

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4253423号
(P4253423)

(45) 発行日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/075	(2006.01) G03F 7/075 511
G03F 7/039	(2006.01) G03F 7/039 601
G03F 7/11	(2006.01) G03F 7/11 502
G03F 7/26	(2006.01) G03F 7/26 511

請求項の数 7 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2000-178538 (P2000-178538)
 (22) 出願日 平成12年6月14日 (2000.6.14)
 (65) 公開番号 特開2001-356484 (P2001-356484A)
 (43) 公開日 平成13年12月26日 (2001.12.26)
 審査請求日 平成17年11月16日 (2005.11.16)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 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 富士写真フィルム株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 健一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
 審査官 倉持 俊輔

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ポジ型レジスト積層物において、

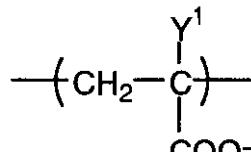
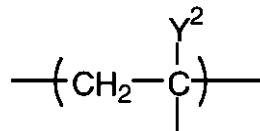
(I) 第1レジスト層が、(a-1)下記一般式(1)で表される繰り返し単位と下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを含むポリマーを含有する層を、熱により硬化させた層であり、

(II) 第2レジスト層が、(b-1)下記一般式(4)で表される繰り返し単位と、下記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかとを有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマー、または

(b-2)下記一般式(4)で表される繰り返し単位と、下記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかと、下記一般式(6)で表される繰り返し単位とを有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマーと、

(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していることを特徴とするポジ型レジスト積層物。

【化1】

COO—(L¹)_{a1}—J(COO)_{a2}—(L²)_{a3}—K

一般式(1)

一般式(2)

式中:

10

Y¹は、水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子を表す。L¹は、置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。

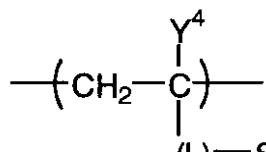
Jは、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基を表す。

a₁は、0又は1を表す。Y²は、Y¹と同義である。L²は、L¹と同義である。

Kは、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

a₂及びa₃は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【化2】

(L)_n—Si(R²)(R³)(R⁴)

一般式(4)

20

式中:

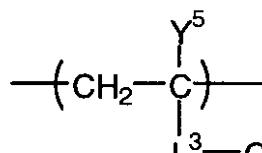
Y⁴は、Y¹と同義である。R²、R³、R⁴は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基を表す。

30

Lは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

nは、0又は1を表す。

【化3】

L³—COO—Q

一般式(5a)

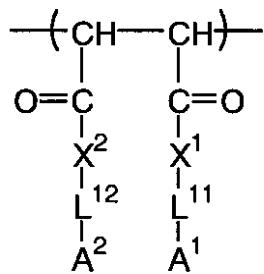
40

式中:

Y⁵は、Y¹と同義である。L³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でき基を表す。

【化4】



一般式(5b)

10

式中：

X^1 と X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、及び-NHSO₂-から選ばれた基を表す。

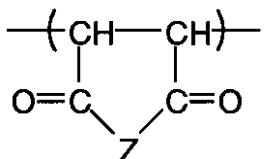
L^{11} と L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

A^1 、 A^2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR⁵、-CO-NH-R⁶、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、または-COOQを表す。ここで、R⁵とR⁶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でき基を表す。

20

【化5】



一般式(6)

式中：

Zは、酸素原子、またはN-R⁷を表す。ここで、R⁷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-R⁸を表す。ここで、R⁸はアルキル基、トリハロメチル基を表す。

30

【請求項2】

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ポジ型レジスト積層物において、

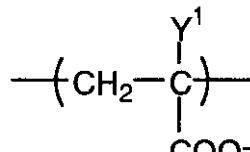
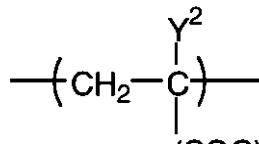
(I) 第1レジスト層が、(a-1)下記一般式(1)で表される繰り返し単位と下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを含むポリマー(但し、ヒドロキシスチレンモノマー単位と、イソボルニルアクリレート又はイソボルニルメタクリレートモノマー単位とを含有するヒドロキシル含有ポリマーを除く)を含有する層を、熱により硬化させた層であり、

40

(II) 第2レジスト層が、(b-3)下記一般式(7)で表される繰り返し単位を含有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマー、または(b-4)下記一般式(7)で表される繰り返し単位と、下記一般式(5a)及び下記一般式(5b)で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかとを含有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマーと、

(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していることを特徴とするポジ型レジスト積層物。

【化6】

COO—(L¹)_{a1}—J(COO)_{a2}—(L²)_{a3}—K

一般式(1)

一般式(2)

式中:

10

Y¹は、水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子を表す。L¹は、置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。

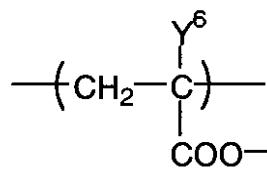
Jは、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基を表す。

a₁は、0又は1を表す。Y²は、Y¹と同義である。L²は、L¹と同義である。

Kは、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

a₂及びa₃は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【化7】

COO—L²¹—

一般式(7)

 $\left[\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4) \right]_m$

式中:

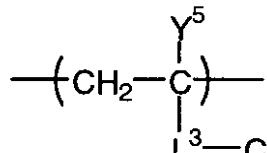
20

Y⁶は、Y¹と同義である。R²、R³、R⁴は、各々前記と同義である。L²¹は、2～4価の連結基を表す。

mは、1～3の整数である。

30

【化8】

L³—COO—Q

一般式(5a)

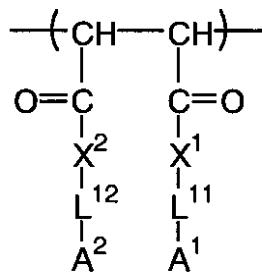
式中:

40

Y⁵は、Y¹と同義である。L³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でき基を表す。

【化9】



一般式 (5 b)

10

式中：

X^1 と X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、及び-NHSO₂-から選ばれた基を表す。

L^{11} と L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

A^1 、 A^2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR⁵、-CO-NH-R⁶、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、または-COOQを表す。ここで、R⁵とR⁶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でき基を表す。

20

【請求項3】

(a-1) 成分のポリマーを含有する層が、(a-3) 熱により酸を発生する化合物として、ジアリールヨードニウム塩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。

【請求項4】

(a-1) 成分のポリマーが、その構造中に、ヒドロキシル基、1級アミノ基、及び2級アミノ基から選ばれるいずれかの基を含有し、(a-1) 成分のポリマーを含有する層が、(a-2) 酸により活性化され、(a-1) 成分のポリマーと反応して架橋構造を形成することができる架橋剤を含有することを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト積層物。

30

【請求項5】

(a-1) 成分のポリマーが、その構造中に、ヒドロキシル基、1級アミノ基、及び2級アミノ基から選ばれるいずれかの基を含有し、(a-1) 成分のポリマーを含有する層が、(a-2) 酸により活性化され、(a-1) 成分のポリマーと反応して架橋構造を形成することができる架橋剤、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1または2に記載のポジ型レジスト積層物。

【請求項6】

第2レジスト層が、(d) 含窒素塩基性化合物と(e) フッ素系及び/又はシリコン系活性剤を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト積層物。

40

【請求項7】

請求項1～6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輻射線による露光用のポジ型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、特に高い解像力と感度、矩形な断固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レジスト積層

50

物に関する。

本発明のポジ型レジスト積層物は、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ニ塗布法又はローラー塗布法で0.01~3μmの厚みにポジ型レジスト積層物が形成される。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(O₂RIE)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O₂-RIE耐性が高くなければならぬので、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0.2μm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。

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、結果として現像残査の多いパターンを形成するという問題もあった。

【0004】

30

【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0.2μm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0.2μm以下の微細なライン/スペースにおいて、現像残査(現像欠陥)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】

50

【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。すなわち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

(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ポジ型レジスト積層物において、

(I) 第1レジスト層が、(a-1)下記一般式(1)で表される繰り返し単位と下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを含むポリマーを含有する層を、熱により硬化させた層であり、

(II) 第2レジスト層が、(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、

後述の(3)に記載の、(b-1)一般式(4)で表される繰り返し単位と、一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかとを有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマー、もしくは、(b-2)一般式(4)で表される繰り返し単位と、一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかと、一般式(6)で表される繰り返し単位とを有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマーを含有していることを特徴とするポジ型レジスト積層物、

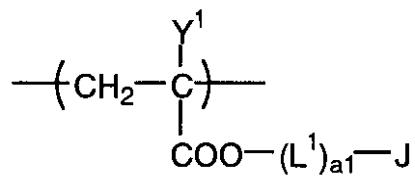
または、(I)第1レジスト層が、(a-1)下記一般式(1)で表される繰り返し単位と下記一般式(2)で表される繰り返し単位とを含むポリマー(但し、ヒドロキシスチレンモノマー単位と、イソポルニルアクリレート又はイソポルニルメタクリレートモノマー単位とを含有するヒドロキシル含有ポリマーを除く)を含有する層を、熱により硬化させた層であり、

(II) 第2レジスト層が、(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、

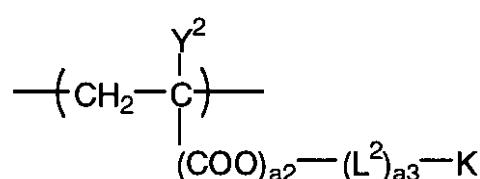
後述の(4)に記載の、(b-3)一般式(7)で表される繰り返し単位を含有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマー、または、(b-4)一般式(7)で表される繰り返し単位と、一般式(5a)及び一般式(5b)で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかとを含有する、側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となるポリマーを含有していることを特徴とするポジ型レジスト積層物。

【0006】

【化7】



一般式(1)



一般式(2)

【0007】

式中：

Y¹は、水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子を表す。

L¹は、置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。

Jは、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基を表す。

a1は、0又は1を表す。

Y²は、Y¹と同義である。

L²は、L¹と同義である。

Kは、置換基を有していてもよいアリール基を表す。

a2及びa3は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0008】

(2) (a-1)成分のポリマーが、その構造中に、ヒドロキシル基、1級アミノ基、及

10

20

30

40

50

び 2 級アミノ基から選ばれるいづれかの基を含有し、(a-1)成分のポリマーを含有する層が、(a-2)酸により活性化され、(a-1)成分のポリマーと反応して架橋構造を形成することができる架橋剤、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上記(1)に記載のポジ型レジスト積層物。

(3) 第2レジスト層に含まれるポリマーとして、

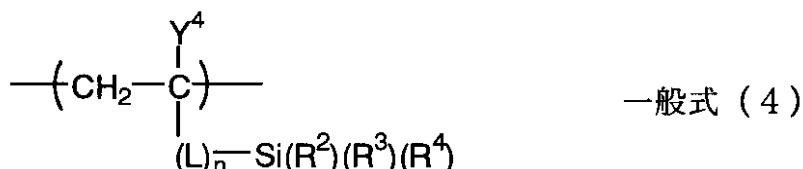
(b-1) 下記一般式(4)で表される繰返し単位と、下記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいづれかとを有するポリマー、または

(b-2) 下記一般式(4)で表される繰返し単位と、下記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいづれかと、下記一般式(6)で表される繰返し単位とを有するポリマー。

10

【0009】

【化8】



【0010】

20

式中：

Y⁴は、Y¹と同義である。

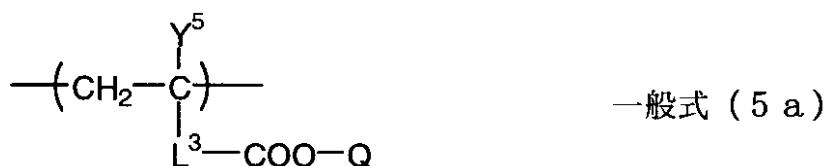
R²、R³、R⁴は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基を表す。

Lは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

nは、0又は1を表す。

【0011】

【化9】



【0012】

30

式中：

Y⁵は、Y¹と同義である。

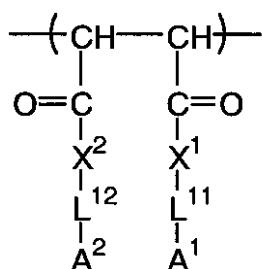
L³は、単結合もしくは2価の連結基を表す。

Qは、酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表す。

40

【0013】

【化10】



一般式 (5 b)

【0014】

10

式中：

X^1 と X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、及び-NHSO₂-から選ばれた基を表す。

L^{11} と L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

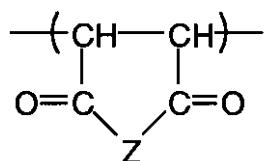
A^1 、 A^2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR⁵、-CO-NH-R⁶、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、または-COOQを表す。ここで、R⁵とR⁶は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Qは、酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表す。

【0015】

20

【化11】



一般式 (6)

【0016】

式中：

Zは、酸素原子、またはN-R⁷を表す。ここで、R⁷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-R⁸を表す。ここで、R⁸はアルキル基、トリハロメチル基を表す。

30

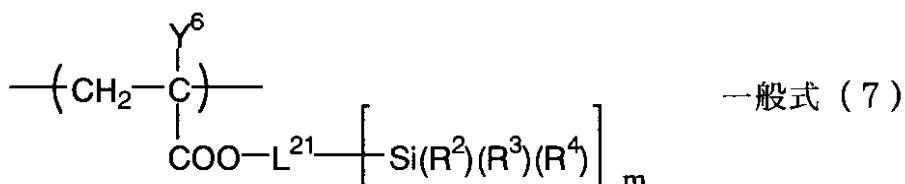
(4) 第2レジスト層に含まれるポリマーとして、

(b-3) 下記一般式(7)で表される繰り返し単位を含有するポリマー、または

(b-4) 下記一般式(7)で表される繰り返し単位と、上記一般式(5a)及び上記一般式(5b)で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかとを含有するポリマー。

【0017】

【化12】



一般式 (7)

40

【0018】

式中：

Y^6 は、 Y^1 と同義である。R²、R³、R⁴は、各々前記と同義である。

L²¹は、2~4価の連結基を表す。

mは、1~3の整数である。

50

(5) 第2レジスト層が、(d) 含窒素塩基性化合物と(e) フッ素系及び/又はシリコン系活性剤を含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型レジスト積層物。

【0019】

【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) 一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリマー(以下、単に「(a-1)ポリマー」、「(a-1)成分」ともいう)を含有する第1レジスト層と、(b) 側鎖にシリコン原子を有し、かつ水不溶性で酸の作用によりアルカリ水溶液には可溶となるポリマー(以下、この「(b)ポリマー」、「(b)成分」ともいう)を含有する第2レジスト層とを有する。

好みい(b)ポリマーは、

(b-1) 上記一般式(4)で表される繰り返し単位と、上記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかとを有するポリマー(以下単に「(b-1)ポリマー」ともいう)、または

(b-2) 上記一般式(4)で表される繰り返し単位と、上記一般式(5a)及び(5b)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかと、上記一般式(6)で表される繰り返し単位とを有するポリマー(以下単に「(b-2)ポリマー」ともいう)である。

また、別の好みい(b)ポリマーは、

(b-3) 上記一般式(7)で表される繰り返し単位を含有するポリマー(以下単に「(b-3)ポリマー」ともいう)、または

(b-4) 上記一般式(7)で表される繰り返し単位と、上記一般式(5a)及び上記一般式(5b)で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかとを含有するポリマー(以下単に「(b-4)ポリマー」ともいう)である。

【0020】

本発明の目的をより高度に達成させるためには、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)で表される繰り返し単位の含有量が10~90モル%であることが好みく、より好みくは20~80モル%であり、特に好みくは25~75モル%である。一般式(2)で表される繰り返し単位の含有量は10~90モル%であることが好みく、より好みくは20~80モル%であり、特に好みくは25~75モル%である。

【0021】

一般式(1)において；

Y¹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、Br、Iなど)であり、より好みくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基であり、特に好みくは水素原子、メチル基である。

L¹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みく。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、たとえばC1、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、アミノ基、-NH(R⁹)-基(ここでR⁹は炭素数1~4のアルキル基を表す)、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6~12のアリール基、炭素数7~14のアラルキル基等が挙げられる。L¹として、より好み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みく。

a1は、0又は1を表す。

Jは、脂環式炭化水素基を表し、好みくは炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数4~30の有橋脂環式炭化水素基である。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては上記L¹の説明で述べた置換基を挙げることができる。Jとしてより好みくは、炭素数5~25の有橋脂環式炭化水素であり、以下にその骨格の好みく例を挙げる。

10

20

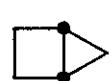
30

40

50

【0022】

【化13】



(1)



(2)



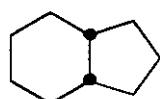
(3)



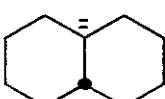
(4)



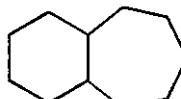
(5)



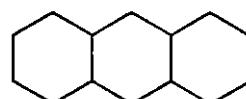
(6)



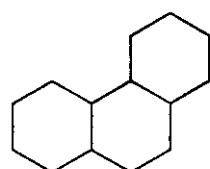
(7)



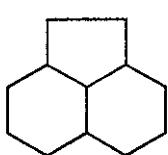
(8)



