

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4166417号  
(P4166417)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 3 F 7/26 (2006.01)  
 G O 3 F 7/039 (2006.01)  
 G O 3 F 7/004 (2006.01)  
 G O 3 F 7/075 (2006.01)  
 H O 1 L 21/027 (2006.01)

G O 3 F 7/26 5 1 1  
 G O 3 F 7/039 6 0 1  
 G O 3 F 7/004 5 0 1  
 G O 3 F 7/075 5 1 1  
 H O 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 4 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-164833 (P2000-164833)  
 (22) 出願日 平成12年6月1日 (2000.6.1)  
 (65) 公開番号 特開2001-222112 (P2001-222112A)  
 (43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)  
 審査請求日 平成17年11月16日 (2005.11.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-338301  
 (32) 優先日 平成11年11月29日 (1999.11.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純  
 (72) 発明者 安波 昭一郎  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

最終頁に続く

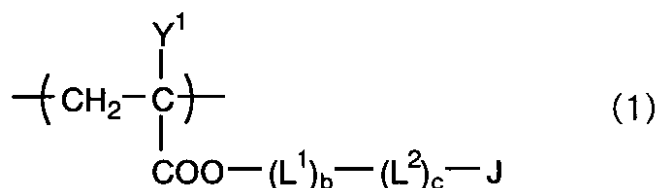
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト積層物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に第1レジスト層を有し、この上に第2レジスト層を有する2層レジストにおいて、第1レジスト層が (a - 1) 下記一般式 (1) で表される繰返し単位を含むポリマーを含有し、また第2レジスト層が、(b) 下記一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5a) と (5b) のうち少なくともひとつの繰返し単位を有するポリマー、あるいは下記一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5a) と (5b) のうち少なくともひとつの繰返し単位、および一般式 (6) で表される繰返し単位を有するポリマーのいずれかと、(c) 活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト積層物。

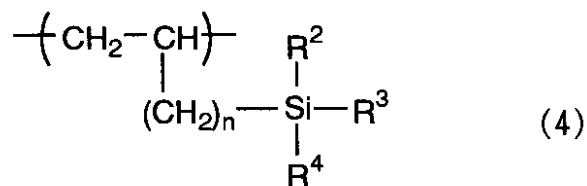
【化 1】



式 (1) 中、Y<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup> はそれぞれ 2 価の連結基を表し、J は置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチ

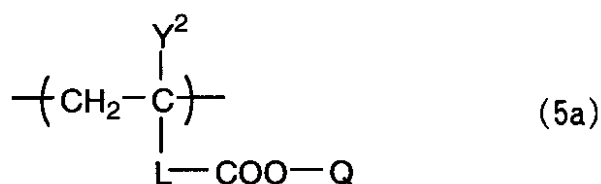
ル基、アントリル基、又はフェナントリル基を表す。b、cはそれぞれ独立に0又は1を表す。

【化2】



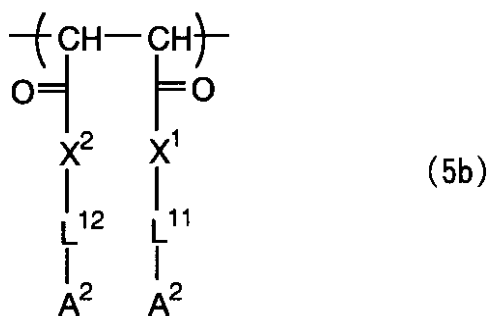
式(4)中、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。nは0又は1を表す。

【化3】



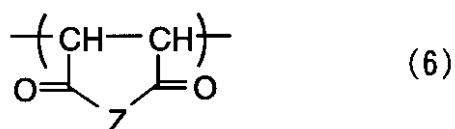
式(5a)中、 $Y^2$ は $Y^1$ と同義である。Lは単結合もしくは2価の連結基を表す。Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

【化4】



式(5b)中、 $X^1$ と $X^2$ はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ から選ばれた基を表す。 $L^{11}$ と $L^{12}$ はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。 $A^2$ は水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6$ 、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{COOQ}$ を表す。(  $R^5$ と $R^6$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 ) Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

【化5】



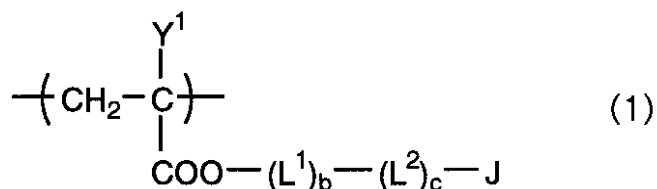
式(6)中、Zは酸素原子、又は $\text{N}-\text{R}^7$ を表す。 $R^7$ は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^8$ を表す。 $R^8$ はアルキル基、又はトリハロメチル基を表す。

## 【請求項 2】

第 1 レジスト層が (a - 1) 下記一般式 (1) で表される繰返し単位と、下記一般式 (2) で表される繰返し単位とを含むポリマーを含有し、また第 2 レジスト層が、(b) 下記一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5 a) と (5 b) のうち少なくともひとつの繰返し単位を有するポリマー、あるいは一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5 a) と (5 b) のうち少なくともひとつの繰返し単位、および一般式 (6) で表される繰返し単位を有するポリマーのいずれかと、(c) 活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト積層物。

## 【化 6】

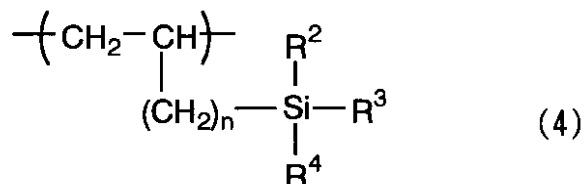
10



式 (1) 中、 $\text{Y}^1$  は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$  はそれぞれ 2 価の連結基を表し、J は置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、又はフェナントリル基を表す。b、c はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表す。

20

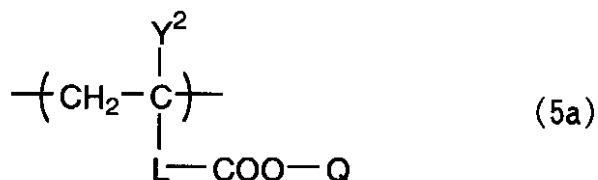
## 【化 7】



式 (4) 中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。n は 0 又は 1 を表す。

30

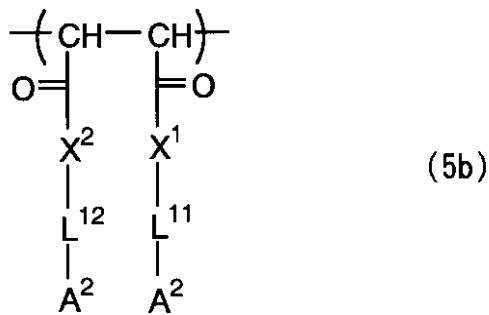
## 【化 8】



式 (5 a) 中、 $\text{Y}^2$  は  $\text{Y}^1$  と同義である。L は単結合もしくは 2 価の連結基を表す。Q は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

40

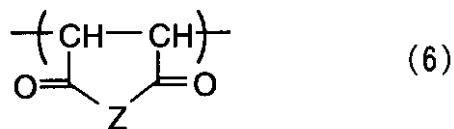
## 【化 9】



10

式(5b)中、 $\text{X}^1$ と $\text{X}^2$ はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ から選ばれた基を表す。 $\text{L}^{11}$ と $\text{L}^{12}$ はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。 $\text{A}^2$ は水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6$ 、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{COOQ}$ を表す。(  $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 )  $\text{Q}$ は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

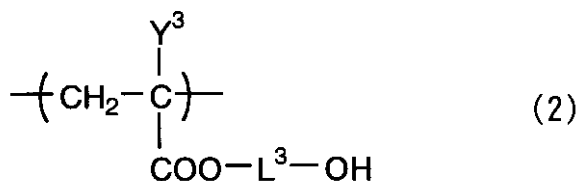
## 【化 10】



20

式(6)中、 $\text{Z}$ は酸素原子、又は $\text{N}-\text{R}^7$ を表す。 $\text{R}^7$ は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^8$ を表す。 $\text{R}^8$ はアルキル基、又はトリハロメチル基を表す。

## 【化 11】



30

式(2)中、 $\text{Y}^3$ は $\text{Y}^1$ と同義であり、 $\text{L}^3$ は2価の連結基を表す。

## 【請求項 3】

第1レジスト層が、(a-2)酸により活性化され、一般式(2)の繰返し単位を含有するポリマーと反応して架橋構造を形成することができる熱架橋剤、及び(a-3)熱により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト積層物。

40

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト積層物を露光、現像、エッチングすることを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、線、シンクロトロン放射線等の放射線による露光用のポジ型シリコン含有感光性組成物に関し、さらに詳しくは、IC等の半導体製造工程で、例えば回路基板等を製造する際に用いる、特に高い解像力と感度、矩形な断面形状のレジストを与え且つ広いプロセス許容性をそなえた微細加工用ポジ型

50

シリコン含有感光性組成物に関する。

本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、次のような工程で用いることができる。例えば、半導体ウエハー、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上に又はそれらの上に反射防止層や有機膜を設置した上にスピン塗布法又はローラー塗布法で $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を活性光線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0002】

10

【従来の技術】

LSIの高集積化にともない従来の単層レジストでは解像限界が明らかになり、レジストを単層ではなく多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト材料層を形成したのち、第2のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第1の有機高分子を酸素プラズマエッチング( $\text{O}_2\text{RIE}$ )で異方エッチングすることにより矩形形状性の高いパターンを得ようとするものである(リン、ソリッドステートテクノロジー第24巻第73ページ(1981)参照)。

【0003】

20

この場合、第2レジスト層は $\text{O}_2\text{-RIE}$ 耐性が高くなければならないので、通常シリコン含有ポリマーが用いられる。特に、耐熱性の付与や合成の容易さから、側鎖にシリコン原子を有するビニル重合型のポリマーが広く検討されている。例えば、特開平2-293850号、同10-282678号、米国特許5856071号等の各公報が挙げられる。

そして第1のレジスト層は、基板との密着性および製膜性、高い耐ドライエッチング性、第2レジスト層との非混和性、露光波長における高い光吸収特性等を付与させるためにノボラック樹脂等を高温処理して固化させる方法が一般的であり、広く行われている。しかしながら、この方法ではシリコン含有ポリマーを含む第2レジスト層との密着が悪いことから、特に $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微細なライン/スペースに用いた場合に、ラインのうねりを生じやすく、さらにはパターン倒れを起こしやすいという問題があった。

30

また、上記ノボラック樹脂を含む第1レジスト層においては、高温処理を長時間行うことが必要であり、半導体デバイス等の製造においては製造適性が著しく低いという問題もあった。この高温処理を短時間で行うと第1レジスト層の固化が不十分となり、第2レジスト層と混ざる現象(インターミックス)を生じ、結果として現像残渣の多いパターンを形成するという問題もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、遠紫外領域の露光に対応し得る、高い解像力を有するポジ型レジスト積層物を提供することにある。

40

本発明の他の目的は、特に $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微細なライン/スペースにおいて、ラインうねりの少ないレジストパターンを与えるポジ型レジスト積層物を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微細なライン/スペースにおいて、現像残渣の発生量の少ないポジ型レジスト積層物を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い製造適性を有するポジ型レジスト積層物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

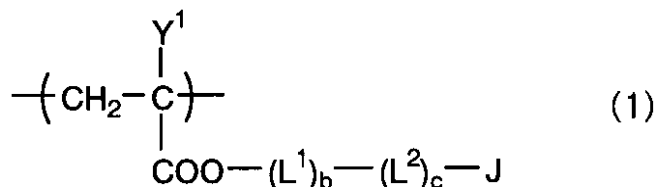
50

基板上に第 1 レジスト層を有し、この上に第 2 レジスト層を有する 2 層レジストにおいて、第 1 レジスト層が (a - 1) 下記一般式 (1) で表される繰返し単位を含むポリマーを含有し、また第 2 レジスト層が、(b) 下記一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5 a) と (5 b) のうち少なくともひとつの繰返し単位を有するポリマー、あるいは下記一般式 (4) で表される繰返し単位と、一般式 (5 a) と (5 b) のうち少なくともひとつの繰返し単位、および一般式 (6) で表される繰返し単位を有するポリマーのいずれかと、(c) 活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト積層物。

【0006】

【化12】

10



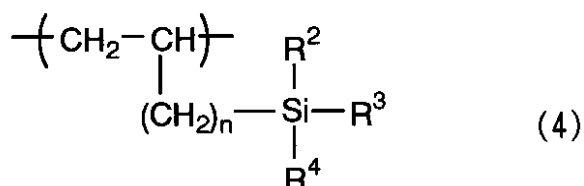
【0007】

式 (1) 中、 $\text{Y}^1$  は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$  はそれぞれ 2 価の連結基を表し、 $\text{J}$  は置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、又はフェナントリル基を表す。 $b$ 、 $c$  はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表す。

20

【0008】

【化13】



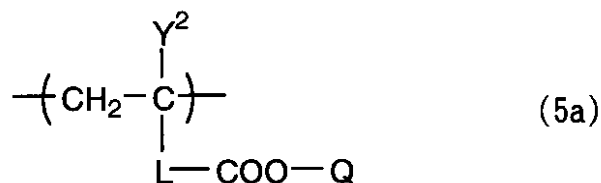
30

【0009】

式 (4) 中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。 $n$  は 0 又は 1 を表す。

【0010】

【化14】



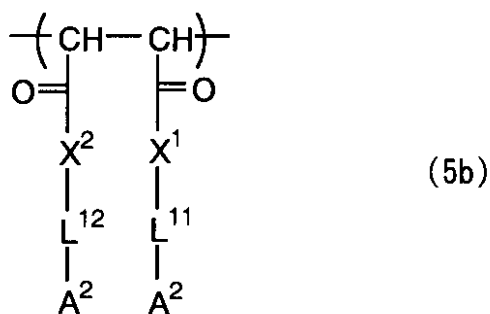
40

【0011】

式 (5 a) 中、 $\text{Y}^2$  は  $\text{Y}^1$  と同義である。 $\text{L}$  は単結合もしくは 2 価の連結基を表す。 $\text{Q}$  は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

【0012】

【化15】



10

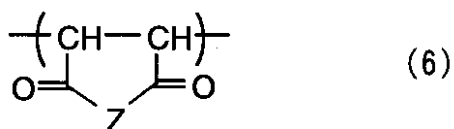
## 【 0 0 1 3 】

式(5b)中、 $X^1$ と $X^2$ はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ から選ばれた基を表す。 $L^{11}$ と $L^{12}$ はそれぞれ独立に単結合もしくは2価の連結基を表す。 $A^2$ は水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^6$ 、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{COOQ}$ を表す。 $(\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。) $Q$ は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

## 【 0 0 1 4 】

## 【 化 1 6 】

20



## 【 0 0 1 5 】

式(6)中、 $Z$ は酸素原子、又は $\text{N}-\text{R}^7$ を表す。 $\text{R}^7$ は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^8$ を表す。 $\text{R}^8$ はアルキル基、又はトリハロメチル基を表す。

