

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484603号
(P4484603)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl. F1
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/11 501

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-201439 (P2004-201439)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成16年7月8日(2004.7.8)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2005-316352 (P2005-316352A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成17年11月10日(2005.11.10)	(74) 代理人	100123401
審査請求日	平成19年4月11日(2007.4.11)		弁理士 花田 吉秋
(31) 優先権主張番号	特願2004-104885 (P2004-104885)	(72) 発明者	前田 一彦
(32) 優先日	平成16年3月31日(2004.3.31)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		セントラル硝子株式会社内
		(72) 発明者	小森谷 治彦
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社 化学研究所内
		(72) 発明者	角田 真一
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社 化学研究所内

最終頁に続く

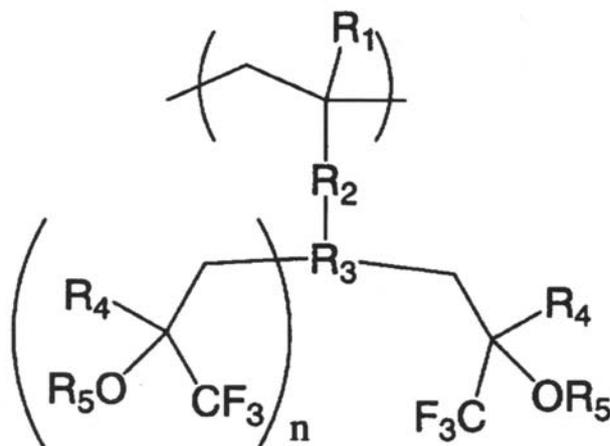
(54) 【発明の名称】 トップコート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

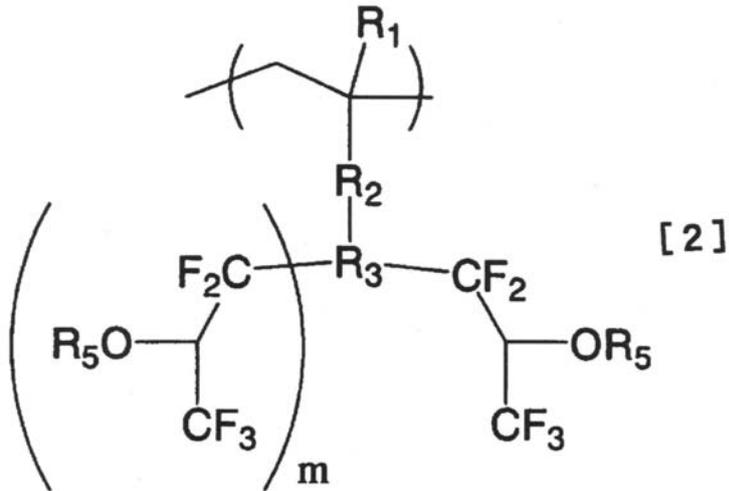
一般式[1]、[2]又は[3]で表される少なくともいずれかの構造を含有する高分子を用い、フォトレジスト上面に塗布することを特徴とするトップコート組成物。

【化1】



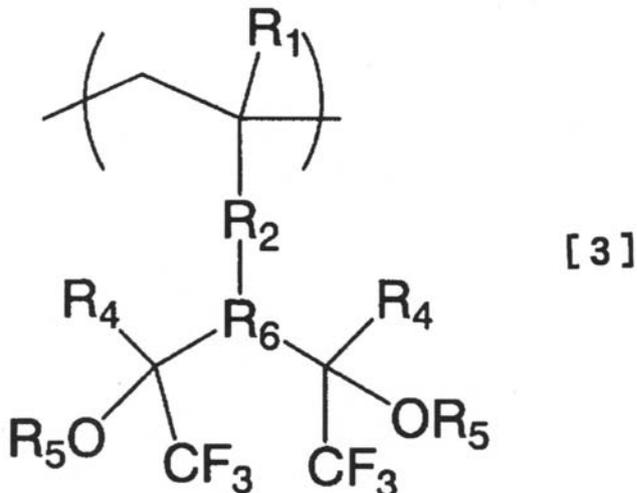
[1]

【化 2】



10

【化 3】



20

30

式中、R₁は水素、フッ素、シアノ基、メチル基、トリフルオロメチル基、R₂はO、(C=O)O、CH₂O、単結合、R₃はCH又はヒドロキシ基やハロゲンで一部の水素が置換されてもよいシクロヘキシル環やフェニル環、ノルボルネン環、環状エーテル、R₄はメチル基、トリフルオロメチル基、R₅は水素又は保護基であってフッ素を含んでもよい、nは1又は2、mは0又は1を表す。またR₆は脂環基又はフェニル基を表す。

【請求項 2】

一般式 [1]、[2]又は [3]で表される構造のうち、複数種を同時に含有した高分子を用いた請求項 1 記載のトップコート組成物。

40

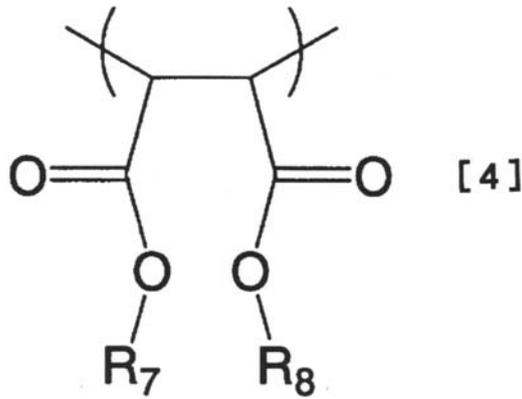
【請求項 3】

一般式 [1]、[2]又は [3]で表される少なくともいずれかの構造とアクリロニトリルを単量体とした構成単位を含有する共重合体を用いた請求項 1 又は 2 記載のトップコート組成物。

【請求項 4】

一般式 [1]、[2]又は [3]で表される少なくともいずれかの構造と一般式 [4]で表される構成単位を含有する共重合体を用いた請求項 1 又は 2 記載のトップコート組成物。

【化4】



10

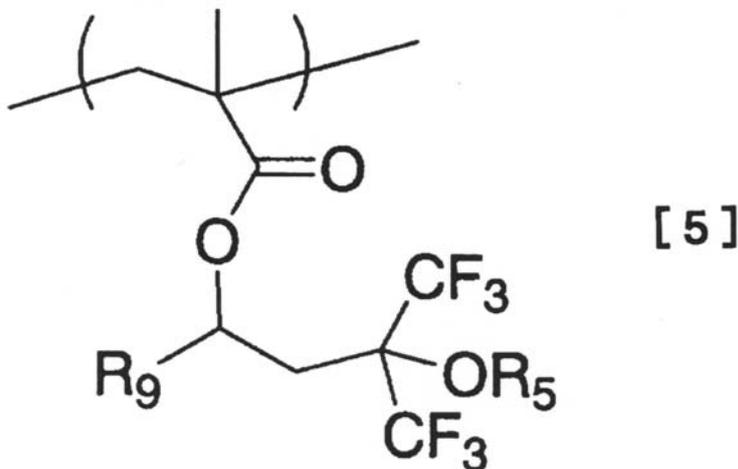
式中、 R_7 、 R_8 は水素又は炭素数 1 ~ 20 の環状を含有してもよいアルキル基であって、フッ素、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、フルオロカルビノール基を含んでもよい。ここで R_7 、 R_8 は同一でも異なってもよい。

【請求項5】

一般式 [1]、[2] 又は [3] で表される少なくともいずれかの構造と一般式 [5] で表される構成単位を含有する共重合体を用いた請求項 1 又は 2 記載のトップコート組成物。

20

【化5】



30

式中、 R_5 は水素又は保護基であってフッ素を含んでもよい、 R_9 は、脂環基またはアリール基を表す。

【請求項6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載のトップコート組成物を有機溶剤中に溶解させたトップコート組成物溶液。

40

【請求項7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載のトップコート組成物と光酸発生剤を有機溶剤中に溶解させたトップコート組成物溶液。

【請求項8】

有機溶剤が炭素数 5 ~ 20 の環状または鎖状の炭化水素、炭素数 1 ~ 20 のアルコール、部分的にフッ素で置換された環状または鎖状炭化水素よりなる群より選ばれる 1 種あるいは 2 種以上の混合溶媒である請求項 6 または請求項 7 に記載のトップコート組成物溶液。

【請求項9】

有機溶剤が炭素数 5 ~ 20 の炭化水素を 50 以上 99.9 重量%未満、炭素数 1 ~ 20

50

のアルコールを0.1重量%以上50重量%未満で混合した溶剤である請求項6または請求項7に記載のトップコート組成物溶液。

【請求項10】

液浸リソグラフィーに用いることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のトップコート組成物。

【請求項11】

液浸リソグラフィーに用いることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のトップコート組成物溶液。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の含フッ素構造を含有するフォトレジスト用トップコート組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料の幅広い応用分野において開発又は使用されている。特に最近、F₂やArFなどの短波長紫外線に対して透明性の高い新規な材料としてフッ素系化合物のレジスト材料が活発に研究されている。これらの応用分野における共通の分子設計としては、フッ素を導入することによる各使用波長での透明性、ヘキサフルオロイソプロパノール(ヘキサフルオロカルビノール)などのフルオロアルコールの酸性特性を利用した感光性、基板への密着性、高い硬度、すはわち、ガラス転移点(Tg)などの諸性能の実現に基づいている。

20

【0003】

最近になって、次世代の半導体を製造するリソグラフィーとして液浸リソグラフィーが急激に台頭しており、特にArFエキシマレーザーによる露光技術を延命する手段として業界全体から注目されている。この場合、フォトレジスト表面を液体(例えば水)が接触するため、当該液体とレジスト間の相互作用、例えば、レジストの膨潤や液体のレジスト中へのしみ込み、レジストからの化合物の留出などの諸問題を如何に解決するかが液浸リソグラフィーの性能を高める重要な要因になっている。

30

【0004】

解決策として、高分子の保護膜をフォトレジスト表面にコーティングする方法が報告(非特許文献1参照)されているが、現像液への溶解性に欠けるなど材料を最適化するところには至っていない。この高分子の保護膜はフォトレジスト膜の上にコーティングされる保護膜なのでトップコートあるいはカバーコートといわれる。

【非特許文献1】Mitsuru Sato, "TOK Resist & Material Development Status for Immersion Lithography", [online], SEMATECH, LITHO FORUM 28-29 JANUARY 2004 LOS ANGELES, CALIFORNIA, [平成16年3月29日検索]、インターネット<http://www.sematech.org/resources/litho/meetings/forum/20040128/presentations/06_193_Sato_TOK.pdf>

