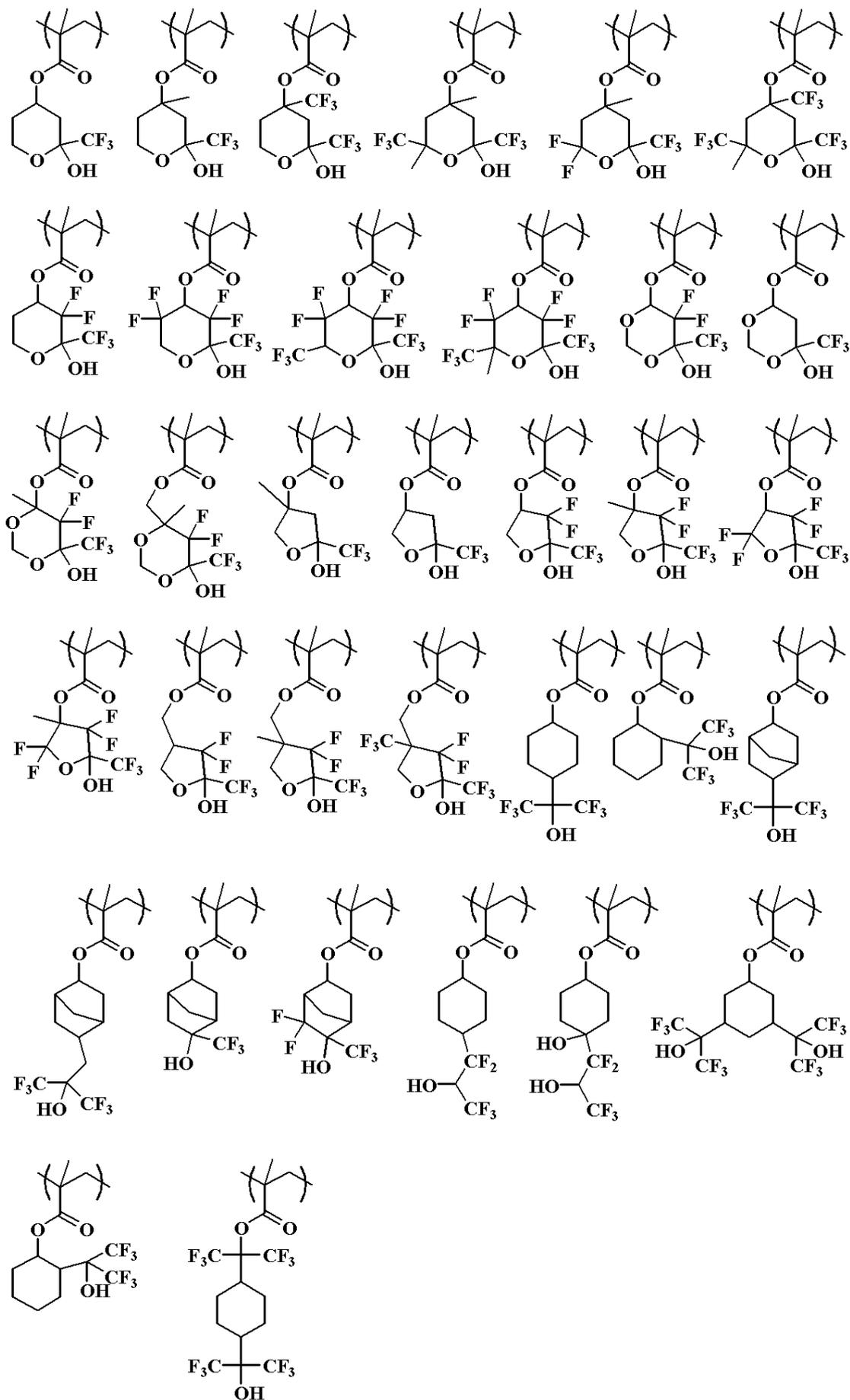
40

【 0 0 3 5】

また、一般式(3)に示される以外のフルオロアルコールを有する繰り返し単位fを共重合させることができる。繰り返し単位fとしては、具体的には下記に例示することができる。

【 0 0 3 6】

【化 15】



10

20

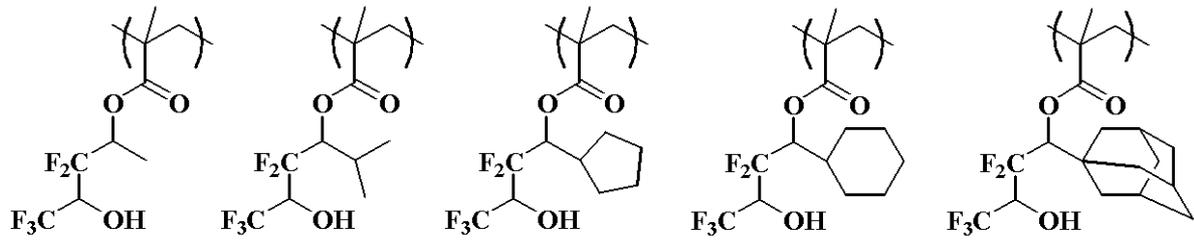
30

40

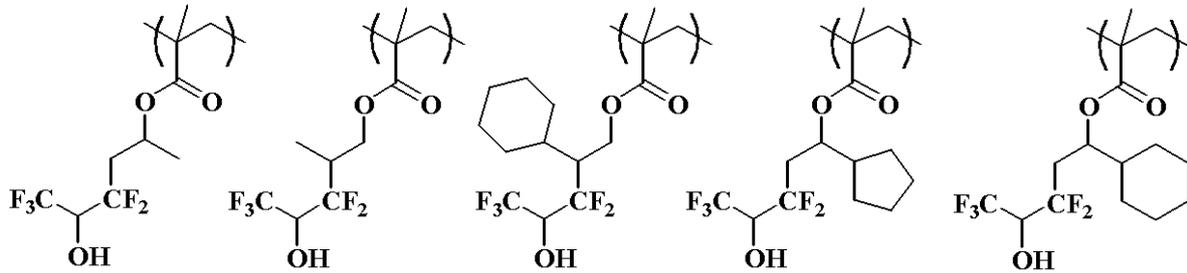
50

【 0 0 3 7 】

【 化 1 6 】



10



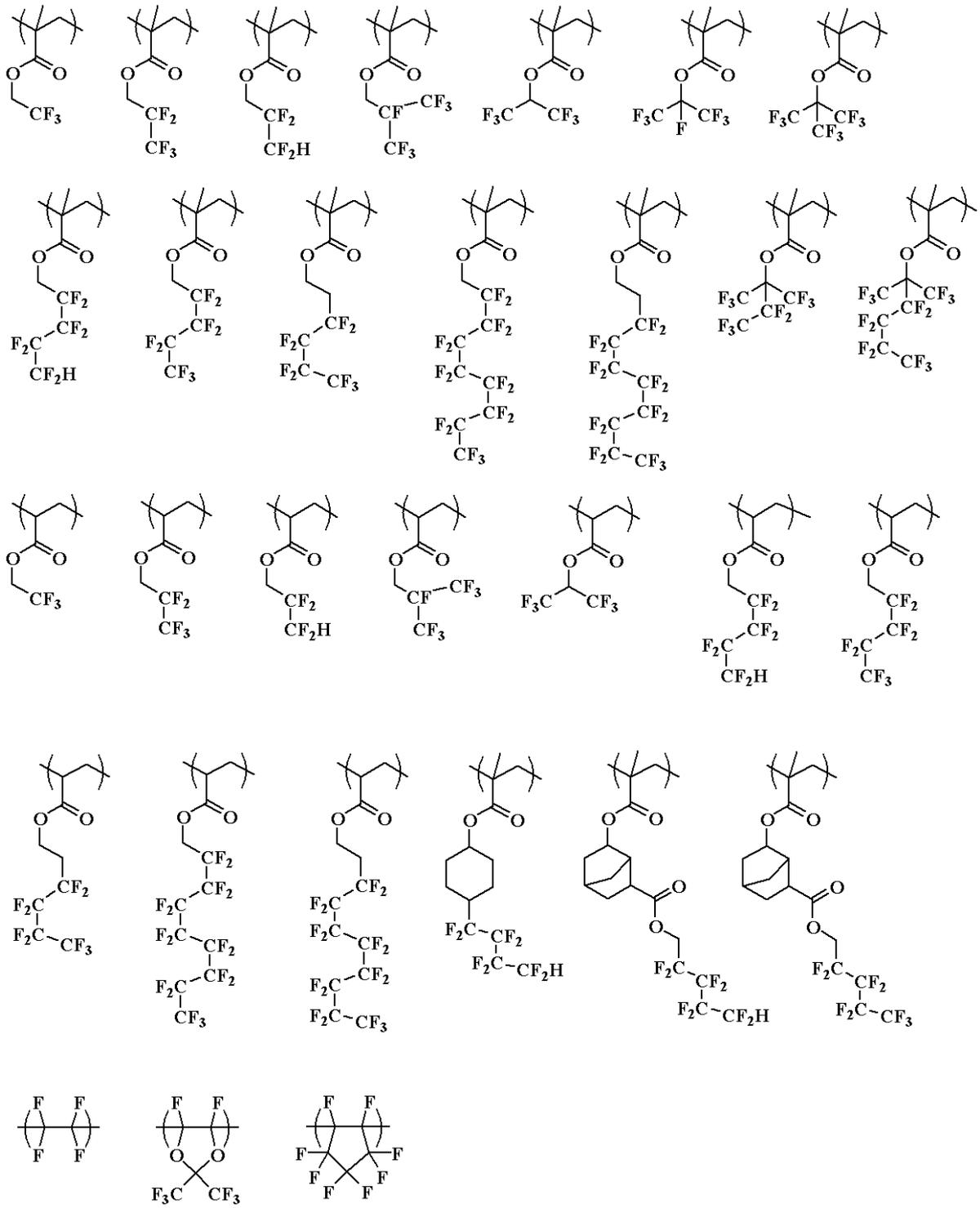
【 0 0 3 8 】

更に、レジスト膜とのミキシングを防止するために、パーフルオロアルキル基を有する繰り返し単位 g を共重合することもできる。繰り返し単位 g は下記に例示することができる。