## 【 0 0 1 6 】

30

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。

本発明のポジ型レジスト積層物は、(a-1)成分である一般式(1)の繰返し単位を有するポリマーを含有する第1レジスト層と、(b)成分である一般式(4)で表される繰返し単位と、一般式(5a)と(5b)のうち少なくともひとつの繰返し単位を有するポリマー、あるいは一般式(4)で表される繰返し単位と、一般式(5a)と(5b)のうち少なくともひとつの繰返し単位、および一般式(6)で表される繰返し単位を含むポリマーを含有する第2レジスト層とを含有する。

本発明の目的をより高度に達成するためには、第1レジスト層に含有される(a-1)ポリマーにおいて、一般式(1)で表される繰返し単位の含有量が20~99重量%であることが好ましく、30~98重量%であることがより好ましく、40~95重量%であることが特に好ましい。

40

## 【 0 0 1 7 】

一般式(1)において、 $Y^1$ は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子(C1、B、Iなど)であり、より好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基である。

$L^1$ は2価の連結基を表し、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基であることが好ましい。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、C1、Br、F等のハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数6~12のアリ

50

ール基、炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基等が挙げられる。L<sup>1</sup>としてより好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、フェニレン基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキレン基であり、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基、フェニレン基が特に好ましい。

L<sup>2</sup>は 2 価の連結基を表し、-COO-、-OCO-、-O-、-CON(R<sup>11</sup>)-、-N(R<sup>11</sup>)CO-、-N(R<sup>11</sup>)-、-NH-CO-NH-、-OCOO-を表す。R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。L<sup>2</sup>としてより好ましくは、-COO-、-OCO-、-O-、-N(R<sup>11</sup>)CO-、-N(R<sup>11</sup>)-である。

b、c はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表す。

10

J はフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基を表し、置換基を有していてもよい。置換基としては上記 L<sup>1</sup>の置換基として挙げたものが挙げられ、好ましい具体例としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、-OH 基、アミノ基、フェニル基、フェノキシ基等を挙げることができる。J として好ましくは、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基であり、特に好ましくは置換基を有していてもよいナフチル基である。

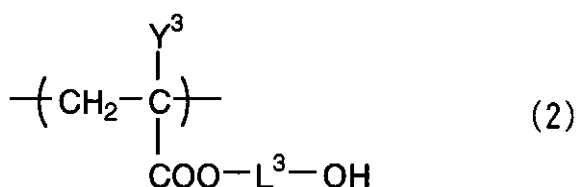
【0018】

第 1 レジスト層に含まれる (a - 1) ポリマーは、より高度に目的を達成するために、一般式 (2) で表される繰返し単位をさらに含むことが好ましい。

【0019】

20

【化 17】



【0020】

一般式 (2) において、Y<sup>3</sup>は Y<sup>1</sup>と同義であり、L<sup>3</sup>は 2 価の連結基を表し、L<sup>1</sup>と同義である。

30

L<sup>3</sup>としてより好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、フェニレン基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキレン基であり、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基、フェニレン基が特に好ましい。

第 1 レジスト層に含有される (a - 1) ポリマーにおいて、一般式 (2) で表される繰返し単位の含有量は 1 ~ 80 重量%であることが好ましく、2 ~ 70 重量%であることがより好ましく、5 ~ 60 重量%であることが特に好ましい。

【0021】

第 1 レジスト層において、さらに高度に目的を達成するために、(a - 2) 酸により活性化され、かつ一般式 (2) で表される繰返し単位を含有するポリマーと反応して架橋構造を形成することができる熱架橋剤 (「熱架橋剤」ともいう)、及び (a - 3) 熱により酸を発生する化合物 (「熱酸発生剤」ともいう) とを含有することが好ましい。

40

熱架橋剤としては、公知のものを広く使用できるが、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれた少なくとも 1 種の基で置換されたメラミン化合物、ベンゾグアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物が好ましく挙げられる。

アルコキシメチル基としては、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル等が挙げられる。

アシロキシメチル基としては、アセチルオキシメチル等が挙げられる。

これら化合物中に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基

50



の数は、1分子当たり、メラミンの場合は2～6個、好ましくは5～6個、グリコールウリル化合物、ベンゾグアニミン化合物の場合は2～4個、好ましくは3～4個である。ウレア化合物の場合には、3～4個である。

これらのなかでも、熱架橋性及び保存安定性の観点から、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアニミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル化合物が最も好ましい。

#### 【0022】

以上のメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グアニミンあるいはウレアを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒存在下ホルマリンと反応させることにより得られる。

10

また、アルコキシメチル基含有化合物は、上記メチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下加熱することによって得られる。

アシロキシメチル基含有化合物は、上記メチロール基含有化合物を塩基触媒存在下で酸無水物もしくは酸ハロゲン化合物と反応させることにより得られる。

本発明の組成物における熱架橋剤の含有量は、固形分換算で、2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

#### 【0023】

熱酸発生剤としては、酸を発生し始める温度は、150～220、さらには170～200であることが好ましく、スルホン酸エステル化合物又はジアリールヨードニウム塩を用いることが好ましい。

20

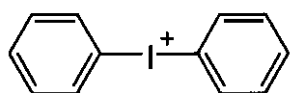
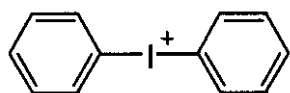
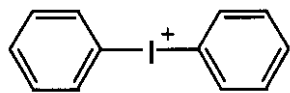
スルホン酸エステル化合物としては、好ましくは炭素数3～20の有機スルホン酸エステルであり、具体的には2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、シクロヘキサノール等の2級アルコールのスルホン酸エステルが好ましい。

ジアリールヨードニウム塩化合物としては、ジアリールヨードニウムカチオンと、有機スルホン酸のアニオン、 $\text{SbF}_6$ アニオン、 $\text{PF}_6$ アニオンあるいは $\text{AsF}_6$ アニオンとの塩が挙げられる。ここでアニオンとしては有機スルホン酸のアニオンが好ましい。

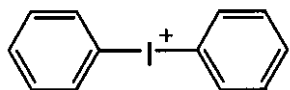
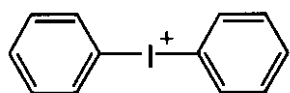
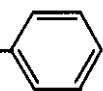
ジアリールヨードニウム塩化合物としては、具体的には下記の化合物が挙げられる。

#### 【0024】

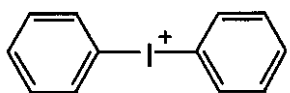
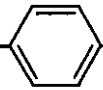
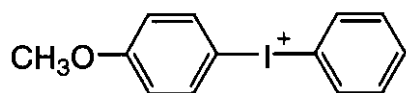
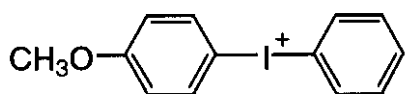
#### 【化18】


 $\text{PF}_6^-$  (TAG1)

 $\text{SbF}_6^-$  (TAG2)

 $\text{AsF}_6^-$  (TAG3)

10


 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (TAG4)

 $^- \text{O}_3\text{S}-$   (TAG5)

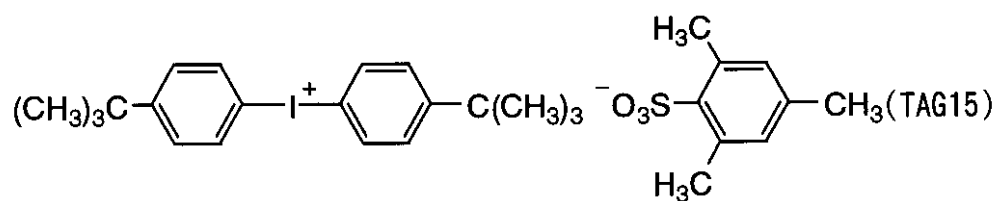
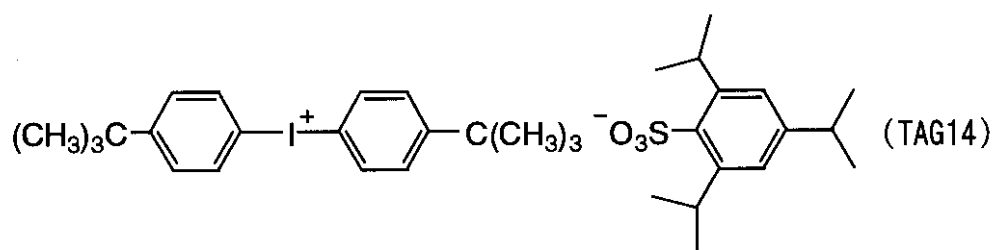
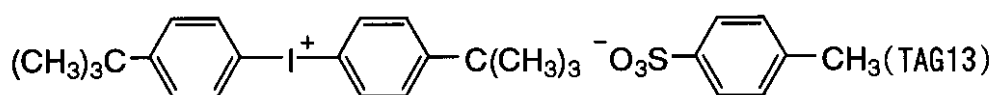
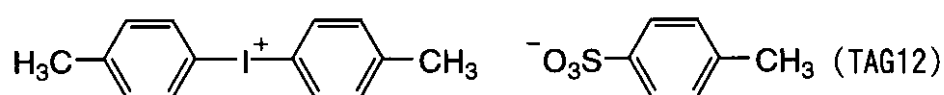
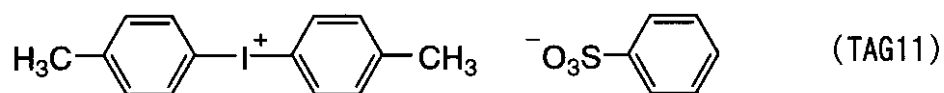
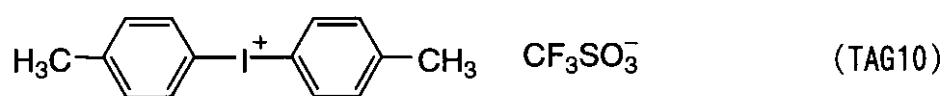
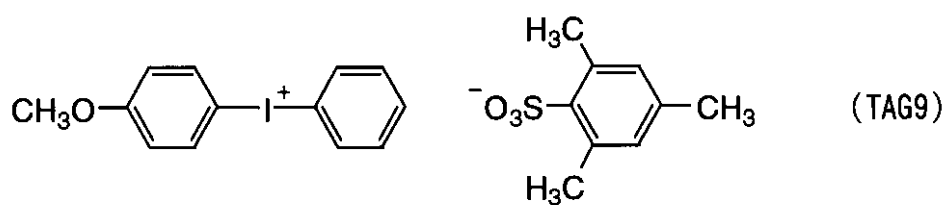
20


 $^- \text{O}_3\text{S}-$    $-\text{CH}_3$  (TAG6)

 $\text{AsF}_6^-$  (TAG7)

 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (TAG8)

30

【 0 0 2 5 】

【 化 1 9 】



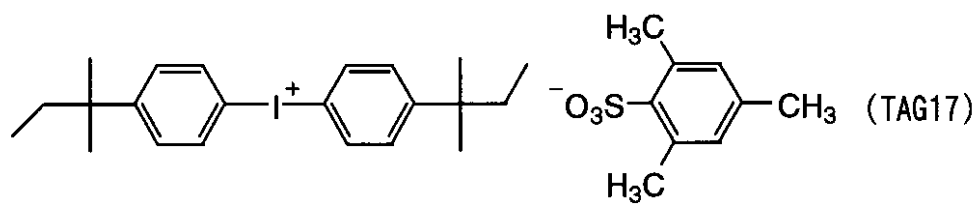
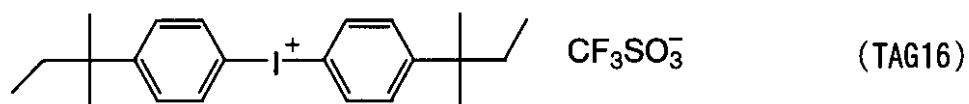
【 0 0 2 6 】

【 化 2 0 】

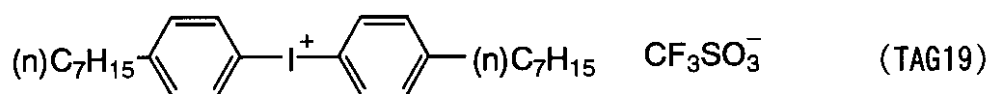
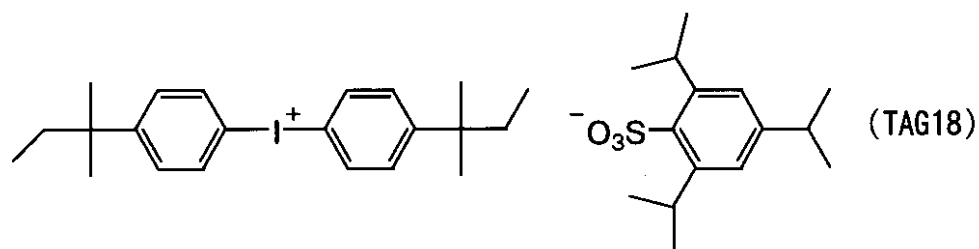
10

20

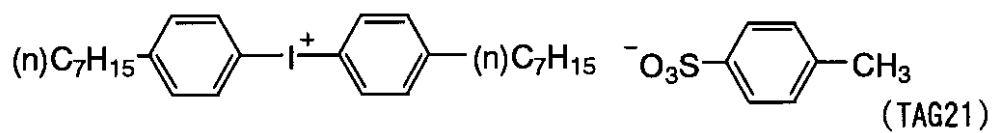
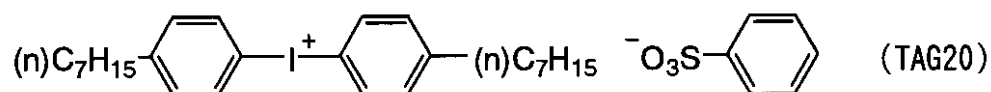
30



