

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4268249号
(P4268249)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

| | |
|------------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| CO8F 222/06 (2006.01) | CO8F 222/06 |
| CO8F 222/40 (2006.01) | CO8F 222/40 |
| CO8F 232/04 (2006.01) | CO8F 232/04 |
| CO8F 232/08 (2006.01) | CO8F 232/08 |
| GO3F 7/039 (2006.01) | GO3F 7/039 601 |
| 請求項の数 23 (全 32 頁) 最終頁に続く | |

| | | | |
|--------------|-------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-293899 | (73) 特許権者 | 591024111 |
| (22) 出願日 | 平成10年10月15日(1998.10.15) | | 株式会社ハイニックスセミコンダクター |
| (65) 公開番号 | 特開平11-228536 | | HYNIX SEMICONDUCTOR |
| (43) 公開日 | 平成11年8月24日(1999.8.24) | | INC. |
| 審査請求日 | 平成16年5月31日(2004.5.31) | | 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 |
| (31) 優先権主張番号 | 1997P-57573 | | San 136-1, Ami-Ri, Bubaal-Eup, Ichon-Shi, Kyoungki-Do, Korea |
| (32) 優先日 | 平成9年11月1日(1997.11.1) | (74) 代理人 | 100090033 |
| (33) 優先権主張国 | 韓国(KR) | | 弁理士 荒船 博司 |
| | | (74) 代理人 | 100093045 |
| | | | 弁理士 荒船 良男 |
| 最終頁に続く | | | |

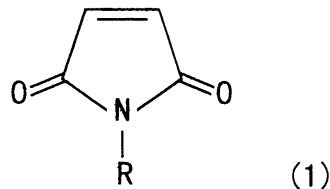
(54) 【発明の名称】 共重合体樹脂とその製造方法、フォトレジストとその製造方法、および半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

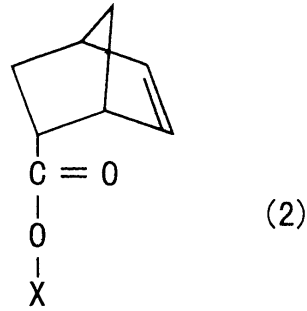
下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つと、下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、無水マレイン酸との付加重合反復単位を含むことを特徴とする共重合体樹脂。

【化1】



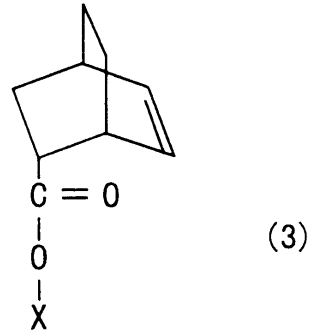
前記式で、Rは炭素数1~10のアセテートアルキル基、または R'OHであり、このときR'は炭素数1~10のアルキレン基である。

【化 2】



10

【化 3】



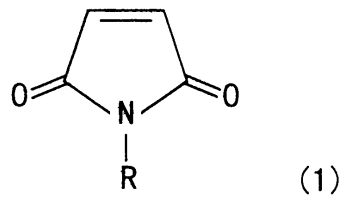
20

前記式中、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を示す。

【請求項 2】

下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つと、無水マレイン酸とを重合させることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法。

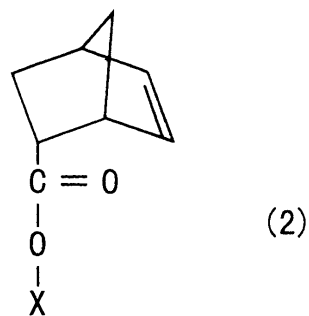
【化 1 1】



30

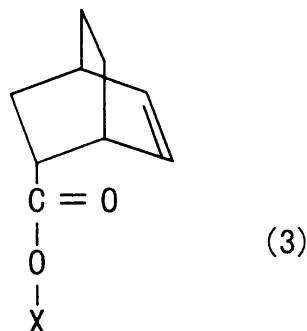
前記式で、Rは炭素数1~10のアセテートアルキル基、またはR'OHであり、このときR'は炭素数1~10のアルキレン基である。

【化 1 2】



40

【化 1 3】



10

前記式中、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を示す。

【請求項 3】

前記マレイミド系単量体は、2-マレイミド-エチルアセテート、3-マレイミド-プロピルアセテート、1-マレイミド-イソプロピルアセテート、2-マレイミド-プロピルアセテート、2-マレイミド-ブチルアセテート、4-マレイミド-ブチルアセテート、2-マレイミド-2-メチル-プロピルアセテート、2-マレイミジルエタノール、3-マレイミジルプロパノール、2-マレイミジルプロパノール、1-マレイミジルイソプロパノール、2-マレイミジル-1-ブタノール、4-マレイミジル-1-ブタノール、及び2-マレイミジル-2-メチル-1-プロパノールからなるグループから選択されることを特徴とする請求項2記載の共重合体樹脂の製造方法。

20

【請求項 4】

前記脂肪族環状オレフィン単量体は、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、t-ブチル-ビスシクロ[2、2、2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシエチル-ビスシクロ[2、2、2]オクト-5-エン-2-カルボキシレート、及びビスシクロ[2、2、2]オクト-5-エン-カルボン酸からなるグループから選択されたことを特徴とする請求項2記載の共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 5】

重合開始剤としてAIBNを用いることを特徴とする請求項2に記載の共重合体樹脂の製造方法。

30

【請求項 6】

前記重合反応を窒素またはアルゴン雰囲気下で、60～75 温度で4～24時間行うことを特徴とする請求項2に記載の共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記マレイミド系単量体と、前記脂肪族環状オレフィン系単量体を無水マレイン酸と共重合させることを特徴とする請求項2に記載の共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 8】

0.3～1モルの2-マレイミジルエタノールと、0.05～1モルの無水マレイン酸と、0.1～1モルのt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、0.1～1モルの2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、及び0.01～0.3モルの5-ノルボルネン-2-カルボン酸を、THF溶媒180～230gに溶解させる第1段階と、

40

前記第1段階の結果物に重合開始剤としてAIBN0.5～20gを添加する第2段階と、

前記第2段階の結果物を窒素雰囲気下で約60～75 温度で4～24時間の間、反応させる第3段階と、

前記第3段階の結果物を沈澱乾燥させ、ポリ(2-マレイミジルエタノール/無水マレイン酸/t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/5-ノルボルネン-2-カルボン酸)樹脂

50

を得ることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 9】

0.3 ~ 1モルの3-マレイミジルプロパノールと、0.05 ~ 1モルの無水マレイン酸と、0.1 ~ 1モルのt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、0.05 ~ 1モルの2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートと、及び0.01 ~ 0.3モルの5-ノルボルネン-2-カルボン酸とを、150 ~ 250 gのTHF溶媒に溶解させる第1段階と、

前記第1段階の結果物に重合開始剤として0.5 ~ 2.0 gのAIBNを添加する第2段階と、

前記第2段階の結果物を窒素雰囲気下で60 ~ 75 温度で4 ~ 24時間の間、反応させる第3段階と、

前記第3段階の結果物を沈澱乾燥させ、ポリ(3-マレイミジルプロパノール/無水マレイン酸/t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/5-ノルボルネン-2-カルボン酸)樹脂を得ることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の共重合体樹脂と、光酸発生剤及び溶媒を含有することを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 11】

前記溶媒は、3-メトキシメチル プロピオネートであることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジスト。

【請求項 12】

前記光酸発生剤がスルホニウム塩系、またはオニウム塩系であることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジスト。

【請求項 13】

前記光酸発生剤がトリフェニル スルホニウム トリフレート、またはジブチル ナフチル スルホニウム トリフレート、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジスト。

【請求項 14】

前記共重合体樹脂は、溶媒の総重量に対し5 ~ 40 重量%用いることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジスト。

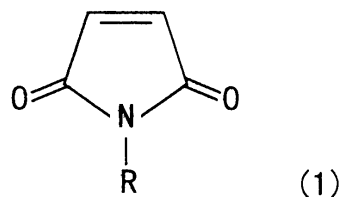
【請求項 15】

前記光酸発生剤を、共重合体樹脂の重量に対し0.1 ~ 1.0 重量%用いることを特徴とする請求項 10 記載のフォトレジスト。

【請求項 16】

下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、無水マレイン酸と、下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つとを、溶媒に添加する第1段階と、前記第1段階の結果物を光酸発生剤と共に攪拌する第2段階と、第2段階の結果物を濾過する第3段階を含んでなることを特徴とするフォトレジストの製造方法。

【化 1 4】



前記式で、Rは炭素数1 ~ 10のアセテートアルキル基、または R' OHであり、このときR' は炭素数1 ~ 10のアルキレン基である。

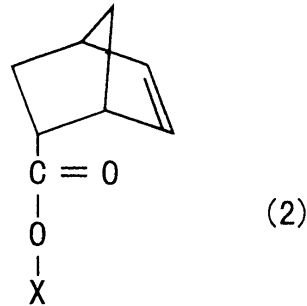
10

20

30

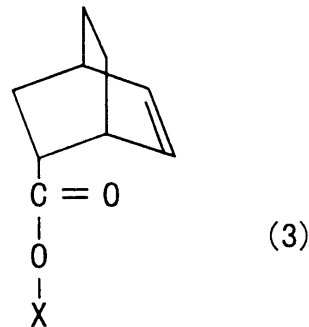
40

【化 1 5】



10

【化 1 6】



20

前記式で、Xは水素原子、t - ブチル基または2 - ヒドロキシエチル基を示す。

【請求項 1 7】

前記溶媒は、3 - メトキシメチル プロピオネートであることを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジストの製造方法。