20

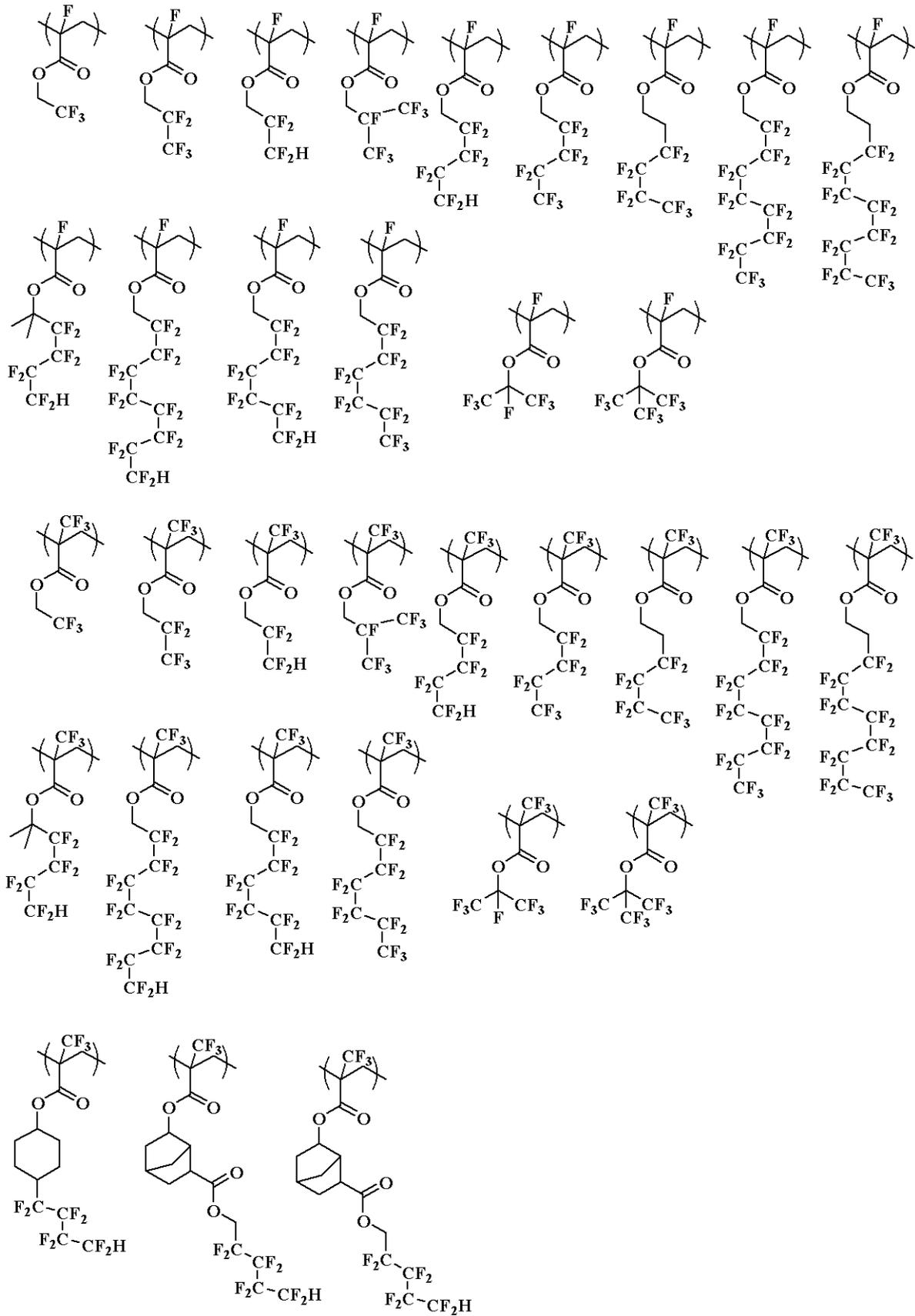
【 0 0 3 9 】

【化 17】



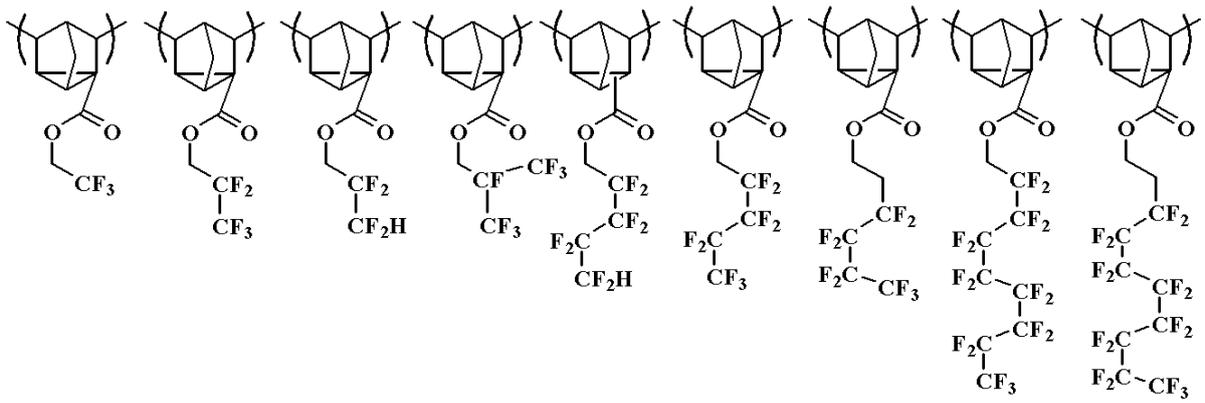
【 0 0 4 0 】

【化 1 8】

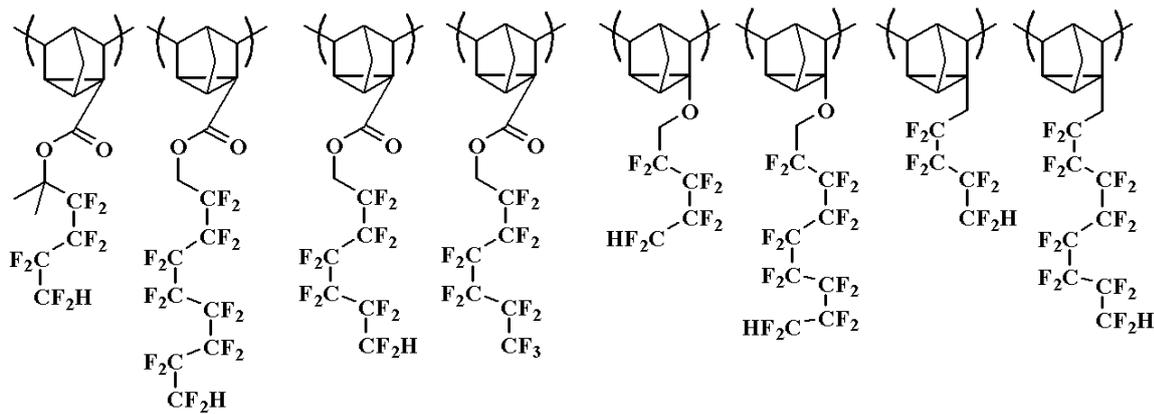


【 0 0 4 1 】

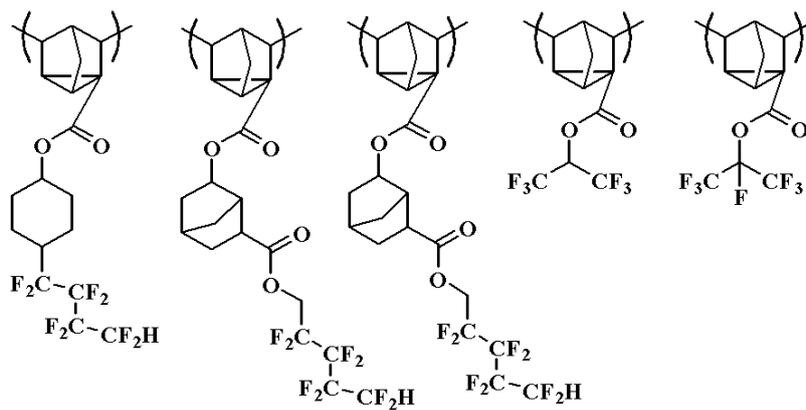
【化20】



10



20



30

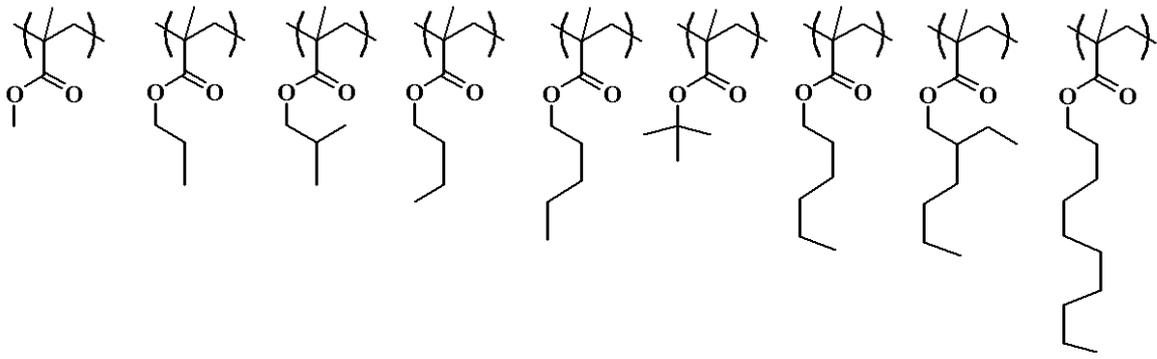
【0043】

更に、水の滑水性を上げるためにフッ素を含まないアルキル基を有する繰り返し単位 h を共重合することもできる。繰り返し単位 h は下記に例示することができる。

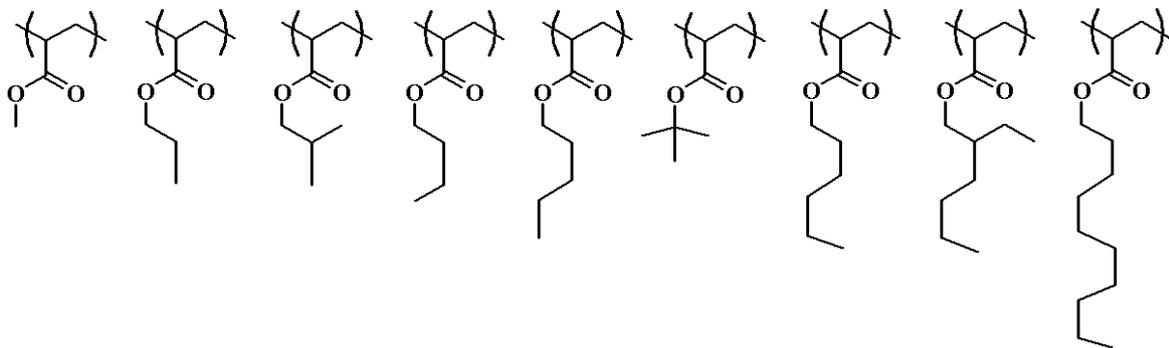
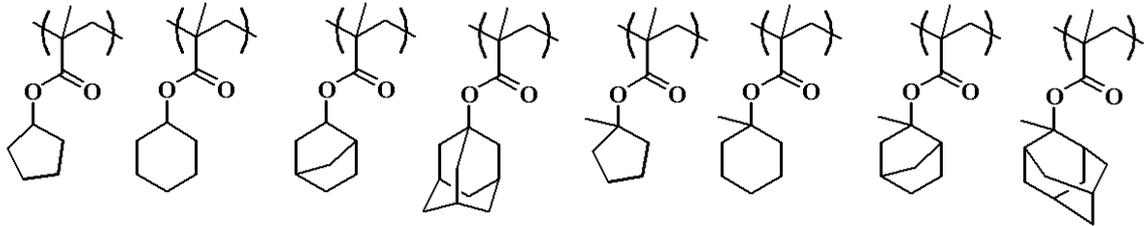
【0044】

40

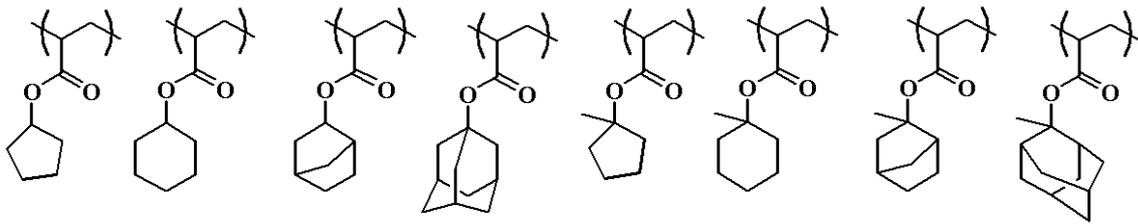
【化 2 1】



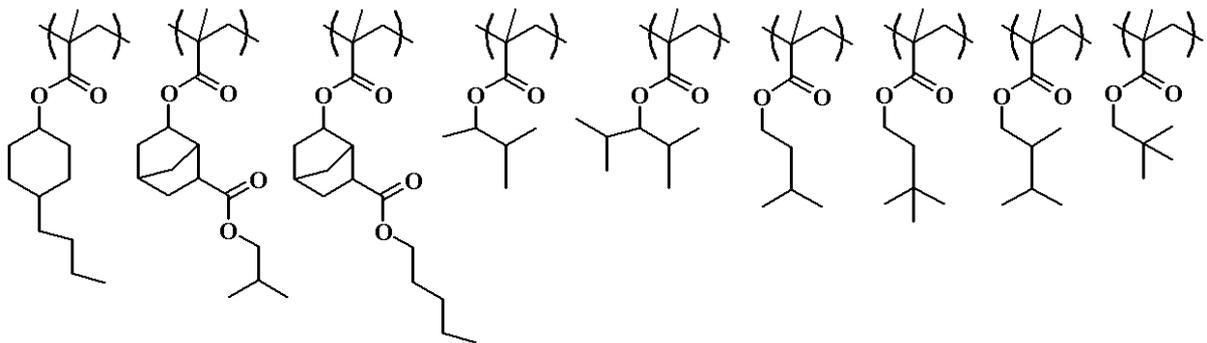
10



20



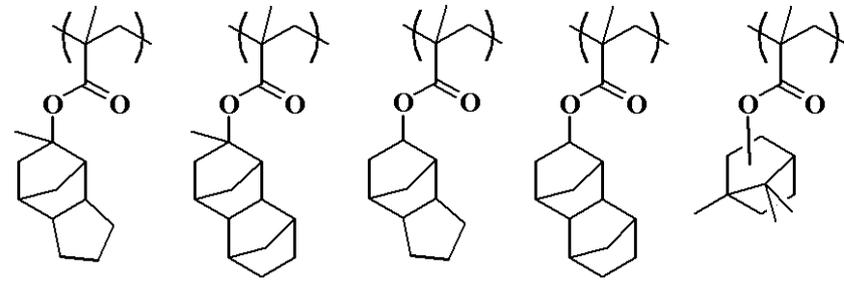
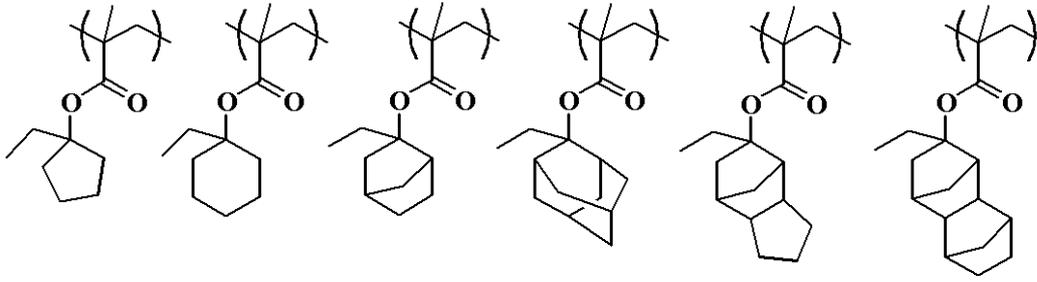
30



