

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-139123

(P2016-139123A)

(43) 公開日 平成28年8月4日(2016.8.4)

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)

F 1

G03F 7/11
C09D 201/00
C09D 7/12
C09D 5/00
B32B 27/18

503
4 F 100
4 J 038
D
Z

テーマコード(参考)

2 H 125

4 F 100

4 J 038

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2015-243934 (P2015-243934)
(22) 出願日 平成27年12月15日 (2015.12.15)
(31) 優先権主張番号 62/097,667
(32) 優先日 平成26年12月30日 (2014.12.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 509266480
ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
大韓民国 331-980 チュンチョン
ナムード チョナンシ ソブクーク 3
コンダン 1-ロ 56
(74) 代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72) 発明者 ソンジョン・リー
大韓民国 チュンチョンナンード 331
-980 チョナンシ ソブクーク 1
-ロ 3ゴンダン 56 ローム・アンド
・ハース・エレクトロニック・マテリアル
ズ・コリア・リミテッド内

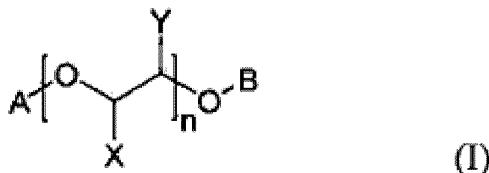
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オーバーコートされたフォトレジストと共に使用するためのコーティング組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】オーバーコートされたフォトレジストと共に用いるための反射防止コーティング組成物を提供する。

【解決手段】フォトレジストリーフ像を形成するための方法であって、a) 基材上に、1) マトリックスポリマー及び2) 表面エネルギー調整剤を含むコーティング組成物の層を塗布することと、b) 前記コーティング組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を塗布することと、を含み、前記表面エネルギー調整剤は、以下の式(I)に対応する構造を含み、式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたアリールであり、X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリールであり、nは正の整数である、前記方法。



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

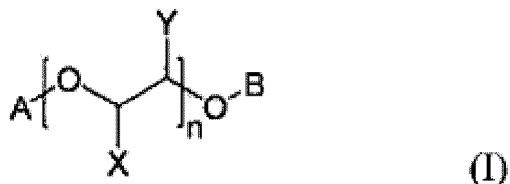
フォトレジストリーフ像を形成するための方法であって、

a) 基材上に、1) マトリックスポリマー及び2) 表面エネルギー調整剤を含むコーティング組成物の層を塗布することと、

b) 前記コーティング組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を塗布することと、を含み、

前記表面エネルギー調整剤は、以下の式(I)

【化1】



10

に対応する構造を含み、式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたアリールであり、X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリールであり、

nは正の整数である、前記方法。

【請求項 2】

前記フォトレジスト組成物は、活性化放射線で撮像され、前記撮像されたフォトレジスト組成物層は、現像されてフォトレジストリーフ像を提供する、請求項1に記載の前記方法。

【請求項 3】

現像液は、前記撮像されたフォトレジスト組成物層に塗布され、前記フォトレジスト層の非露光部分は、前記現像液によって除去される、請求項2に記載の前記方法。

【請求項 4】

前記表面調整剤は、300～5,000の数平均分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記コーティング組成物は、前記表面剤を、前記コーティング組成物の全固形分に基づいて1重量パーセント～10重量パーセントの量で含む、請求項1に記載の前記方法。

【請求項 6】

前記コーティング組成物層は、前記フォトレジスト組成物層を塗布する前に熱処理される、請求項1に記載の前記方法。

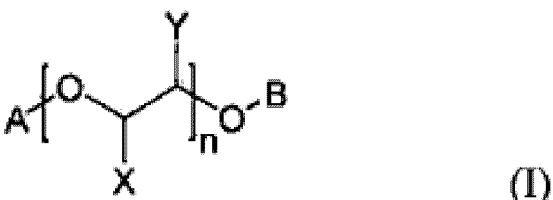
【請求項 7】

コーティングされた基材であって、その上に、

1) a) マトリックスポリマー及びb) 表面エネルギー調整剤を含むコーティング組成物と、

2) 前記コーティング組成物層の上にフォトレジスト組成物の層と、を有する基材を含み、前記表面エネルギー調整剤は、以下の式(I)：

【化2】



30

に対応する構造を含み、

50

式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたアリールであり、

X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリールであり、

nは正の整数である、前記コーティングされた基材。

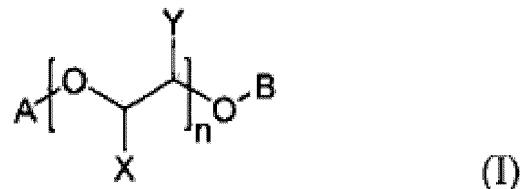
【請求項8】

オーバーコートされたフォトレジスト組成物層と共に用いるためのコーティング組成物であって、前記コーティング組成物は、

1)マトリックスポリマーと、

2)前記マトリックスポリマーとは異なり、かつ以下の式(I):

【化3】



に対応する構造を含む表面エネルギー調整剤と、を含み、

式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたアリールであり、

X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリールであり、

nは正の整数である、前記コーティング組成物。

【請求項9】

架橋剤をさらに含む、請求項8に記載の前記コーティング組成物。

【請求項10】

前記コーティング組成物は溶剤担体と配合される、請求項8に記載の前記コーティング組成物。

10

20

20

30

40

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は組成物に関し、具体的には、マイクロエレクトロニクス用途に用いるための反射防止コーティング組成物(例えば、「BARC」)に関する。本発明の組成物は、表面エネルギー調整剤を含む。

【0002】

フォトレジストは、基材への画像の転写のために用いられる感光膜である。フォトレジストのコーティング層が基材上に形成され、その後、フォトレジスト層がフォトマスクを介して活性化放射線源に露光される。露光後、フォトレジストが現像されて、基材の選択的加工を許容するレリーフ像を提供する。

【0003】

フォトレジストを露光するために用いられる活性化放射線の反射は、しばしばフォトレジスト層にパターニングされる画像の解像度に限度をもたらす。基材/フォトレジストインターフェースからの放射線の反射は、フォトレジストにおける放射強度に空間的変動を引き起こす場合があり、結果的に現像時の非均一のフォトレジスト線幅を生じさせる。放射線は、基材/フォトレジストインターフェースから露出が意図されないフォトレジストの領域内に散乱する可能性もあり、この場合もやはり結果的に線幅変動を生じさせる。

【0004】

反射放射線の問題を減らすために用いられる1つの手法は、基材表面とフォトレジスト

50

コーティング層との間に介在する放射線吸収層の使用である。米国特許第2007026458号及び同第2010029556号を参照されたい。また、Proceedings of SPIE, vol. 7972, 9720Q (2011)も参照されたい。

【0005】

液浸リソグラフィを含む、ポジ型現像の実用分解能を拡大するためにかなりの努力がなされてきている。かかる一例は、特定の現像液、典型的にはケトン、エステル、またはエーテル等の有機現像液を用いた、伝統的にポジ型の化学増幅されたフォトレジストのネガ型現像(NTD)を含み、不溶性の露出領域によって作成されたパターンを残す。例えば、米国特許第6790579号を参照されたい。

【0006】

しかしながら、NTDプロセスを用いることで、ある特定の問題が結果として生じ得る。現像されたフォトレジストパターンは、例えば、露出前のレジスト層と比べて著しい厚さ損失を示し得る。これは、その後のエッチング中のレジストパターンの一部の完全な浸食に起因するパターン欠陥を引き起こし得る。より厚いレジスト層の使用は、焦点深度の減少及びパターン崩壊などの他の問題が結果として生じる可能性があるため、実用的な解決策とはならないであろう。

【0007】

電子デバイス製造者は、反射防止コーティング層上にパターニングされるフォトレジスト画像の改善された解像度を絶えず求めている。

【発明の概要】

【0008】

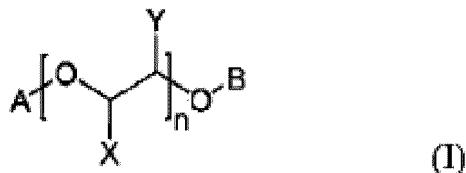
我々は、オーバーコートされたフォトレジスト組成物と共に使用され得る新たなコーティング組成物を提供する。好ましい態様では、本発明のコーティング組成物は、オーバーコートされたレジスト層のための効果的な反射防止層として機能することができる。

【0009】

好ましいコーティング組成物は、1)マトリックスポリマーと、2)式(I)：

【0010】

【化1】



【0011】

に対応する構造を含む表面エネルギー調整剤と、を含み得、式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたアリールであり、X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリールであり、nは正の整数である。

【0012】

好ましいコーティング組成物は、オーバーコートされたフォトレジスト層の改善されたパターン崩壊マージンを提供することができる。

【0013】

特に、我々は、本明細書に開示される下地コーティング組成物を用いることでレジストパターン崩壊の発生、特にオーバーコートされたポジ型レジストのネガ型現像で発生する可能性のあるものを最小限にすることができるを見出した。例えば、以下に続く実施例に記載される結果を参照されたい。

【0014】

いかなる理論にも縛られることなく、我々は、ネガ型現像(NTD)プロセスにおけるポジ型フォトレジストの崩壊マージンが、底部反射防止コーティング(BARC)を含む

10

20

30

40

50

下層の表面エネルギーに依存し得ることを見出した。

【0015】

我々は、所定のフォトレジストについて、B A R C 膜を最適な表面エネルギーで用いることにより崩壊マージンを最大化することができるを見出した。この場合も同様に、いかなる理論にも縛られることなく、我々は、B A R C 膜表面エネルギーを、N T D プロセス中に残っている（すなわち、露出されたフォトレジスト）パターンの表面エネルギーと類似するように調整することによって、向上した結果（低下レジストパターン崩壊を含む）を得ることができると考える。

【0016】

反射防止用途について、本発明の下地組成物はまた、オーバーコートされたレジスト層を露光するのに用いられる望ましくない放射線を吸収することができる発色団を含む成分を含有するのが好ましく、レジスト層に反射して戻るのを防ぐ。マトリックスポリマーまたは表面エネルギー調整剤は、かかる発色団を含んでもよく、または、コーティング組成物は、好適な発色団を含むさらなる成分を含んでもよい。

