

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4210407号
(P4210407)

(45) 発行日 平成21年1月21日 (2009. 1. 21)

(24) 登録日 平成20年10月31日 (2008. 10. 31)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/26 (2006. 01)

G O 3 F 7/26 5 1 1

G O 3 F 7/11 (2006. 01)

G O 3 F 7/11 5 0 3

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 0 1

G O 3 F 7/075 (2006. 01)

G O 3 F 7/075 5 1 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 5 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-28235 (P2000-28235)
 (22) 出願日 平成12年2月4日 (2000. 2. 4)
 (65) 公開番号 特開2001-215727 (P2001-215727A)
 (43) 公開日 平成13年8月10日 (2001. 8. 10)
 審査請求日 平成17年11月7日 (2005. 11. 7)

前置審査

(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 佐藤 健一郎
 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 伊藤 裕美

最終頁に続く

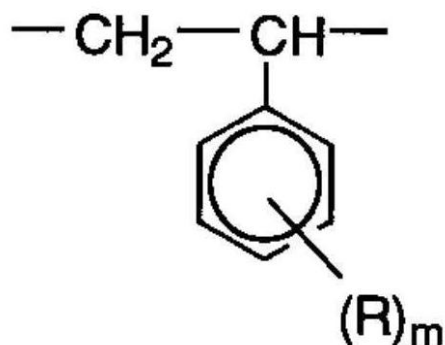
(54) 【発明の名称】 レジスト積層物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂、加熱により酸を発生する化合物、及び酸により該樹脂を架橋する酸架橋性化合物を含有する層と、この上に珪素原子を含有する樹脂と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界面活性剤とを含有するシリコン含有感輻射線性レジスト層を有することを特徴とするレジスト積層物。

【化 1】



[I]

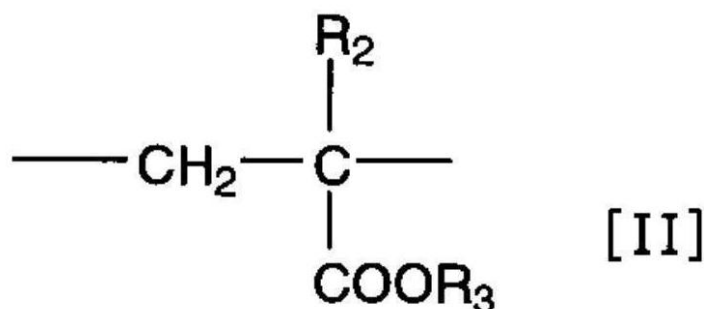
式〔I〕中、Rは、アルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アシロキシ基又

はアリーロキシ基を表し、複数の R は、各々同一でも異なってもよい。また、複数の置換基 R が互いに結合して環を形成しても良い。m は 1 又は 2 を表す。

【請求項 2】

一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂が、更に下記一般式 (II) で表される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト積層物。

【化 2】



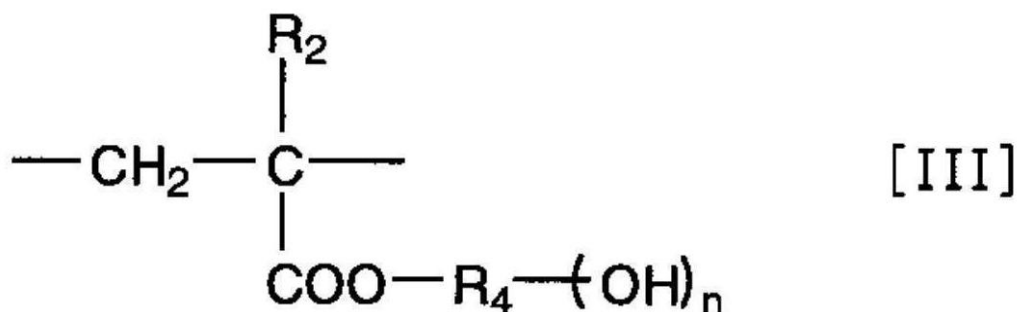
10

式 (II) 中、 R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。 R_3 は脂肪族環状炭化水素基を表す。

【請求項 3】

一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂が、更に下記一般式 (III) で表される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト積層物。

【化 3】



30

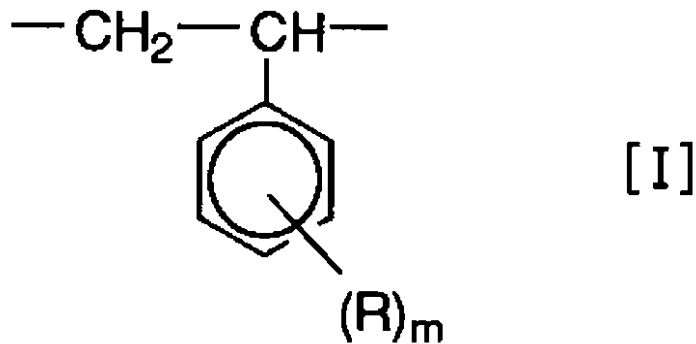
式 (III) 中、 R_2 は、前記と同義である。 R_4 は 2 価以上の炭化水素基を表す。 n は、1 以上の整数を表す。

【請求項 4】

基板上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂、加熱により酸を発生するジアリールヨードニウム塩、及び酸により該樹脂を架橋する酸架橋性化合物を含有する層と、この上に珪素原子を含有する樹脂と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界面活性剤とを含有するシリコン含有感輻射線性レジスト層を有することを特徴とするレジスト積層物。

40

【化 4】



10

式〔I〕中、Rは、水素原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基又はアリールカルボニロキシ基を表し、複数のRは、各々同一でも異なってもよい。また、複数の置換基Rが互いに結合して環を形成しても良い。mは1又は2を表す。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の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。

20

【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シリコン含有感光性組成物を有するレジスト積層物に関し、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、特に優れた基板との密着性、高いドライエッチング耐性、及びデバイスの製造におけるコストパフォーマンスが優れる微細加工用レジスト積層物に関する。

本発明のレジスト積層物の代表的な応用分野として、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리케이션工程等がある。

30

【0002】

【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（ O_2 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）。

40

【0003】

この場合、第2レジスト層は O_2 -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（インターミキシングの防止）、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

50

あり、広く行われている。

しかしながら、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、結果として現像残査の多いパターンを形成するという問題や第2レジスト層と密着性が悪いという問題もあった。更に、ドライエッチング耐性にも改善の余地があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、特に遠紫外領域の露光に対応し得る、第1層と第2層との密着性が優れ、高い解像力を有するレジスト積層物を提供することにある。

10

本発明の他の目的は、優れたドライエッチング耐性を有するレジストパターンを与える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】

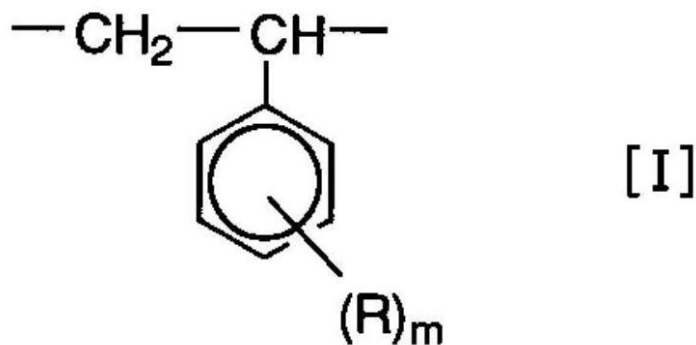
本発明者らは、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

【0006】

20

(1) 基板上に、下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂、加熱により酸を発生する化合物、及び酸により該樹脂を架橋する酸架橋性化合物を含有する層と、この上に珪素原子を含有する樹脂と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界面活性剤とを含有するシリコン含有感放射線性レジスト層を有することを特徴とするレジスト積層物。

【化5】



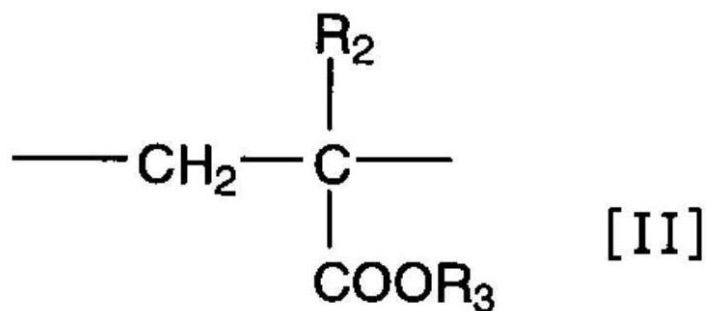
30

式[I]中、Rは、アルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アシロキシ基又はアリーロキシ基を表し、複数のRは、各々同一でも異なってもよい。また、複数の置換基Rが互いに結合して環を形成しても良い。mは1又は2を表す。

40

(2) 一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂が、更に下記一般式(II)で表される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする(1)に記載のレジスト積層物。

【化6】

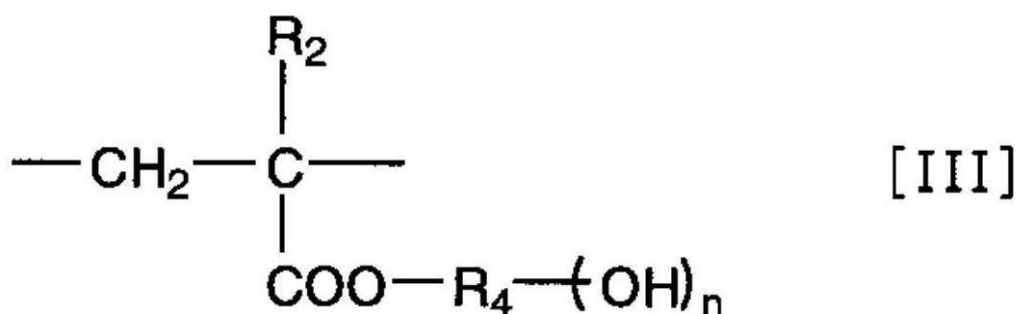


10

式(II)中、 R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。 R_3 は脂肪族環状炭化水素基を表す。

(3) 一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂が、更に下記一般式(III)で表される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のレジスト積層物。

【化7】



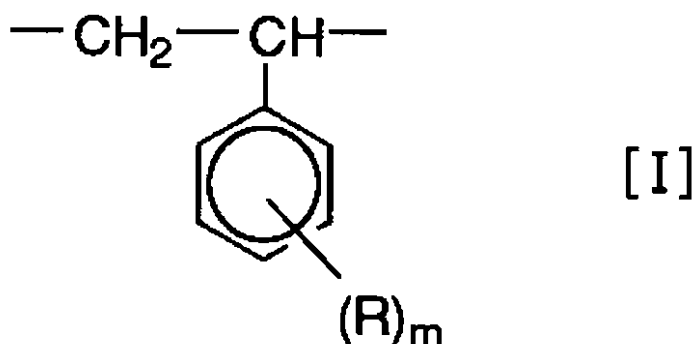
20

式(III)中、 R_2 は、前記と同義である。 R_4 は2価以上の炭化水素基を表す。 n は、1以上の整数を表す。

30

(4) 基板上に、下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂、加熱により酸を発生するジアリールヨードニウム塩、及び酸により該樹脂を架橋する酸架橋性化合物を含有する層と、この上に珪素原子を含有する樹脂と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界面活性剤とを含有するシリコン含有感輻射線性レジスト層を有することを特徴とするレジスト積層物。

【化8】



40

式(I)中、 R は、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基又は

50

アリールカルボニロキシ基を表し、複数の R は、各々同一でも異なってもよい。また、複数の置換基 R が互いに結合して環を形成しても良い。m は 1 又は 2 を表す。

(5) (1) ~ (4) のいずれかに記載の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。

【0013】

【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、基板と、その表面上の第 1 層（上記一般式（I）で表される繰返し構造単位を有する樹脂、加熱により酸を発生する化合物、及び酸により該樹脂を架橋する酸架橋性化合物を含有する）と、該第 1 層の上の第 2 層（珪素原子を含有する樹脂と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界面活性剤とを含有するシリコン含有感輻射線性レジスト層）とを含有するものであるが、その他の事項についても参考のために記載した。

10

本発明の目的をより高度に達成するためには、第 1 層に含有される樹脂において、一般式（I）で表される繰返し単位の含有量は全繰返し単位中 30 mol % 以上であり、好ましくは 35 mol % 以上、さらに好ましくは 40 mol % 以上である。30 mol % 未満ではドライエッチング耐性が不足する傾向になるため好ましくない。

【0014】

一般式（I）において、R のハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t - アミル基、デカニル基、ドデカニル基、ヘキサデカニル基のような炭素数 1 ~ 25 個のものが挙げられる。

20

シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基等のような炭素数 3 ~ 25 個のものが挙げられる。

アルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基もしくは t - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t - アミロキシ基、n - ヘキシロキシ基、n - オクチルオキシ基、n - ドデカンオキシ基等のような炭素数 1 ~ 25 個のものが挙げられる。

30

【0015】

アルコシカルボニル基としては、置換基を有してもよい、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、プロポシカルボニル基、イソプロポシカルボニル基、n - ブトシカルボニル基、イソブトシカルボニル基、sec - ブトシカルボニル基もしくは t - ブトシカルボニル基、ペンチルオシカルボニル基、t - アミロシカルボニル基、n - ヘキシロシカルボニル基、n - オクチルオシカルボニル基、n - ドデカンオシカルボニル基等のような炭素数 2 ~ 25 個のものが挙げられる。

アシロキシ基としては、置換基を有してもよい、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、t - ブチリルオキシ基、t - アミリルオキシ基、n - ヘキサンカルボニロキシ基、n - オクタンカルボニロキシ基、n - ドデカンカルボニロキシ基、n - ヘキサデカンカルボニロキシ基、等のような炭素数 2 ~ 25 個のものが挙げられる。

40

【0016】

アリール基としては、置換基を有してもよい、炭素数 6 ~ 20 個のものが挙げられ、好ましくはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

ラルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等の炭素数 7 ~ 20 個のものが挙げられる。

ラルキルオキシ基としては、置換基を有してもよい、フェニルメチルオキシ基、フェニルエチルオキシ基、ナフチルメチルオキシ基、ナフチルエチルオキシ基等の炭素数 7 ~ 20 個のものが挙げられる。

アリーロキシ基としては、置換基を有してもよい、炭素数 6 ~ 20 個のものが挙げられ、

50

好ましくはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

アリールオキシカルボニル基としては、置換基を有してもよい、炭素数 7 ~ 21 個のものが挙げられ、好ましくはフェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、アントラセニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールカルボニロキシ基としては、置換基を有してもよい、炭素数 7 ~ 21 個のものが挙げられ、好ましくはフェニルカルボニルオキシ基、ナフチルカルボニルオキシ基、アントラセニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

また、複数の置換基 R が互いに結合して環を形成しても良いが、その環としては、ヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、イオウ原子等）を含んでいてもよい、5 ~ 7 員環が挙げられる。具体的には、形成した環としてシクロペンタン環、シクロヘキサン環、ジオキソラン環、フラン環、ピラン環等が挙げられる。これらの環には更に置換基を有していてもよい。

【 0 0 1 9 】

上記の各置換基あるいは環に対する置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明において、一般式 (I) の R として好ましい置換基としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t - ブチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t - ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンジロキシ基、カルボキシ基、アセトキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基、フェニルカルボニルオキシ基、フラン環、ピラン環、ジオキソラン環を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

上記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位の実例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