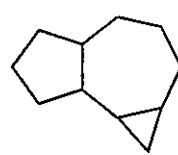
(9)



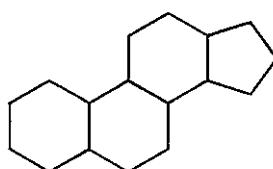
(10)



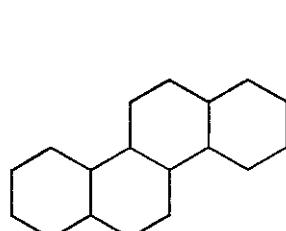
(11)



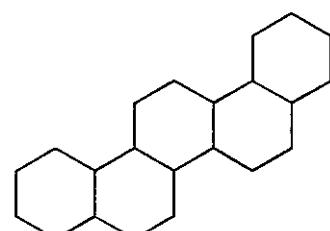
(12)



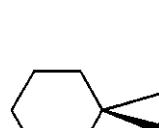
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



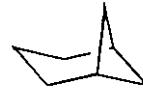
(18)



(19)



(20)



(21)



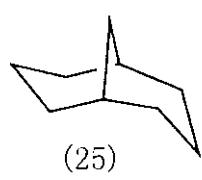
(22)



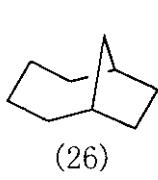
(23)



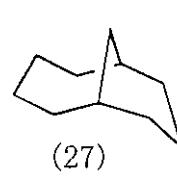
(24)



(25)



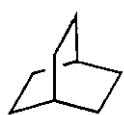
(26)



(27)

【0023】

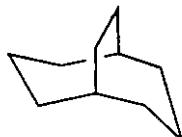
【化14】



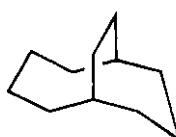
(28)



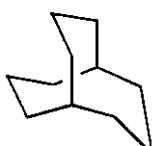
(29)



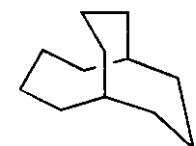
(30)



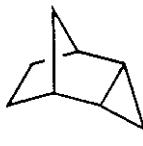
(31)



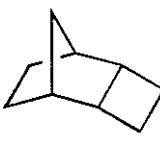
(32)



(33)



(34)



(35)

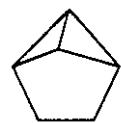
10



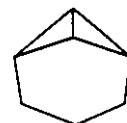
(36)



(37)

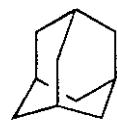


(38)

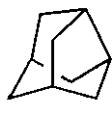


(39)

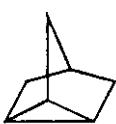
20



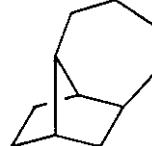
(40)



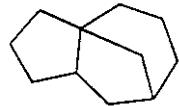
(41)



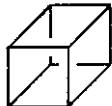
(42)



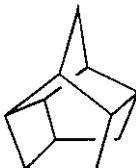
(43)



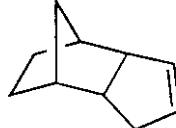
(44)



(45)



(46)



(47)

30

【0024】

これらの基の中で特に好ましい例としては、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が挙げられる。

40

【0025】

一般式(2)において；

Y^2 は、 Y^1 と同義であり、 L^2 は L^1 と同義である。

Kは、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基を表し、置換基の例としては上記L1の説明で述べた置換基を挙げることができる。K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6～15のアリール基であり、特に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、フェナントリル基である。

a2、a3は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0026】

一般式(1)、一般式(2)において、 L^1 、 L^2 、J、Kで表される基のうち、少なくと

50

も一つは置換基として、ヒドロキシル基、アミノ基、-NH(R⁹)-基（ここでR⁹は炭素数1~4のアルキル基を表す）を有することが好ましく、ヒドロキシル基が特に好ましい。また、これらの置換基は、他の共重合成分に含まれてもよい。

本発明において、第1層中のポリマーの含有量は、70~98重量%が好ましく、更に好ましくは80~95%である。ポリマー含有量が、70重量%より小さいと製膜性、ドライエッティング耐性等が悪化する場合があり、98重量%より大きいと熱硬化性が悪化する場合があるのでそれ好ましくない。

【0027】

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(a-1)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（以下、単に「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（以下、単に「熱酸発生剤」ともいう）とを含有することが好ましい。

10

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、ベンゾグアナ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。

20

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ナミン、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。

【0028】

以上のメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グアナ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。

30

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。

第1次レジスト層中における熱架橋剤の含有量は、固形分換算で、好ましくは2~50重量%、より好ましくは5~30重量%である。

【0029】

熱酸発生剤としては、酸を発生し始める温度が150~220であることが好ましく、さらに好ましくは170~200である。また、熱酸発生剤として、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。

40

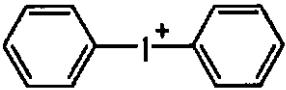
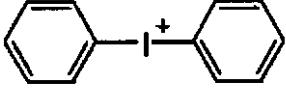
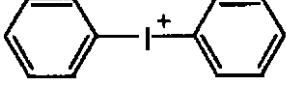
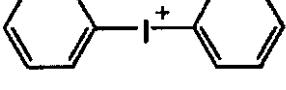
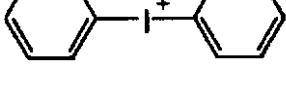
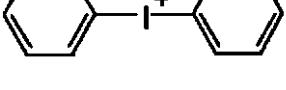
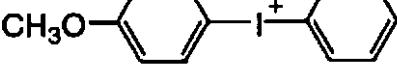
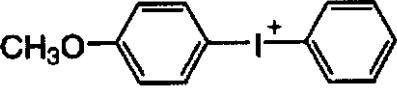
スルホン酸エステル化合物としては、好ましくは炭素数3~20の有機スルホン酸エステルであり、具体的には2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペントノール、シクロヘキサノール等の2級アルコールのスルホン酸エステルが好ましい。

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、SbF₆アニオン、PF₆アニオンあるいはAsF₆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。

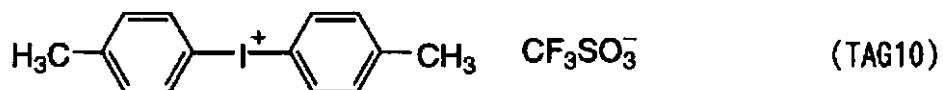
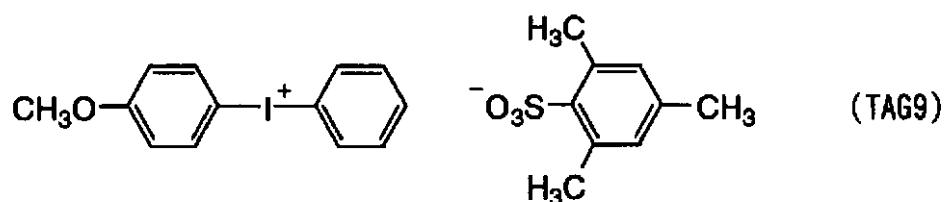
【0030】

【化15】

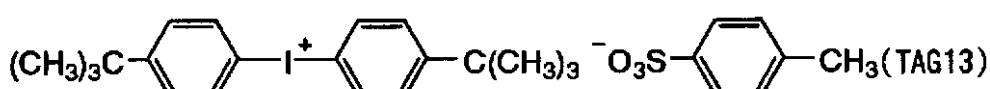
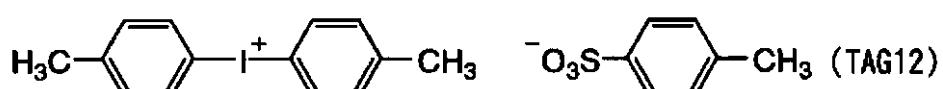
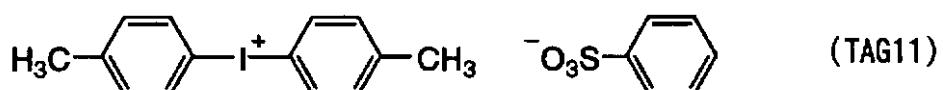
	PF_6^-	(TAG1)	
	SbF_6^-	(TAG2)	
	AsF_6^-	(TAG3)	10
	CF_3SO_3^-	(TAG4)	
	$^-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$	(TAG5)	
	$^-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	(TAG6)	20
	AsF_6^-	(TAG7)	
	CF_3SO_3^-	(TAG8)	30

【 0 0 3 1 】

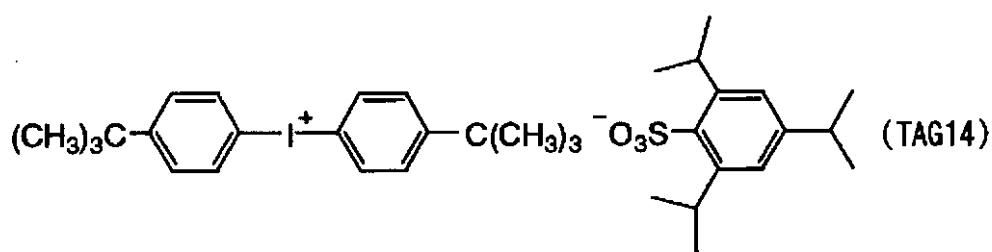
【 化 1 6 】



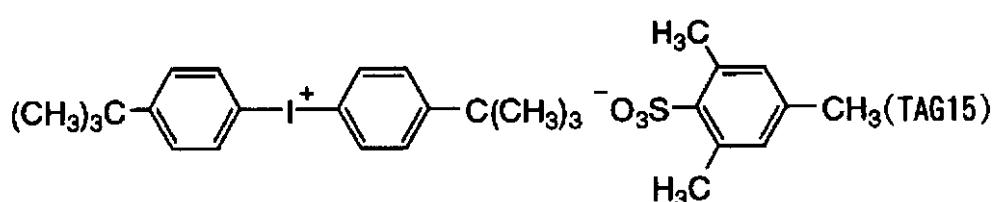
10



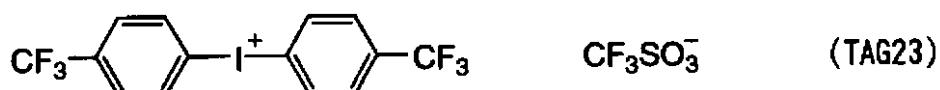
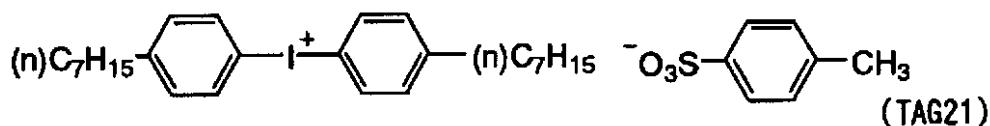
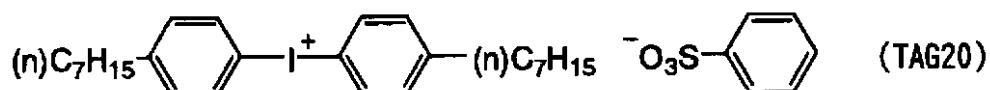
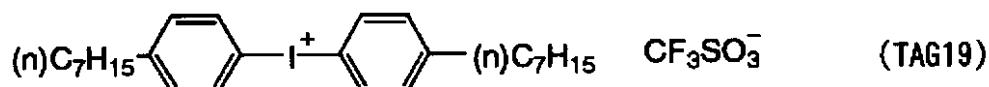
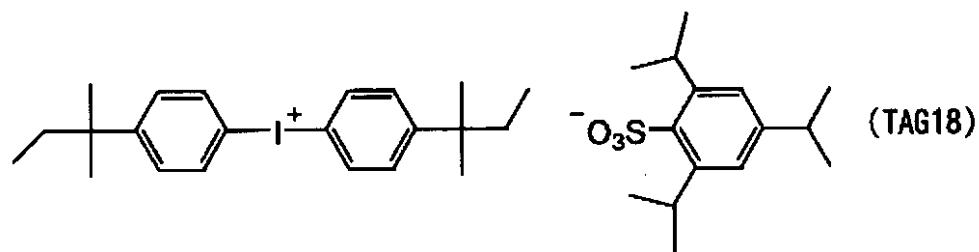
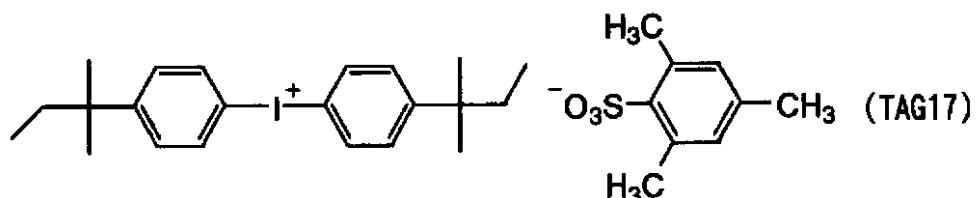
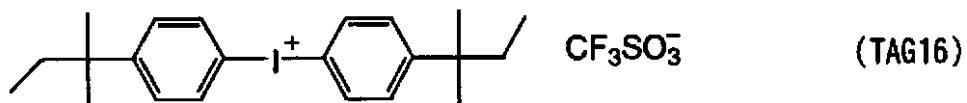
20



30



【 0 0 3 2 】
 【 化 1 7 】



【0 0 3 3】

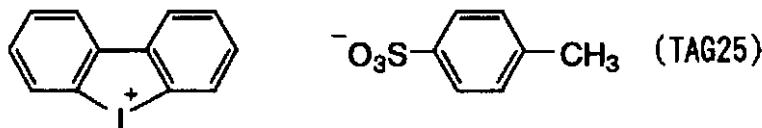
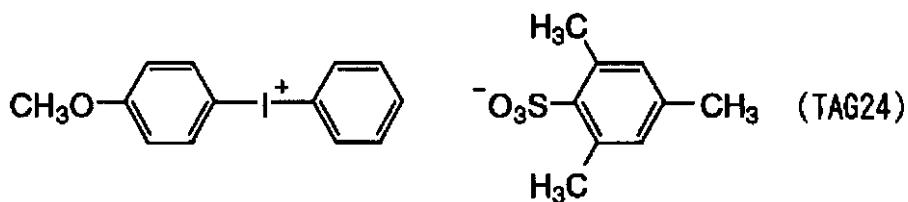
【化 1 8】

10

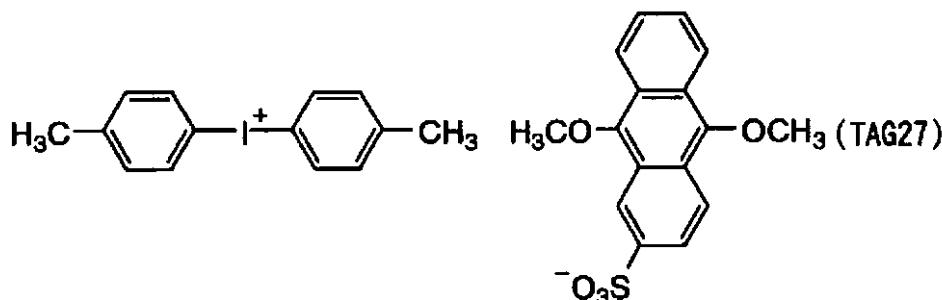
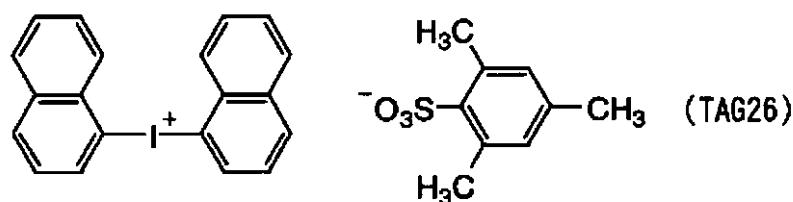
20

30

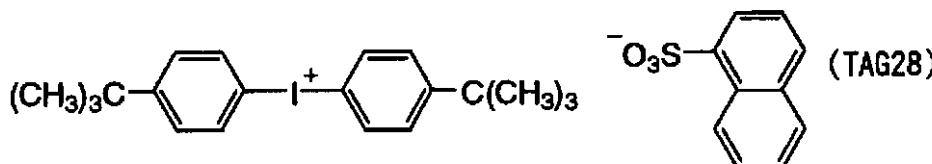
40



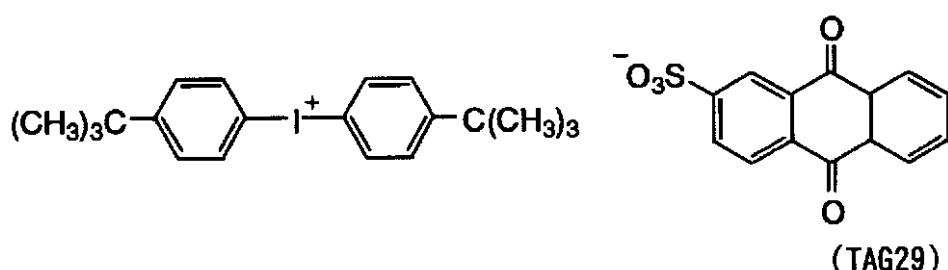
10



20



30



40

【 0 0 3 4 】

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-

50

デシル基、n-ドデシル基、シクロプロピル基、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。

10

これら熱酸発生剤は、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて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0.5~1.0重量部、好ましくは1~5重量部の割合で配合される。

