

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 1 日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/190221 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064921
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 19 日(19.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-108897 2015 年 5 月 28 日(28.05.2015) JP
特願 2015-157194 2015 年 8 月 7 日(07.08.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山崎 龍二郎(YAMASAKI, Ryujiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 昌宏(ITO, Masahiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 坂根好彦(SAKANE, Yoshihiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED PHOTORESIST OBJECT

(54) 発明の名称: コーティング用組成物およびフォトレジスト積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a coating composition which can form a low-refractive-index antireflection film without requiring the use of fine particles. The coating composition contains at least one fluorine compound selected from among fluorine compounds (A1) and among the following fluorine compounds (A2). Fluorine compounds (A1): polymers which each consist only of one kind of units selected from among the following units (I) and have a number-average molecular weight of 1,000-50,000. Units (I): units each based on a monomer which has only one polymerizable carbon-carbon double bond, composed only of carbon, oxygen, and fluorine atoms, having one or more side chains, at least one of which contains one or more etheric oxygen atoms that constitute no ring, and having -CF₃ at each terminal. Fluorine compounds (A2): compounds each having a number-average molecular weight of 1,000-50,000 and having a perfluoropolyether skeleton in the main chain.

(57) 要約: 微粒子を使用しなくても、低屈折率の反射防止膜を形成できるコーティング用組成物の提供。含フッ素化合物 (A1) および下記含フッ素化合物 (A2) から選ばれる少なくとも 1 種の含フッ素化合物を含有するコーティング用組成物。含フッ素化合物 (A1): 下記単位 (I) から選ばれる 1 種の単位のみからなる重合体であって、数平均分子量が 1,000~50,000 である重合体。単位 (I): 重合性炭素-炭素二重結合を 1 個のみ有する単量体に基づく単位であって、炭素原子、酸素原子およびフッ素原子のみで構成され、1 以上の側鎖を有し、少なくとも 1 つの側鎖は、環を構成しないエーテル性酸素原子を 1 以上含み、かつ末端が -CF₃ である、単位。含フッ素化合物 (A2): 主鎖にペルフルオロポリエーテル骨格を有する、数平均分子量が 1,000~50,000 である化合物。

WO 2016/190221 A1

明 細 書

発明の名称：

コーティング用組成物およびフォトレジスト積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング用組成物に関する。特にフォトリソグラフィにおいて反射防止膜を形成するための組成物として有用なコーティング用組成物、およびこれを用いたフォトレジスト積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フォトリソグラフィ技術において、フォトレジストのパターン（レジストパターン）を形成する工程における、露光光の反射を防止するために、フォトレジスト層の表面上に反射防止膜を設ける方法（TARC法）が知られている。

TARC法において良好な反射防止効果を得るための、反射防止膜の理想的な屈折率はフォトレジスト層の屈折率 n の平方根（ $\sqrt{n}$ ）であることが知られている（例えば、特許文献1の段落[0004]）。

またArFエキシマレーザ（193nm）を用いたフォトリソグラフィにおいて、一般的に用いられるレジストの193nmにおける屈折率は1.6～1.8（例えば、特許文献1の段落[0006]）であり、1.6の平方根の値は約1.265、1.8の平方根の値は約1.342である。したがって反射防止膜の193nmにおける屈折率は、1.265～1.342の範囲により近い方が望ましい。

[0003] 特許文献2には、水、水性溶媒または現像液に溶解できる、親水性基を有する含フッ素重合体を用いて、フォトレジスト層上に反射防止膜を形成する方法が記載されている。実施例4において、側鎖の末端が水酸基である含フッ素モノマーと、テトラフルオロエチレンとの共重合体を、水とイソプロピルアルコールの混合溶媒に溶解させたコーティング組成物を成膜して得られた膜の屈折率（193nm）が1.39であったことが記載されている。

特許文献3には、主に微粒子（粒径1～100nm）からなる層によって、低屈折率の反射防止層を実現する方法が記載されている。この方法では、反射防止層内に微粒子の形状に応じた空隙が形成されることにより屈折率が低下し、実施例8において193nmにおける屈折率が1.32であったことが記載されている。

特許文献4には、2個の重合性炭素－炭素二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる、主鎖に環構造を有する重合体を用いて、フォトレジスト層上に反射防止膜を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4910829号公報

特許文献2：特許第4752597号公報

特許文献3：国際公開第2008/059918号

特許文献4：特開平5-74700号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、反射防止膜の屈折率は、193nmにおいて1.265～1.342の範囲により近い方が好ましく、特許文献2に記載のコーティング組成物では不充分である。

特許文献3の反射防止膜は微粒子を含むため露光光が散乱するおそれがある。

特許文献4に記載されている反射防止膜について、本発明者等が193nmにおける屈折率を測定したところ（後述の例6）、1.38であり不充分であった。

[0006] 本発明は、微粒子を使用しなくても、低屈折率の反射防止膜を形成できるコーティング用組成物、およびこれを用いたフォトレジスト積層体の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記〔１〕～〔１２〕の構成を有するコーティング用組成物およびフォトレジスト積層体の製造方法を提供する。

〔１〕下記含フッ素化合物（Ａ１）および下記含フッ素化合物（Ａ２）から選ばれる少なくとも１種の含フッ素化合物を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

含フッ素化合物（Ａ１）：下記単位（１）から選ばれる１種の単位のみからなる重合体であって、数平均分子量が１，０００～５０，０００である重合体。

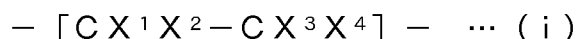
単位（１）：重合性炭素－炭素二重結合を１個のみ有する単量体に基づく単位であって、炭素原子、酸素原子およびフッ素原子のみで構成され、１以上の側鎖を有し、少なくとも１つの側鎖は、環を構成しないエーテル性酸素原子を１以上含み、かつ末端が－ＣＦ_３である、単位。