10

【0017】

オーバーコートされたフォトレジストとの使用において、コーティング組成物は、その上に1つ以上の有機または無機コーティング層を有し得る半導体ウェハなどの基材上に塗布されてもよい。塗布されたコーティング層は、フォトレジスト層でオーバーコートされる前に、任意に熱処理されてもよい。かかる熱処理は、コーティング組成物層の架橋を含む硬化を引き起こしてもよい。かかる架橋は、1つ以上の組成物成分との間での硬化及び/または共有結合形成反応を含んでもよく、コーティング組成物層の水接触角を調節することができる。

20

【0018】

その後、フォトレジスト組成物は、コーティング組成物層上に塗布されてもよく、続いで塗布されたフォトレジスト組成物層をパターニングされた活性化放射線で撮像し、撮像されたフォトレジスト組成物層が現像されて、フォトレジストトレリーフ像を提供する。

【0019】

多種多様のフォトレジストを、本発明のコーティング組成物と組み合わせて（すなわち、オーバーコートして）用いてもよい。本発明の下地コーティング組成物と用いるための好ましいフォトレジストは化学增幅されたレジストであり、特に1つ以上の光活性化合物を含有するネガ型フォトレジスト及び光生成された酸の存在下で非ブロック化または開裂反応を受ける単位を含有する樹脂成分である。

30

【0020】

好ましい態様では、フォトレジスト組成物は、現像プロセス後に露光領域が残るネガ型レジストのために設計されるが、ポジ型現像もまた、フォトレジスト層の露出部分を除去するために使用することができる。

【0021】

本発明はさらに、フォトレジストトレリーフ像の形成方法、及び本発明のコーティング組成物を単独でまたはフォトレジスト組成物と組み合わせてコーティングした基材（マイクロエレクトロニクスウェハ基材など）を含む新規の製品を提供する。

40

【0022】

本発明の他の態様は、以下に開示される。

【発明を実施するための形態】

【0023】

我々は、オーバーコートされたフォトレジスト層に特に有用な新たな有機コーティング組成物を提供する。上記のように、好ましいコーティング組成物は、1)マトリックスポリマー及び2)表面エネルギー調整剤を含んでもよい。本発明の好ましいコーティング組成物は、スピンドルコーティング（スピンドルオン組成物）で塗布されて溶剤組成物として配合されてもよい。本発明のコーティング組成物はオーバーコートされたフォトレジストのための反射防止組成物として、及び/またはオーバーコートされたフォトレジスト組成物コー

50

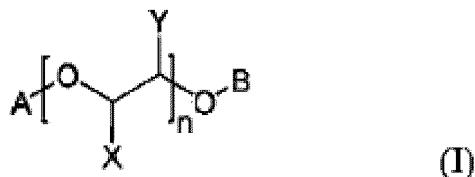
ティング層のための平坦化もしくはピアフィル組成物として、特に有用である。

【0024】

本明細書に開示されるコーティング組成物に用いるための表面エネルギー調整剤は、以下の式(I)：

【0025】

【化2】



10

【0026】

に対応する構造を含み、式中、A及びBはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたC₁～C₁₀アルキルなどの任意に置換されたアルキル、または任意に置換された炭素環式アリール（例えば、フェニル、ナフチルなど）などの任意に置換されたアリールもしくはなどの任意に置換されたヘテロアリールであり、X及びYはそれぞれ独立して、水素、任意に置換されたC₁～C₁₀アルキルなどの任意に置換されたアルキル、または任意に置換されたフェニルもしくは任意に置換されたナフチルなどの任意に置換された炭素環式アリールであり、nは正の整数であり、nは好ましくは1～約20、30、40、50、60、70、90、80、100、150、または200以上であってもよい。

【0027】

特定の態様では、A及びBの少なくとも1つまたは両方は好適に、任意に置換されたフェニルもしくは任意に置換されたナフチルなどの任意に置換された炭素環式アリールである。特定の態様では、A、B、X及び/またはYの1つ以上が任意に置換されたアルキルである。特定の態様では、1つ以上のA、B、X及び/またはYは水素である。

【0028】

本明細書において言及されるように、「ヘテロアリール」（上記式(I)の任意に置換されたアリール置換基A及び/またはBとして）は、単環であれば1～3ヘテロ原子を、二環であれば1～6ヘテロ原子を、または三環であれば1～9ヘテロ原子を有する、芳香族5～8員環単環系、8～12員環二環系、または11～14員環三環系を含み、当該ヘテロ原子はO、N、またはS（例えば、単環、二環、または三環であれば、それぞれ炭素原子及びN、O、またはSの1～3、1～6、もしくは1～9ヘテロ原子）より選択され、各環の0、1、2、3、または4原子は置換基で置換されてもよい。ヘテロアリール基の例には、ピリジル、フリルまたはフラニル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、チオフェニルまたはチエニル、キノリニル、インドリル、チアゾリルなどを含む。

【0029】

「任意に置換された」多種多様の材料及び置換基（上記式(I)のA、B、X及びY基を含む）は、例えば、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、ニトロ、ヒドロキシ、アミノ、C₁～C₄アルキルなどのアルキル、C₂～C₈アルケニルなどのアルケニル、C₁～C₈アルキルアミノなどのアルキルアミノ、フェニル、ナフチル、アントラセニルなどの炭素環式アリールによって、1つ以上の置換可能な位置で好適に置換されてもよい。

【0030】

好ましくは、マトリックスポリマー及び1つ以上の表面調整剤は異なる材料である、すなわち、マトリックスポリマーは反射防止コーティング膜の光学特性、及び表面エネルギー調整剤は表面特性の変形ならびにフォトレジスト膜との界面特性の原因である。マトリックスポリマーは任意に、熱処理中に少なくとも1つの表面エネルギー調整剤と共有結合することもできるが、共有結合の形成は本発明において必須ではない。

【0031】

20

30

40

50

好ましい表面エネルギー調整剤は、好適に約40～200,000以上のM_nを有してもよい。一般的に好ましい実施形態では、表面エネルギー調整剤は100～8000、9000、または10,000など約100以上のM_n、より典型的には約100、200、300、400、500～約1000、2000、3000、4000または5000までのM_nを有し、多くの組成物については300～5000のM_nが特に好適である。

【0032】

特に好ましい表面調整剤には、以下のものなどのポリ(エチレングリコール)及びそれらのエーテルが含まれる：

【0033】

【化3】

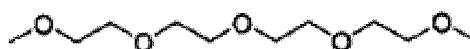
10



ポリ(エチレングリコール)



ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル



テトラエチレングリコールジメチルエーテル

【0034】

20

1つ以上の表面調整剤は、コーティング組成物中に、コーティング組成物の全固形分の重量に基づいて0.1重量パーセント～10、15、20、30、40重量パーセント以上、より典型的にはコーティング組成物の全固形分の重量に基づいて1、2、または3重量パーセント～5、10、15、または20重量パーセント以上の量で好適に存在する。

【0035】

本発明の好ましいコーティング組成物は、表面調整剤を含有しない比較可能な組成物に対して低下した(より低い数の)静的水接触角を示すであろう。好ましいコーティング組成物は、比較的低い量の表面エネルギー調整剤を用いて著しい(例えば、少なくとも10度の)水接触角の低下を示す。例えば、表面エネルギー調整剤を2または3重量パーセント(コーティング組成物の全固形分に基づく重量パーセント)で用いることで、塗布されたコーティング組成物での水静的接触角(以下に続く実施例に記載する水静的接触角測定プロトコル(Water Static Contact Angle Measurement Protocol)によって求められる静的水接触角)のおよそ10度以上の低下を提供することができる。

30

【0036】

多種多様の樹脂が下地コーティング組成物のマトリックスポリマーとして作用してもよい。

【0037】

40

本発明のコーティング組成物の特に好ましいマトリックス樹脂は、ポリエステル結合を含んでもよい。ポリエステル樹脂は、1つ以上のポリオール試薬と1つ以上のカルボキシ基含有(カルボン酸、エステル、無水物など)化合物との反応によって容易に調製可能である。好適なポリオール試薬は、ジオール、グリセロール、及びトリオール、例えばジオールなどのジオール類はエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、シクロブチルジオール、シクロペンチルジオール、シクロヘキシルジオール、ジメチルオルシクロヘキサン(dimethylol cyclohexane)であり、及びグリセロール、トリメチルオルエタン、トリメチルオルプロパンなどのトリオール類を含む。

【0038】

本発明のコーティング組成物のマトリックス樹脂は、米国特許第6852421号及び同第8501383号に開示されるシアヌレート基などの多種多様の追加基を含んでもよ

50

い。

【0039】

本発明のコーティング組成物の特に好ましいマトリックス樹脂は、1つ以上のシアヌレート基及びポリエステル結合を含んでもよい。

【0040】

記載するように、反射防止用途について、樹脂を形成するために反応される1つ以上の化合物は、オーバーコートされたフォトレジストコーティング層を露出するために使用された放射線を吸収するための発色団として機能する部分を好適に含む。例えば、フタル酸エステル（例えば、フタル酸またはフタル酸ジアルキル（すなわち、1～6個の炭素原子を有する各エステル、好ましくはジメチルまたはフタル酸エチルなどのジエステル）を芳香族または非芳香族ポリオール、及び任意に他の反応化合物と重合して、193nmなどの200nm未満の波長で撮像されたフォトレジストを有して使用されるコーティング組成物で特に有用なポリエステルを提供してもよい。イソシアヌレート化合物もまた1つ以上のポリオールと重合されて、本下地コーティング組成物に有用な樹脂を提供してもよい。248nmまたは193nmなどの300nm未満波長または200nm未満波長で撮像されたオーバーコートされたフォトレジストを有する組成物に用いられる樹脂であるナフチル化合物を重合してもよく、例えばジアルキル特にジ-C₁—₆アルキルナフタレンジカルボキシレートの1つまたは2つ以上のカルボキシル置換基を含有するナフチル化合物を重合してもよい。反応性アントラセン化合物、例えば、1つ以上のメチルエステルもしくはエチルエステル基などの1つ以上のカルボキシまたはエステル基を有するアントラセン化合物もまた、好まれる。

10

20

30

40

【0041】

発色団単位を含有する化合物はまた、1つまたは好ましくは2つ以上のヒドロキシ基を含有し、カルボキシル含有化合物と反応してもよい。例えば、1つ、2つまたはそれ以上のヒドロキシル基を有するフェニル化合物もしくはアントラセン化合物は、カルボキシル含有化合物と反応してもよい。