【0035】

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单量体として、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。

20

【0036】

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）；

【0037】

30

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）；

【0038】

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；

40

【0039】

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。）

50

)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

【0040】

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；

【0041】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシリルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリルビニルエーテル、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）；

【0042】

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、ビニルブロキシアセテート、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リカルボキシレート等；

【0043】

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）；スマール酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルスマーレート等）又はモノアルキルエステル類；

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に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。

【0044】

本発明に用いられる（a-1）ポリマーの重量平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算値）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、1000~100万が好ましく、さらには2000~10万が好ましい。

本発明の第1レジスト層に用いられる（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。

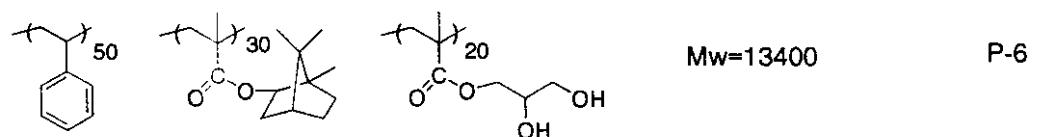
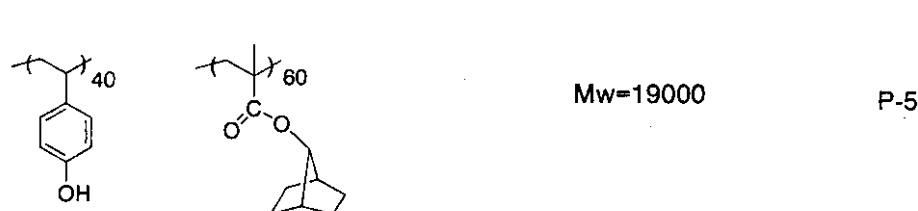
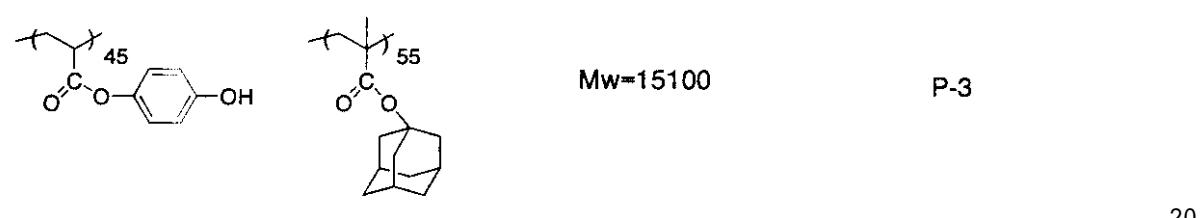
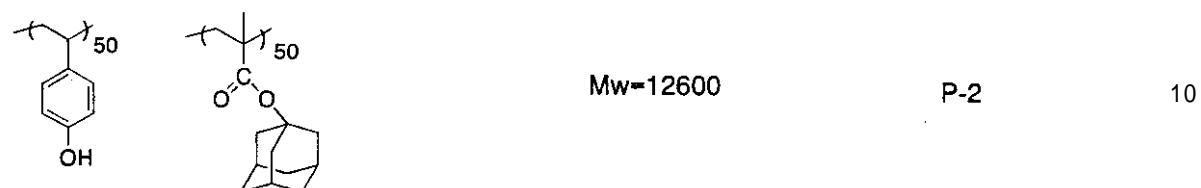
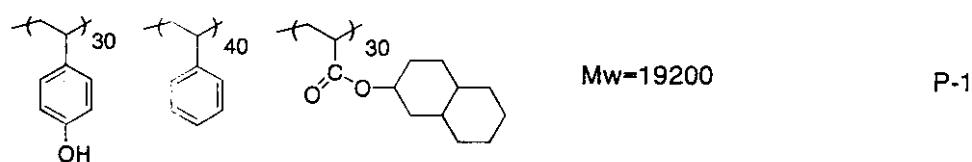
【0045】

【化19】

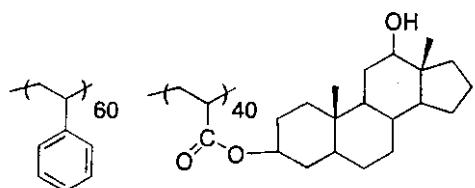
10

20

30

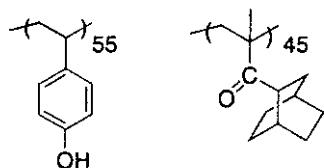


【0 0 4 6】
 【化 2 0】



Mw=16100

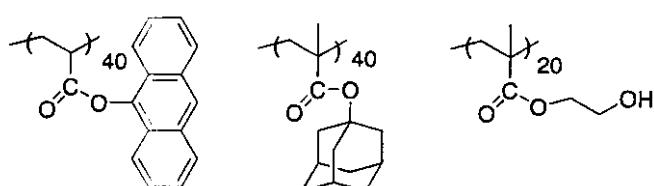
P-7



Mw=22500

P-8

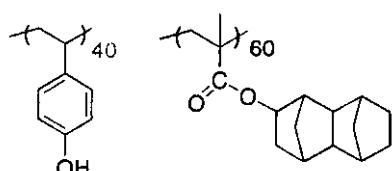
10



Mw=9800

P-9

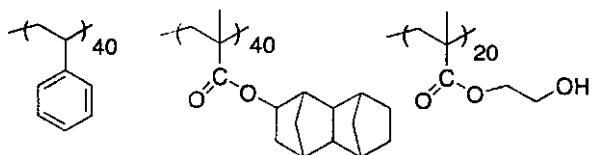
20



Mw=19500

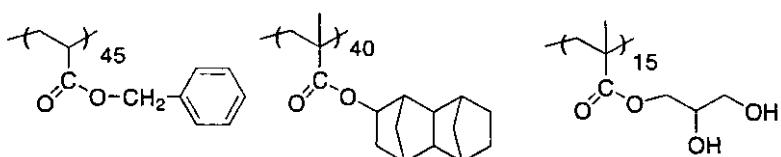
P-10

30



Mw=13000

P-11



Mw=11000

P-12

40

【0047】

本発明の第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、耐ドライエッキ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テヒド樹脂、もしくはこれらの共縮合物等がある。

50

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テ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。

【0048】

10

本発明の第1レジスト層には、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。

また、本発明の第1レジスト層には、有機塩基性化合物を添加してもよい。

【0049】

本発明の第1レジスト層における成分(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。

20

【0050】

本発明の第1レジスト層には、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ノ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。

30

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。

【0051】

次に第2レジスト層に用いられる(b)ポリマーである(b-1)ポリマー、(b-2)ポリマーについて説明する。

一般式(4)で表される繰り返し単位において、R²~R⁴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。

40

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。

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

50

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。

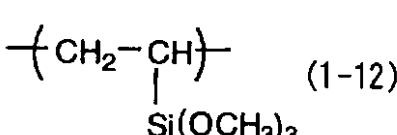
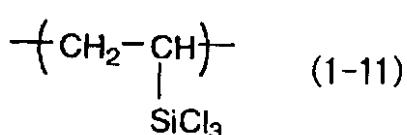
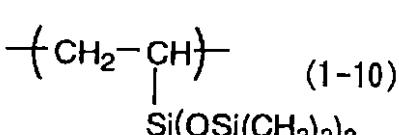
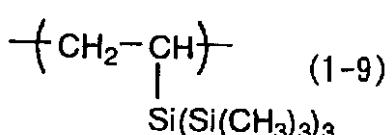
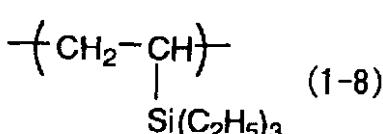
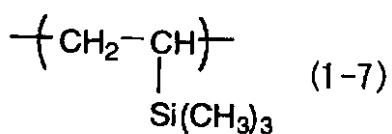
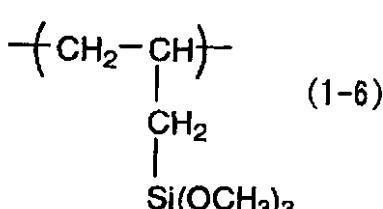
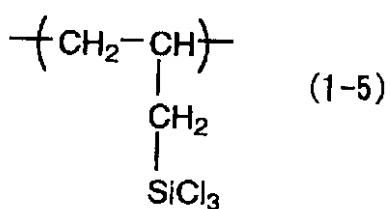
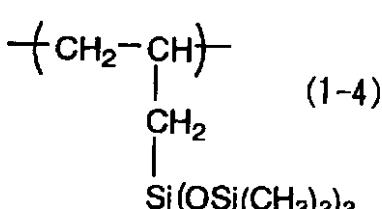
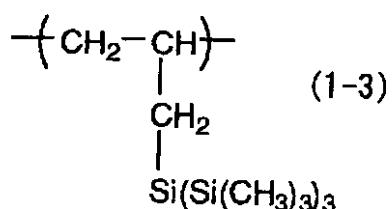
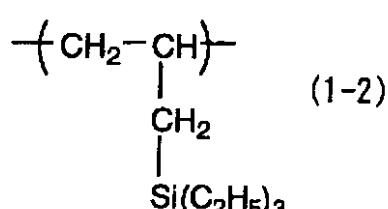
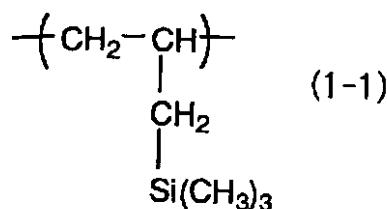
nは0または1を表す。

【0052】

上記一般式(4)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが 10
、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0053】

【化21】



【0054】

10

20

30

40

50

上記一般式(5a)で表される繰り返し単位において、Y⁵はY¹と同義である。L³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でき基を表す。

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、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-(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。

L³の2価の連結基としては、置換基を有していてもよいアリーレン基が好ましい。その置換基としては、一般式(1)のL¹の更なる置換基として挙げた基と同様のものが挙げられる。L³として特に好ましくは、単結合、フェニレン基、ナフチレン基である。

【0055】

上記一般式(5b)で表される繰り返し単位において、X¹とX²は、それぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NH₂-から選ばれた基を表す。

L¹¹とL¹²は、それぞれ独立に、単結合もしくは2価の連結基を表す。

上記L¹¹とL¹²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、スルファンアミド基、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L¹¹およびL¹²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。

-[C(Ra)(Rb)]^r-

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いてもよい。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、沃素原子等を挙げができる。rは1~10の整数を表す。

【0056】

A¹、A²は、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR⁵、-CO-NH-R⁶、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-COOQを表す。(R⁵とR⁶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。)

A¹、A²、R⁵、R⁶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。

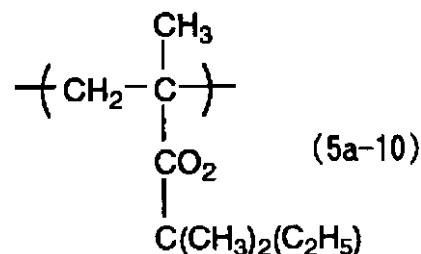
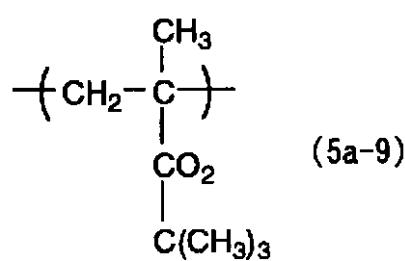
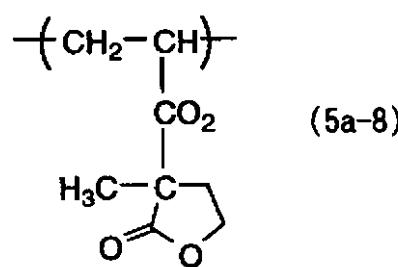
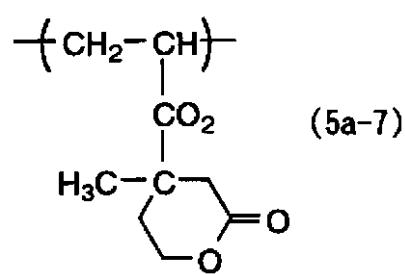
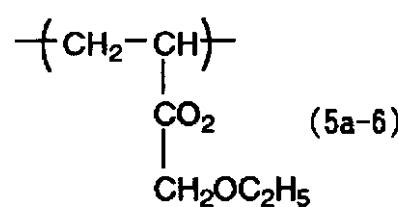
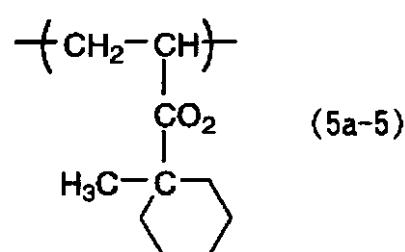
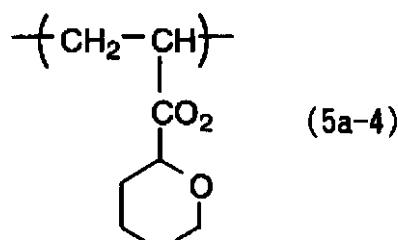
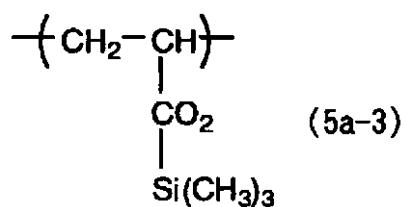
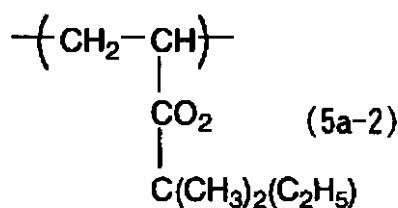
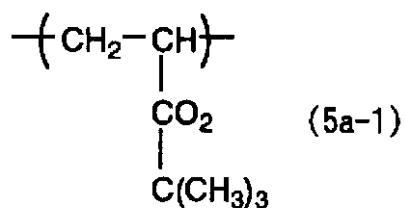
Qは酸で分解してカルボン酸を発生させることができ基を表す。

同じくQは、一般式(5a)のQと同様な基が挙げられる。

上記一般式(5a)で表される繰り返し単位の具体例としては、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。

【0057】

【化22】



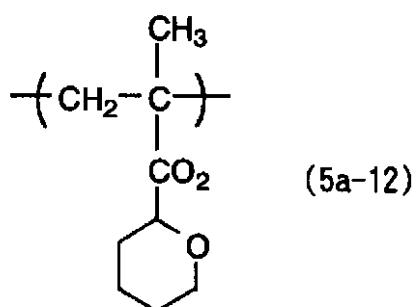
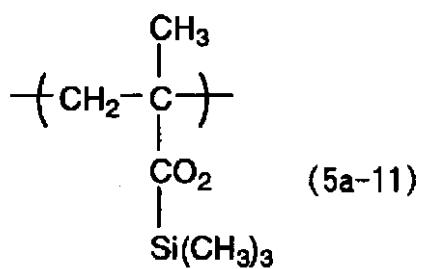
【 0 0 5 8 】
【 化 2 3 】

10

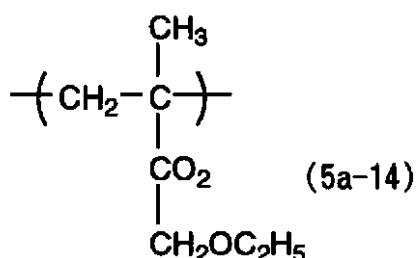
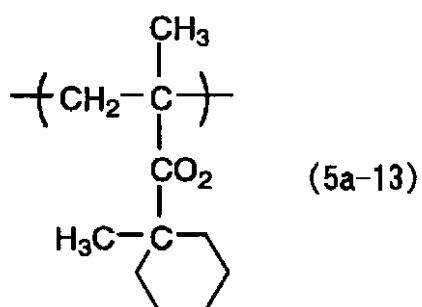
20

30

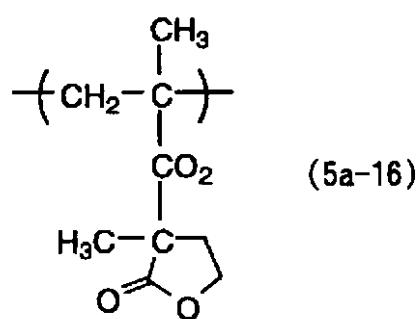
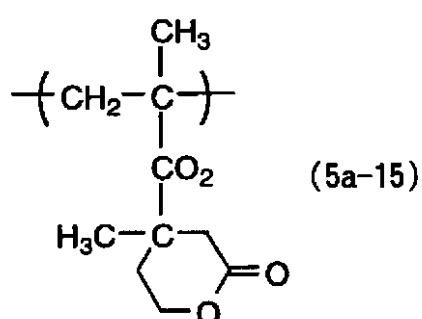
40