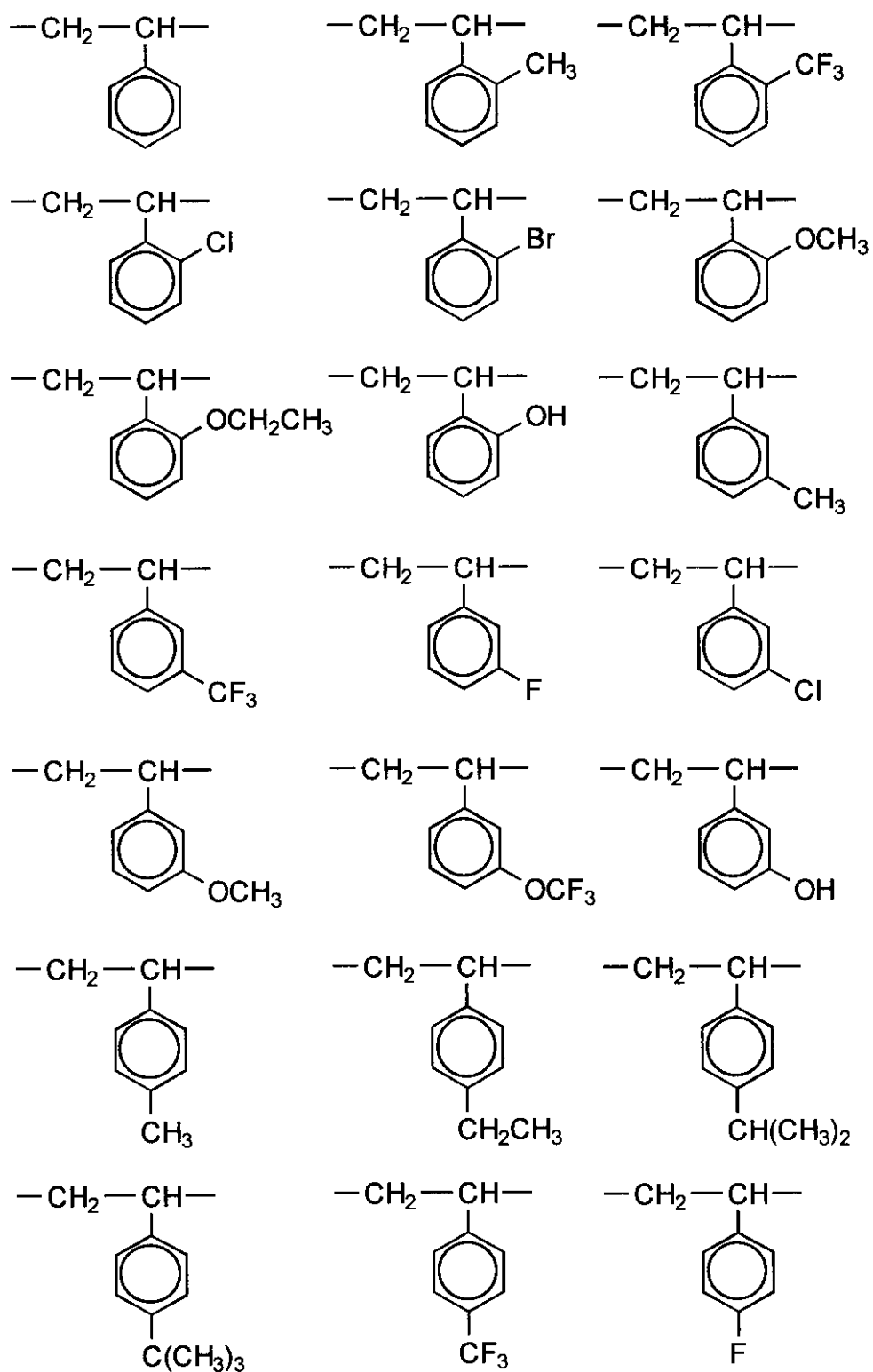
【 0 0 2 2 】

【 化 7 】

10

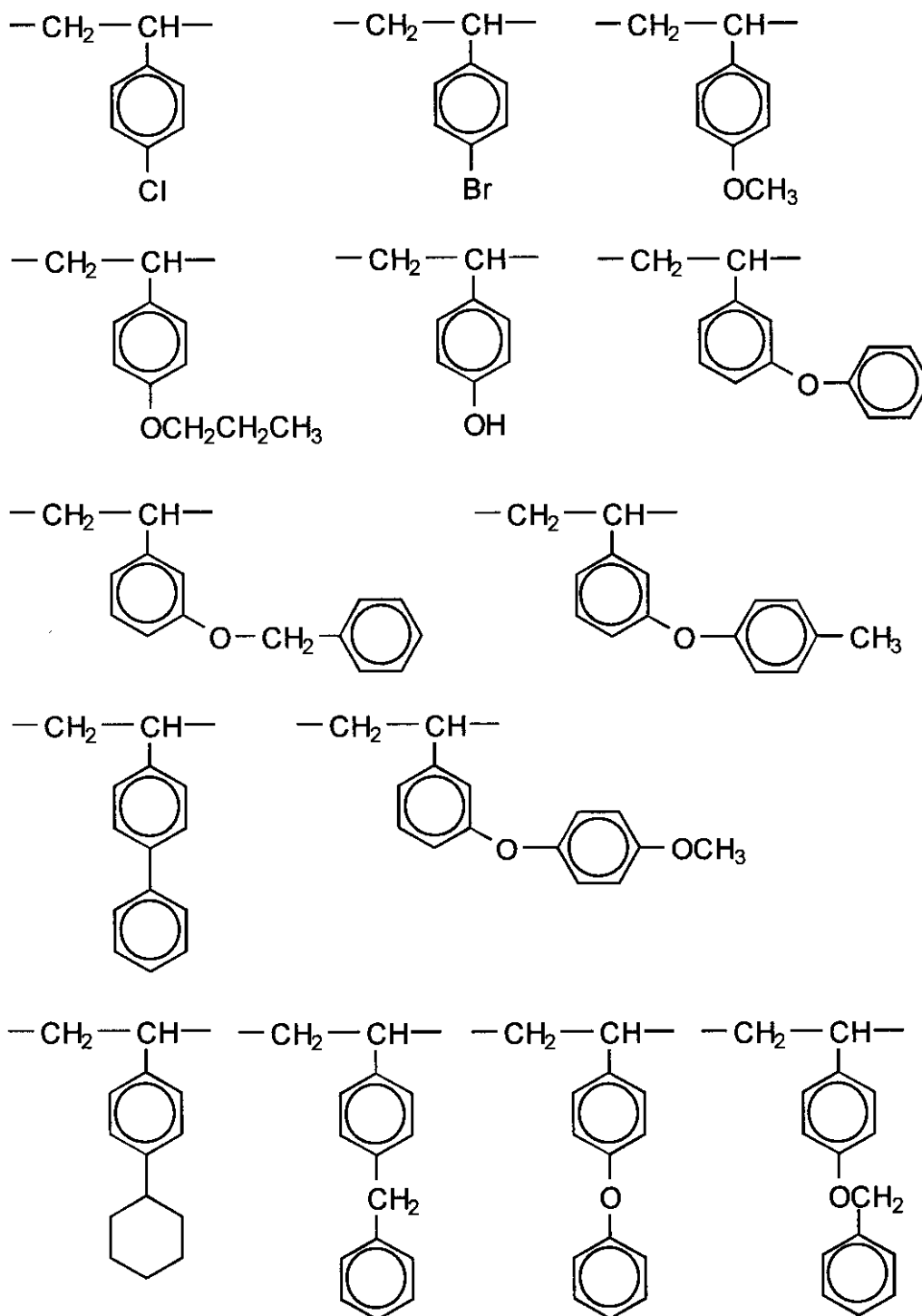
20

30



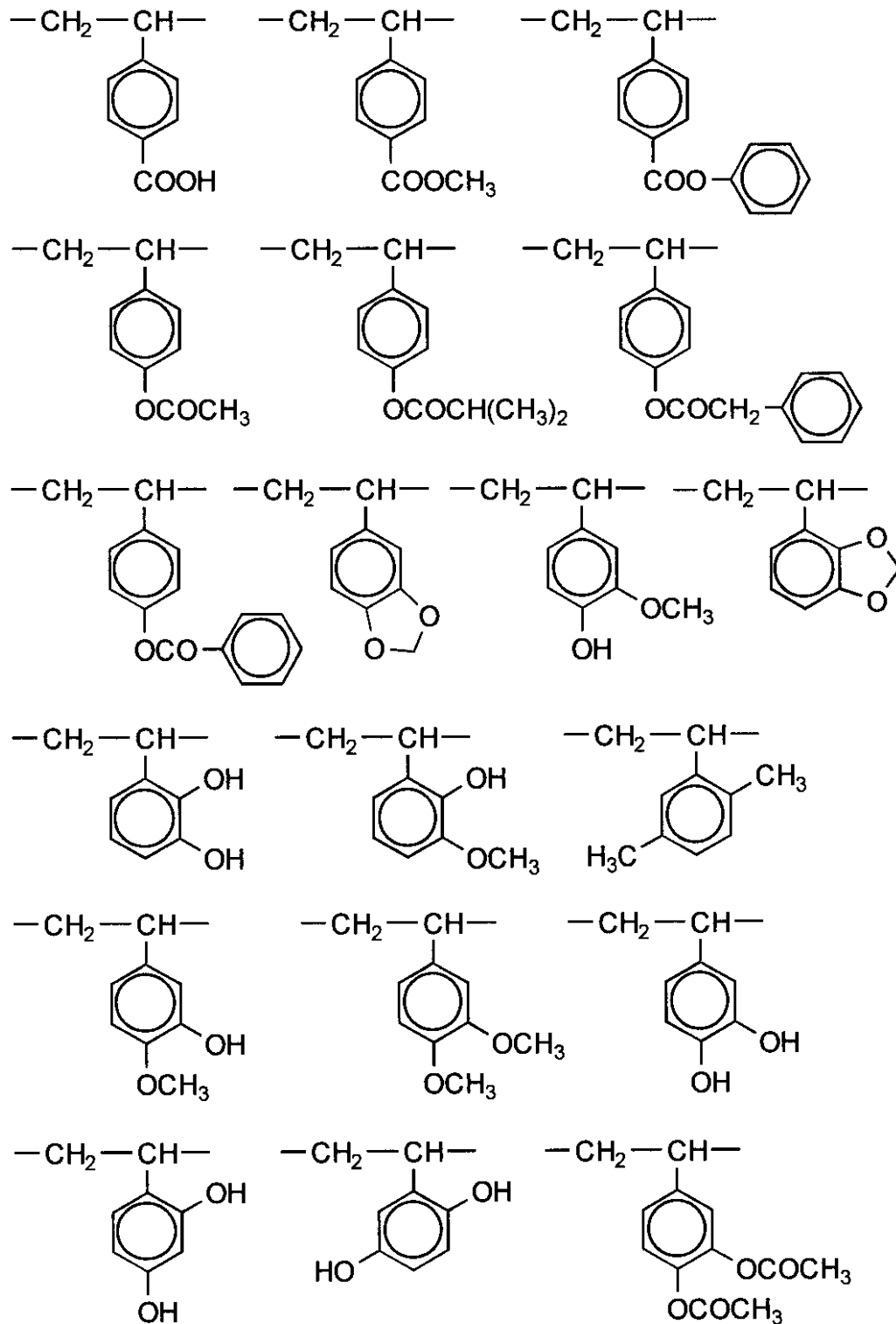
【 0 0 2 3 】

【 化 8 】



【 0 0 2 4 】
【 化 9 】

40



10

20

30

40

【 0 0 2 5 】

本発明において、第1層に含まれる樹脂は、一般式(Ⅰ)の繰り返し単位以外に、上記一般式(Ⅱ)で表される繰り返し構造単位を含有することが好ましい。これにより、第2層であるレジスト層のプロファイル、解像力が優れるようになる。

本発明の目的をより高度に達成するためには、第1層に含有される樹脂において、一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位の含有量は、通常、上記繰り返し単位(Ⅰ)に対して(モル比：(Ⅰ)/(Ⅱ)) 5/1～1/2であり、4/1～5/8が好ましく、10/3～5/6がより好ましい。該含有量が上記範囲より少ないと、一般式(Ⅱ)の添加効果が得られず、該含有量が上記範囲より多いと、ドライエッチング耐性が劣化する傾向となるため

50

好ましくない。

【 0 0 2 6 】

一般式 (II) の R_2 におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。 R_2 は、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。

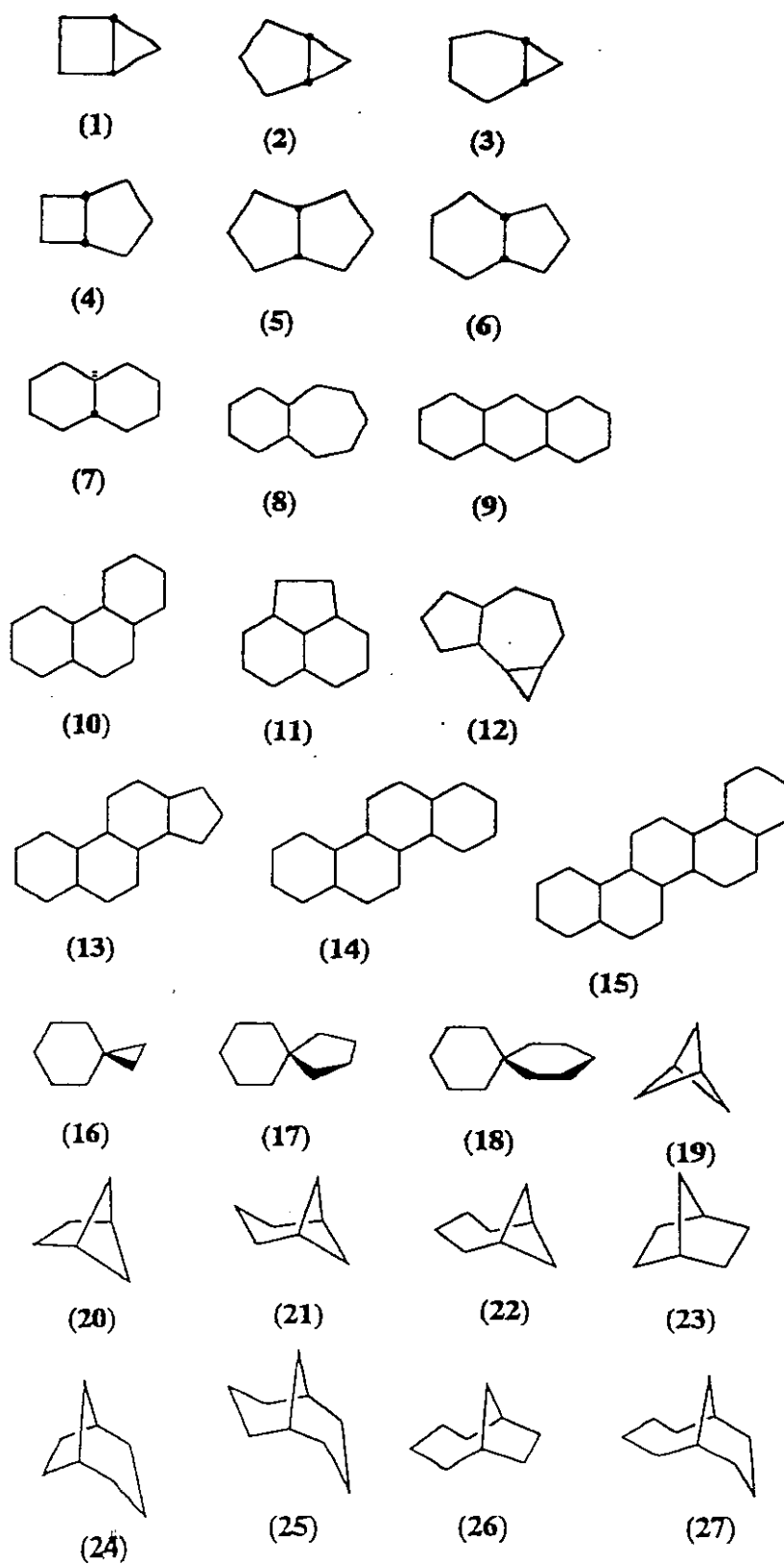
一般式 (II) の R_3 の脂肪族環状炭化水素基としては、脂肪族環状炭化水素骨格として単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

10

以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



10

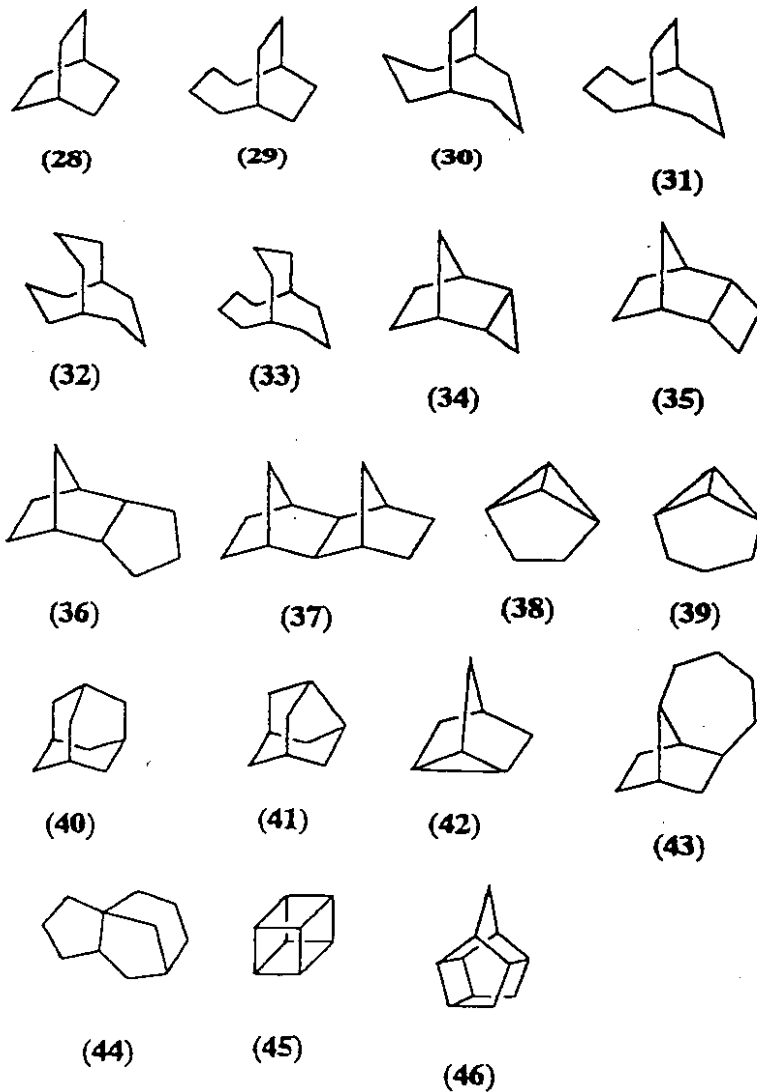
20

30

40

【 0 0 2 8 】

【 化 1 1 】



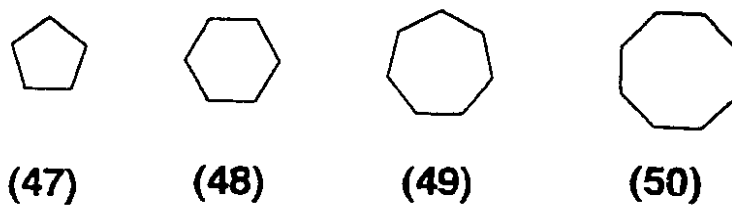
10

20

30

【 0 0 2 9 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 0 】

40

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、ボロニル基、イソボロニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基である。

【 0 0 3 1 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原

50

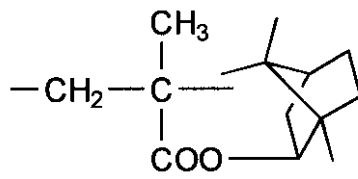
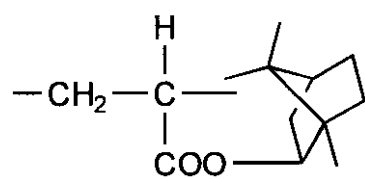
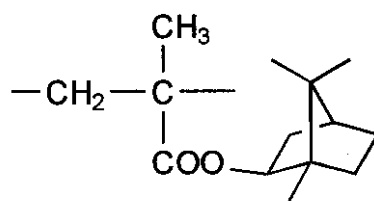
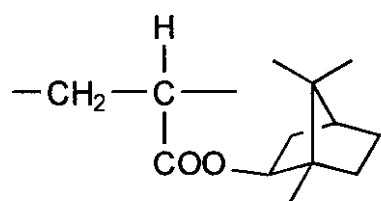
子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

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。該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。

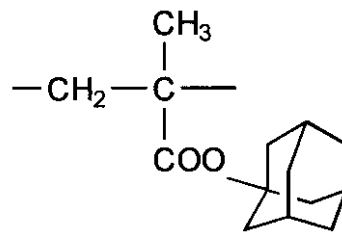
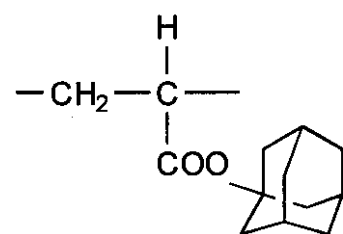
以下、一般式(II)で示される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0032】

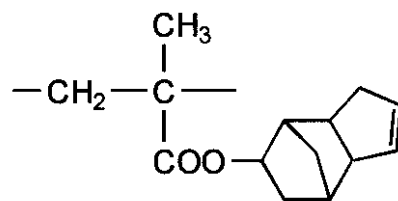
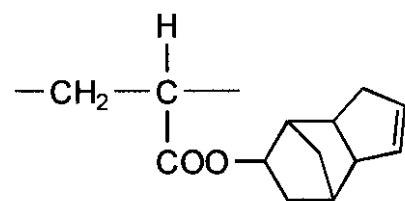
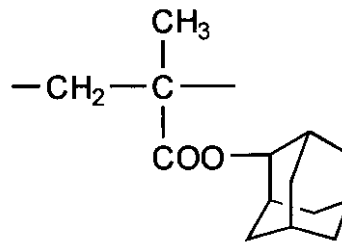
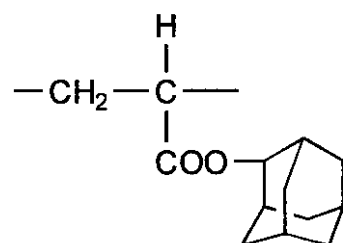
【化13】



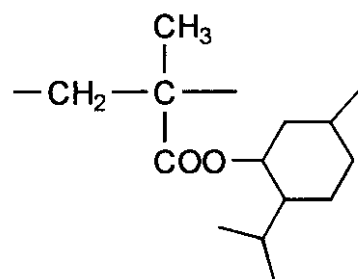
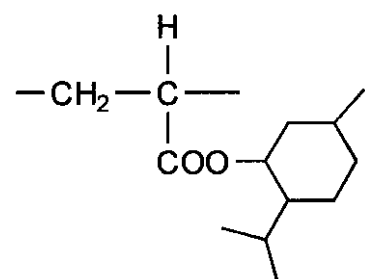
10



20



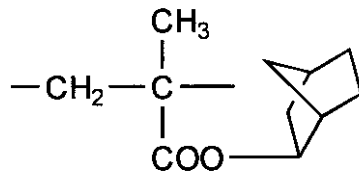
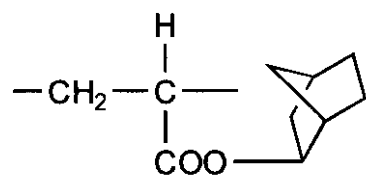
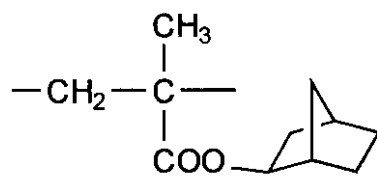
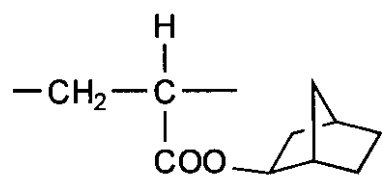
30



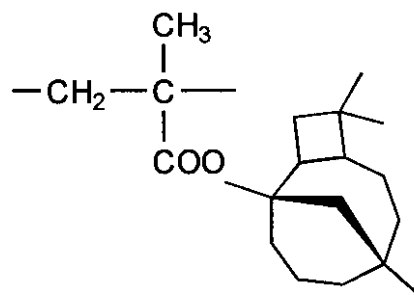
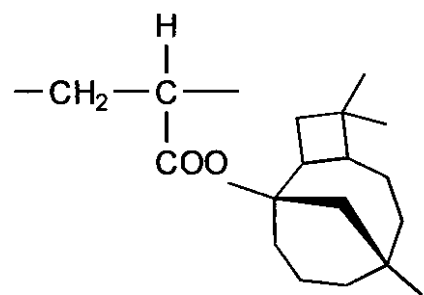
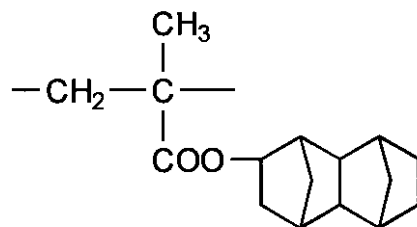
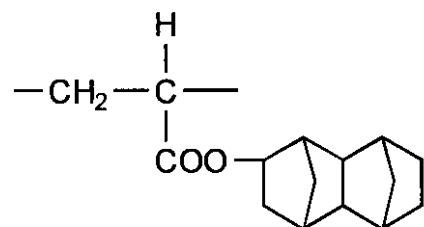
40

【 0 0 3 3 】

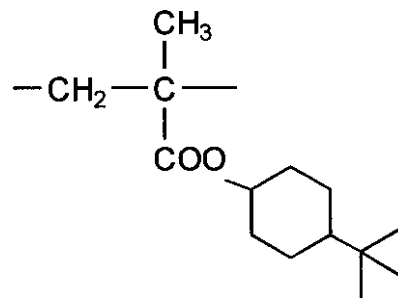
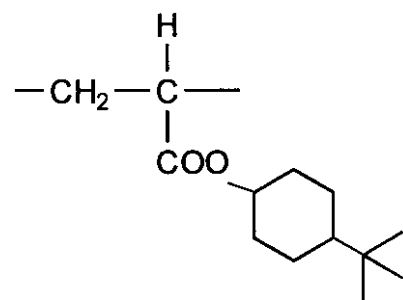
【 化 1 4 】



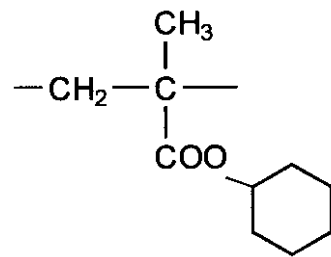
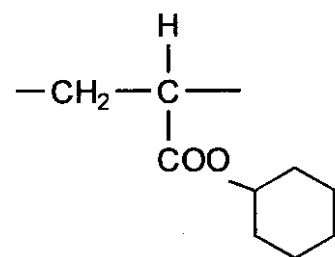
10



20



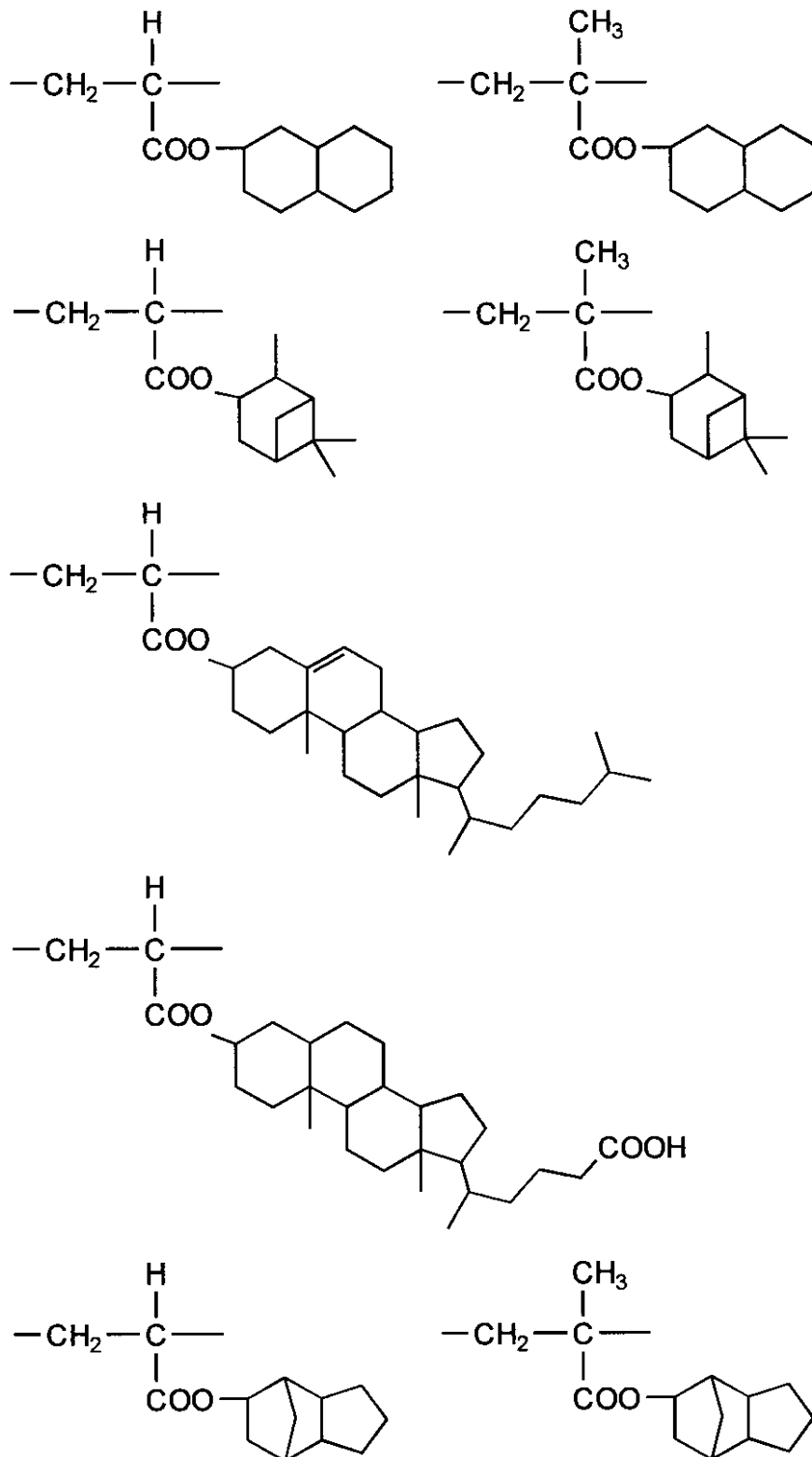
30



40

【 0 0 3 4 】

【 化 1 5 】



10

20

30

40

【 0 0 3 5 】

本発明において、第1層に含まれる樹脂は、一般式(I)の繰り返し単位、上記一般式(II)で表される繰り返し構造単位以外に、一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含有することが好ましい。これにより、第1層の熱硬化性が向上し、上層である第2層とのインターミキシングをより抑えることができる。