40

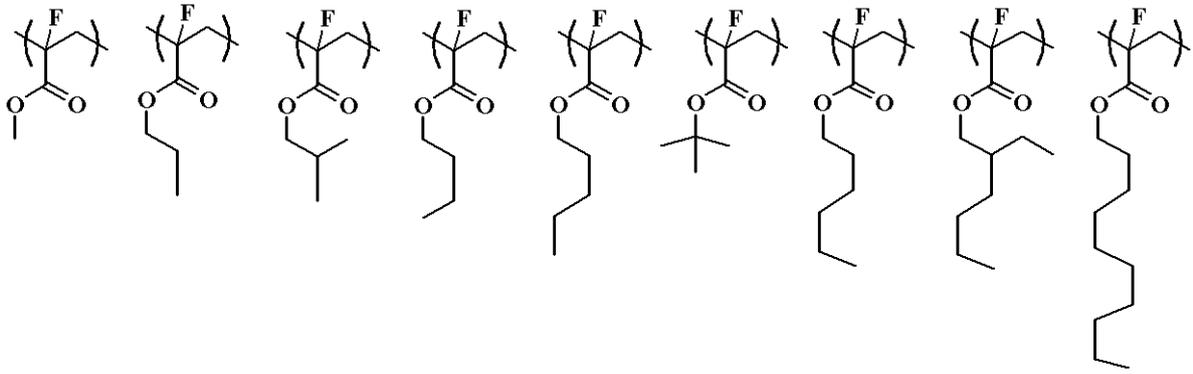
【 0 0 4 5 】

【化 2 2】

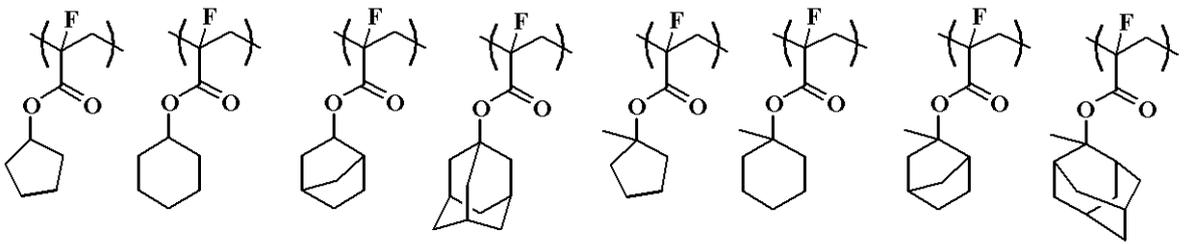


【 0 0 4 6 】

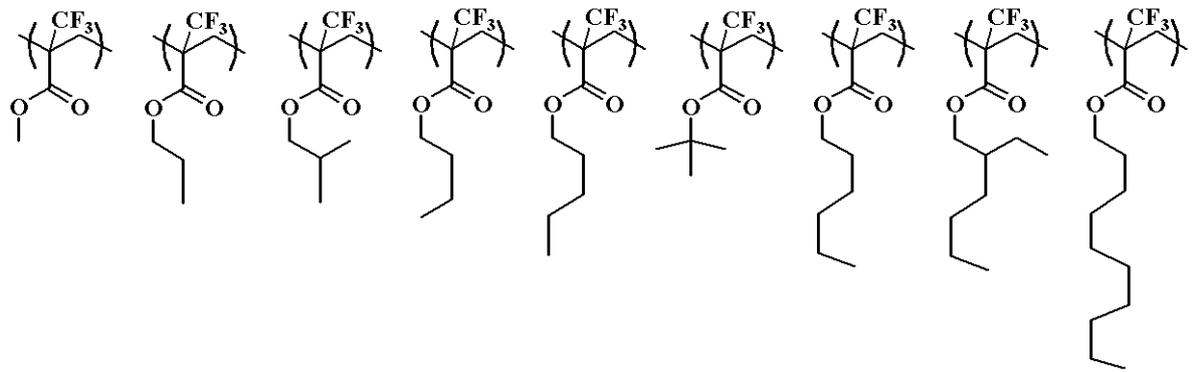
【化 2 3】



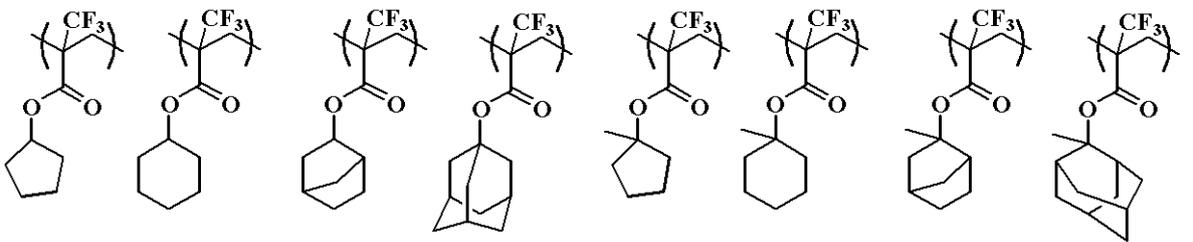
10



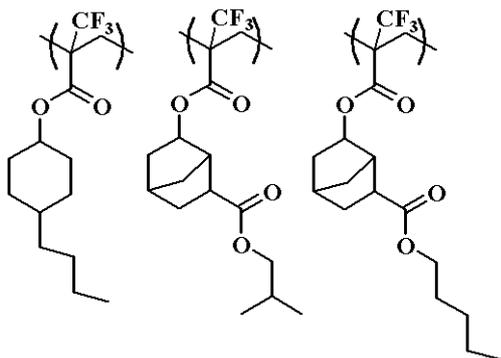
20



30

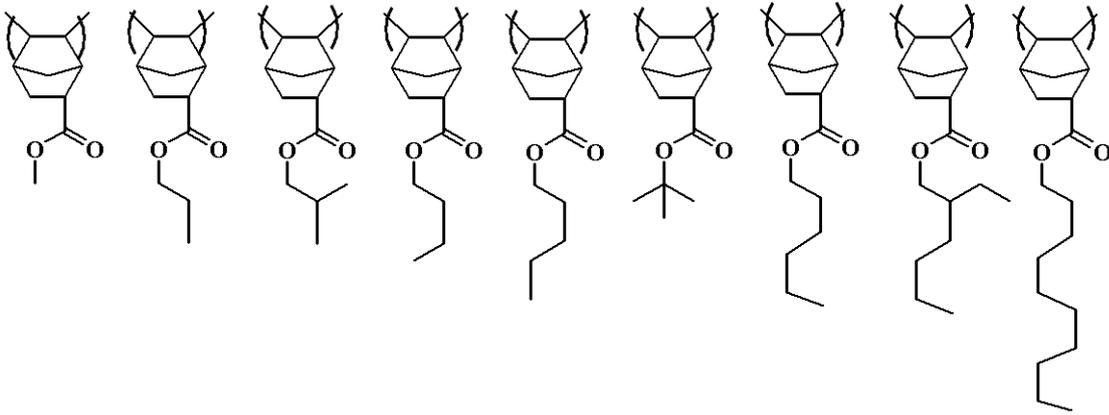


40

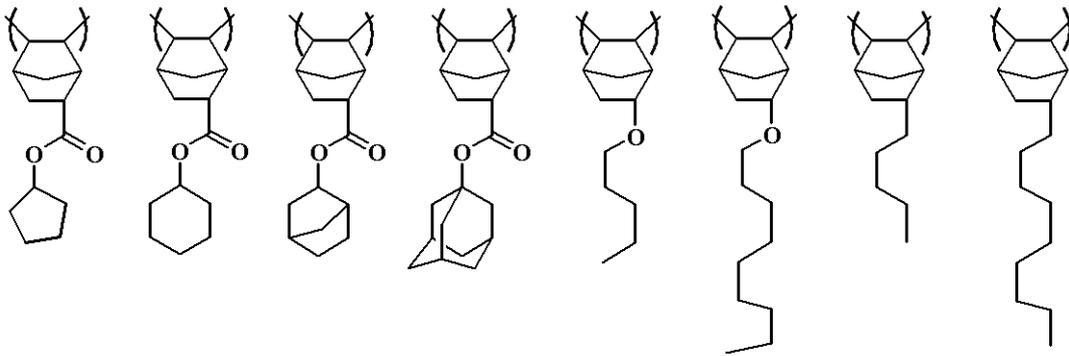


【 0 0 4 7 】