10



20



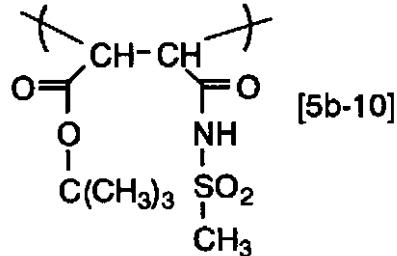
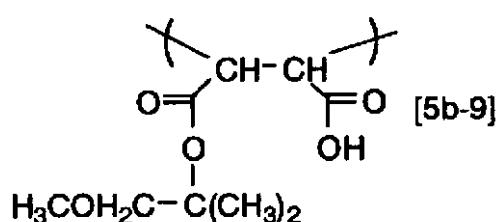
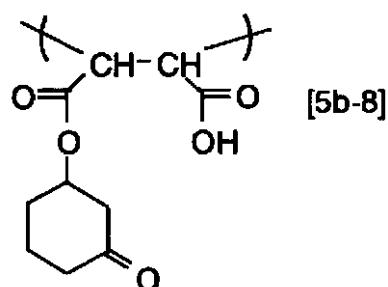
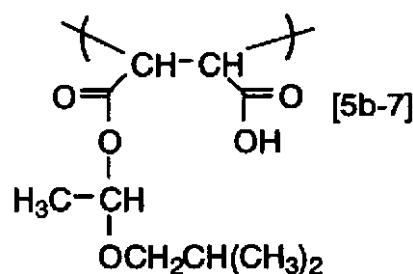
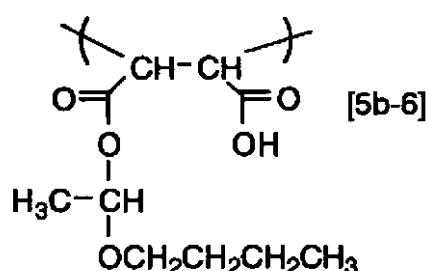
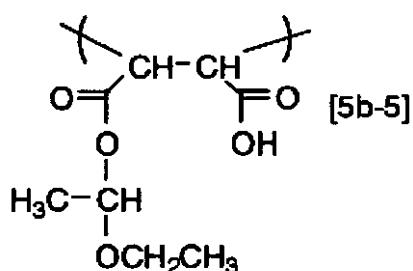
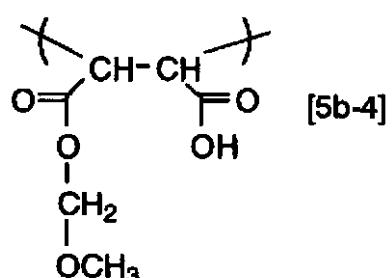
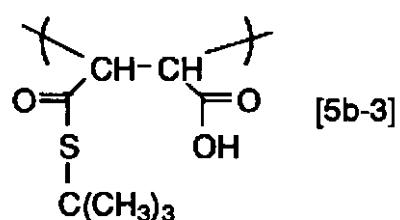
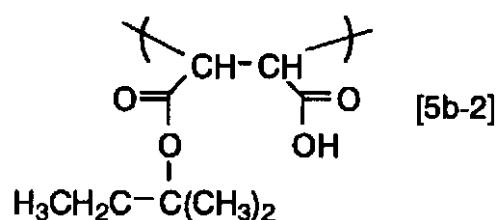
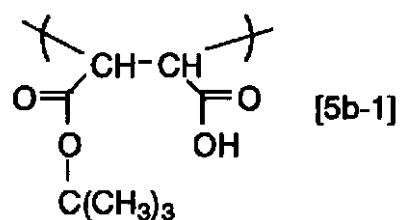
30

【0059】

上記一般式(5b)で表される繰り返し単位の具体例としては、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。

【0060】

【化24】



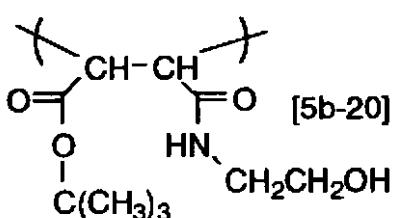
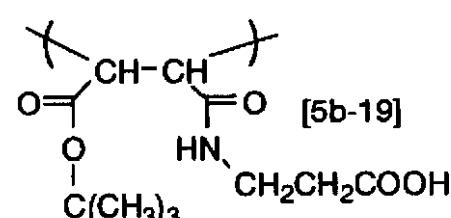
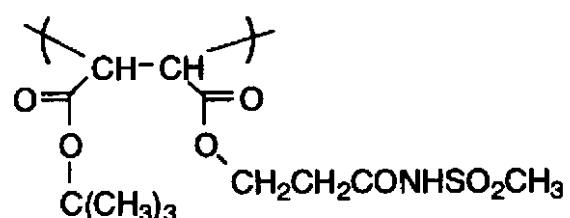
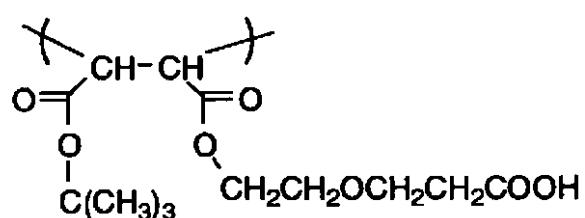
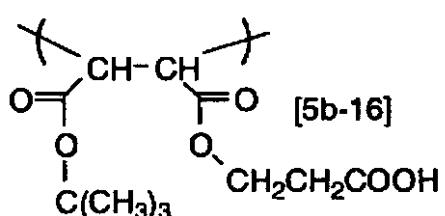
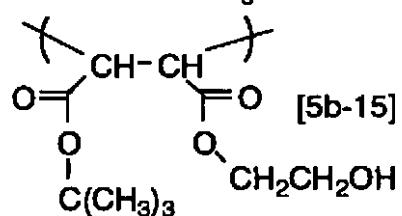
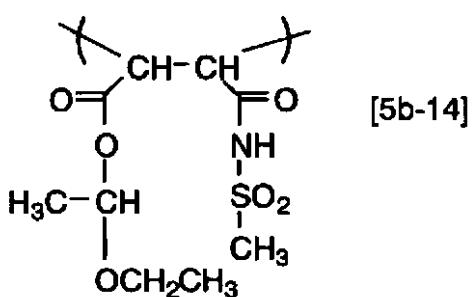
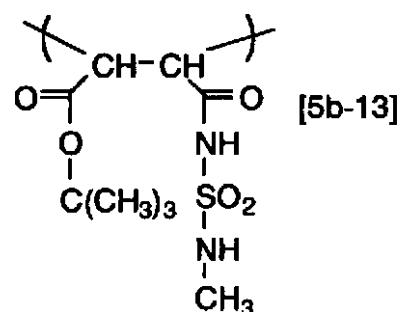
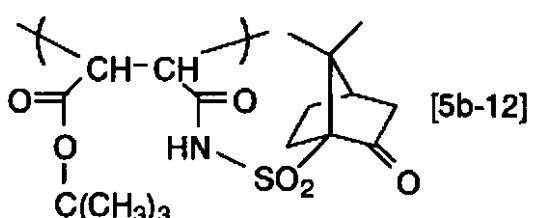
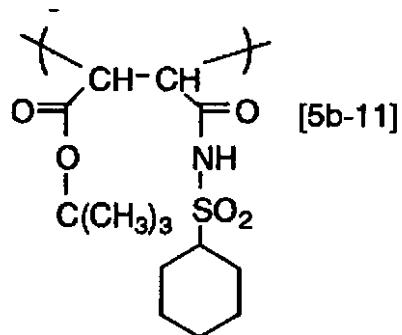
【 0 0 6 1 】
【 化 2 5 】

10

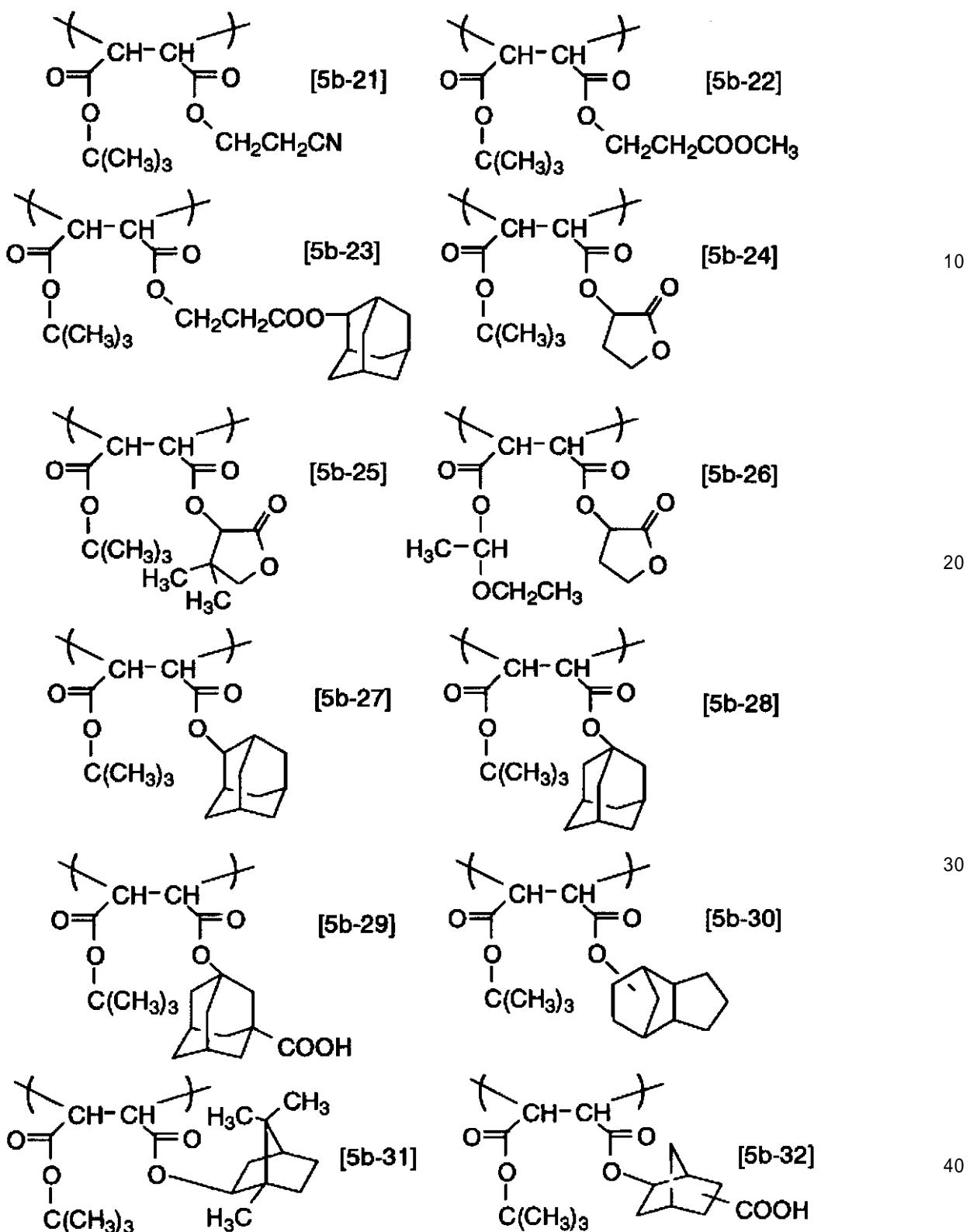
20

30

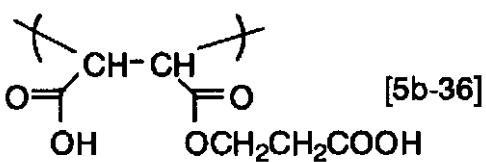
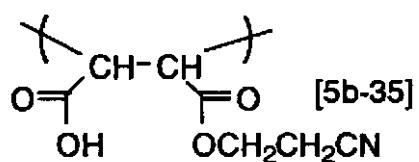
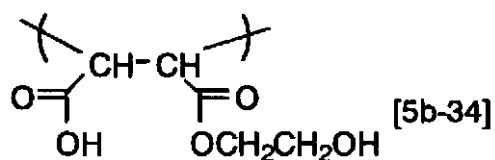
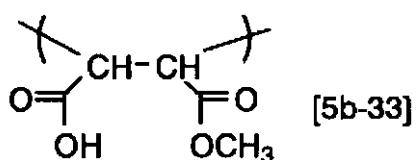
40



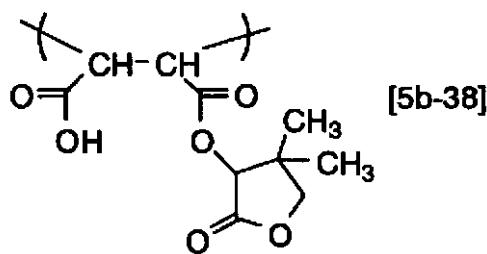
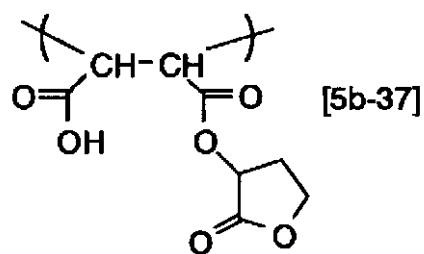
【0 0 6 2】
【化 2 6】



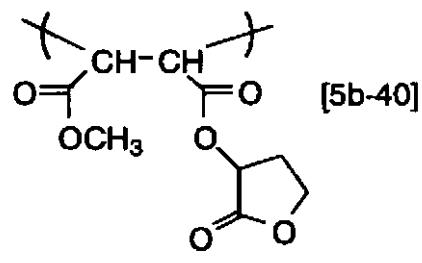
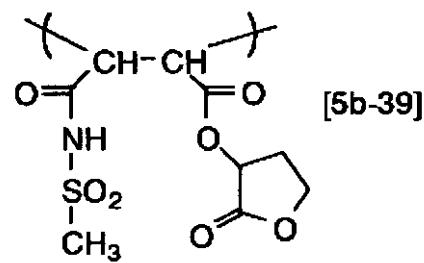
【0063】
【化27】



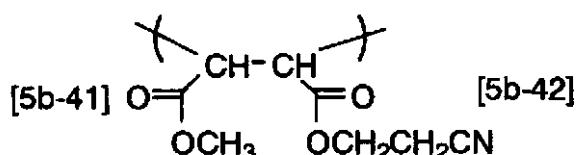
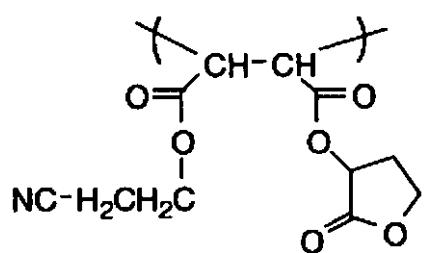
10



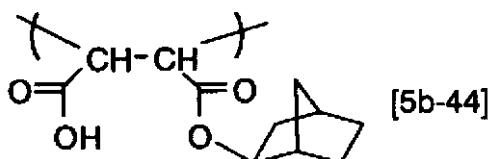
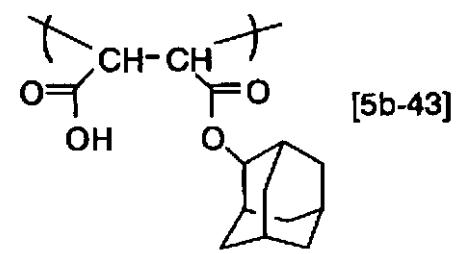
20



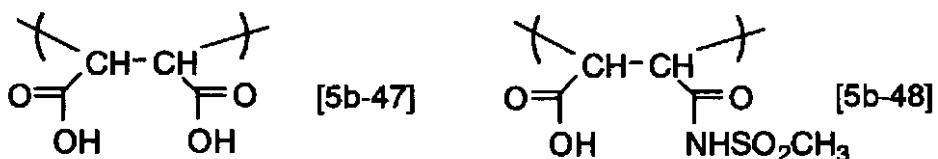
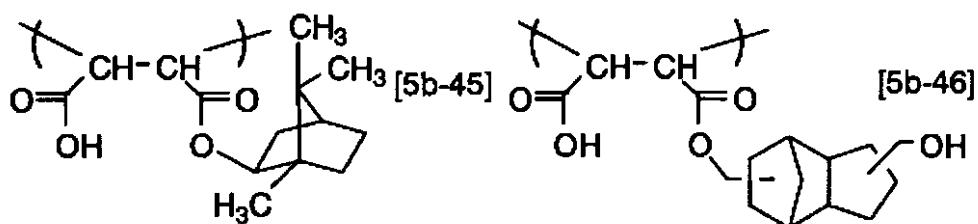
30