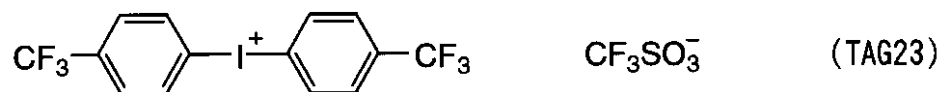
10



20



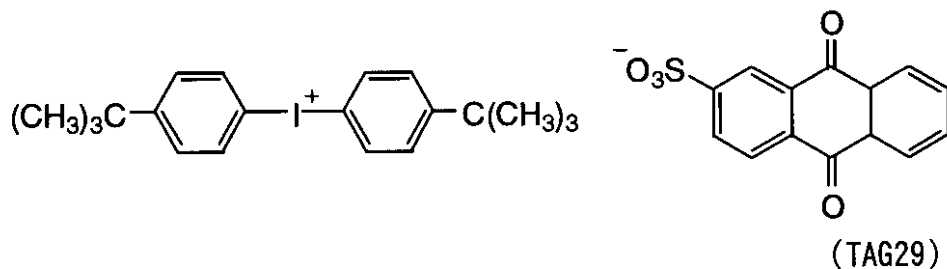
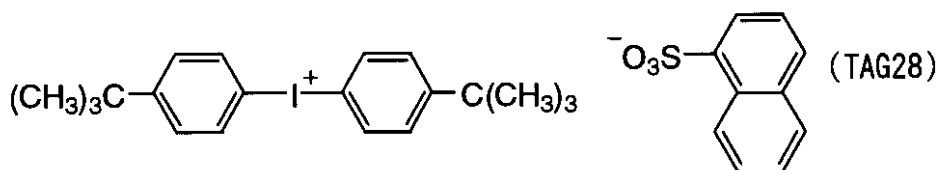
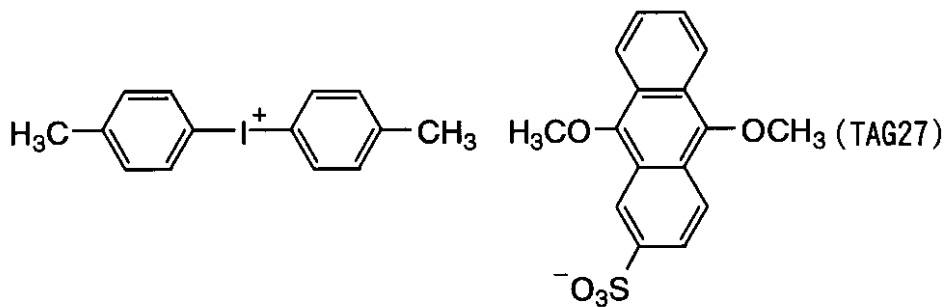
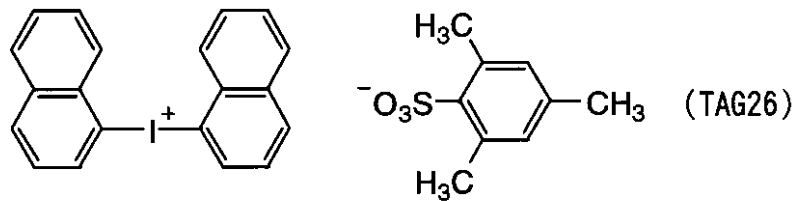
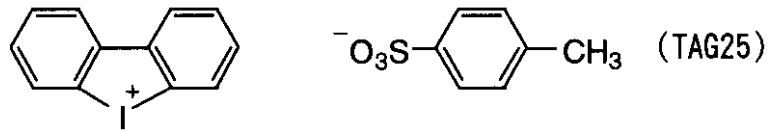
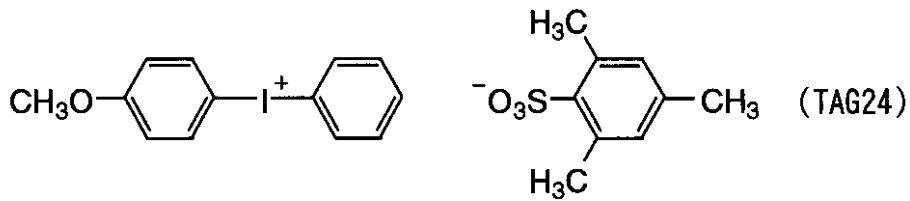
30



【 0 0 2 7 】

【 化 2 1 】

40



## 【 0 0 2 8 】

これらの中でも、ジアリールヨードニウムと有機スルホン酸の塩が安定性及び溶剤溶解性の観点から好ましい。

なかでもアリール基上に炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基又は炭素数が1～12のアルコキシ基を置換基として有するジアリールヨードニウムカチオンと有機スルホン酸アニオンの塩は安全性の観点からも好ましい。ここで炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基又は炭素数が1～12のアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基、シクロプロピ

10

20

30

40

50

ル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。また、上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基等が挙げられる。

有機スルホン酸アニオンとしては、トリフルオロメタンスルホナート、メタンスルホナート、アリール基上に炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数が1～12のアルコキシ基（これらのアルキル基、アルコキシ基は前記のものと同様のものが例示できる。）あるいはハロゲン原子を置換基として有していても良いアリールスルホナートが溶剤溶解性の観点から好ましい。アリール基としては、上記のものと同様のものが例示できる。

これら熱酸発生剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。上記の熱酸発生剤は、通常、第1レジスト層のレジスト組成物100重量部に対し、固形分換算で、通常0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部の割合で配合される。

#### 【0029】

本発明に用いられる(a-1)ポリマーは、一般式(1)、(2)で表される繰返し単位の他にも、製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的でさらに他の繰返し単位を含有する共重合体であってもよい。

このような他の繰返し単位に相当する単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられる。

#### 【0030】

具体的にはたとえば、アクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）；

#### 【0031】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等）；

#### 【0032】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

#### 【0033】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

## 【 0 0 3 5 】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等）；

10

## 【 0 0 3 6 】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

## 【 0 0 3 7 】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；

20

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

## 【 0 0 3 8 】

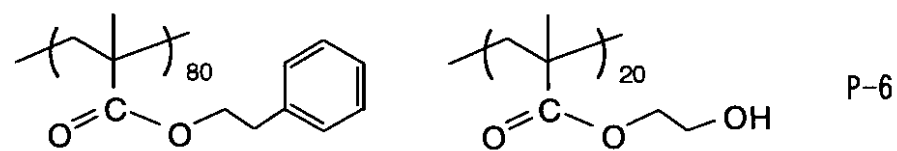
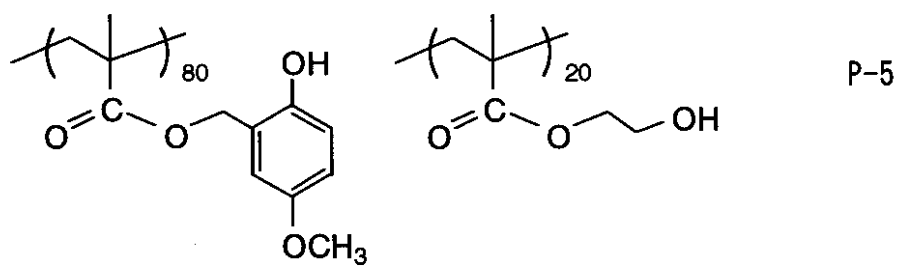
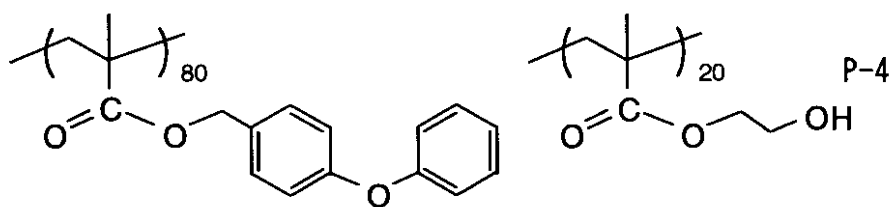
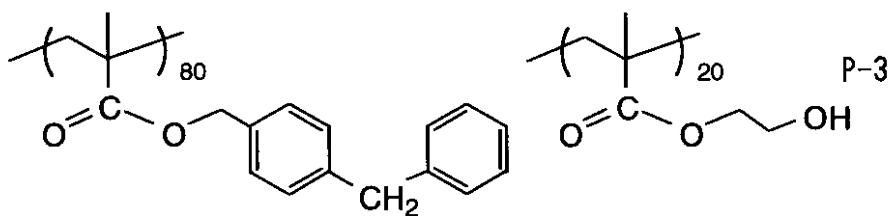
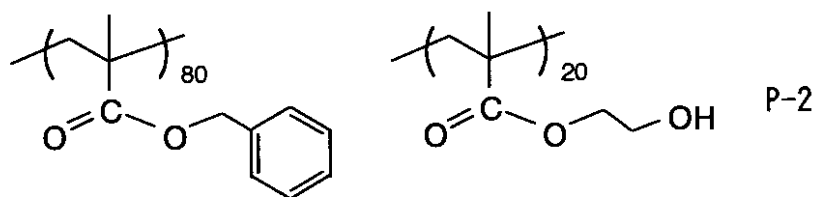
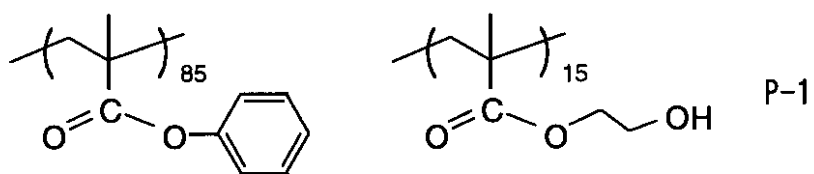
本発明に用いられる(a-1)ポリマーの重量平均分子量は、特に制限はないが、成分(a-2)の熱架橋剤、(a-3)の熱酸発生剤との相溶性、有機溶剤性、製膜性等から、10000 ~ 100000万が好ましく、さらには20000 ~ 100000万が好ましい。

30

本発明に用いられる(a-1)ポリマーの具体例には次のようなものが挙げられるが、これらに限定されない。括弧に付されている数字はモル分率である。

## 【 0 0 3 9 】

## 【 化 2 2 】



【 0 0 4 0 】

【 化 2 3 】

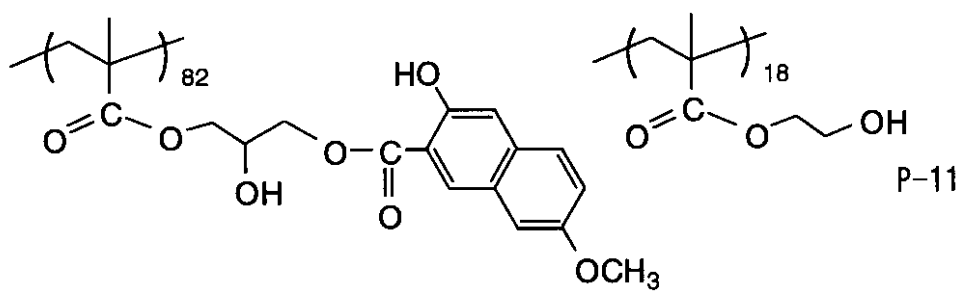
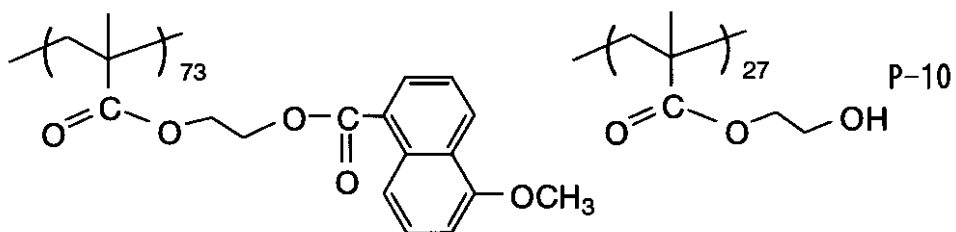
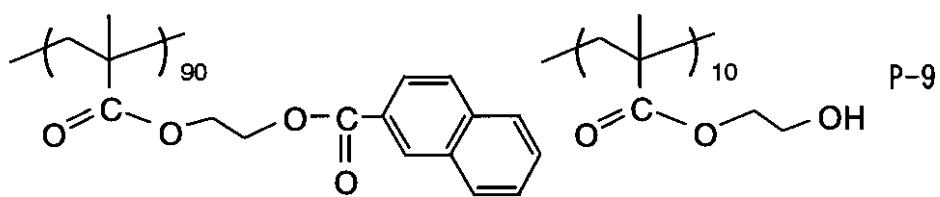
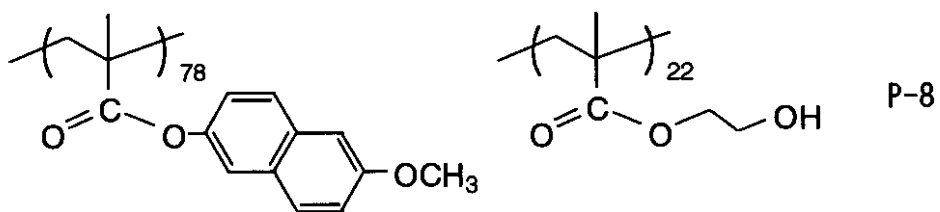
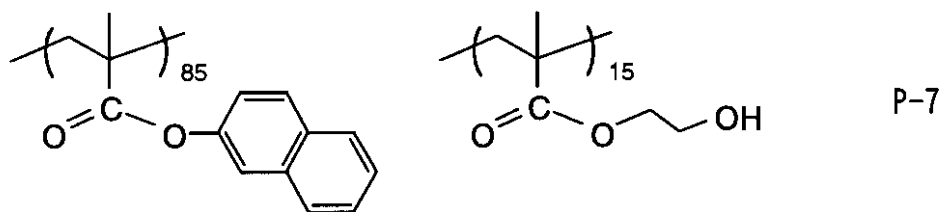
10

20

30

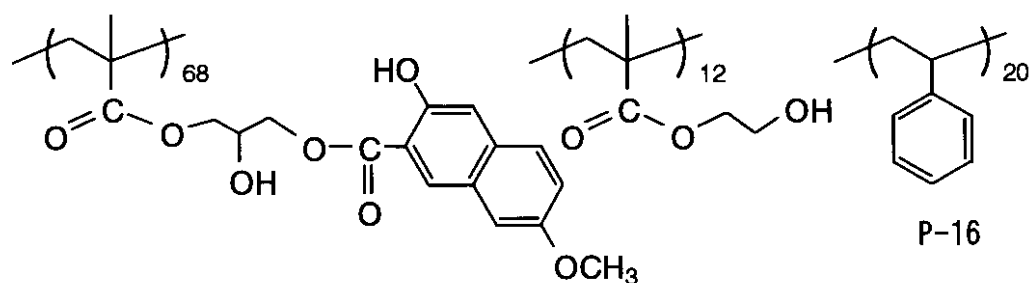
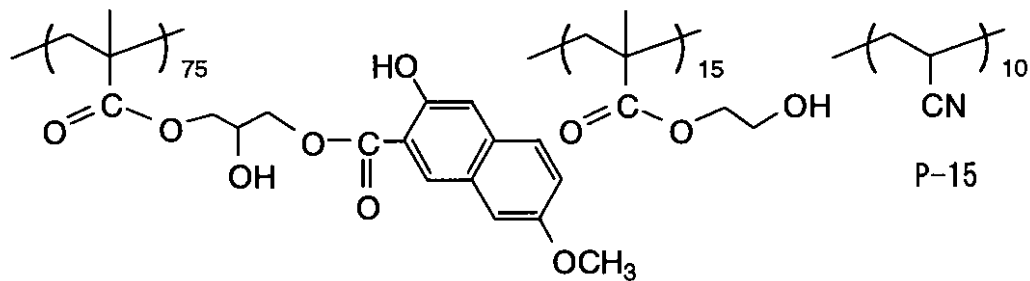
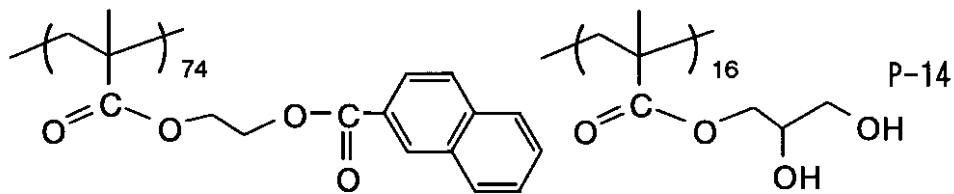
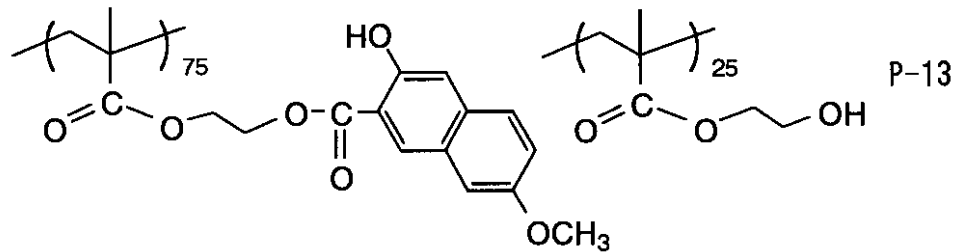
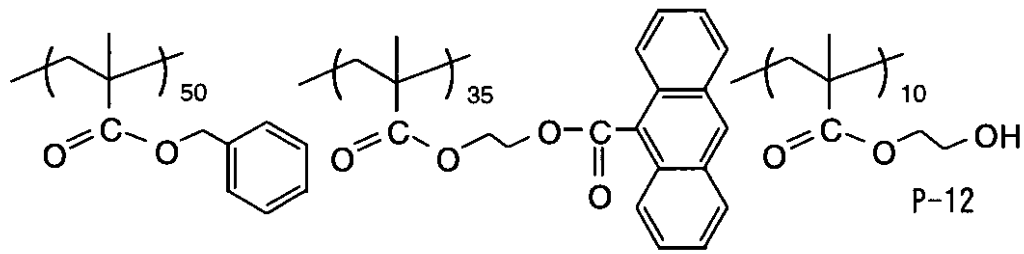
40