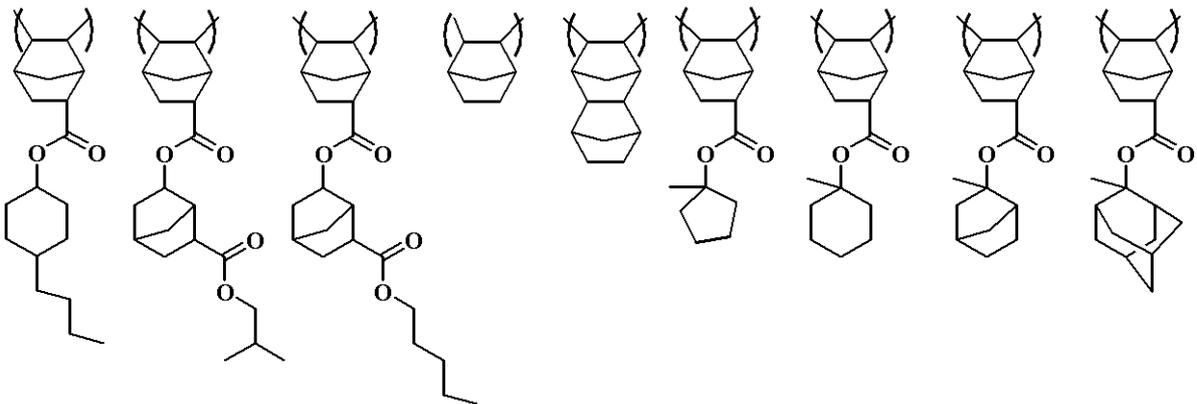
【化 2 4】



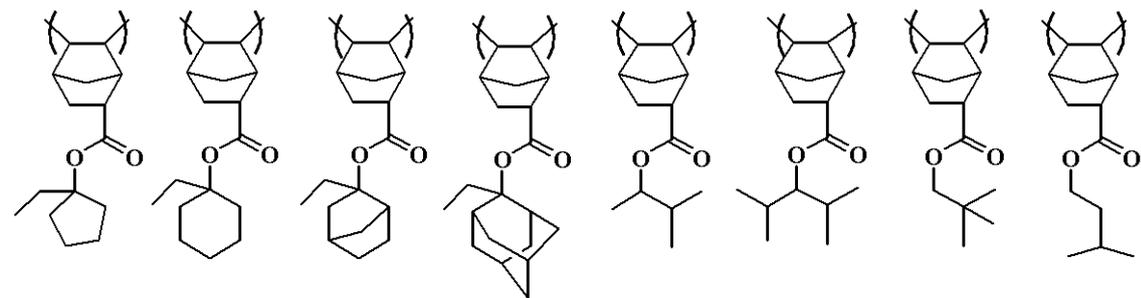
10



20



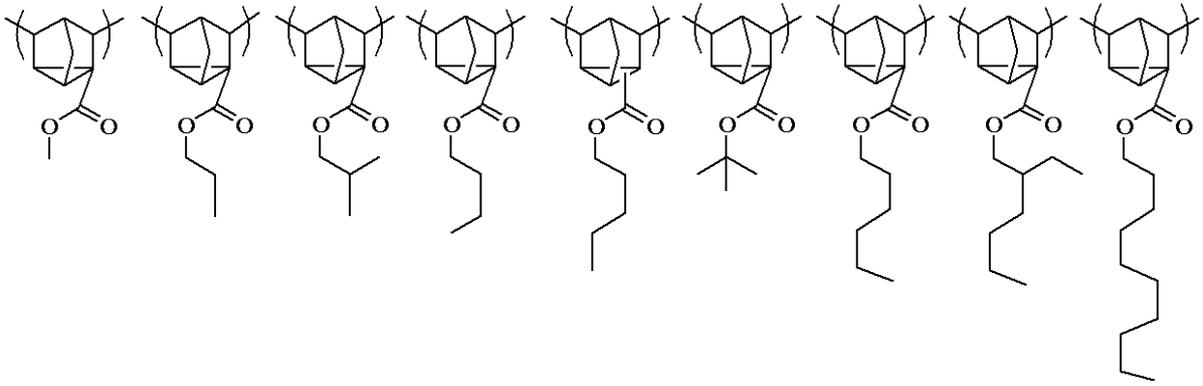
30



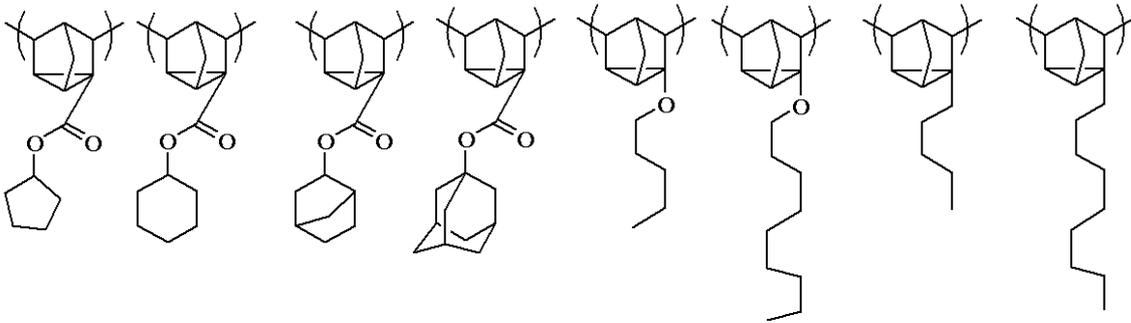
40

【 0 0 4 8 】

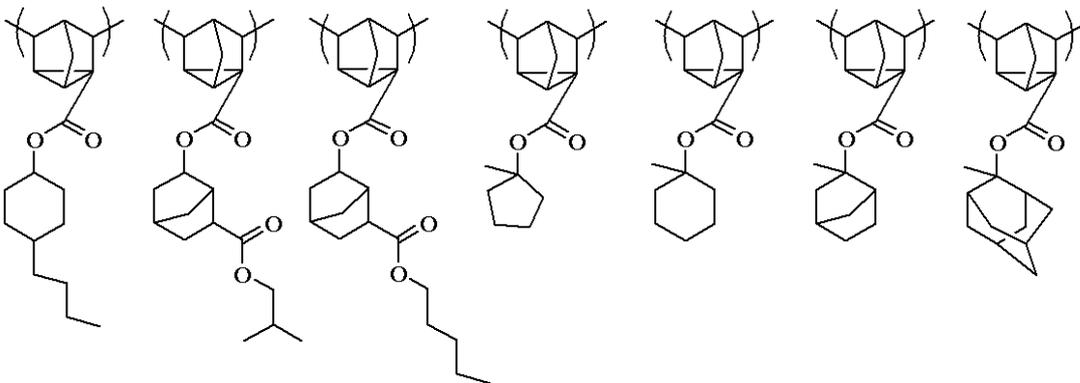
【化 2 5】



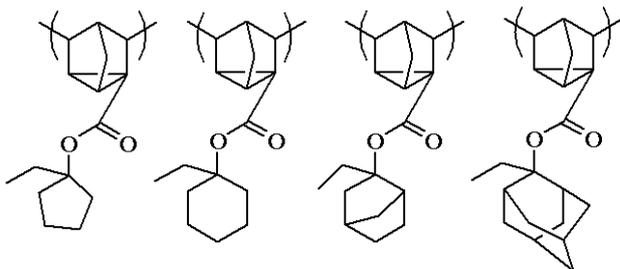
10



20



30



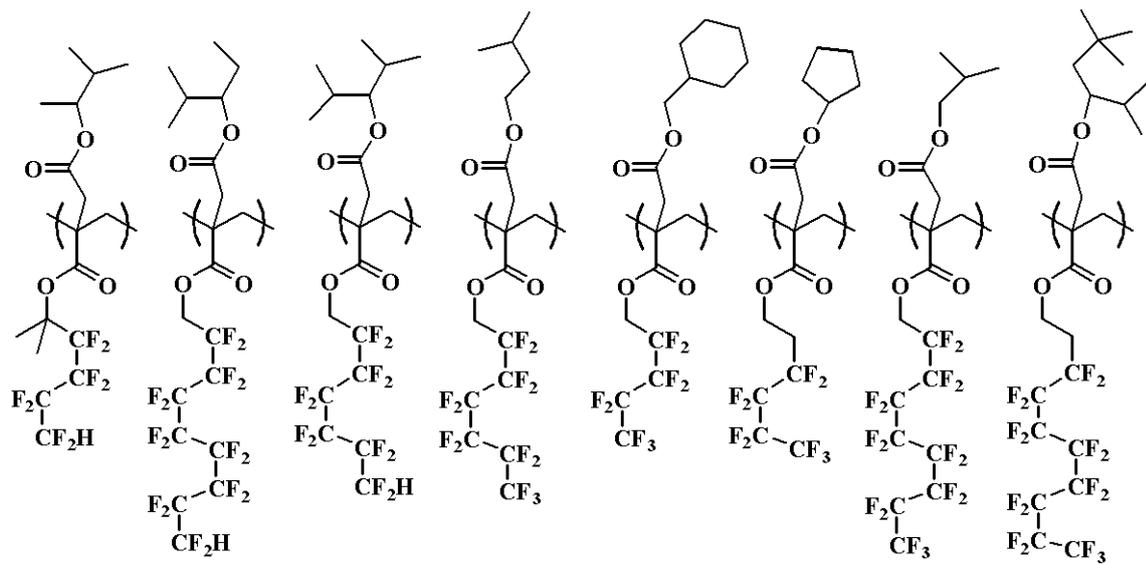
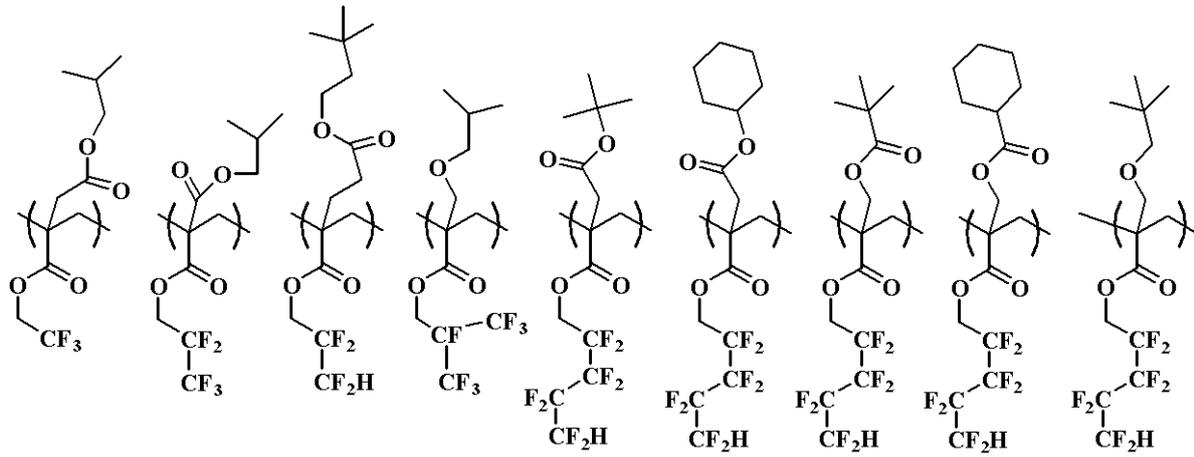
40