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

露光部、非露光部ともに同様な速度で、かつ短時間で現像液に溶解するコーティング膜をレジスト膜上にコーティングすることでトップコートを形成し、レジスト膜と水を遮断する方策が求められている。またこの場合、水への膨潤が少ないこと、下層のフォトレジストを侵さない、膜の屈折率を調整できるなどの性能を同時に満足する高分子化合物が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のフルオロアルコール基を同一単量体に有する構造を有する高分子を用いることにより、水に対する膨潤性、溶解性を抑制し、現像液には速やかに溶解し、かつ、密着性やガラス転移点（Tg）を高めた新規なトップコート組成物と液浸リソグラフィへの応用を見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明は、特定のフルオロアルコール基を同一単量体に有する構造を有する高分子を用いることにより、水に対する膨潤性、溶解性を抑制し、現像液には速やかに溶解し、かつ、密着性やガラス転移点（Tg）を高めた新規なトップコート組成物として、液浸リソグラフィへの応用に好適となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は、保護してもよいトリフルオロメチルアルコール基、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール基、ペンタフルオロアルコール基から選ばれた一種又は複数種のフルオロカルビノール基を有した高分子を有機溶媒に溶解させたコーティング薬液であって、コーティング後の膜が水に不溶で、かつアルカリ水溶液系現像液に可能な液浸リソグラフィ用トップコート組成物に関するものである。この場合フルオロカルビノール基は、主鎖に直接又は鎖状又は環状の結合を介して付与させたものが使用でき、その構造には制限なく採用される。

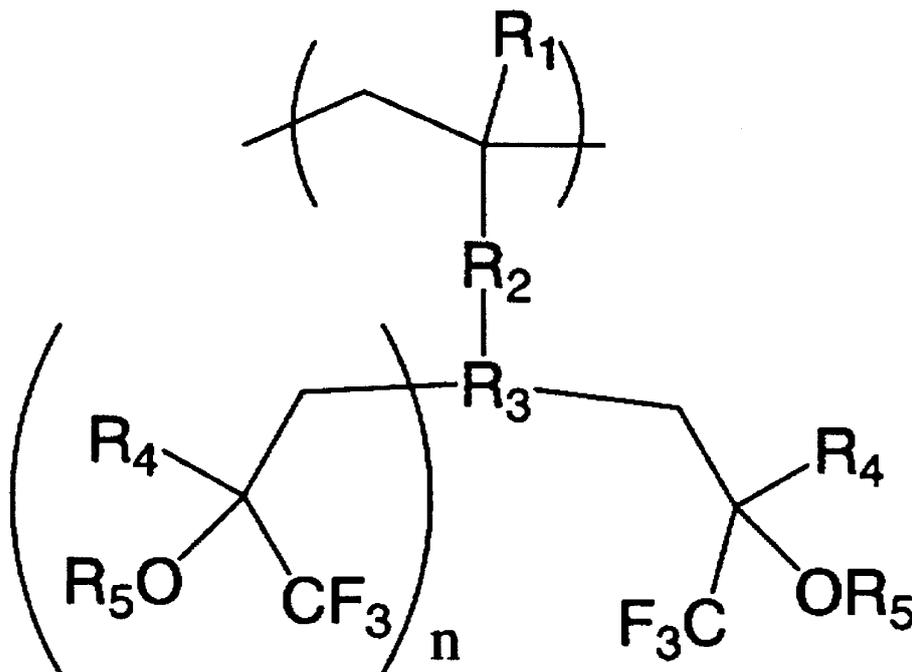
20

【 0 0 0 9 】

特に好適な構造単位としては、一般式 [1]、[2]、[3] によるフルオロアルコール基を一種又は複数種含有した高分子をフォトレジスト上面に塗布する方法が採用される。

【 0 0 1 0 】

【化 1】

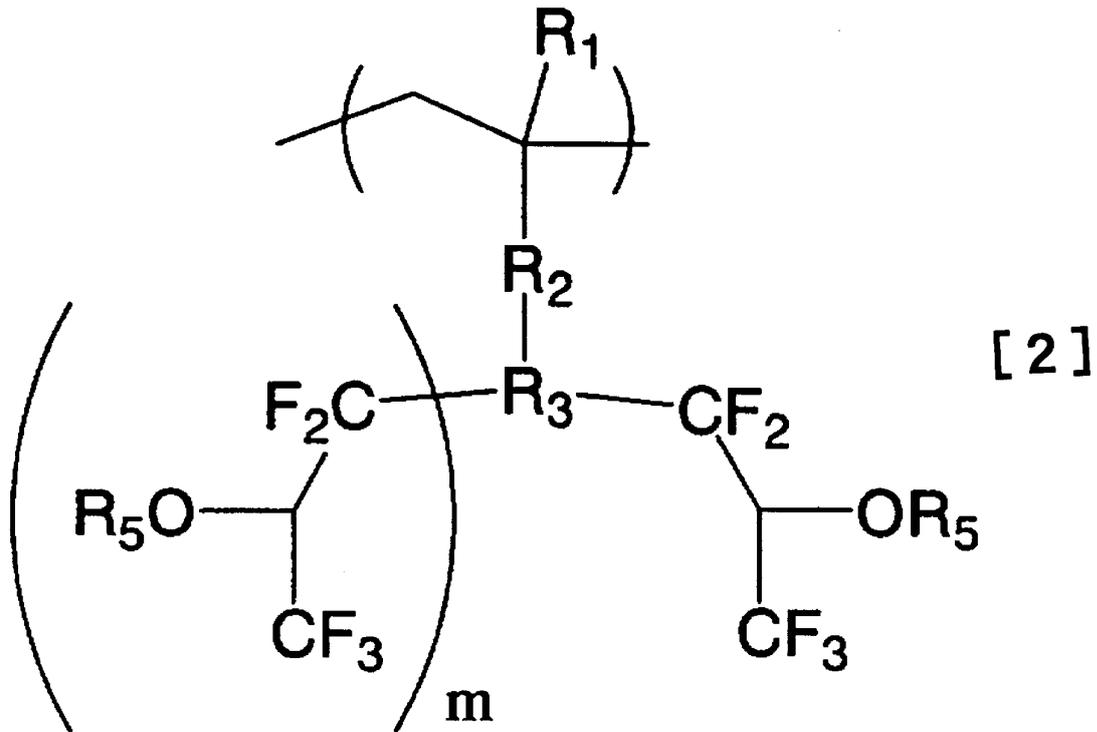


30

40

【 0 0 1 1 】

【化2】

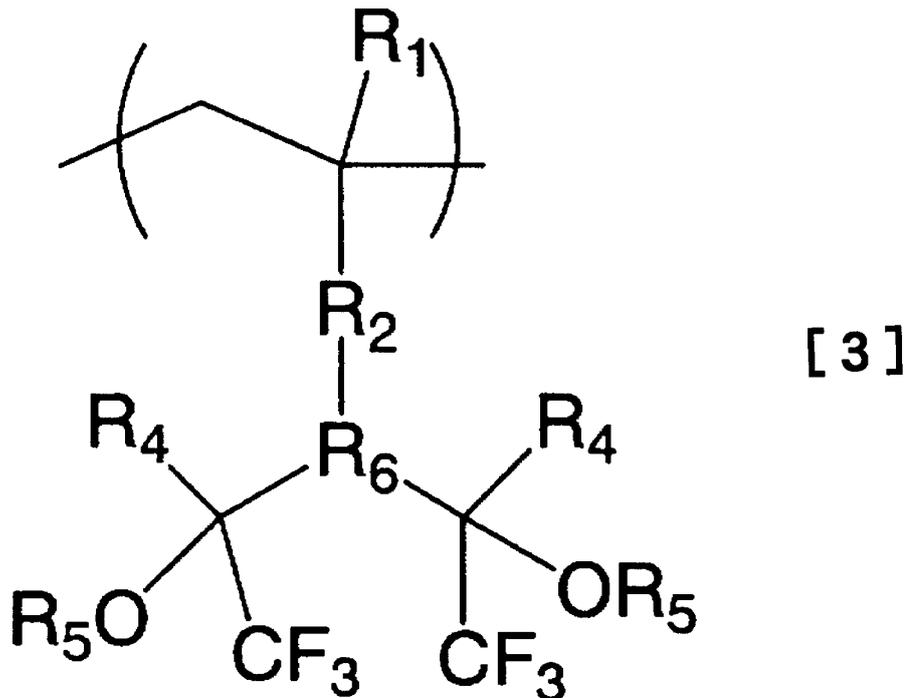


10

20

【0012】

【化3】



30

40

【0013】

式中、 R_1 は水素、フッ素、シアノ基、メチル基、トリフルオロメチル基、 R_2 は O 、 $(C=O)O$ 、 CH_2O 、単結合、 R_3 は CH 又はヒドロキシル基やハロゲンで一部の水素が置換されてもよいシクロヘキシル環やフェニル環、ノルボルネン環、環状エーテル、 R_4 はメチル基、トリフルオロメチル基、 R_5 は水素又は各種保護基であってフッ素を含