【 0 0 4 1 】

【 化 2 4 】



#### 【 0 0 4 2 】

本発明に用いられる第1レジスト層には、前述した(a-1)ポリマー、(a-2)熱架橋剤、(a-3)熱酸発生剤の他にも、製膜性、耐熱性、耐ドライエッチング性等を向上させるため、さらにその他のポリマーを添加してもよい。

このようなポリマーの好適な例としては、ノボラックフェノール樹脂、具体的にはフェノールアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂、もしくはこれらの共縮合物等がある。さらに、特開昭50-125806号公報に記載されているように、上記のようなフェノール樹脂とともにt-ブチルフェノールアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用

10

20

30

40

50

してもよい。

また、N - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重成分とするポリマー、p - ヒドロキシスチレン、o - ヒドロキシスチレン、m - イソプロペニルフェノール、p - イソプロペニルフェノール等の、単独もしくは共重合のポリマー、更に又はこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

【 0 0 4 3 】

本発明の感光性組成物には、必要に応じて特開平 4 - 1 2 2 9 3 8 号公報、特開平 2 - 2 7 5 9 5 5 号公報、同 4 - 2 3 0 7 5 4 号公報等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。

本発明の感光性組成物に、有機塩基性化合物を含有してもよい。

【 0 0 4 4 】

本発明の組成物における成分(a-1)、(a-2)及び(a-3)を溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、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等のセロソルブエステル類、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等の脂肪酸エステル類、1, 1, 2 - トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、あるいは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【 0 0 4 5 】

本発明の組成物には、必要に応じ染料、可塑剤、接着助剤及び界面活性剤等を配合することができる。その具体例を挙げるならば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール等の界面活性剤がある。

特に染料においては、分子内に芳香族水酸基、カルボン酸基等のアルカリ可溶基を含む染料、例えばグルタミン等が特に有利に使用される。

【 0 0 4 6 】

次に第 2 レジスト層に用いられる成分 ( b ) のポリマーについて説明する。

繰り返し構造単位 ( 4 ) において、 $R^2 \sim R^4$  は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を表す。

上記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基である。

ハロアルキル基としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、ヨードメチル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n - プロピルオキシ基、i - プロピルオキシ基、n - ブトキシ基、i - ブトキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基であり、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。

トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアル

10

20

30

40

50

キル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。

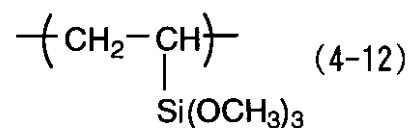
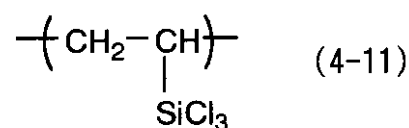
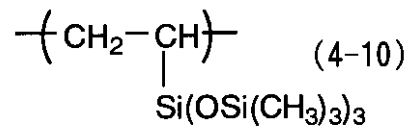
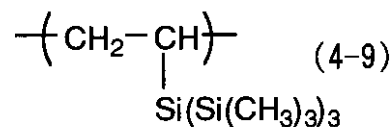
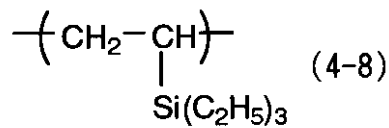
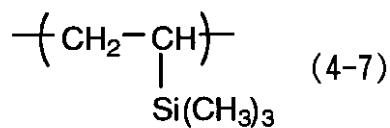
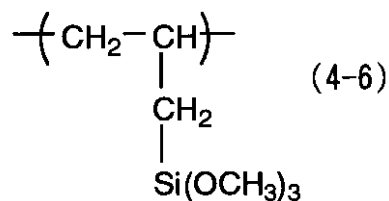
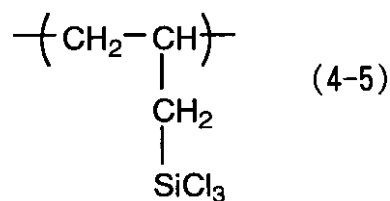
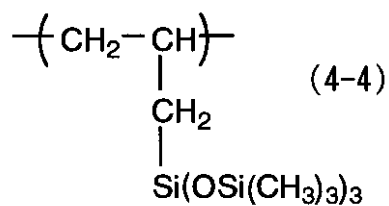
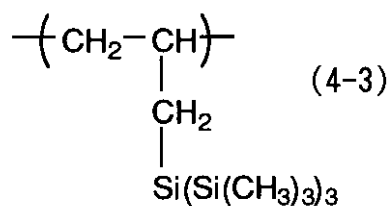
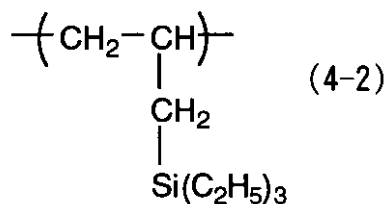
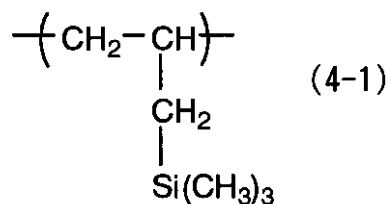
n は 0 または 1 を表す。

【 0 0 4 7 】

上記一般式 ( 4 ) で表される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

【 化 2 5 】



【 0 0 4 9 】

繰り返し単位 ( 5 a ) において、Y<sup>2</sup> は Y<sup>1</sup> と同義である。

L は単結合もしくは 2 価の連結基を表す。Q は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

Q として具体的には、t - ブチル基、t - アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基

10

20

30

40

50

、 1 - エトキシエチル基、 1 - ブトキシエチル基、 1 - イソブトキシエチル基、 1 - シクロヘキシルオキシエチル基等の 1 - アルコキシエチル基、 1 - メトキシメチル基、 1 - エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、 テトラヒドロピラニル基、 テトラヒドロフルフリル基、 トリアルキルシリル基、 3 - オキソシクロヘキシル基、 2 - メチル - アダマンチル基、 メバロニックラクトン残基、 2 - ( - ブチロラクトニルオキシカルボニル ) - 2 - プロピル基等を挙げることができる。

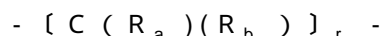
#### 【 0 0 5 0 】

繰り返し単位 ( 5 b ) において、  $X^1$  と  $X^2$  はそれぞれ独立に酸素原子、 イオウ原子、 - N H - 、 - N H S O<sub>2</sub> - から選ばれた基を表す。  $L^{11}$  と  $L^{12}$  はそれぞれ独立に単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

10

上記  $L^{11}$  と  $L^{12}$  における 2 価の連結基としては、 アルキレン基、 置換アルキレン基、 エーテル基、 チオエーテル基、 カルボニル基、 エステル基、 アミド基、 スルホンアミド基、 ウレタン基、 ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記  $L^{11}$  および  $L^{12}$  におけるアルキレン基、 置換アルキレン基としては、 下記式で表される基を挙げることができる。



式中、  $R_a$  、  $R_b$  は、 水素原子、 アルキル基、 置換アルキル基、 ハロゲン原子、 水酸基、 アルコキシ基を表し、 両者は同一でも異なってもよい。 アルキル基としては、 メチル基、 エチル基、 プロピル基、 イソプロピル基、 ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、 更に好ましくはメチル基、 エチル基、 プロピル基、 イソプロピル基から選択される。 置換アルキル基の置換基としては、 水酸基、 ハロゲン原子、 アルコキシ基を挙げることができる。 アルコキシ基としては、 メトキシ基、 エトキシ基、 プロポキシ基、 ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。 ハロゲン原子としては、 塩素原子、 臭素原子、 フッ素原子、 沃素原子等を挙げることができる。  $r$  は 1 ~ 10 の整数を表す。

20

#### 【 0 0 5 1 】

$A^2$  は水素原子、 シアノ基、 水酸基、 - C O O H 、 - C O O R<sup>5</sup> 、 - C O - N H - R<sup>6</sup> 、 置換基を有していてもよいアルキル基、 アルコキシ基、 又は - C O O Q を表す。 (  $R^5$  と  $R^6$  はそれぞれ独立に、 置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 )

$A^2$  、  $R^5$  、  $R^6$  における、 アルキル基としては、 炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、 より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、 更に好ましくはメチル基、 エチル基、  $n$  - プロピル基、  $i$  - プロピル基、  $n$  - ブチル基、  $i$  - ブチル基、  $s$  - ブチル基、  $t$  - ブチル基である。

30

同じくアルコキシ基としては、 炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、 更に好ましくはメトキシ基、 エトキシ基、  $n$  - プロピルオキシ基、  $i$  - プロピルオキシ基、  $n$  - ブトキシ基、  $i$  - ブトキシ基、  $s$  - ブトキシ基、  $t$  - ブトキシ基であり、 中でも特に好ましいのはメトキシ基とエトキシ基である。

Q は酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

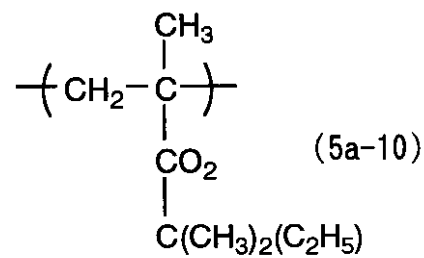
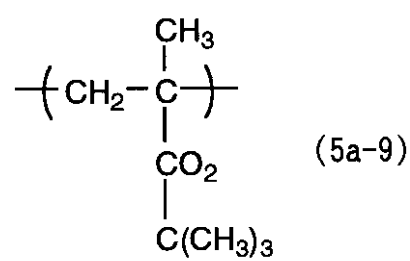
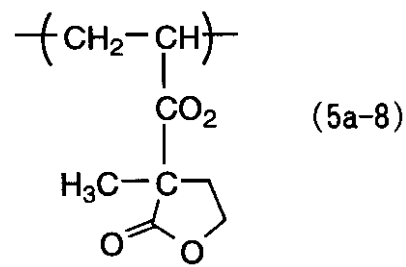
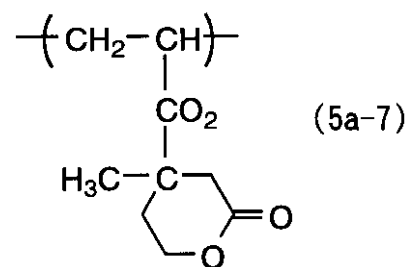
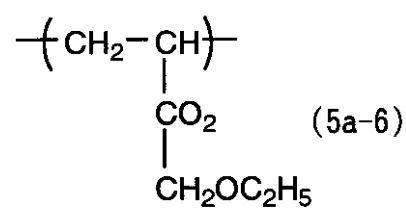
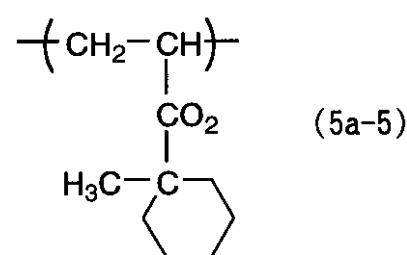
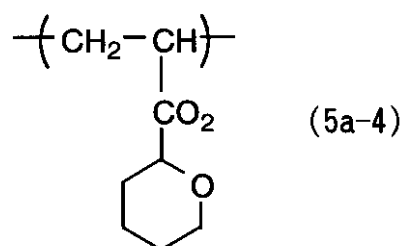
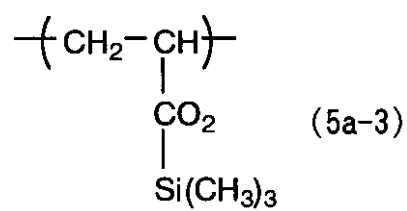
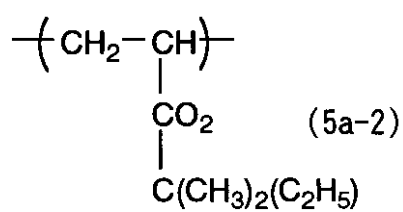
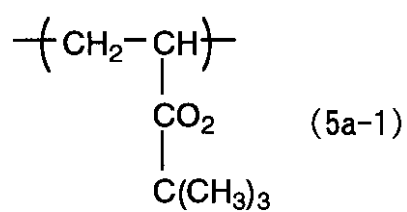
同じく Q は、 繰り返し単位 ( 5 a ) の Q と同様な基が挙げられる。

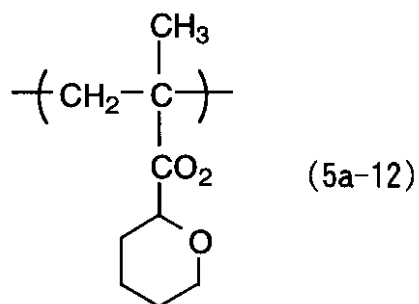
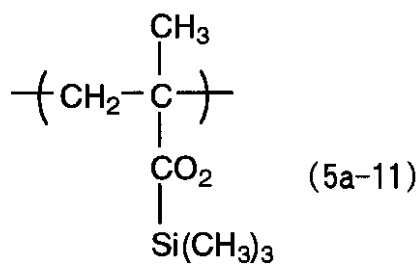
上記一般式 ( 5 a ) で表される繰り返し単位の実例としては、 以下のものが挙げられるが、 本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