【0049】

更に、下記に示されるフルオロアルキル基とアルキル基の両方を有する繰り返し単位 i を共重合することもできる。

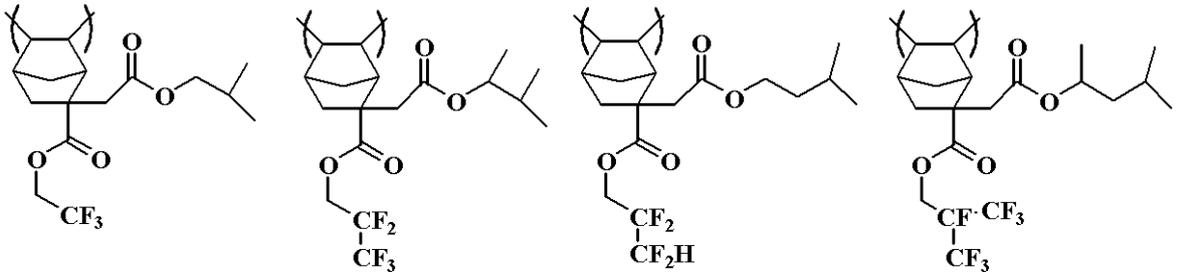
【0050】

【化 2 6】

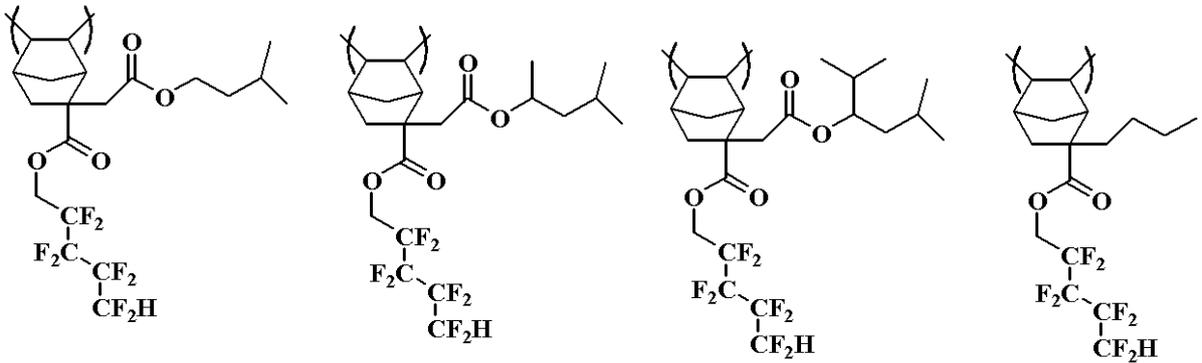


【 0 0 5 1】

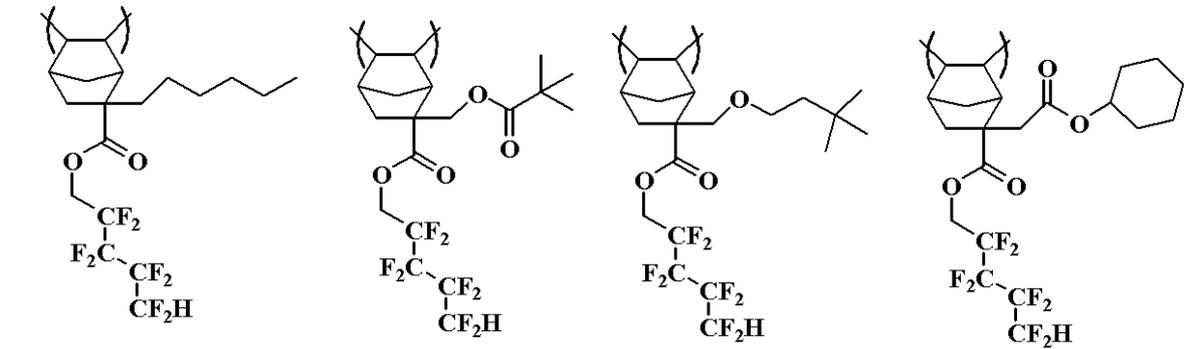
【化 27】



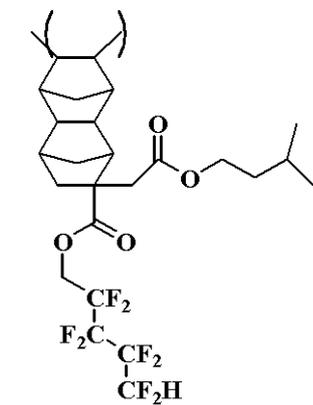
10



20



30



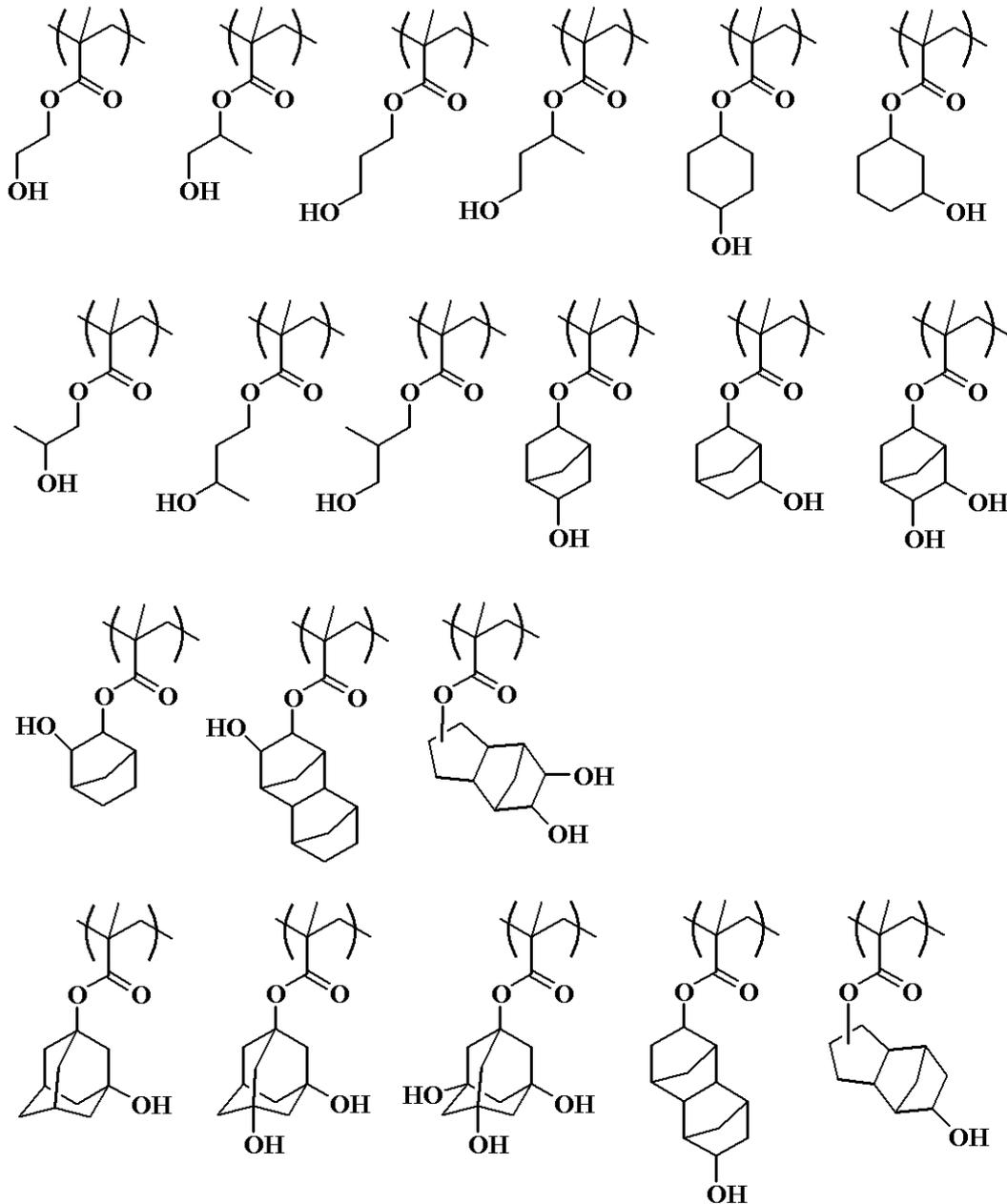
40

【0052】

更に、下記に示されるヒドロキシ基を有する繰り返し単位 j を共重合することもできる。

【0053】

【化28】



10

20

30

【0054】

上記繰り返し単位 c、d、e、f、g、h、i、j の比率は $0 < c < 1.0$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0 < c + d < 1.0$ 、 $0 < e < 0.9$ 、 $0 < f < 0.9$ 、 $0 < g < 0.9$ 、 $0 < h < 0.9$ 、 $0 < i < 0.9$ 、 $0 < j < 0.9$ 、好ましくは $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0.1 < c + d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.8$ 、 $0 < g < 0.8$ 、 $0 < h < 0.8$ 、 $0 < i < 0.8$ 、 $0 < j < 0.8$ の範囲であり、 $c + d + e + f + g + h + i + j = 1$ である。

40

【0055】

なお、ここで、 $c + d + e + f + g + h + i + j = 1$ とは、繰り返し単位 c、d、e、f、g、h、i を含む高分子化合物において、繰り返し単位 c、d、e、f、g、h、i、j の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル%であることを示す。

【0056】

本発明に係る高分子化合物は、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の重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ 、好ましくは $2,000 \sim 30,000$ であることが望ましい。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料とミキシングを起こしたり、水に溶解し易くなったりする。大きすぎるとスピンコート

50

後の成膜性に問題が生じたり、アルカリ溶解性が低下したりすることがある。

【 0 0 5 7 】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては所用の各繰り返し単位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、加熱重合を行うことにより、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、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が例示できる。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。モノマー段階のフルオロアルコール基はアセチル基やアセタールなどで置換されていて、重合後にアルカリ処理又は酸処理によってフルオロアルコールにしてもよい。

10

【 0 0 5 8 】

本発明のレジスト保護膜材料は、上記高分子化合物を溶媒に溶解させて用いることが好ましい。またこの場合、スピンコーティング法による成膜性の点から、上記高分子化合物の濃度が0.1~20質量%、特に0.5~10質量%となるように溶媒を使用することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

用いられる溶媒としては特に限定されないが、レジスト層を溶解させる溶媒は好ましくない。例えば、レジスト溶媒として用いられるシクロヘキサノン、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、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などは好ましくない。

20

30

【 0 0 6 0 】

レジスト層を溶解しない溶媒としては、炭素数4以上の高級アルコール、トルエン、キシレン、アニソール、ヘキサン、シクロヘキサン、エーテルなどの非極性溶媒を挙げることができる。これらの中で最も好ましいのは、炭素数8~12のエーテル化合物であり、具体的にはジ-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-t-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルが挙げられ、引火点の観点から炭素数10~12のエーテル化合物が好ましく、最も好ましいのはジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテルである。炭素数4以上の高級アルコールとしては、具体的には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が挙げられる。

40

50

【 0 0 6 1 】

一方、フッ素系の溶媒もレジスト層を溶解しないので好ましく用いることができる。

このようなフッ素置換された溶媒を例示すると、2 - フルオロアニソール、3 - フルオロアニソール、4 - フルオロアニソール、2, 3 - ジフルオロアニソール、2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、5, 8 - ジフルオロ - 1, 4 - ベンゾジオキサン、2, 3 - ジフルオロベンジルアルコール、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロパノール、2', 4' - ジフルオロプロピオフェノン、2, 4 - ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル - 3 - ヒドロキシ - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 2 - メチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル - 3 - (トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S - エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 7, 7 - ジメチル - 4, 6 - オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンタン - 2, 4 - ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペタノン、イソプロピル 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ (2 - メチル - 3 - オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 2, 4 - ヘキササンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロ - 1 - デカノール、パーフルオロ (2, 5 - ジメチル - 3, 6 - ジオキサニオニック) 酸メチルエステル、2 H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサノナン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロノナン - 1, 2 - ジオール、1 H, 1 H, 9 H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、1 H, 1 H - パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール、2 H - パーフルオロ - 5, 8, 11, 14 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ - 2, 5, 8 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロウンデカン - 1, 2 - ジオール、トルフルオロブタノール 1, 1, 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2, 4 - ヘキササンジオン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2 - ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1, 3 - ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1 - トリフルオロ - 5, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキササンジオン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1 - ブタノール、2 - トリフルオロメチル - 2 - プロパノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノ

10

20

30

40

50

ール、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ブタノールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

また、上記溶媒の2種以上の混合溶媒として用いることもでき、特に炭素数8~12のエーテル化合物と炭素数4以上、特に4~10の高級アルコールの混合溶媒を最も好ましく用いることができる。混合割合としては、溶媒全体中、高級アルコールを0.1~90質量%、より好ましくは5~85質量%、更に好ましくは7~80質量%混合するのが好ましい。

【0063】

本発明の非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト保護膜(上層膜)材料を使ったパターン形成方法について説明する。まず、フォトリソレジスト層の上に非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト保護膜(上層膜)材料をスピコート法などで成膜する。膜厚は10~500nmの範囲が好ましい。露光方法はレジスト保護膜と投影レンズの間が空気あるいは窒素などの気体であるドライ露光でもよいが、レジスト保護膜と投影レンズ間が液体で満たされている液浸露光でもよい。液浸露光では水が好ましく用いられる。液浸露光において、ウエハー裏面への水の回り込みや、基板からの溶出を防ぐために、ウエハーエッジや裏面のクリーニングの有無、及びそのクリーニング方法は重要である。例えばレジスト保護膜をスピコート後に40~130の範囲で10~300秒間ベークすることによって溶媒を揮発させる。レジスト膜や、ドライ露光の場合はスピコート時にエッジクリーニングを行うが、液浸露光の場合、親水性の高い基板面が水に接触すると、エッジ部分の基板面に水が残ることがあり、好ましいことではない。そのためレジスト保護膜のスピコート時にはエッジクリーニングをしない方法が挙げられる。

【0064】

レジスト保護膜を形成後、KrF又はArF液浸リソグラフィーによって水中で露光する。露光後、ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10~300秒間現像を行う。アルカリ現像液は2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられており、本発明のレジスト保護膜の剥離とレジスト膜の現像を同時に行う。PEB前に、レジスト保護膜上に水が残っている場合がある。水が残っている状態でPEBを行うと、水が保護膜を通過しレジスト中の酸を吸い出してしまい、パターン形成ができなくなる。PEB前に保護膜上の水を完全に除去するため、PEB前のスピンドライ、保護膜表面の乾燥空気や窒素によるパーズ、あるいは露光後のステージ上の水回収ノズル形状や水回収プロセスの最適化などによって保護膜上の水を乾燥あるいは回収(ポストソーキング)する必要がある。更に、本発明に示される撥水性の高いレジスト保護膜は、水回収性に優れている特徴がある。

【0065】

レジスト材料の種類は、特に限定されない。ポジ型でもネガ型でもよく、通常炭化水素系の単層レジスト材料でもよく、珪素原子などを含んだバイレイヤーレジスト材料でもよい。KrF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂としてポリヒドロキシスチレン又はポリヒドロキシスチレン-(メタ)アクリレート共重合体の、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基の水素原子の一部又は全てが酸不安定基で置換された重合体が好ましく用いられる。

【0066】

ArF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂として芳香族を含まない構造が必須であり、具体的にはポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、及びこれらの2つ以上の、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種

10

20

30

40

50

あるいは2種以上の高分子重合体が好ましく用いられる。

【0067】

マスクブランクス用のレジスト材料としては、ノボラック、ヒドロキシスチレンベースの樹脂が主に用いられる。これらの樹脂のヒドロキシ基を酸不安定基で置換されたものがポジ型として、架橋剤を添加したものがネガ型として用いられる。ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル誘導体、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、ヒドロキシビニルナフタレン、ヒドロキシビニルアントラセン、インデン、ヒドロキシインデン、アセナフチレン、ノルボルナジエン類の1種又は2種以上を共重合したポリマーをベースとしてもよい。