含フッ素化合物（Ａ２）：主鎖にペルフルオロポリエーテル骨格を有する、数平均分子量が１，０００～５０，０００である化合物。

〔２〕さらに溶媒を含む、〔１〕のコーティング用組成物。

〔３〕コーティング用組成物中の溶媒の含有量が７０～９９質量％である、〔２〕のコーティング用組成物。

[0008] 〔４〕前記単位（１）が下式（ｉ）で表される単位である、〔１〕～〔３〕のいずれかのコーティング用組成物。



（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうちの少なくとも１個は、それぞれ独立に、環を構成しないエーテル性酸素原子を１～４個含む炭素数１～１２のペルフルオロ飽和炭化水素基を示し（ただし、前記エーテル性酸素原子の数は炭素数以下である。）、他は、環を構成しないエーテル性酸素原子を含まない炭素数１～１２のペルフルオロ飽和炭化水素基、またはフッ素原子を示す。）

〔５〕 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうちの少なくとも１個が、－Ｏ－Ｒ^{f 1}基（Ｒ

f¹基は炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を0～3個含む炭素数1～12のペルフルオロ飽和炭化水素基である。)である、[4]のコーティング用組成物。

[6] X¹、X²、X³、X⁴のうちの1個が－O－R^{f 1}基であり、他の3個がフッ素原子である、[5]のコーティング用組成物。

[7] 前記含フッ素化合物(A1)の193nmにおける屈折率が1.32～1.36である、[1]～[6]のいずれかのコーティング用組成物。

[0009] [8] 前記含フッ素化合物(A2)が下式(11)で表される化合物である、[1]～[3]のいずれかのコーティング用組成物。



(式中、Y、Zはそれぞれ独立に1価の有機基(ただし、Yは－O－と結合する側の原子が酸素原子でなく、Zは－(C_nF_{2n}O)_m－と結合する側の原子が酸素原子ではない。)を示し、nは1～5の整数を示し、mは2～200の整数を示し、mが2以上のとき、1分子中に存在する複数の(C_nF_{2n}O)は互いに同じであってもよく、異なってもよい。)

[9] 前記含フッ素化合物(A2)の193nmにおける屈折率が1.32～1.36である、[1]、[2]、[3]または[8]のコーティング用組成物。

[0010] [10] 前記溶媒が含フッ素溶媒である、[1]～[9]のいずれかのコーティング用組成物。

[11] 前記含フッ素溶媒のフッ素原子含有量が65質量%以上である、[10]のコーティング用組成物。

[12] フォトレジスト層の表面上に反射防止膜が設けられたフォトレジスト積層体を製造する方法であって、フォトレジスト層の表面上に、[1]～[11]のいずれかのコーティング用組成物を塗布して該コーティング用組成物からなる塗膜を形成し、塗膜が溶媒を含む場合は次いで前記塗膜から溶媒を除去することを特徴とするフォトレジスト積層体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明のコーティング用組成物によれば、微粒子を使用しなくても、低屈折率の反射防止膜を形成できる。

本発明のフォトレジスト積層体の製造方法によれば、フォトレジスト層の表面上に、微粒子を含まない、低屈折率の反射防止膜が形成されたフォトレジスト積層体を得られる。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書における以下の用語の意味は、以下の通りである。

「含フッ素化合物」とは、分子中にフッ素原子を有する化合物を意味する。含フッ素化合物は含フッ素重合体を含む。

「単位」とは、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分を意味する。本明細書において単量体とそれに基づく単位とは同じ符号を付して表す。例えば単量体（１）に基づくものは単位（１）という。また単位（１）の構造を重合体形成後に化学的に変換したものも単位（１）という。

「ペルフルオロポリエーテル骨格」とは、２つ以上のオキシペルフルオロアルキレン基が連結した分子鎖を意味する。

「ペルフルオロ」とは炭素原子に結合する水素原子の全部がフッ素原子に置換されていることを意味する。

「オキシペルフルオロアルキレン基」とは、ペルフルオロアルキレン基の片末端に酸素原子が結合した基を意味し、その化学式は、酸素原子をペルフルオロアルキレン基の右側に記載して表すものとする。

「含フッ素化合物の質量平均分子量および数平均分子量」の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法によるポリスチレン（PS）換算分子量である。

「含フッ素化合物のフッ素原子含有量（単位：質量％）」は、フッ素原子含有量分析により得られ、含フッ素化合物を構成するすべての原子の総質量に対するフッ素原子の質量の割合を示す。

「含フッ素溶媒のフッ素原子含有量（単位：質量％）」は、フッ素原子含

有量分析により得られ、含フッ素溶媒を構成するすべての原子の総質量に対するフッ素原子の質量の割合を示す。

「単量体の分子量」は、化学式に基づいて得られる式量である。

「分岐状」とは分岐鎖を有することを意味し、分岐鎖を有するとともに環を含む場合も分岐状という。

[0013] [含フッ素化合物]

本発明のコーティング用組成物は、含フッ素化合物（A 1）および含フッ素化合物（A 2）から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物を含有する。なお、以下、含フッ素化合物（A 1）と含フッ素化合物（A 2）を総称して「含フッ素化合物（A）」という。

含フッ素化合物（A）は屈折率の低下に寄与する分子構造を有し、193 nmにおける屈折率を1.32～1.36にでき、微粒子を含まなくても、含フッ素化合物（A）のみで該屈折率を発現できる。すなわち、含フッ素化合物（A）からなる膜の193 nmにおける屈折率を1.32～1.36にできる。

含フッ素化合物（A）の屈折率が前記範囲の上限値以下であると、前述の屈折率1.265～1.342の範囲に近いめ好ましい。なお、含フッ素化合物（A）の屈折率は固有値であり、膜等の形状によらず一定である。

[0014] (含フッ素化合物（A 1）)

含フッ素化合物（A 1）は重合体中に存在する単位が、下記単位（I）から選ばれる1種のみであるホモポリマーである。

単位（I）：重合性炭素-炭素二重結合を1個のみ有する単量体に基づく単位であって、炭素原子、酸素原子、およびフッ素原子のみで構成され、1以上の側鎖を有し、少なくとも1つの側鎖は、環を構成しないエーテル性酸素原子を1以上含み、かつ末端が-CF₃である、単位。