40

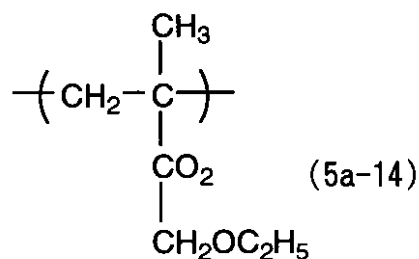
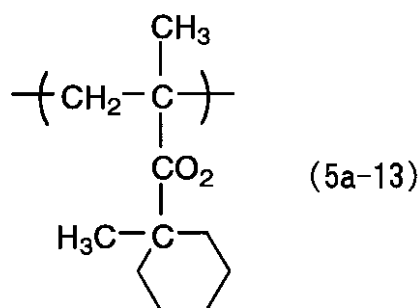
#### 【 0 0 5 2 】

#### 【 化 2 6 】

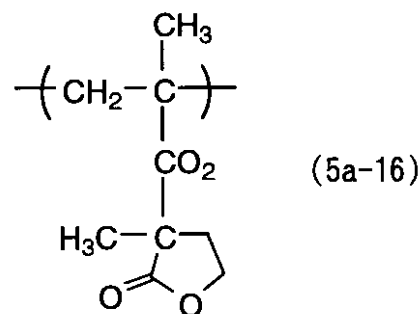
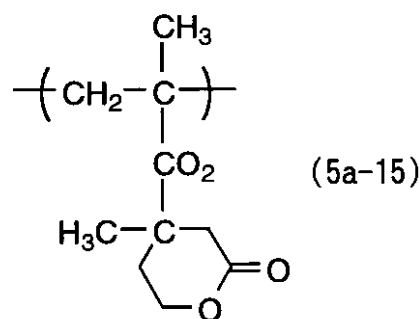




10



20



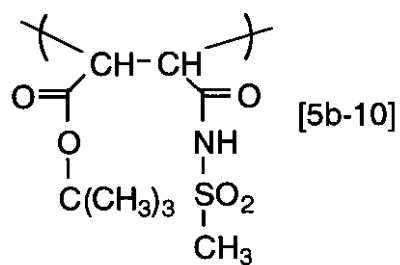
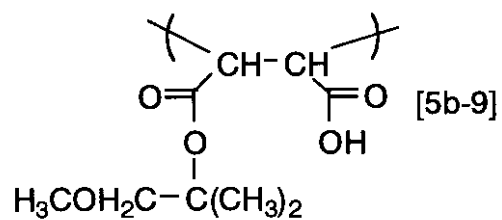
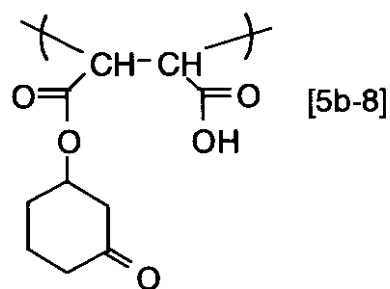
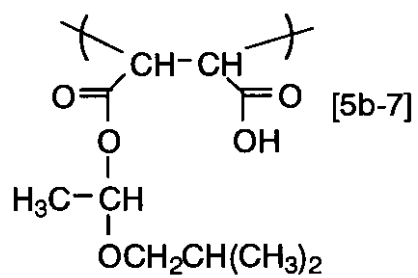
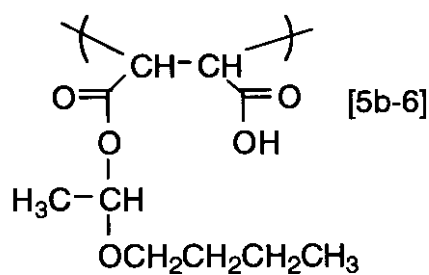
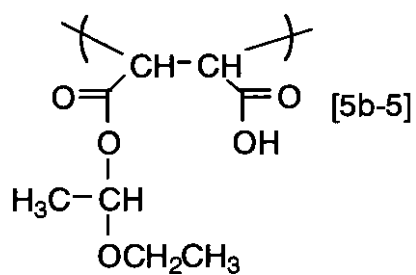
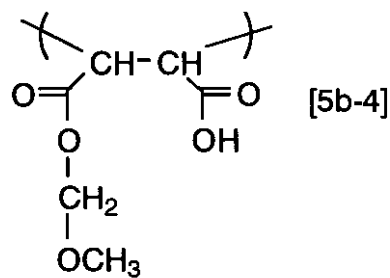
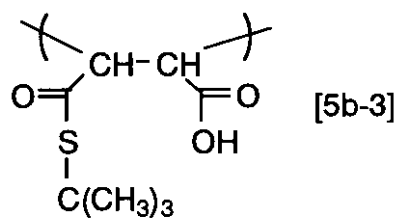
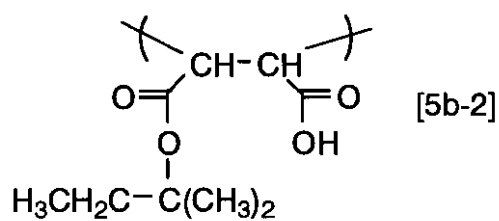
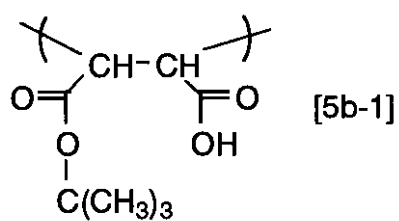
30

【 0 0 5 4 】

上記一般式 ( 5 b ) で表される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

【 化 2 8 】



【 0 0 5 6 】

【 化 2 9 】

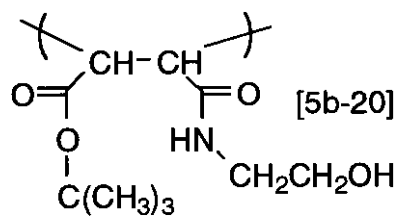
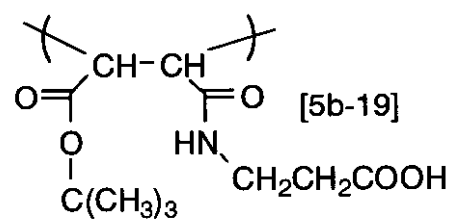
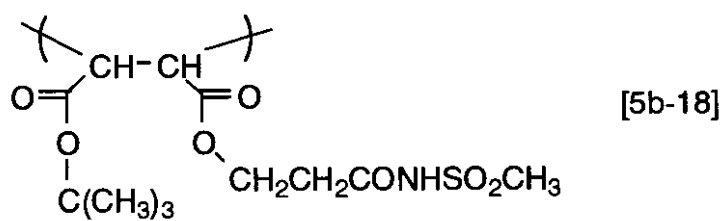
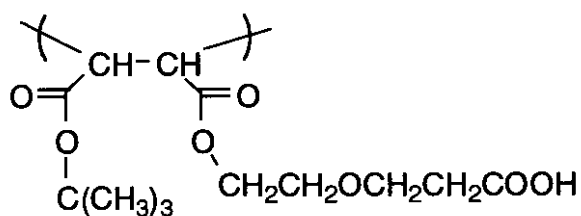
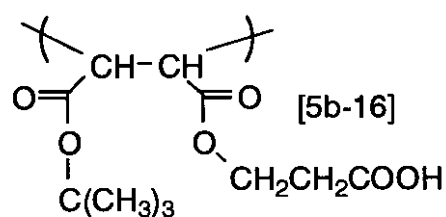
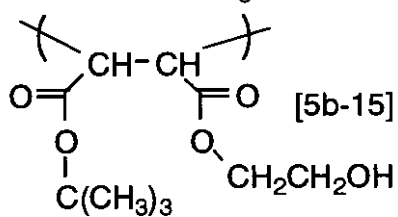
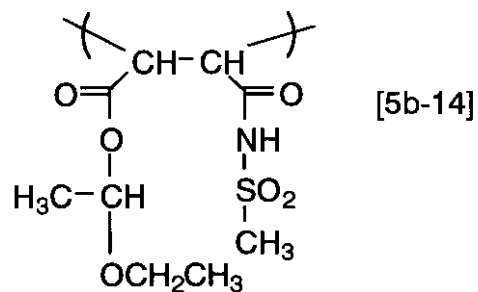
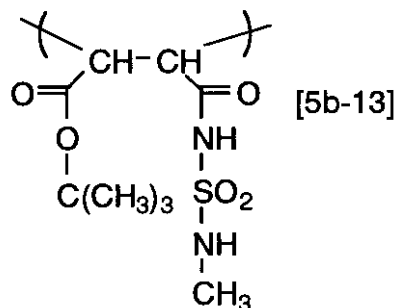
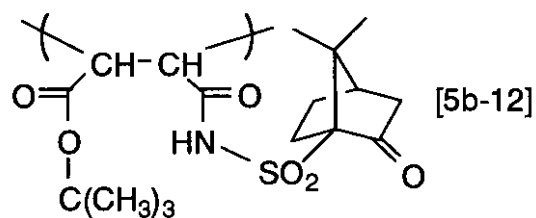
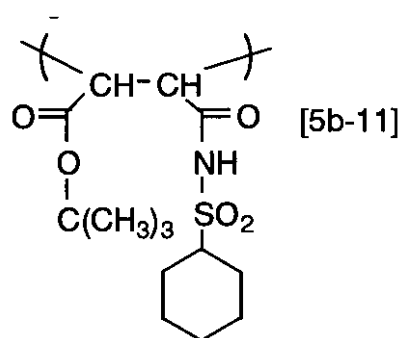
10

20

30

40





【 0 0 5 7 】

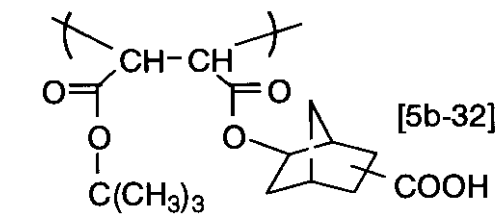
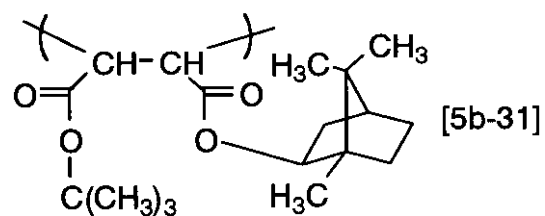
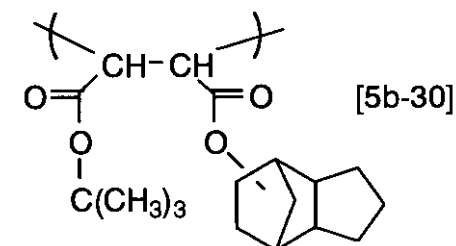
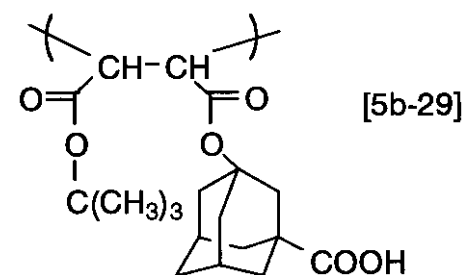
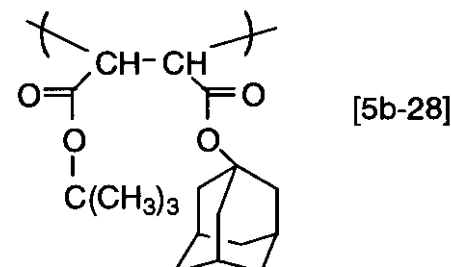
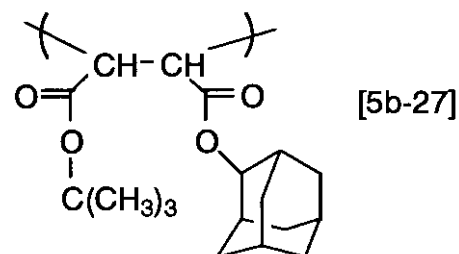
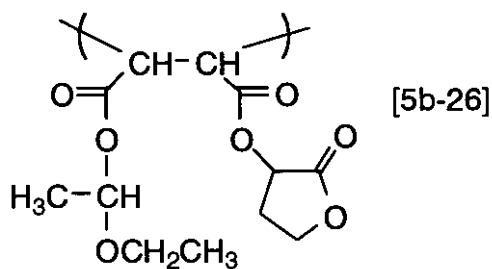
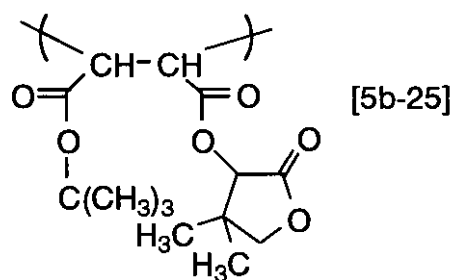
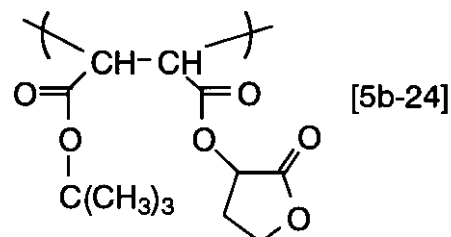
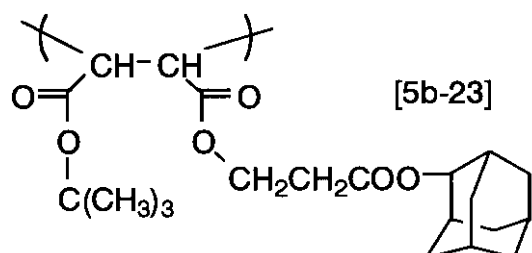
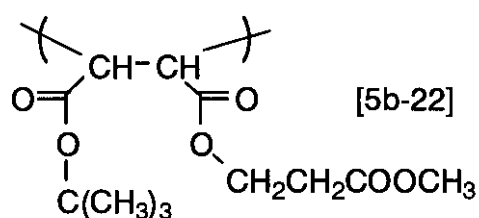
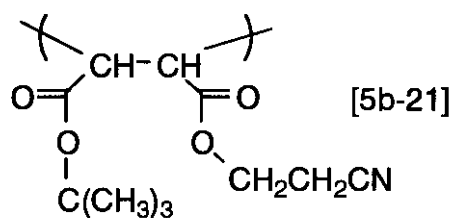
【 化 3 0 】

10

20

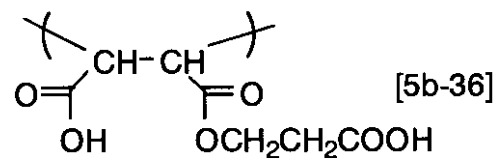
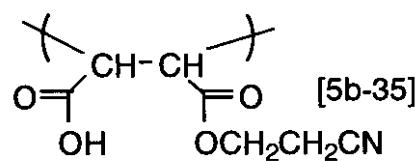
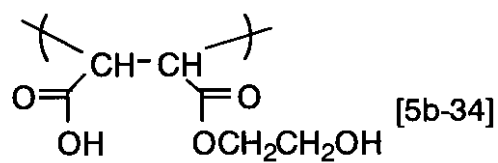
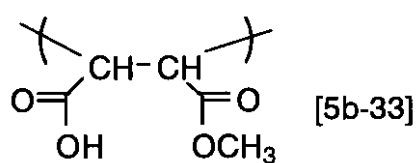
30