50

んでもよい、 n は1又は2、 m は0又は1を表す。また R_6 は脂環基又はフェニル基を表す。

【0014】

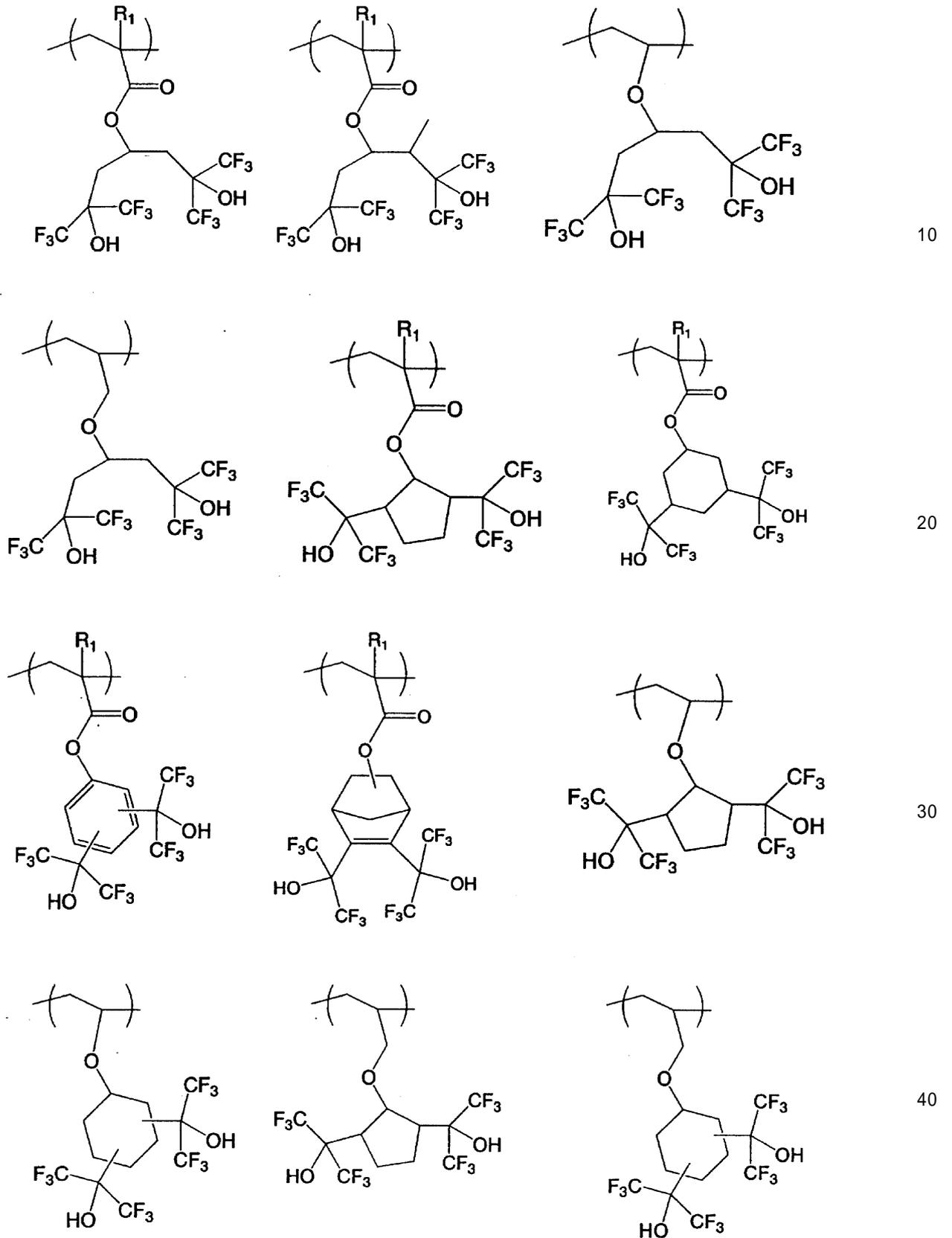
一般式[1]、[2]、[3]に示された単量体に関する重合部位の種類としては、アクリレート、メタクリレート、 CF_3 アクリレート、 F アクリレート、ビニルエーテル、アリルエーテル、置換オレフィンなどが好適に使用できる。

【0015】

一般式[1]あるいは[3]の特に好ましい構造を具体的に例示するがこれらには限定されない。

【0016】

【化4】



【0017】

ここで一般式 [1]、[3] の具体例に示した R_1 としては H、F、CN、 CH_3 、 CF_3 などが使用できる。一方、一般式 [1] の R_3 としては各種炭化水素基であって、分岐構造、環状構造を有してもよく、また R_3 の水素の一部がエーテル基、エステル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトリル基、アミノ基、アルキル基、フルオ

ロアルキル基などで置換されてもよく、また部分的に不飽和結合を含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

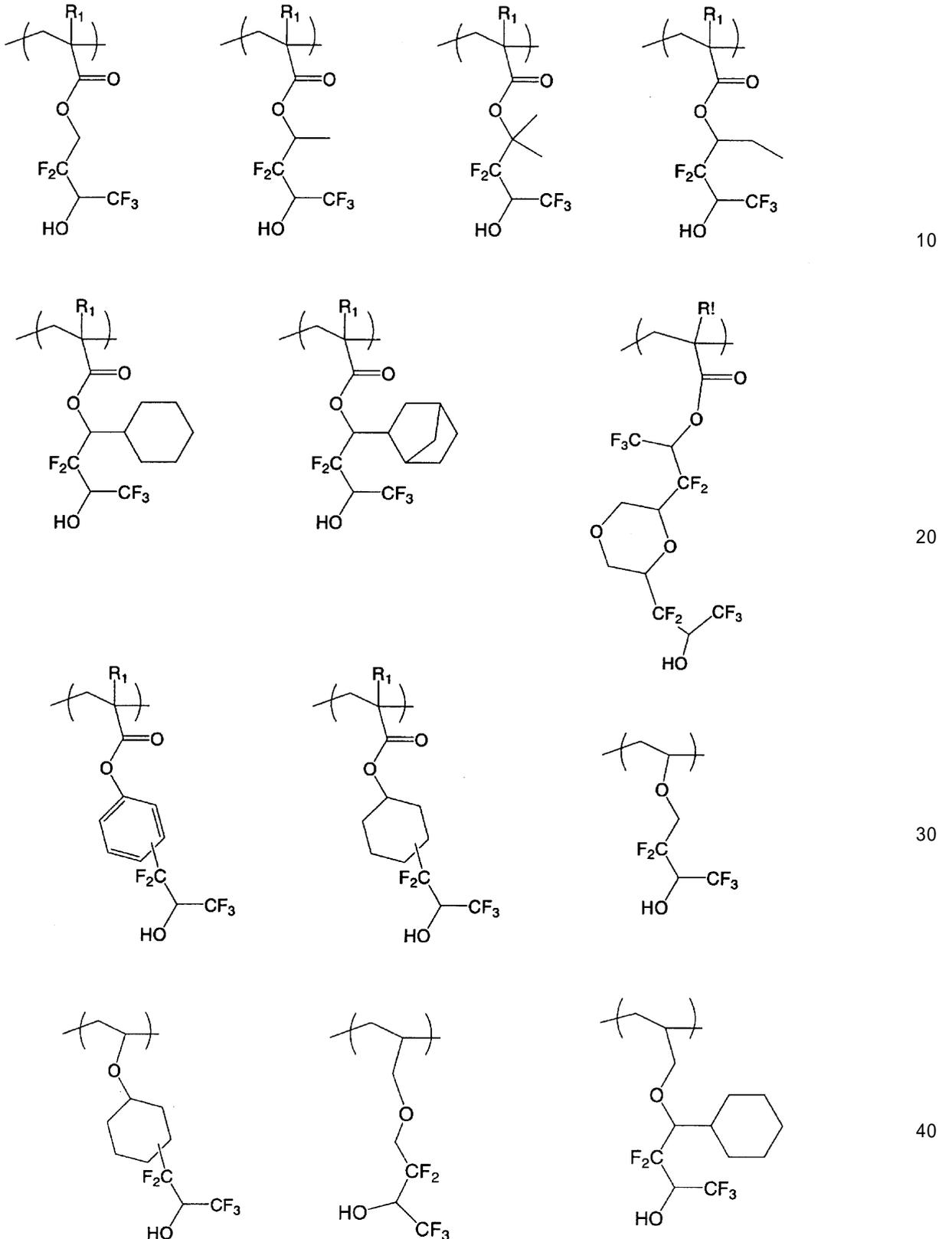
R₃ に使用できる環状構造としての具体例は、シクロヘキシル、フェニル、ノルボルナン、ノルボルネン、環状エーテル、アダマンタンなどである。ここで掲げた具体例はすべてヘキサフルオロアルコール構造にて説明したが、トリフルオロアルコールやアルコール部位を部分的に保護した構造も好ましく使用することができる。

【 0 0 1 9 】

一方、一般式 [2] で表された構造を具体的に説明する。

【 0 0 2 0 】

【化5】



【0021】

本発明に依れば、一般式[1]、[2]又は[3]の単量体構造を有していれば、共重合体が現像液に溶解する範囲内において、他の単量体を任意に共重合することが可能である。

【0022】

すなわち本発明で使用できる共重合モノマーを例示するならば、少なくとも、オレフィ

ン、含フッ素オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、環状ビニルエーテル、ビニルエステル、含フッ素ビニルエステル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、アクリロニトリル、ビニルシラン、無水マレイン酸、ビニルピロリドン、ビニルスルホン、ビニルスルホン酸エステルから選ばれた1種以上の単量体を使用することができる。

【0023】

中でも本発明において好ましい構成単位としては、共重合反応性や使用波長における透明性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、環状ビニルエーテル、アクリロニトリル、無水マレイン酸などが使用される。

10

【0024】

オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、オクタフルオロシクロペンテンなどが例示できる。

【0025】

また、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、エステル側鎖について特に制限なく使用できる。公知の化合物の例を示すならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸又はメタクリル酸エステル、*t*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロペンチル又はシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシル基を1つ又は2つ有したシクロペンチル又はシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシル基を1つ又は2つ有したアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ブチルラクトン、ノルボルナン環とラクトン環を同時に有した特殊ラクトン環を有したアクリレート又はメタクリレート、ノルボルナン環が直接又は間接的にエステル化されたアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。前述の各種環状のアクリレート又はメタクリレートは1級、2級、3級のどの形のエステルであってもよい。さらにヘキサフルオロカルビノール基を側鎖に一つ有した構造のアクリレート、メタクリレート、ノルボルネン、スチレンなども使用することができる。また、スルホン酸、カルボン酸、ヒドロキシル基、シアノ基を側鎖に有した各種アクリレート、メタクリレート、ノルボルネン、スチレンも使用することができる。さらにシアノ基含有の上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