【請求項 1 8】

前記共重合体樹脂は、溶媒の総重量に対し5 ~ 40重量%用いることを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジスト製造方法。

【請求項 1 9】

前記光酸発生剤としてスルホニウム塩系、またはオニウム塩系を用いることを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジストの製造方法。

30

【請求項 2 0】

前記光酸発生剤がトリフェニル スルホニウム トリフレート、またはジブチルナフチルスルホニウム トリフレートであることを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジストの製造方法。

【請求項 2 1】

前記光酸発生剤を、共重合体樹脂の重量に対し、0 . 1 ~ 1 0重量%用いることを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジストの製造方法。

【請求項 2 2】

前記濾過に用いられるフィルターが、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 2 μmの大きさの孔を有することを特徴とする請求項 1 6記載のフォトレジストの製造方法。

40

【請求項 2 3】

請求項 1 0に記載のフォトレジストを用いて製造されたことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規のマレイミド系単量体と脂肪族環状オレフィン系単量体との共重合体樹脂とその製造方法、前記共重合体樹脂を含有するフォトレジストおよびその製造方法、およびこのフォトレジストを用いて製造される半導体素子に関する。より具体的には、本発明は高集積半導体素子の微細回路製作時1 G及び4 Gへの適用が予想されるKrF (2 4 8 nm

50

)、ArF(193nm)、またはEUV(Extreme Ultra Violet)光源を用いた光リソグラフィ工程でフォトレジストとして有効に用いることができるマレイミド系単量体と脂肪族環状オレフィン系単量体との共重合体樹脂及び該共重合体樹脂を用いたフォトレジスト、およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近の半導体装置の高集積化傾向は微細パターン形成技術の発展に大きな影響を受けており、半導体装置の製造工程中でエッチングまたはイオン注入工程等のマスクに非常に幅広く用いられるフォトレジストパターンの微細化が必須条件である。

【0003】

一般的なフォトレジストパターンの製造工程を考察して見れば次の通りである。まず、所定の下部構造が形成されている半導体基板上に感光剤及び樹脂(resin)等が溶剤に一定比で溶解しているフォトレジストを塗布し、露光マスクを用いて選択露光した後、ウェーハを一時熱処理する。その後、TMAH(tetra methylammonium hydroxides)を主原料とする弱アルカリ性現像液を用いて前記フォトレジストの露光/非露光領域等を選択的に除去し、前記ウェーハを脱イオン水で洗浄した後、乾燥させフォトレジストパターンを形成する。

【0004】

前記フォトレジストパターンの分解能(R)は、下記式のように縮小露光装置の光源の波長()及び工程変数()に比例し、露光装置のレンズ口径(numerical aperture ; NA)に反比例する。

式 [$R = \lambda / NA$ 、R = 解像度、 λ = 光源の波長、NA = 開口数]

ここで、前記縮小露光装置の光分解能を向上させるため光源の波長を短くすることになるが、例えば、波長が436nm及び365nmのG-ライン及びi-ライン縮小露光装置では、工程分解能がそれぞれ約0.7、0.5 μ m程度が限界である。

【0005】

したがって、0.5 μ m以下の微細パターンを形成するため波長の小さいDUV、例えば波長が248nmのKrFレーザや193nmのArFレーザを光源に用いる露光装置を利用する方法がある。

その他に、イメージコントラストを向上させることができる別途の薄膜をウェーハ上に形成するCEL(contrast enhancement layer)方法や、位相反転マスクを用いる方法、フォトレジスト膜の表面をシリレーションさせるシリレーション工程等の方法を用いることもあるが、このような方法等は工程が複雑であり、収率が落ちるといった問題点を有するため、一番簡単な方法であるDUV光源を用いる露光装置が開発されており、これによりDUV光源用フォトレジストもともに開発されている。

【0006】

このようなDUV用フォトレジストとして化学増幅型フォトレジストが脚光を浴びており、その組成は光酸発生剤(photoacid generator : PAG)と酸に敏感に反応する構造のマトリックス高分子を配合して製造する。

化学増幅型フォトレジストの作用機構を説明する。前記光酸発生剤は光源から紫外線の光を受けると酸を発生させる。このように発生した酸により、樹脂を構成するマトリックス高分子の主鎖、または側鎖が反応して分解されるか、架橋結合するかまたは高分子の極性が大きく変化し、その部分は現像液により溶解してなくなる。一方、光を受けない部分は本来の構造をそのまま有するため現像液に溶解してなくなるのでマスクの像を基板上にポジ像として残すことができるようになる。

このようリソグラフィ工程で、解像度は光源の波長によるため、光源の波長が小さくなるほど微細パターンを形成することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

一般にフォトレジストは優れたエッチング耐性と耐熱性及び接着性が求められ、その外に

10

20

30

40

50

も半導体素子に用いられるフォトレジスト膜は2.38%TMAH水溶液に現像可能でなければならぬが、前記の性質を全て満足させる共重合体樹脂を合成するのは非常に困難であるのが実状である。

例えば、主鎖がポリ(アクリレート)系樹脂は合成は容易であるがエッチング耐性の確保が困難であり、さらに、現像工程時2.38%TMAHを用いることが困難である等の問題を有する。

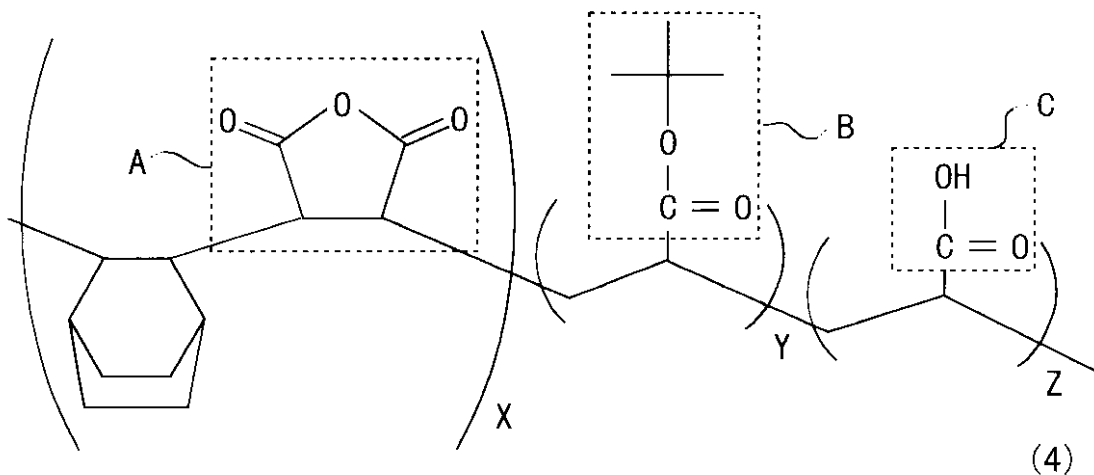
前記に関して、エッチング耐性は、主鎖(main chain)に脂肪族環状単位体(alicyclic unit)を導入することにより増加させることができるが、主鎖全てを脂肪族環状に構成するのは非常に困難である。金属を触媒に用いる場合には主鎖全てを脂肪族環状に構成することはできるが、この場合、樹脂内に含まれる金属成分の除去が困難であり、この樹脂内金属成分は半導体素子に致命的な悪影響を及ぼすので、この方法もまた用いることが困難である。

【0008】

したがって、ラジカル重合を用いる方法が提案されたが現在まで知られた唯一の方法は、無水マレイン酸(maleic anhydride)を利用した重合方法である。

前記のような問題等を解決するため主鎖がノルボルン(norbornane)、アクリレート(acrylate)及び無水マレイン酸(maleic anhydride)に置換された構造を有する下記式(4)の共重合体樹脂がベル研究所(Bell Lab.)で開発された。

【化17】



しかし、この共重合体樹脂は脂肪族環状オレフィン基を重合させるため用いられる、脂肪族環状単位体のノルボルネン(norbornene)と重合が可能な唯一の物質である無水マレイン酸(A部分)が、193nm波長の光を吸収せず、しかも露光されないと2.38%TMAH溶液に非常によく溶解され、実際のフォトレジストパターン形成時、パターンの上部が丸く形成されるトップロス(top loss)現象が発生する問題点を有する。

したがって、溶解を抑制するためにはt-ブチルが置換されたB部分の比率を増加させなければならないが、そのようになれば相対的に下部層(substrate)との接着力を増加させるC部分(カルボキシレート部分)の比率が減少し、パターンニング時フォトレジストがウェーハから脱離してパターン形成が不可能となるという欠点が生じる。

【0009】

さらに、露光後に熱処理を直ちに行わず待機するポストエクスポージャーディレイ(post exposure delay)時には、パターンの下部が上部より小さくなるT-top現象が発生してパターン形成自体を困難にし、無水マレイン酸が粘着性を増加させるヒドロキシグループ(-OH)と反応するためフォトレジストの貯蔵寿命(shelf life)に影響を及ぼす可能性がある。

したがって、ベル研究所ではコレステロール系の溶解抑制剤を2成分系の環状オレフィン

と無水マレイン酸の交互共重合体に投入することによりこのような欠点の解決を試みたが、ここでは溶解抑制剤を重合比で共重合体樹脂の30%程度と多量に用いなければならないため、このような分子構造の樹脂は基本的に再現性が劣り費用が増加してフォトレジスト膜樹脂として使用が困難であるという問題点を有する。