【0042】

追加で、反射防止目的で使用される下地コーティング組成物は、水接触角調節を提供する樹脂成分とは別々の発色団ユニットを含有する材料（例えば、光酸不安定基及び/または塩基反応性基を含有する樹脂）を含有してもよい。例えば、コーティング組成物は、フェニル、アントラセン、ナフチルなどの単位を含有するポリマーまたは非ポリマー化合物を含んでもよい。しかしながら、水接触角調節を提供する1つ以上の樹脂もまた、発色団部分を含有することがしばしば好まれる。

【0043】

好ましくは、本発明の下地コーティング組成物のマトリックス樹脂は、約1,000～約10,000,000ダルトン、より典型的には約2,000～約100,000ダルトンの重量平均分子量(M_w)を、及び約500～約1,000,000ダルトンの数平均分子量(M_n)を有する。本発明のポリマーの分子量(M_w または M_n のいずれか)は、ゲル浸透クロマトグラフィによって好適に求められる。

【0044】

多くの好ましい実施形態では、マトリックスポリマーは下地コーティング組成物の主要な固形成分となる。例えば、マトリックスポリマーは好適に、コーティング組成物の全固形分に基づいて50～99.9重量パーセント、より典型的にはコーティング組成物の全固形分に基づいて80～95重量パーセントで存在してもよい。本明細書において言及されるように、コーティング組成物の固形分は、溶剤担体を除いたコーティング組成物のすべての材料を指す。

【0045】

記載のように、本発明の好まれる下地コーティング組成物は、例えば熱及び/または放射線処理によって架橋可能である。例えば、本発明の好ましい下地コーティング組成物は、コーティング組成物の1つ以上の他の成分と架橋可能な別の架橋剤成分を含有してもよ

50

い。一般的に好まれる架橋コーティング組成物は別の架橋剤成分を含む。

【0046】

欧洲特許出願第542008に開示される架橋剤を含む多種多様の架橋剤を使用してもよい。例えば、好適なコーティング組成物架橋剤には、Cytotec Industries社によって製造される、Cymel 300、301、303、350、370、380、11116及び1130の商標名で販売されるものなどのメラミン樹脂を含むメラミン材料などのアミン系架橋剤が含まれる。グリコルリルが特に好まれ、Cytotec Industries社より入手可能なグリコルリルを含む。ベンゾクアナミン及び尿素系材料もまた好適であり、Cytotec Industries社からCymel 1123及び1125の名称で入手可能なベンゾクアナミン樹脂、ならびにCytotec Industries社からPowderlink 1174及び1196の名称で入手可能な尿素樹脂を含む。市販されていることに加えて、かかるアミン系樹脂は、例えばアクリルアミドまたはメタクリルアミドコポリマーをホルムアルデヒドとアルコール含有溶液内で反応させること、あるいはN-アルコキシメチルアクリルアミドまたはメタクリルアミドを他の好適なモノマーと共に重合させることによって調製してもよい。

10

【0047】

本発明のコーティング組成物の架橋剤成分は一般的に、コーティング組成物の全固形分(溶剤担体を除くすべての成分)の約5~50重量パーセントの量、より典型的には全固形分の約5~25重量パーセントの量で存在する。

20

【0048】

本発明の特に好ましいコーティング組成物はまた、熱酸発生剤化合物を含有してもよい。熱酸発生剤の活性化によるコーティング組成物の熱誘起架橋が一般的に好まれる。

【0049】

コーティング組成物に用いるための好適な熱酸発生剤化合物は、反射防止組成物コーティング層の硬化中に触媒作用を及ぼすまたは架橋を促進するために、例えばアレーンスルホン酸アンモニウム塩(例えば、トルエンスルホン酸アンモニウム塩)といったイオン性もしくは実質的に中性の熱酸発生剤を含む。典型的に、1つ以上の熱酸発生剤は、組成物の全乾燥成分(溶剤担体を除くすべての成分)の約0.1~10重量パーセントの濃度、より好ましくは全乾燥成分の約0.5~2重量パーセントで、コーティング組成物に存在する。

30

【0050】

本発明の、特に反射制御用途についてのコーティング組成物は、オーバーコートされたフォトレジスト層を露光するために用いられる放射線を吸収する追加の染料をも含有してもよい。他の任意の添加剤には、表面レベリング剤、例えば、商標名Silwet 7604で入手可能なレベリング剤、またはスリーエム社より入手可能な界面活性剤FC 171もしくはFC 431が含まれる。

40

【0051】

本発明の下地コーティング組成物もまた、オーバーコートされたフォトレジスト組成物と用いるものとして記載される光酸発生剤を含む光酸発生剤などの他の材料を含んでもよい。反射防止組成物内での光酸発生剤のかかる使用の記載については、米国特許第6261743を参照されたい。

【0052】

本発明の液体コーティング組成物を作製するには、コーティング組成物の成分は、例えば、1つ以上のオキシイソ酪酸エステル、特にメチル-2-ヒドロキシイソブチレート、乳酸エチル、または2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの1つ以上のグリコールエーテル、メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール、及びエトキシプロパノールなど、エーテル及びヒドロキシ部分の両方を有する溶剤、メチル2-ヒドロキシイソブチレート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ

50

メチルエーテルアセテートなどのエステル、ならびに二塩基エステル、プロピレンカルボネート、及びガンマブチロラクトンなどの他の溶剤など、好適な溶剤に溶解される。溶剤中の乾燥成分の濃度は、塗布方法などいくつかの要因に依存する。一般的に、下地コーティング組成物の固形分はコーティング組成物の全重量の約0.5~20重量パーセントで変動し、好ましくは、固形分はコーティング組成物の全重量の約0.5~10重量パーセントで変動する。

〔 0 0 5 3 〕

例示的なフォトレジストシステム

下地コーティング組成物と用いるためのフォトレジストは典型的にポリマーと1つ以上の酸発生剤とを含む。一般的に好ましいのはポジ型レジストであり、レジストポリマーはレジスト組成物にアルカリ性の水溶解性を与える官能基を有する。例えば、好まれるのは、ヒドロキシルまたはカルボキシレートなどの極性官能基、またはリソグラフィ加工のときにかかる極性部分を遊離させることができる酸不安定基を含む、ポリマーである。好ましくは、ポリマーは、水性アルカリ溶液で現像可能なレジストを行うのに十分な量でレジスト組成物に用いられる。

〔 0 0 5 4 〕

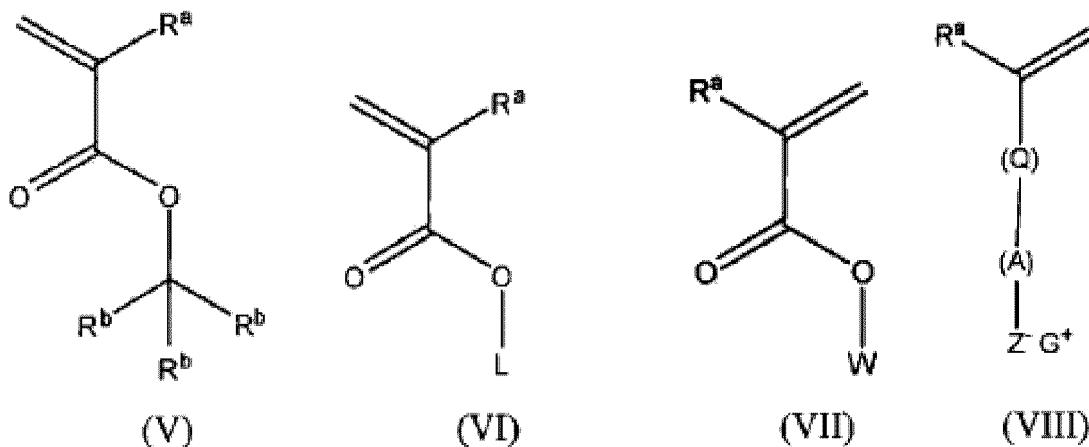
酸発生剤もまた、フェノールを含む任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチル、及び任意に置換されたアントラセンなどの、芳香族基を含有する繰り返し単位を含むポリマーと好適に用いられる。ポリマーを含有する任意に置換されたフェニル（フェノールを含む）は、EUV及び電子線（e-beam）放射で撮像されるものを含む多くのレジストシステムに特に好適である。ポジ型レジストについては、ポリマーはまた、酸不安定基を含む1つ以上の繰り返し単位を好ましく含有する。例えば、任意に置換されたフェニルまたは他の芳香族基を含有するポリマーの場合では、ポリマーは、アクリレートまたはメタクリレート化合物のモノマーを酸不安定エステルと重合することで形成されるポリマー（例えば、t-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタクリレート）など、1つ以上の酸不安定部分を含有する繰り返し単位を含んでもよい。かかるモノマーは、任意にフェニルなどの芳香族基を含む1つ以上の他のモノマー、例えばスチレンまたはビニルフェノールモノマーで共重合されてもよい。

〔 0 0 5 5 〕

かかるポリマーの形成に用いられる好ましいモノマーは：以下の式（V）を有する酸不安定モノマー、以下の式（VI）のラクトン含有モノマー、アルカリ現像液中の溶解率を調整するための以下の式（VII）の塩基可溶性モノマー、及び以下の式（VIII）の酸発生モノマー、または少なくとも1つの上記のモノマーを含む組み合わせ、を含み、

(0 0 5 6)

【化 4】



【 0 0 5 7 】

式中、各 R^a は独立して H、F、-CN、 C_1-C_9 アルキル、または C_1-C_9 フル

オロアルキルである。式(V)の酸脱保護モノマーでは、R^bは独立してC₁₋₂₀アルキル、C₃₋₂₀シクロアルキル、C₆₋₂₀アリール、またはC₇₋₂₀アラルキルであり、各R^bは別々であるか、少なくとも1つのR^bは隣接するR^bと結合して環状構造を形成する。式(VI)のラクトン含有モノマーでは、Lは単環、多環、または縮環多環のC₄₋₂₀ラクトン含有基である。式(VII)の塩基可溶性モノマーでは、Wは1-2以下のpK_aを有する、ハロゲン化または非ハロゲン化、芳香族または非芳香族のC₂₋₅₀ヒドロキシル含有有機基である。式(VIII)の酸発生モノマーでは、Qはエステル含有または非エステル含有及びフッ素化または非フッ素化であり、C₁₋₂₀アルキル、C₃₋₂₀シクロアルキル、C₆₋₂₀アリール、もしくはC₇₋₂₀アラルキル基であり、Aはエステル含有または非エステル含有及びフッ素化または非フッ素化であり、C₁₋₂₀アルキル、C₃₋₂₀シクロアルキル、C₆₋₂₀アリール、もしくはC₇₋₂₀アラルキルであり、Z⁻はカルボン酸塩、スルホン酸塩、スルホンアミドのアニオン、またはスルホンイミドのアニオンを含むアニオン性部分であり、G⁺はスルホニウムまたはヨードニウムカチオンである。