第1層に含有される樹脂において、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、通常、全繰り返し単位に対して1～30モル%であり、好ましくは3～25モル%、更に好ましくは5～20モル%である。該含有量が上記範囲より少ないと、一般式(III)の添加効

50

果が得られず、該含有量が上記範囲より多いと、ドライエッチング耐性が劣化する傾向となるため好ましくない。

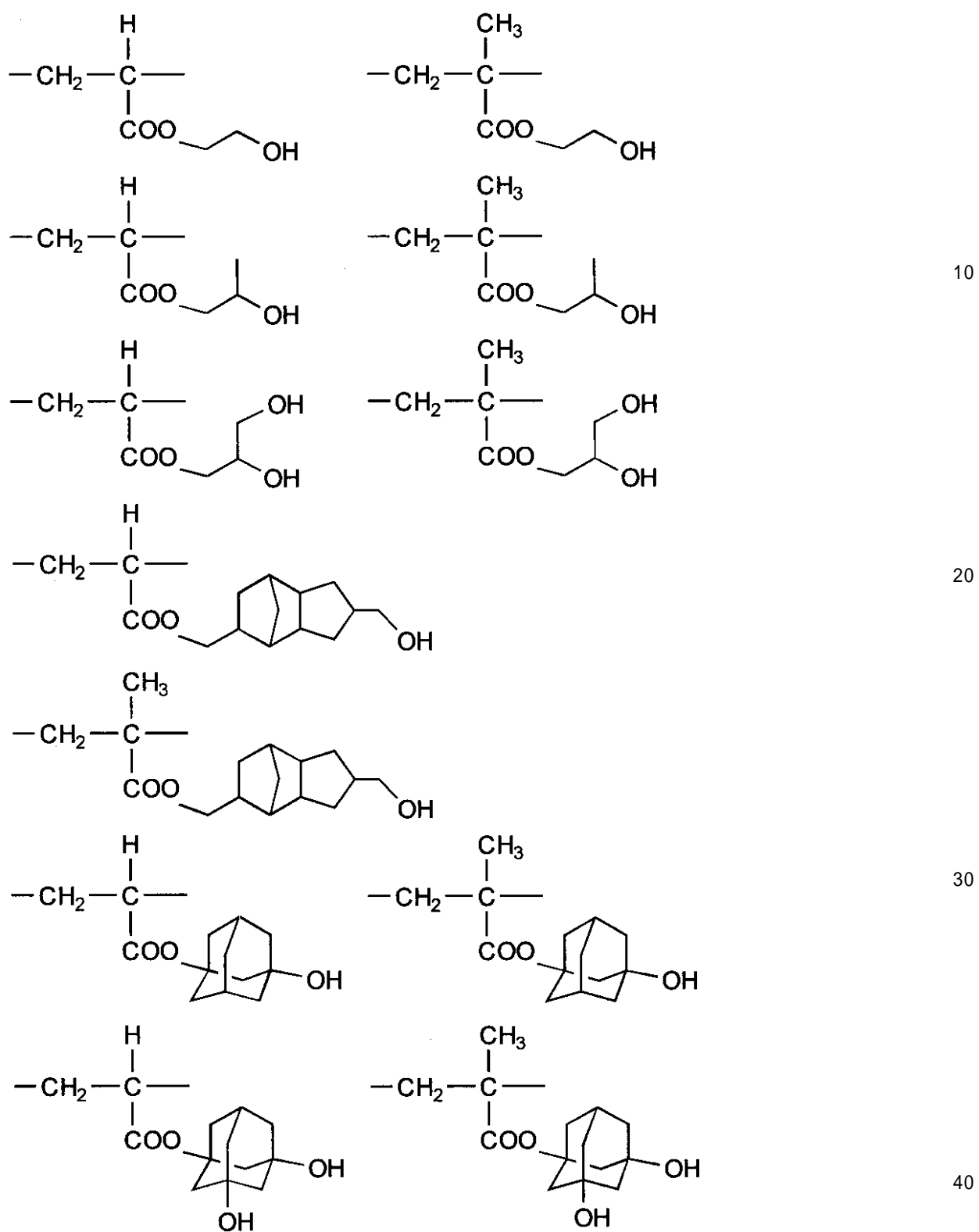
【0036】

一般式(III)における R_4 としては、2価以上〔(n+1)価以上〕、好ましくは2価以上6価以下、より好ましくは2価以上4価以下である炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数2～18、好ましくは2～10、より好ましくは2～6の2価のアルキレン基もしくはアルキレン基中の1つ以上の水素原子が外れて3価以上の基になった脂肪族基、上述の一般式(II)の R_3 が表す脂肪族環状炭化水素基中の1つ以上の水素原子が外れて2価以上の基になった炭化水素基（置換基を有していてもよい）、あるいは、これらの基と酸素原子が一緒になって形成した2価以上の基を挙げることができる。

10

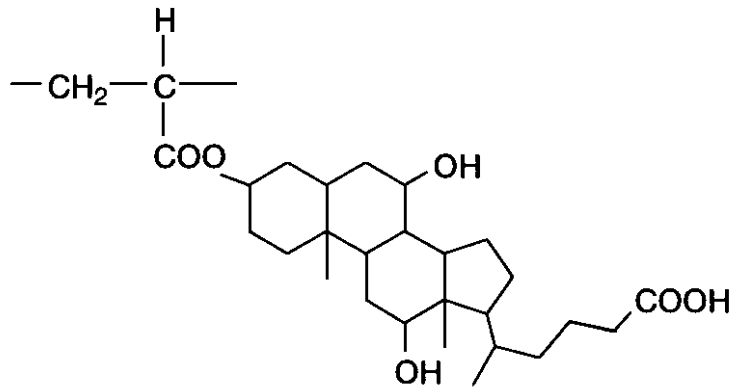
【0037】

【化16】

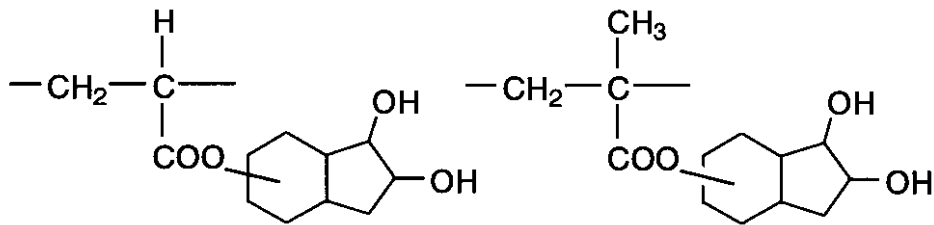


【 0 0 3 8 】

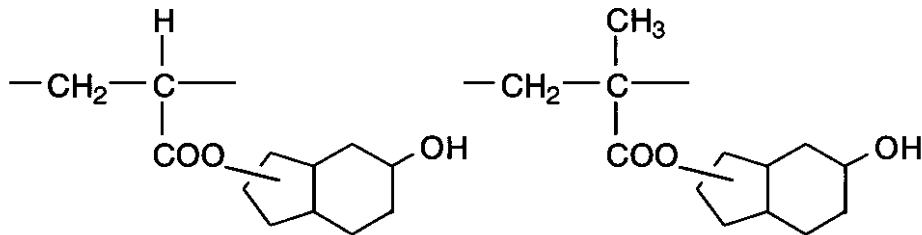
【 化 1 7 】



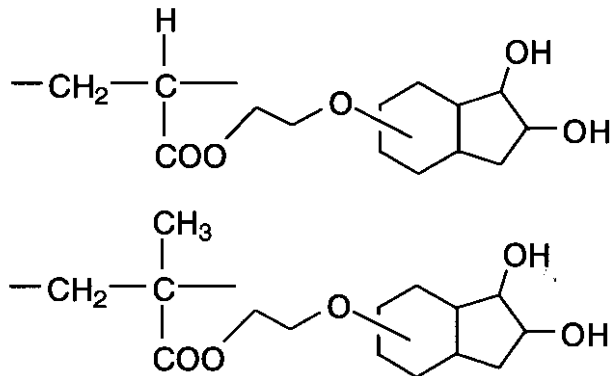
10



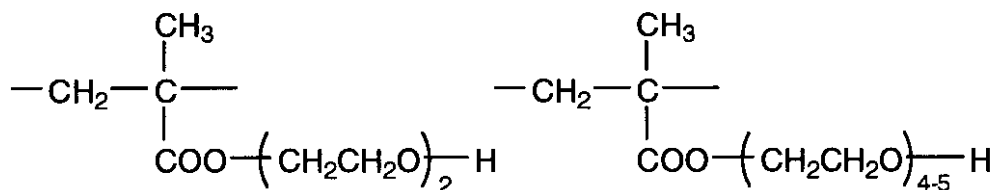
20



30



40



【 0 0 3 9 】

本発明において、上記樹脂には、更に上記の各繰返し単位以外に、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、上記各繰返し単位以外である、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。

【 0 0 4 0 】

50

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、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）；

【0041】

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、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、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）；

【0042】

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；

【0043】

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；

【0044】

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；

【0045】

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）；

【0046】

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；

【0047】

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；

10

20

30

40

50

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。

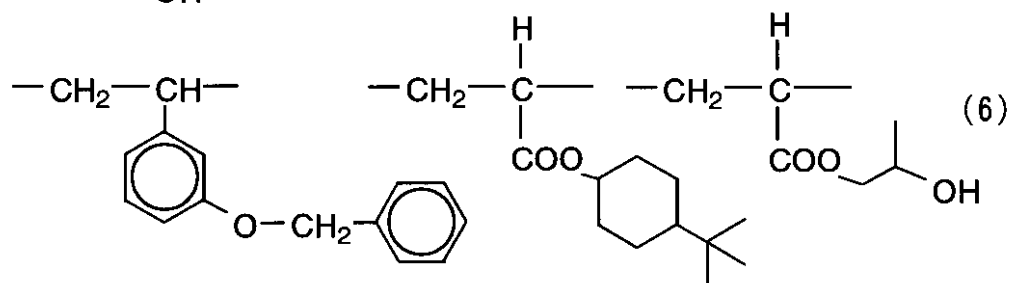
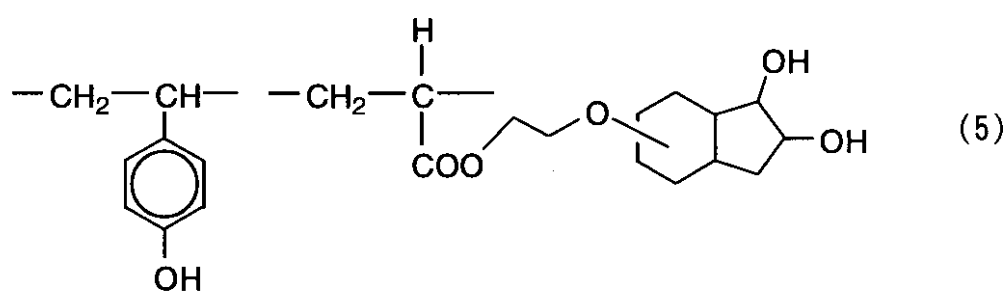
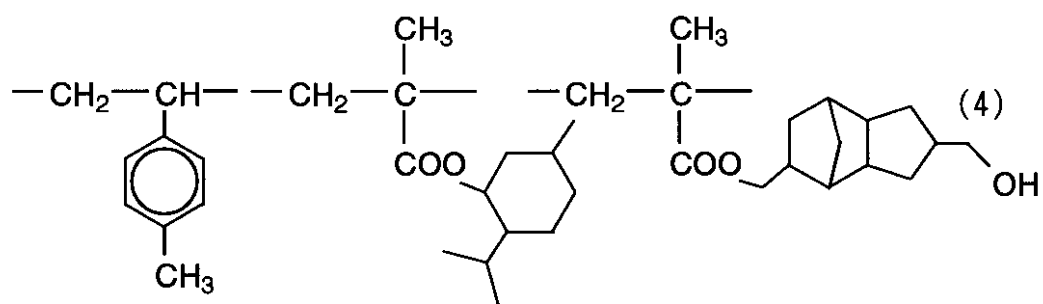
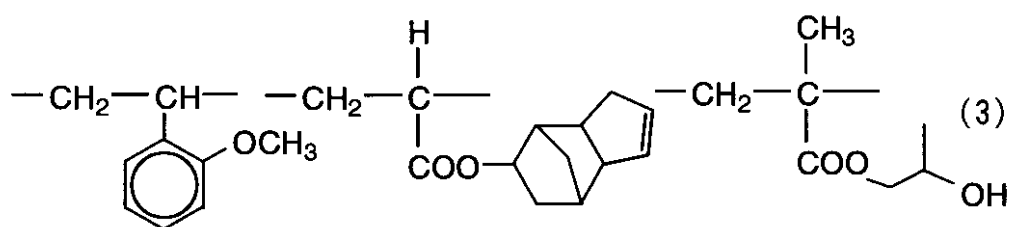
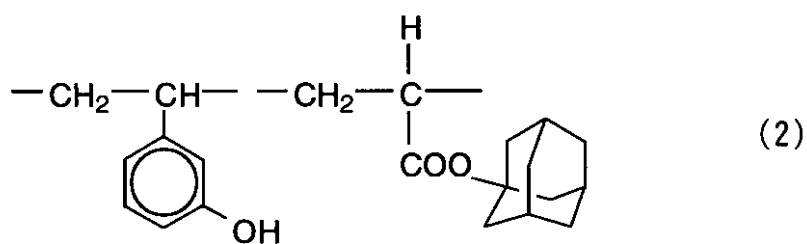
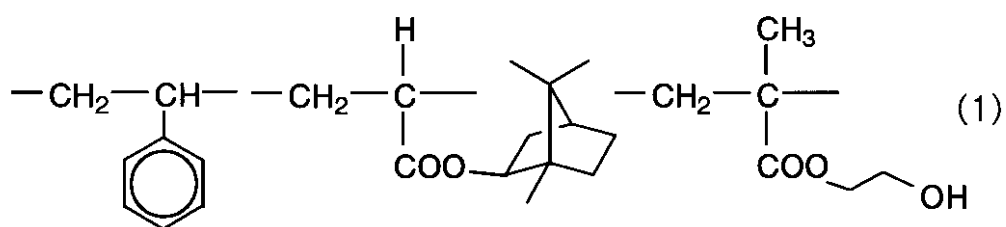
【 0 0 4 8 】

本発明に用いられる上記樹脂の重量平均分子量は、特に制限はないが、第 1 層の成分である熱架橋剤、熱酸発生剤との相溶性、有機溶剤性、製膜性等から、10000～100万が好ましく、さらには20000～10万が好ましい。

本発明に用いられる上記樹脂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。

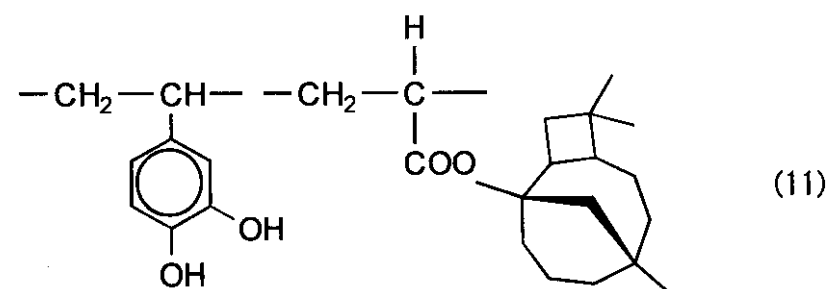
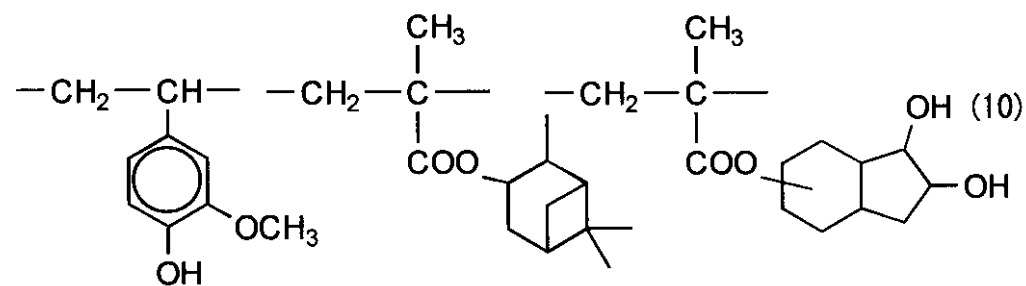
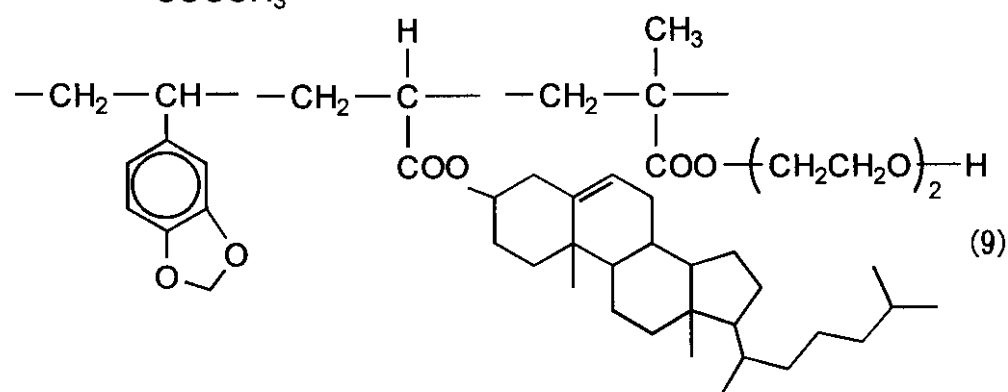
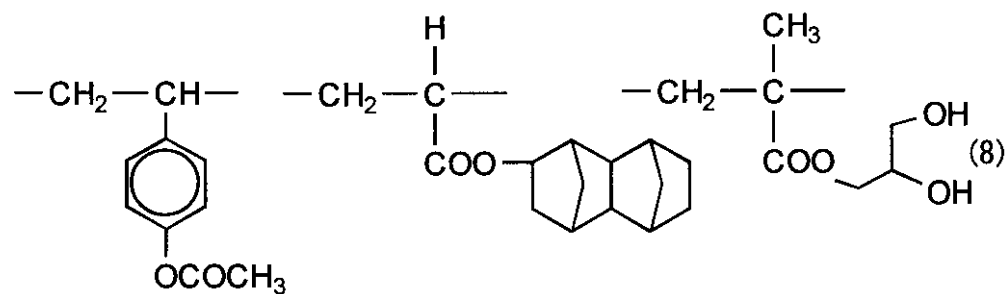
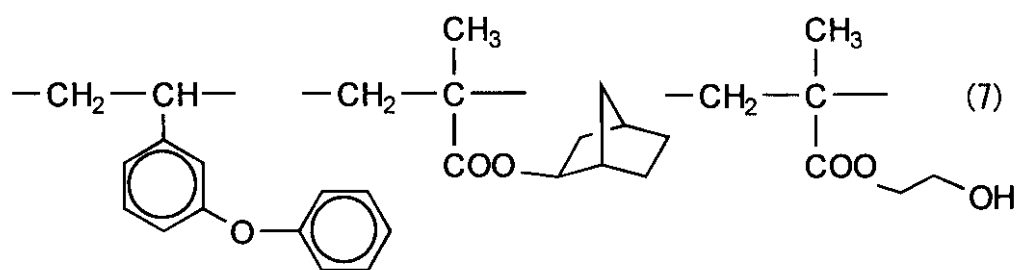
【 0 0 4 9 】