【0010】

ここに本発明者等は、前述した従来技術の問題点を解決するため長期間に亘る研究と実験を重ねた結果、前記式(4)のA部分、即ち無水マレイン酸の代わりにマレイミドを用いれば、無水マレイン酸のように脂肪族環状オレフィンとの共重合を容易にして2.38%TMAH現像液に耐える物性を有し、しかも、接着性を増加させる作用基を有し、特にArF用フォトレジストの最大の欠点である接着性の問題を解決できることを見出し、新規の共重合体樹脂を開発するに至った。

10

【0011】

【課題を解決するための手段】

ここに本発明は、前記従来の問題点を解決することを目的として、発明されたものである。

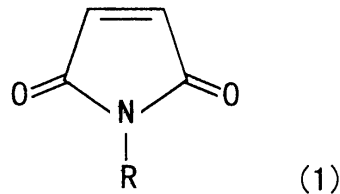
【0023】

請求項1に記載の発明は、

下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つと、下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、無水マレイン酸との付加重合反復単位を含むことを特徴とする共重合体樹脂である。

20

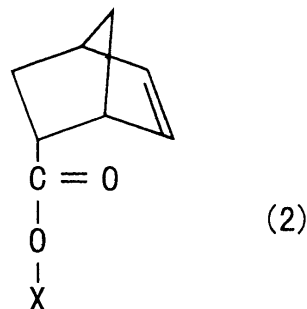
【化1】



前記式で、Rは炭素数1～10のアセテートアルキル基、または R'OHであり、このときR'は炭素数1～10のアルキレン基である。

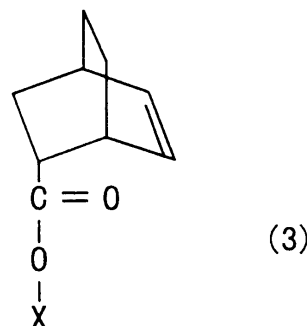
【化2】

30



【化3】

40



50

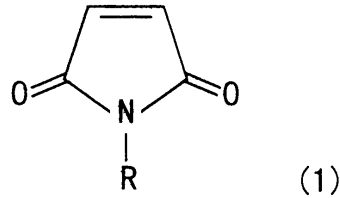
前記式中、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を示す。

【0024】

請求項2に記載の発明は、

下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つと、無水マレイン酸とを重合させることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法である。

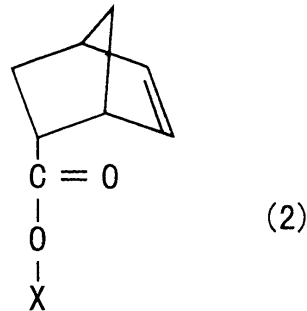
【化28】



10

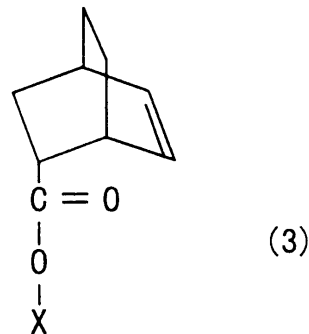
前記式で、Rは炭素数1~10のアセテートアルキル基、またはR'OHであり、このときR'は炭素数1~10のアルキレン基である。

【化29】



20

【化30】



30

前記式中、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を示す。

【0025】

請求項3に記載の発明は、請求項2記載の共重合体樹脂の製造方法において、

前記マレイミド系単量体は、2-マレイミド-エチルアセテート、3-マレイミド-プロピルアセテート、1-マレイミド-イソプロピルアセテート、2-マレイミド-プロピルアセテート、2-マレイミド-ブチルアセテート、4-マレイミド-ブチルアセテート、2-マレイミド-2-メチル-プロピルアセテート、2-マレイミジルエタノール、3-マレイミジルプロパノール、2-マレイミジルプロパノール、1-マレイミジルイソプロパノール、2-マレイミジル-1-ブタノール、4-マレイミジル-1-ブタノール、及び2-マレイミジル-2-メチル-1-プロパノールからなるグループから選択されることを特徴とする。

40

【0026】

請求項4に記載の発明は、請求項2記載の共重合体樹脂の製造方法において、

50

前記脂肪族環状オレフィン単量体は、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、t - ブチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート、及びビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - カルボン酸からなるグループから選択されたことを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 2 に記載の共重合体樹脂の製造方法において、重合開始剤として A I B N を用いることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 2 に記載の共重合体樹脂の製造方法において、前記重合反応を窒素またはアルゴン雰囲気下で、60 ~ 75 温度で 4 ~ 24 時間行うことを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 2 に記載の共重合体樹脂の製造方法において、前記マレイミド系単量体と、前記脂肪族環状オレフィン系単量体を無水マレイン酸と共重合させることを特徴とする。

【 0 0 3 2 】

請求項 8 に記載の発明は、

0 . 3 ~ 1 モルの 2 - マレイミジルエタノールと、0 . 0 5 ~ 1 モルの無水マレイン酸と、0 . 1 ~ 1 モルの t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、0 . 1 ~ 1 モルの 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、及び 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モルの 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸を、T H F 溶媒 1 8 0 ~ 2 3 0 g に溶解させる第 1 段階と、

前記第 1 段階の結果物に重合開始剤として A I B N 0 . 5 ~ 2 0 g を添加する第 2 段階と、

前記第 2 段階の結果物を窒素雰囲気下で約 6 0 ~ 7 5 温度で 4 ~ 2 4 時間の間、反応させる第 3 段階と、

前記第 3 段階の結果物を沈澱乾燥させ、ポリ (2 - マレイミジルエタノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得ることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法である。

【 0 0 3 3 】

請求項 9 に記載の発明は、

0 . 3 ~ 1 モルの 3 - マレイミジルプロパノールと、0 . 0 5 ~ 1 モルの無水マレイン酸と、0 . 1 ~ 1 モルの t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、0 . 0 5 ~ 1 モルの 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートと、及び 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モルの 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とを、1 5 0 ~ 2 5 0 g の T H F 溶媒に溶解させる第 1 段階と、

前記第 1 段階の結果物に重合開始剤として 0 . 5 ~ 2 0 g の A I B N を添加する第 2 段階と、

前記第 2 段階の結果物を窒素雰囲気下で 6 0 ~ 7 5 温度で 4 ~ 2 4 時間の間、反応させる第 3 段階と、

前記第 3 段階の結果物を沈澱乾燥させ、ポリ (3 - マレイミジルプロパノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得ることを特徴とする共重合体樹脂の製造方法である。

【 0 0 3 6 】

請求項 1 0 に記載の発明は、請求項 1 に記載の共重合体樹脂と、光酸発生剤及び溶媒を含有することを特徴とするフォトレジストである。

10

20

30

40

50

【0037】

請求項11に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストにおいて、前記溶媒は、3-メトキシメチルプロピオネートであることを特徴とする。

【0038】

請求項12に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストにおいて、前記光酸発生剤がスルホニウム塩系、またはオニウム塩系であることを特徴とする。

【0039】

請求項13に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストにおいて、前記光酸発生剤がトリフェニルスルホニウムトリフレート、またはジブチルナフチルスルホニウムトリフレート、またはこれらの混合物であることを特徴とする。

10

【0040】

請求項14に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストにおいて、前記共重合体樹脂は、溶媒の総重量に対し5～40重量%用いることを特徴とする。

【0041】

請求項15に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストにおいて、前記光酸発生剤を、共重合体樹脂の重量に対し0.1～10重量%用いることを特徴とする。

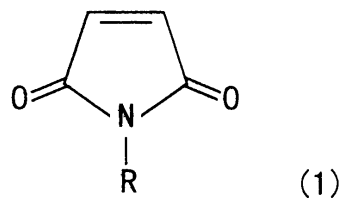
【0042】

請求項16に記載の発明は、

下記一般式(1)のマレイミド系単量体と、無水マレイン酸と、下記一般式(2)または(3)の脂肪族環状オレフィン系単量体の少なくとも一つとを、溶媒に添加する第1段階と、前記第1段階の結果物を光酸発生剤と共に攪拌する第2段階と、第2段階の結果物を濾過する第3段階を含んでなることを特徴とするフォトレジストの製造方法。

20

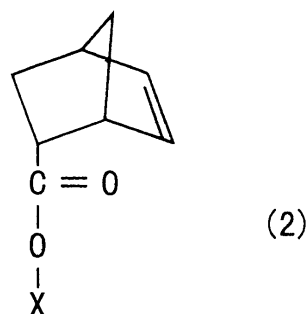
【化31】



30

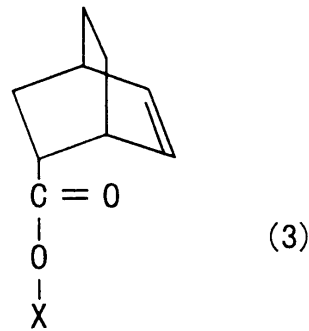
前記式で、Rは炭素数1～10のアセテートアルキル基、またはR'OHであり、このときR'は炭素数1～10のアルキレン基である。

【化32】



40

【化33】



10

前記式で、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を示す。

【0043】

請求項17に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジストの製造方法において、前記溶媒は、3-メトキシメチルプロピオネートであることを特徴とする。

【0044】

請求項18に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジスト製造方法において、前記共重合体樹脂は、溶媒の総重量に対し5～40重量%用いることを特徴とする。

【0045】

請求項19に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジストの製造方法において、前記光酸発生剤としてスルホニウム塩系、またはオニウム塩系を用いることを特徴とする。

20

【0046】

請求項20に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジストの製造方法において、前記光酸発生剤がトリフェニルスルホニウムトリフレート、またはジブチルナフチルスルホニウムトリフレートであることを特徴とする。