1個の二重結合が開裂して生じた炭素鎖（-C-C-）が、含フッ素化合物（A 1）の主鎖である。

[0015] 単位（I）を構成する原子は炭素原子、酸素原子およびフッ素原子のみで

ある。水素原子等の他の原子を含まないことでフッ素原子含有量が高くなり、屈折率の低下に寄与する。

単位（１）は、１個以上の側鎖を有する。側鎖の数は１～４個であり、１～３個が好ましく、１～２個が特に好ましい。側鎖が２個以上の場合、複数の側鎖の構造は互いに同じであってもよく異なってもよい。

単位（１）の側鎖の少なくとも１個は、環を構成しないエーテル性酸素原子を１以上含み、かつ末端が $-CF_3$ である。

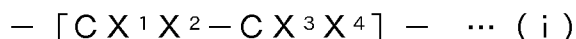
環を構成しないエーテル性酸素原子は、分子の運動性を上げ、含フッ素化合物（Ａ１）の結晶性の低下に寄与する。その結果含フッ素化合物（Ａ１）の屈折率の低下に寄与すると考えられる。

なお、環構造中に存在するエーテル性酸素原子は屈折率を低下させる効果が小さい。環構造には分子末端が存在しないため、エーテル性酸素原子が存在しても分子の運動性への寄与が小さいためと考えられる。

１個の側鎖中に存在する、環を構成しないエーテル性酸素原子の数の上限は特に限定されないが、製造容易性の点からは４以下が好ましく、３以下がより好ましく、２以下が特に好ましい。

単位（１）の分子量は６０以上が好ましい。単位の分子量が上記範囲の下限値以上であると、フッ素原子含有量が増加して、低屈折率になりやすい。単位（１）の分子量の上限は製造容易性と未反応の単量体の回収性容易性の点からは８００以下が好ましく、５００以下が特に好ましい。

[0016] 単位（１）としては、下式（ｉ）で表される単位（ｉ）が好ましい。



（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうちの少なくとも１個は、それぞれ独立に、環を構成しないエーテル性酸素原子を１～４個含む炭素数１～１２のペルフルオロ飽和炭化水素基（以下、「側鎖１」ともいう。）（ただし、前記エーテル性酸素原子の数は炭素数以下である。）であってかつ末端が $-CF_3$ である基を示し、他は、環を構成しないエーテル性酸素原子を含まない炭素数１～１２のペルフルオロ飽和炭化水素基（以下、「側鎖２」ともいう。））、

またはフッ素原子を示す。)

[0017] 側鎖1としては、 $-O-R^{f1}$ 基 (R^{f1} 基は炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を0~3個含む炭素数1~12のペルフルオロ飽和炭化水素基である。)が好ましい。 R^{f1} 基は、炭素数が3以上の場合、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、屈折率がより低くなりやすい点からは分岐状が好ましい。分岐構造があると、含フッ素化合物(A1)が嵩高くなり、密度が減少するため、屈折率が低くなると考えられる。 R^{f1} 基は、環を含んでもよい。環を含む場合、該環はエーテル性酸素原子を有してもよく、有さなくてもよい。

R^{f1} 基の炭素数は3~12が好ましい。上限値以下であると沸点が高くなりすぎず、未反応の単量体の回収が容易となる。 R^{f1} 基中に存在する、環を構成しないエーテル性酸素原子の数の上限は、該 R^{f1} 基の炭素数以下である。製造容易性の点からは4以下が好ましく、3以下がより好ましく、2以下が特に好ましい。

側鎖1の具体例として以下が挙げられる。

$-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $-OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 。

製造容易性の点で、 $-OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ が好ましい。

[0018] 側鎖2としては、炭素数1~12のペルフルオロ飽和炭化水素基(以下、「 R^{f2} 基」ともいう。)が好ましい。 R^{f2} 基は、炭素数が3以上の場合、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、製造容易性、屈折率をより低下させられる点からは分岐状が好ましい。

R^{f2} 基の炭素数は1~12であり、1~6が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると R^{f2} 基が存在することになるため、重合体の屈折率がより低くなり、上限値以下であると未反応の単量体の回収が容易となる。

R f²基の具体例として、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ が挙げられる。

[0019] 単位 (i) 中の X¹、X²、X³、X⁴としては、そのうちの1個が側鎖1であることが好ましく、他の3個はフッ素原子であるかまたは他の3個のうち1個が側鎖2であって他の2個がフッ素原子であることが好ましい。単位 (i) としては、特に、X¹、X²、X³、X⁴の1個が $-\text{O}-\text{Rf}^1$ 基であり他の3個がフッ素原子であるものが好ましい。

単位 (i) の好ましい具体例として以下が挙げられる。

X¹がF、X²がF、X³がF、X⁴が $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である単位。

X¹がF、X²が $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、X³がF、X⁴が $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である単位。

[0020] 含フッ素化合物 (A1) の主鎖の両末端の構造は特に限定されない。例えば、含フッ素化合物 (A1) の製造に用いた重合開始剤または連鎖移動剤等に由来する残基が存在していてもよい。両末端基は互いに同じでもよく、異なってもよい。

該主鎖の末端基の具体例としては以下が挙げられる。

F-、 CF_3 -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HC}\text{F}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2-$ 、 $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CFCl}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO}-$ 。

[0021] 含フッ素化合物 (A1) の数平均分子量は1,000~50,000であり、3,000~30,000が好ましく、3,000~10,000が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、含フッ素化合物 (A1) の屈折率に対する末端基の影響が少なく、該屈折率を制御しやすい。また造膜性に優れ、平坦部における膜厚の均一性に優れる。上限値以下であると、塗布時の段差への追従性に優れ、レジスト層の表面に凹凸がある場合に、凸部および凹部の表面全部を覆うのに必要な塗布量が少なくて済む。

含フッ素化合物 (A1) は公知の製造方法で製造できる。例えば特許第4

9 6 2 5 5 9 号公報に記載の製造方法を用いることができる。

[0022] (含フッ素化合物 (A 2))

含フッ素化合物 (A 2) は主鎖にペルフルオロポリエーテル骨格を有する化合物である。

含フッ素化合物 (A 2) は、環を構成しないエーテル性酸素原子が主鎖に存在する。このため、かかるエーテル性酸素原子が側鎖にのみ存在する場合に比べて、分子全体の運動性がより向上しやすい。したがって、含フッ素化合物 (A 2) の結晶性がより低下し、含フッ素化合物 (A 2) の屈折率がより低下すると考えられる。