【 化 1 8 】



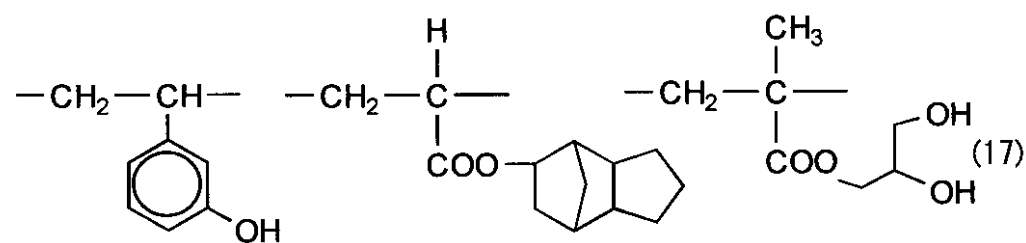
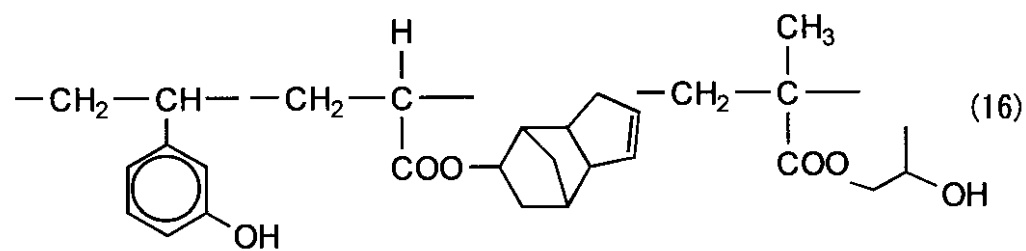
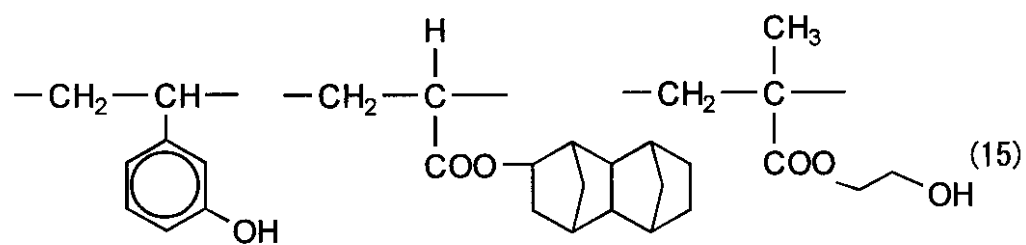
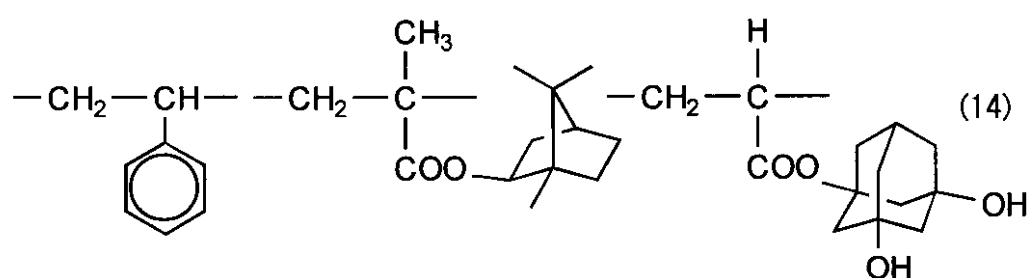
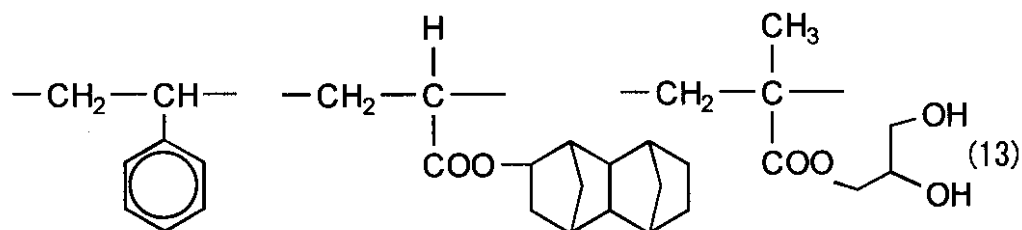
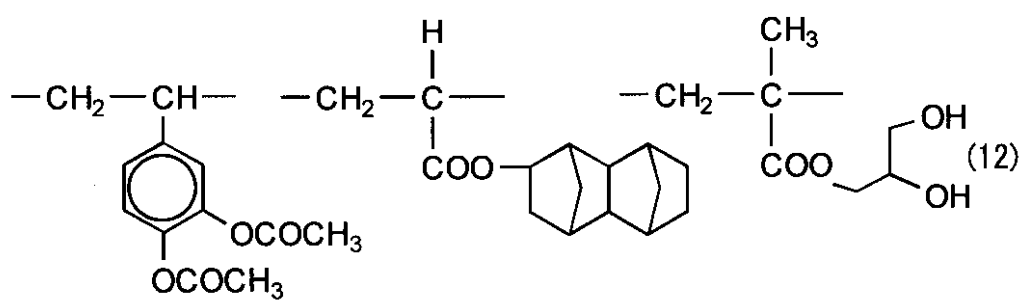
【 0 0 5 0 】

【 化 1 9 】



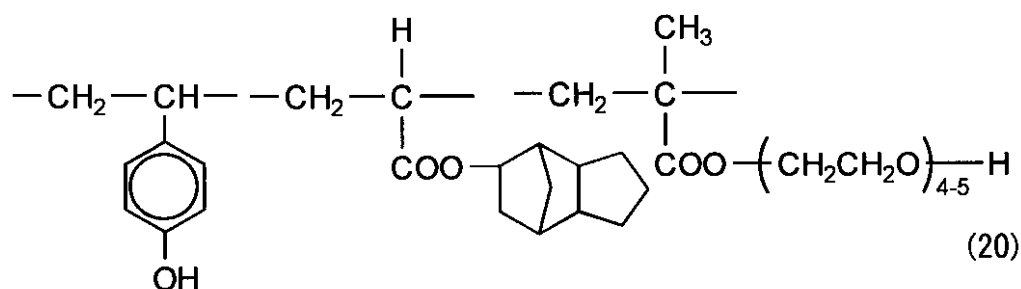
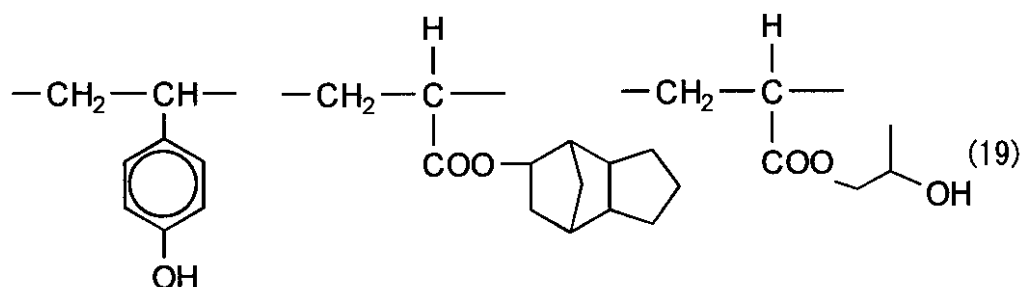
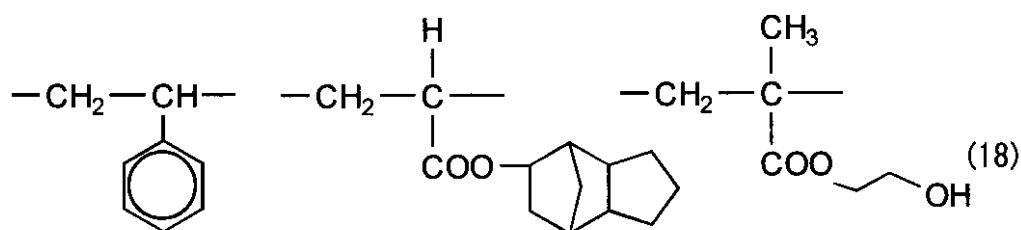
【 0 0 5 1 】

【 化 2 0 】



【 0 0 5 2 】

【 化 2 1 】



【 0 0 5 3 】

本発明において、第1層中の上記樹脂の含有量は、第1層中の全固形分に対して、通常5～40重量%であり、好ましくは7～35重量%であり、より好ましくは10～30重量%である。

【 0 0 5 4 】

第1層は、熱により酸を発生する化合物（「熱酸発生剤」ともいう）と、酸により活性化され、かつ上記一般式（I）で表される繰返し単位を含有する樹脂と反応して架橋構造を形成することができる酸架橋性化合物（「酸架橋剤」ともいう）とを含有する。

酸架橋剤としては、公知のものを広く使用できるが、酸性条件で上記樹脂と反応し結合を形成することができる酸架橋剤を挙げることができる。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、ベンゾグアニミン化合物、グリコールウリル化合物あるいはウレア化合物、又はフェノール化合物の多価メチロール化合物あるいはそのメチルエーテル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。

【 0 0 5 5 】

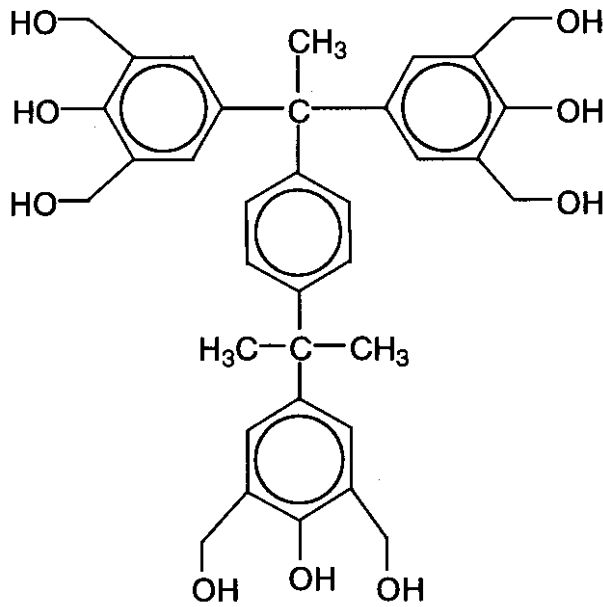
以上のメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グアニミンあるいはウレアを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒存在下ホルマリンと反応させることにより得られる。

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で得られる。
 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物と反応させることにより得られる。
 フェノール化合物の多価メチロール化合物あるいはそのメチルエーテル化合物としては、例えば *Tri s p - P a* (下記に示す構造) のヘキサメチロール体、もしくはそのメチルエーテル体を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

【 化 2 2 】



10

20

【 0 0 5 7 】

本発明においては、これらのなかでも、酸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ナミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル化合物、フェノール化合物の多価メチロール化合物あるいはそのメチルエーテル化合物が好ましく、更に好ましくはフェノール化合物の多価メチロール化合物あるいはそのメチルエーテル化合物である。

30

本発明において、第1層中における酸架橋剤の含有量は、固形分換算で、2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

【 0 0 5 8 】

熱酸発生剤としては、加熱(熱処理)により、酸を発生する化合物であり、本発明ではその酸によって、前記酸架橋剤を活性化して前述の樹脂を架橋するものである。

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、具体的には2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート、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でき、好ましくは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である。

40

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の有機スルホン酸のアルキルエステルであり、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。

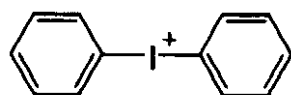
ジアリールヨードニウム塩化合物としては、ジアリールヨードニウムカチオンと、有機スルホン酸のアニオン、 SbF_6 アニオン、 PF_6 アニオンあるいは AsF_6 アニオンとの塩が挙げられる。ここでアニオンとしては有機スルホン酸のアニオンが好ましい。ここで、カチオン部のアリール基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基等が挙げられる。

50

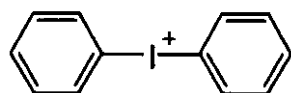
ジアリールヨードニウム塩化合物としては、具体的には下記の化合物が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

【 化 2 3 】

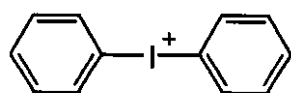


PF_6^- (TAG1)

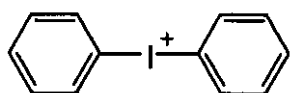


SbF_6^- (TAG2)

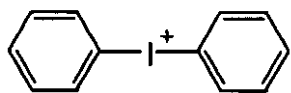
10



AsF_6^- (TAG3)

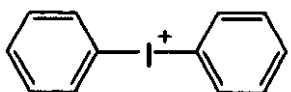


CF_3SO_3^- (TAG4)

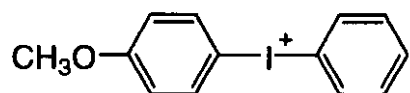


$^- \text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ (TAG5)

20

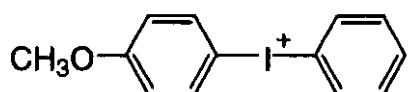


$^- \text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (TAG6)



AsF_6^- (TAG7)

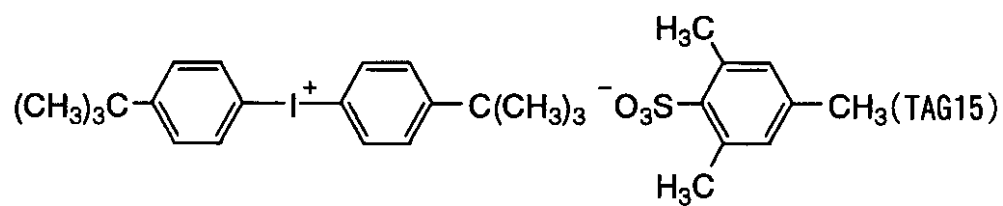
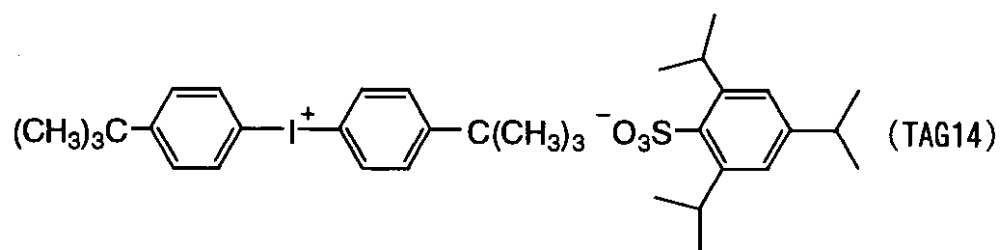
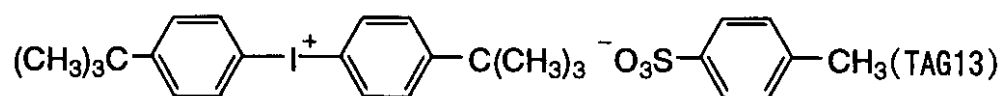
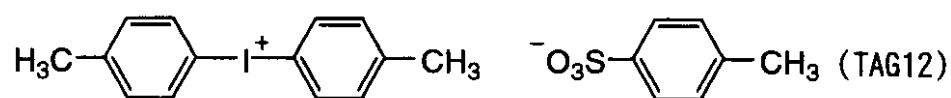
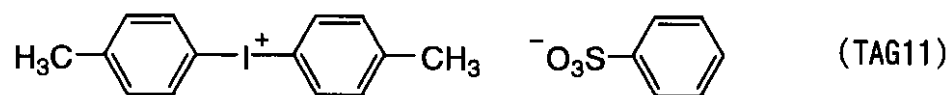
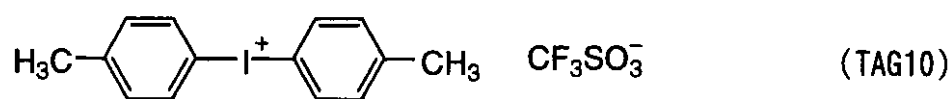
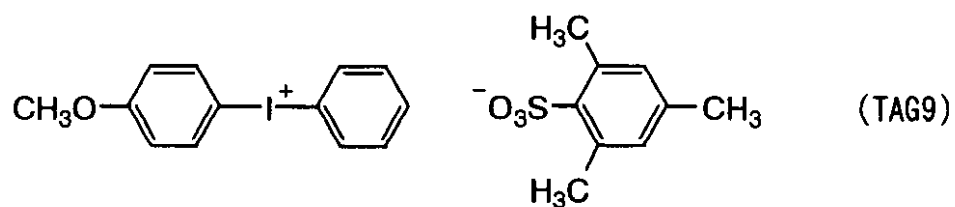
30



CF_3SO_3^- (TAG8)

【 0 0 6 0 】

【 化 2 4 】



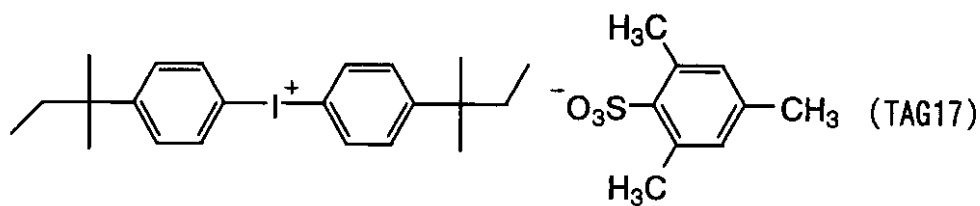
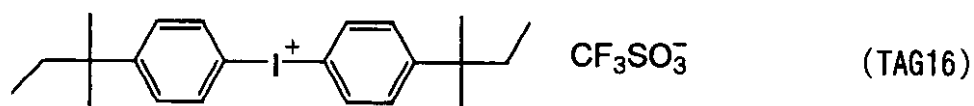
【 0 0 6 1 】

【 化 2 5 】

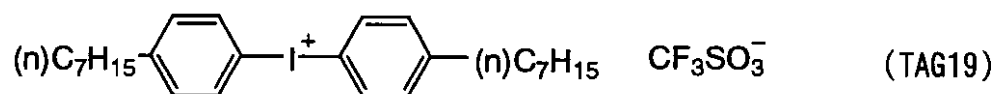
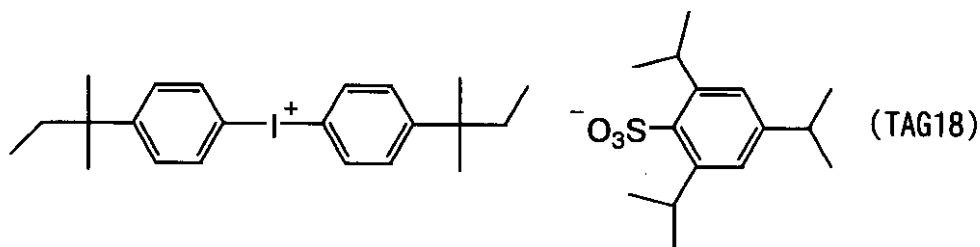
10

20

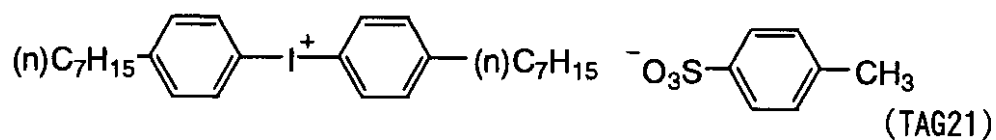
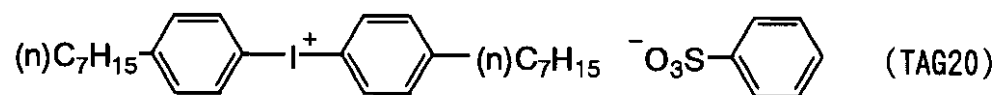
30



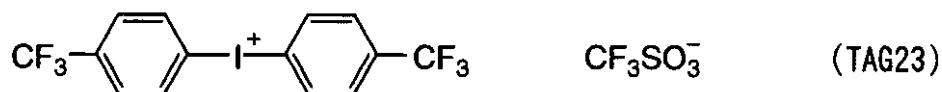
10



20



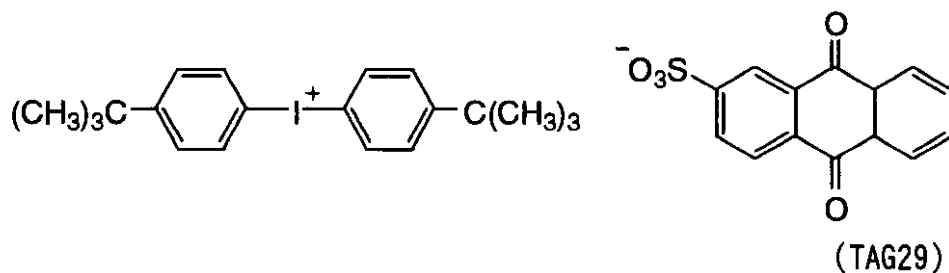
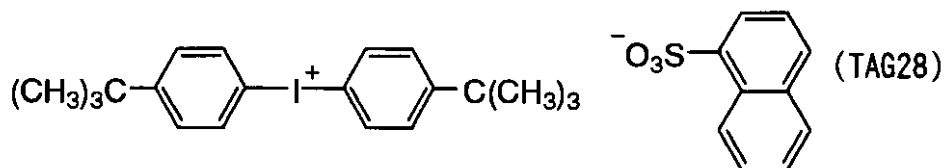
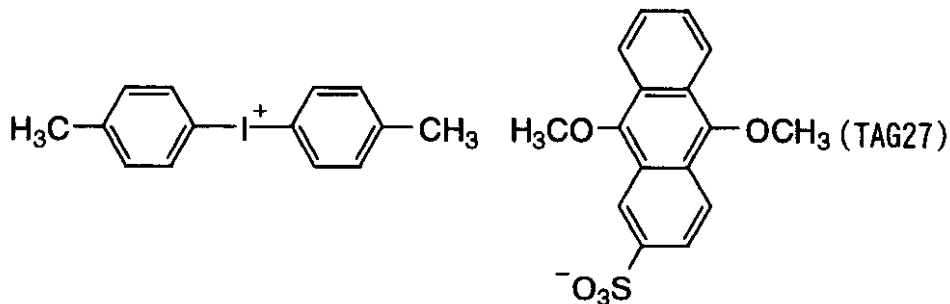
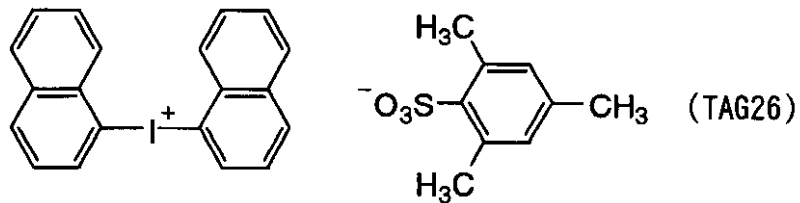
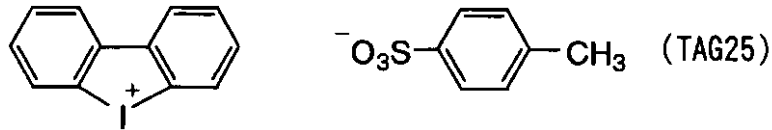
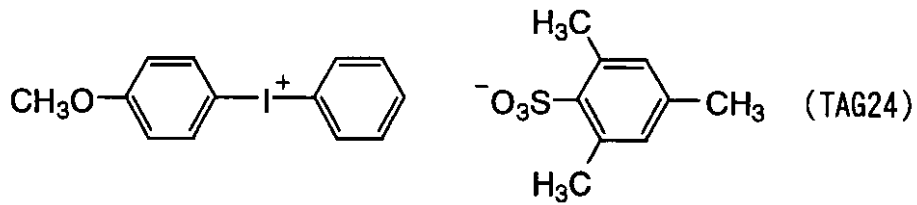
30



【 0 0 6 2 】

【 化 2 6 】

40



【 0 0 6 3 】

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。

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層のレジスト組成物100重量部（固形分換算）に対し、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。

【0064】

本発明に用いられる第1層には、前述した樹脂、酸架橋剤、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合成成分とするポリマーも使用できる。

【0065】

本発明における第1層には、必要に応じて特開平4-122938号公報、特開平2-275955号公報、同4-230754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。

本発明における第1層には、有機塩基性化合物を含有してもよい。

【0066】

本発明における第1層の組成物における各成分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。

【0067】

本発明における第1層には、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。

【0068】

次に、第2層であるシリコン含有感輻射線性レジスト層について説明する。

第2層は、シリコン含有樹脂と、光酸発生剤とを含有する。

第2層は感輻射線を有しており、ネガ型化学増幅系レジスト層でもポジ型化学増幅系レジスト層でもよい。

ポジ型化学増幅系レジスト層である場合、含まれるシリコン含有樹脂は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する性質を有している酸分解性樹脂でもよいし、あるいはアルカリ可溶性をもっているアルカリ可溶性シリコン含有樹脂でもよい。但し、アルカリ可溶性シリコン含有樹脂の場合には、第2層には更に酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物を含有する。