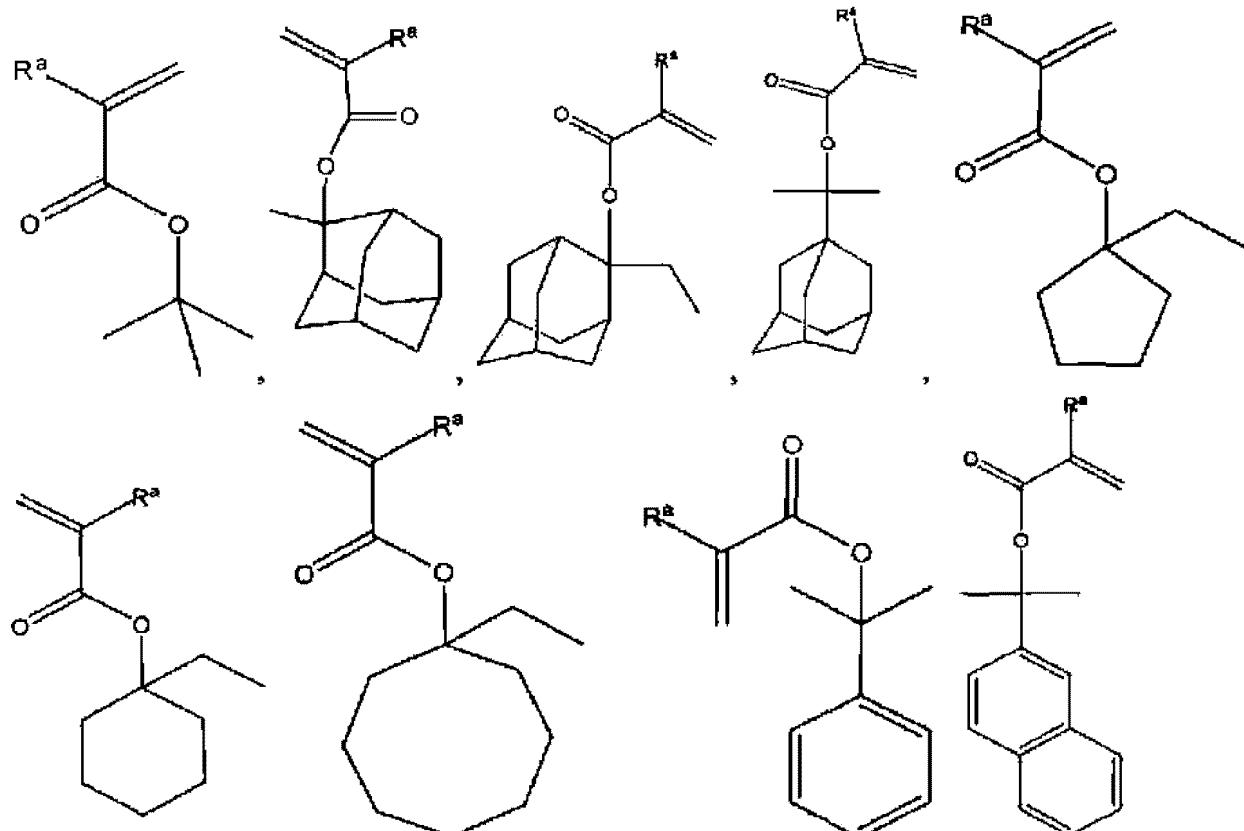
10

【0058】

例示的な酸脱保護モノマーは以下を含むがこれらに限定されず、

【0059】

【化5】



20

30

40

5

【0060】

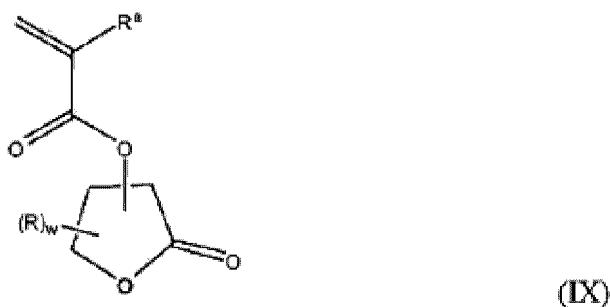
または上記の少なくとも1つを含む組み合わせを含み、式中、R^aはH、F、-CN、C₁₋₆アルキル、またはC₁₋₆フルオロアルキルである。

【0061】

好適なラクトンモノマーは以下の式(IX)のものであってもよく、

【0062】

【化6】



10

【0063】

式中、 R^a は H、F、-CN、 C_{1-6} アルキル、または C_{1-6} フルオロアルキルであり、R は C_{1-10} アルキル、シクロアルキル、またはヘテロシクロアルキルであり、w は 0 ~ 5 の整数である。式 (IX) では、R はラクトン環と直接接続するかラクトン環及び / または 1 つ以上の R 基に共有して接続しており、エステル部分はラクトン環に直接、または R を介して間接的に接続される。

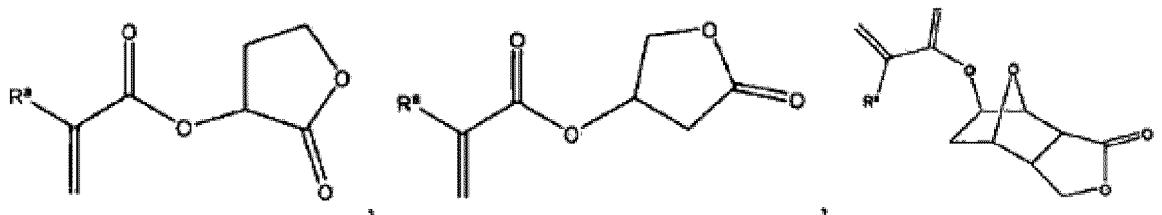
【0064】

例示的なラクトン含有モノマーは、

【0065】

【化7】

20



【0066】

を、または少なくとも 1 つの上述のモノマーを含む組み合わせを含み、式中、 R^a は H、F、-CN、 C_{1-10} アルキル、または C_{1-10} フルオロアルキルである。

30

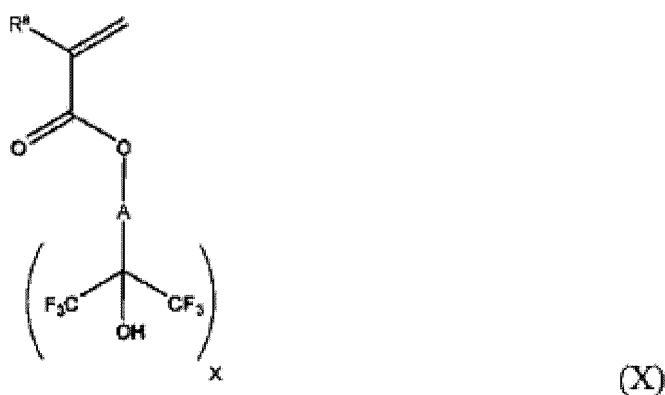
【0067】

好適な塩基可溶性モノマーは以下の式 (X) のものであってもよく、

【0068】

【化8】

40



【0069】

式中、各 R^a は独立して H、F、-CN、 C_{1-10} アルキル、または C_{1-10} フルオロアルキルであり、A はヒドロキシル含有または非ヒドロキシル含有、エステル含有または非エステル含有、フッ素化または非フッ素化の C_{1-20} アルキレン、 C_{3-20} シ

50

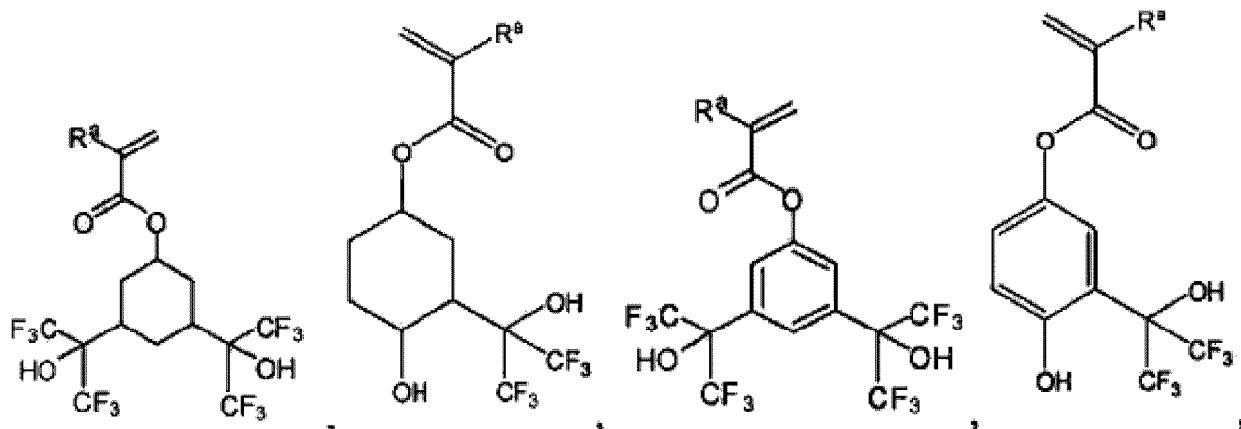
クロアルキレン、 C_{6-20} アリーレン、または C_{7-20} アラルキレンであり、 \times は0~4の整数であり、 \times が0であるとき、Aはヒドロキシ含有 C_{6-20} アリーレンである。