[0023] ペルフルオロポリエーテル骨格を構成するオキシペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1～5であり、1～3が好ましく、1～2が特に好ましい。

オキシペルフルオロアルキレン基は、炭素数が3以上の場合、直鎖状でもよく、分岐状でもよい。含フッ素化合物 (A 2) の屈折率がより低くなりやすい点では、分岐状が好ましい。分岐構造が存在すると、含フッ素化合物 (A 2) が嵩高くなり、密度が減少するため、屈折率がより低くなると考えられる。

オキシペルフルオロアルキレン基は、1種でもよく、2種以上でもよい。2種以上のオキシペルフルオロアルキレン基が連結している場合、それらの結合順序は特に限定されない。ランダム状、ブロック状、交互のいずれでもよく、これらの組み合わせでもよい。

[0024] 含フッ素化合物 (A 2) としては、下式 (I I) で表される化合物が好ましい。



(式中、Y、Zはそれぞれ独立に1価の有機基(ただし、Yは-O-と結合する側の原子が酸素原子でなく、Zは-(C_nF_{2n}O)_m-と結合する側の原子が酸素原子ではない。)を示し、nは1～5の整数を示し、mは2～200の整数を示し、mが2以上のとき、1分子中に存在する複数の(C_nF_{2n}O)は互いに同じであってもよく、異なってもよい。)

[0025] $(C_n F_{2n} O)$ の好ましい例としては、以下が挙げられる。

(CF_2O) と (CF_2CF_2O) の組み合わせ、 (CF_2CF_2O) と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ の組み合わせ、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ の組み合わせ、 $(CF(CF_3)CF_2O)$ 単独。

式 (11) 中の m は、10～100 が好ましく、10～30 がより好ましく、15～25 がさらに好ましく、20～25 が特に好ましい。

[0026] Y 、 Z としては、フッ素原子を有する基が好ましい。具体例としては、 $-CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$ が挙げられる。

[0027] 含フッ素化合物 (A2) は公知の製造方法で製造できる。例えば国際公開第2009/008380号に記載の製造方法を用いることができる。また、含フッ素化合物 (A2) は市販品を用いてもよく、例えば、ソルベイ・ソレクシス社製の FLUOROLINK D4000、または FLUOROLINK D10/H (いずれも製品名)、ダイキン社製の DEMNUM SA (製品名) が挙げられる。

また、市販の含フッ素化合物 (A2) から Y および Z が市販のものとは異なる含フッ素化合物 (A2) を製造することもできる。たとえば、 Y 、 Z がいずれも $-CF_2CH_2OH$ である市販の含フッ素化合物 (A2) (たとえば、上記 FLUOROLINK D4000) から、 Y 、 Z の末端がいずれもペルフルオロアルキル基である含フッ素化合物 (A2) を製造することができる。具体的には、たとえば、 $-CF_2CH_2OH$ の水酸基にペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) を付加して、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) のペルフルオロアルキル部分を末端に有する Y 、 Z に変換することができる。

[0028] 含フッ素化合物 (A2) の数平均分子量は 1,000～50,000 であり、3,000～30,000 が好ましく、3,000～10,000 が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、含フッ素化合物 (A2) の屈折率に対する末端基の影響が少なく、該屈折率を制御しやすい。また造膜性

に優れ、平坦部における膜厚の均一性に優れる。上限値以下であると塗布時の段差への追従性に優れ、レジスト層の表面に凹凸がある場合に、凸部および凹部の表面全部を覆うのに必要な塗布量が少なく済む。

[0029] [コーティング用組成物]

本発明のコーティング用組成物は必要に応じて溶媒を含む。本発明の効果を損なわない範囲内において、含フッ素化合物（A）以外の重合体、または他の製造上不可避の成分（未反応の原料、副生物、重合体の製造の際に用いた添加剤）を含んでもよい。

本発明のコーティング用組成物を用いて形成される膜の屈折率をさらに低下させる目的で、微粒子を含有させてもよい。微粒子を含有させる場合は、微粒子による散乱が過大とならないように注意する必要がある。

含フッ素化合物（A）以外の重合体としては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)\text{OH}$ のホモポリマーが挙げられる。

[0030] コーティング用組成物が溶媒を含む場合、含フッ素化合物（A）は溶媒に溶解していることが好ましい。

コーティング用組成物の溶媒としては、含フッ素溶媒が好ましい。

含フッ素化合物（A）の良好な溶解性が得られやすい点で、含フッ素溶媒のフッ素原子含有量が65質量%以上であることが好ましく、70質量%以上が特に好ましい。また、含フッ素溶媒の極性が高いと含フッ素化合物（A）の溶解度が低くなりやすいため、含フッ素溶媒は水酸基、カルボキシ基等の極性基を含有しないことが好ましい。

また後述するように、スピンコート法で成膜する際に、同じ重合体濃度であっても膜厚を厚くしやすい点で沸点が高い溶媒が好ましい。好ましい沸点は例えば95℃以上であり、110～150℃が特に好ましい。

また、コーティング用組成物の溶媒は、フォトレジスト層と接触しても、フォトレジスト層を溶解しないことが好ましい。含フッ素溶媒はこの点でも好ましい。

[0031] 好ましい含フッ素溶媒の例としては下記が挙げられる。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (沸点 114°C)、

$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ (沸点 98°C)。

これらの含フッ素溶媒に含フッ素化合物 (A) を溶解させる際の温度は室温で充分であり、例えば3時間程度攪拌すればよい。

[0032] コーティング用組成物が溶媒を含む場合、コーティング用組成物中の含フッ素化合物 (A) およびそれ以外の重合体の合計量の濃度は、1～30質量%が好ましい。

コーティング用組成物中の含フッ素化合物 (A) およびそれ以外の重合体の合計量に対する含フッ素化合物 (A) の割合が50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

コーティング用組成物が溶媒を含む場合、コーティング用組成物中の溶媒の含有量は70～99質量%が好ましい。コーティング用組成物が含フッ素溶媒を含む場合、コーティング用組成物中の含フッ素溶媒の含有量は70～99質量%が好ましい。

[0033] [フォトレジスト積層体の製造方法]