20

30

40

【0026】

特に低屈折率性を有するフッ素と組み合わせて屈折率を任意の値に調整する目的で、ア

50

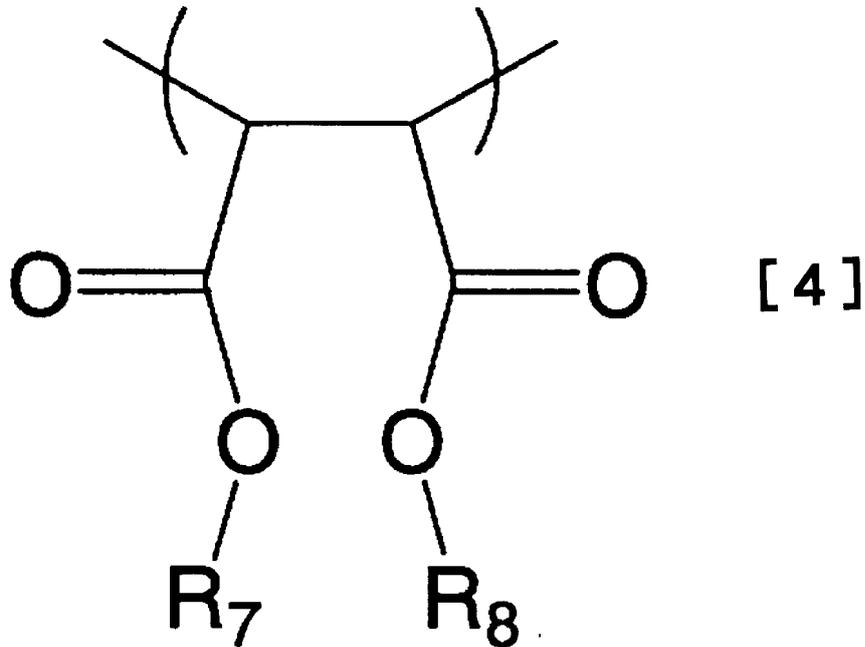
クリロニトリルを共重合する方法が好適に採用される。

【0027】

さらに無水マレイン酸を共重合した後、一つ又は二つのアルコールを用いてエステル化した一般式で表される単量体も好ましく採用される。

【0028】

【化6】



10

20

【0029】

式中、 R_7 、 R_8 は水素、環状を含有してもよいアルキル基であって、フッ素、アルコール、酸素を含んでもよい。ここで R_7 、 R_8 は同一でも異なってもよい。好適に採用される R_7 、 R_8 としては、メチル、エチル基などのアルキル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ基などのフルオロアルキル基、ヘキシル基、アダマンチル基などの環状アルキル基などであって、その一部にハロゲン、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、ニトリル基など制限なく置換基を付与することができる。

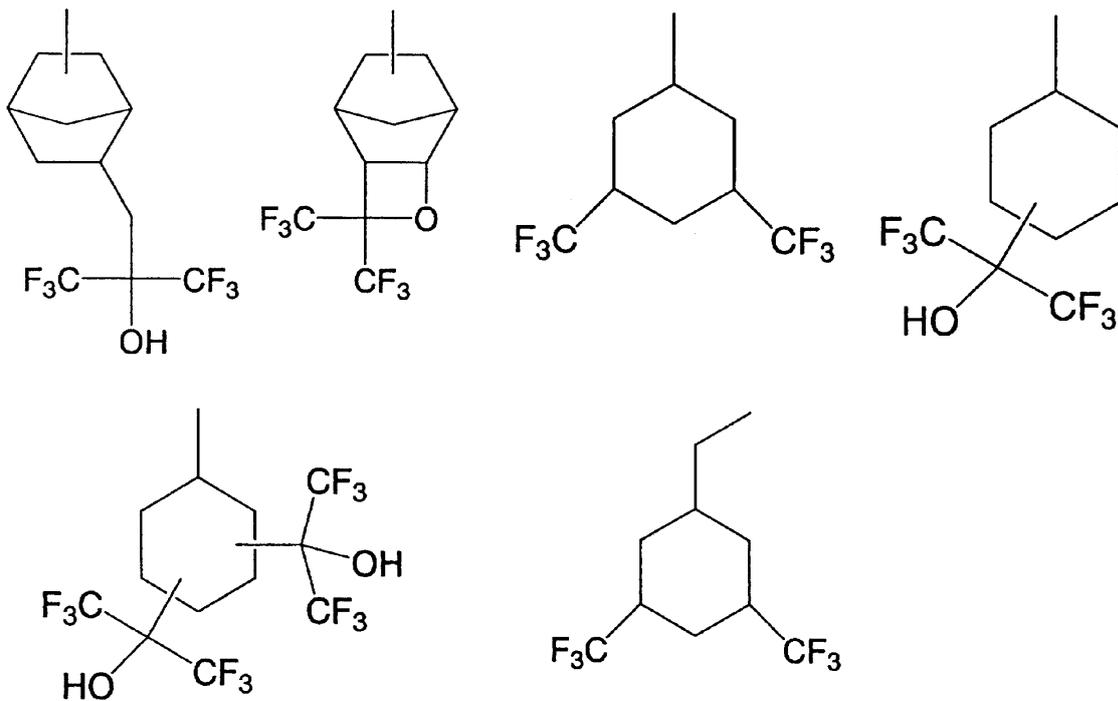
30

【0030】

R_7 、 R_8 に使用できる好ましい含フッ素環状基としては、環状構造とフッ素が含有されていれば特に制限なく採用できるが、特に好ましくは下記構造を例示することができる。

【0031】

【化7】



10

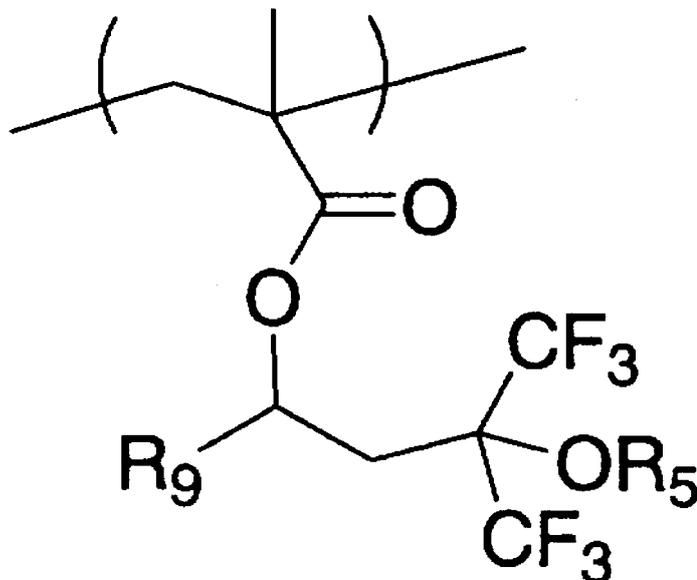
20

【0032】

また、一般式[1]、[2]又は[3]で表される少なくともいずれかの構造は、一般式[5]を含有する構造と共重合することが可能である。

【0033】

【化8】



【5】

30

40

【0034】

式中、 R_9 は、脂環基、またはアリール基を表す。ここで好適に採用される脂環基を例示するならば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、アダマンタン環などの単環式または多環式構造であって、水素の一部がフッ素やその他のハロゲン、又はアルキル基、フルオロアルキル基で置換されていてもよい。

【0035】

50

また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルの 位又はエステル部位に有したアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、例えば、 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体は、前述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ - n - ブチル基などが付与された単量体である。一方、そのエステル部位の一部又は全部がフッ素で置換されたパーフルオロアルキル基、含フッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の t - ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1 - ジヒドロヘプタフルオロ - n - ブチルアクリレート、1, 1, 5 - トリヒドロオクタフルオロ - n - ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロトリデカフルオロ - n - オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロヘプタデカフルオロ - n - デシルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1 - ジヒドロヘプタフルオロ - n - ブチルメタクリレート、1, 1, 5 - トリヒドロオクタフルオロ - n - ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロトリデカフルオロ - n - オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロヘプタデカフルオロ - n - デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。さらには側鎖末端にトリフルオロ又はヘキサフルオロカルビノール基が付与され酸性を有する単量体又は酸不安定基やその他の官能基で保護した単量体もその構造に制限なく使用することができる。

【0036】

ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核又は複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらも特に制限なく共重合することが可能である。

【0037】

さらにスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノールが一つ又は複数結合したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン又は含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。

【0038】

一方、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルなどは、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含有してもよいアルキルビニルエーテル類、シクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状ビニルエーテル類、不飽和結合の水素がフッ素に置換された含フッ素ビニルエーテル類やパーフルオロビニルエーテル類なども使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。さらにビニルエーテルやアリルエーテル系単量体であって、側鎖末端にトリフルオロ又はヘキサフルオロカルビノール基が付与され酸性を有する単量体又は酸不安定基やその他の官能基で保護した単量体もその構造に制限なく使用することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

また、これらの共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。本発明によれば、一般式[1]、[2]又は[3]の重合性単量体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、現像液への溶解性の点から5~100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは10~100%である。

【0040】

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合法を説明する。すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作でおこなえばよい。

10

【0041】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*i*-ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシナミルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。さらに開始剤の末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基が含有したのものや、部分的又は全部がフッ素で置換された開始剤も使用することができる。

20

【0042】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒として代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は0~200℃が好ましく、特に30~140℃が好ましい。

30

【0043】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0044】

得られる本発明にかかる高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000~100,000、好ましくは2,000~20,000の範囲が適切である。

【0045】

本発明では得られたトップコート用高分子を有機溶剤、又はアルカリ水溶液や水と有機溶媒の混合液に溶解させて、トップコート組成物溶液にした後に使用する。使用できる有機溶剤としては、その溶剤が下層のレジスト膜を浸食したり、レジスト膜から添加剤等を抽出しにくいものであって、スピンコートに適した沸点範囲、すなわち、沸点が70~170℃程度のものが好適に選択される。

40

【0046】

レジスト膜の浸食、レジスト膜から添加物を抽出しにくい有機溶剤としては、下層のレジスト膜組成に依存するが、各種、炭化水素溶媒、アルコール、エーテル、エステル、フッ素系溶剤などが挙げられる。

【0047】

具体的には好ましくは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンな

50

どのアルカンや脂環類の炭化水素溶媒やブタノール（ノルマル、イソ体、ターシャリー）、メチルエチルカルピノール、ペンタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコールなどの炭化水素系アルコール類、さらに好ましくは部分的にフッ素で置換された炭化水素系溶媒が好適に採用される。具体的に部分的にフッ素で置換された炭化水素溶媒とは、アルカンや脂環類の炭化水素溶媒や炭化水素系アルコール類であって、その水素の一部がフッ素が置換されたものが採用できる。フッ素を用いることで本発明の高分子化合物を効果的に溶解させ、かつ下地のレジスト膜にダメージを与えないコーティングを行うことが可能となる。

【0048】

上記溶媒の中でも、沸点の関係で特定の炭素数の炭化水素、炭化水素系アルコールが好ましい。炭素数が小さすぎると沸点が70より低く、炭素数が大きすぎると沸点が170を越えてしまいスピコートには適さない。

【0049】

よって、炭素数5～20のアルカンまたは脂環類の炭化水素、炭素数1～20の炭化水素系アルコール、上記炭化水素または炭化水素系アルコールが部分的にフッ素で置換されたものよりなる群より選ばれる1種あるいは2種以上の混合溶媒が好ましい。