【0070】

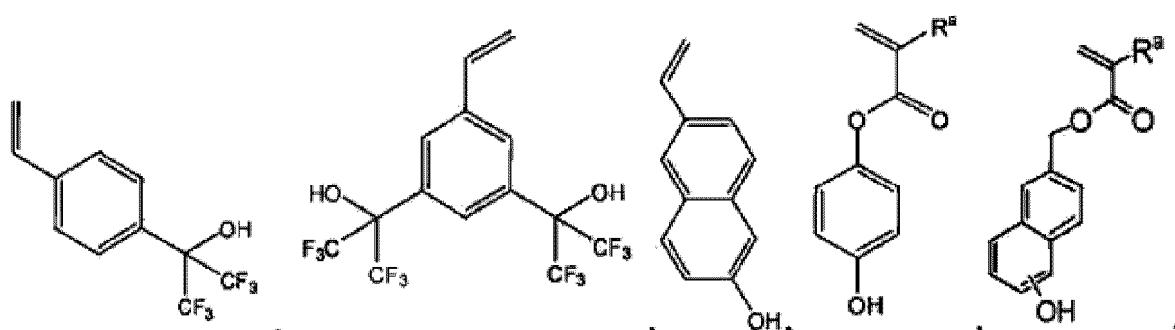
例示的な塩基可溶性モノマーは以下の構造を有するもの：

【0071】

【化9】



10



20

【0072】

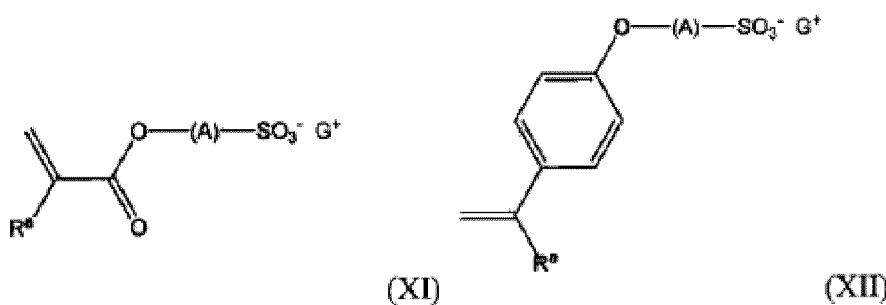
または上記の少なくとも1つを含む組み合わせを含み、式中、 R^a はH、F、-CN、 C_{1-6} アルキル、または C_{1-6} フルオロアルキルである。

【0073】

好ましい酸発生モノマーは、式(XI)または(XII)のものを含み、

【0074】

【化10】



30

【0075】

式中、各 R^a は独立してH、F、-CN、 C_{1-6} アルキル、または C_{1-6} フルオロアルキルであり、Aはフッ素置換された C_{1-30} アルキレン基、フッ素置換された C_{3-30} シクロアルキレン基、フッ素置換された C_{6-30} アリーレン基、またはフッ素置

40

換された C_{7-30} アルキレン - アリーレン基であり、 G^+ はスルホニウムまたはヨードニウムカチオンである。

【0076】

好ましくは、式 (X I) 及び (X I I) では、A は $-[(C(R^1)_2) \times C(=O)O]_b - C((R^2)_2)_y (CF_2)_z$ 基、または o - 、 m - 、または p - 置換された C_6F_4 基であり、各 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して H、F、-CN、 C_{1-6} フルオロアルキル、または C_{1-6} アルキルであり、b は 0 または 1 であり、x は 1 ~ 10 の整数であり、y 及び z は独立して 0 ~ 10 の整数であり、y + z の合計は少なくとも 1 である。

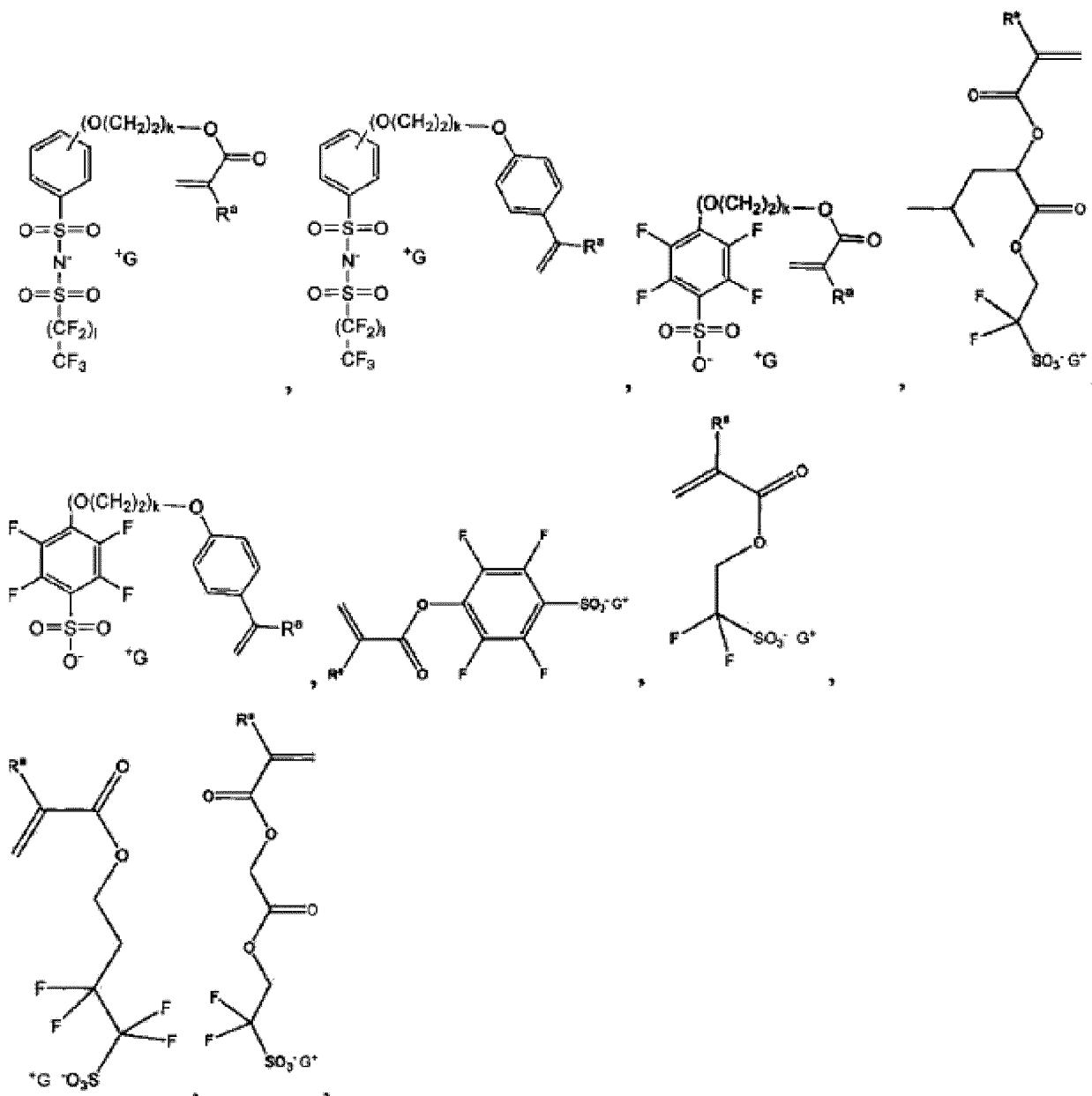
【0077】

10

例示的な好ましい酸発生モノマーは、

【0078】

【化11】



【0079】

20

を、または上記の少なくとも 1 つを含む組み合わせを含み、各 R^a は独立して H、F、-CN、 C_{1-6} アルキル、または C_{1-6} フルオロアルキルであり、k は好適に 0 ~ 5 の整数であり、 G^+ はスルホニウムまたはヨードニウムカチオンである。本明細書にさまで

30

40

50

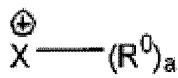
ざまな式を通して言及される G^+ は本明細書に開示される酸発生剤であってもよく、オキソ-ジオキソラン部分及び/またはオキソ-ジオキサン部分を含んでもよい。

【0080】

好みしい酸発生モノマーはスルホニウムまたはヨードニウムを含んでもよい。好みしくは、式(IV)では、 G^+ は式(XIII)のものであり、

【0081】

【化12】



(XIII)

10

【0082】

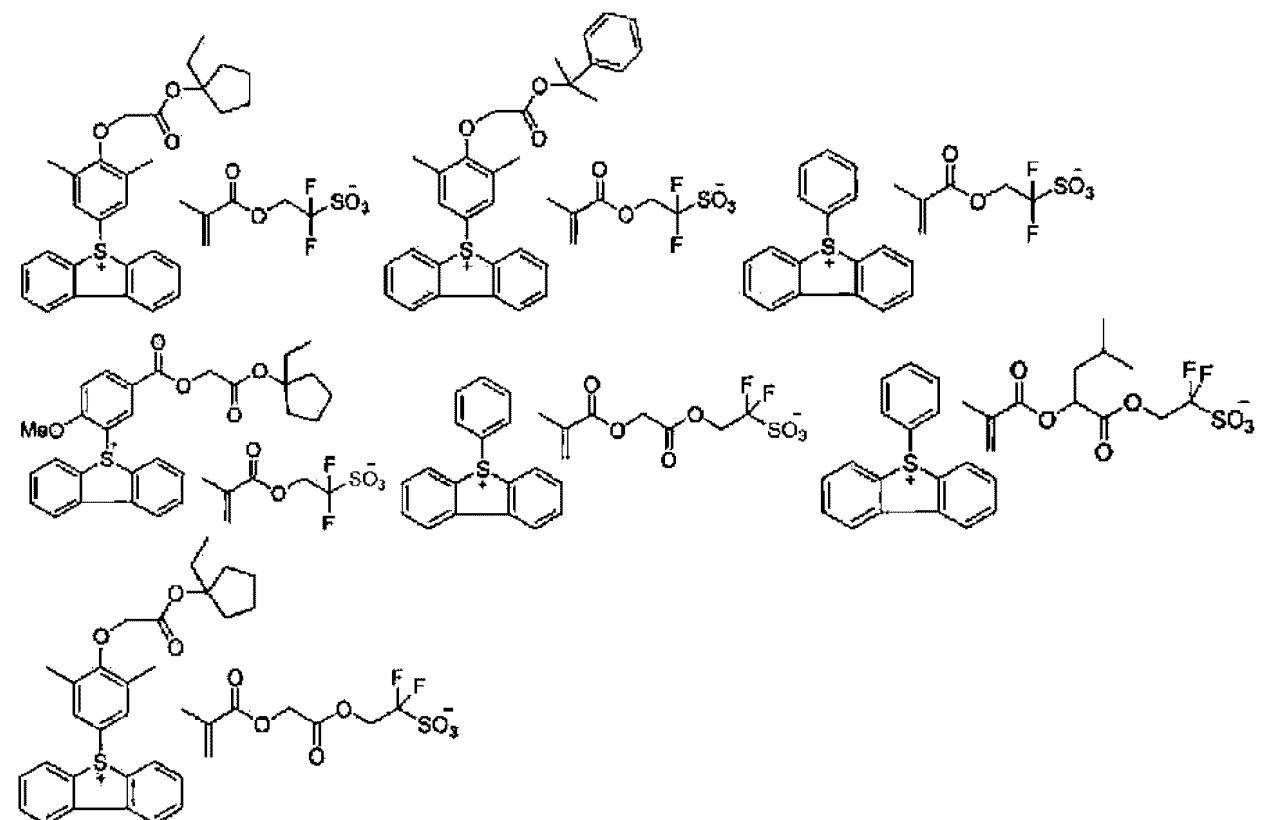
式中、 X は S または I であり、各 R^0 はハロゲン化または非ハロゲン化であり、独立して、 C_{1-3} アルキル基、多環または単環の C_{3-30} シクロアルキル基、多環または単環の C_{4-30} アリール基、もしくは上記の少なくとも 1 つを含む組み合わせであり、 X が S であるときに、1 つの R^0 基は任意に 1 つの隣接する R^0 基と単結合で接続され、 a は 2 または 3 であり、 X が I であるときに、 a は 2 である、または X が S であるときに、 a は 3 である。