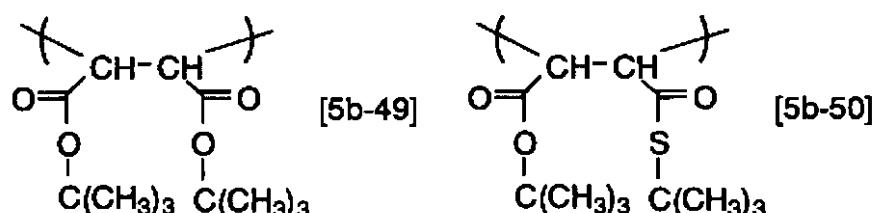
40



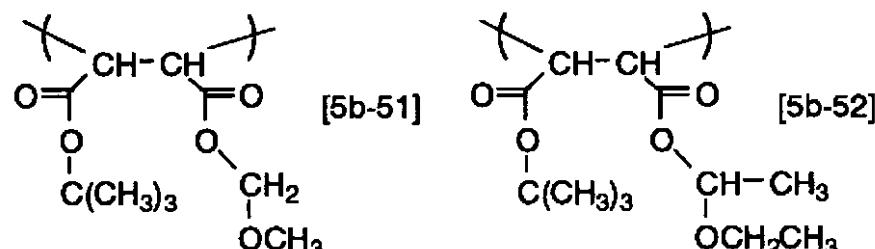
【 0 0 6 4 】
【 化 2 8 】



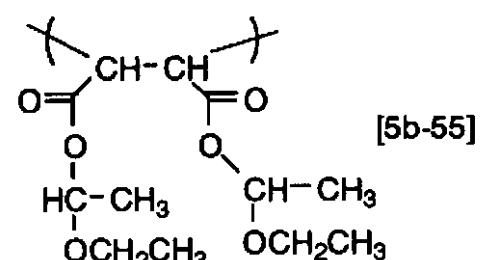
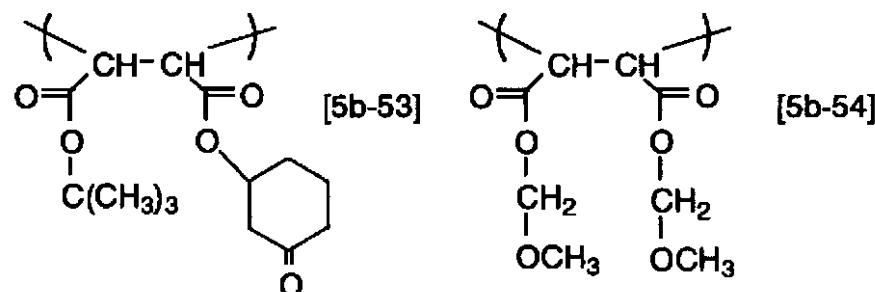
10



20

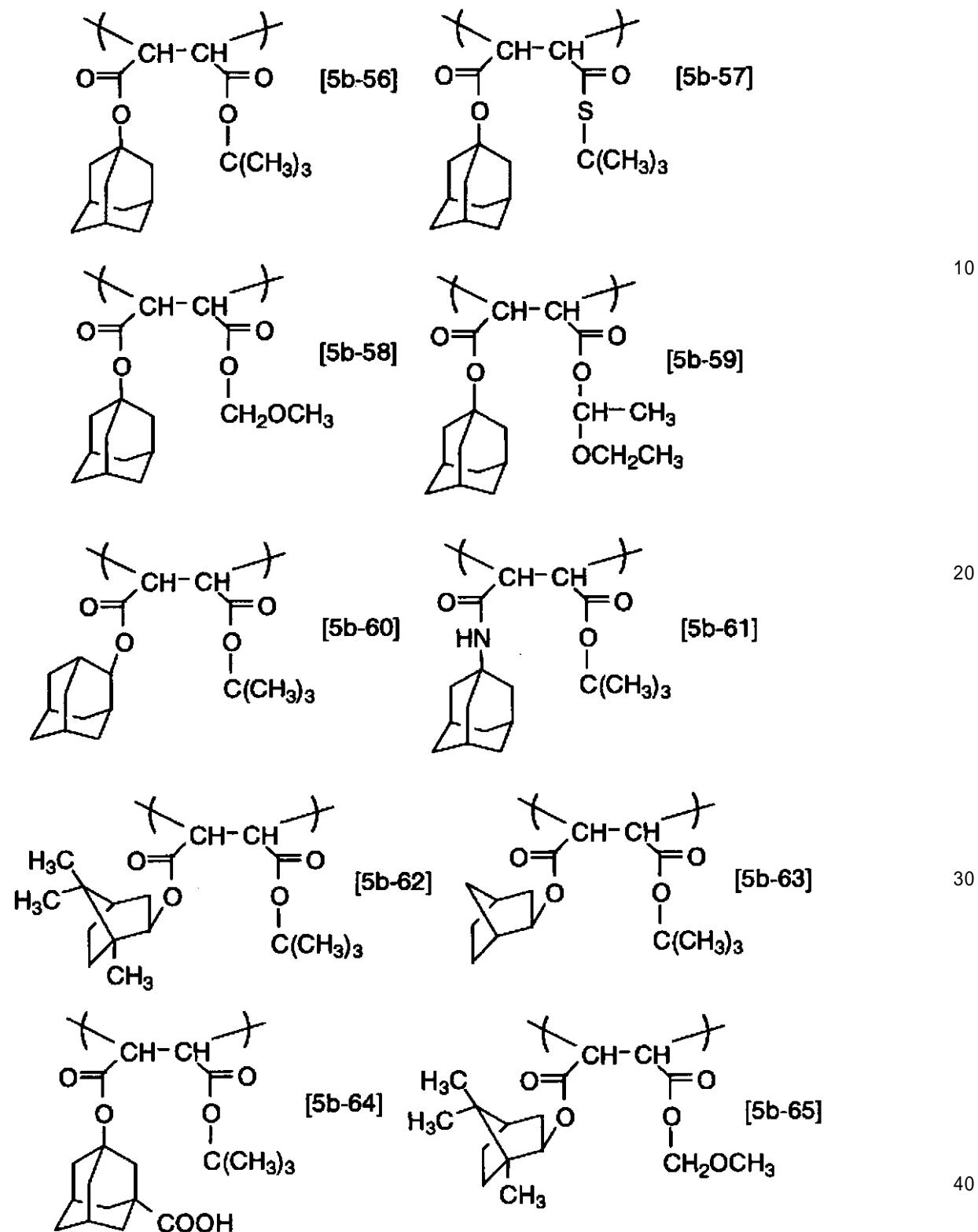


30



40

【0065】
 【化29】



【0066】

一般式(6)において、Zは酸素原子、又はN - R⁷を表す。R⁷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 - R⁸を表す。R⁸はアルキル基、又はトリハロメチル基を表す。

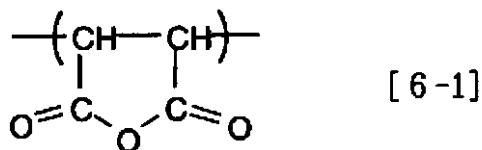
R⁸のアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - プチル基、i - プチル基、s -

ブチル基、t-ブチル基である。

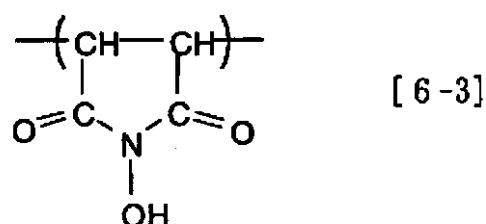
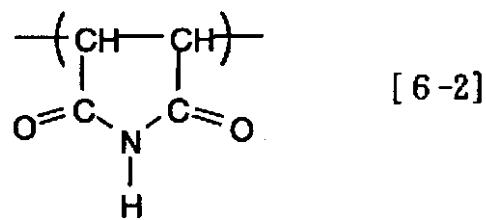
上記一般式(6)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0067】

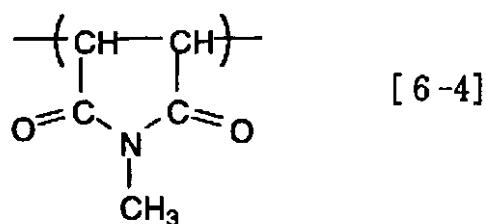
【化30】



10



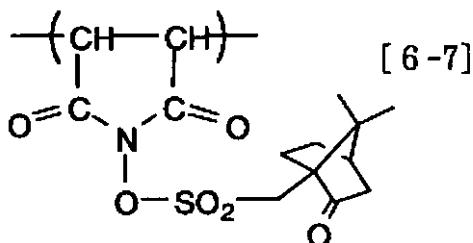
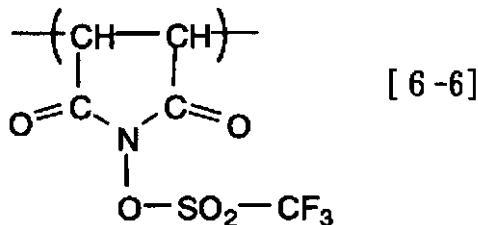
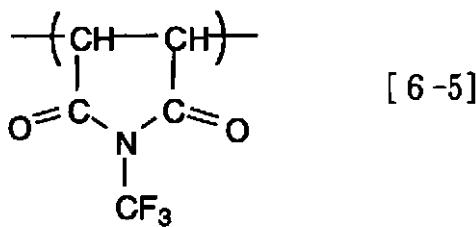
20



30

【0068】

【化31】



【0069】

本発明の第2レジスト層に用いられる(b)ポリマーの、一般式(4)で表される繰返し単位と、一般式(5a)と(5b)のうち少なくとも一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)のうち少なくとも一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%が好ましく、より好ましくは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)のうち少なくとも一つの繰返し単位の含有量は、10~90モル%が好ましく、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは25~50モル%である。

【0070】

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(5a)と(5b)のうち少なくとも一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%が好ましく、より好ましくは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)のうち少なくとも一つの繰返し単位の含有量は、5~50モル%が好ましく、より好ましくは10~40モル%である。繰返し単位(6)の含有量は、10~90モル%が好ましく、より好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。

【0071】

次に第2レジスト層に用いられる(b-3)ポリマー、(b-4)ポリマーについて説明する。

一般式(7)において、Y⁶はY²と同義である。

10

20

30

40

50

L^{21} は、2～4価の連結基を表し、具体的には、置換基を有していてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、またはこれらの基を組合せた基を表し、さらに、連結基の途中に-O-構造、-COO-構造、-O(CO)-構造を含んでいてもよい。

上記置換基としては、たとえばCl、Br等のハロゲン原子、-CN基、-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のアリール基、炭素数7～14のアラルキル基等が挙げられる。

【0072】

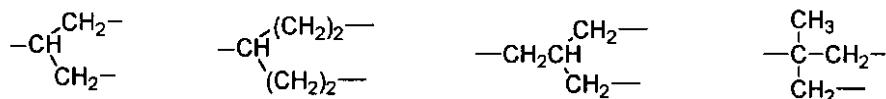
L^{21} が2価の連結基の場合、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基を組合せた基であり、特に好ましくは炭素数1～6のアルキレン基(メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、-C(CH₃)₂-CH₂-基、-C(CH₃)₂-CH₂CH₂-基等)である。

【0073】

L^{21} が3価の連結基の場合、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基を組合せた基であり、特に好ましくは、下記に示す3価の基である。

【0074】

【化32】



10

20



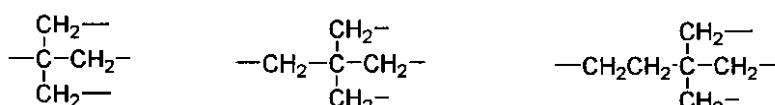
【0075】

30

L^{21} が4価の連結基の場合、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基を組み合せた基であり、特に好ましくは、下記に示す4価の基である。

【0076】

【化33】



40

【0077】

Mは1～3の整数を表す。

一般式(7)で表される繰り返し単位において、シリコン原子が繰り返し単位中におけるエステル基のエーテル酸素の-位にある場合は、本繰り返し単位のみで酸分解性基としても機能する。この場合、(b)ポリマーはこれ以外に一般式(5a)及び/または(5b)で表される繰り返し単位を含有してもよいし、しなくてもよい。この場合の(b)ポリマーは(b-3)ポリマーである。

一方、シリコン原子が繰り返し単位中におけるエステル基のエーテル酸素の-位以外にある場合は、(b)ポリマーは一般式(5a)及び/または(5b)で表される繰り返し単位を含む。この場合の(b)ポリマーは、(b-4)ポリマーである

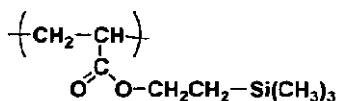
50

【0078】

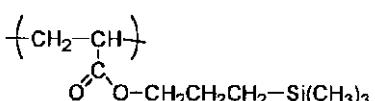
一般式(7)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0079】

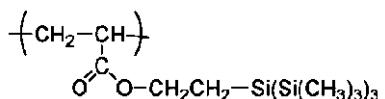
【化34】



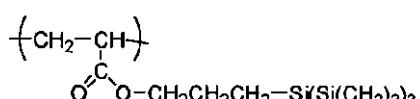
4-1



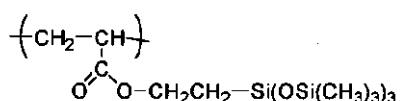
4-2



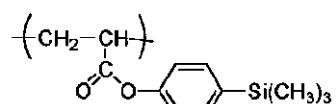
4-3



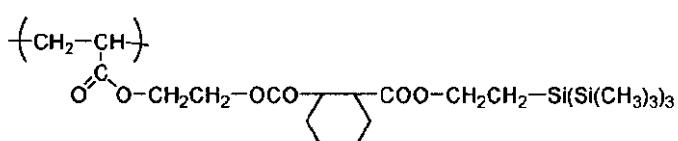
4-4



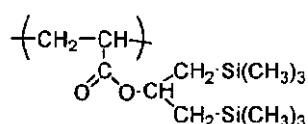
4-5



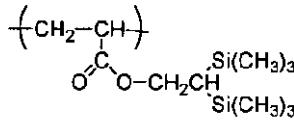
4-6



4-7



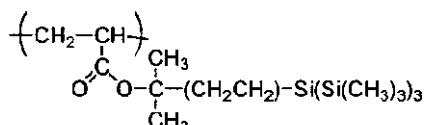
4-8



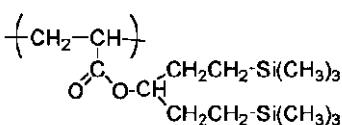
4-9

20

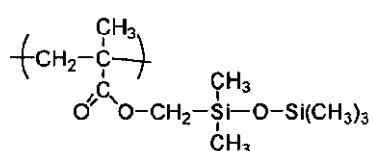
30



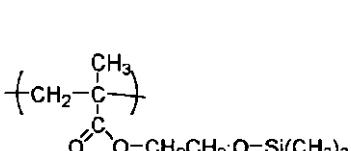
4-10



4-11

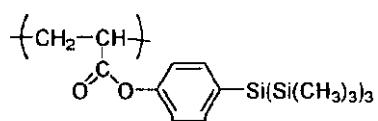


4-12



4-13

40



4-14

【0080】

一般式(7)で表される繰り返し単位が酸分解性基として機能する場合、(b-3)ポリマー中における一般式(7)で表される繰り返し単位の含有量は、レジストの酸素プラス

50

マエッティング耐性、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(7)で表される繰り返し単位の含有量は、好ましくは10～100%であり、さらに好ましくは20～90%であり、特に好ましくは25～80%である。

【0081】

また、一般式(7)で表される繰り返し単位が酸分解性基として機能しない場合、(b-4)ポリマー中における一般式(7)で表される繰り返し単位の含有量も同様に適宜設定されるが、好ましくは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、一般式(5a)と(5b)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位の含有量は、好ましくは10～90モル%であり、さらに好ましくは25～50モル%である。

【0082】

(b-3)ポリマー及び(b-4)ポリマーは、一般式(5a)、(5b)、(7)で表される繰り返し単位のほかにも製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的でさらに他の繰り返し単位を含有する共重合体であってもよい。

【0083】

このような他の繰り返し単位に相当する单量体として、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。

【0084】

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)；

【0085】

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)；

【0086】

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；

【0087】

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。)

10

20

30

40

50

)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

【0088】

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；

【0089】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシリビニエーテル、オクチルビニルエーテル、デシリビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、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ニーテル等）；

【0090】

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、ビニルブロキシアセテート、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リカルボキシレート等；

【0091】

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）；スマール酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルスマーレート等）又はモノアルキルエステル類；

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に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。

以上、(b)ポリマーの好ましい態様である(b-1)～(b-4)ポリマーについて説明した。

【0092】

本発明の第2レジスト層に用いられる(b)ポリマーの重量平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算値)は、特に制限はないが、(c)成分の光酸発生剤やその他の添加剤との相溶性、有機溶剤性、製膜性等から、1000～100万が好ましく、さらには2000～10万が好ましい。

また、本発明に用いられる(b)ポリマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

(b)ポリマーの使用量は、第2レジスト層のレジスト組成物の固形分を基準として、40～99重量%、好ましくは60～98重量%である。

【0093】

以下に本発明に用いられる(b)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。括弧に付されている数字はモル分率である。