【0047】

請求項21に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジストの製造方法において、前記光酸発生剤を、共重合体樹脂の重量に対し、0.1～10重量%用いることを特徴とする。

【0048】

請求項22に記載の発明は、請求項16記載のフォトレジストの製造方法において、前記濾過に用いられるフィルターが、0.005～0.02μmの大きさの孔を有することを特徴とする。

30

【0049】

請求項23に記載の発明は、請求項10記載のフォトレジストを用いて製造されたことを特徴とする半導体素子である。

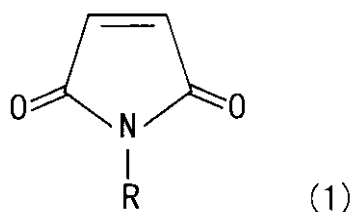
【0050】

【発明の実施の形態】

本発明の第1の態様は、下記一般式(1)に示す新規のマレイミド系単量体及びその製造方法に関するものである。

40

【化34】



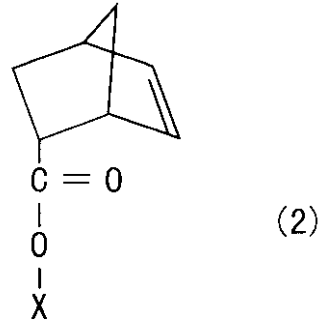
50

前記式中、Rは炭素数1～10の主鎖あるいは側鎖が置換されたアルキル基や、炭素数1～10の主鎖あるいは側鎖が置換された1級、2級あるいは3級アルコールや、炭素数1～10の主鎖あるいは側鎖が置換されたジオール基を表す。

【0051】

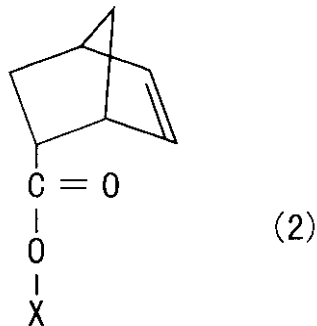
本発明の第2の態様は、下記一般式(2)または(3)に示す脂肪族環状オレフィン系単量体及びその製造方法に関するものである。

【化35】



10

【化36】



20

30

前記式で、Xは水素原子、t-ブチル基または2-ヒドロキシエチル基を表す。

【0052】

本発明の第3の態様は、前記のマレイミド系単量体(一般式(1))の少なくとも1つと、前記の脂肪族環状オレフィン系単量体(一般式(2)または(3))の少なくとも1つと、さらに必要に応じて無水マレイン酸と、からなる新規の共重合体樹脂及びその製造方法に関するものである。

【0053】

本発明の第4の態様は、前記の共重合体樹脂を用いて形成されたフォトレジスト及びその製造方法に関するものである。

【0054】

本発明の第5の態様は、前記フォトレジストを利用して製造された半導体素子に関するものである。

40

【0055】

以下、本発明の実施の態様を詳しく説明すれば次の通りである。

本発明に係る一般式(1)のマレイミド系単量体で好ましい化合物は、2-マレイミド-エチルアセテート、3-マレイミド-プロピルアセテート、1-マレイミド-イソプロピルアセテート、2-マレイミド-プロピルアセテート、2-マレイミド-ブチルアセテート、4-マレイミド-ブチルアセテート、2-マレイミド-2-メチルプロピルアセテート、2-マレイミジルエタノール、3-マレイミジルプロパノール、2-マレイミジルプロパノール、1-マレイミジルイソプロパノール、2-マレイミジル-1-ブタノール、

50

4 - マレイミジル - 1 - プロパノール、または 2 - マレイミジル - 2 - メチル - 1 - プロパノールである。

【0056】

本発明に係るマレイミド系単量体（一般式（1））は、次の工程（a）～（g）中いずれか一つにより製造できる。

（a）エタノールアミンを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、2 - マレイミド - エチルアセテートを形成させる工程や、

（b）アミノプロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、1 - マレイミド - イソプロピルアセテートを形成させる工程や、

（c）1 - アミノ - 2 - プロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、3 - マレイミド - プロピルアセテートを形成させる工程や、

（d）2 - アミノ - 1 - プロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、2 - マレイミド - プロピルアセテートを形成させる工程や、

（e）2 - アミノ - 1 - プロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、2 - マレイミド - ブチルアセテートを形成させる工程や、

（f）4 - アミノ - 1 - プロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、4 - マレイミド - ブチルアセテートを形成させる工程や、

（g）2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールを無水マレイン酸と反応させた後、無水酢酸の存在下でイミド化させ、2 - マレイミド - 2 - メチルプロピルアセテートを形成させる工程。

【0057】

具体的には、無水マレイン酸 1 モルを精製されたテトラヒドロフラン（THF）溶媒 500 ml に溶解した後、THF 500 ml で希釈したエタノールアミン、アミノプロパノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール、2 - アミノ - プロパノール、2 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - プロパノールまたは 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール 1 モルを徐々に投入し、24 時間攪拌し、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。前記乾燥されたアミド酸塩 100 g を無水酢酸 200 ~ 500 ml に溶解する。

これに酢酸ナトリウム 0.1 ~ 2.0 g を投入した後、20 ~ 120 の温度で 5 ~ 10 時間反応させてイミド化させた後、エタノール、ヘキサン、あるいはイソプロピルアルコールで再結晶化して一般式（1）のマレイミド系単量体を得る。

【0058】

さらに、本発明に係るマレイミド系単量体（一般式（1））は、次の工程（h）～（n）中のいずれか一つにより製造することができる。

【0059】

（h）前記工程（a）の 2 - マレイミド - エチルアセテートに K_2CO_3 、NaOH またはテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液を添加して 2 - マレイミジルエタノールを形成させる工程や、

（i）前記工程（b）の 3 - マレイミド - プロピルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 3 - マレイミジルプロパノールを形成させる工程や、

（j）前記工程（c）の 1 - マレイミド - イソプロピルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 1 - マレイミジルイソプロパノールを形成させる工程や、

（k）前記工程（d）の 2 - マレイミド - プロピルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 2 - マレイミジルプロパノールを形成させる工程や、

（l）前記工程（e）の 2 - マレイミド - ブチルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 2 - マレイミジル - 1 - プロパノールを形成させる工程や、

（m）前記工程（f）の 4 - マレイミド - ブチルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 4 - マレイミジル - 1 - プロパノールを形成させる工程や、

（n）前記工程（g）の 2 - マレイミド - 2 - メチルプロピルアセテートに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を添加して 2 - マレイミジル - 2 - メチル - 1 - プロパノールを形成させる工程である。

【0060】

具体的には、2 - マレイミド - エチルアセテート、3 - マレイミド - プロピルアセテート、1 - マレイミド - イソプロピルアセテート、2 - マレイミド - プロピルアセテート、2 - マレイミド - ブチルアセテート、4 - マレイミド - ブチルアセテートまたは2 - マレイミド - 2 - メチルプロピルアセテート 50 g を、ジメチルホルムアミド (DMF) あるいはテトラヒドロフラン (THF) に溶解後、これに K_2CO_3 、NaOH または TMAH 水溶液を投入し、 $-70 \sim 70$ で 20 時間ほど攪拌した後、エタノール、ヘキサンあるいはイソプロピルアルコールで再結晶化させ、前記工程 (h) ~ (n) のマレイミド系単量体 (一般式 (1)) を得る。

【0061】

さらに、本発明に係る一般式 (2) または (3) の脂肪族環状オレフィン系単量体中で好ましい化合物としては、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート、t - ブチル - ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート、またはビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸が挙げられる。

【0062】

本発明に係る脂肪族環状オレフィン系単量体 (一般式 (2) または (3)) は、次の工程 (o) ~ (t) 中のいずれか一つにより製造することができる。

(o) シクロペンタジエンとアクリル酸を反応させ、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸を形成する工程や、

(p) シクロペンタジエンと t - ブチルアクリレートとを反応させ、t - ブチル 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートを形成する工程や、

(q) シクロペンタジエンと 2 - ヒドロキシエチル アクリレートを反応させ、2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートを形成する工程や、

(r) シクロヘキサジエンと t - ブチル アクリレートを反応させ、t - ブチル ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレートを形成する工程や、

(s) シクロヘキサジエンと 2 - ヒドロキシエチル アクリレートを反応させ、2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレートを形成する工程や、

(t) シクロヘキサジエンとアクリル酸を反応させ、ビシクロ [2, 2, 2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸を形成する工程である。

【0063】

具体的には、シクロペンタジエンを、アクリル酸、t - ブチルアクリレートまたは 2 - ヒドロキシエチル アクリレートと同一モル比で THF 溶媒に溶解し、 $-30 \sim 100$ の温度で 4 ~ 24 時間反応させた後、ロータリエバポレーターで溶媒を除去してから、その後、減圧蒸留して一般式 (2) または (3) の脂肪族環状オレフィン系単量体を得る。

【0064】

本発明に係る共重合体樹脂は、前記のように製造されたマレイミド系単量体 (一般式 (1)) の少なくとも一つと、脂肪族環状オレフィン系単量体 (一般式 (2) または (3)) の少なくとも一つとを、重合開始剤の存在下に重合させて製造することができる。

前記重合開始剤は AIBN (アゾビス イソブチロニトリル) 0.5 ~ 20 g を用いる。前記重合反応は窒素またはアルゴン雰囲気下で $60 \sim 75$ の温度で 4 ~ 24 時間行う。

【0065】

本発明に係るフォトレジストは、前述した共重合体樹脂を溶媒に溶解する第 1 段階と、前記第 1 段階の結果物に光酸発生剤を混合して攪拌する第 2 段階と、前記第 2 段階の結果物を濾過する第 3 段階とを含んで製造する。