本発明のフォトレジスト積層体の製造方法は、フォトレジスト層の表面上に反射防止膜が設けられたフォトレジスト積層体を製造する方法であって、フォトレジスト層の表面上に、本発明のコーティング用組成物を塗布して該コーティング用組成物からなる塗膜を形成し、塗膜が溶媒を含む場合は次いで前記塗膜から溶媒を除去することを特徴とする。

[0034] フォトレジスト層の表面上に本発明のコーティング用組成物を塗布して塗膜を形成する方法は、公知の方法を用いることができる。反射防止膜の均一性、簡便性の点からスピコート法が好ましい。

塗膜が溶媒を含む場合は、塗膜形成後に該塗膜から溶媒を除去することにより反射防止膜が得られる。溶媒を除去する方法としては、例えばホットプレートまたはオーブンを用いて加熱乾燥を行うことが好ましい。乾燥条件と

しては、例えばホットプレートの場合、80～150℃の温度で30～200秒間の条件が好ましい。

反射防止膜の膜厚は、公知の反射防止理論に従って設定すればよく、膜厚を「(露光波長) / (4 × (反射防止膜の屈折率))」の奇数倍とすることが、反射防止性能が高くなるため好ましい。

[0035] 本発明のコーティング用組成物を用いて、フォトレジスト層の表面上に形成された反射防止膜は、フォトレジスト積層体を露光した後に、上面反射防止膜除去用溶剤を用いて除去する必要がある。そして反射防止膜を除去した後に、アルカリ水溶液を用いてフォトレジストの現像を行う。

上面反射防止膜除去用溶剤は、含フッ素化合物(A)の溶解性が高いものが好ましく、具体例も含めて上記コーティング組成物に用いられる含フッ素溶媒と同様である。

上面反射防止膜除去用溶剤は、レジストを溶解しない、かつ、上面反射防止膜を除去可能な範囲で、前記含フッ素溶媒に非フッ素溶媒を混合させてもよい。非フッ素溶媒としては、2-ブタノン等のケトン化合物；ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル等のエーテル化合物が挙げられ、エーテル化合物が好ましい。エーテル化合物は、溶解したい含フッ素化合物(A)と同様にエーテル性酸素原子を有し、エーテル化合物以外の非フッ素溶媒に比べて、含フッ素溶媒に非フッ素溶媒を混合させることによる含フッ素化合物(A)の溶解度の減少をより小さく抑えることが可能であるため、より多くの量を含フッ素溶媒に混合することが可能である。

含フッ素溶媒に非フッ素溶媒を混合させる場合、非フッ素溶媒の割合は、含フッ素溶媒：非フッ素溶媒＝99：1～30：70（質量比）が好ましい。

実施例

[0036] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、例1～9のうち、例1～5および

9は実施例、例6～8は比較例である。測定方法および評価方法は以下の方法を用いた。

[0037] 〔測定方法〕

（膜厚と屈折率）

各例で得た含フッ素化合物溶液を希釈して作成した、含フッ素化合物の濃度2質量%の溶液の3 mLを、シリコンウェハ上にスピンコート法により塗布し、150℃に温度調節したホットプレート上で90秒間乾燥させて、含フッ素化合物からなる膜（反射防止膜）を形成した。該膜の膜厚と波長193 nmにおける屈折率をエリプソメータにより同時に測定した。

[0038] （コーティング用組成物の貯蔵安定性）

各例で得た含フッ素化合物溶液（含フッ素化合物の濃度20質量%）を、製造後2週間、5℃で放置（貯蔵）した後、シリコンウェハ上にスピンコート法により、塗布後の膜厚が約500 nmとなるように塗布した。形成された塗膜の表面状態を目視で観察した。

貯蔵中に含フッ素化合物の凝集体が発生した場合、該凝集体が視認できない程度にわずかなものであっても、スピンコート法で薄膜状にすると塗膜の表面が均一にならず異常が発生する。例えばハジキと呼ばれる膜厚ムラが生じる。

塗膜の表面に異常が全くなく均一である場合を貯蔵安定性が○（良好）、異常が1つでも発生した場合は×（不良）と判定した。

[0039] （コーティング組成物のレジスト溶解性）

市販のレジスト用組成物（製品名：スミレジスト PAR-855S75（J）、住友化学社製）を、シリコンウェハ上にスピンコート法により膜厚が約120 nmになるように塗布し、150℃に温度調節したホットプレート上で90秒間乾燥させて、レジスト膜を形成した。その後、各例で得た含フッ素化合物溶液（含フッ素化合物の濃度20質量%）を数滴滴下して30分放置した。30分経過後、表に示す種類の上面反射防止膜除去用溶剤を基板上に流すことで含フッ素化合物を除去して、レジスト表面を観察した。変

化が無ければ○（良好）、ムラ等が発生していれば×（不良）と判定した。

[0040] [使用した化合物]

（単量体）

（a）： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （分子量266）

（b）： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ （分子量332）

（c）： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （分子量432）

（d）： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ （分子量278）

（e）： $\text{CH}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （分子量230）

（f）： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ （分子量472）

（重合開始剤）

重合開始剤溶液（1）：ジイソプロピルペルオキシジカーボネート溶液（濃度50質量%、溶媒： $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ）

[0041] （市販の含フッ素化合物）

（A2-1）： $\text{HOCH}_2\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （製品名：FLUOROLINK D4000、ソルベイ・ソレクシス社製、aは約20、bは約20である。）

[0042] （コーティング用組成物の溶媒）

（1）： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

（2）：水

（3）：水／イソプロピルアルコール（以下、「IPA」ともいう。）の質量比が7／3である混合溶液

[0043] （上面反射防止膜除去用溶剤）

（1）： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

（2）：水

（3）： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ とテトラヒドロフランとを1：1（質量比）で混合した混合溶媒

[0044] [例1：含フッ素化合物（A1-1）の合成および評価]

50 mLの耐圧ガラス製容器に、単量体（a）の50 gと重合開始剤溶液（1）の0.68 gを仕込んだ後、系内を窒素により置換した。

次いで、内温が40℃になるように加熱しながら攪拌し、72時間重合反応を行った。重合反応終了後、未反応の原料を80℃の真空乾燥により留去して含フッ素化合物（A1-1）の17.4 gを得た。