【0083】

例示的な酸発生モノマーは、以下の式を有するものを含む。

【0084】

【化13】



30

40

【0085】

本発明のポジ型の化学增幅されたフォトレジストに使用するための酸不安定脱ブロック基を有する具体的な好適なポリマーは、欧洲特許出願第 0829766A2 号 (アセタール及びケタールポリマーを有するポリマー) 及び欧洲特許出願第 E P 0783136 A2 号 1) スチレン、2) ヒドロキシスチレン、及び 3) 酸不安定基、特にアルキルアクリレート酸不安定基の単位を含むターポリマーならびに他のコポリマーに開示されている。

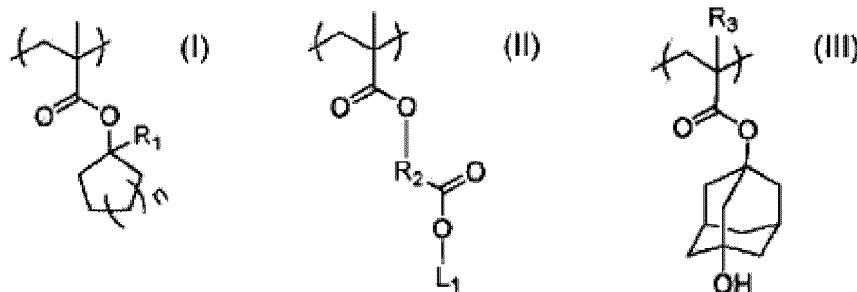
【0086】

50

193 nmなど、200 nm未満で撮像されるフォトレジストに用いられる好ましい樹脂は、以下の一般的な式(I)、(II)、及び(III)の単位を含み、

【0087】

【化14】



10

【0088】

式中、R₁は(C₁-C₃)アルキル基であり、R₂は(C₁-C₃)アルキレン基であり、L₁はラクトン基であり、nは1または2である。

【0089】

本発明のフォトレジストに用いるポリマーは、分子量及び多分散度で好適に大きく変動してもよい。好適なポリマーには、約1,000～約50,000、より典型的には約2,000～約30,000のM_wを有し、約3以下の分子量分布、より典型的には約2以下の分子量分布を有するものが含まれる。

20

【0090】

本発明の好ましいネガ型組成物は、酸に露出することで硬化する、架橋する、または固まる材料の混合物、及び本明細書に開示される2つ以上の酸発生剤を含む。好ましいネガ型組成物は、フェノール性または非芳香族のポリマーなどのポリマーバインダ、架橋剤成分、及び本発明の光活性成分を含む。かかる組成物及びその使用は、欧州特許出願第0164248号、及びThackerayらへの米国特許第5,128,232号に開示されている。ポリマーバインダ成分として用いるのに好ましいフェノール性ポリマーには、ノボラック類及び上記のものなどのポリ(ビニルフェノール)類を含む。好ましい架橋剤には、メラミン、グリコルリル、ベンゾグアナミン系材料、及び尿素系材料を含むアミン系材料を含む。メラミンホルムアルデヒドポリマーがしばしば特に好適である。かかる架橋剤、例えばメラミンポリマー、グリコルリルポリマー、尿素系ポリマー、及びベンゾグアナミンポリマーは市販されており、例えば、Cytotec社によってCymel301、303、1170、1171、1172、1123、及び1125、ならびにBeetle60、65、及び80の商標名で販売されるものが挙げられる。

30

【0091】

本発明の特に好ましいフォトレジストは液浸リソグラフィ用途に用いられてもよい。例えば、好ましい液浸リソグラフィフォトレジスト及び方法の記載については、Rohm and Haas Electronic Materials社への米国特許第7968268号を参照されたい。

40

【0092】

本発明のフォトレジストはまた、単一の酸発生剤または異なる酸発生剤の混合物、典型的には2つまたは3つの異なる酸発生剤の混合物、より典型的には合計で2つの異なる酸発生剤からなる混合物を含んでもよい。フォトレジスト組成物は、組成物のコーティング層に活性化放射線への露出後に潜像を生成するのに十分な量で使用される酸発生剤を含む。例えば、酸発生剤は、フォトレジスト組成物の全固形分に基づいて1～20重量%の量で好適に存在するであろう。

【0093】

好適な酸発生剤は、化学增幅されたフォトレジストの技術分野において知られており、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-

50

ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネートなどのオニウム塩、2-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、及び2,4-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのニトロベンジル誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、及び1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンなどのスルホン酸エステル、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニエジアゾメタンなどのジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、及びビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシムなどのグリオキシム誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステルなどのN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、ならびに2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどのハロゲン含有トリアジン化合物、を含む。

【0094】

本明細書において言及されるように、酸発生剤は、EUV放射線、電子線放射線、193 nm波長放射線、または他の放射源などの活性化放射線に露出されると、酸を生成することができる。本明細書において言及される酸発生剤化合物は、光酸発生剤化合物とも称され得る。

【0095】

本発明のフォトレジストはまた、他の材料を含有してもよい。例えば、他の任意の添加剤は、化学及び造影剤、抗ストリエーション(anti-striation)剤、可塑剤、加速剤、及び増感剤を含む。かかる任意の添加剤は、フォトレジスト組成物中に微量濃度で典型的に存在するであろう。

【0096】

あるいは、または追加で、他の添加剤は、例えば、水酸化物、カルボン酸塩、アミン、イミン、及びアミドに基づくものなど、非光分解性塩基である消光剤を含んでもよい。好ましくは、かかる消光剤はC₁-C₃₀有機アミン類、イミン類、またはアミド類を含み、または強塩基(例えば、水酸化物またはアルコキシド)もしくは弱塩基(例えば、カルボン酸塩)のC₁-C₃₀第4級アンモニウム塩であってもよい。例示的な消光剤は、トリプロピルアミン、ドデシルアミン、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンなどのアミン類、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、及び2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのアリールアミン類、ジアザビシクロウンデセン(DBU)またはジアザビシクロノネン(DBN)などのヒンダードアミン、またはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)またはテトラブチルアンモニウムラクテートなどの第4級アルキルアンモニウム塩を含むイオン性消光剤を含む。

【0097】

界面活性剤はフッ素化及び非フッ素化界面活性剤を含み、好ましくは非イオン性である。例示的なフッ素化非イオン性界面活性剤には、スリーエム社より入手可能なFC-4430及びFC-4432界面活性剤などのパーフルオロC₄界面活性剤、ならびにOmnia社からのPOLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、及びPF-6520フルオロ界面活性剤などのフルオロジオールが含まれる。

【0098】

フォトレジストはさらに、フォトレジストに用いられる成分を溶解、分配、及び塗布するのに一般的に好適な溶剤を含む。例示的な溶剤には、アニソール、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノール、及び1-エトキシ-2プロパノールを含むアルコール、n-ブチルラクテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、メトキシエトキシプロピオ

10

20

30

40

50

ネート、エトキシエトキシプロピオネートを含むエステル類、シクロヘキサンノン及び2-ヘプタノンを含むケトン、ならびに上記溶剤の少なくとも1つを含む組み合わせが含まれる。

【0099】

リソグラフィ処理

使用において、本発明のコーティング組成物は、スピンドルコーティングなどの多種多様の方法の任意のものによって、コーティング層として基材に塗布される。一般的にコーティング組成物は基材上に、約0.02~0.5μmの乾燥層厚さ、好ましくは約0.04~0.20μmの乾燥層厚さで塗布される。基材は好適に、フォトレジストを伴う処理に用いられる任意の基材である。例えば、基材は、ケイ素、二酸化ケイ素、またはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロ電子ウェハであり得る。ガリウムヒ素、炭化ケイ素、セラミック、石英、または銅基材もまた使用してもよい。液晶ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用途のための基材、例えばガラス基材、インジウムスズ酸化物でコーティングされた基材なども、好適に使用される。光学及び光学電子デバイス（例えば、導波管）のための基材もまた、使用可能である。

10

【0100】

好ましくは、塗布されたコーティング層は、フォトレジスト組成物が下地コーティング組成物の上に塗布される前に硬化される。硬化条件は下地コーティング組成物の成分によって変化する。特に硬化温度はコーティング組成物に使用される具体的な酸または酸（熱）発生剤に依存する。典型的な硬化条件は約80~225で約0.5~5分間である。硬化条件は、好ましくはコーティング組成物コーティング層を、使用されるフォトレジスト溶剤及び現像液に対して実質的に不溶にする。