マスクブランクス用レジスト保護膜として用いる場合、 SiO_2 、Cr、CrO、CrN、MoSi等のマスクブランクス基板の上にフォトレジストを塗布し、レジスト保護膜を形成する。フォトレジストとブランクス基板の間にSOG膜と有機下層膜を形成し、3層構造を形成してもよい。

10

レジスト保護膜を形成後、真空中で電子ビーム描画機で露光する。露光後、ポストエクスポージャーバーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10~300秒間現像を行う。

【実施例】

【0068】

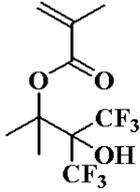
以下、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中、GPCはゲルパーミエーションクロマトグラフィーであり、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)を求めた。

20

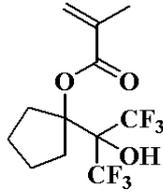
また、合成例で使用したモノマー1~20の構造式を下記に示す。

【0069】

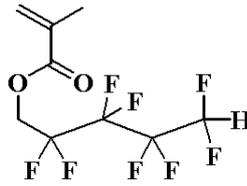
【化 2 9】



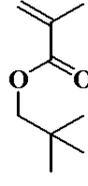
モノマー 1



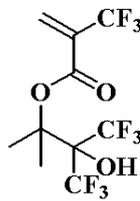
モノマー 2



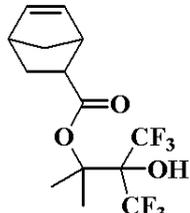
モノマー 3



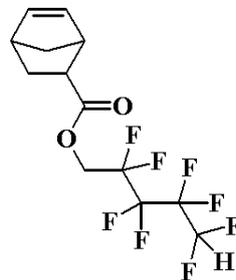
モノマー 4



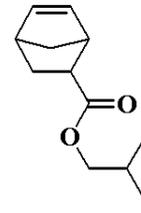
モノマー 5



モノマー 6

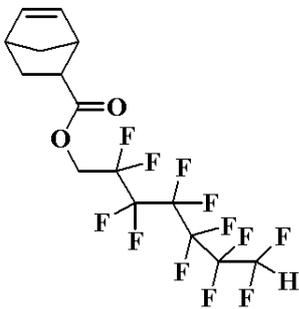


モノマー 7

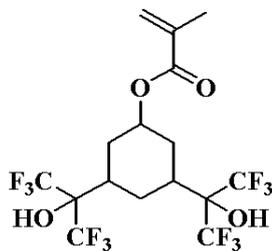


モノマー 8

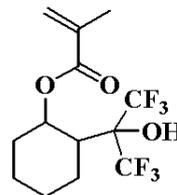
10



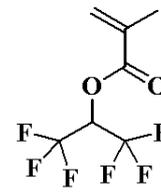
モノマー 9



モノマー 10

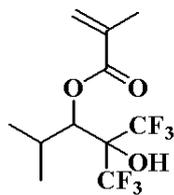


モノマー 11

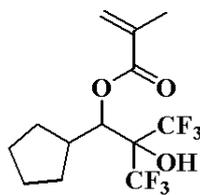


モノマー 12

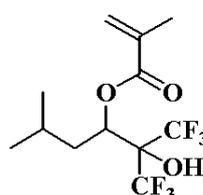
20



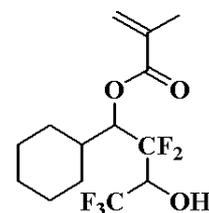
モノマー 13



モノマー 14

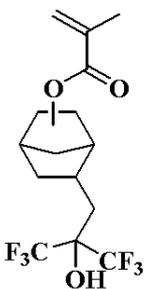


モノマー 15

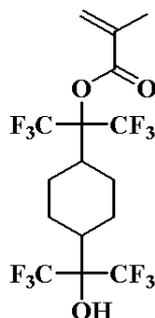


モノマー 16

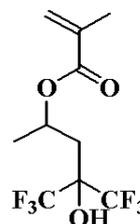
30



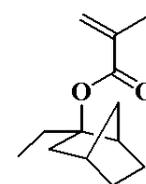
モノマー 17



モノマー 18



モノマー 19



モノマー 20

40

【 0 0 7 0 】

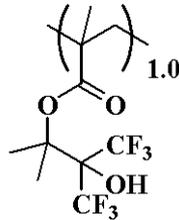
50

[合成例 1]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 29 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPC で確認し、実施例ポリマー 1 とした。

【化 3 0】

実施例ポリマー 1
Mw8,600
Mw/Mn1.75



10

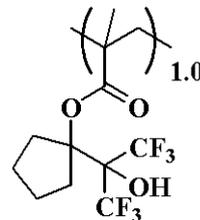
【0071】

[合成例 2]

200 mL のフラスコにモノマー 2 を 32 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPC で確認し、実施例ポリマー 2 とした。

【化 3 1】

実施例ポリマー 2
Mw7,100
Mw/Mn1.65



20

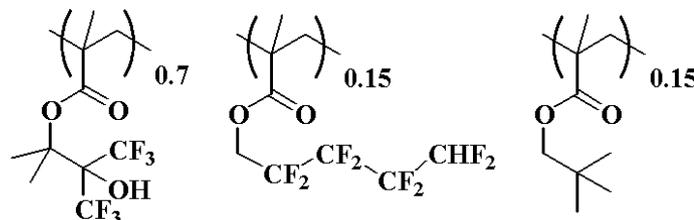
【0072】

[合成例 3]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 20.3 g、モノマー 3 を 4.5 g、モノマー 4 を 2.3 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPC で確認し、実施例ポリマー 3 とした。

【化 3 2】

実施例ポリマー 3
Mw7,300
Mw/Mn1.67



30

40

【0073】

[合成例 4]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 20.3 g、モノマー 3 を 9.0 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾ

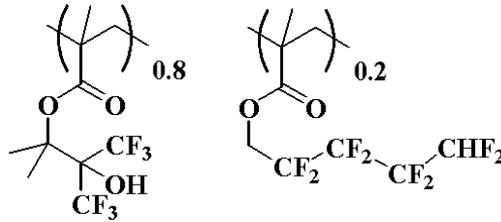
50

ビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー4とした。

【化33】

実施例ポリマー4

Mw7,600
Mw/Mn1.62



10

【0074】

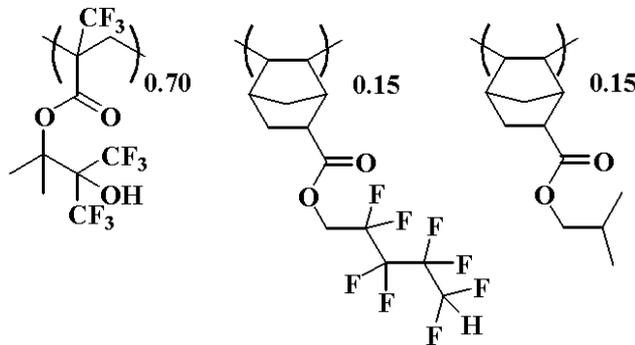
[合成例5]

200mLのフラスコにモノマー5を24.3g、モノマー7を6.3g、モノマー8を3.7g、溶媒としてメタノールを20g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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3g加え、85℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー5とした。

【化34】

実施例ポリマー5

Mw6,100
Mw/Mn1.44



20

【0075】

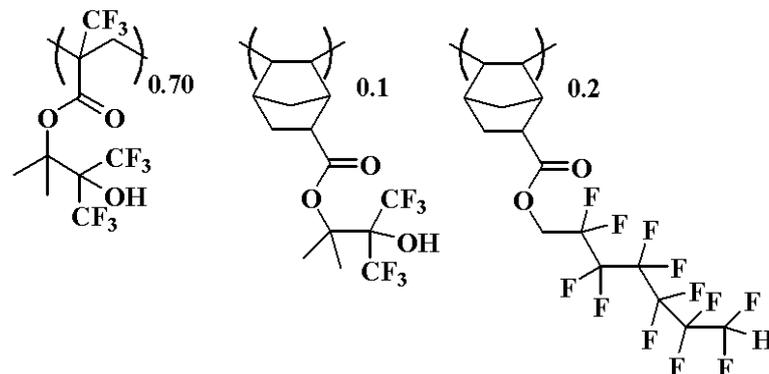
[合成例6]

200mLのフラスコにモノマー5を24.3g、モノマー6を3.7g、モノマー9を9.4g、溶媒としてメタノールを20g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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3g加え、85℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー6とした。

【化35】

実施例ポリマー6

Mw5,600
Mw/Mn1.48



40

【0076】

50

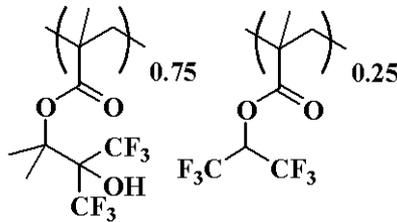
[合成例 7]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 22.5 g、モノマー 12 を 5.9 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 7 とした。

【化 36】

実施例ポリマー 7

Mw7,200
Mw/Mn1.61



10

【0077】

[合成例 8]

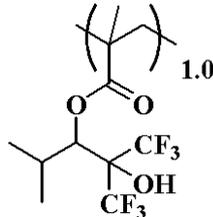
200 mL のフラスコにモノマー 13 を 30.8 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 8 とした。

20

【化 37】

実施例ポリマー 8

Mw8,100
Mw/Mn1.68



30

【0078】

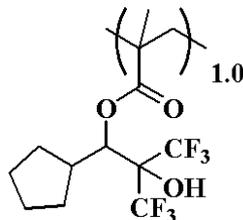
[合成例 9]

200 mL のフラスコにモノマー 14 を 33.4 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 9 とした。

【化 38】

実施例ポリマー 9

Mw8,050
Mw/Mn1.76



40

【0079】

[合成例 10]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 14.7 g、モノマー 13 を 15.4 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間

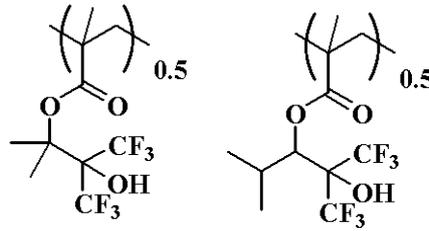
50

反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー10とした。

【化39】

実施例ポリマー10

Mw7,800
Mw/Mn1.72



10

【0080】

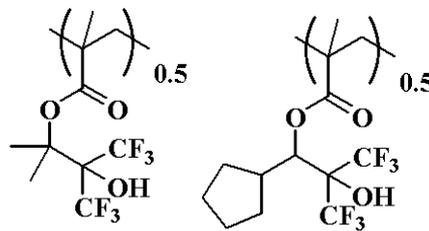
[合成例11]

200 mLのフラスコにモノマー1を14.7 g、モノマー14を16.7 g、溶媒としてメタノールを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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、 65 まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー11とした。

【化40】

実施例ポリマー11

Mw7,200
Mw/Mn1.71



20

【0081】

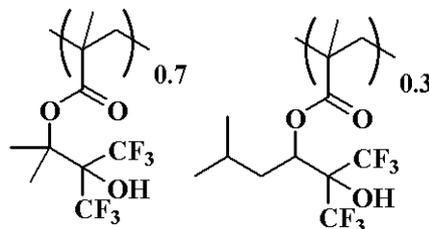
[合成例12]

200 mLのフラスコにモノマー1を20.5 g、モノマー15を9.7 g、溶媒としてメタノールを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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、 65 まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー12とした。

【化41】

実施例ポリマー12

Mw7,600
Mw/Mn1.83



40

【0082】

[合成例13]

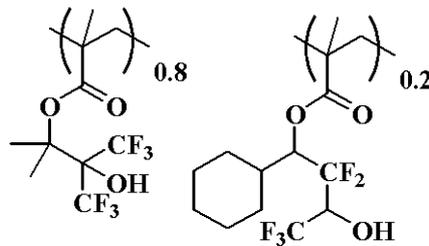
200 mLのフラスコにモノマー1を23.5 g、モノマー16を6.6 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、 65 まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー13とした。

50

【化42】

実施例ポリマー13

Mw8,300
Mw/Mn1.89



【0083】

[合成例14]