セパラブルフラスコ内で、含フッ素重合体（A1-1）と、溶媒（1）を、室温で3時間攪拌して、含フッ素化合物の濃度が20質量%の含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得た。

含フッ素化合物（A1-1）の質量平均分子量、数平均分子量、フッ素原子含有量を表1に示す（以下、同様）。

得られた含フッ素化合物（A1-1）について、上記の方法で膜厚、膜の屈折率、貯蔵安定性、レジスト溶解性を評価した。

表1には主な製造条件も記載する。また重合開始剤の使用量を、重合反応に用いる単量体のモル数の合計に対する割合（単位：モル%）に換算した値も記載する（以下、同様）。

[0045] [例2、3：含フッ素化合物（A1-2）および（A1-3）の合成および評価]

重合工程の条件を表1に示すとおりに変更したほかは例1と同様にして、含フッ素化合物の含有量（濃度）が20質量%である含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得、例1と同様に評価した。

[0046] [例4：含フッ素化合物（A2-1）の評価]

含フッ素化合物（A2-1）を、含フッ素化合物の濃度が20質量%となるように溶媒（1）に溶解して、含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得た。例1と同様に評価した。

[0047] [例5：含フッ素化合物（A2-2）の合成および評価]

含フッ素重合体（A2-1）と単量体（a）とを反応させて、含フッ素化合物（A2-1）の両末端の水素原子が $-CF_2CFHCF_2CF_2CF_3$ に置

換された含フッ素化合物（A2-2）を得た。

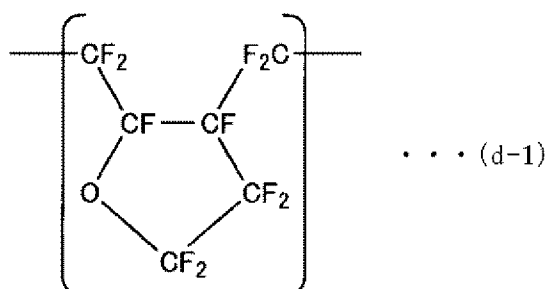
すなわち、3つ口フラスコに、濃度20質量%のKOH水溶液の1.45g、tert-ブチルアルコールの16.5g、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの55g、含フッ素化合物（A2-1）の110gを入れ、単量体（a）の14.6g加えた。窒素雰囲気下、40℃で20時間攪拌した。希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収し、エバポレータで濃縮することによって、含フッ素化合物（A2-2）： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFHC}\text{F}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHC}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の115gを得た。この中から10gを採取して、例4と同様に溶媒（1）に溶解して、含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得た。例1と同様に評価した。

[0048] [例6：含フッ素化合物（D）の合成および評価]

重合工程の条件を表1に示すとおりに変更したほかは例1と同様にして、含フッ素化合物の含有量（濃度）が20質量%である含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得、例1と同様に評価した。本例では単量体と重合開始剤溶液（1）を仕込む際に、連鎖移動剤（メタノール）も添加した。

なお単量体（d）は両末端に重合性炭素-炭素二重結合を有する含フッ素単量体であり、環化重合して下式（d-1）で表される単位（d-1）となる。

[0049] [化1]



[0050] [例7：含フッ素化合物（E）の合成および評価]

重合工程の条件を表1に示すとおりに変更したほかは例1と同様にして、

含フッ素化合物の含有量（濃度）が20質量%である含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得、例1と同様に評価した。本例では単量体と重合開始剤溶液（1）を仕込む際に、連鎖移動剤（メタノール）も添加した。

[0051] [例8：含フッ素化合物（F-1）の合成および評価]

50 mLの耐圧ガラス製容器に、単量体（f）の50 gと、重合開始剤溶液（1）の0.60 gを仕込んだ後、系内を窒素により置換した。

次いで、内温が40℃になるように加熱しながら攪拌し、72時間重合反応を行った。重合反応終了後、未反応の原料を80℃の真空乾燥により留去して含フッ素化合物（F）の19 gを得た。

セパラブルフラスコに含フッ素化合物（F）と水を仕込み、80℃に保ちつつ72時間攪拌することで加水分解を行い、濃度が5質量%である含フッ素化合物（F-1）の水溶液を得た。含フッ素化合物（F-1）は、含フッ素化合物（F）の末端の $-COOCH_3$ が加水分解されて $-COOH$ に変換された含フッ素重合体である。得られた水溶液を乾燥させて溶媒を除去して含フッ素化合物（F-1）を得た。

セパラブルフラスコ内で、含フッ素化合物（F-1）と、溶媒（3）を、室温で3時間攪拌して、含フッ素化合物の濃度が20質量%の含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得た。

含フッ素化合物（F-1）の質量平均分子量、数平均分子量は、含フッ素化合物（F）の質量平均分子量、数平均分子量、と同じとみなすことができる。これらを表1に示す。

得られた含フッ素化合物（F-1）について、例1と同様に評価した。

[0052] [例9]

例3と同様にして、含フッ素化合物の含有量（濃度）が20質量%である含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を得、評価した。本例ではコーティング組成物のレジスト溶解性評価に用いる上面反射防止膜除去用溶剤を表1に示すとおりに変更した。

[0053]

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
単量体の種類	(a)	(b)	(c)	-	-	(d)	(e)	(f)	(g)
単量体の使用量 [g]	50.0	50.0	50.0	-	-	50.0	50.0	50.0	50.0
重合開始剤溶液 (1) [g]	0.68	0.55	0.42	-	-	0.65	0.65	0.43	0.42
MeOH(連鎖移動剤) [g]	0	0	0	-	-	0.15	0.1	0	0
重合工程 重合開始剤/ 単量体のモル数の合計 の割合 [%]	0.9	0.9	0.9	-	-	0.9	0.9	0.9	0.9
重合反応温度 [°C]	40	40	40	-	-	40	40	40	40
重合反応時間 [時間]	72	72	72	-	-	72	72	72	72
重合体の収量 [g]	17.4	16.1	17.8	-	-	15.1	16.7	19.0	17.8
含フッ素化合物の種類	A1-1	A1-2	A1-3	A2-1	A2-2	D	E	F-1	A1-3
質量平均分子量	5,900	6,000	5,800	7,100	7,200	5,200	6,100	5,000	5,800
数平均分子量	3,000	3,000	2,800	3,800	3,800	2,500	3,100	2,900	2,800
フッ素原子含有量 [質量%]	71	69	70	63	63	68	69	68	70
コーティング用組成物の溶媒	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(3)	(1)
膜厚 [nm]	91	87	92	83	84	87	89	57	92
膜の屈折率 (193nm)	1.36	1.36	1.35	1.34	1.34	1.38	1.38	1.42	1.35
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
上面反射防止膜除去用溶剤	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)
レジスト溶解性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
評価									