【0094】

【化35】

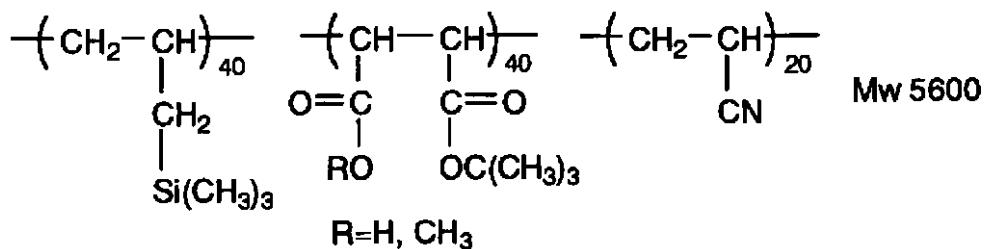
10

20

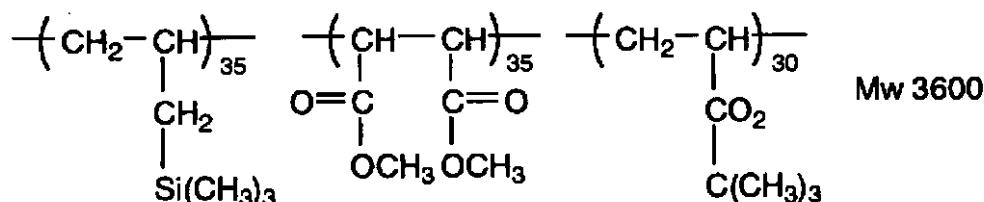
30

40

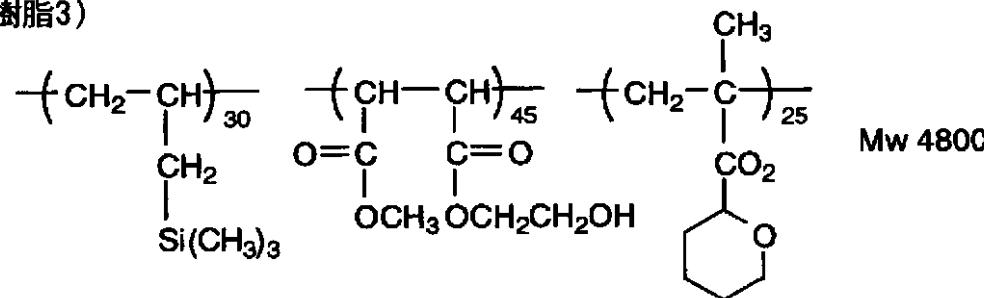
(樹脂1)



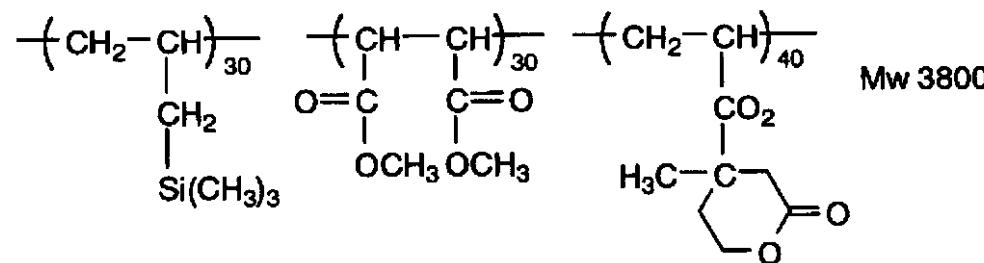
(樹脂2)



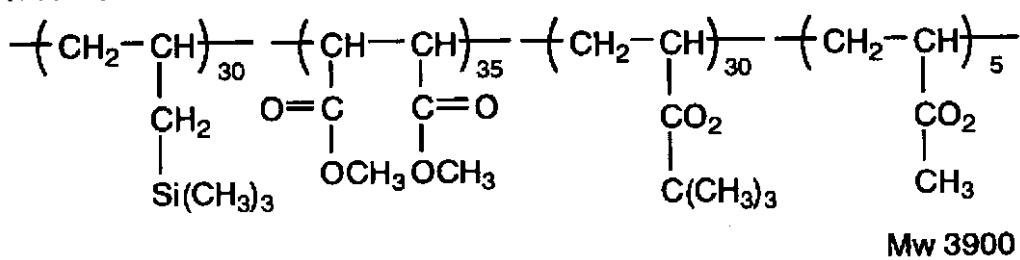
(樹脂3)



(樹脂4)



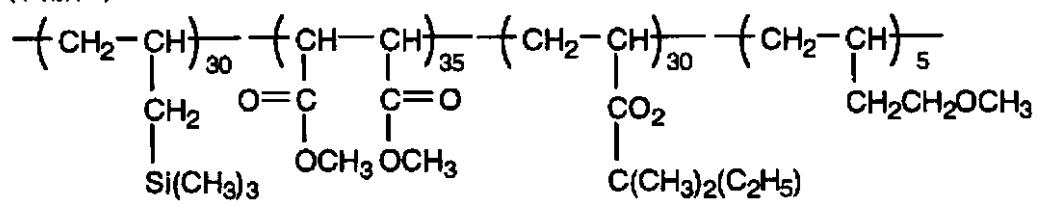
(樹脂5)



【 0 0 9 5 】

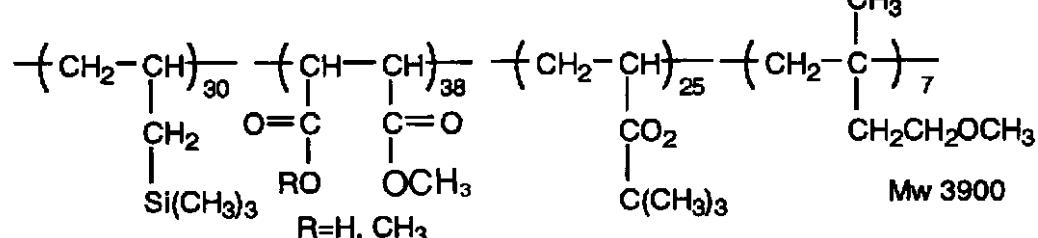
【化 3 6】

(樹脂6)



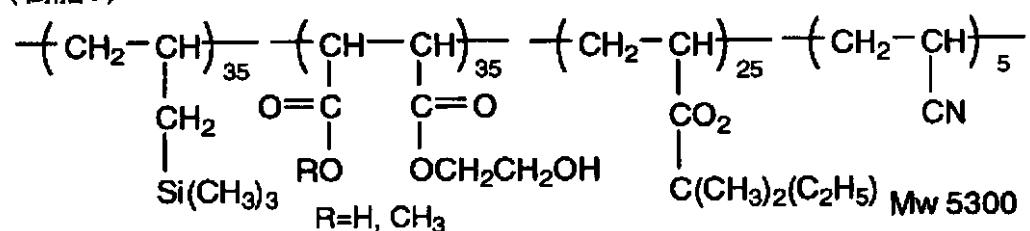
Mw 5500

(樹脂7)



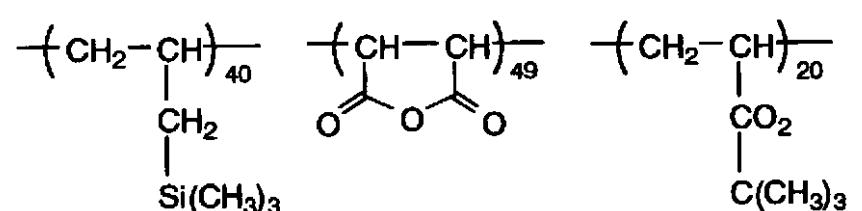
10

(樹脂8)



20

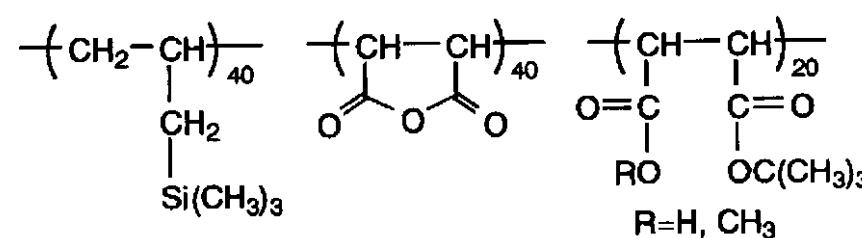
(樹脂9)



Mw 5600

30

(樹脂10)



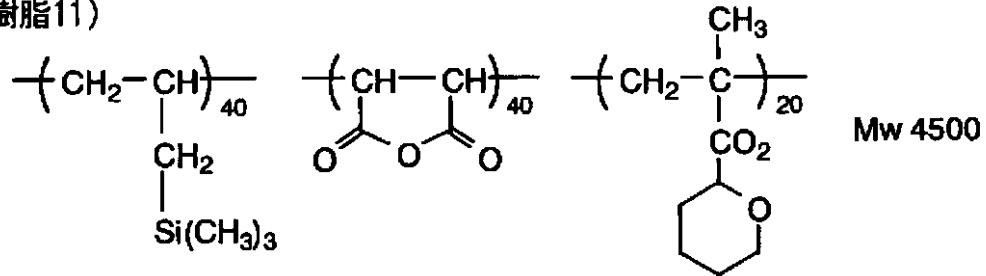
Mw 4300

40

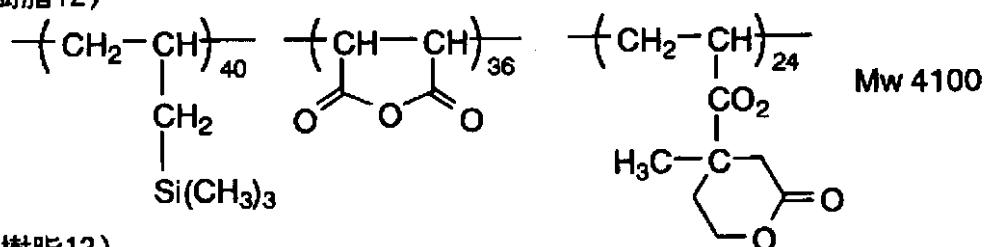
【 0 0 9 6 】

【化 3 7】

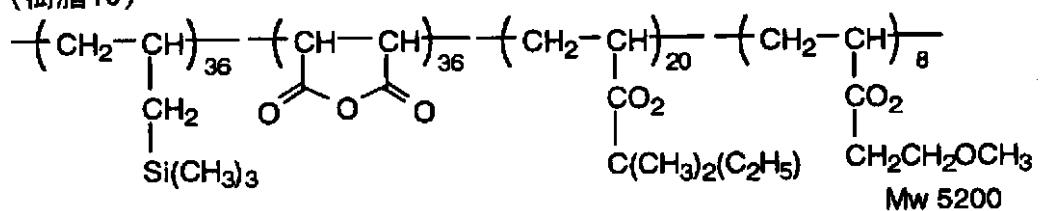
(樹脂11)



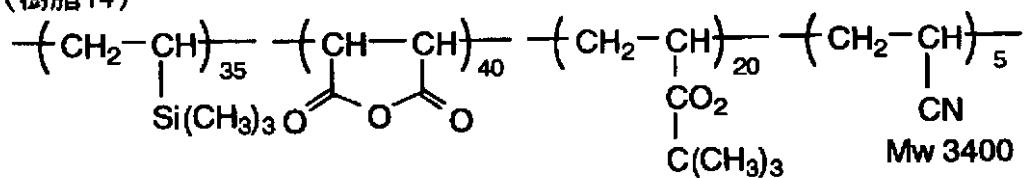
(樹脂12)



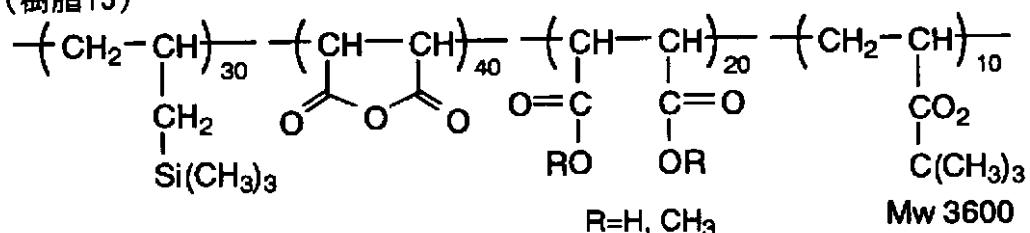
(樹脂13)



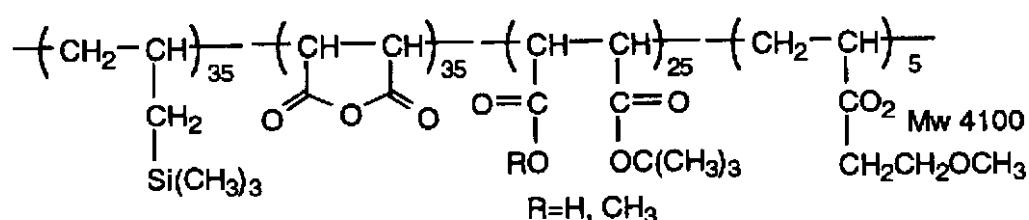
(樹脂14)



(樹脂15)



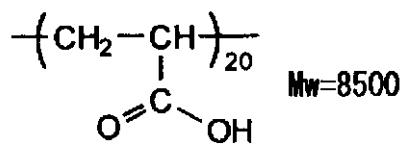
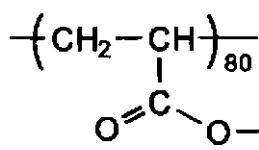
(樹脂16)



【 0 0 9 7 】

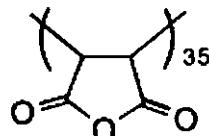
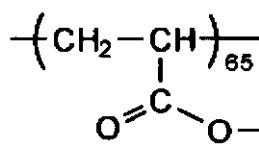
【化 3 8】

樹脂(17)



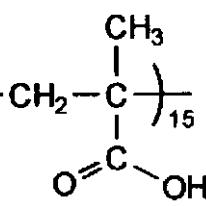
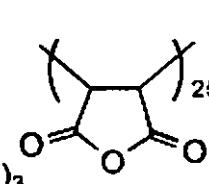
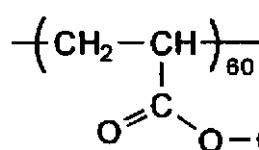
Mw=8500

樹脂(18)



Mw=6400

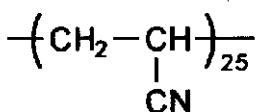
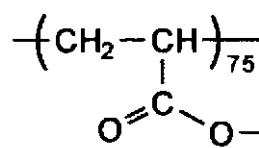
樹脂(19)



10

20

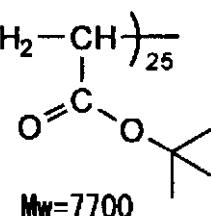
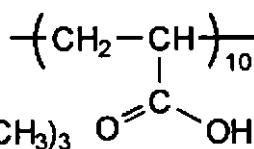
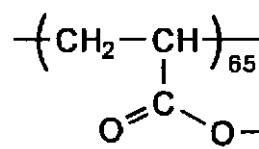
樹脂(20)



Mw=9900

30

樹脂(21)

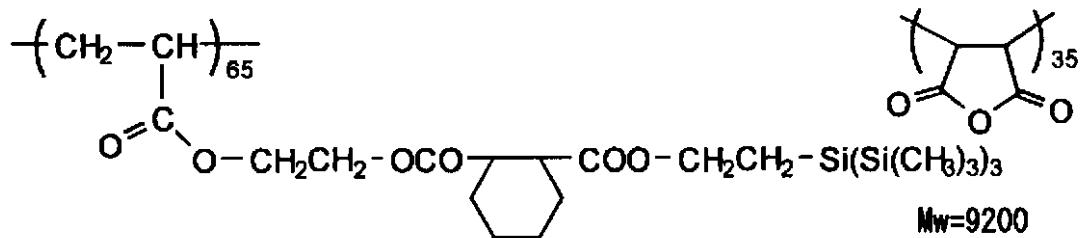


40

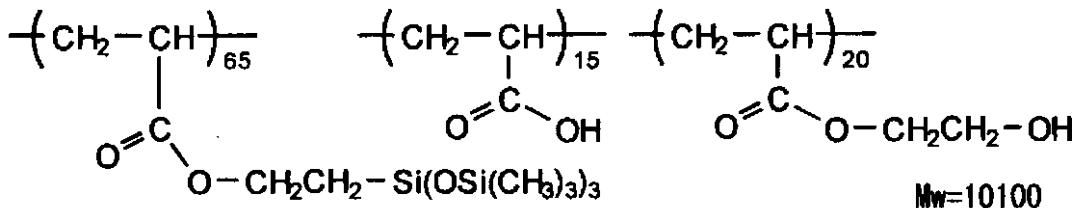
【0098】

【化39】

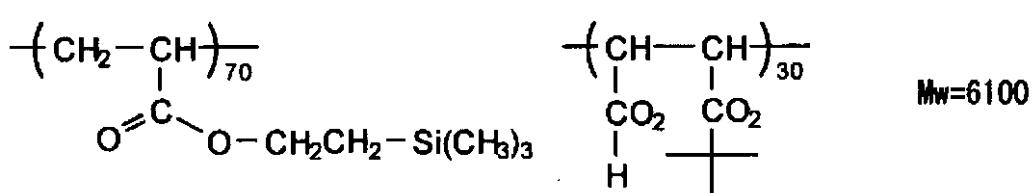
樹脂(22)



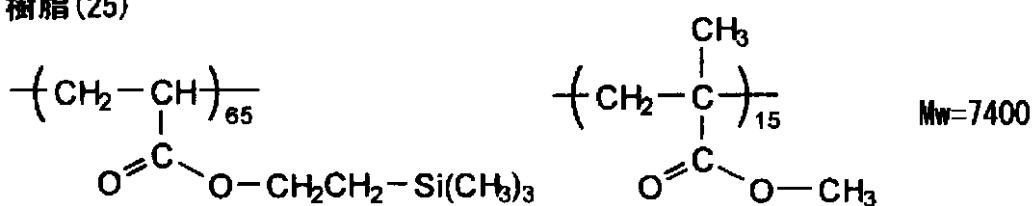
樹脂(23)