【0050】

さらに好ましくは、炭素数5～10のアルカンまたは脂環類の炭化水素、炭素数1～10の炭化水素系アルコール、および、これらの炭化水素または炭化水素系アルコールが部分的にフッ素で置換されたものよりなる群より選ばれる1種あるいは2種以上の混合液が

挙げられる。スピコートに適した沸点を与える炭化水素および炭化水素系アルコールの組成としては、炭素数5～20の炭化水素を50以上99.9%未満、炭素数1～20の炭化水素系アルコールを0.1%以上50%未満で混合した溶剤が好ましい。

さらに好ましくは、炭素数5～10の炭化水素を50以上99.9%未満、炭素数1～10の炭化水素系アルコールを0.1%以上50%未満で混合した溶剤が挙げられる。

【0051】

また本発明によれば、下層からの抽出物があった場合に、その影響を最小限にする目的で、酸発生剤、クエンチャーなどの添加剤を予めトップコートに加えることが可能であり、特に、本発明に酸発生剤を加えた場合、液浸リソグラフィーにおける下層レジストの解像性能を高める効果が発現する。

【0052】

さらに水の膨潤やしみ込みに対する影響を抑制するための疎水性添加剤、現像液への溶解性を促進させるための酸性添加剤などが好適に使用できる。

【0053】

本発明によるトップコート組成物は、下層のレジストの種類に制限なく使用することができる。すなわち下層レジストが、ネガ型、ポジ型、複合型などの任意のレジストシステムであっても好適に使用でき、さらに、特に最近の半導体の微細化に対応した193nmのArFエキシマレーザーや157nmに代表される真空紫外領域のF₂レーザー、又は電子線やX線などの活性エネルギー線などの各種光源に依存することなく使用することができる。特に本発明のトップコートは液浸リソグラフィーにおいて、好適に応用される。

【0054】

すなわち、液浸リソグラフィーを用いたデバイス製造において本発明を使用する場合、まずシリコンウエハーや半導体製造基板のような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、その上面に本発明による高分子をスピナーでトップコートし、乾燥後、水などに浸漬してレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射する。次いでこれを加熱後、現像液、例えば0.1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することで、一回の現像処理でトップコートを全溶解させると同時に露光部のレジスト膜を溶解させ、一段現像にてレジストパターンのみを残すものである。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

【0056】

実施例1～13および実施例27に、トップコート組成物用の高分子化合物の合成例を示した。

【0057】

実施例13～24および実施例28～31に上記高分子化合物を溶媒に溶解させたトップコート組成物溶液の調製例を示した。

【0058】

実施例25にフォトレジスト膜上へのトップコート膜のコーティング例、実施例26および実施例32にフォトレジスト膜上へのトップコート膜のコーティングおよび現像例を示した。

【0059】

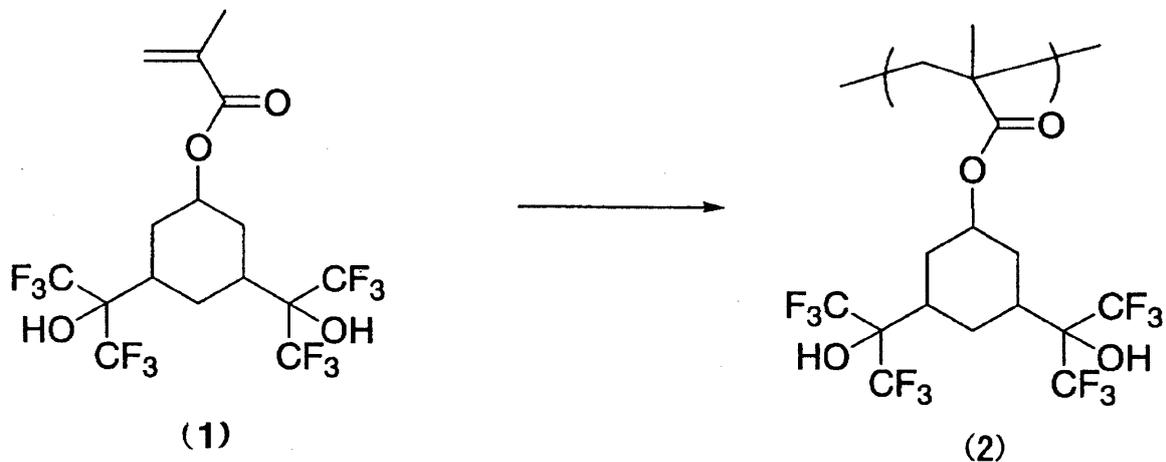
また、参考例としてレジスト組成物およびレジスト膜の合成例、比較例としてトップコートを用いない系での現像例を最後に示した。

【0060】

[実施例1] 「高分子化合物(2)の合成」

【0061】

【化9】



【0062】

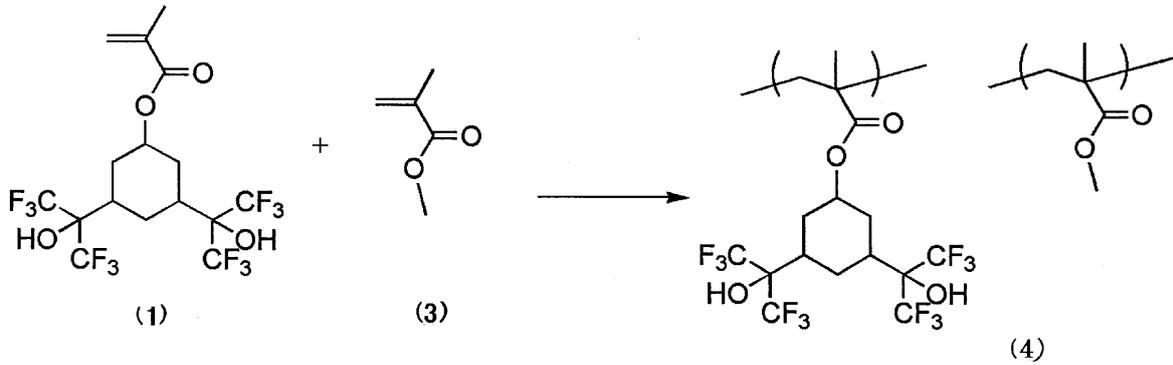
還流冷却器、攪拌子を備えた500mlのナス型フラスコに、化合物(1)(50g)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.8g)、n-ドデシルメルカプタン(1.0g)、メチルエチルケトン(200ml)を入れ、フラスコ内を窒素で置換した。これを75℃のオイルバスで加熱して18時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をn-ヘキサン(1600ml)に投入して攪拌し、生成した沈殿を濾過して取り出した。これを50℃で20時間乾燥し、白色固体の高分子化合物(2)(22g)を得た。分子量はGPC(標準ポリスチレン)から求めた。重合反応を表1に、またその結果に関しては表2に示した。

【0063】

[実施例2] 「高分子化合物(4)の合成」

【0064】

【化10】



10

【0065】

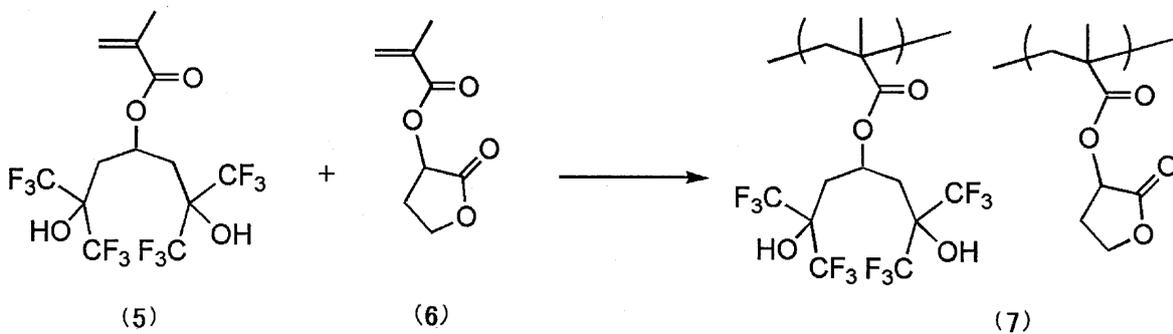
実施例1に記載した方法と同様に、化合物(1)と化合物(3)の共重合反応を行い、高分子化合物(4)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

【0066】

[実施例3] 「高分子化合物(7)の合成」

【0067】

【化11】



20

30

【0068】

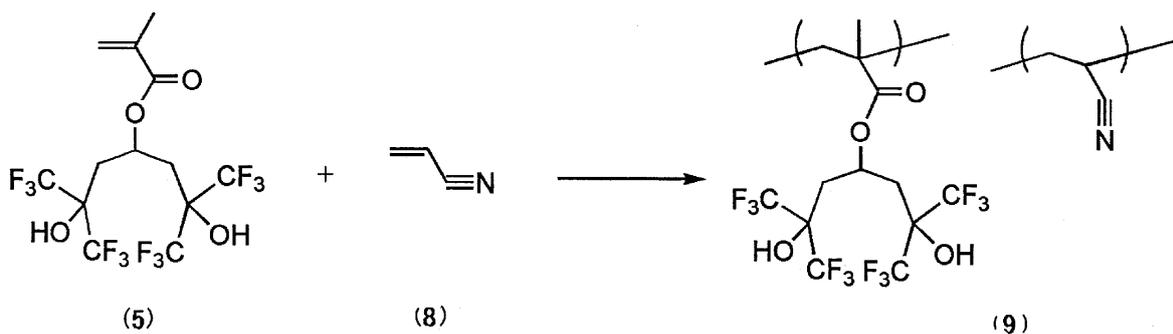
実施例1に記載した方法と同様に、化合物(5)と化合物(6)の共重合反応を行い、高分子化合物(7)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

【0069】

[実施例4] 「高分子化合物(9)の合成」

【0070】

【化12】



40

【0071】

実施例1に記載した方法と同様に、化合物(5)と化合物(8)の共重合反応を行い、

50

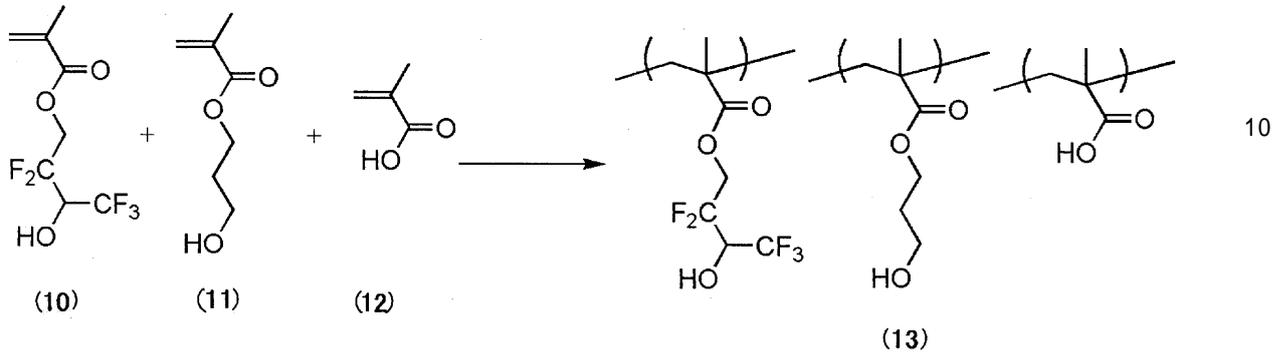
高分子化合物(9)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