[0054] 表1の結果に示されるように、本発明にかかる含フッ素化合物 (A1) または (A2) を用いた例1～5および9のコーティング用組成物によれば、屈折率が1.36以下の膜を得ることができた。

単量体 (a) と単量体 (e) とは、単量体 (a) がC、O、Fのみからなるのに対して、単量体 (e) は炭素原子に水素原子が結合している点で異なる。

る。単量体 (a) のホモポリマーである含フッ素化合物 (A 1-1) を用いた例 1 と、単量体 (e) のホモポリマーである含フッ素化合物 (E) を用いた例 7 とを比較すると、例 7 の方が膜の屈折率がやや高い。このことから、含フッ素重合体の単位中に水素原子が存在すると膜の屈折率が上昇することがわかる。

[0055] 単量体 (c) と単量体 (f) とは側鎖の末端基が異なる。単量体 (c) の側鎖の末端基は $-CF_3$ であり、含フッ素化合物 (F-1) において単量体 (f) に基づく単位の側鎖の末端基はカルボキシ基含有基である。

単量体 (c) のホモポリマーである含フッ素重合体 (A 1-3) を用いた例 3 と、含フッ素化合物 (F-1) を用いた例 8 とを比較すると、例 8 の方が膜の屈折率が格段に高い。この要因として、含フッ素化合物 (F-1) 中に存在するカルボキシ基が、 193 nm の光を吸収する性質を有することが考えられる。

[0056] 単量体 (a) は重合性炭素-炭素二重結合を 1 個のみ有するのに対して、単量体 (d) は両末端に重合性炭素-炭素二重結合を有しており、含フッ素重合体 (D) は上記式 (d-1) で表される単位 (d-1) を有する。単量体 (a) に基づく単位は環を構成しないエーテル性酸素原子を有するが、単位 (d-1) はエーテル性酸素原子が環構造内にのみ存在する。

単量体 (a) のホモポリマーである含フッ素化合物 (A 1-1) を用いた例 1 と、含フッ素化合物 (D) を用いた例 6 とを比較すると、例 6 の方が膜の屈折率がやや高い。このことからエーテル性酸素原子を有していても、それが環構造内に存在すると屈折率低減効果が小さいことがわかる。

[0057] 以上のことから、含フッ素化合物 (A 1) において、重合体中の単位が、C、O、F のみから構成されており、環を構成しないエーテル性酸素原子を有するとともに末端が $-CF_3$ である側鎖を有することが、低屈折率を実現するために重要であることがわかる。また含フッ素重合体中に水酸基やカルボキシ基等の、 193 nm 付近の光を吸収する高極性官能基が存在しないことが、低屈折率化において好ましいことがわかる。

[0058] 例4、5の含フッ素化合物（A2-1）、（A2-2）はいずれもペルフルオロポリエーテル骨格を主鎖に有する化合物である。

主鎖末端が水酸基である含フッ素化合物（A2-1）を用いた例4、および主鎖末端がペルフルオロアルキル基である含フッ素化合物（A2-2）を用いた例5のいずれにおいても、屈折率が1.34と十分に低い膜が得られた。

これらの結果から、ペルフルオロポリエーテル骨格を主鎖に有する含フッ素化合物は屈折率が低く、主鎖末端基の膜の屈折率への影響は小さいことがわかる。

[0059] 表1の膜厚の結果に注目すると、含フッ素溶媒である溶媒（1）を用いた例1～7および9は、水とIPAの混合物である溶媒（3）を用いた例8に比べて、コーティング用組成物中の重合体濃度が同じであるにもかかわらず、膜厚が大きくなった。

これは、溶媒（1）の沸点が水またはIPAのいずれよりも高く、かつ溶媒（1）の表面張力が水またはIPAのいずれよりも低いためと考えられる。つまり、スピンコート液の溶媒として溶媒（1）を使用した場合は、シリコンウェハ上にスピンコート液が広がりやすく、かつシリコンウェハ上に広がったスピンコート液が蒸発しにくいため、スピンコート液がシリコンウェハを覆った状態で存在する時間が長くなり、その結果、膜厚が増大すると考えられる。

[0060] 表1の貯蔵安定性の結果に注目すると、含フッ素溶媒である溶媒（1）を用いた例1～7および9では良好な貯蔵安定性が得られた。

一方、水とIPAの混合物である溶媒（3）を用いた例8は、貯蔵安定性は劣っていた。例8で用いた含フッ素化合物（F-1）は、親水性官能基であるカルボキシ基を有するが、水系の溶媒（3）への溶解性が充分でないことがわかる。

[0061] 表1のレジスト溶解性の結果に注目すると、例1～7および9の含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）をレジスト膜に接触させてもレジスト

膜表面に変化は見られなかった。

一方、水とIPAの混合物である溶媒（3）を用いた例8の含フッ素化合物溶液（コーティング用組成物）を、同様にレジスト膜に接触させたところ、レジスト膜表面に荒れ（ムラ等）が生じた。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明のコーティング用組成物は、フォトリソグラフィにおいて反射防止膜を形成するための組成物として有用である。特に、ArFエキシマレーザ（193nm）を用いたフォトリソグラフィにおいて適した屈折率を有する反射防止膜を形成することができる。

なお、2015年5月28日に出願された日本特許出願2015-108897号および2015年8月7日に出願された日本特許出願2015-157194号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記含フッ素化合物（A 1）および下記含フッ素化合物（A 2）から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