前記溶媒にはメチル - 3 - メトキシプロピオネートまたは通常の有機溶媒を用い、前記光酸発生剤にはスルホニウム塩系またはオニウム系、好ましくはトリフェニルサルホニウ

10

20

30

40

50

ム トリフレートまたはジブチルナフチル サルホニウム トリフレート、またはこれ等の混合物を用いる。

前記光酸発生剤は共重合体樹脂の総重量に対し0.1～10重量%を用い、前記濾過時に用いるフィルターは0.005～0.02 μm大きさの孔を有する。

【0066】

【実施例】

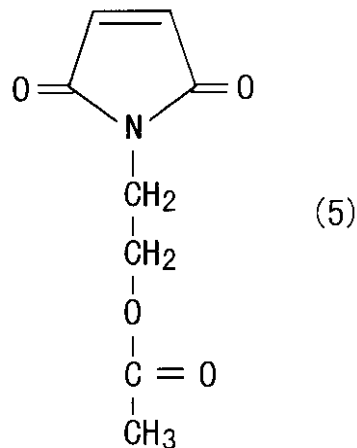
以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

【0067】

実施例1：2-マレイミド-エチルアセテート(式(5))の合成

10

【化37】



20

まず、無水マレイン酸1モルを精製されたテトラヒドロフラン(THF)溶媒500mlに溶解した後、THF500mlに希釈されたエタノールアミン 1モルを徐々に投入し、24時間攪拌して、生成されたアミド酸塩を濾過して乾燥させる。前記乾燥したアミド酸塩100gを無水酢酸300mlに溶解する。これに酢酸ナトリウム3gを投入した後、80℃の温度で24時間反応させイミド化させた後、常温で冷却させる。

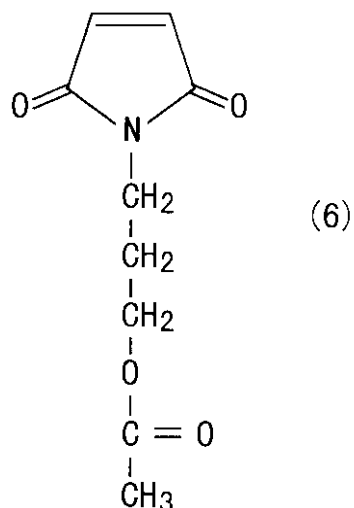
30

冷却後フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器(rotary evaporator)で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化し、純粋な2-マレイミド-エチルアセテート(式(5))40gを得た(収率:40%)。得られた単量体のNMRスペクトルデータを図1に示した。

【0068】

実施例2：3-マレイミド-プロピルアセテート(式(6))の合成

【化38】



10

無水マレイン酸 1 モルを精製された THF 溶媒 500 ml に溶解した後、THF 500 ml に希釈された アミノプロパノール 1 モルを徐々に投入し、24 時間攪拌し、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。前記乾燥したアミド酸塩 100 g を無水酢酸 350 ml に溶解し、酢酸ナトリウム 3 g を投入した後、80 の温度で 24 時間反応させイミド化させた後、常温で冷却させる。

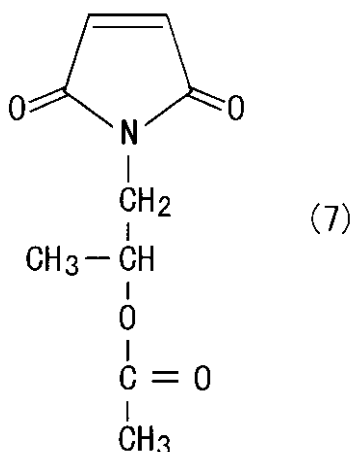
20

冷却後フィルターを用いて触媒に用いられた酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器 (rotary evaporator) で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化して純粋な 3 - マレイミド - プロピルアセテート (式 (6)) 41 g を得た (収率 : 41%)。

【0069】

実施例 3 : 1 - マレイミド - イソプロピルアセテート (式 (7)) の合成

【化 39】



30

40

無水マレイン酸 1 モルを精製された THF 溶媒 500 ml に溶解し、THF 500 ml に希釈された 1 - アミノ - 2 - プロパノール 1 モルを徐々に投入した後、24 時間の間攪拌し、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。その後、前記アミド酸塩 100 g を無水酢酸 250 ml に溶解し、酢酸ナトリウム 3 g を投入した後、80 の温度で 24 時間反応させ、イミド化させた後、常温で冷却させる。

冷却後、フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器 (rotary evaporator) で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化し、純粋な 1 - マレイミド - イソ

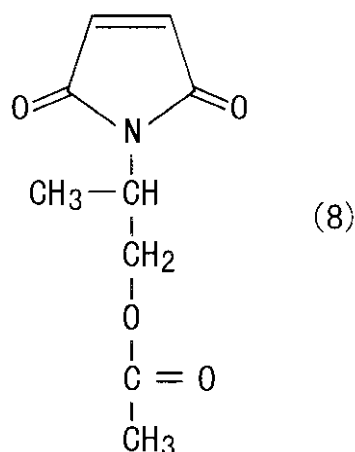
50

プロピルアセテート(式(7))37gを得た(収率:37%)。

【0070】

実施例4:2-マレイミド-プロピルアセテート(式(8))の合成

【化40】



10

無水マレイン酸1モルを精製されたTHF溶媒500mlに溶解し、THF500mlに希釈された2-アミノ-1-プロパノール1モルを徐々に投入した後、24時間の間攪拌し、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。その次に、乾燥されたアミド酸塩100gを無水酢酸350mlに溶解し、酢酸ナトリウム3gを投入後、80の温度で24時間反応させイミド化させた後、常温で冷却させる。

20

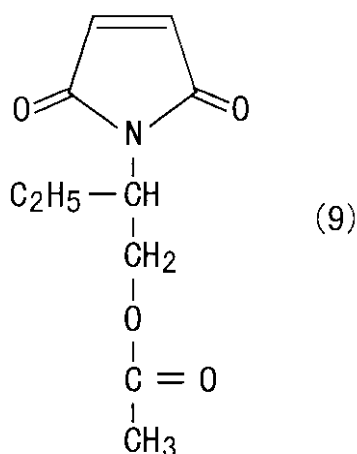
冷却後、フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器(rotary evaporator)で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶して純粋な2-マレイミド-プロピルアセテート(式(8))37gを得た(収率:37%)。

【0071】

実施例5:2-マレイミド-ブチルアセテート(式(9))の合成

30

【化41】



40

無水マレイン酸1モルを精製されたTHF溶媒500mlに溶解し、THF500mlに希釈された2-アミノ-1-ブタノール1モルを徐々に投入し、24時間攪拌した後、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。その次に、前記乾燥されたアミド酸塩100gを無水酢酸400mlに溶解し、酢酸ナトリウム3gを投入後、80の温度で24時間反応させイミ

50

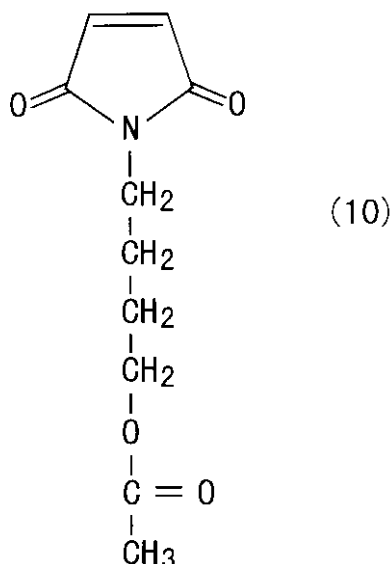
ド化させた後、常温で冷却させる。

冷却後、フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化して純粋な 2 - マレイミド - ブチルアセテート (式 (9)) 43 g を得た (収率 : 43%)。

【0072】

実施例 6 : 4 - マレイミド - ブチルアセテート (式 (10)) の合成

【化 4 2】



無水マレイン酸 1 モルを精製された THF 溶媒 500 ml に溶解し、THF 500 ml に希釈された 4 - アミノ - 1 - ブタノール 1 モルを徐々に添加して 24 時間攪拌した後、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。前記乾燥したアミド酸塩 100 g を無水酢酸 300 ml に溶解し、酢酸ナトリウム 3 g を投入した後、80 の温度で 24 時間反応させイミド化させた後、常温で冷却させる。

冷却後、フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化して純粋な 4 - マレイミド - ブチルアセテート (式 (10)) 31 g を得た (収率 : 31%)。

【0073】

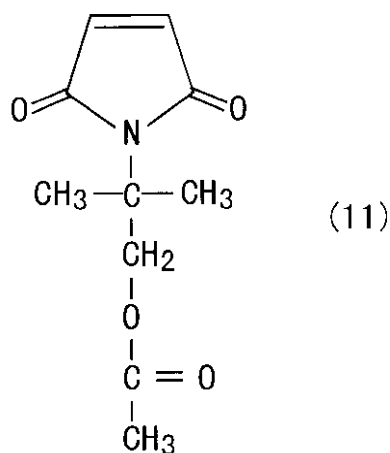
実施例 7 : 2 - マレイミド - 2 - メチル - プロピルアセテート (式 (11)) の合成

【化 4 3】

10

20

30



10

無水マレイン酸 1 モルを精製された THF 溶媒 500 ml に溶解し、THF 500 ml に希釈された 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール 1 モルを徐々に添加して、24 時間撹拌した後、生成したアミド酸塩を濾過して乾燥させる。その次に、前記乾燥したアミド酸塩 100 g を無水酢酸 300 ml に溶解し、酢酸ナトリウム 3 g を投入した後、80 の温度で 24 時間反応させイミド化させた後、常温で冷却させる。