ネガ型化学増幅系レジスト層である場合、該層は酸により架橋する架橋性化合物を含み、含まれるシリコン含有樹脂は、アルカリ可溶性をもっているアルカリ可溶性シリコン含有樹脂であって、架橋性基も有する。

本発明において、第2層がポジ型化学増幅系レジスト層である場合が好ましく、シリコン含有樹脂が、酸分解性樹脂であることが好ましい。

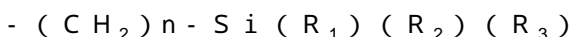
【0069】

第2層であるポジ型化学増幅系レジスト層としては、例えば、SPIE Vol. 3678 214頁(1999年)、同562頁、SPIE Vol. 3678 241頁(1999年)、SPIE Vol. 3678 420頁(1999年)、SPIE Vol. 3333 621頁(1998年)、同484頁、SPIE Vol. 3333 122頁(1998年)等の各論文に記載のものを挙げることができ、更には特公平7-99435、特公平3-44290、特開平5-249683、特開平7-140667、特開平6-35199、特開平7-219231、特開平8-2305023、特開平10-324748、特開平10-310642、特開平8-334901号の各公報等に記載のものを挙げるができる。

【0070】

本発明において、Si元素を含有している酸分解性樹脂(以下、高分子シリコン化合物ともいう)は、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)とSi元素(珪素原子)を含有する。ここで、Si元素は、高分子シリコン化合物中に、側鎖にSi元素含有置換基として含まれても良いし、樹脂の骨格に含まれてもよい。本発明においては、Si元素が側鎖にSi元素含有置換基として含まれることが好ましい。そのようなSi元素含有置換基としては、置換基を有していてもよいシリル基($-Si(R)_3$)を有する置換基が挙げられる。

高分子シリコン化合物としては、好ましくは



で示される置換基を高分子の側鎖に有する樹脂である。

ここで、 $R^1 \sim R^3$ 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または1を表す。

$R^1 \sim R^3$ 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、プロモメチル基、ヨードメチル基が挙げられる。

【0071】

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コキシ基であり、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、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

【 0 0 7 2 】

トリアルキルシリル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、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 を表し、好ましくは 1 である。これにより、ラインのエッジのラフネス (凹凸) が改善される。

10

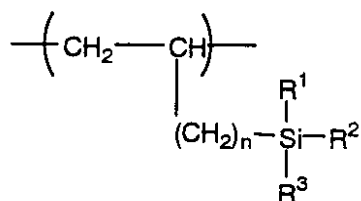
【 0 0 7 3 】

上記高分子シリコン化合物としては、下記一般式 (I a) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (II a) 及び (II b) のうち少なくともいずれかで表される繰り返し単位とを含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

一般式 (I a)

【 化 2 7 】



20

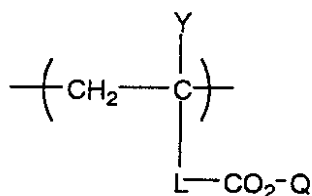
【 0 0 7 5 】

式 (I a) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、n は前記と同義である。

【 0 0 7 6 】

一般式 (II a)

【 化 2 8 】



30

【 0 0 7 7 】

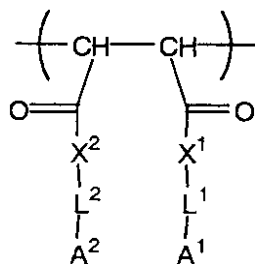
式 (II a) 中、Y は水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。L は単結合もしくは 2 価の連結基を表す。Q は水素原子または酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基を表す。

40

【 0 0 7 8 】

一般式 (II b)

【 化 2 9 】



【 0 0 7 9 】

10

式(IIb)中、 X^1 と X^2 は、それぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ から選ばれた基を表す。 L^1 と L^2 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^1 は、 $-Q$ 又は $-COOQ$ を表すが、 X^1 が酸素原子で、 L^1 が単結合を表す場合には A^1 は $-Q$ を表す。 A^2 は水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR'$ 、 $-CO-NH-R''$ 、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良い環状炭化水素基、アルコキシ基、 $-Q$ 又は $-COOQ$ を表す(ここで R' 、 R'' はそれぞれ独立に、置換基を有していても良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 8 0 】

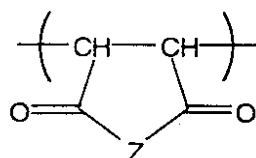
本発明において、前記樹脂が、更に下記一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

20

【 0 0 8 1 】

一般式(III)

【 化 3 0 】



30

【 0 0 8 2 】

式(III)中、Zは酸素原子、又は $N-R^3$ を表す。 R^3 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 OSO_2-R^4 を表す。 R^4 はアルキル基、トリハロメチル基を表す。

【 0 0 8 3 】

繰り返し単位(IIa)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。Lは単結合もしくは2価の連結基を表す。Qは水素原子また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。

酸で分解してカルボン酸を発生させることが可能な基は、露光により、光酸発生剤から発生した酸により、樹脂から分解/離脱して $-COOH$ 基を発生する基である。そのような基としては具体的には、*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、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-メチルーアダマンチル基、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。

40

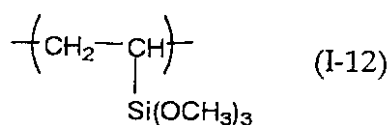
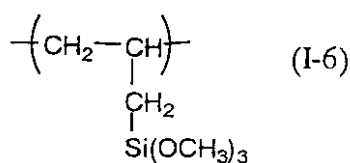
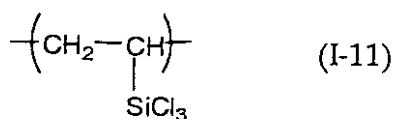
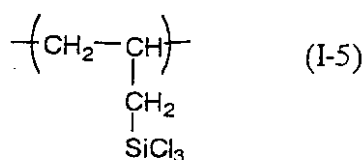
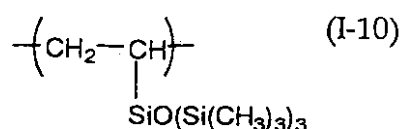
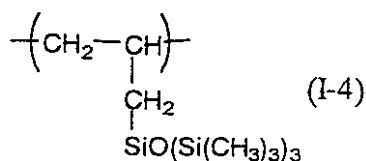
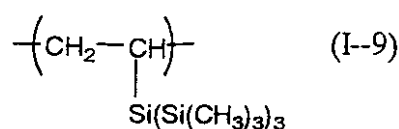
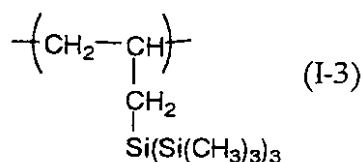
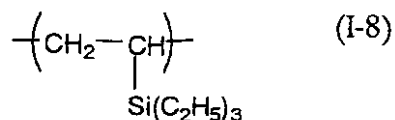
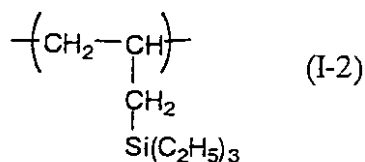
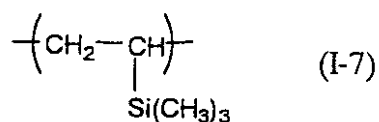
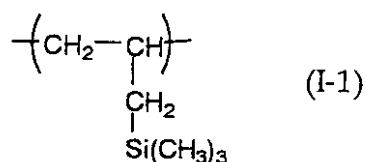
【 0 0 8 4 】

上記一般式(Ia)で表される繰り返し単位的具体例としては、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。

50

【 0 0 8 5 】

【 化 3 1 】



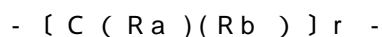
【 0 0 8 6 】

繰り返し単位 (I Ib) 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、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ から選ばれた基を表す。 L^1 と L^2 はそれぞれ独立に単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

【 0 0 8 7 】

上記 L^1 と L^2 における 2 価の連結基としては、具体的にはアルキレン基、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^1 と L^2 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、Ra、Rb 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

10

20

30

40

50

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。

【0088】

A²は水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR'、-CO-NH-R''、置換されていても良いアルキル基、アルコキシ基、-Q又は-COOQを表す。(R'、R''はそれぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。)

A²、R'、R''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。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コキシ基であり、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、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。同じくQは、繰り返し単位(IIa)のQと同様な基が挙げられる。

上記アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基等が挙げられる。

A²の環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。これらの環状炭化水素基の環を形成する結合の中に、エステル結合又はカルボニル結合を有していてもよい。

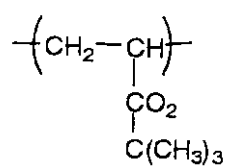
環状炭化水素基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0089】

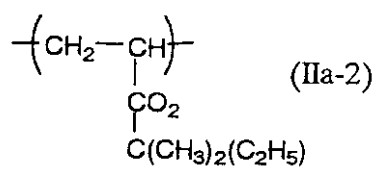
上記一般式(IIa)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0090】

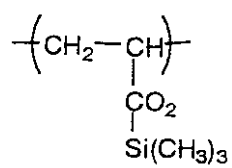
【化32】



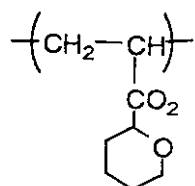
(IIa-1)



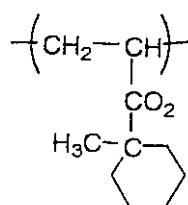
(IIa-2)



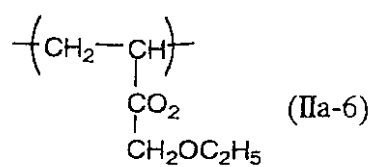
(IIa-3)



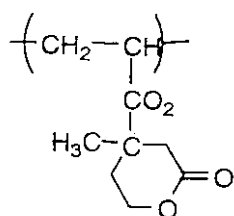
(IIa-4)



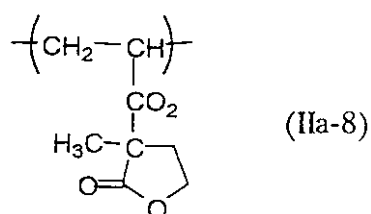
(IIa-5)



(IIa-6)



(IIa-7)



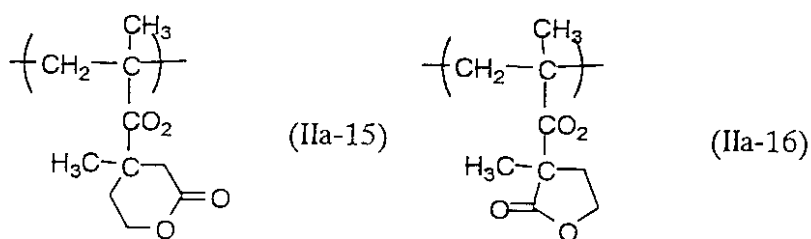
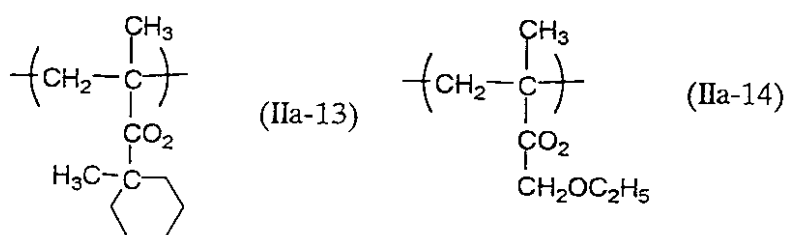
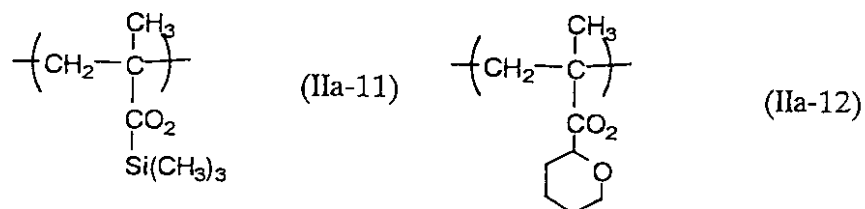
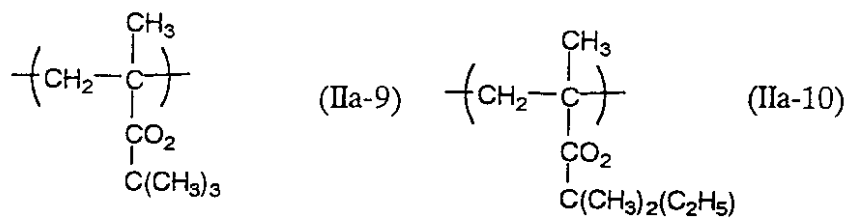
(IIa-8)

10

20

【 0 0 9 1 】

【 化 3 3 】

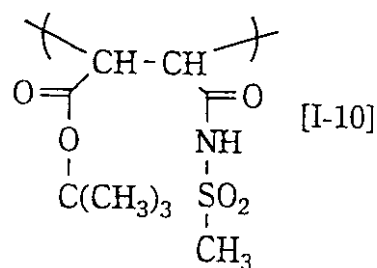
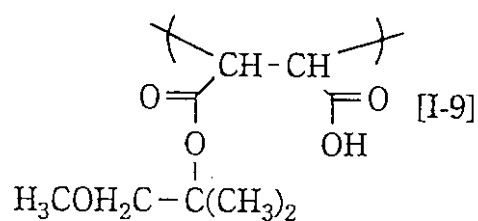
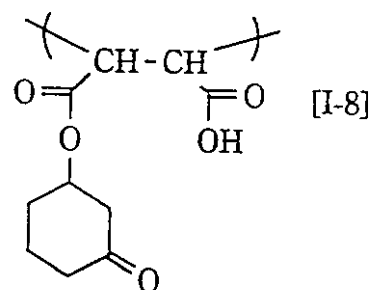
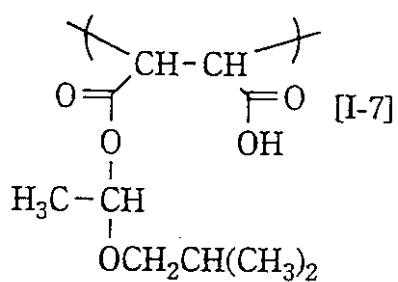
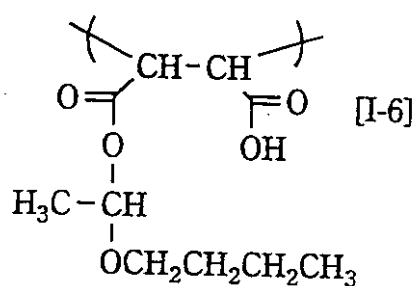
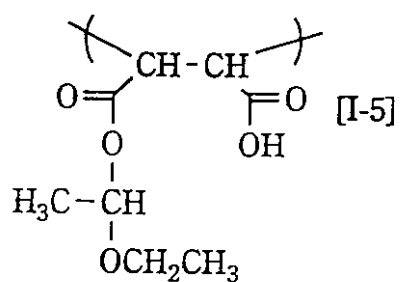
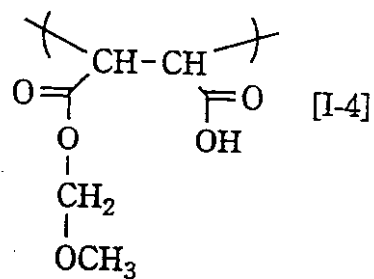
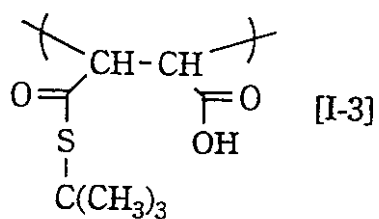
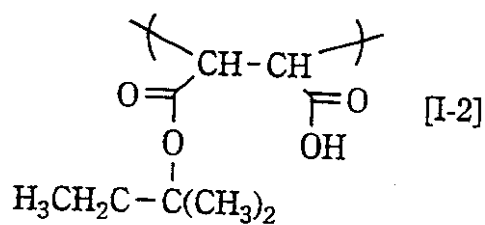
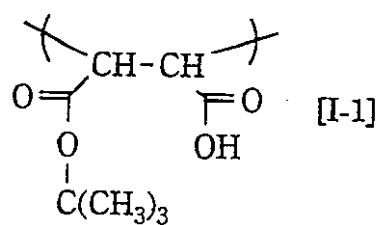


【 0 0 9 2 】

上記一般式 (IIb) 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。

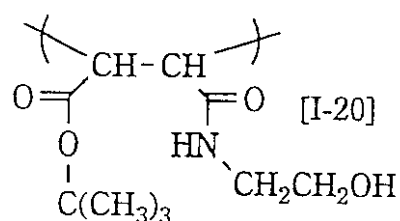
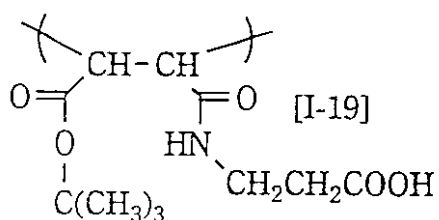
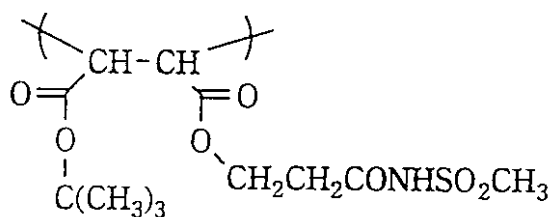
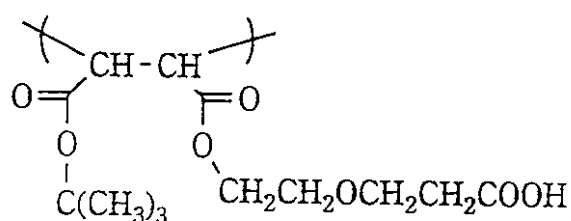
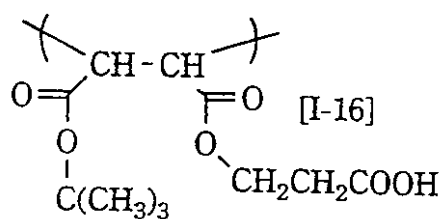
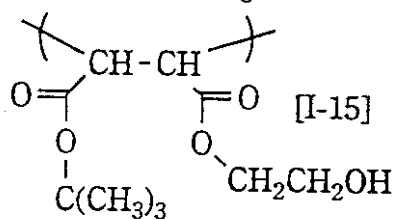
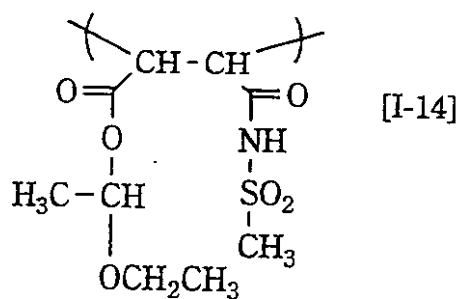
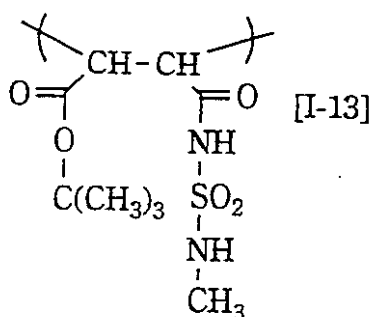
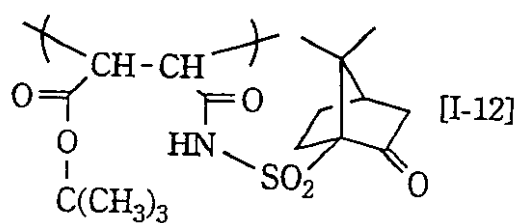
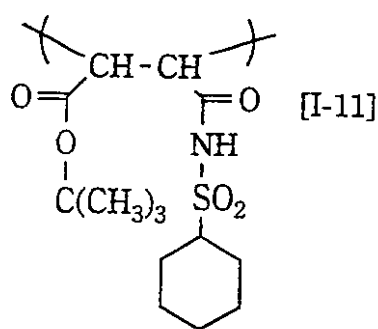
【 0 0 9 3 】