【0072】

【実施例5】 「高分子化合物(13)の合成」

【0073】

【化13】



【0074】

実施例1に記載した方法と同様に、化合物(10)、化合物(11)及び化合物(12)の共重合反応を行い、高分子化合物(13)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

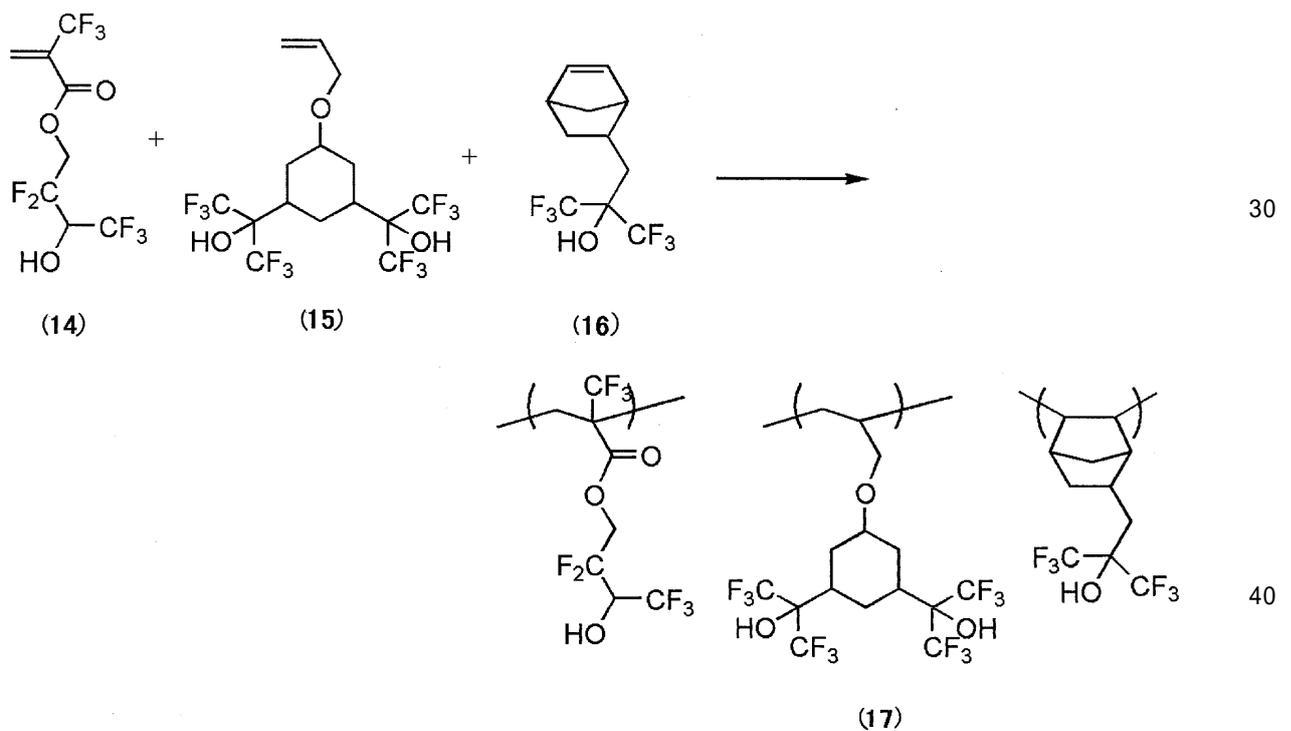
20

【0075】

【実施例6】 「高分子化合物(17)の合成」

【0076】

【化14】



【0077】

実施例1に記載した方法と同様に、化合物(14)、化合物(15)及び化合物(16)の共重合反応を行い、高分子化合物(17)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

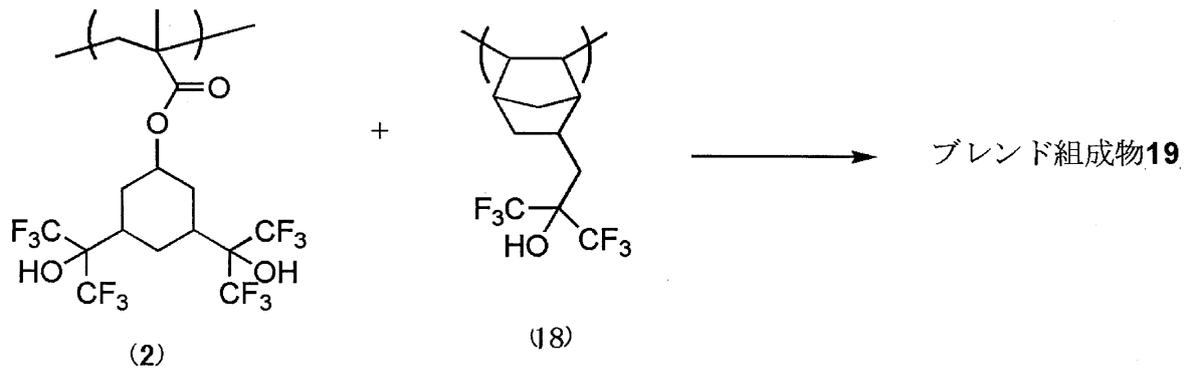
【0078】

【実施例7】 「ブレンド組成物(19)の作製」

50

【0079】

【化15】



10

【0080】

実施例1で合成した高分子化合物(2)(9.0g)を、攪拌子を備えた300mlの三角フラスコに入れ、脱水したテトラヒドロフラン(200ml)を加えて溶解した。これに高分子化合物(18)(重量平均分子量 $M_w = 9,500$ 、分散度 $M_w / M_n = 2.10$ 、9.0g)を加えて溶解した。次に、溶液をn-ヘキサン(1600ml)に投入して攪拌し、生成した沈殿を濾過して取り出した。これを50℃で22時間乾燥し、白色固体のブレンド組成物(19)(16.1g)を得た。

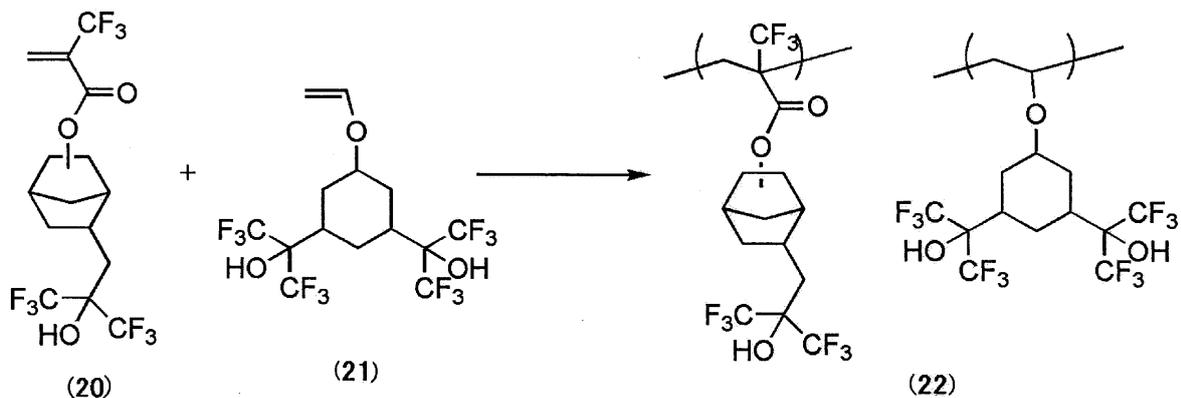
20

【0081】

[実施例8] 「高分子化合物(22)の合成」

【0082】

【化16】



30

【0083】

実施例1に記載した方法と同様に、化合物(20)と化合物(21)の共重合反応を行い、高分子化合物(22)を得た。重合反応について表1に示した。また得られた高分子化合物について表2に示した。

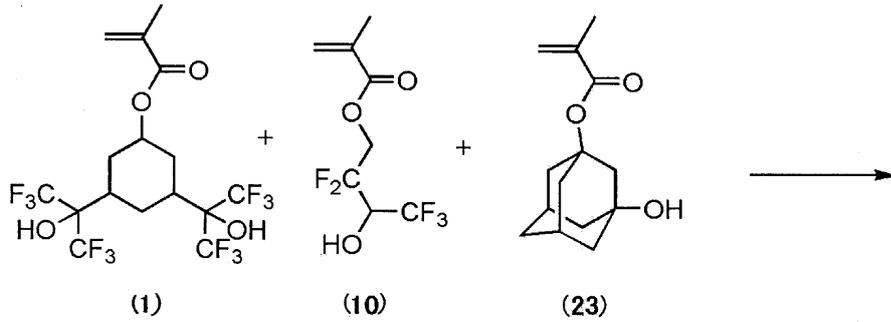
40

【0084】

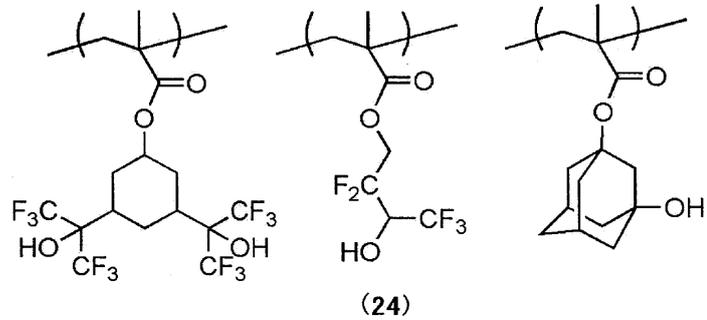
[実施例9] 「高分子化合物(24)の合成」

【0085】

【化 17】



10



20

【0086】

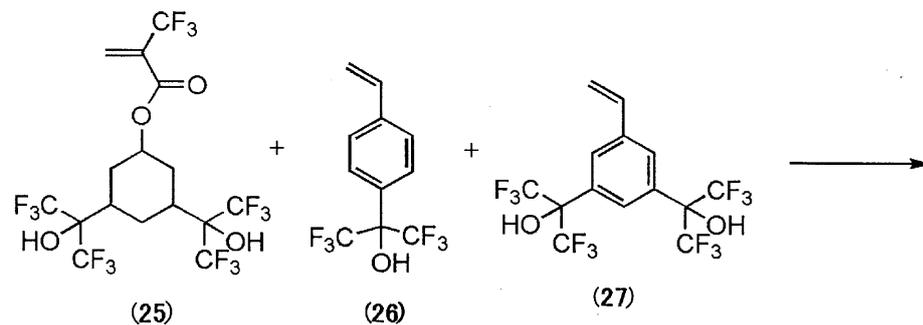
実施例 1 に記載した方法と同様に、化合物 (1)、化合物 (10) 及び化合物 (23) の共重合反応を行い、高分子化合物 (24) を得た。重合反応について表 1 に示した。また得られた高分子化合物について表 2 に示した。