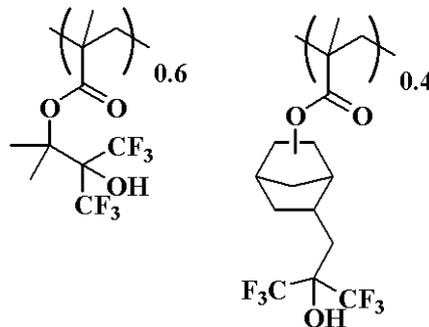
200 mLのフラスコにモノマー1を17.6 g、モノマー17を14.4 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー14とした。

10

【化43】

実施例ポリマー14

Mw8,100
Mw/Mn1.81



20

【0084】

[合成例15]

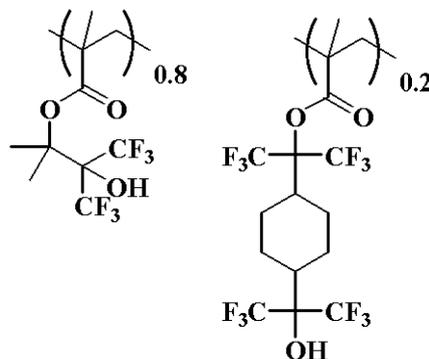
200 mLのフラスコにモノマー1を23.5 g、モノマー18を9.7 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー15とした。

30

【化44】

実施例ポリマー15

Mw8,800
Mw/Mn1.85



40

【0085】

[合成例16]

200 mLのフラスコにモノマー1を11.8 g、モノマー17を14.4 g、モノマー10を10.0 g、溶媒としてメタノールを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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、

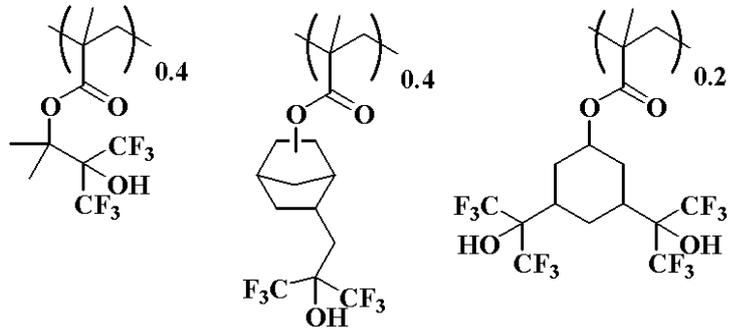
50

重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3 g 加え、65 まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー16とした。

【化45】

実施例ポリマー16

Mw8,700
Mw/Mn1.85



10

【0086】

[合成例17]

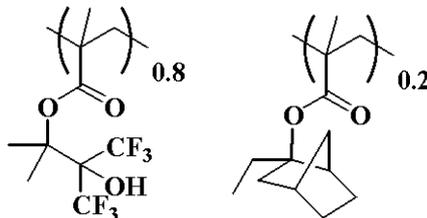
200 mLのフラスコにモノマー1を23.5 g、モノマー20を4.2 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3 g 加え、65 まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー17とした。

20

【化46】

実施例ポリマー17

Mw8,300
Mw/Mn1.88



30

【0087】

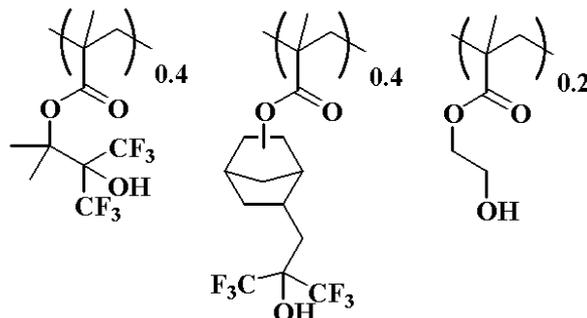
[合成例18]

200 mLのフラスコにモノマー1を11.8 g、モノマー17を14.4 g、ヒドロキシエチルメタクリレートを2.6 g、溶媒としてメタノールを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、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3 g 加え、65 まで昇温後、2.5時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー18とした。

【化47】

実施例ポリマー18

Mw9,300
Mw/Mn1.89



40

【0088】

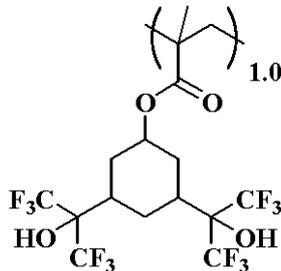
50

【比較合成例 1】

200 mL のフラスコにモノマー 10 を 35 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、比較例ポリマー 1 とした。

【化 48】

比較例ポリマー 1
Mw8,900
Mw/Mn1.66



10

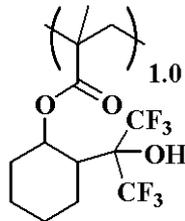
【0089】

【比較合成例 2】

200 mL のフラスコにモノマー 11 を 28 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、比較例ポリマー 2 とした。

【化 49】

比較例ポリマー 2
Mw4,900
Mw/Mn1.43



20

30

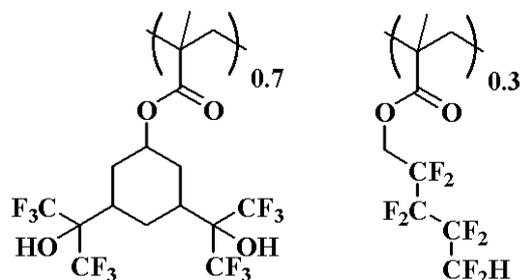
【0090】

【比較合成例 3】

200 mL のフラスコにモノマー 10 を 27.3 g、モノマー 3 を 9 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、2.5 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、比較例ポリマー 3 とした。

【化 50】

比較例ポリマー 3
Mw8,600
Mw/Mn1.68



40

【0091】

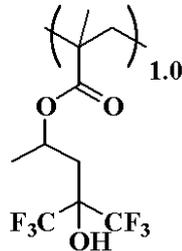
50

【比較合成例 4】

200 mL のフラスコにモノマー 19 を 29.4 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 3 g 加え、 65°C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ 、分子量は GPC で確認し、比較例ポリマー 4 とした。

【化 5 1】

比較例ポリマー 4
Mw8,800
Mw/Mn1.65



10

【0092】

【実施例、比較例】

実施例ポリマー 1 ~ 18、比較例ポリマー 1 ~ 4 は上記合成例に示したポリマーを用いた。

実施例ポリマー 1 ~ 18、比較例ポリマー 1 ~ 4 の 0.5 g をジイソペンチルエーテル 16 g、2-メチル-1-ブタノール 2 g に溶解させ、それぞれ 0.2 ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト保護膜溶液 (TC-1 ~ 6、TC-10 ~ 21、比較 TC 1 ~ 4) を作製した。なお、レジスト保護膜 (TC-7 ~ 9、TC-22 ~ 25) については、TC-7 はジイソペンチルエーテル 18 g、TC-8 はジイソペンチルエーテル 12 g、3-メチル-1-ブタノール 8 g、TC-9 は 2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート 18 g、TC-22 はジイソペンチルエーテル 12 g、4-メチル-2-ペンタノール 8 g、TC-23 はジ-n-ブチルエーテル 5 g、3-メチル-1-ブタノール 25 g、TC-24 はジ-n-ペンチルエーテル 18 g、2-メチル-1-ブタノール 2 g、TC-25 はジイソペンチルエーテル 16 g、2-ヘプタノール 2 g に溶解させ、同様にレジスト保護膜溶液を作製した。

20

30

【0093】

シリコン基板上にレジスト保護膜溶液をスピコートし、 100°C で 60 秒間ベークした後、50 nm 膜厚のレジスト保護膜 (TC-1 ~ 25、比較 TC-1 ~ 4) を作製し、J. A. ウーラム社製分光エリプソメトリを用いて波長 193 nm における保護膜の屈折率を求めた。結果を表 1 に示す。

【0094】

【表 1】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	193 nm屈折率
TC-1	実施例ポリマー1	1.56
TC-2	実施例ポリマー2	1.58
TC-3	実施例ポリマー3	1.55
TC-4	実施例ポリマー4	1.54
TC-5	実施例ポリマー5	1.55
TC-6	実施例ポリマー6	1.55
TC-7	実施例ポリマー4	1.54
TC-8	実施例ポリマー4	1.54
TC-9	実施例ポリマー4	1.54
TC-10	実施例ポリマー7	1.55
TC-11	実施例ポリマー8	1.56
TC-12	実施例ポリマー9	1.56
TC-13	実施例ポリマー10	1.55
TC-14	実施例ポリマー11	1.56
TC-15	実施例ポリマー12	1.56
TC-16	実施例ポリマー13	1.57
TC-17	実施例ポリマー14	1.57
TC-18	実施例ポリマー15	1.53
TC-19	実施例ポリマー16	1.54
TC-20	実施例ポリマー17	1.56
TC-21	実施例ポリマー18	1.55
TC-22	実施例ポリマー4	1.54
TC-23	実施例ポリマー4	1.54
TC-24	実施例ポリマー4	1.54
TC-25	実施例ポリマー4	1.54
比較TC-1	比較例ポリマー1	1.54
比較TC-2	比較例ポリマー2	1.56
比較TC-3	比較例ポリマー3	1.53
比較TC-4	比較例ポリマー4	1.56

10

20

30

40

【0095】

次に、上記方法でレジスト保護膜を形成したウエハーを純水で5分間リンスし、膜厚の変動を観察した。結果を表2に示す。

【0096】

50

【表 2】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	リンス前後の膜厚変化 (nm)
TC-1	実施例ポリマー1	0
TC-2	実施例ポリマー2	0
TC-3	実施例ポリマー3	0
TC-4	実施例ポリマー4	0
TC-5	実施例ポリマー5	0
TC-6	実施例ポリマー6	0
TC-7	実施例ポリマー4	0
TC-8	実施例ポリマー4	0
TC-9	実施例ポリマー4	0
TC-10	実施例ポリマー7	0
TC-11	実施例ポリマー8	0
TC-12	実施例ポリマー9	0
TC-13	実施例ポリマー10	0
TC-14	実施例ポリマー11	0
TC-15	実施例ポリマー12	0
TC-16	実施例ポリマー13	0
TC-17	実施例ポリマー14	0
TC-18	実施例ポリマー15	0
TC-19	実施例ポリマー16	0
TC-20	実施例ポリマー17	0
TC-21	実施例ポリマー18	0
TC-22	実施例ポリマー4	0
TC-23	実施例ポリマー4	0
TC-24	実施例ポリマー4	0
TC-25	実施例ポリマー4	0
比較TC-1	比較例ポリマー1	0
比較TC-2	比較例ポリマー2	0
比較TC-3	比較例ポリマー3	0
比較TC-4	比較例ポリマー4	0

10

20

30

40

【0097】

また、上記方法でレジスト保護膜を形成したウエハーを2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、膜厚の変動を観察した。結果を表3に示す。

【0098】

【表 3】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	現像後の膜厚 (nm)
TC-1	実施例ポリマー1	0
TC-2	実施例ポリマー2	0
TC-3	実施例ポリマー3	0
TC-4	実施例ポリマー4	0
TC-5	実施例ポリマー5	0
TC-6	実施例ポリマー6	0
TC-7	実施例ポリマー4	0
TC-8	実施例ポリマー4	0
TC-9	実施例ポリマー4	0
TC-10	実施例ポリマー7	0
TC-11	実施例ポリマー8	0
TC-12	実施例ポリマー9	0
TC-13	実施例ポリマー10	0
TC-14	実施例ポリマー11	0
TC-15	実施例ポリマー12	0
TC-16	実施例ポリマー13	0
TC-17	実施例ポリマー14	0
TC-18	実施例ポリマー15	0
TC-19	実施例ポリマー16	0
TC-20	実施例ポリマー17	0
TC-21	実施例ポリマー18	0
TC-22	実施例ポリマー4	0
TC-23	実施例ポリマー4	0
TC-24	実施例ポリマー4	0
TC-25	実施例ポリマー4	0
比較TC-1	比較例ポリマー1	0
比較TC-2	比較例ポリマー2	24
比較TC-3	比較例ポリマー3	0
比較TC-4	比較例ポリマー4	0

【0099】

協和界面科学製の傾斜法接触角計 Drop Master 500 を用いて、上記方法でレジスト保護膜を形成して水平に保ったウエハー上に 50 μ L の純水を滴下し、水玉を形成した。次に、このウエハーを徐々に傾斜させ、水玉が転落し始めるウエハーの角度 (