【 化 3 4 】



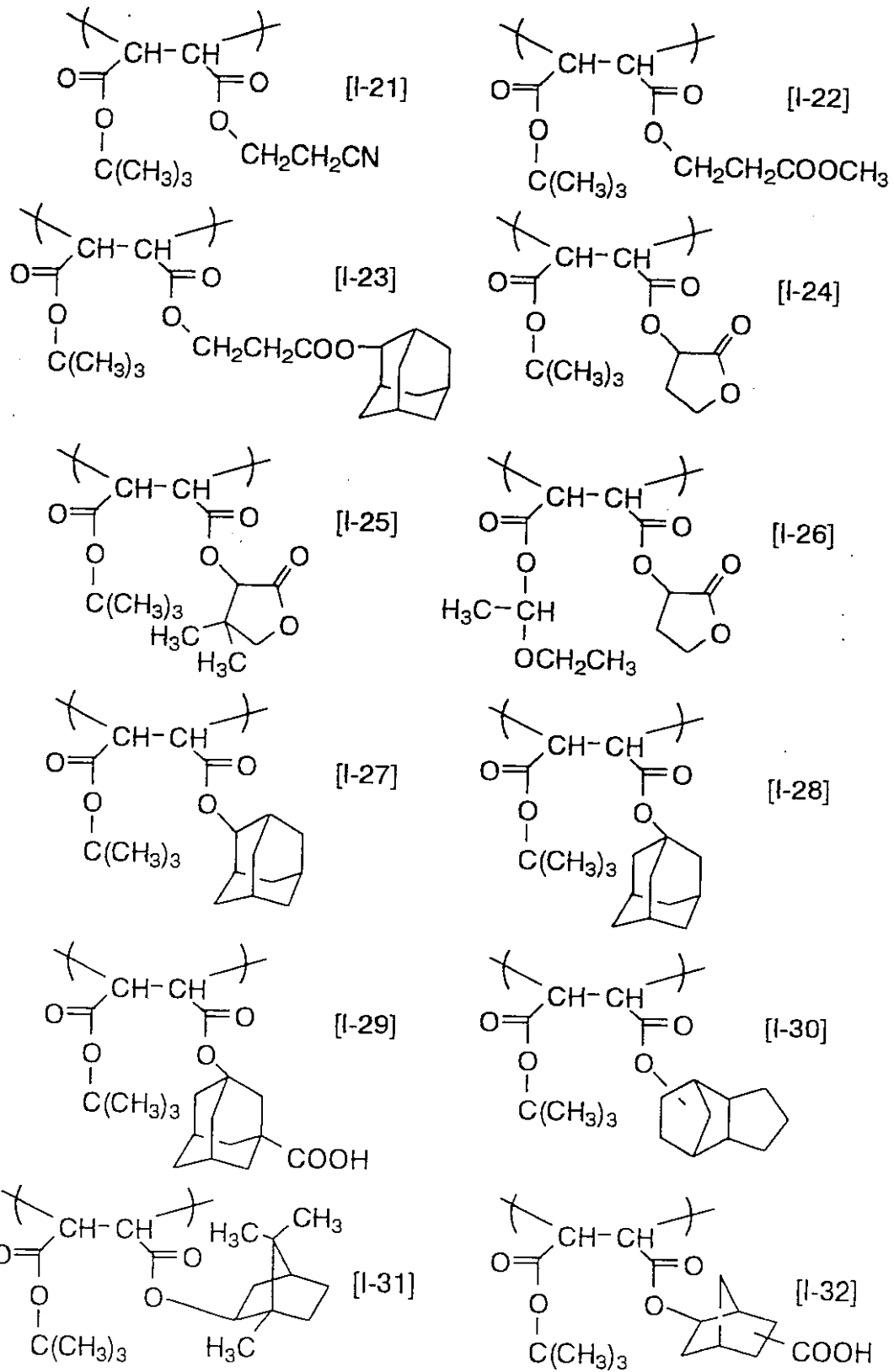
【 0 0 9 4 】

【 化 3 5 】



【 0 0 9 5 】

【 化 3 6 】



10

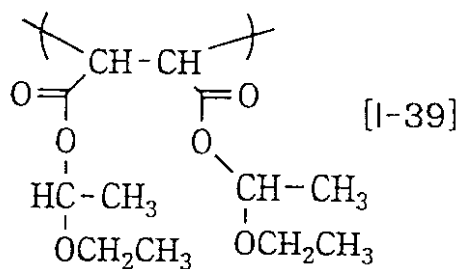
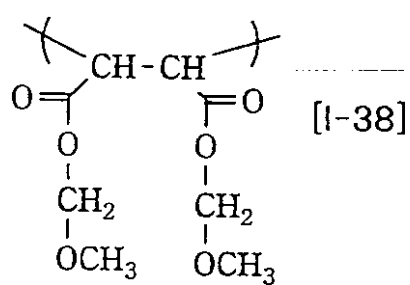
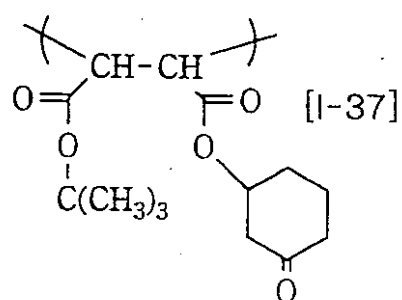
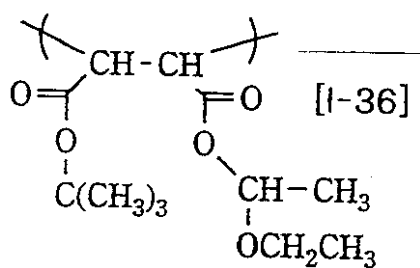
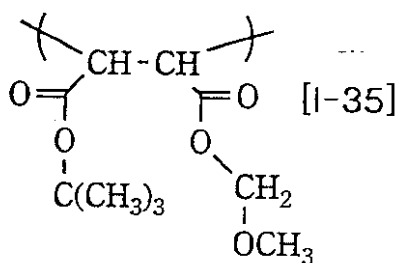
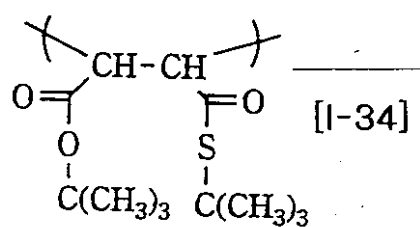
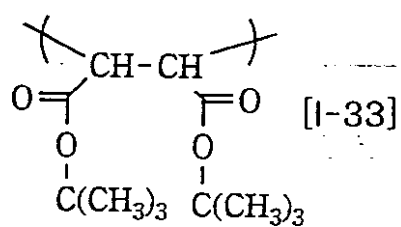
20

30

40

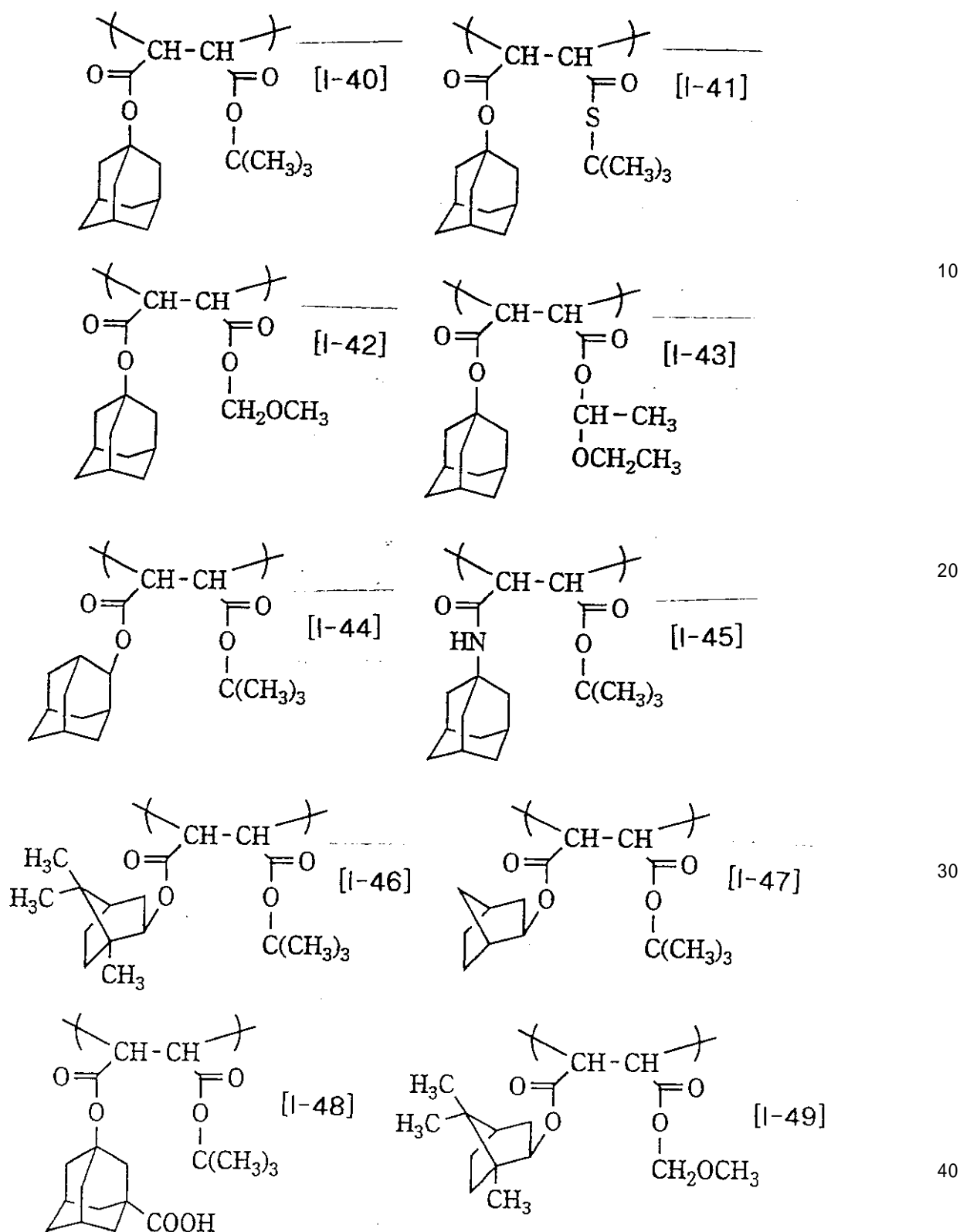
【 0 0 9 6 】

【 化 3 7 】



【 0 0 9 7 】

【 化 3 8 】



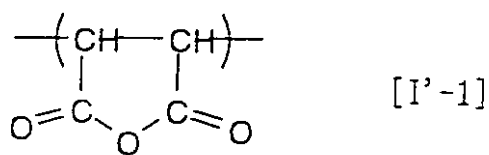
【 0 0 9 8 】

繰返し単位(III)において、Zは酸素原子、N - R³を表す。R³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 - SO₂ - R⁴を表す。R⁴はアルキル基、トリハロメチル基を表す。R³、R⁴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 - ブチル基、t - ブチル基である。

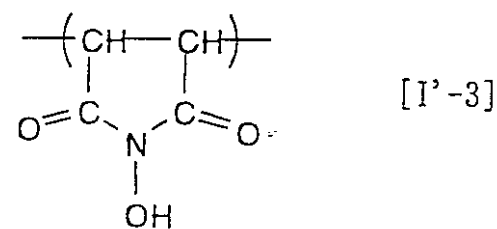
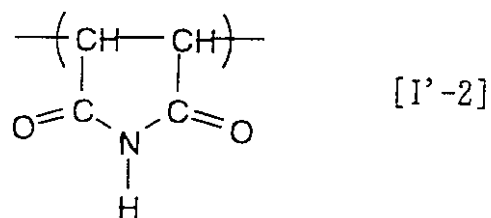
上記一般式(III)で表される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0099】

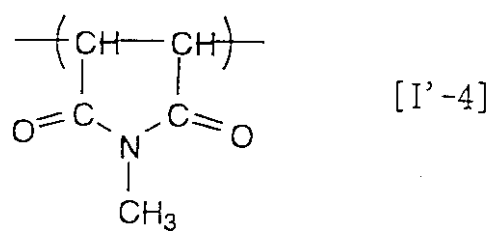
【化39】



10



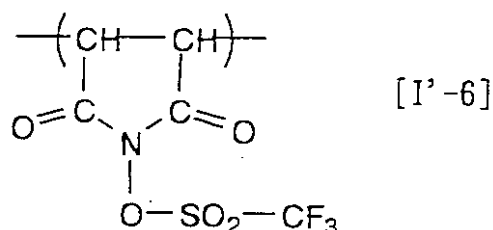
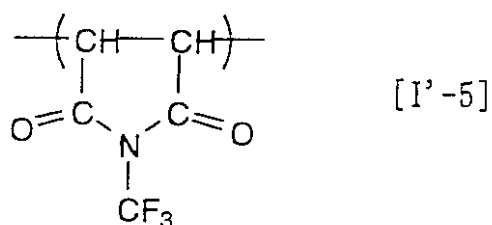
20



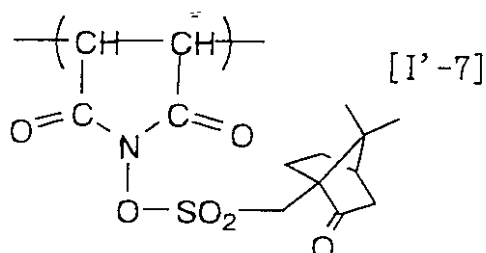
30

【0100】

【化40】



10



20

【0101】

本発明に係る上記シリコン含有樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。

これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

30

このような共重合単量体としては、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個有する化合物などを挙げることができる。

【0102】

具体的には、例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、２ - ヒドロキシエチルアクリレート、２ - ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、５ - ヒドロキシペンチルアクリレート、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など）；

40

【0103】

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、２ - ヒドロキシエチルメタクリレート、

50

4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、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など)；

【0104】

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などがある。)、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、シクロヘキシル基などがある。)、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など；

10

【0105】

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、シクロヘキシル基などがある。)、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、ブチル基などがある。)、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミドなど；

【0106】

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、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

20

【0107】

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など)；

30

【0108】

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など；

【0109】

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など)；

40

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0110】

本発明におけるシリコン含有樹脂において、一般式(Ia)で表される繰り返し単位、ならびに繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位、及び共重合して好ましい成分である一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、所望のレジストの酸素プラズマエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明の第2層用の樹脂において、一般式(Ia)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、10 ~ 90モル%

50

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。
また繰り返し単位(IIa)と(IIb)の内少なくとも一方の繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、5～50モル%であり、好ましくは10～40モル%である。
繰り返し単位(III)の含有量は、全繰り返し単位に対して、通常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。

【0111】

上記樹脂において、一般式(Ia)で表される繰り返し単位に相当する単量体、一般式(IIa)と(IIb)のうち少なくともいずれかの繰り返し単位に相当する単量体、および必要により一般式(III)で表される繰り返し単位に相当する単量体を重合触媒存在下で共重合することによって得られる。別法として、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体に一般式(IIa)の繰り返し単位に相当する単量体にさらに無水マレイン酸を共重合するか、あるいは一般式(Ia)で表される繰り返し単位に相当する単量体に無水マレイン酸を共重合したのち、これら得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を部分的に、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類との開環エステル化、あるいは加水分解して合成する方法もある。

10

【0112】

本発明に係る第2層用の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

20

【0113】

本発明における第2層用のフォトレジスト組成物において、本発明に係わるシリコン含有樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0114】

本発明における第2層で使用する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(光酸発生剤)は、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。

30

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。

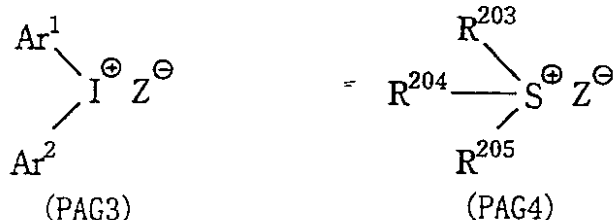
【0115】

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、ヨードニウム又はスルホニウムの塩が好ましく、更にヨードニウム塩又はスルホニウム塩が好ましい。ヨードニウム塩としては、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、スルホニウム塩としては下記一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩が好ましい。

40

【0116】

【化41】



【 0 1 1 7 】

ここで式 (P A G 3)、(P A G 4) において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

10

【 0 1 1 8 】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。これらの好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

20

【 0 1 1 9 】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン - 1 - スルホン酸アニオン等の脂肪族炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を有するスルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 0 】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

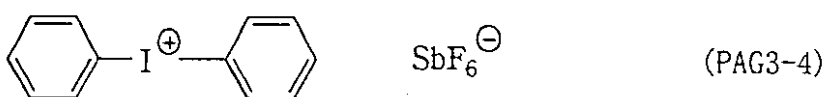
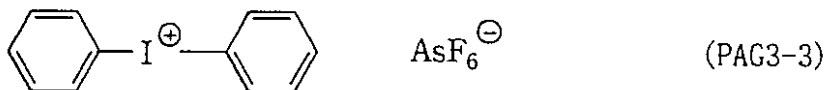
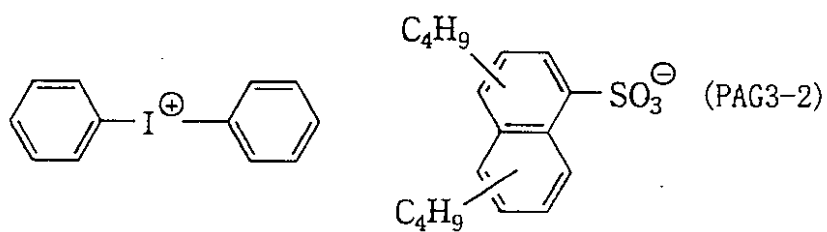
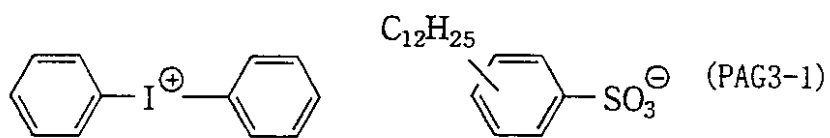
30

【 0 1 2 1 】

上記光酸発生剤の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 2 2 】

【 化 4 2 】

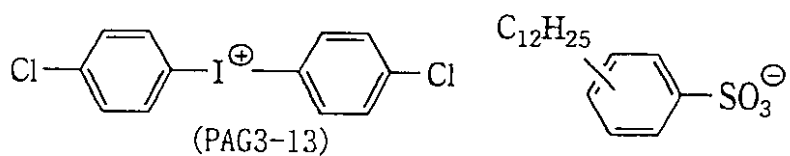
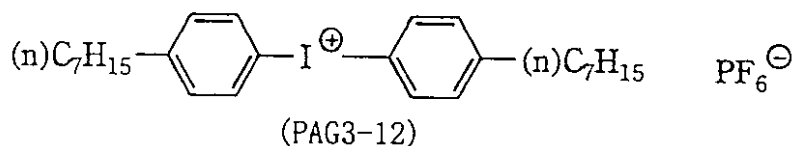
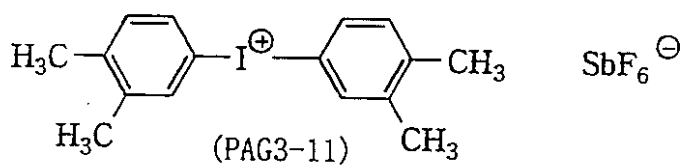
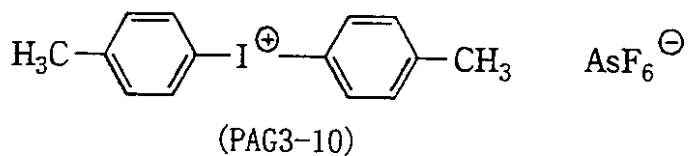
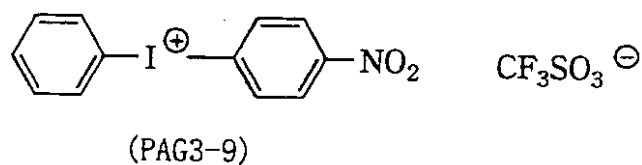
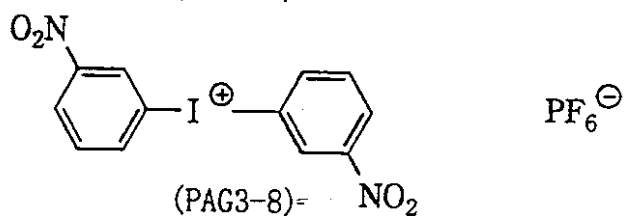
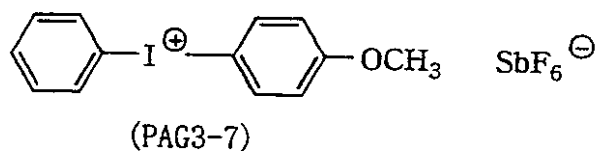
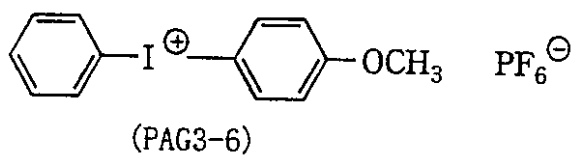
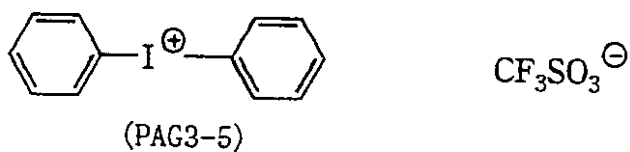


【 0 1 2 3 】

【 化 4 3 】

10

20



【 0 1 2 4 】

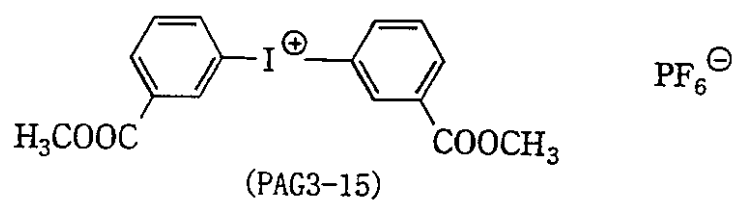
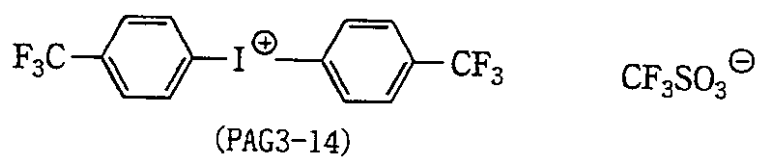
【 化 4 4 】

10

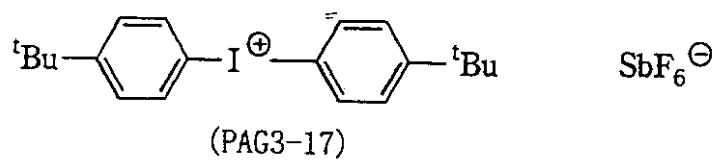
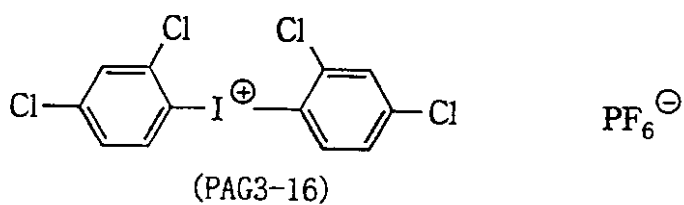
20

30

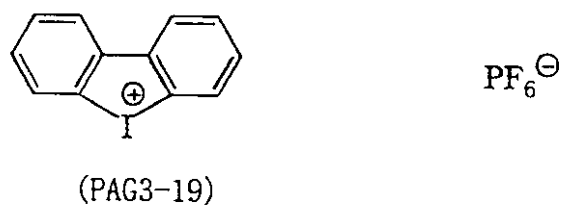
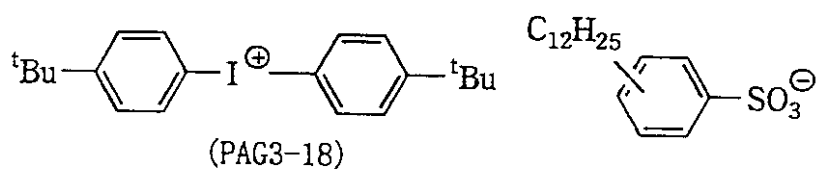
40



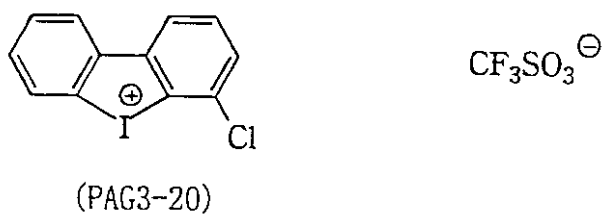
10



20



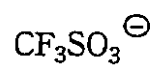
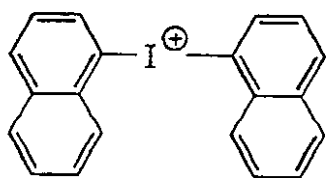
30