40

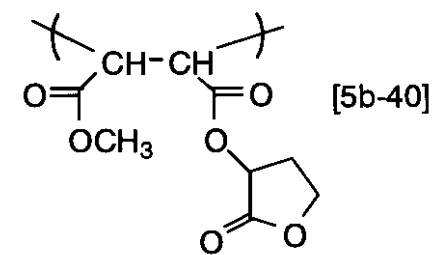
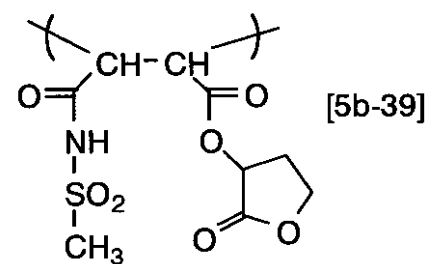
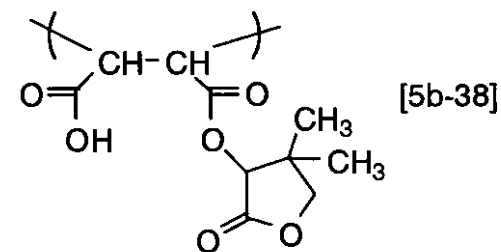
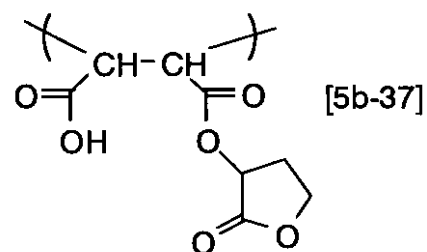


【 0 0 5 8 】

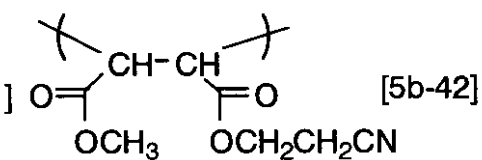
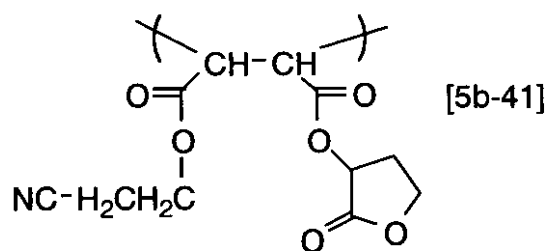
【 化 3 1 】



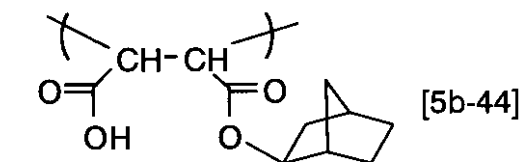
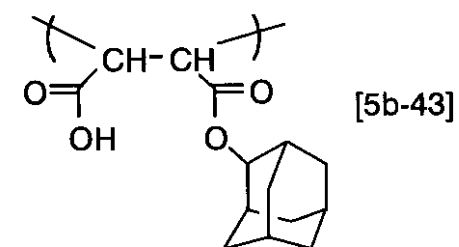
10



20



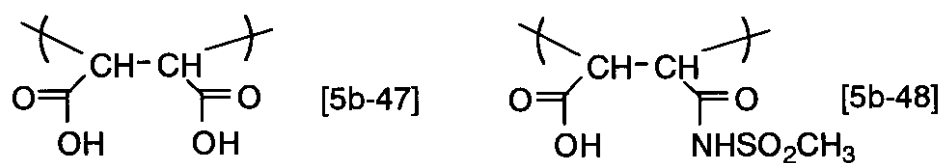
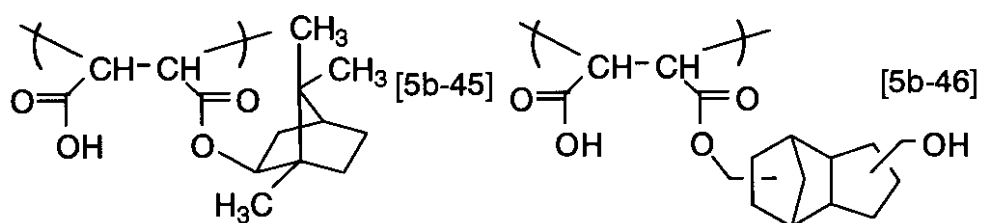
30



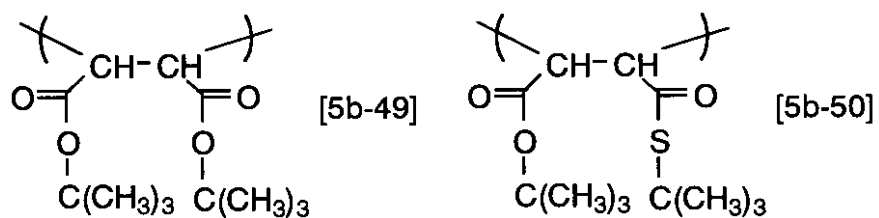
40

【 0 0 5 9 】

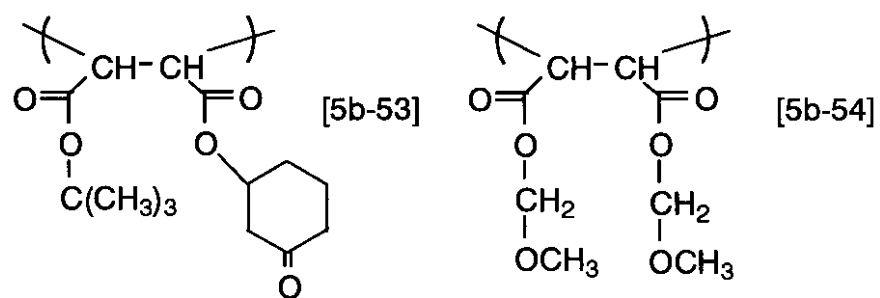
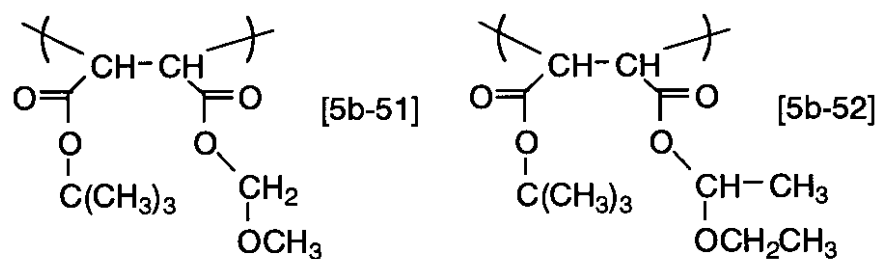
【 化 3 2 】



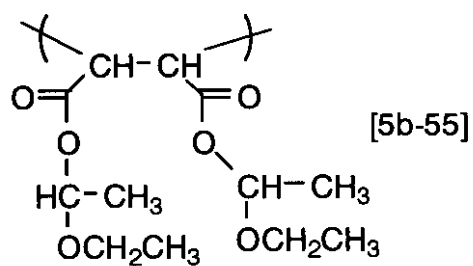
10



20



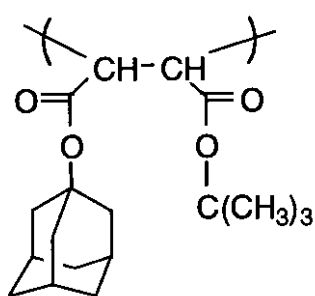
30



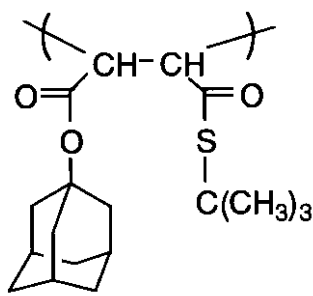
40

【 0 0 6 0 】

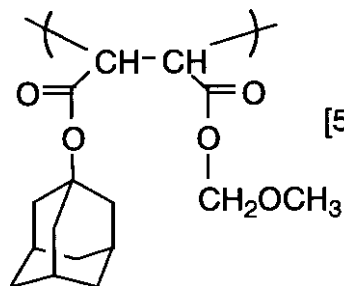
【 化 3 3 】



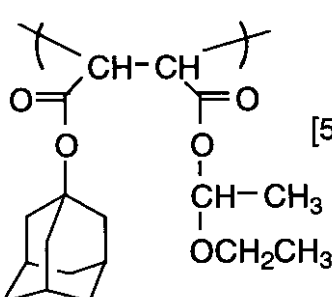
[5b-56]



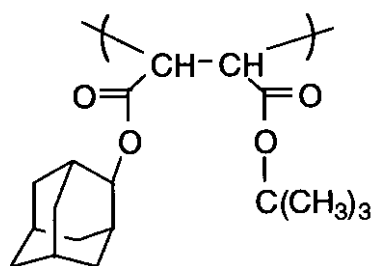
[5b-57]



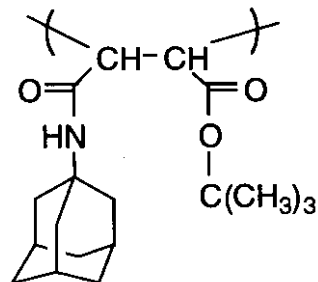
[5b-58]



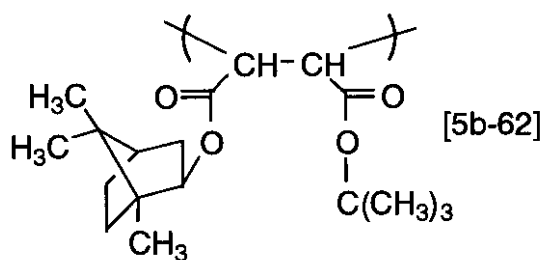
[5b-59]



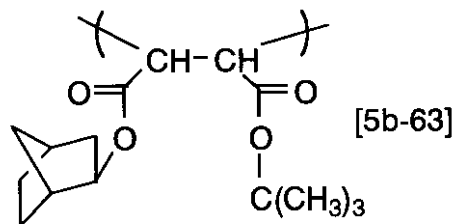
[5b-60]



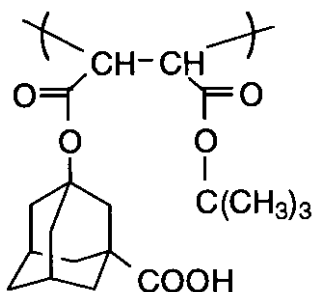
[5b-61]



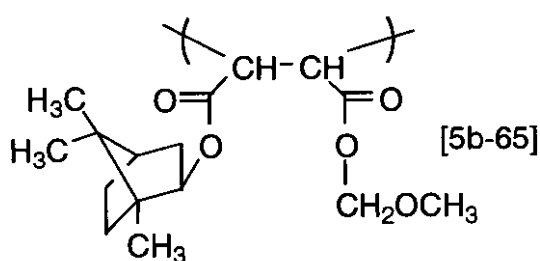
[5b-62]



[5b-63]



[5b-64]



[5b-65]

## 【 0 0 6 1 】

繰返し単位 ( 6 ) において、Z は酸素原子、又は N - R<sup>7</sup> を表す。R<sup>7</sup> は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは - O - SO<sub>2</sub> - R<sup>8</sup> を表す。R<sup>8</sup> はアルキル基、又はトリハロメチル基を表す。

R<sup>8</sup> のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s -

10

20

30

40

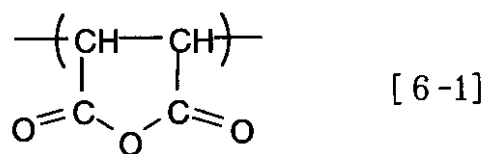
50

ブチル基、*t*-ブチル基である。

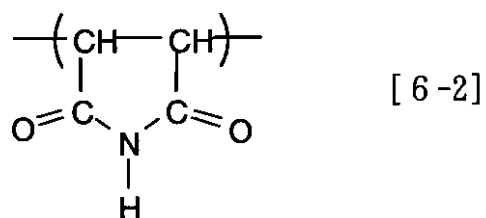
上記一般式(6)で表される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0062】

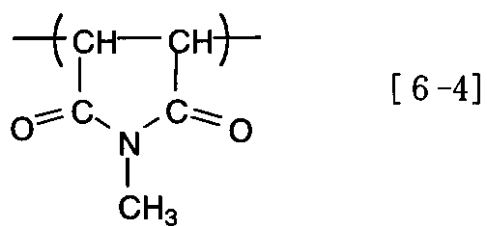
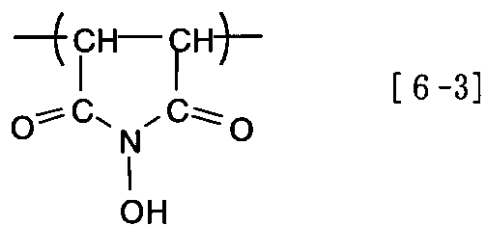
【化34】



10



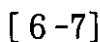
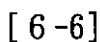
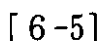
20



30

【0063】

【化35】



本発明の第２レジスト層に用いられる（ｂ）成分の、一般式（４）で表される繰返し単位と、一般式（５ａ）と（５ｂ）のうち少なくともひとつの繰返し単位を有する酸分解性ポリマーにおいて、一般式（４）で表される繰返し単位と、一般式（５ａ）と（５ｂ）のうち少なくともひとつの繰返し単位の含有量は、レジストの酸素プラズマエッチング耐性、基板密着性等や、感度、プロファイル、解像力等のレジスト性能を勘案して適宜設定することができる。

一般式(4)で表される繰返し単位の含有量は10～90モル%であり、好ましくは15～70モル%、さらに好ましくは20～50モル%である。また、繰返し単位(5a)と(5b)のうち少なくともひとつの繰返し単位の含有量は、10～90モル%であり、好ましくは20～80モル%、さらに好ましくは25～50モル%である。

また、本発明の第 2 レジスト層に用いられる一般式 ( 4 ) で表される繰返し単位と、一般式 ( 5 a ) と ( 5 b ) のうち少なくともひとつの繰返し単位にさらに一般式 ( 6 ) で表される繰返し単位を含有する酸分解性ポリマーにおいても、上記と同様の観点から、その繰返し単位の含有量を適宜設定することができる。