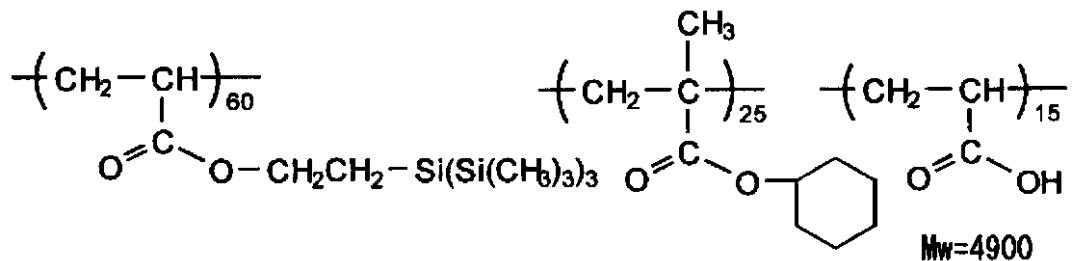
樹脂(24)



樹脂(25)

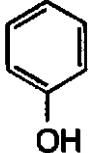
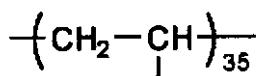
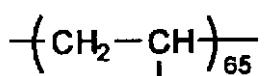


樹脂(26)



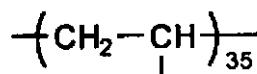
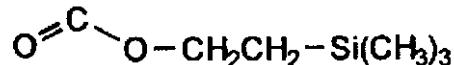
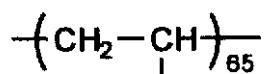
【0099】
 【化40】

樹脂(27)



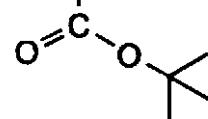
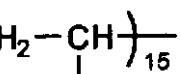
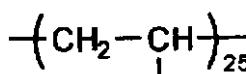
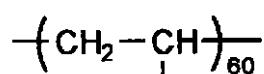
Mw=6100

樹脂(28)



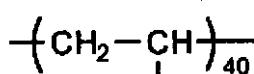
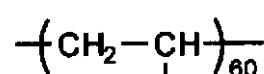
Mw=7700

樹脂(29)



Mw=10200

樹脂(30)



Mw=8800

【0 1 0 0】

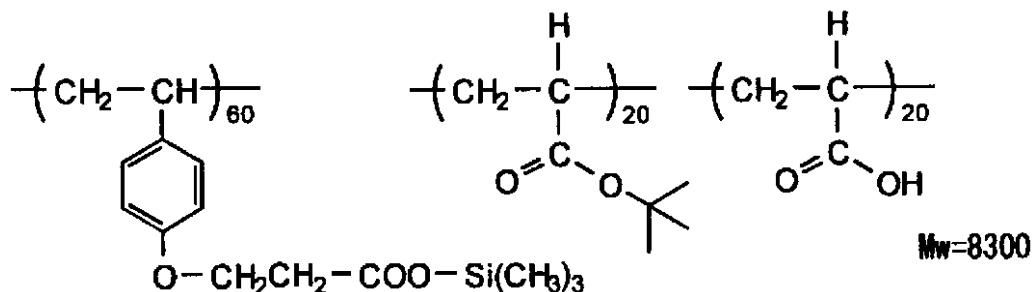
【化 4 1】

10

20

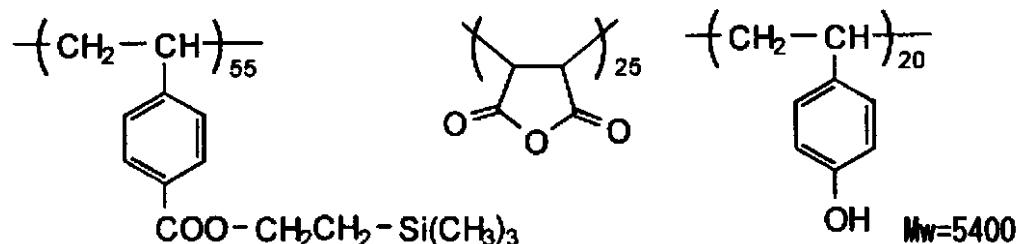
30

樹脂(31)



10

樹脂(32)



20

【0101】

次に、(c)成分である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(以下、「(c)光酸発生剤」という)について説明する。

本発明の第2レジスト層に含有される(c)光酸発生剤としては、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(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およ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。

【0102】

30

また、その他の第2レジスト層に含有される(c)光酸発生剤としては、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、o-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、ジアゾケトスルホン、ジアゾ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または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0103】

40

さらに、V. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., *J. Chem. Soc.*, (C), 329 (1970)、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。

【0104】

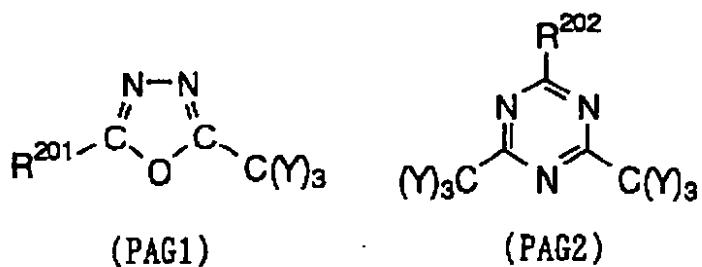
上記(c)光酸発生剤の中で、特に有効に用いられるものについて、以下の(c-1)~(c-4)に説明する。

(c-1) : トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0105】

【化42】

50



【 0 1 0 6 】

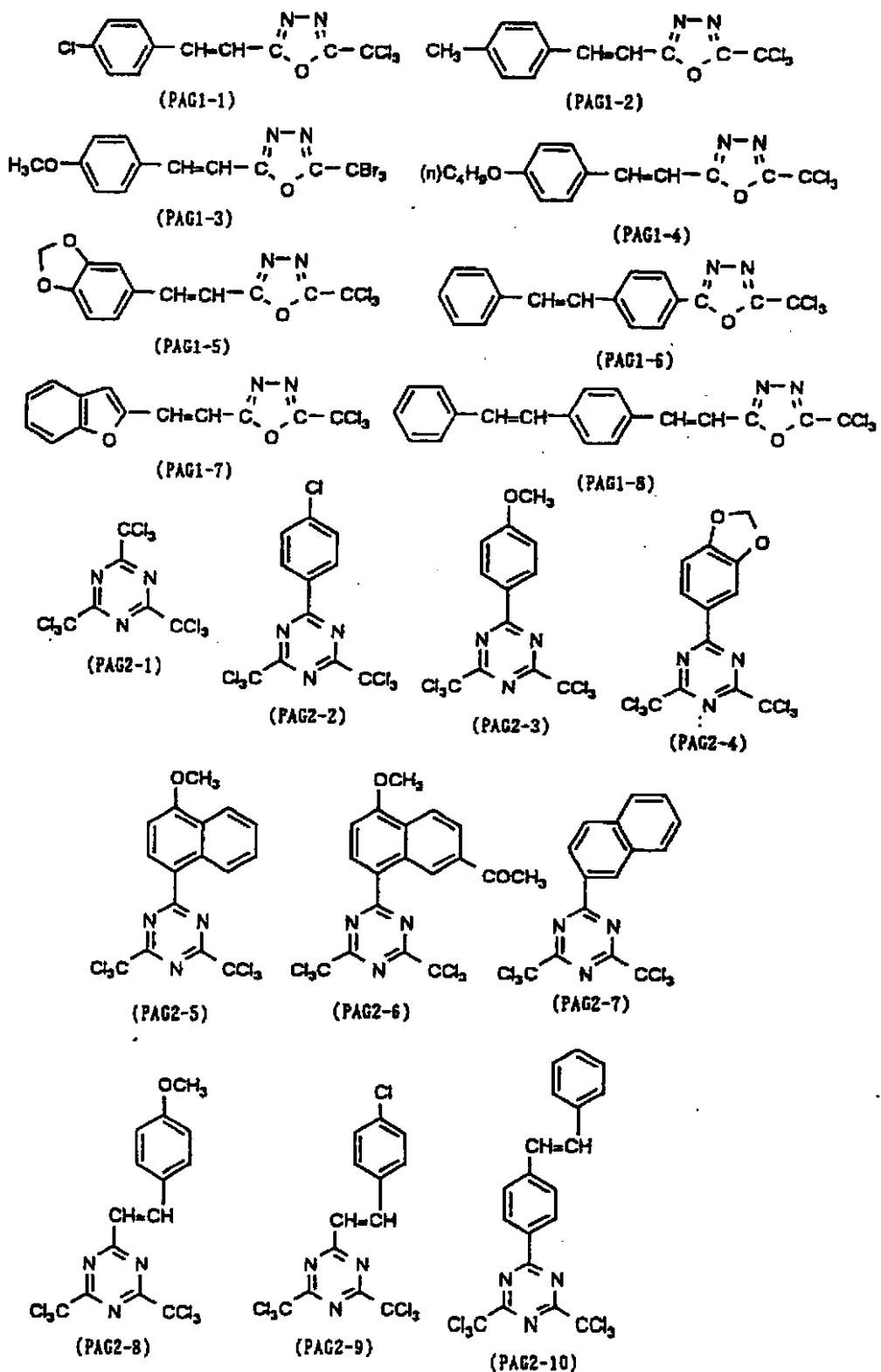
10

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基を、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。 Y は塩素原子または臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物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 0 7 】

【化 4 3】

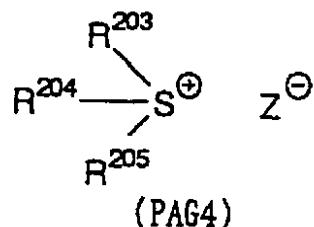
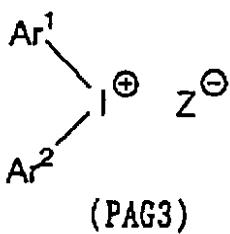


【 0 1 0 8 】

(A - 2) : 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【 0 1 0 9 】

【 化 4 4 】



【0110】

式中、 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。 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。10

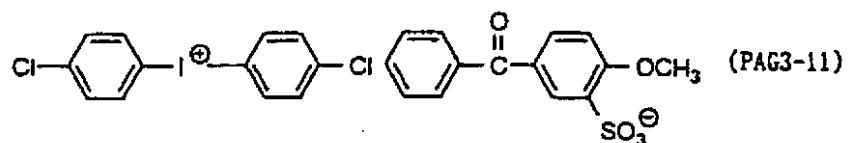
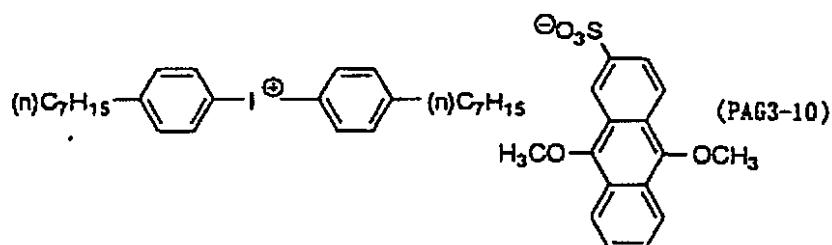
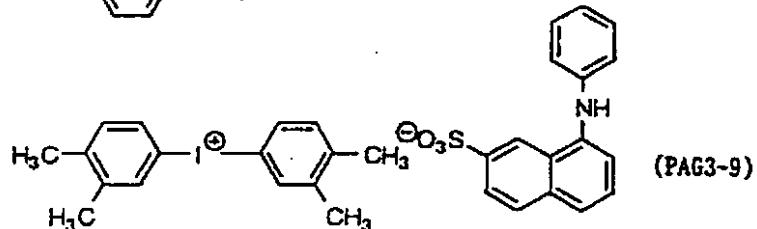
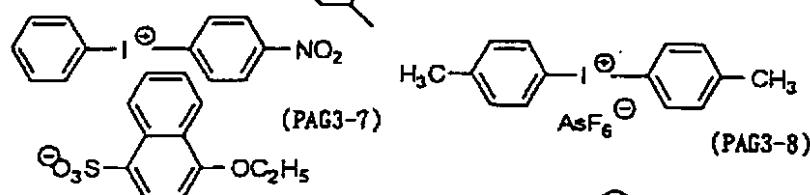
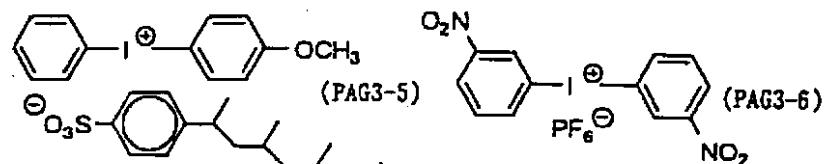
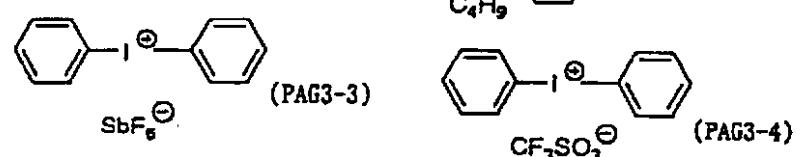
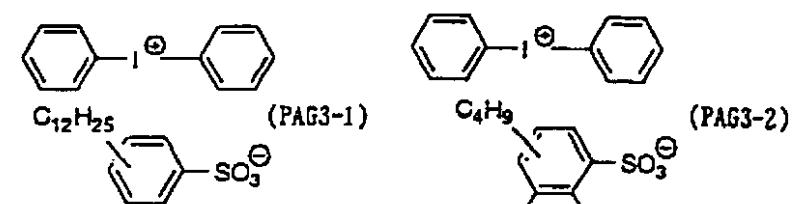
Z^- は対アニオンを示し、例えば、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等のアルキルスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらのアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。

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。20

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。

【0111】

【化45】



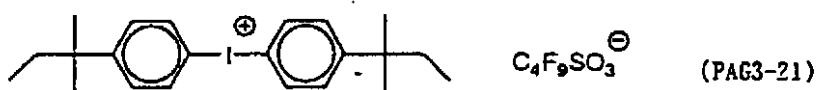
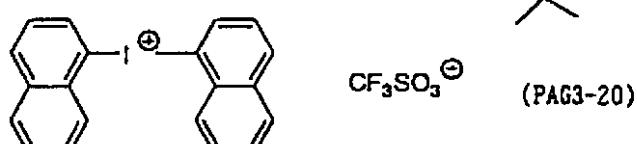
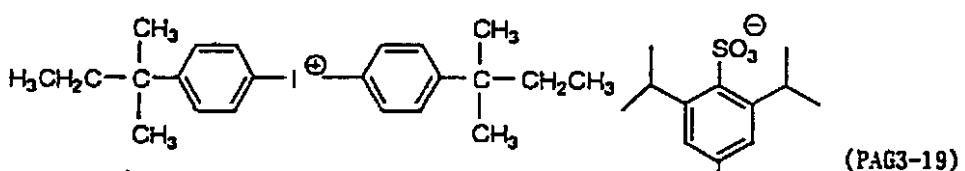
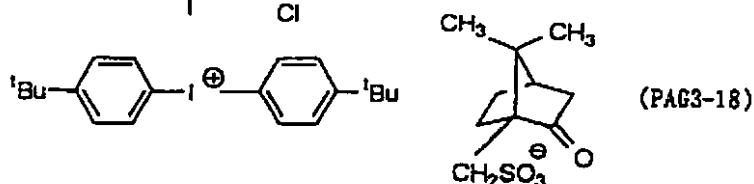
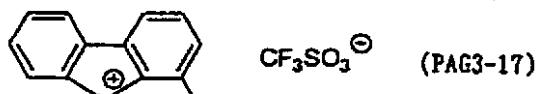
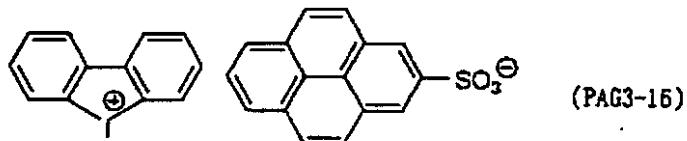
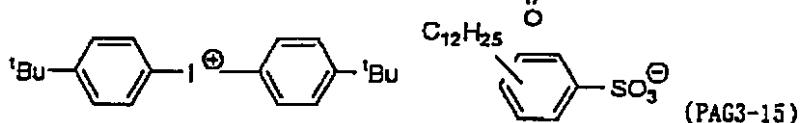
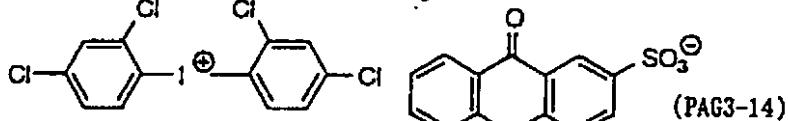
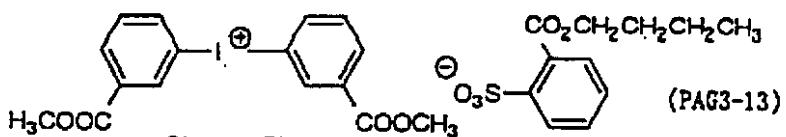
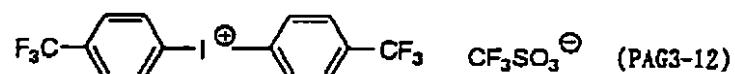
【0 1 1 2】
【化 4 6】