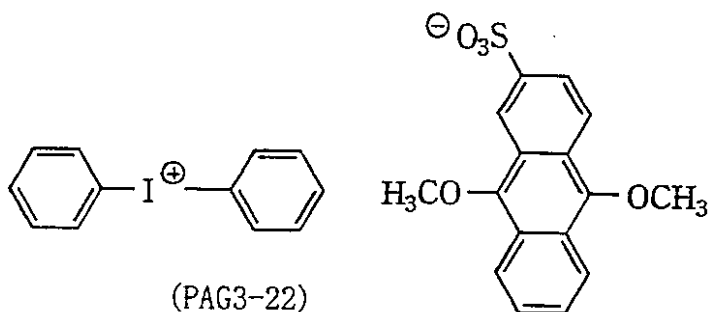
40

【 0 1 2 5 】

【 化 4 5 】

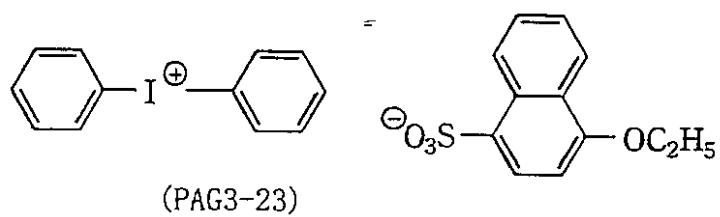


(PAG3-21)



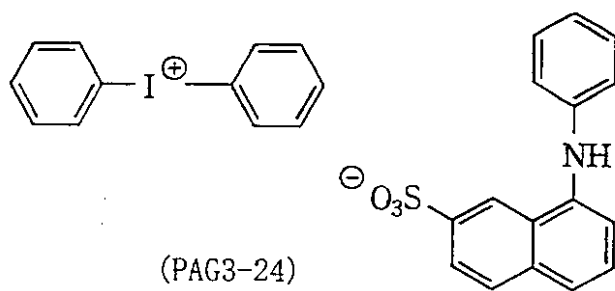
(PAG3-22)

10



(PAG3-23)

20

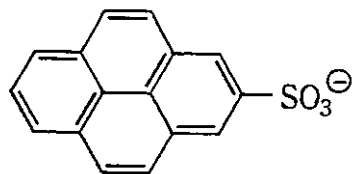
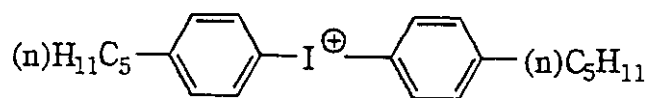


(PAG3-24)

30

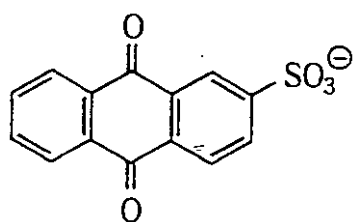
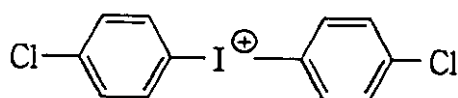
【 0 1 2 6 】

【 化 4 6 】



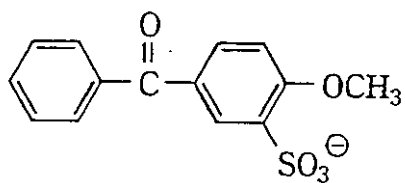
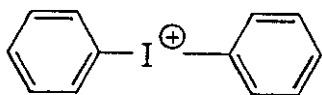
(PAG3-25)

10



(PAG3-26)

20

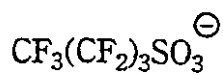
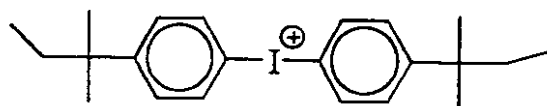


(PAG3-27)

30

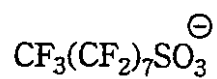
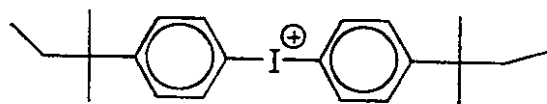
【 0 1 2 7 】

【 化 4 7 】



(PAG3-28)

40

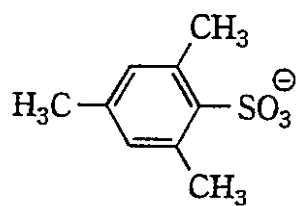
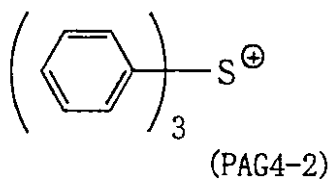
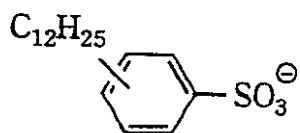
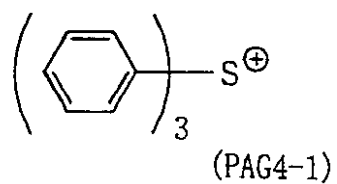


(PAG3-29)

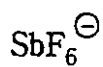
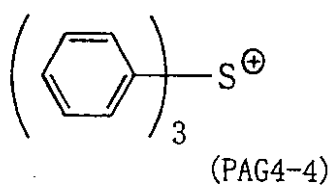
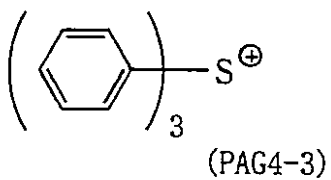
【 0 1 2 8 】

【 化 4 8 】

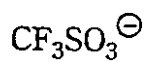
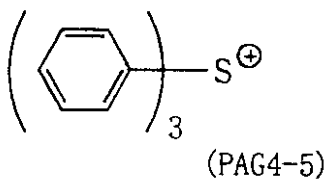
50



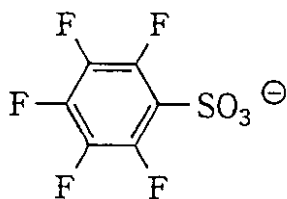
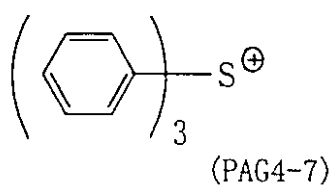
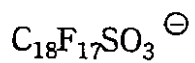
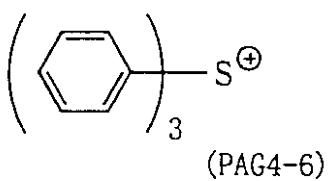
10



20



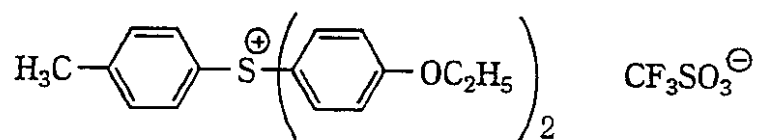
30



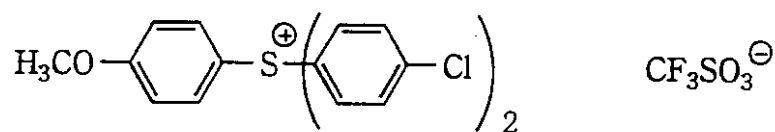
40

【 0 1 2 9 】

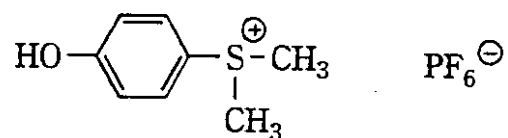
【 化 4 9 】



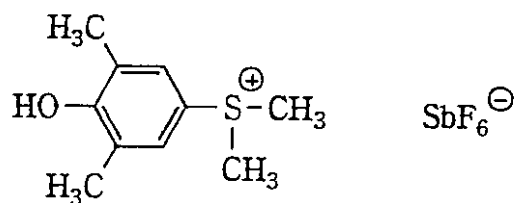
(PAG4-8)



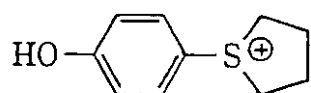
(PAG4-9)



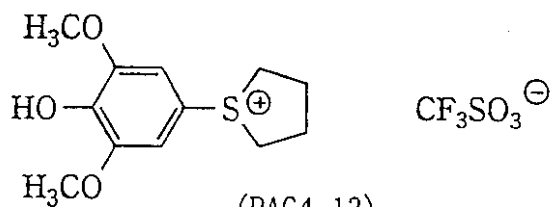
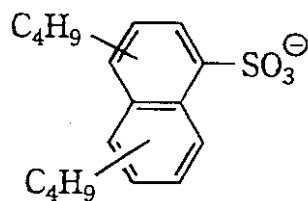
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

【 0 1 3 0 】

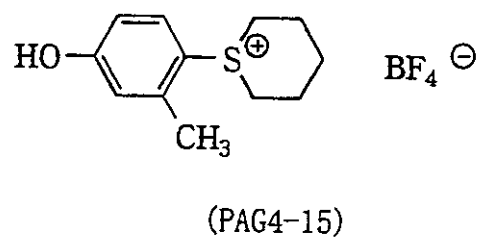
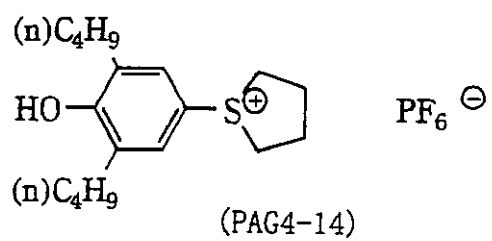
【 化 5 0 】

10

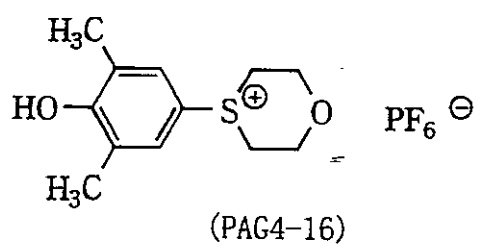
20

30

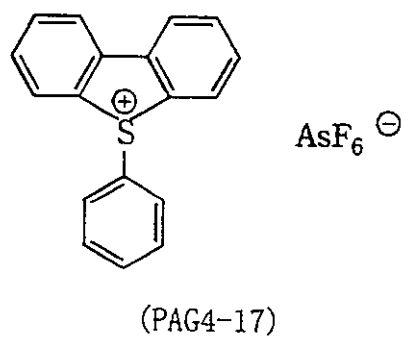
40



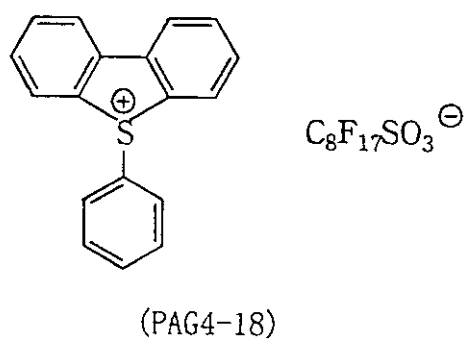
10



20



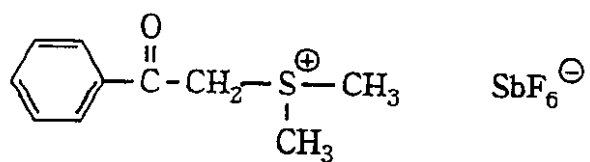
30



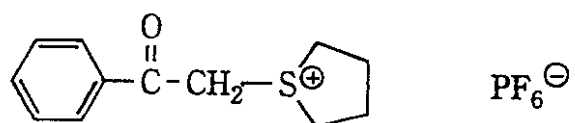
40

【 0 1 3 1 】

【 化 5 1 】

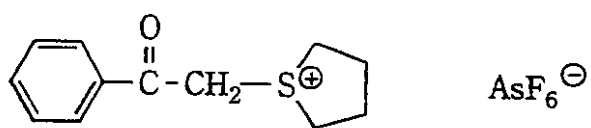


(PAG4-19)



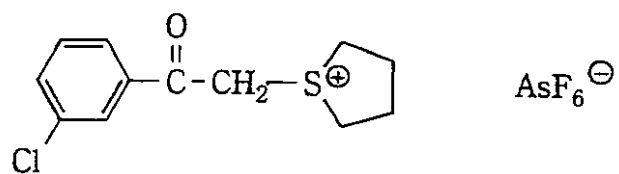
(PAG4-20)

10

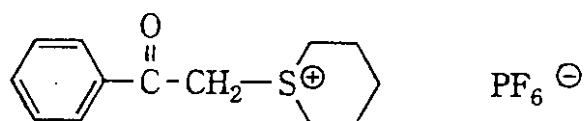


(PAG4-21)

20

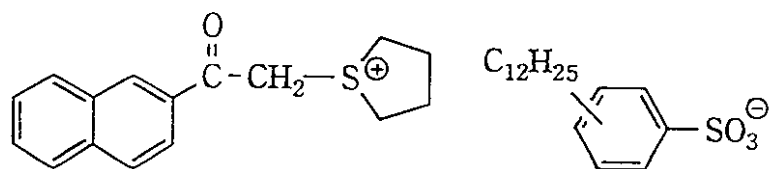


(PAG4-22)



(PAG4-23)

30

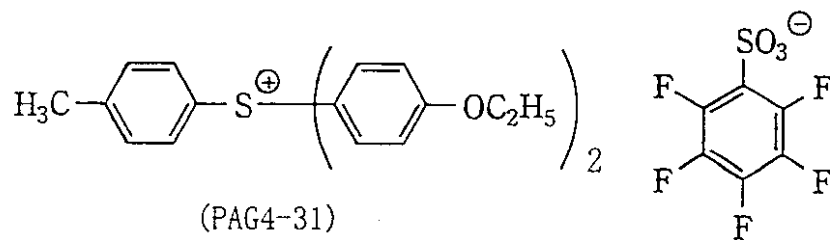
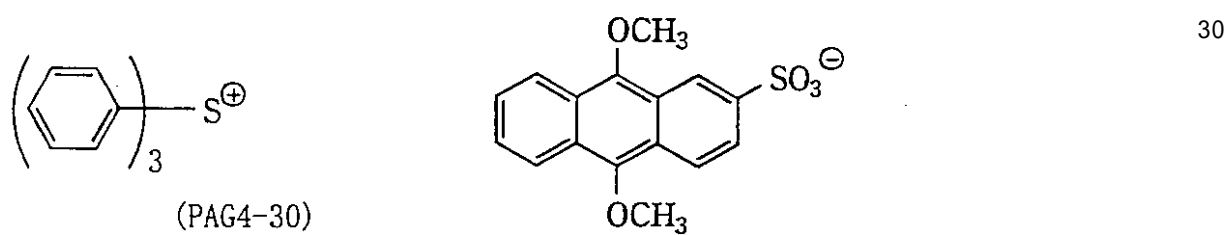
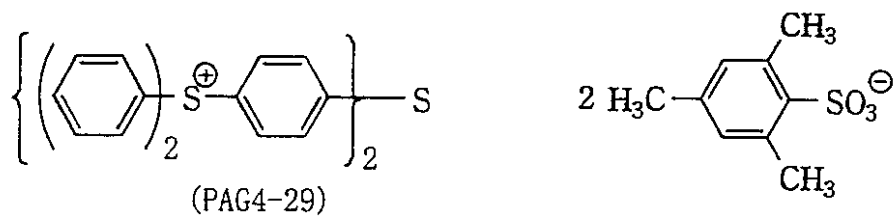
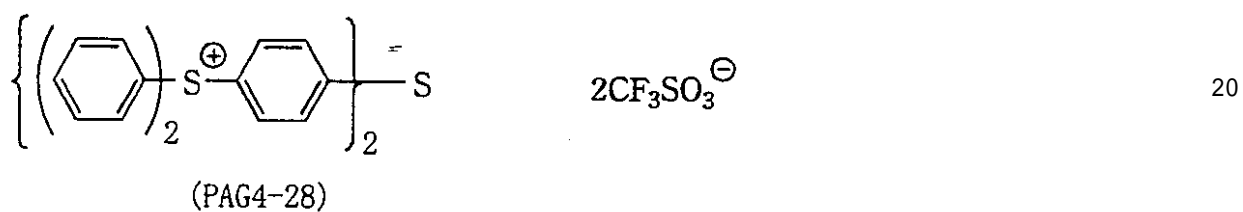
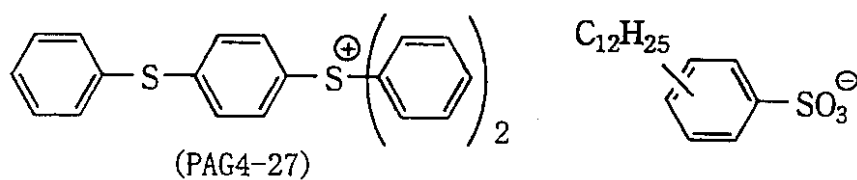
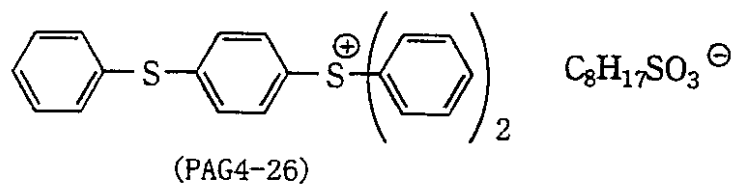
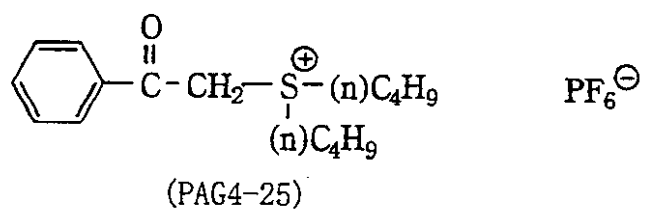


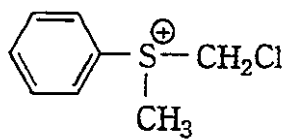
(PAG4-24)

40

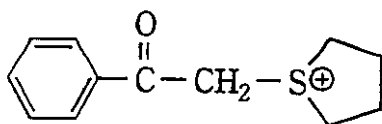
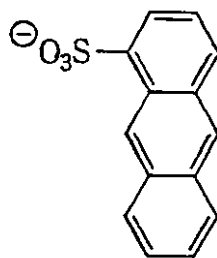
【 0 1 3 2 】

【 化 5 2 】

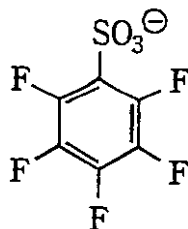




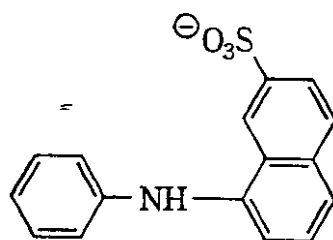
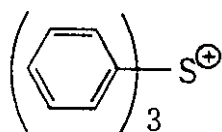
(PAG4-32)



(PAG4-33)



10

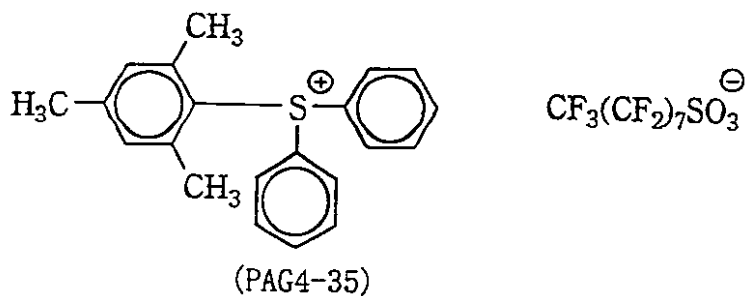


20

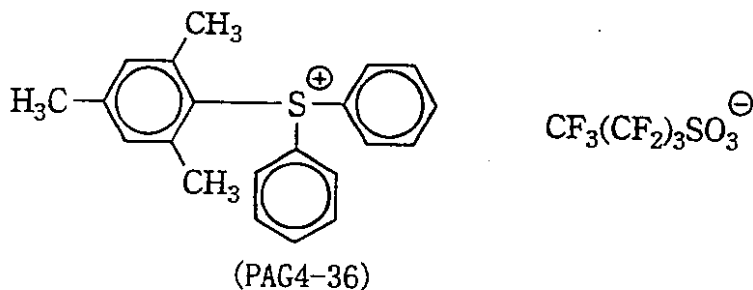
(PAG4-34)

【 0 1 3 4 】

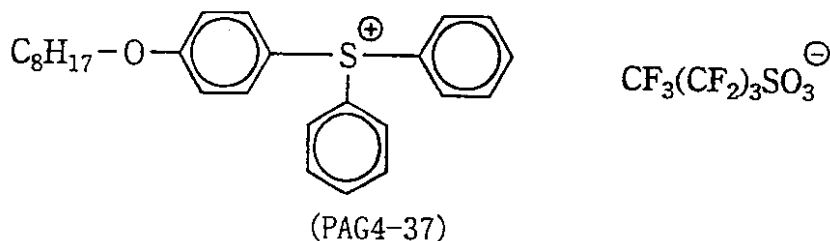
【 化 5 4 】



10



20



【 0 1 3 5 】

一般式 (P A G 3) 、 (P A G 4) で示される上記オニウム塩は、例えば J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

30

【 0 1 3 6 】

本発明において、第 2 層用組成物中の光酸発生剤の添加量としては、全固形分に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 5 重量 % であり、更に好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量 % である。

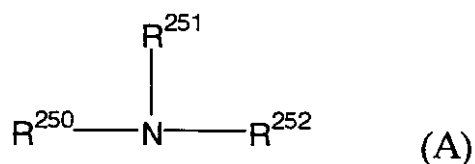
【 0 1 3 7 】

本発明における第 1 層、第 2 層には、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。

40

【 0 1 3 8 】

【 化 5 5 】



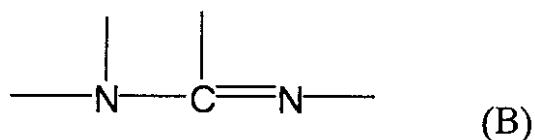
【 0 1 3 9 】

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。

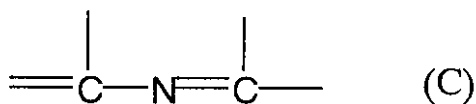
10

【 0 1 4 0 】

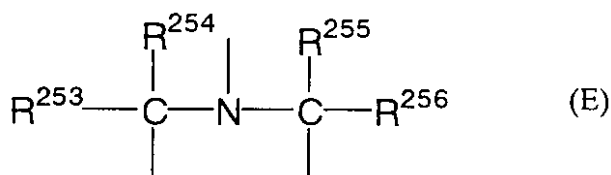
【 化 5 6 】



20



30



【 0 1 4 1 】

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。

【 0 1 4 2 】

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

40

50

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。

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。

【0143】

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、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。

【0144】

本発明の第2層用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有させることができる。

【0145】

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有する。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤が特に好ましい。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0146】

他の界面活性剤としては、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プ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等を挙げることができる。

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。

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。

【0147】

本発明における第2層であるフォトレジスト層は、上記各成分を溶解する溶剤に溶解して第1層の上に塗布して形成する。その溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、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エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のビルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれる少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0148】

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。

【0149】

本発明のレジスト積層物は、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ンコート法、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、0.1～10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.2～2 μm であり、特に好ましくは0.25～1.5 μm である。0.1 μm 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 μm 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。