【0087】

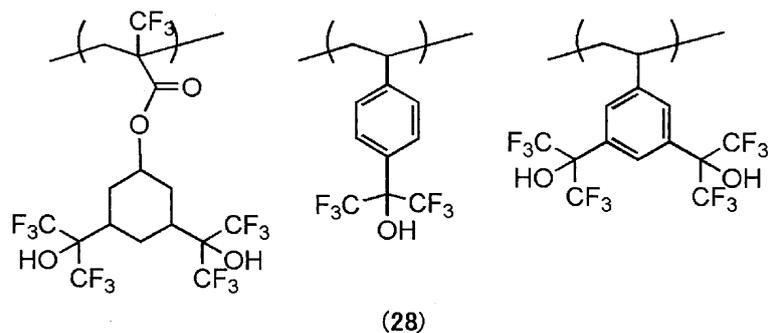
[実施例 10] 「高分子化合物 (28) の合成」

【0088】

【化 18】



30



40

【0089】

実施例 1 に記載した方法と同様に、化合物 (25)、化合物 (26) 及び化合物 (27) の共重合反応を行い、高分子化合物 (28) を得た。重合反応について表 1 に示した。また得られた高分子化合物について表 2 に示した。

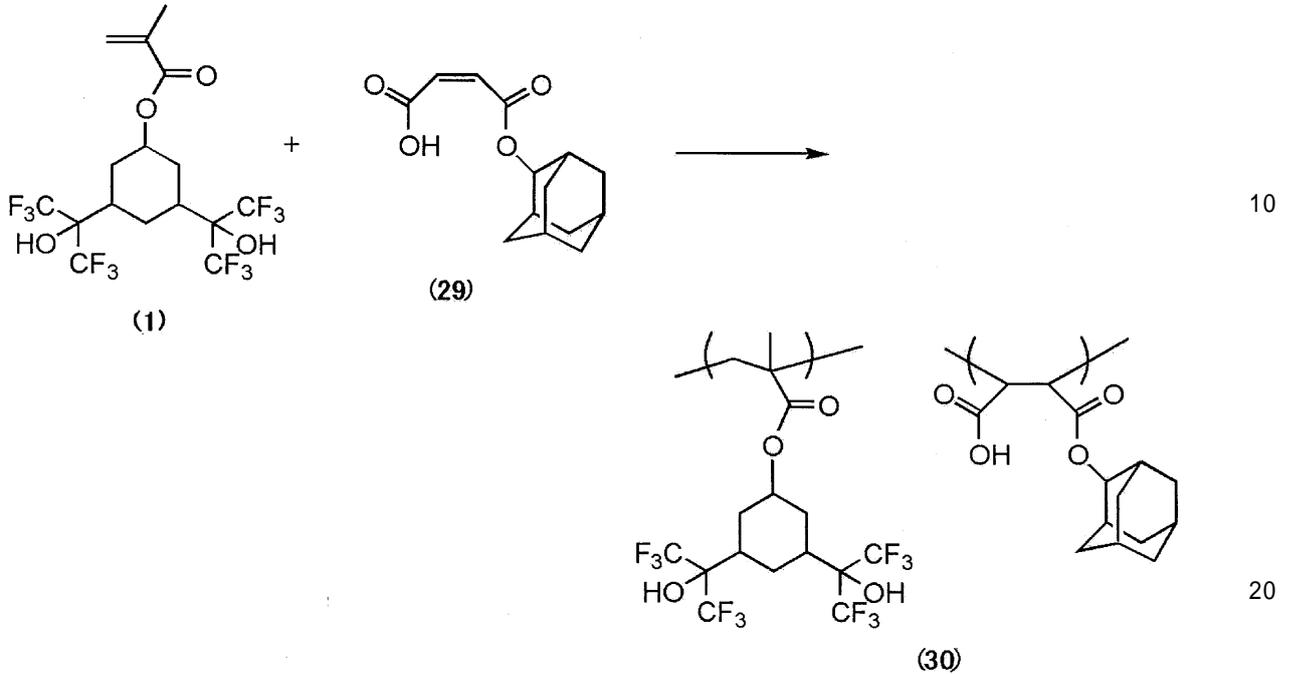
50

【 0 0 9 0 】

【 実施例 1 1 】 「 高分子化合物 (3 0) の合成 」

【 0 0 9 1 】

【 化 1 9 】



【 0 0 9 2 】

実施例 1 に記載した方法と同様に、化合物 (1) と化合物 (2 9) の共重合反応を行い、高分子化合物 (3 0) を得た。重合反応について表 1 に示した。また得られた高分子化合物について表 2 に示した。

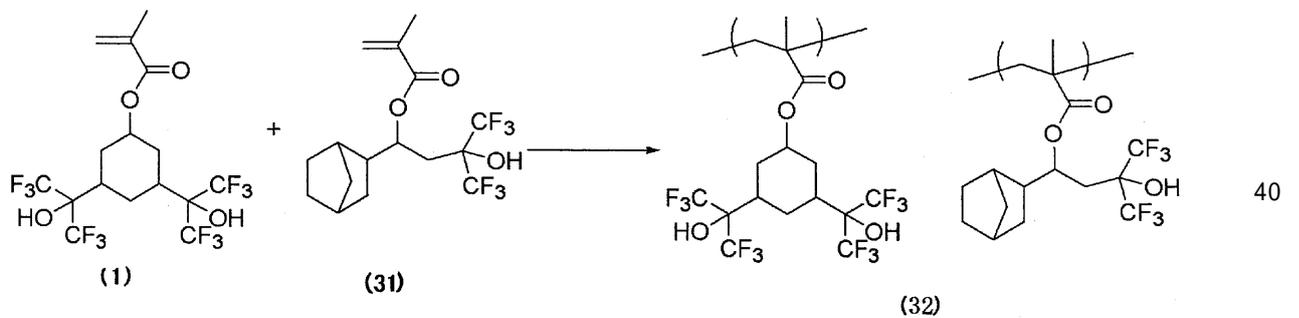
【 0 0 9 3 】

【 実施例 1 2 】 「 高分子化合物 (3 2) の合成 」

反応終了後の再沈殿による精製をメタノールと水の混合溶媒 (重量で 8 : 2 、 800ml) で行った以外は実施例 1 に記載した方法と同様に行い、化合物 (1) と化合物 (3 1) の共重合反応によって高分子化合物 (3 2) を得た。重合反応について表 1 に示した。また得られた高分子化合物について表 2 に示した。

【 0 0 9 4 】

【 化 2 0 】



【 0 0 9 5 】

【表 1】

重合反応

実施例	モノマー	AIBN	n-ドデシル メルカプタン	メチルイソ ブテン	重合条件 温度 / 時間
1	化合物(1) : 50.0g	0.8g	1.0g	200ml	75°C/18時間
2	化合物(1) : 30.0g 化合物(3) : 6.0g	1.0g	1.2g	150ml	77°C/22時間
3	化合物(5) : 12.0g 化合物(6) : 4.4g	0.4g	0.5g	60ml	75°C/18時間
4	化合物(5) : 21.0g 化合物(8) : 2.4g	0.8g	0.9g	100ml	75°C/16時間
5	化合物(10) : 15.0g 化合物(11) : 5.2g 化合物(12) : 2.1g	1.0g	1.2g	100ml	77°C/15時間
6	化合物(14) : 12.0g 化合物(15) : 18.8g 化合物(16) : 10.9g	1.0g	0.1g	120ml	75°C/18時間
8	化合物(20) : 28.0g 化合物(21) : 24.4g	1.0g	0.1g	200ml	75°C/18時間
9	化合物(1) : 22.0g 化合物(10) : 4.4g 化合物(23) : 5.2g	0.7g	0.9g	130ml	75°C/17時間
10	化合物(25) : 14.0g 化合物(26) : 5.1g 化合物(27) : 8.3g	0.5g	0.1g	100ml	75°C/17時間
11	化合物(1) : 15.0g 化合物(29) : 7.5g	0.5g	0.3g	90ml	75°C/17時間
12	化合物(1) : 10.0g 化合物(31) : 3.3g	0.4g	0	30ml	75°C/17時間

10

20

30

【0096】

【表 2】

高分子化合物

実施例	高分子化合物	収量	重量平均分子量 Mw	分散度 Mw/Mn
1	高分子化合物 (2)	22.0g	6,400	1.62
2	高分子化合物 (4)	27.3g	8,200	2.11
3	高分子化合物 (7)	8.8g	4,900	1.72
4	高分子化合物 (9)	12.7g	6,600	2.00
5	高分子化合物 (13)	16.9g	8,600	1.90
6	高分子化合物 (17)	15.0g	6,000	1.65
8	高分子化合物 (22)	33.2g	7,100	1.70
9	高分子化合物 (24)	22.1g	9,300	1.98
10	高分子化合物 (28)	15.7g	8,100	1.66
11	高分子化合物 (30)	9.2g	5,500	1.72
12	高分子化合物 (32)	7.1g	6,700	1.66