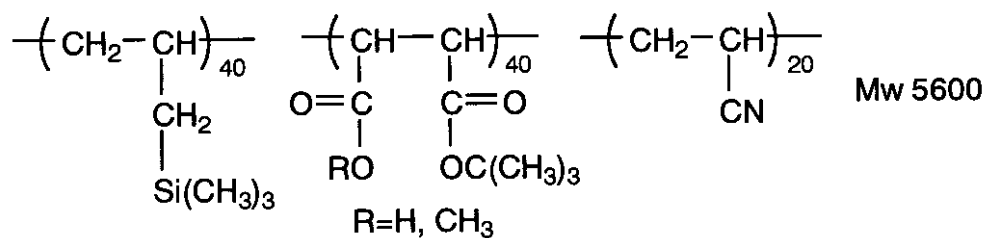
一般式(4)で表される繰返し単位の含有量は10～90モル%であり、好ましくは15～70モル%、さらに好ましくは20～50モル%である。また、繰返し単位(5a)と(5b)のうち少なくともひとつの繰返し単位の含有量は、5～50モル%であり、好ましくは10～40モル%である。繰返し単位(6)の含有量は、10～90モル%であり、好ましくは15～70モル%、さらに好ましくは20～60モル%である。

また、上記（b）成分の酸分解性ポリマーの重量平均分子量は、特に制限はないが、他の成分との相溶性、有機溶剤溶解性、製膜性、レジスト性能のバランス等から、1000～100万が好ましく、さらに2000～10万が好ましい。以下に本発明の第2レジスト層に含有される（b）成分のポリマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

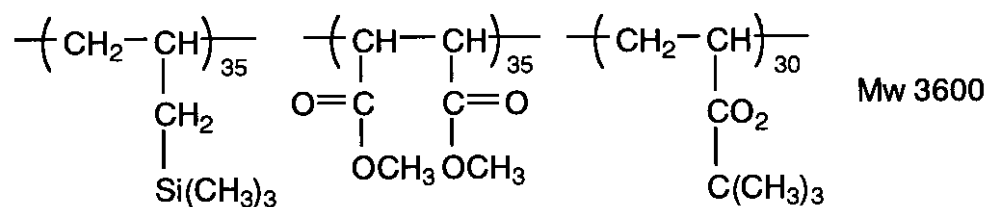
【 化 3 6 】

(樹脂1)

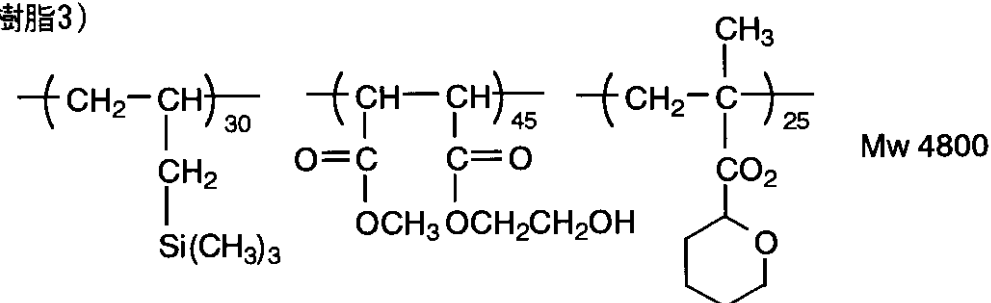


10

(樹脂2)

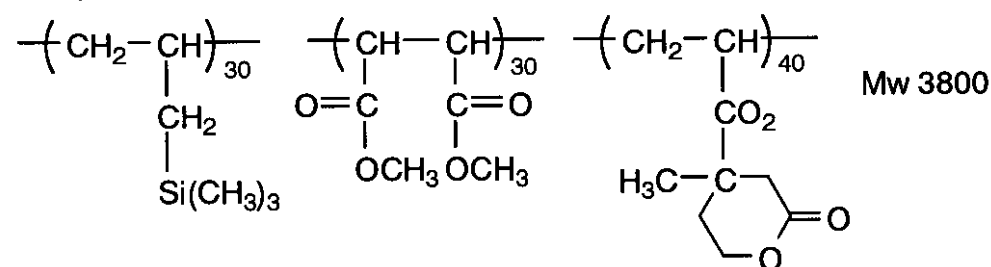


(樹脂3)



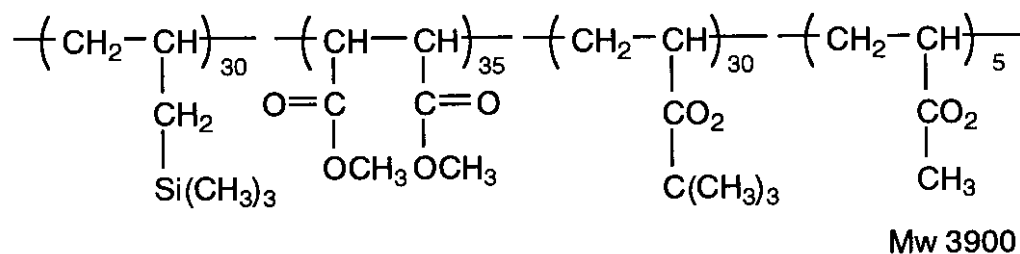
20

(樹脂4)



30

(樹脂5)



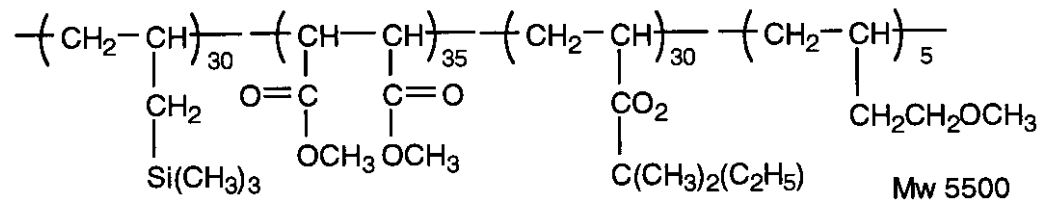
40

【 0 0 6 8 】

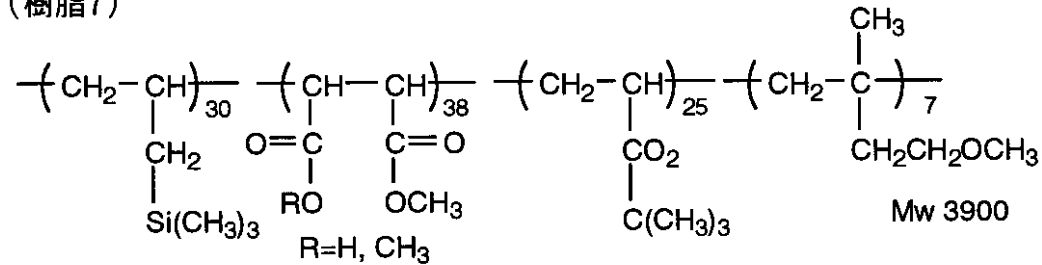
【 化 3 7 】



(樹脂6)

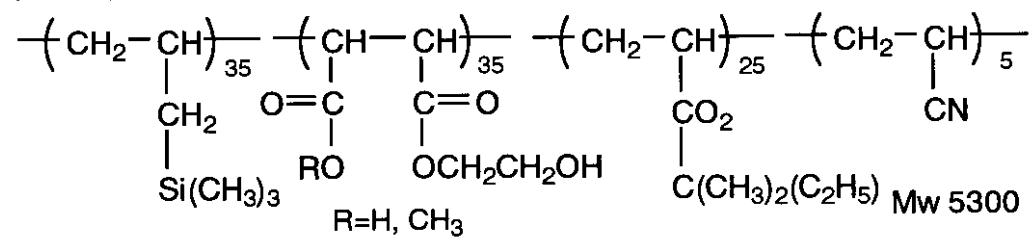


(樹脂7)



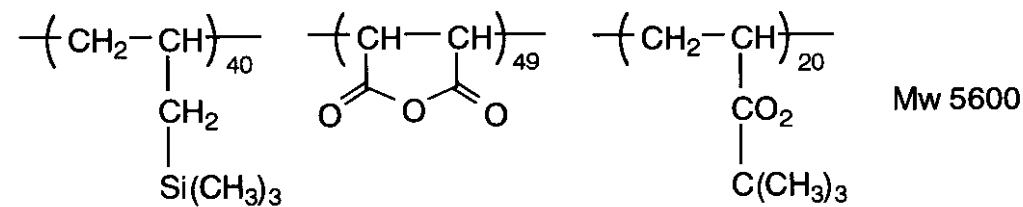
10

(樹脂8)



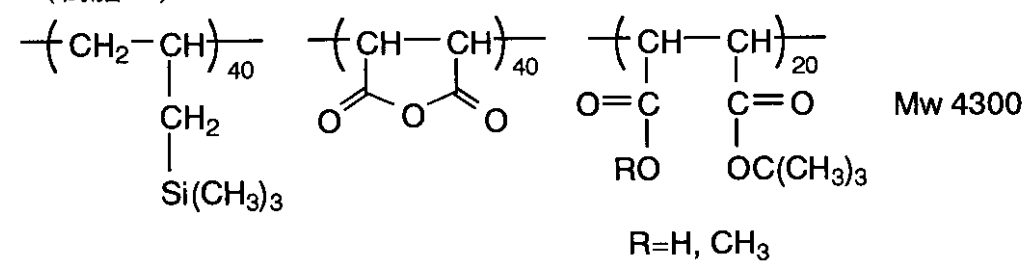
20

(樹脂9)



30

(樹脂10)

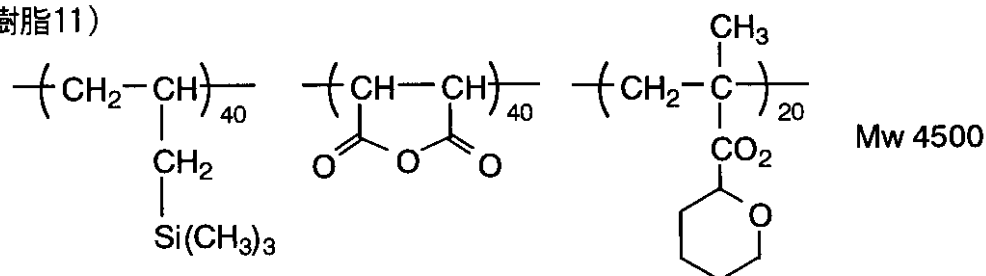


【 0 0 6 9 】

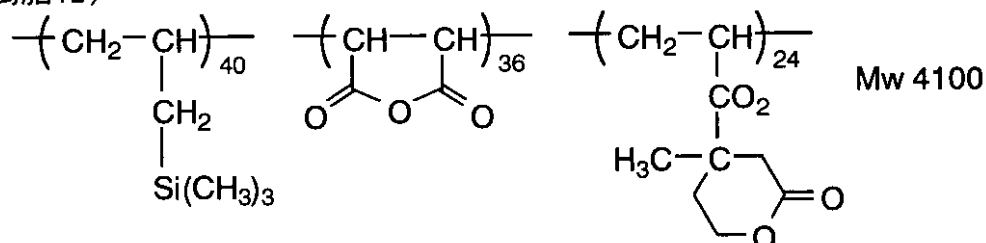
【 化 3 8 】

40

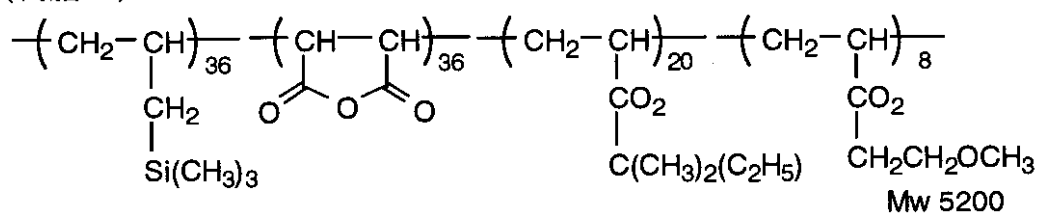
(樹脂11)



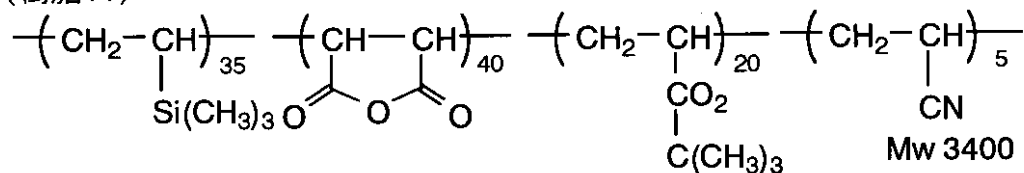
(樹脂12)



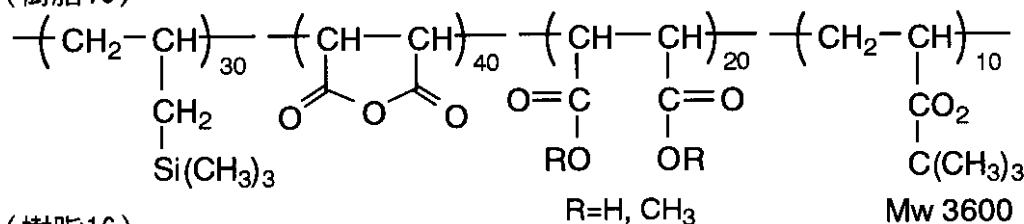
(樹脂13)



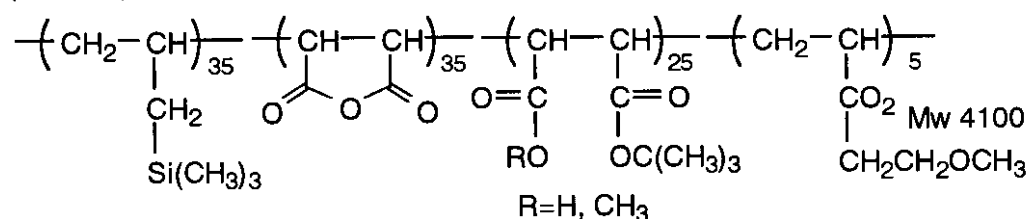
(樹脂14)



(樹脂15)



(樹脂16)



## 【 0 0 7 0 】

本発明で使用される(c)成分は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物である。光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスル

10

20

30

40

50

フォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0071】

これらの中でも、露光による酸の発生効率、酸の適性拡散、レジスト中での安定性等の観点から、ジアゾジスルホン化合物、置換又は非置換のジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウムの塩、特に置換又は非置換のアリールスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩等が好ましい。

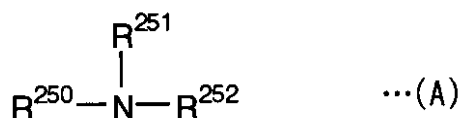
10

【0072】

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を配合することができる。これにより、保存時の安定性向上及びP E Dによる線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0073】

【化39】



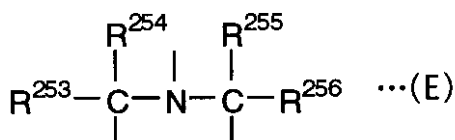
20

【0074】

ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$ 、及び $R^{252}$ は、同一又は異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $R^{251}$ と $R^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0075】

【化40】



40

【0076】

上記式(E)中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ 及び $R^{256}$ は、同一又は異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す。