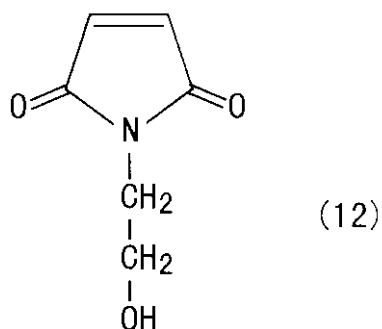
20

冷却後、フィルターを用いて触媒に使用された酢酸ナトリウムを除去する。酢酸ナトリウムが除去された溶液から、残りの無水酢酸及び酢酸をロータリ蒸発器で除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化して純粋な 2 - マレイミド - 2 - メチル - プロピルアセテート (式 11) 40 g を得た (収率 : 40%)。

【0074】

実施例 8 : 2 - マレイミジルエタノール (式 (12)) の合成

【化 4 4】



30

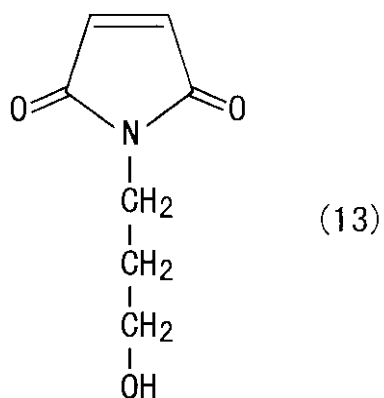
実施例 1 と全く同様の方法で生成された 2 - マレイミド - エチルアセテート 50 g をジメチルホルムアミド 300 g 中に溶解した後、これに 3% TMAH 水溶液 300 ml を添加し、25 で 20 時間ほど撹拌して溶媒を除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化させ純粋な 2 - マレイミジルエタノール (式 (12)) 30 g を得た (収率 : 60%)。

40

【0075】

実施例 9 : 3 - マレイミジルプロパノール (式 (13)) の合成

【化 4 5】



10

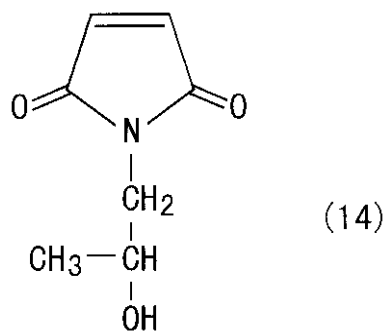
実施例 2 と全く同様の方法で生成された 3 - マレイミド - プロピルアセテート 50 g をジメチルホルムアミド 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入した後、25 で 20 時間ほど攪拌して溶媒を除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化させ、純粋な 3 - マレイミジルプロパノール (式 (13)) 28 g を得た (収率 : 56 %)。

【0076】

実施例 10 : 1 - マレイミジルイソプロパノール (式 (14)) の合成

20

【化 46】



30

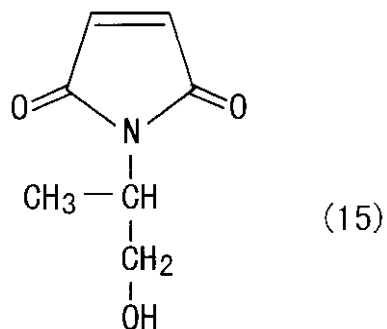
実施例 3 と全く同様の方法で生成された 1 - マレイミド - イソプロピルアセテート 50 g を DMF 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入し、25 で 20 時間ほど攪拌して溶媒を除去した後、エタノールで再結晶化させ、純粋な 1 - マレイミジルイソプロパノール (式 (14)) 20 g を得た (収率 : 40 %)。

【0077】

実施例 11 : 2 - マレイミジルプロパノール (式 (15)) の合成

【化 47】

40



10

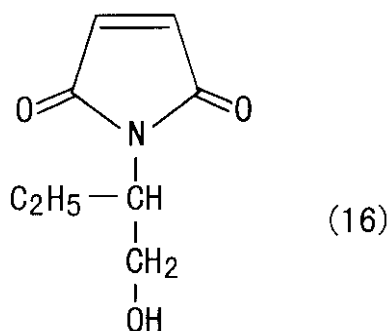
実施例 4 と全く同様の方法で生成された 2 - マレイミド - プロピルアセテート 50 g を DMF 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入した後、25 で 20 時間ほど攪拌して DMF 溶媒を除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化させ、純粋な 2 - マレイミジルプロパノール (式 (15)) 4.1 g を得た (収率 : 4.1 %)。

【 0078 】

実施例 12 : 2 - マレイミジル - 1 - ブタノール (式 (16)) の合成

【 化 48 】

20



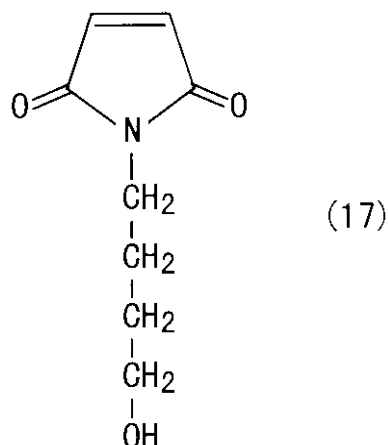
30

実施例 5 と全く同様の方法で生成された 2 - マレイミド - ブチルアセテート 50 g を DMF 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入した後、25 で 20 時間ほど攪拌して溶媒を除去してから、エタノールで再結晶化させ純粋な 2 - マレイミジル - 1 - ブタノール (式 (16)) 2.0 g を得た (収率 : 4.0 %)。

【 0079 】

実施例 13 : 4 - マレイミジル - 1 - ブタノール (式 (17)) の合成

【 化 49 】



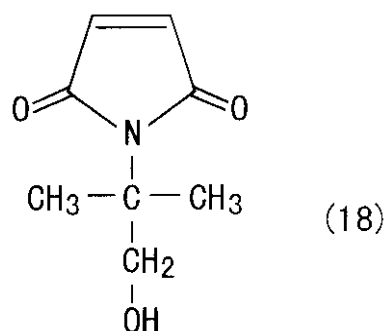
10

実施例 6 と全く同様の方法で生成された 4 - マレイミド - ブチルアセテート 50 g を DMF 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入した後、25 で 20 時間ほど攪拌して DMF 溶媒を除去した後、イソプロピルアルコールで再結晶化させ、純粋な 4 - マレイミジル - 1 - ブタノール (式 (17)) 22 g を得た (収率 : 44 %)。

【0080】

実施例 14 : 2 - マレイミジル - 2 - メチル - 1 - プロパノール (式 (18)) の合成
【化 50】

20



30

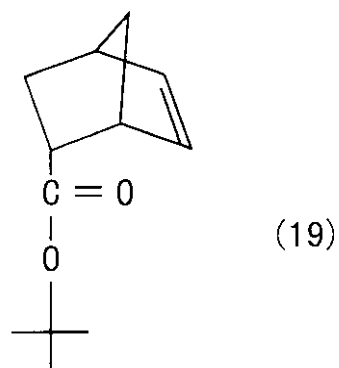
実施例 7 と全く同様の方法で生成された 2 - マレイミド - 2 - メチル - プロピルアセテート 50 g を DMF 300 g 中に溶解させ、これに 3 % TMAH 水溶液 300 ml を投入した後、25 で 20 時間ほど攪拌して DMF 溶媒を除去してからエタノールで再結晶化させ、純粋な 2 - マレイミジル - 2 - メチル - 1 - プロパノール (式 (18)) 25 g を得た (収率 : 50 %)。

【0081】

実施例 15 : t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (式 (19)) の合成

40

【化 51】



10

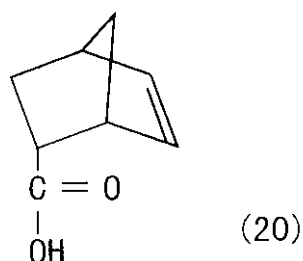
シクロペンタジエン 66 g と t - ブチルアクリレート 154 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、30 の温度で 24 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒及び余分の t - ブチルアクリレートを除去してから、減圧蒸留してエンド (endo) とエクソ (exo) の混合物である t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (式 (19)) 150 g を得た (収率 : 68%)。得られた化合物の NMR スペクトルデータを図 2 に示した。

【0082】

実施例 16 : 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 (式 (20)) の合成

20

【化 5 2】



30

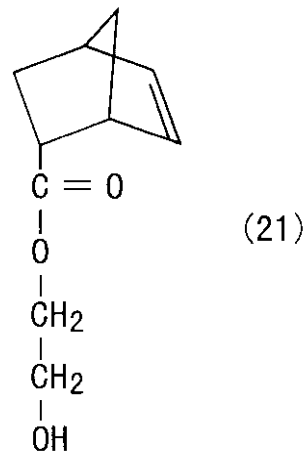
シクロペンタジエン 66 g と アクリル酸 86 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、30 の温度で 24 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒及び余分のアクリル酸を除去した後、減圧蒸留してエンドとエクソの混合物である 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 (式 (20)) 110 g を得た (収率 : 71%)。得られた化合物の NMR スペクトルデータを図 3 に示した。