10

20

30

40

50

転落角)と後退接触角を求めた。結果を表4に示す。

【0100】

【表4】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	転落角 (度)	後退接触角 (度)
TC-1	実施例ポリマー1	19	73
TC-2	実施例ポリマー2	16	75
TC-3	実施例ポリマー3	13	78
TC-4	実施例ポリマー4	14	77
TC-5	実施例ポリマー5	8	83
TC-6	実施例ポリマー6	9	83
TC-7	実施例ポリマー4	13	78
TC-8	実施例ポリマー4	13	78
TC-9	実施例ポリマー4	13	79
TC-10	実施例ポリマー7	17	73
TC-11	実施例ポリマー8	17	77
TC-12	実施例ポリマー9	17	78
TC-13	実施例ポリマー10	15	74
TC-14	実施例ポリマー11	16	75
TC-15	実施例ポリマー12	16	74
TC-16	実施例ポリマー13	17	73
TC-17	実施例ポリマー14	16	72
TC-18	実施例ポリマー15	17	74
TC-19	実施例ポリマー16	17	70
TC-20	実施例ポリマー17	18	70
TC-21	実施例ポリマー18	18	69
TC-22	実施例ポリマー4	15	75
TC-23	実施例ポリマー4	14	77
TC-24	実施例ポリマー4	13	77
TC-25	実施例ポリマー4	15	75
比較TC-1	比較例ポリマー1	24	61
比較TC-2	比較例ポリマー2	26	58
比較TC-3	比較例ポリマー3	18	63
比較TC-4	比較例ポリマー4	15	73

【0101】

また、上記方法でレジスト保護膜を形成したウエハーをリソテックジャパン(株)製溶解速度モニター(Model RDA-790)を用いて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液でのアルカリ溶解速度を求めた。結果を表5

10

20

30

40

50

に示す。

【表 5】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	アルカリ溶解速度 (nm/秒)
TC-1	実施例ポリマー 1	1,040
TC-4	実施例ポリマー 4	200
比較TC-1	比較例ポリマー 1	1,500
比較TC-4	比較例ポリマー 4	44

10

【0102】

転落角が小さいことは、水が流動し易いことを示し、後退接触角が大きいことは高速のスキャン露光においても液滴が残りづらいことを示す。本発明のアルカリ溶解性基を有するポリマーの場合は、ヘキサフルオロアルコール基を2個有するポリマー並の速いアルカリ溶解速度を有しつつ転落角が小さく、後退接触角が大きく滑水性に優れる特徴がある。

【0103】

更に、下記に示すレジストポリマー 5 g、PAG 1 0.25 g、クエンチャーであるトリ-n-ブチルアミン 0.6 gを、55 gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液に溶解し、0.2ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。Si基板上に作製した日産化学工業(株)製反射防止膜ARC-29Aの87nm膜厚上にレジスト溶液を塗布し、120℃で60秒間ベークして膜厚150nmのレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、100℃で60秒間ベークした。擬似的な液浸露光を再現するために、露光後の膜の純水リンスを5分間行った。ニコン製ArFスキャナーS307E (NA0.85 0.93 4/5輪帯照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、純水をかけながら5分間リンスを行い、110℃で60秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、2.38質量% TMAH現像液で60秒間現像を行った。

20

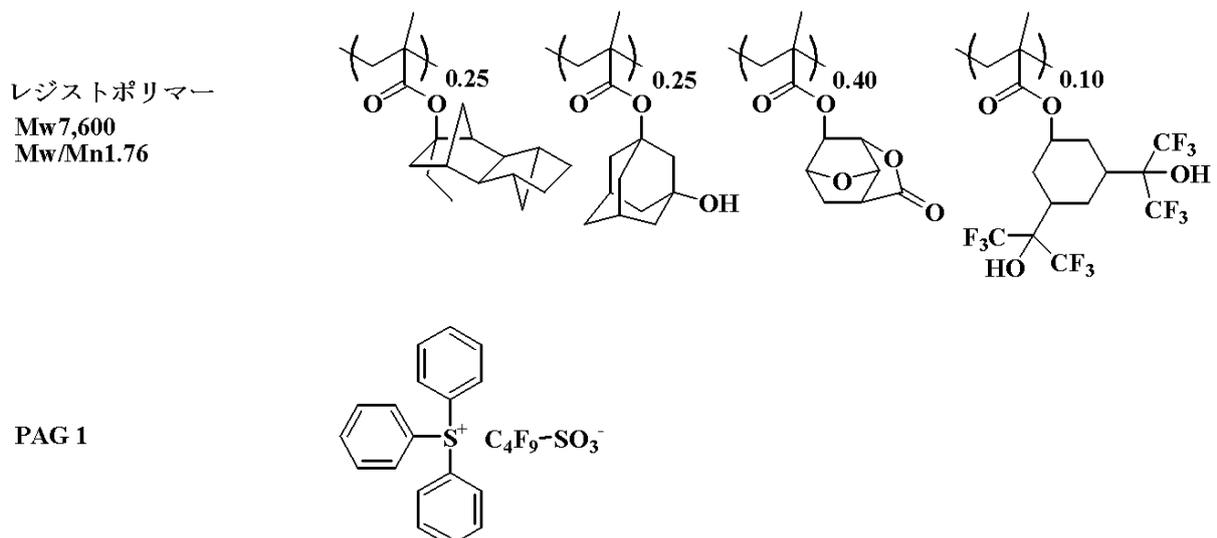
保護膜なしで露光、純水リンス、PEB、現像、また露光後純水リンスを行わない通常のプロセスも行った。

30

ウェハーを切断し、75nmラインアンドスペースのパターン形状、感度を比較した。結果を表6に示す。

【0104】

【化52】



40

【0105】

50

【表 6】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	感度	75nmパターン形状
保護膜無し、露光後リンス無しの通常プロセス		31mJ/cm ²	矩形形状
TC-1	実施例ポリマー1	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-2	実施例ポリマー2	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-3	実施例ポリマー3	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-4	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-5	実施例ポリマー5	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-6	実施例ポリマー6	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-7	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-8	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-9	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-10	実施例ポリマー7	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-11	実施例ポリマー8	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-12	実施例ポリマー9	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-13	実施例ポリマー10	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-14	実施例ポリマー11	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-15	実施例ポリマー12	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-16	実施例ポリマー13	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-17	実施例ポリマー14	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-18	実施例ポリマー15	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-19	実施例ポリマー16	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-20	実施例ポリマー17	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-21	実施例ポリマー18	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-22	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-23	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-24	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
TC-25	実施例ポリマー4	30mJ/cm ²	矩形形状
保護膜無し		32mJ/cm ²	T-top形状
比較TC-1	比較例ポリマー1	29mJ/cm ²	膜減りとテーパ形状
比較TC-2	比較例ポリマー2	29mJ/cm ²	膜減りとテーパ形状

10

20

30

40

【0106】

フィルターサイズ0.02μmの高密度ポリエチレンフィルターで3回精密濾過を行った上記レジスト溶液と保護膜溶液を準備した。

直径200mmのSi基板上に作製した日産化学工業(株)製反射防止膜ARC-29Aの87nm膜厚上にレジスト溶液を塗布し、120で60秒間ベークして膜厚150nmのレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、100で60秒間ベークした。(株)ニコン製ArFスキャナーS307E(NA0.85 0.93 4/5輪帯照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)でドライ露光し、110で60秒間ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、2.38質量%TMAH現像液で6

50

0 秒間現像を行い、ウエハー全面に100nmラインアンドスペースパターンを形成した。(株)東京精密製欠陥検査装置Win-Win50-1400を用いてピクセルサイズ0.165 μ mで欠陥を観察した。結果を表7に示す。比較TC-4の欠陥の殆どはライン間がつながるブリッジ状の欠陥であった。

【0107】

【表7】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	欠陥個数(個)
TC-1	実施例ポリマー1	3
TC-4	実施例ポリマー4	4
比較TC-1	比較例ポリマー1	4
比較TC-4	比較例ポリマー4	約1,000

10

【0108】

電子ビーム描画評価

描画評価では、ラジカル重合で合成した下記EB用ポリマーを用いて、表6に示される組成で溶解させたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)溶液を0.2 μ mサイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

20

得られたポジ型レジスト材料を直径6インチのSi基板上に、クリーントラックMark5(東京エレクトロン(株)製)を用いてスピンコートし、ホットプレート上で、110 $^{\circ}$ Cで60秒間プリバークして200nmのレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜溶液を塗布し、100 $^{\circ}$ Cで60秒間バークして、厚さ50nmのレジスト保護膜を作製した。これに、(株)日立製作所製HL-800Dを用いてHV電圧50keVで真空チャンバー内描画を行った。その後真空チャンバー内に20時間放置し、描画場所を変えて更に追加で描画を行った。

描画後直ちにクリーントラックMark5(東京エレクトロン(株)製)を用いてホットプレート上で、90 $^{\circ}$ Cで60秒間ポストエクスポージャバーク(PEB)を行い、2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

30

得られたレジストパターンを次のように評価した。

(株)日立製作所製測長SEM(S-7280)を用いて現像直前に露光した場所において、0.12 μ m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0.12 μ mのラインアンドスペースのライン寸法を測定し、これから20時間前に露光した場所の同一露光量の0.12 μ mラインアンドスペースのライン寸法を引いて真空放置における寸法変動量を求めた。寸法変動量において、プラスは真空中放置によってレジスト感度が高感度化、マイナスは低感度化に変動であることを示す。

【0109】

【表 8】

ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	保護膜	寸法変動 (nm)
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-1	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-2	0nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-3	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-4	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-5	0nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-6	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-7	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-8	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-9	0nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-10	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-11	-2nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-12	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-13	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-14	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-15	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-16	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-17	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-18	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-19	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-20	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-21	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-22	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-23	-1nm
EBレジストポリマー (100)	PAG 2 (10)	Quencher 1 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	-	-9nm

10

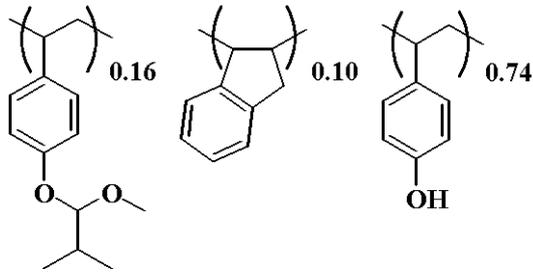
20

30

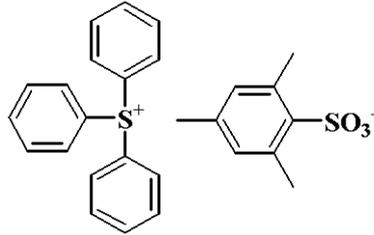
【 0 1 1 0 】

【化53】

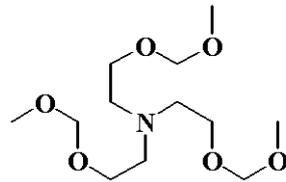
EBレジストポリマー
Mw13,600
Mw/Mn1.86



PAG 2



Quencher 1



【0111】

ArF露光において、保護膜なしで露光後純水リンスを行った場合はT-top形状になった。これは発生した酸が水に溶解したためと考えられる。一方、本発明の保護膜を使った場合は形状の変化は起こらなかった。従来型のヘキサフルオロアルコールだけを溶解性基とした保護膜の場合は、現像後のレジスト形状が膜減りでかつテーパ形状となった。

本発明のアルコール基の位にエステルが結合しているヘキサフルオロアルコール基を繰り返し単位として有する高分子化合物を用いた保護膜は、アルカリ溶解速度が高く、ドライ露光における欠陥が少なく、しかも滑水性に優れるために液浸露光におけるウォーターマーク状の欠陥を低減できる特徴を有する。

電子線露光では、本発明のレジスト保護膜を適用することによって、露光後の真空放置における安定性が向上した。

10

20

30

フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 長谷川 幸士
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
- (72)発明者 原田 裕次
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

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 国際公開第2006/035790(WO, A1)
特開2006-335916(JP, A)
特開2005-316352(JP, A)
特開2005-255742(JP, A)
特開2004-271844(JP, A)
国際公開第2005/108444(WO, A1)
特開2002-155118(JP, A)
特許第4614092(JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/00 - 246/00
G03F 7/11
H01L 21/027
CA/REGISTRY(STN)