20

【0101】

かかる硬化後に、フォトレジストは、塗布されたコーティング組成物の表面上に塗布される。底部コーティング組成物層の塗布と同様に、オーバーコートされたフォトレジストは、スピニング、ディッピング、メンスカス、またはローラーコーティングなどのいかなる標準的な手段によっても塗布可能である。塗布後、フォトレジストコーティング層は、好ましくはレジスト層が不粘着となるまで、典型的に加熱することで乾燥される。最適には、基本的に底部組成物層とオーバーコートされたフォトレジスト層との混合は発生すべきでない。

30

【0102】

レジスト層は次に、従来の様態でマスクを通して、248nm、193nm、またはEUV放射線などの活性化放射線で撮像される。露光エネルギーは、レジストシステムの光活性成分を効果的に活性化してレジストコーティング層にパターニングされた画像を生成するのに十分なものである。典型的には、露光エネルギーは約3~300mJ/cm²の範囲内であり、部分的には露光ツール及び使用される特定のレジストならびにレジスト処理に依存する。露光されたレジスト層は、コーティング層の露光と非露光領域の間の溶解度の差を作るか増強することを望む場合は、露光後ベークに供されてもよい。例えば、ネガ型硬化フォトレジストは典型的に、酸で促進された架橋反応を誘起するために露光後加熱を必要とし、多くの化学增幅されたポジ型レジストは酸促進された脱保護反応を誘起するために露光後加熱を必要とする。典型的な露光後ベーク条件には、約50以上的温度、より具体的には約50~約160の温度が含まれる。

40

【0103】

フォトレジスト層はまた、液浸リソグラフィシステム、すなわち、露光ツール（特に映写レンズ）とフォトレジストでコーティングされた基材との間の空間が水または強化された屈折率を有する液体を提供することのできる硫酸セシウムなどの添加剤と混合された水などの浸漬液によって占有される部分で露光されてもよい。好ましくは、浸漬液（例えば、水）は気泡の発生を回避するように処理されており、例えば、水はナノバブルの発生を回避するために脱ガスされてもよい。

【0104】

50

本明細書中の「液浸露光」または他の類似表現への言及は、露光が、かかる露光ツールとコーティングされたフォトレジスト組成物層との間に介在する液体層（例えば、水または添加剤を有する水）を用いて行われることを示す。

【0105】

露光されたフォトレジスト層は次に、膜の一部を選択的に除去してフォトレジストパターンを形成することができる好適な現像液で処理される。ネガ型現像プロセスでは、フォトレジスト層の非露光領域は、好適な非極性溶剤で処理することによって選択的に除去することができる。ネガ型現像の好適な手順については、米国特許出願第2011/0294069号を参照されたい。ネガ型現像のための典型的な非極性溶剤は、ケトン、エステル、炭化水素、及びそれらの混合物から選択される溶剤などの有機現像液であり、例えば、アセトン、2-ヘキサン、2-ヘプタン、メチルアセテート、ブチルアセテート、及びテトラヒドロフランである。NTDプロセスで用いられるフォトレジスト材料は、好ましくは、有機溶剤現像液でネガ型画像を、またはテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液などの水性塩基現像液でポジ型画像を形成することができる、フォトレジスト層を形成する。好ましくは、NTDフォトレジストは、脱保護されると、カルボン酸基及び/またはヒドロキシル基を形成する酸感応性（脱保護可能）基を有するポリマーに基づく。

10

【0106】

あるいは、露光されたフォトレジスト層の現像は、露光された層を膜の露光部分（フォトレジストがポジ型である部分）を選択的に除去するか、または膜の非露光部分（フォトレジストが露光領域において架橋可能な部分、すなわちネガ型）を除去することのできる好適な現像液で処理することによって実現され得る。

20

【0107】

好ましくは、フォトレジストは脱保護されるとカルボン酸基を形成する酸感応性（脱保護可能）基を有するポリマーに基づいてポジ型であり、現像液は好ましくは金属イオンを含まないテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液、例えば、水性0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。パターンは現像によって形成される。

30

【0108】

現像された基材は次に、フォトレジストがむき出しの基材の領域上で、例えば、従来周知の手順にしたがってフォトレジストがむき出しの基材領域を化学的にエッティングするまたはめっきすることで選択的に処理されてもよい。好適なエッティング剤には、フッ素水素酸エッティング溶液及び酵素プラズマエッティングなどのプラズマガスエッティングが含まれる。プラズマガスエッティングは下地コーティング層を除去する。

【0109】

以下の非限定的な実施例は本発明を図示する。

【0110】

実施例1：マトリックスポリマー1の合成

本明細書において「マトリックスポリマー1」または単に「ポリマー1」と称されるポリマーを以下のように調製する。14gのジブチル3,3'--(5-(2-(tert-ブトキシ)-2-オキソエチル)-2,4,6-トリオキソ-1,3,5-トリアジナン-1,3-ジイル)ジブリビオネート、27gのトリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、触媒量のp-トルエンスルホン酸一水和物、及び33gのアニソールを反応器に装填した。反応を加熱し、還流した。反応が完了した後に、反応溶液を冷却及び希釈した。溶液を、十分な量のアルコール溶剤に添加して、ブフナー漏斗で濾過することで収集して、空気乾燥し、次に真空下で乾燥させた。得られたポリマーは標準ポリスチレン単位で9000の重量平均分子量を有した。

40

【0111】

実施例2：マトリックスポリマー2の合成

本明細書において「マトリックスポリマー2」または単に「ポリマー2」と称されるポリマーを以下のように調製する。17gのトリス-(2-カルボキシエチル)イソシアヌ

50

レート、23 g のトリス - (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、触媒量の p - トルエンスルホン酸 - 水和物、及び 33 g のアニソールを反応器に装填した。反応が完了した後、反応溶液を冷却及び希釈した。ポリマーを、十分な量のイソプロピルアルコールに滴下することで沈殿させ、ブフナー漏斗で濾過することで収集して、空気乾燥し、次に真空下で乾燥させた。得られたポリマーは標準ポリスチレン単位で 7000 の重量平均分子量を有した。

【0112】

実施例 3 : マトリックスポリマー 3 の合成

本明細書において「マトリックスポリマー 3」または単に「ポリマー 3」と称されるポリマーを以下のように調製する。15 g の N - アリル - ビス (2 - カルボキシルエチル) イソシアヌレート、27 g のトリス - (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、触媒量の p - トルエンスルホン酸 - 水和物 (PTSA)、及び 30 g のアニソールを、反応器に装填した。反応が完了した後、反応溶液を冷却及び希釈した。ポリマーを、十分な量のアルコール溶剤に滴下することで沈殿させ、ブフナー漏斗で濾過することで収集して、空気乾燥し、次に真空下で乾燥させた。得られたポリマーは標準ポリスチレン単位で 1900 の重量平均分子量を有した。

10

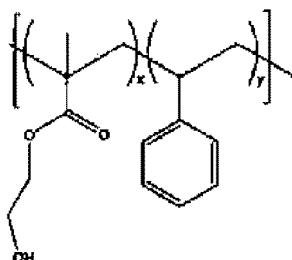
【0113】

実施例 4 : マトリックスポリマー 4 の合成

【0114】

【化15】

20



【0115】

真上に示される構造のポリマー（本明細書において「マトリックスポリマー 4」または単に「ポリマー 4」と称される）を以下のように調製する。熱コントローラを装備した 3 口 250 mL 丸底フラスコに 50 g の 1 - プタノールを装填し、窒素でバージする。反応器を反応混合物の温度が 80 °C に到達するまで加熱し、供給溶液（以下に記載する供給溶液）を反応器に 0.92 mL / 分の供給速度で ~60 分の合計供給時間で供給した。供給が完了した後に、反応器を追加で 1 時間、80 °C で維持して、次に加熱を取り外して、自然に攪拌しながら反応器を室温まで冷却させた。ポリマー溶液をメチルアルコール（反応混合物の 10 倍過多）で沈殿させ、次に濾過して真空乾燥させた。

30

【0116】

供給溶液の調製 :

以下の量の材料をそれぞれ秤量して好適な容器に入れる：1) 48.14 g のスチレンモノマー（液体）、2) 1.86 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートモノマー（液体）。

40

【0117】

ボトルを軽く振って 2 つのモノマーを混合し、ボトルを氷浴に入れて混合物の温度が氷浴と平衡状態に到達させる。ボトルに 1.373 g の V601 開始剤（白い粉末）を添加し、ボトルを振って開始剤を完全に溶解させる。ボトルを氷浴に戻す。

【0118】

実施例 5 ~ 31 及び比較例 1 ~ 4 : コーティング組成物の調製及び水静的接触角 (水 SCA)

以下の表 1 に要約された以下の実施例 5 ~ 31 及び比較例 1 ~ 4 では、特定の成分及び

50

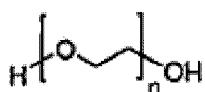
架橋剤（テトラメトキシメチルグリコウリル、T M G U）ならびに酸硬化触媒を混ぜることで、下地コーティング組成物を調製した。水静的接触角（水S C A）を、以下に記載する水静的接触角測定プロトコル（Water Static Contact Angle Measurement Protocol）によって、コーティング組成物それについて求めた。

【0119】

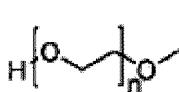
以下の表1では、PEG300は300のM_nを有するポリ（エチレングリコール）を指し、PEG600は600のM_nを有するポリ（エチレングリコール）を指し、PEG1500は1500のM_nを有するポリ（エチレングリコール）を指し、PEGME750は750のM_nを有するポリ（エチレングリコール）メチルエーテルを指し、PPG725は725のM_nを有するポリ（プロピレングリコール）を指し、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルへの言及は、以下の構造を指す。

【0120】

【化16】



ポリ(エチレングリコール)



ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル



テトラエチレングリコールジメチルエーテル

10

20

【0121】

以下の表1では、SEC A 重量%は、配合されたコーティング組成物の全固形分の全重量（全固形分とは溶剤担体を除いたすべての成分である）に基づいた特定の表面エネルギー調整剤の重量パーセントを指す。