【0083】

実施例 17 : 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (式 (21)) の合成

【化 5 3】

40



10

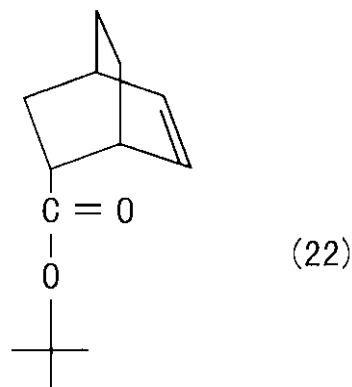
シクロペンタジエン 66 g と 2 - ヒドロキシ - エチルアクリレート 140 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、30 の温度で 24 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒を除去してから減圧蒸留してエンドとエクソの混合物である 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート (式 (21)) 148 g を得た (収率: 72%)。得られた化合物の NMR スペクトルデータを図 4 に示した。

【0084】

20

実施例 18: t - ブチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (式 (22)) の合成

【化 5 4】



30

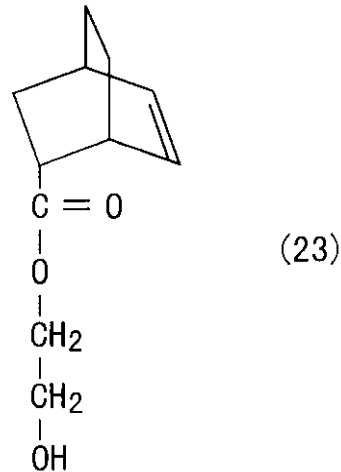
シクロヘキサジエン 80 g と t - ブチルアクリレート 154 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、50 の温度で 24 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒を除去してから減圧蒸留してエンドとエクソの混合物である t - ブチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (式 (22)) 112 g を得た (収率: 48%)。

40

【0085】

実施例 19: 2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (式 (23)) の合成

【化 5 5】



10

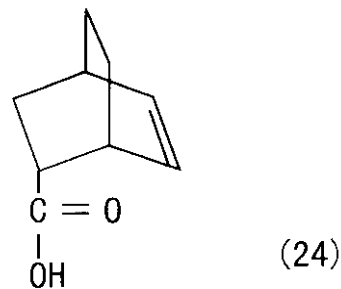
シクロヘキサジエン 80 g と 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 140 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、50 の温度で 48 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒を除去してから、減圧蒸留してエンドとエクソの混合物である 2 - ヒドロキシエチル - ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボキシレート (式 (23)) 100 g を得た (収率 : 45%)。

20

【 0086 】

実施例 20 : ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸 ((式 24)) の合成

【 化 56 】



30

シクロヘキサジエン 80 g と アクリル酸 86 g を THF 溶媒 500 g 中に溶解させ、50 の温度で 48 時間反応させた後、ロータリ蒸留器で溶媒を除去してから減圧蒸留してエンドとエクソの混合物である ビシクロ [2、2、2] オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸 (式 (24)) 83 g を得た (収率 : 50%)。

【 0087 】

40

実施例 21 : ポリ (2 - マレイミジルエタノール / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 共重合体樹脂の合成

前記式 (12) の 2 - マレイミジルエタノール 0.5 ~ 1 モルと、前記式 (19) の t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0.1 ~ 1 モルと、前記式 (21) の 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0.05 ~ 1 モルと、前記式 (20) の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 0.01 ~ 0.3 モルを THF 溶媒 150 ~ 250 g 中に溶解させ、開始剤として AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.5 ~ 20 g を投入後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 温度で 4 ~ 24 時間反応させた。

前記反応で生成した樹脂をエチルエーテルで沈澱乾燥させ、ポリ (2 - マレイミジルエタ

50

ノール / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得た。得られた化合物の NMR スペクトルデータを図 5 に示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 2 2 : ポリ (3 - マレイミジルプロパノール / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 共重合体樹脂の合成

前記式 (1 3) の 3 - マレイミジルプロパノール 0 . 5 ~ 1 モルと、前記式 (1 9) の t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 1 ~ 1 モルと、前記式 (2 1) の 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 0 5 ~ 1 モルと、前記式 (2 0) の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モルを T H F 溶媒 1 5 0 ~ 2 5 0 g 中に溶解させ、開始剤として A I B N 0 . 5 ~ 2 0 g を投入しアルゴン雰囲気下で 6 0 ~ 7 5 °C で 4 ~ 2 4 時間反応させた。

10

前記反応で生成した樹脂をヘキサンで沈澱乾燥させ、ポリ (3 - マレイミジルプロパノール / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得た。

【 0 0 8 9 】

実施例 2 3 : ポリ (2 - マレイミジルエタノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 共重合体樹脂の合成

20

前記式 (1 2) の 2 - マレイミジルエタノール 0 . 3 ~ 1 モルと、無水マレイン酸 0 . 0 5 ~ 1 モルと、前記式 (1 9) の t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 1 ~ 1 モルと、前記式 (2 1) の 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 0 5 ~ 1 モルと、前記式 (2 0) の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モルを T H F 溶媒 1 8 0 ~ 2 3 0 g 中に溶解させ、開始剤として A I B N 0 . 5 ~ 2 0 g を投入して窒素雰囲気下で 6 0 ~ 7 5 °C の温度で 4 ~ 2 4 時間反応させた。

前記反応で生成した樹脂をエチルエーテルで沈澱乾燥させ、ポリ (2 - マレイミジルエタノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得た。得られた化合物の NMR スペクトルデータを図 6 に示す。

30

【 0 0 9 0 】

実施例 2 4 : ポリ (3 - マレイミジルプロパノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 共重合体樹脂の合成

前記式 (1 3) の 3 - マレイミジルプロパノール 0 . 3 ~ 1 モルと、無水マレイン酸 0 . 0 5 ~ 1 モルと、前記式 (2 0) の t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 1 ~ 1 モルと、前記式 (2 1) の 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート 0 . 0 5 ~ 1 モルと、前記式 (1 9) の 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モルを T H F 溶媒 1 5 0 ~ 2 5 0 g 中に溶解させ、開始剤として A I B N 0 . 5 ~ 2 0 g を投入してアルゴン雰囲気下で 6 0 ~ 7 4 °C の温度で 4 ~ 2 4 時間反応させた。

40

前記反応で生成した樹脂をヘキサンで沈澱乾燥させ、ポリ (3 - マレイミジルプロパノール / 無水マレイン酸 / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 樹脂を得た。

【 0 0 9 1 】

実施例 2 5 : ポリ (2 - マレイミド - エチルアセテート / t - ブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレ

50

ート / 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸) 共重合体樹脂の合成

前記式(5)の2-マレイミド-エチルアセテート0.5~1モルと、前記式(19)のt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート0.1~1モルと、前記式(21)の2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート0.05~1モルと、前記式(20)の5-ノルボルネン-2-カルボン酸0.01~0.3モルをTHF溶媒200~270g中に溶解させ、開始剤としてAIBN0.5~20gを投入後、窒素雰囲気下で60~75の温度で4~24時間反応させた。

前記反応で生成した樹脂をエチルエーテルで沈澱乾燥させ、ポリ(2-マレイミド-エチルアセテート / t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 5-ノルボルネン-2-カルボン酸)樹脂を得た。

10

【0092】

実施例26:ポリ(3-マレイミド-プロピルアセテート / t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 5-ノルボルネン-2-カルボン酸)共重合体樹脂の合成

前記式(6)の3-マレイミド-プロピルアセテート0.5~1モルと、式(19)のt-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート0.1~1モルと、前記式(21)の2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート0.05~1モルと、前記式(20)の5-ノルボルネン-2-カルボン酸0.01~0.3モルをTHF溶媒240~290g中に溶解させ、開始剤としてAIBN0.5~20gを投入してアルゴン

20

雰囲気下で60~75の温度で4~24時間反応させた。
前記反応で生成した樹脂をヘキサンで沈澱乾燥させ、ポリ(3-マレイミド-プロピルアセテート / t-ブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 2-ヒドロキシエチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 5-ノルボルネン-2-カルボン酸)樹脂を得た。

【0093】

実施例27

実施例21で合成した共重合体樹脂10gを40gのメチル-3-メトキシプロピオネート溶媒に溶解後、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート樹脂の重量に対し0.1~10%である0.01~1g投入して、攪拌した後、0.10μmフィルターで濾過させて得たフォトレジストをウェーハ表面にスピン塗布し、110で90秒間1次バーク工程を行った後、ArF露光器で露光させ、再び110で90秒間2次バーク工程を行ってから2.38%TMAH現像液で現像して0.13μm L/Sパターンを形成した。

30

【0094】

実施例28

実施例22の共重合体樹脂10gを用い、光酸発生剤としてジブチルナフチルスルホニウムトリフレート樹脂の重量に対し0.1~10%である0.01~1gを投入することを除いては、実施例27と同様の方法でフォトレジストのパターンを形成した。

【0095】

実施例29

実施例23の共重合体樹脂10gを用い、光酸発生剤としてジブチルナフチルスルホニウムトリフレート樹脂の重量に対し0.1~10%である0.01~1g投入することを除いては、実施例27と同様の方法でフォトレジストのパターンを形成した。

40

【0096】

実施例30

実施例24の共重合体樹脂10gを用い光酸発生剤として、トリフェニルスルホニウムトリフレート樹脂の重量に対し0.1~10%である0.01~1gを投入することを除いては、実施例27と同様の方法でフォトレジストのパターンを形成した。

【0097】

実施例31

50

実施例 25 の共重合体樹脂 10 g を用い光酸発生剤として、ジブチルナフチルスルホニウム トリフレート を樹脂の重量に対し 0.1 ~ 10 % である 0.01 ~ 1 g 投入することを除いては、実施例 27 と同様の方法でフォトレジストのパターンを形成した。