含フッ素化合物（A 1）：下記単位（I）から選ばれる1種の単位のみからなる重合体であって、数平均分子量が1,000～50,000である重合体。

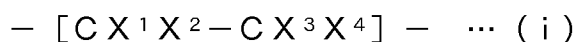
単位（I）：重合性炭素-炭素二重結合を1個のみ有する単量体に基づく単位であって、炭素原子、酸素原子およびフッ素原子のみで構成され、1以上の側鎖を有し、少なくとも1つの側鎖は、環を構成しないエーテル性酸素原子を1以上含み、かつ末端が-CF₃である、単位。

含フッ素化合物（A 2）：主鎖にペルフルオロポリエーテル骨格を有する、数平均分子量が1,000～50,000である化合物。

[請求項2] さらに溶媒を含む、請求項1に記載のコーティング用組成物。

[請求項3] コーティング用組成物中の溶媒の含有量が70～99質量%である、請求項2に記載のコーティング用組成物。

[請求項4] 前記単位（I）が下式（i）で表される単位である、請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。



（式中、X¹、X²、X³、X⁴のうちの少なくとも1個は、それぞれ独立に、環を構成しないエーテル性酸素原子を1～4個含む炭素数1～12のペルフルオロ飽和炭化水素基を示し（ただし、前記エーテル性酸素原子の数は炭素数以下である。）、他は、環を構成しないエーテル性酸素原子を含まない炭素数1～12のペルフルオロ飽和炭化水素基、またはフッ素原子を示す。）

[請求項5] X¹、X²、X³、X⁴のうちの少なくとも1個が、-O-R^{f1}基（R^{f1}基は炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を0～3個含む炭

素数 1 ～ 12 のペルフルオロ飽和炭化水素基である。) である、請求項 4 に記載のコーティング用組成物。

[請求項6] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうちの 1 個が $-O-R^{f1}$ 基であり、他の 3 個がフッ素原子である、請求項 5 に記載のコーティング用組成物。

[請求項7] 前記含フッ素化合物 (A1) の 193nm における屈折率が 1.32 ～ 1.36 である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。

[請求項8] 前記含フッ素化合物 (A2) が下式 (11) で表される化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。



(式中、Y、Z はそれぞれ独立に 1 価の有機基 (ただし、Y は $-O-$ と結合する側の原子が酸素原子でなく、Z は $-(C_nF_{2n}O)_m-$ と結合する側の原子が酸素原子ではない。) を示し、n は 1 ～ 5 の整数を示し、m は 2 ～ 200 の整数を示し、m が 2 以上のとき、1 分子中に存在する複数の $(C_nF_{2n}O)$ は互いに同じであってもよく、異なってもよい。)

[請求項9] 前記含フッ素化合物 (A2) の 193nm における屈折率が 1.32 ～ 1.36 である、請求項 1、2、3 または 8 に記載のコーティング用組成物。

[請求項10] 前記溶媒が含フッ素溶媒である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。

[請求項11] 前記含フッ素溶媒のフッ素原子含有量が 65 質量%以上である、請求項 10 に記載のコーティング用組成物。

[請求項12] フォトレジスト層の表面上に反射防止膜が設けられたフォトレジスト積層体を製造する方法であって、フォトレジスト層の表面上に、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のコーティング用組成物を塗布して該コーティング用組成物からなる塗膜を形成し、塗膜が溶媒を含む場合は次いで前記塗膜から溶媒を除去することを特徴とするフォトレ

ジスト積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/12(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i,
H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D127/12, C09D171/00, G03F7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-241332 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 September 1993 (21.09.1993), claims; paragraphs [0010] to [0013] (Family: none)	1-12
X	JP 06-041768 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 February 1994 (15.02.1994), claims; paragraph [0017]; examples (Family: none)	1-12
X	JP 62-062520 A (Hitachi, Ltd.), 19 March 1987 (19.03.1987), claims; page 3, upper left column, lines 5 to 16; page 4, upper right column, lines 7 to 15 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June 2016 (08.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 08-044066 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 February 1996 (16.02.1996), claims; examples (Family: none)	1-7, 9, 12 8, 10-11
X A	JP 59-167849 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 September 1984 (21.09.1984), claims; page 2, upper left column, lines 2 to 6; example 1 (Family: none)	1-10 11-12
X A	JP 04-202278 A (Tosoh Corp.), 23 July 1992 (23.07.1992), claims; example 1 (Family: none)	1-11 12
X A	WO 2003/087176 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 23 October 2003 (23.10.2003), claims; page 5, lines 18 to 23 & JP 2005-522539 A & US 2003/0191258 A1 & US 2005/0107510 A1 & EP 1492826 A1 & CN 1646582 A	1-9 10-12
A	JP 2006-160988 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2012-173501 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-129519 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-255328 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2011-170208 A (Dainippon Printing Co., Ltd., Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D127/12, C09D171/00, G03F7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 05-241332 A (東京応化工業株式会社) 1993.09.21, 【特許請求の範囲】、【0010】-【0013】 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 06-041768 A (信越化学工業株式会社) 1994.02.15, 【特許請求の範囲】、【0017】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福山 則明

4Z

4870

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 62-062520 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 19, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第5-16行, 第4頁右上欄第7-15行 (ファミリーなし)	1-12
X A	JP 08-044066 A (三菱化学株式会社) 1996. 02. 16, 【特許請求の範囲】,【実施例】 (ファミリーなし)	1-7, 9, 12 8, 10-11
X A	JP 59-167849 A (日立マクセル株式会社) 1984. 09. 21, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第2-6行, 実施例1 (ファミリーなし)	1-10 11-12
X A	JP 04-202278 A (東ソー株式会社) 1992. 07. 23, 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-11 12
X A	WO 2003/087176 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2003. 10. 23, Claims, 第5頁第18-23行 & JP 2005-522539 A & US 2003/0191258 A1 & US 2005/0107510 A1 & EP 1492826 A1 & CN 1646582 A	1-9 10-12
A	JP 2006-160988 A (旭硝子株式会社) 2006. 06. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2012-173501 A (旭硝子株式会社) 2012. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-129519 A (旭硝子株式会社) 2008. 06. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-255328 A (関東電化工業株式会社) 2008. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-170208 A (大日本印刷株式会社, 関東電化工業株式会社) 2011. 09. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-12