【0122】

【表1】

表1. 配合例及び水静的接触角(水SCA)結果

	ポリマー	表面エネルギー調整剤(SECA)	SECA重量%	水SCA
比較1	ポリマー1	—		63
実施例5	ポリマー1	PEG300	3%	61.4
実施例6	ポリマー1	PEG300	6%	60.3
実施例7	ポリマー1	PEG300	12%	58.6
実施例8	ポリマー1	PEG300	15%	57.6
実施例9	ポリマー1	PEG600	3%	60.5
実施例10	ポリマー1	PEG1500	3%	51.8
実施例11	ポリマー1	PEG1500	6%	48.7
実施例12	ポリマー1	PEG1500	9%	46.9
実施例13	ポリマー1	PEG1500	12%	47.4
実施例14	ポリマー1	PEG1500	15%	46.9
実施例15	ポリマー1	PEGME750	3%	54.6
実施例16	ポリマー1	PEGME750	6%	48.0
実施例17	ポリマー1	PEGME750	9%	47.4
実施例18	ポリマー1	テトラエチレングリコールジメチルエーテル	15%	64.0
実施例19	ポリマー1	PPG725	3%	58.0
実施例20	ポリマー1	PPG725	6%	57.2
実施例21	ポリマー1	PPG725	9%	57.3
比較2	ポリマー2	—		68.0
実施例22	ポリマー2	PEGME750	3%	57.0
実施例23	ポリマー2	PEGME750	6%	54.0
実施例24	ポリマー2	PEGME750	9%	54.0
実施例25	ポリマー2	PEGME750	15%	53.0
比較3	ポリマー3	—		66.0
実施例26	ポリマー3	PEGME750	3%	55.0
実施例27	ポリマー3	PEGME750	6%	52.0
比較4	ポリマー4	—		63.7
実施例28	ポリマー4	PEGME750	3%	63.1
実施例29	ポリマー4	PEGME750	6%	62.6
実施例30	ポリマー4	PEGME750	9%	61.5
実施例31	ポリマー4	PEGME750	15%	57.9

例示的な配合プロトコル(実施例5、12、22)

【0123】

実施例5：

0.812gのポリマー1(上記実施例1で調製されたもの)、0.03gのPEG300(上記のように300のM_nを有するポリ(エチレングリコール))、0.15gのTMGUを架橋剤として、及び0.008gのPTSA・NH₃を熱酸触媒として混合して、この混合物に99gのHBMを溶剤として添加した。次に、溶液を0.45gのPTFEフィルタを通して濾過した。

【0124】

実施例12：

0.752gのポリマー1(上記実施例1で調製されたもの)、0.09gのPEG1500(上記のように1500のM_nを有するポリ(エチレングリコール))、0.15

10

20

30

40

50

g の TMG U を架橋剤として、及び 0.008 g の p T S A · N H 3 を熱酸触媒として混合して、この混合物に 99 g の H B M を溶剤として添加した。次に、溶液を 0.45 μm の P T F E フィルタを通して濾過した。

【0125】

実施例 22 :

0.692 g のポリマー 2 (上記実施例 2 で調製されたもの)、0.15 g の P E G M E 750 (上記のように 750 の M_n を有するポリ(エチレングリコール)メチルエーテル)、0.15 g の TMG U を架橋剤として、及び 0.008 g の p T S A · N H 3 を熱酸触媒として混合して、この混合物に 99 g の H B M を溶剤として添加した。次に、溶液を 0.45 μm の P T F E フィルタを通して濾過した。

10

【0126】

水静的接触角測定プロトコル

200 nm のウェハシリコンウェハに、実施例 5 ~ 31 及び比較例 1 ~ 4 から調製した液体コーティング組成物をスピンドルコートした。ウェハを 60 秒間、205 °C でベークして、250 °C の B A R C 膜厚を得た。4.5 μm 大の水を Kruss D S A 100 によってコーティングされたウェハ上に配置し、静的接触角を測定した。この接触角測定プロトコルは、本明細書の他の箇所で水静的接触角測定プロトコルと称される。

【0127】

実施例 32 : 追加の水静的接触角

ポリ(エチレングリコール)及びポリ(エチレングリコール)メチルエーテルの表面エネルギー調整剤をポリエステルマトリックスポリマーとさまざまな量で配合し、水静的接触角測定プロトコルによって上記のように水静的接触角を求めた。結果は以下の表 2 に記載されており、特定の表面エネルギー調整剤の量はコーティング組成物の全固形分の重量に対する重量パーセントとして表される (すなわち、特定の表面エネルギー調整剤及びポリエステルマトリックス樹脂)。

20

【0128】

【表 2】

表2

表面エネルギー調整剤装填 (重量%)	ポリ(エチレングリコール)	ポリ(エチレングリコール) メチルエーテル
0	63.0	62.6
3	51.8	49.0
6	48.7	46.0
9	46.9	—
12	47.4	—
15	46.9	45.9

30

【0129】

実施例 33 : リソグラフィ

300 mm の H M D S 刺激されたシリコンウェハに、A R T M 26 N (Rohm and Haas Electronic Materials 社) をスピンドルコートして、第 1 の底部反射防止コーティング (B A R C) を T E L C L E A N T R A C L I T H I U S i+ 上に形成し、次に 60 秒間、205 °C のベークプロセスに供して、900 nm の第 1 の B A R C 層厚さを得た。

40

【0130】

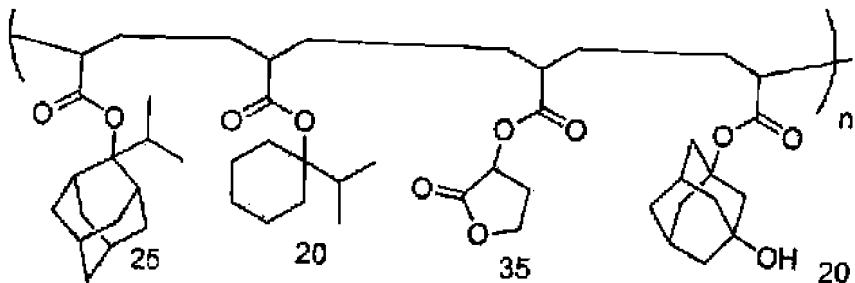
本明細書に開示される式 (I) の表面エネルギー調整剤を含有する下地コーティング組成物である第 2 の B A R C 層を、次に第 1 の B A R C 膜上にコーティングして、205 °C で 60 秒間ベークし、その厚さは 170 ~ 200 nm の範囲内であった。第 2 の B A R C 層の膜厚は、層の光学パラメータに応じて、最小反射率に調整された。デュアル B A R C

50

膜上にN T Dフォトレジストをスピンドルコートし、100で60秒間、ソフトベークした。N T Dフォトレジストは、光酸不安定基を有する第1のポリマー、光酸発生剤化合物、アミン消光剤化合物、フッ素化樹脂及び溶剤であった第2のポリマーを含有した。第1のポリマーは、以下の式に図示するように、イソプロピルアダマンチルメタクリレート/イソプロピルシクロプロピルメタクリレート/r-ブチロラクトンメタクリレート/ヒドロキシアダマンチルメタクリレート(20/25/30/25)のコポリマーであった。

【0131】

【化17】



10

20

30

40

【0132】

フォトレジスト光酸発生剤化合物は、全固形分(溶剤を除くすべてのフォトレジスト材料)に基づいて6.0重量%の量で存在するトリフェニルスルホニウムパーフルオロ部チルスルホネートであった。フォトレジスト消光剤化合物は、全固形分に基づいて1.3重量%の量で存在するトリオクチルアミンであった。フォトレジスト溶剤は50:50の相対量パーセントでのプロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート/メチル-2-ヒドロキシソブチレートであった。

【0133】

作製された膜を次にNikon S306C ArF液浸スキャナ上でマスクを通して、以下の発光条件を用いて露光した:1.3NA、X偏光を有する双極子35Y、50.74-0.95。露出量は23.0mJ/cm²~47.0mJ/cm²で、1mJ/cm²単位で変化させた。露光された膜を次に90で60秒間、露光後ベークして、続いてn-ブチルアセテートで90秒間、TEL CLEAN TRAC LITHIUS i+を用いて現像し、パターンにネガ型現像を与えた。該当パターンの限界寸法(CD)(41nm 1:1 線幅/線間、82nmピッチ、透過率0.06を有して180°で暗視野移相される)を、日立CG4000 CD SEMで測定した。露出量が低下する中でBARCから印刷されたBARCのパターン崩壊マージンを、最も小さいパターンCDとして決定した。

【0134】

BARC間のパターン崩壊マージンの比較を以下の表3に要約する。AR(商標)147反射防止コーティング(Dow Chemical社より市販されるBARC)を基準として用いた。明白な比較のために、基準AR(商標)147からの最小CDにおける差D(最小CD、AR(商標)147での最小CD)が示されている。したがって、よりマイナスのAがより良好な崩壊マージンを表す。

【0135】

【表3】

表3

	表面エネルギー調整剤 (SECA)	SECA量 (固形中の重量%)	AR(商標)147に対する △崩壊マージン
AR(商標)147	なし		
ポリマー1	なし	0%	-4.78
	PEGME-750	3%	-6.43
		9%	-6.65
ポリマー2	PEGME-750	0%	-1.99
		3%	-5.21
		6%	-3.76
		9%	-3.52
ポリマー1	PEG-600	3%	-5.02
	PEG-1500	3%	-6.46
	PPG-725	3%	-4.03

フロントページの続き

(72)発明者 ジフン・カン

大韓民国 チュンチョンナン - ド 331-980 チョナン-シ ソブク-グ 1-口 3ゴン
ダン 56 ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド内

(72)発明者 ドン・ジェ・ホン

大韓民国 チュンチョンナン - ド 331-980 チョナン-シ ソブク-グ 1-口 3ゴン
ダン 56 ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド内

F ターム(参考) 2H125 AE04N AF17P AF29N AF36P AF38N AH17 AH19 AJ13X AJ55X AJ59X

AM10N AM13N AM25N AM62N AM67N AN34P AN39P AN63P AP01N BA01P

BA26P BA34N CA12 CB09 CC01 CC17 CD08N CD40 DA22 FA03

FA05

4F100 AK54 AT00A CA18B EH46B EH46C EJ15 EJ54 GB41 JB14C

4J038 CG001 DA122 DD001 DD041 DF012 DG001 GA03 GA06 JA03 JA25

JA27 JA55 JA61 JA62 JC14 KA03 KA06 KA09 MA09 MA14

NA12 NA19 PA01 PA12 PA13 PA14 PA19 PB09

【外国語明細書】

2016139123000001.pdf