【0098】

実施例 32

実施例 26 の共重合体樹脂 10 g を用い光酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム トリフレート を樹脂の重量に対し 0.1 ~ 10 % である 0.01 ~ 1 g を投入することを除いては、実施例 27 と同様の方法でフォトレジストのパターンを形成した。

【0099】

【発明の効果】

本発明に係る共重合体樹脂からなるフォトレジストは、無水マレイン酸の代わりにマレイミドを用いているので脂肪族環状オレフィンとの共重合が容易であり、2.38% TMAH 現像液に耐える物性だけでなくマレイミドに接着性を増加させる作用基を導入し、フォトレジスト、特に ArF or KrF 用フォトレジストの最大の欠点である接着性の問題を解決することができる。

したがって、本発明に係る共重合体樹脂によるフォトレジスト膜を利用すれば半導体素子の高集積化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた式 (5) の化合物の NMR スペクトルを示したものである。

【図 2】実施例 15 で得られた式 (19) の化合物の NMR スペクトルを示したものである。

【図 3】実施例 16 で得られた式 (20) の化合物の NMR スペクトルを示したものである。

【図 4】実施例 17 で得られた式 (21) の化合物の NMR スペクトルを示したものである。

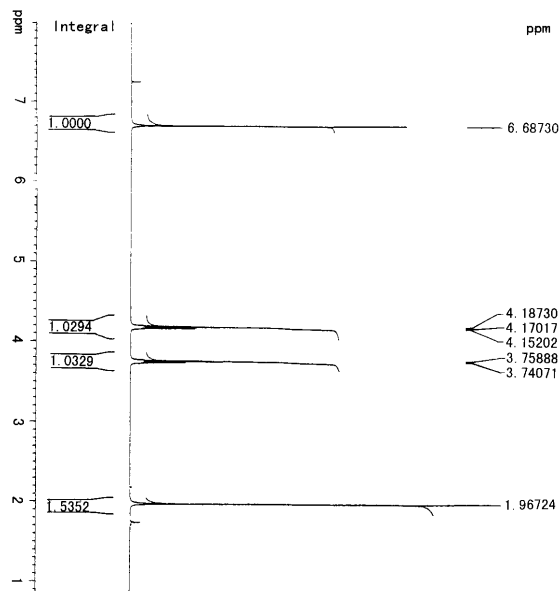
【図 5】実施例 21 で得られた樹脂の NMR スペクトルを示したものである。

【図 6】実施例 23 で得られた樹脂の NMR スペクトルを示したものである。

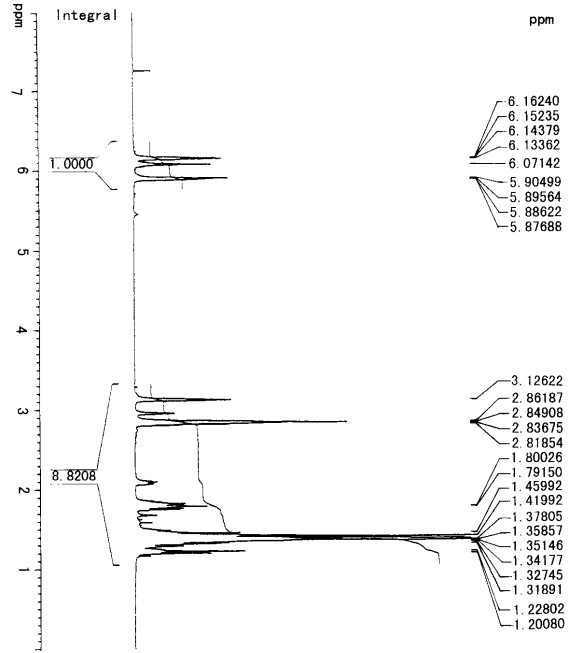
10

20

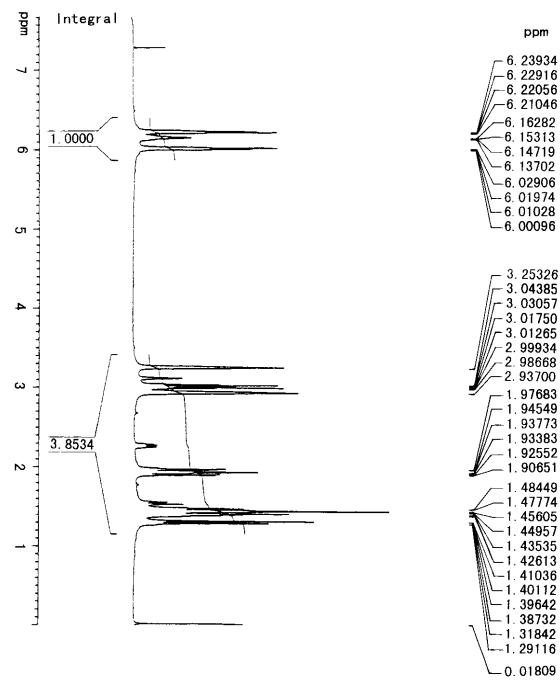
【 1 】



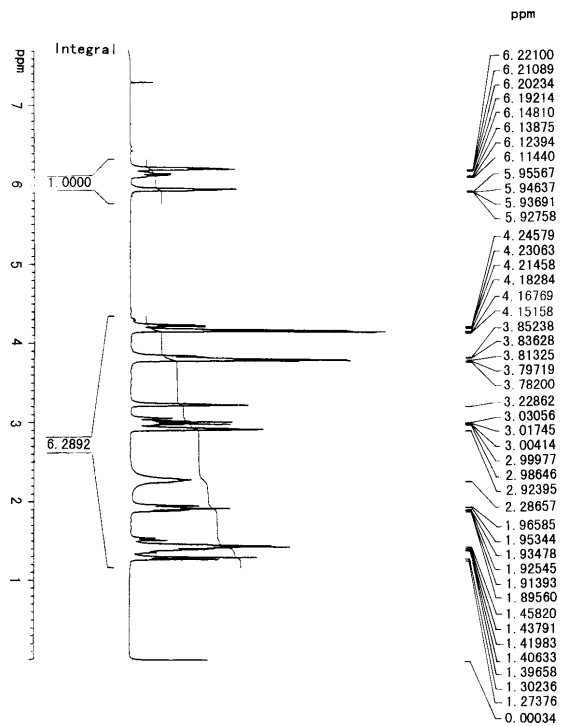
【 2 】



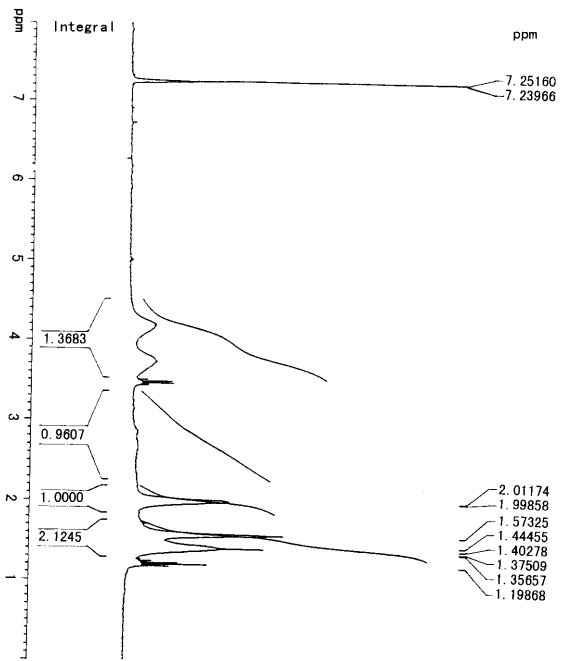
【 3 】



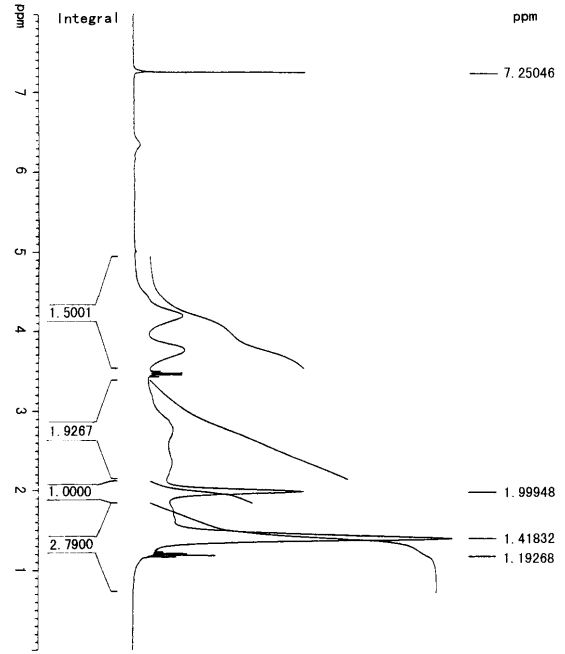
【 4 】



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

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

審査官 鳥居 福代

- (56)参考文献 特開平02-268156(JP,A)
 特開平05-297591(JP,A)
 特開平06-202322(JP,A)
 特開平09-188716(JP,A)
 特開平07-206939(JP,A)
 社団法人 日本化学会 編, 1.3.2エステルの加水分解, 第4版 実験化学講座20 有機合成II - アルコール・アミン -, 丸善株式会社, 1992年, p.51-52
 JONES,W.I. et al., Velocity of reaction in mixed solvents. VII. The influence of the base on the velocity of saponification of esters in methanol-water mixtures, Journal of the Chemical Society, Transactions, 1924年, Vol.125, p.2590-2595

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 207/00
 C08F 222/06
 C08F 222/40
 C08F 232/04
 C08F 232/08
 G03F 7/039
 H01L 21/027
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)