【0077】

さらに好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい

50

具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

10

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

20

#### 【0078】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

30

#### 【0079】

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物には、必要に応じて、さらに界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むことができる。

#### 【0080】

好適な界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC10

40

50

6 (旭硝子 (株) 製) 等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製) やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系 (共) 重合ポリフッロー No. 7 5, No. 9 5 (共栄社油脂化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。

【0081】

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。好ましい添加量は、組成物 (溶媒を除く) 100 重量部に対して、0.005 ~ 0.01 重量部である。

【0082】

本発明に用いられる第2レジスト層の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物等を適量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

【0083】

本発明のポジ型レジスト積層物は、基板上に第1レジスト層を形成する。この層の形成は、第1レジスト層に含有される化合物を、適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行われる。第1レジスト層の膜厚は、0.1 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは0.2 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  であり、特に好ましくは0.25 ~ 1.2  $\mu\text{m}$  である。0.1  $\mu\text{m}$  より薄いと、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましくなく、また2.0  $\mu\text{m}$  より厚いとアスペクト比が高くなりすぎて、形成した微細パターンが倒れやすいという問題があり、やはり好ましくない。

【0084】

次いで、第2レジスト層の形成を行うが、その前に、第1レジスト層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、150 ~ 250 が好ましく、さらには170 ~ 240 が好ましく、180 ~ 230 が特に好ましい。150 より温度が低いと、第2レジスト層を塗布する際に、第1レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また250 以上では第1レジスト中のポリマーの分解劣化が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。この熱処理は、ホットプレートや熱オープン等の装置を用いて行うことができる。

また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、180 ~ 230 の熱処理の場合で、10 秒 ~ 1000 秒の範囲に設定されることが好ましく、さらには20 ~ 600 秒が好ましい。10 秒より短いと熱硬化が不十分で第2レジスト層とのインターミキシングを起こしやすく、また1000 秒より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

【0085】

次いで、第2レジスト層を第1レジスト層の上に形成させるが、上記の第1レジスト層の形成と同様に行うことができる。第2レジスト層の膜厚は、0.03 ~ 0.6  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは0.04 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  であり、特に好ましくは0.05 ~ 0.45  $\mu\text{m}$  である。0.03  $\mu\text{m}$  より薄いと、第1レジスト層へのパターン転写性が劣ったり、塗布膜のピンホールが生じ、また、0.6  $\mu\text{m}$  より厚いと、リソグラフィー性能が劣るため、それぞれ好ましくない。

【0086】

得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行う。必要に応じてマスク合わせを行い、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成

物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

次いで、第2段階としてドライエッチングを行うが、この操作は上記レジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行われるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。酸素ガスに亜硫酸ガス等のガスを混合して用いることもできる。

【0087】

10

【実施例】

以下、合成例、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0088】

合成例1 (P-2の合成)

ポリマー合成

ベンジルメタクリレート19.2gと、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.2gをDMF100gに溶解した後、反応液を65℃に加熱し、同時に反応液中に窒素を30分流通した。重合開始剤としてV-65(和光純薬(株)製品)50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は8200であった。

20

【0089】

合成例2 (P-11の合成)

モノマー合成

グリシジルメタクリレート14.2gと、3-ヒドロキシ-7-メトキシ-2-ナフトエ酸21.8gと、メトキシヒドロキノン0.5gをアセトン60mlに添加した後、トリエチルアミン10.1gを滴下した。70℃で4時間反応させた後、蒸留水0.5リットルを添加し、デカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて生成した。収率は80%であった。

30

ポリマー合成

上記モノマー20.2gと、2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.6gをDMF60gに溶解した後、反応液を65℃に加熱し、同時に反応液中に窒素を30分流通した。重合開始剤としてV-65(和光純薬(株)製品)35mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9100であった。

【0090】

合成例3 (樹脂9の合成)

トリメチルアリルシラン10.4g、無水マレイン酸9.8g、t-ブチルアクリレート5.3gを乾燥THF34gに加えた後、窒素気流下65℃に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬(株)製開始剤V-65を前記モノマーの総モル数の10mol%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に、残存モノマーおよび低分子成分の低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しづつヘキサンを添加するようにしてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをヘキサン/アセトン(8/2)にて洗浄、減圧乾燥を行い、樹脂(9)を得た。得られた樹脂(9)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で5600であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPCの面積比で4%であった。

40

上記と同様な方法で樹脂(1)~(16)を得た。

50

## 【 0 0 9 1 】

## 実施例 1

## ( 1 ) 第 1 レジスト層の形成

成分 (a-1) : 化合物例 P - 2 ( 重量平均分子量 = 8 2 0 0 ) 5 . 0 g

成分 (a-2) : ヘキサメチロールメラミン 0 . 3 5 g

成分 (a-3) : ジ ( t - アミル ) フェニルヨードニウム - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルスルホネート 0 . 1 2 5 g

をメトキシプロピルアセテート 2 8 g に溶解し、得られた溶液を 0 . 1  $\mu$ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、第 1 レジスト組成物を得た。シリコンウエハにこの組成物をキャノン製コーター C D S - 6 5 0 を用いて塗布し、1 1 0 、9 0 秒加熱して膜厚 0 . 6 2  $\mu$ m の均一膜を得た。これをさらに 2 0 0 、9 0 秒加熱して、膜厚 0 . 4 8  $\mu$ m の第 1 レジスト層を得た。 10

## 【 0 0 9 2 】

## ( 2 ) 第 2 レジスト層の形成

成分 ( b ) : 樹脂 ( 1 ) 0 . 9 g

成分 ( c ) : トリフェニルスルホニウム - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルスルホネート 0 . 0 5 g

1 , 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] - 7 - ウンデセン 0 . 0 0 6 g

をメトキシプロピルアセテート 9 g に溶解し、得られた溶液を 0 . 1  $\mu$ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、第 2 レジスト組成物を得た。 20上記の第 1 レジスト層の上に、第 2 レジスト層を同様に塗布し、1 1 0 、9 0 秒加熱して膜厚 0 . 2 0  $\mu$ m の第 2 レジスト層を得た。

## 【 0 0 9 3 】

こうして得られたウエハをキャノン製 K r F エキシマレーザーステッパ F P A 3 0 0 0 E X 5 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

その後、クリーンルーム内で 1 2 0 、9 0 秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液 ( 2 . 3 8 % ) で 6 0 秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た ( 上層パターン ) 。走査型電子顕微鏡にてパターンを観察した。

さらにアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、上記上層のパターンを有するウエハをエッチング ( ドライ現像 ) し、下層にパターン形成した。エッチングガスは酸素、圧力は 2 0 ミリトール、印加パワー 1 0 0 m W / c m<sup>2</sup>、エッチング時間は 1 5 分間とした。形成されたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。 30

## 【 0 0 9 4 】

下記の方法により、解像力、ラインパターンうねり、現像残査について評価した。

( 1 ) 解像力 : マスクの 0 . 1 8  $\mu$ m のライン / スペースが再現されときの露光量のととき、下層においてライン / スペースが分離解像する最小寸法で評価した。( 2 ) ラインパターンうねり : 上記マスクの 0 . 1 8  $\mu$ m ラインの長さ方向 2 0  $\mu$ m における直線からのラインのずれを任意の 2 0 点で測定したときの平均値で評価した。

( 3 ) 現像残査 : 発生を程度を目視評価 ( 電子顕微鏡 ) した。5 ( 著しく少ない ) ~ 1 ( 著しく多い ) の 5 段階評価とした。 40

実施例 1 の結果は、解像力は 0 . 1 4 5  $\mu$ m、ラインパターンのうねりは 0 . 0 0 7  $\mu$ m、現像残査はレベル 1 と良好であった。

## 【 0 0 9 5 】

## 実施例 2 ~ 1 5

実施例 1 の第 1 レジスト層の成分 (a-1)、(a-2)、(a-3)、第 2 レジスト層の成分 ( b )、( c ) に代えて、表 1 に記載の成分 (a-1)、(a-2)、(a-3)、( b )、( c ) を実施例 1 と同量用い、実施例 1 と同様にして露光現像、エッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行った。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 1 ~ 3

実施例 1 の第 1 レジスト層の成分 (a-1)、(a-2)、(a-3) に代えて、F H i - 0 2 8 D D ( 50

富士フイルムオーリン社製 i 線用レジスト) を用い、高温加熱条件をそれぞれ 200 / 90 秒、200 / 10 分、200 / 60 分とした以外は、実施例 1 と同様にして露光現像、エッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例 1 と同様に行った。その結果を表 2 に示す。

【0096】

【表 1】



表 1

実施例	第1レジスト層			第2レジスト層	
	成分(a-1) (重量平均分子量)	成分(a-2)	成分(a-3)	その他成分	成分(b) 成分(c)
1	P-2 (8200)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	樹脂(1) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
2	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	樹脂(9) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
3	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (1g)	樹脂(5) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
4	P-1 (11400)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	樹脂(2) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
5	P-8 (7500)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	A-1 (1g)	樹脂(3) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
6	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(7) ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン スルホネート
7	P-8 (7500)	テトラメチロールメラミン	2-プロピル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(8) ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン スルホネート
8	P-11 (7100)	ヘキサメチロールメラミン	2-プロピル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(9) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
9	P-14 (7400)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(10) トリフェニルスルホニウムパーフルオロ ブタンスルホネート
10	P-14 (7400)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-ペンタフルオロフェニルスルホネート	—	樹脂(14) トリフェニルスルホニウムパーフルオロ ブタンスルホネート
11	P-15 (10200)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-ペンタフルオロフェニルスルホネート	—	樹脂(15) トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート
12	P-11 (7100)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(9) 2,3,4-トリメチルフェニル-ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート
13	P-11 (7100)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(ε-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (0.5g)	樹脂(1) 2,3,4-トリメチルフェニル-ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート
14	P-15 (10200)	テトラメチロールウレア	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(13) ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン スルホネート
15	P-16 (6900)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トールエンスルホネート	—	樹脂(16) トリフェニルスルホニウム-p-ドデシル フェニルスルホネート

A-1: フェノール樹脂(住友デュレズ製、PR54046)

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

表2

実施例	解像力 $\mu\text{m}$	ラインうねり $\mu\text{m}$	現像残査
1	0.145	0.007	1
2	0.145	0.008	2
3	0.145	0.006	1
4	0.14	0.007	1
5	0.145	0.008	1
6	0.14	0.008	1
7	0.15	0.006	2
8	0.145	0.005	2
9	0.15	0.009	2
10	0.145	0.007	1
11	0.135	0.007	1
12	0.15	0.008	1
13	0.14	0.006	1
14	0.15	0.008	1
15	0.15	0.006	2
比較例			
1	0.18	0.08	5
2	0.16	0.06	4
3	0.15	0.03	2

## 【0098】

実施例16～25

実施例1の第1レジスト層の成分(a-1)、(a-2)、(a-3)、第2レジスト層の成分(b)、(c)に代えて、表3に記載の成分(a-1)、(a-2)、(a-3)、(b)、(c)を実施例1と同量用い、また実施例1のキャノン製KrFエキシマレーザーステッパーフPA3000EX5をICI社製ArFエキシマレーザーステッパ-9300に変更した以外は実施例1と同様にして露光現像、エッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例1と同様に行った。その結果を表4に示す。

比較例4～6

比較例1～3のキャノン製KrFエキシマレーザーステッパーフPA3000EX5をICI社製ArFエキシマレーザーステッパ-9300に変更した以外はそれぞれ比較例1～3と同様にして露光現像、エッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を実施例1と同様に行った。その結果を表4に示す。

## 【0099】

【表3】

10

20

30

40

表 3

実施例	第1レジスト層			第2レジスト層	
	成分(a-1) (重量平均分子量)	成分(a-2)	成分(a-3)	その他成分	成分(b) 成分(c)
16	P-2 (8200)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(9) 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
17	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(2) 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
18	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(tert-アミル)フェニルエーテルニウム-2,4,6- トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (1g)	樹脂(2) 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
19	P-1 (11400)	ヘキサメチロールメラミン	ジ(tert-アミル)フェニルエーテルニウム-2,4,6- トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	樹脂(6) 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
20	P-8 (7500)	ヘキサメチロールメラミン	2-プロピル-p-tert-ブチルエンスルホネート	A-1 (1g)	樹脂(7) 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
21	P-4 (8500)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(1) 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
22	P-8 (7500)	テトラメチロールメラミン	ジ(tert-アミル)フェニルエーテルニウム-p-ペンタ フルオロフェニルスルホネート	—	樹脂(10) トリフェニルスルホニウムパーフルオロ ブタンスルホネート
23	P-11 (7100)	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(9) 2,3,4-トリメチルフェニルエーテルジフェニルスルホ ニウムパーフルオロオクタンスルホネート
24	P-14 (7400)	ヘキサメチロールメラミン	2-プロピル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(13) トリフェニルスルホニウムパーフルオロ オクタンスルホネート
25	P-11 (7100)	テトラメチロールメラミン	2-プロピル-p-tert-ブチルエンスルホネート	—	樹脂(16) トリフェニルスルホニウムパーフルオロ オクタンスルホネート

A-1:フェノール樹脂(住友デュレズ製、PR54046)

【 0 1 0 0 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表4

実施例	解像力 $\mu\text{m}$	ラインうねり $\mu\text{m}$	現像残査
16	0.125	0.009	1
17	0.12	0.009	1
18	0.12	0.008	1
19	0.115	0.01	1
20	0.12	0.007	2
21	0.12	0.008	1
22	0.125	0.008	2
23	0.12	0.009	1
24	0.13	0.01	2
25	0.115	0.007	1
比較例			
4	0.15	0.05	4
5	0.14	0.07	4
6	0.14	0.05	2

## 【0101】

実施例1～15および比較例1～3の評価結果及び実施例16～25および比較例4～6の評価結果から、以下のことが明らかである。

すなわち、実施例のレジスト積層物は、90秒という短時間の高温処理で固化し、解像力が高く、ラインうねり及び現像残査の少ないレジストパターンを形成することができる。一方、第1レジスト層に従来のi線レジストを用いた比較例の場合、実施例と同じ短時間の高温処理では解像力が低く、ラインうねりが大きく、現像残査の発生量も多い。長時間の高温処理により、解像力、ラインうねり、現像残査は少なくなるものの、実施例の性能より劣り、しかも長時間処理することで、製造適性も大きく低下する。

## 【0102】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト積層物は、遠紫外領域の露光に対応し得、高い解像力を有する。また、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微細パターンにおけるラインうねり及び現像残査の少ないレジストパターンを形成することができる。さらに、短時間での高温処理が可能であり、製造適性にも優れる。

従って、本発明の組成物は、超微細な回路を有する半導体基板の量産製造用に極めて好適に用いられる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/30 5 7 3

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 7 2 9 2 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 0 9 6 4 0 ( J P , A )  
特許第 2 9 8 0 1 4 9 ( J P , B 2 )  
特開平 0 5 - 0 1 1 4 5 6 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 3 0 8 2 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/26  
G03F 7/004  
G03F 7/039  
G03F 7/075  
H01L 21/027