【0150】

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。

【0151】

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 μm であることが好ましく、より好ましくは0.04～0.5 μm であり、特に好ましくは0.05～0.45 μm である。0.03 μm 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 μm 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。

10

【0152】

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、第2層であるレジスト層の照射部分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第2層のパターンを形成する。ここで、高エネルギー線（露光光）としては、KrF、ArF、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂などの深紫外線、真空紫外線やX線、電子線を挙げることができる。露光光源としては、ArF、F₂エキシマレーザーである。

20

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層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第1層のエッチングを実施し、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、従来のフォトリソ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。

【0153】

【実施例】

30

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。

尚、実施例5、9、14、15、20～22は、「参考例」と読み替えるものとする。

1. 下層樹脂の合成例(1) 樹脂(1)の合成 スチレン(一般式[I]に相当する単量体)、イソボロニルアクリレート(一般式[II]に相当する単量体)、ヒドロキシエチルメタクリレート(一般式[III]に相当する単量体)をモル比で50/45/5で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分25%の溶液を調製した。これを窒素気流下60 で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を0.5mol%加え反応を開始させた。30時間加熱した後、反応混合物を室温まで冷却、蒸留水に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である上述の樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で31400(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成はスチレン/イソボロニルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート=51/43/6であった。合成例(1)と同様の方法で以下、上述の樹脂(2)～(20)を合成した。

40

【0154】

【表1】

樹脂	一般式[I]の 繰り返し単位	一般式[II]の 繰り返し単位	一般式[III]の 繰り返し単位	Mw
2	51	49		29300
3	46	41	13	35200
4	48	47	5	35900
5	53		47	26700
6	37	59	4	41300
7	34	61	5	41200
8	45	46	9	35800
9	46	39	15	37900
10	47	45	8	34300
11	48	52		29800
12	43	51	6	39900
13	47	47	6	23300
14	43	49	8	34500
15	48	42	10	43800
16	45	45	10	32100
17	46	50	4	35600
18	49	41	10	39400
19	51	41	8	41000
20	49	39	12	41800

【 0 1 5 5 】

〔 第 2 層用の樹脂の合成 〕

合成例 (1) (樹脂 (1 - 1) の合成)

トリメチルアリルシラン 11.4 g、無水マレイン酸 9.8 g、アクリロニトリル 5.3 g を乾燥 THF 34 g 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 10 mol % 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) 40
にて洗浄、乾燥した後、アセトン 100 ml に溶かし、そこへ t-ブタノール 10 g および 4-ジメチルアミノピリジン 12.2 g を添加し、80 で 6 時間反応させた。反応液の温度が 20 に下げたところでヨウ化メチル 15 g を加え、室温に 6 時間反応させた。減圧で溶媒を留去し、濃縮させた後、ポリマーを蒸留水 1 L に投入し、再沈した。ついで減圧で乾燥を行い、樹脂 (1-1) を得た。

得られた樹脂 (1-1) 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 6600 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。

【 0 1 5 6 】

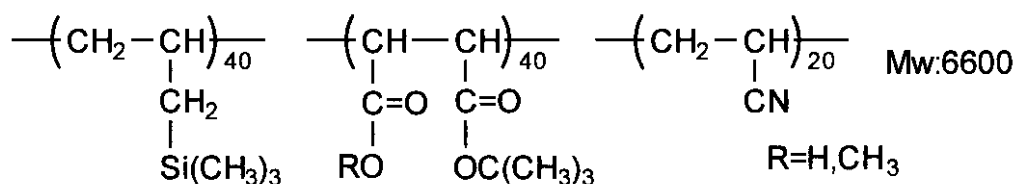
上記と同様な方法で樹脂 (1-2) ~ (1-4) を得た。

樹脂(1-1)～(1-4)の各繰返し単位のリモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

【0157】

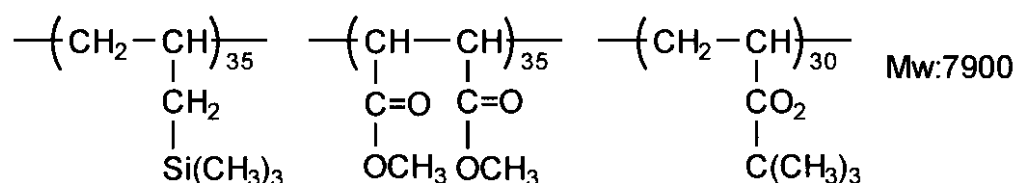
【化57】

(樹脂1-1)



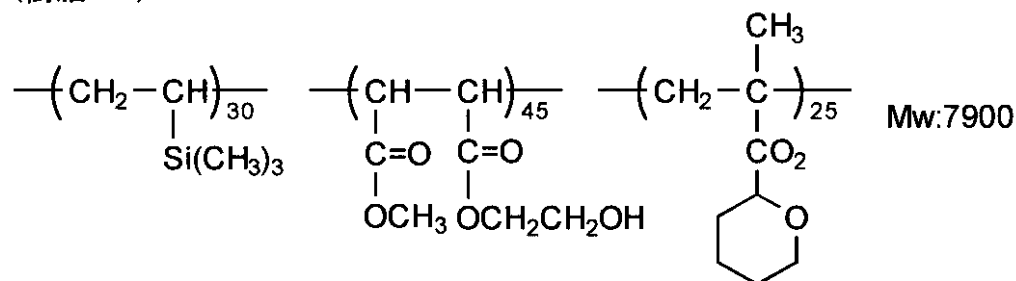
10

(樹脂1-2)



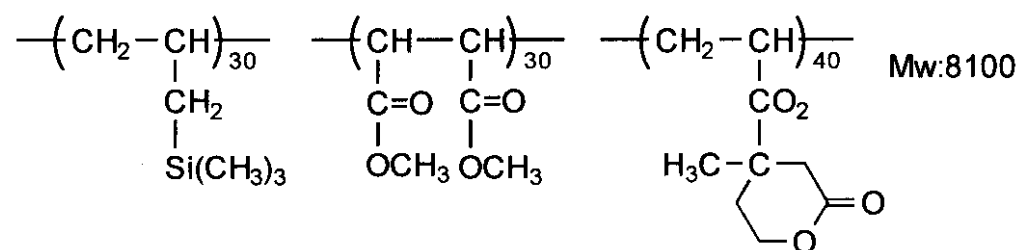
20

(樹脂1-3)



30

(樹脂1-4)



40

【0158】

合成例(5) (樹脂(2-1)の合成)

トリメチルアリルシラン11.4g、無水マレイン酸9.8g、t-ブチルアクリレート6.4g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

50

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、乾燥した後、アセトン100mlに溶かし、そこへt-ブタノール10gおよび4-ジメチルアミノピリジン12.2gを添加し、80℃で6時間反応させた。反応液の温度が20℃に下げたところでヨウ化メチル15gを加え、室温にて6時間反応させた。減圧で溶媒を留去し、濃縮させた後、ポリマーを蒸留水1Lに投入し、再沈した。ついで減圧で乾燥を行い、樹脂(2-1)を得た。

得られた樹脂(2-1)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。

【0159】

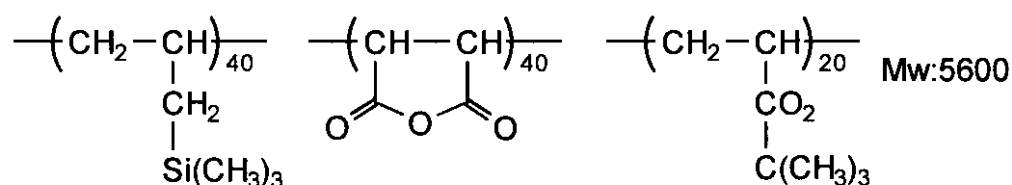
上記と同様な方法で樹脂(2-1)～(2-7)を得た。

上記樹脂(2-1)～(2-7)の各繰り返し単位のリモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

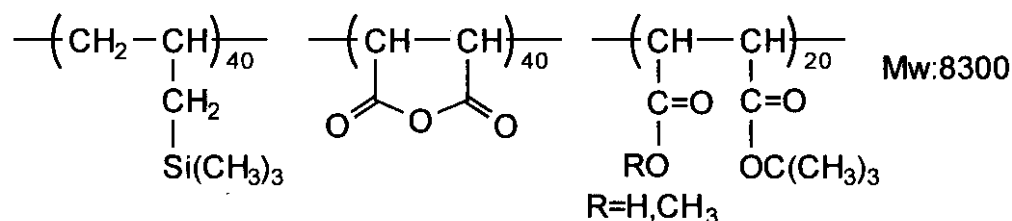
【0160】

【化58】

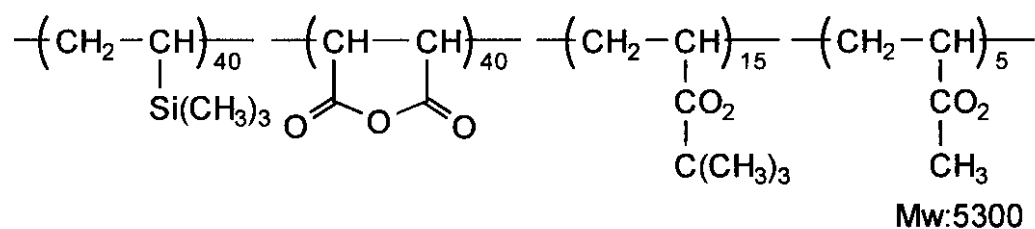
(樹脂2-1)



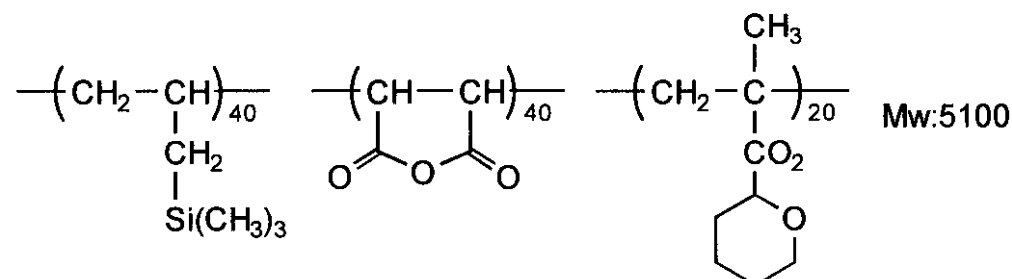
(樹脂2-2)



(樹脂2-3)



(樹脂2-4)



10

20

30

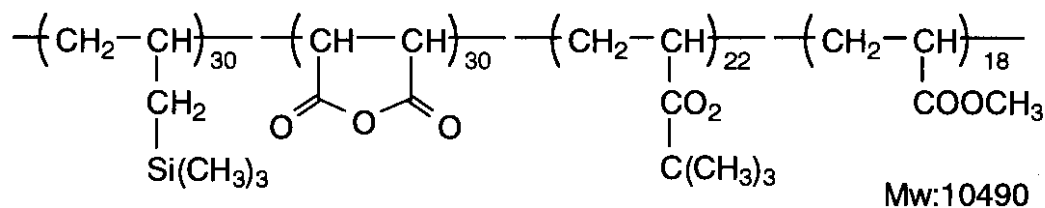
40

50

【 0 1 6 1 】

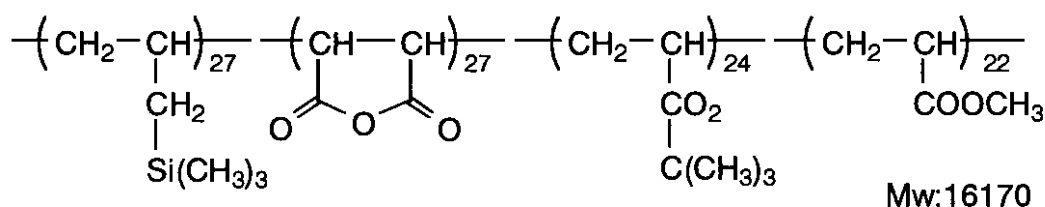
【 化 5 9 】

(樹脂2-5)



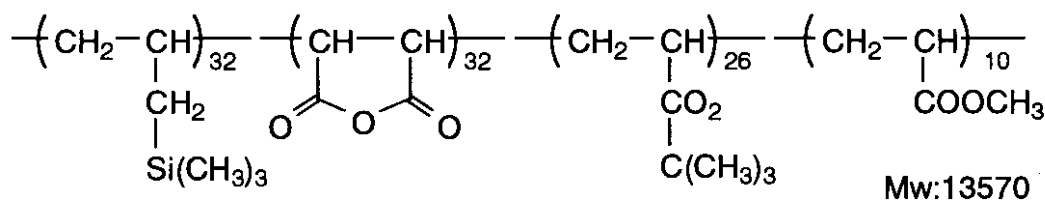
10

(樹脂2-6)



20

(樹脂2-7)



【 0 1 6 2 】

実施例 1

(1) 第 1 層 の 形 成

30

樹脂成分：樹脂 1

5 . 0 g

酸架橋剤成分：ヘキサメチロールメラミン

0 . 3 5 g

熱酸発生剤成分：(表 2 に記載)

0 . 1 2 5 g

をメトキシプロピルアセテート 28 g に溶解し、得られた溶液を 0 . 1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、第 1 層用の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 CDS - 650 を用いて塗布し、110、90 秒加熱して膜厚 0 . 62 μm の均一膜を得た。これをさらに 200、90 秒加熱して、膜厚 0 . 48 μm の第 1 レジスト層を得た。

【 0 1 6 3 】

(2) 第 2 レジスト層 の 形 成

40

シリコン含有樹脂成分：樹脂 1 - 1

0 . 9 g

光酸発生剤成分：前述の (PAG 4 - 6)

0 . 0 5 g

その他の成分：

1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン

0 . 0 0 6 g

界面活性剤 (トロイゾル S-366 ; トロイケミカル(株) 製)

0 . 0 1 g

50

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）9 g に溶解し、得られた溶液を 0.1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、第2層用レジスト組成物を得た。

上記の第1レジスト層の上に、第2レジスト層用組成物を同様に塗布し、115、90秒加熱して膜厚 0.20 μm の第2レジスト層を得た。

【0164】

こうして得られたウエハをICI社製ArFエキシマレーザーステッパー9300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125、90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（2.38%）で60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20ミリトル、印加パワー100 mW/cm²、エッチング時間は15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。

【0165】

下記の方法により、ドライエッチング耐性、第1層と第2層との密着性、第2層におけるレジストパターンプロファイル、第2層における解像力、第2層でパターン形成時におけるスカムの発生の有無、および第1層と第2層のインターミキシングの有無について評価した。

（1）ドライエッチング耐性：

富士フイルムオーリン（株）製i線フォトリジストFHi-630及び測定サンプルの1.0 μm 膜厚の塗膜をそれぞれCF₄エッチングし、エッチング後の膜厚を測定した。FHi-630の膜厚変化量を1としたときの相対比率（測定サンプルの膜厚変動量/FHi-630の膜厚変化量）が1.2未満のものを、1.2～1.3のものを、1.3を超えるものをxとした。

（2）第1層と第2層との密着性：

アルカリ現像後の第2層（膜厚 0.2 μm ）のパターンをSEMで観察し、0.18 μm の孤立パターンが再現する露光量において、種々の線幅の孤立パターンのはがれを評価した。第1層と第2層の密着性が良好な場合、より細かいパターンが残存する。

（3）第2層におけるレジストパターンプロファイル：

0.18 μm のラインアンドスペースパターン（1：1）が再現する露光量において、パターンの第1層（下層）表面との側壁角（側壁角85度～90度は良好）、パターンのトップ形状（矩形性を有しているものは良好）、パターン底部の裾引き形状の有無を0.14 μm のラインアンドスペースパターン（1：1）で評価した（無い物は良好）。ここで、いずれも良好なものは、トップ形状にのみ問題があるものは、2つ以上の項目で問題があるものをxとした。

（4）第2層における解像力：

アルカリ現像後の第2層（膜厚 0.2 μm ）のパターンをSEMで観察し、0.18 μm のライン/スペース（1：1）パターンが再現する露光量における限界解像力を評価した。

（5）第2層でパターン形成時におけるスカムの発生の有無：

0.18 μm のラインアンドスペースパターン（1：1）が再現する露光量において、0.14 μm のラインアンドスペースパターン（1：1）を形成したときのスカムの発生の有無を評価した。スカムがなかったものを、スカムがあったものをxとした。

（6）第1層と第2層のインターミキシングの有無：

上記のように第1層（下層）を製膜し、第2層（上層）の塗布溶剤（PGMEA）に5分間浸漬し、膜厚を測定し、その変動率、

〔（初期膜厚 - 浸漬後の膜厚）/ 初期膜厚〕× 100

を評価した。少ないほうが好ましい。

【 0 1 6 6 】

実施例 1 の結果は、下記表 3 に示すように、上層の硬化が極めて早く、且つ第 1 層と第 2 層との密着性が優れており、更にドライエッチング耐性が良好で、第 2 層におけるレジストパターンプロファイルと解像力に優れ、第 2 層でパターン形成時におけるスカムの発生および第 1 層と第 2 層のインターミキシングが実質上なかった。

【 0 1 6 7 】

実施例 2 ~ 2 5

実施例 1 の第 1 レジスト層の樹脂成分、酸架橋剤成分、熱酸発生剤成分、第 2 レジスト層のシリコン含有樹脂成分、光酸発生剤成分、その他の成分に代えて、表 2 及び 3 に記載の各成分を実施例 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 4 及び 5 に示す。

10

【 0 1 6 8 】

【表 2】

表 2

実施例	第1レジスト層				第2レジスト層	
	樹脂	酸架橋剤	熱酸発生剤	その他成分	樹脂	光酸発生剤
1	1	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	1-1	PAG4-6
2	2	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	2-1	PAG3-28
3	3	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (1g)	1-2	PAG4-7
4	4	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	2-2	PAG3-29
5	5	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	A-1 (1g)	1-3	PAG4-35
6	6	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	—	1-4	PAG4-18
7	7	テトラメチロールメラミン	2-プロピル-p-トリエンスルホネート	—	2-3	PAG4-6
8	8	ヘキサメチロールメラミン	2-プロピル-p-トリエンスルホネート	—	2-4	PAG4-36
9	9	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	—	2-5	PAG3-28
10	10	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-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	—	2-6	PAG4-7
11	11	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-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	—	2-7	PAG4-37
12	12	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	—	1-1	PAG3-29
13	13	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (0.5g)	2-1	PAG4-6
14	14	テトラメチロールウレア	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	—	2-2	PAG3-28
15	15	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンスルホネート	—	2-3	PAG4-35

【 0 1 6 9 】

【 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	
	樹脂	酸架橋剤	熱酸発生剤	その他成分	樹脂	光酸発生剤
16	16	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	2-4	PAG3-28
17	17	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	2-5	PAG4-6
18	18	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	A-1 (1g)	2-6	PAG4-35
19	19	ヘキサメチロールメラミン	ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	—	2-7	PAG4-18
20	20	ヘキサメチロールメラミン	シクロヘキシル-p-トリエンルスルホネート	A-1 (1g)	1-2	PAG4-6
21	1	Trisp-Paのヘキサメチロールメチルエーテル	シクロヘキシル-p-トリエンルスルホネート	—	1-3	PAG3-28
22	2	Trisp-Paのヘキサメチロールメチルエーテル	2-プロピル-p-トリエンルスルホネート	—	1-4	PAG4-35
23	3	Trisp-Paのヘキサメチロールメチルエーテル	2-プロピル-p-トリエンルスルホネート	—	2-1	PAG4-18
24	4	Trisp-Paのヘキサメチロールメチルエーテル	シクロヘキシル-p-トリエンルスルホネート	—	2-3	PAG4-6
25	5	Trisp-Paのヘキサメチロールメチルエーテル	ジ(t-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	—	2-5	PAG4-7
比較例					1-1	PAG4-6

【0170】

上記表2、3において、A-1は、フェノール樹脂（住友デュレズ製、PR54046）である。

比較例

実施例1の第1レジスト層に代えて、FHi-028DD（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200 / 90秒とした以外は、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5に示す。

【0171】

【表4】

10

20

30

40

表4

実施例	ドライエッチ ング耐性	密着性 (μm)	プロファ イル	解像力 (μm)	スカム の発生	インターミキ ング
1	△	0.10	○	0.13	○	<1%
2	○	0.09	○	0.125	○	1%
3	○	0.10	○	0.13	○	<1%
4	○	0.10	○	0.13	○	<1%
5	○	0.11	○	0.13	○	<1%
6	○	0.10	○	0.13	○	<1%
7	○	0.10	○	0.13	○	<1%
8	○	0.09	○	0.125	○	<1%
9	○	0.10	○	0.13	○	<1%
10	○	0.09	○	0.125	○	<1%
11	○	0.09	○	0.125	○	1%
12	○	0.09	○	0.125	○	<1%
13	○	0.10	○	0.13	○	<1%
14	○	0.10	○	0.13	○	<1%
15	○	0.09	○	0.125	○	<1%

【 0 1 7 2 】

【 表 5 】

表5

実施例	ドライエッ チング耐性	密着性 (μm)	プロファ イル	解像力 (μm)	スカム の発生	インターミキ ング
16	○	0.09	○	0.125	○	<1%
17	○	0.09	○	0.125	○	<1%
18	○	0.10	○	0.13	○	<1%
19	○	0.09	○	0.125	○	<1%
20	○	0.09	○	0.125	○	<1%
21	○	0.10	○	0.13	○	<1%
22	○	0.09	○	0.125	○	1%
23	○	0.10	○	0.13	○	<1%
24	○	0.10	○	0.13	○	<1%
25	○	0.11	○	0.13	○	<1%
比較例	○	未解像	×	未解像	×	40%

【 0 1 7 3 】

実施例 1 ~ 2 5 および比較例の評価結果から、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、ドライエッチング耐性、密着性が優れた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実施例の性能より劣り、長時間処理すると製造適性が大きく低下する。

また、本発明における好ましい態様にすることで、更に第 2 層における解像力、プロファイルが優れ、第 2 層でパターン形成時におけるスカムの発生および第 1 層と第 2 層のインターミキシングの発生を防止することができる。

【 0 1 7 4 】

【発明の効果】

10

本発明のボジ型レジスト積層物は、遠紫外領域の露光に対応し得、第 1 層と第 2 層との密着性が優れ、高い解像力を有するレジスト積層物を提供できる。

また、優れたドライエッチング耐性を有する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、本発明の積層物は、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 特表 2 0 0 2 - 5 3 9 4 7 3 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 3 9 2 8 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 1 8 6 3 1 (J P , A)
特許第 2 9 8 0 1 4 9 (J P , B 2)
特開昭 6 3 - 2 3 4 2 4 3 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 3 2 2 1 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 1 3 9 0 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 3 6 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 8 5 0 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 9 9 0 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/26
G03F 7/004-7/18
H01L 21/027