10

20

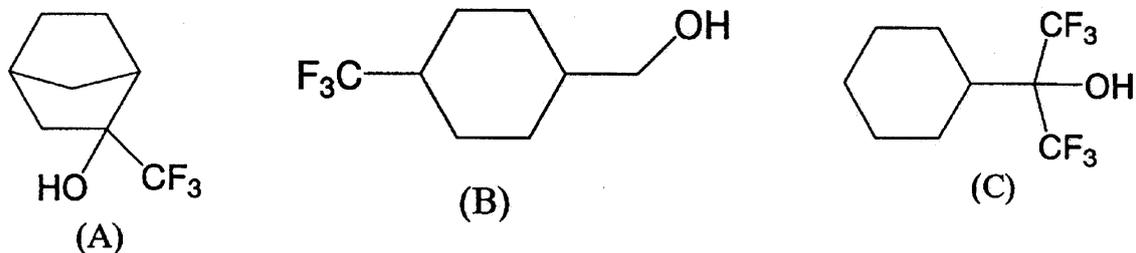
【0097】

【実施例 13 ~ 24】

実施例 1 ~ 12 で得られた高分子化合物を表 3 に示すそれぞれの配合で溶媒に溶解させ、固形分が 3 % になるように調整したところ、いずれの場合も均一で透明な高分子溶液 (トップコート組成物溶液) が得られた。ここで部分フッ素化溶媒として、次の溶媒 (A)、(B)、(C) を用いた。なお、実施例 20 では t-ブタノール 80 %、ヘキサン 20 % の混合溶媒を使用した。実施例 24 では n-ヘプタン 95 %、n-ヘキシルアルコール 5 % の混合溶媒を使用した。

【0098】

【化 21】



30

40

【0099】

次いで、それぞれの高分子溶液をシリコンウエハー上にスピンコートし、110 でベークしたところ、均一なトップコート膜を得た。これらのトップコート膜を 2.38 重量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸液したところすみやかに溶解し、膜が消失した。

【0100】

さらに得られたトップコート膜を純水に 30 分間浸漬させたところ、特に膨潤も溶解もおきなかった。

【0101】

【表 3】

トップコート組成物溶液の調製

実施例	高分子化合物	溶媒	溶解性	現像液溶解性
13	高分子化合物 (2)	アミルアルコール	良好	良好
14	高分子化合物 (4)	イソブタノール	良好	良好
15	高分子化合物 (7)	ヘキシルアルコール	良好	良好
16	高分子化合物 (9)	溶媒 (A)	良好	良好
17	高分子化合物 (13)	溶媒 (B)	良好	良好
18	高分子化合物 (17)	アミルアルコール	良好	良好
19	実施例7のブレンド物	溶媒 (C)	良好	良好
20	高分子化合物 (22)	溶媒 (C)	良好	良好
21	高分子化合物 (24)	t-ブタノール80 ヘキサン20	良好	良好
22	高分子化合物 (28)	溶媒 (B)	良好	良好
23	高分子化合物 (30)	シクロヘキサノール	良好	良好
24	高分子化合物 (32)	n-ヘプタン95 n-ヘキシルアルコ ール5	良好	良好

10

20

【0102】

[実施例25]

実施例13～24で得られた表3の高分子溶液(トップコート組成物溶液)を下記参考例で得られたフォトレジスト膜上に約40nmの厚みになるようにスピコートし、110℃でバークしたところ、レジスト膜上に均一なトップコート膜が得られた。これらの2層膜を2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸液したところ、上層のトップコート膜のみがすみやかに溶解し、もとのフォトレジスト膜のみが残った。

【0103】

[実施例26]

実施例13～24で得られた表3の高分子溶液(トップコート組成物溶液)を下記参考例で得られたフォトレジスト膜上に約40nmの厚みになるようにスピコートし、110℃でバークし2層膜を得た後、2層膜上に1mmの厚みで純水で覆った。それらの水面の上部からフォトマスクを介して高圧水銀ランプを用いて紫外線での露光を行ったのち、純水を除去し、130℃でポストエクスポージャーバークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間現像した。この結果、いずれの場合も、トップコート膜は全面溶解し、かつレジスト膜の露光部が同時に溶解し、下地の未露光部のみが矩形のパターン形状として残った。

【0104】

[実施例27]

還流冷却器、攪拌子を備えた1,000mlのナス型フラスコに、化合物(1)(150g)、パーブチルPV(日本油脂製t-ブチルパーオキシピバレート系開始剤)(3.01g)、n-ドデシルメルカプタン(1.21g)、メチルエチルケトン(600g)を入れ、フラスコ内を窒素で置換した。これを内温が68℃となるように加熱して18時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をn-ヘキサン(10,000ml)に投入して攪拌し、生成した沈殿を濾過して取り出した。これを50℃で20時間真空乾燥し、白色固体の高分子化合物(2)(120g)を得た。分子量はGPC(標準ポリスチレン)から求めた(重量平均分子量Mw=10,600、分散度Mw/Mn=1.57)。

【0105】

30

40

50

[実施例 28 ~ 31]

実施例 27 で得られた高分子化合物 (2) を表 4 に示すそれぞれの配合で溶媒に溶解させ、固形分が 2 . 5 重量%となるように調整した。実施例 28 ではn-ヘプタン 95 重量%、n-ヘキシルアルコール 5 重量%の混合溶媒を使用した。実施例 29 ではn-デカン 96 重量%、1-オクタノール 4 重量%の混合溶媒を使用した。実施例 30 ではn-デカン 95 重量%、2-オクタノール 5 重量%の混合溶媒を使用した。実施例 31 ではジ-n-ブチルエーテルを使用した。いずれの場合も均一で透明な高分子溶液 (トップコート組成物溶液) が得られた。

【 0 1 0 6 】

次いで、それぞれの高分子溶液 (トップコート組成物溶液) をシリコンウェハー上にスピコートし、110 でバークしたところ、均一なトップコート膜を得た。これらのトップコート膜を 2 . 3 8 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬したところすみやかに溶解し、膜が消失した。

【 0 1 0 7 】

さらに得られたトップコート膜を純水に 30 分間浸漬させたところ、特に膨潤も溶解もおきなかった。

【 0 1 0 8 】

【 表 4 】

トップコート組成物溶液の調製

実施例	高分子化合物	溶媒	溶解性	現像液溶解性
28	高分子化合物(2)	n-ヘプタン 95 n-ヘキシルアルコール 5	良好	良好
29	高分子化合物(2)	n-デカン 96 1-オクタノール 4	良好	良好
30	高分子化合物(2)	n-デカン 95 2-オクタノール 5	良好	良好
31	高分子化合物(2)	ジ-n-ブチルエーテル	良好	良好

[実施例 32]

実施例 28 ~ 31 で得られた表 4 の高分子溶液 (トップコート組成物溶液) を下記参考例で得られたフォトレジスト膜上に約 40 nm の厚みになるようにスピコートし、110 でバークしたところ、レジスト膜上に均一なトップコート膜が得られた。これらの 2 層膜を 2 . 3 8 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬したところ、上層のトップコート膜のみがすみやかに溶解し、もとのフォトレジスト膜のみが残った。

【 0 1 0 9 】

[実施例 33]

実施例 28 ~ 31 で得られた表 4 の高分子溶液 (トップコート組成物溶液) を参考例で得られたフォトレジスト膜上に約 40 nm の厚みになるようにスピコートし、110 でバークし 2 層膜を得た後、2 層膜上に 1 mm の厚みで純水で覆った。それらの水面の上部からフォトマスクを介して高圧水銀ランプを用いて紫外線の露光を行なったのち、純水を除去し、130 でポストエクスポージャーバークを行なった。その後、2 . 3 8 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23 で 1 分間現像した。この結果、いずれの場合も、トップコート膜は全面溶解し、かつレジスト膜の露光部が同時に溶解し、下地の未露光部のみが矩形のパターン形状として残った。

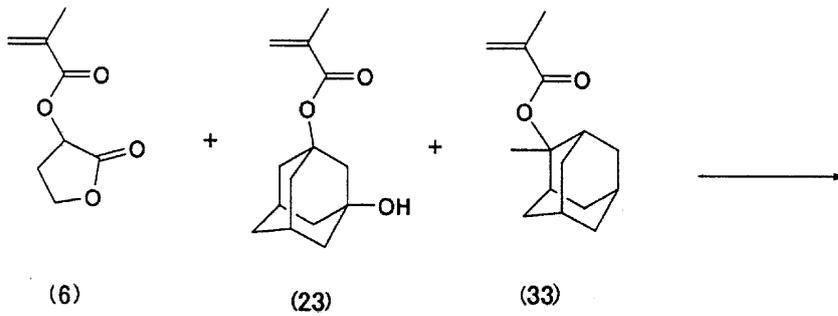
【 0 1 1 0 】

[参考例] レジスト組成物およびレジスト膜の合成例

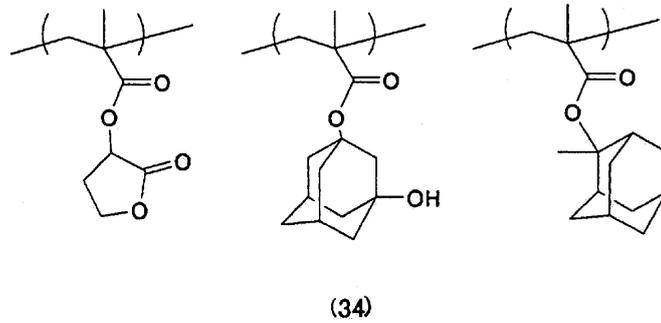
実施例 1 に記載した方法と同様にして、化合物 (6)、化合物 (23) と化合物 (33) の 3 成分にて共重合反応を行い、ArF エキシマレーザーに適した高分子化合物 (34) を得た。

【 0 1 1 1 】

【化 2 2】



10



20

【0 1 1 2】

次いで高分子化合物(34)をプロピレングリコールメチルアセテートに溶解させ、固形分12%になるように調整した。さらに酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリフレート(TPS105)を高分子化合物(34)100重量部に対して2重量部になるように溶解し、レジスト溶液を調整した。得られたレジスト溶液をスピコートし、110でバークレレジスト膜を得た。

【0 1 1 3】

[比較例] トップコート膜を用いない系での現像例

上記参考例で得られたレジスト膜の上に1mmの厚みで純水で覆った。それらの水面の上部からフォトマスクを介して高圧水銀ランプを用いて紫外線での露光を行ったのち、純水を除去し、130でポストエクスポージャーバークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23で1分間現像した。この結果、露光部が溶解したレジストパターンが残ったが、その形状はTトップ形状であり、矩形にはならなかった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 宮澤 覚

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

(72)発明者 大谷 充孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平09-325500(JP,A)

特開平08-305024(JP,A)

特開2004-083900(JP,A)

特開2003-238620(JP,A)

特開2003-040840(JP,A)

国際公開第02/066526(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11, 7/38,

H01L 21/027,

C08F 20/24

CAplus/REGISTRY(STN)