10

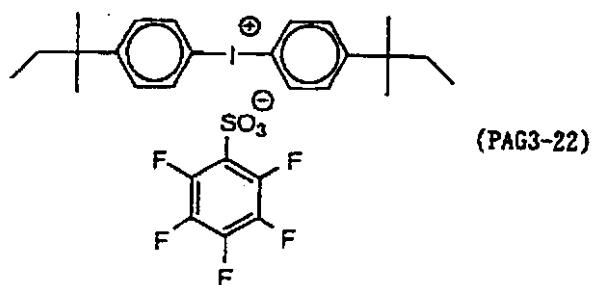
20

30

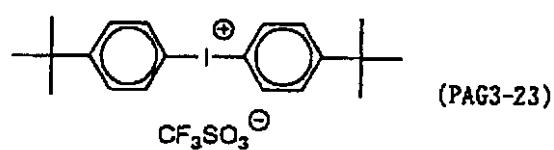
40



【 0 1 1 3 】
【 化 4 7 】

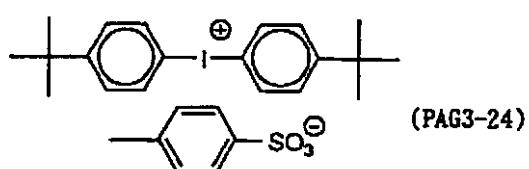


(PAG3-22)



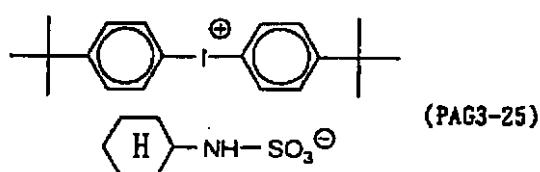
(PAG3-23)

10



(PAG3-24)

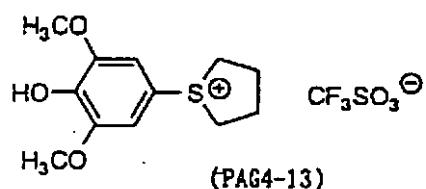
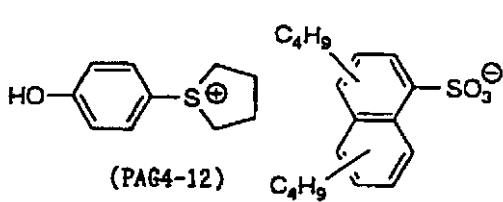
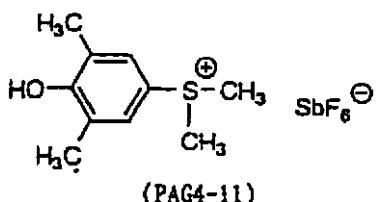
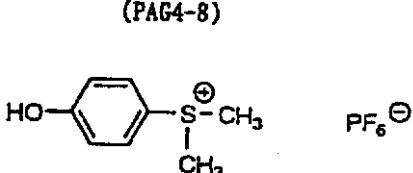
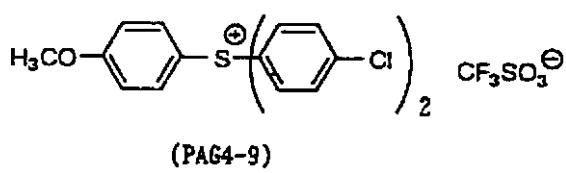
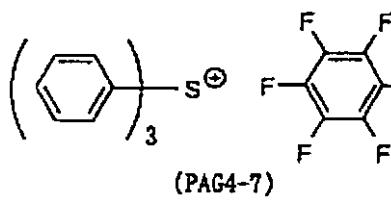
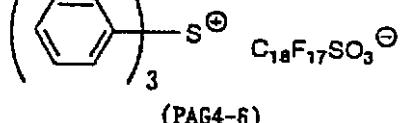
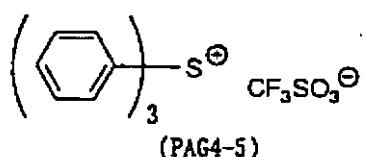
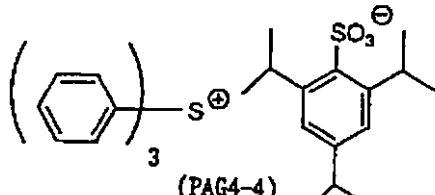
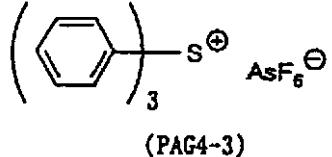
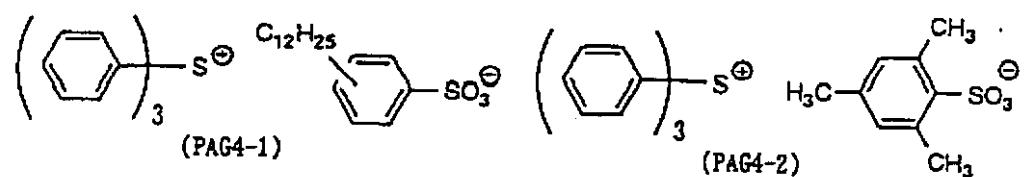
20



(PAG3-25)

【 0 1 1 4 】

【 化 4 8 】



10

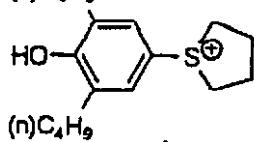
20

30

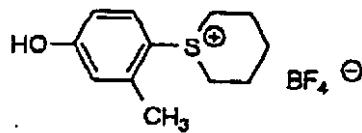
40

【0 1 1 5】

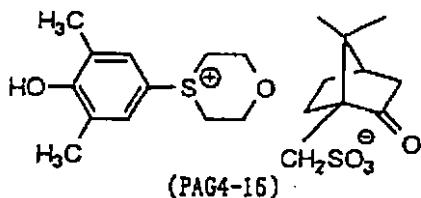
【化 4 9】

$(n)C_4H_9$  PF_6^-

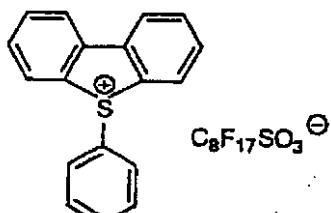
(PAG4-14)



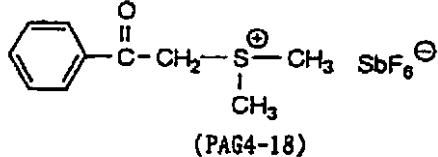
(PAG4-15)



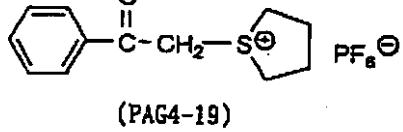
(PAG4-16)



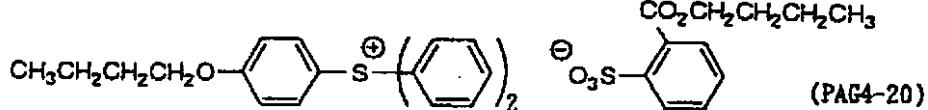
(PAG4-17)



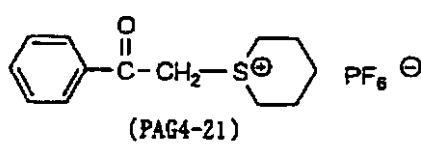
(PAG4-18)



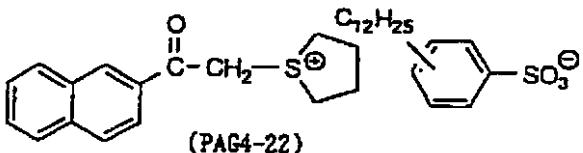
(PAG4-19)



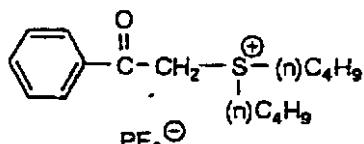
(PAG4-20)



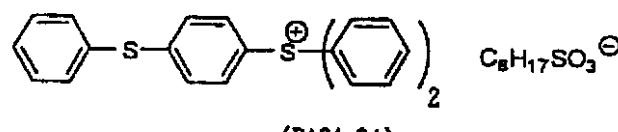
(PAG4-21)



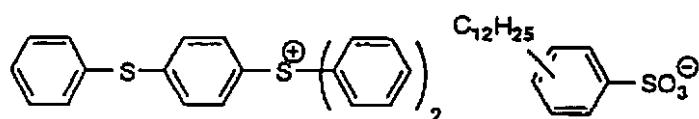
(PAG4-22)



(PAG4-23)



(PAG4-24)



(PAG4-25)

【0 1 1 6】

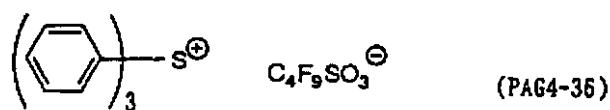
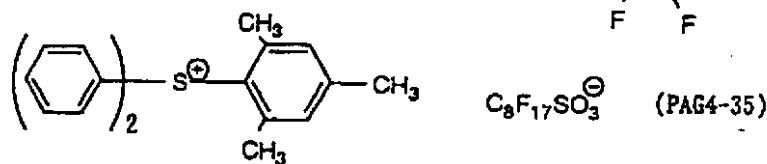
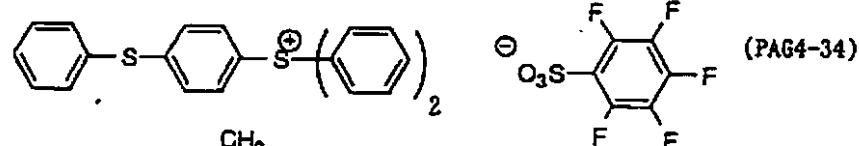
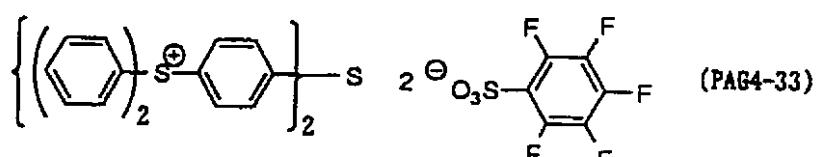
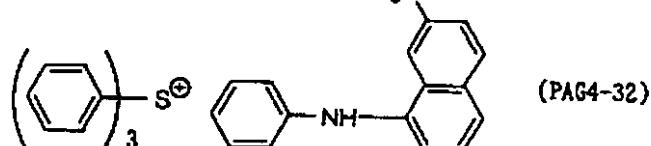
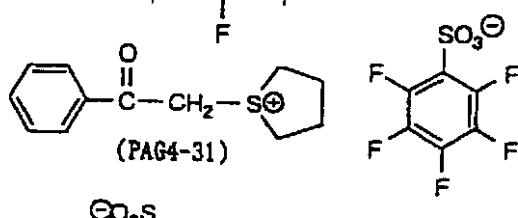
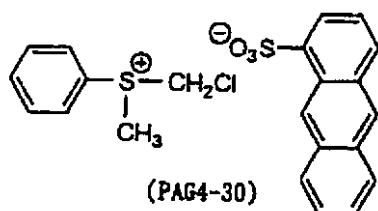
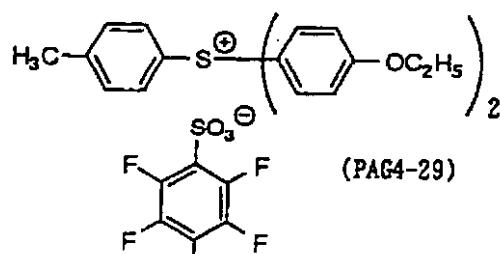
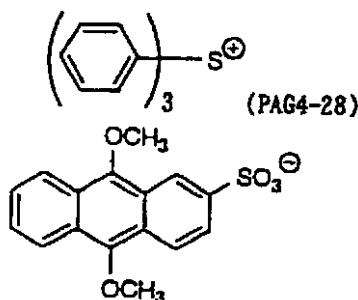
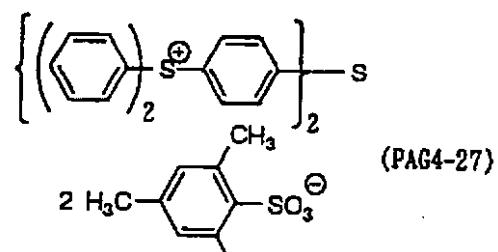
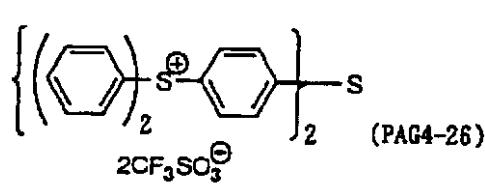
【化 5 0】

10

20

30

40



【0 1 1 7】

【化 5 1】

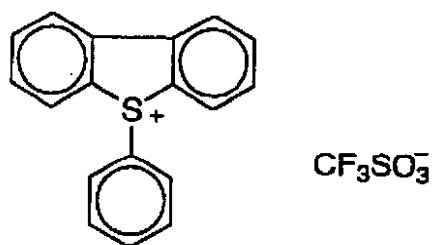
10

20

30

40

PAG4-37



【0118】

10

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、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. Goethas 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。

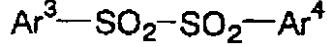
【0119】

(A-3) : 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

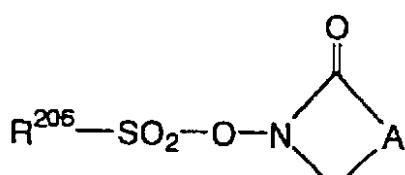
【0120】

20

【化52】



(PAG5)



(PAG6)

30

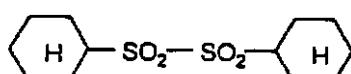
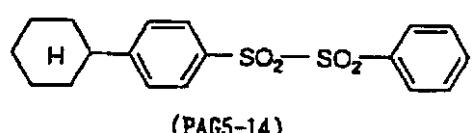
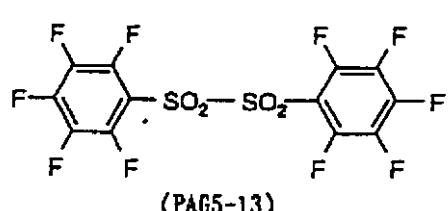
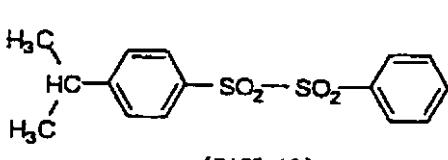
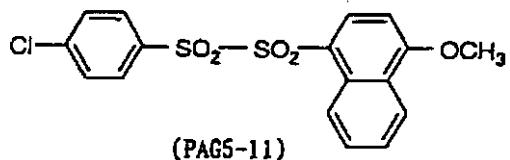
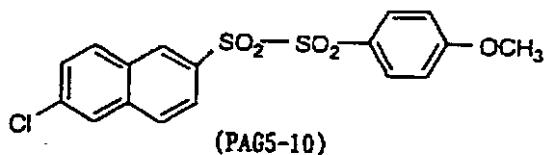
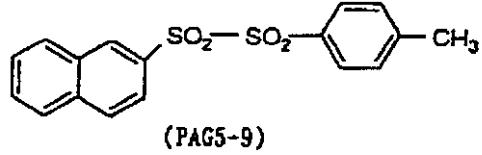
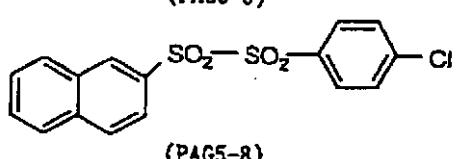
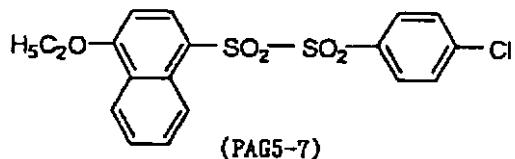
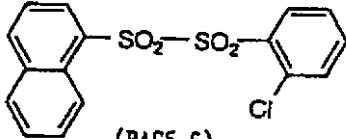
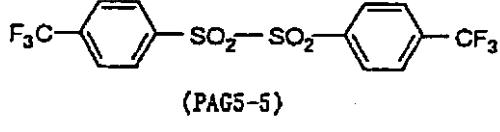
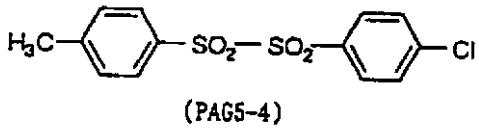
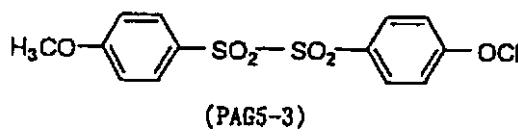
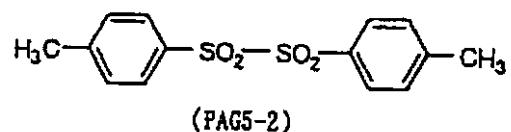
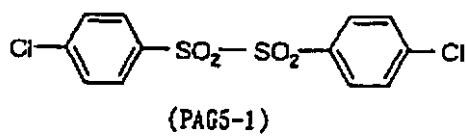
【0121】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

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。

【0122】

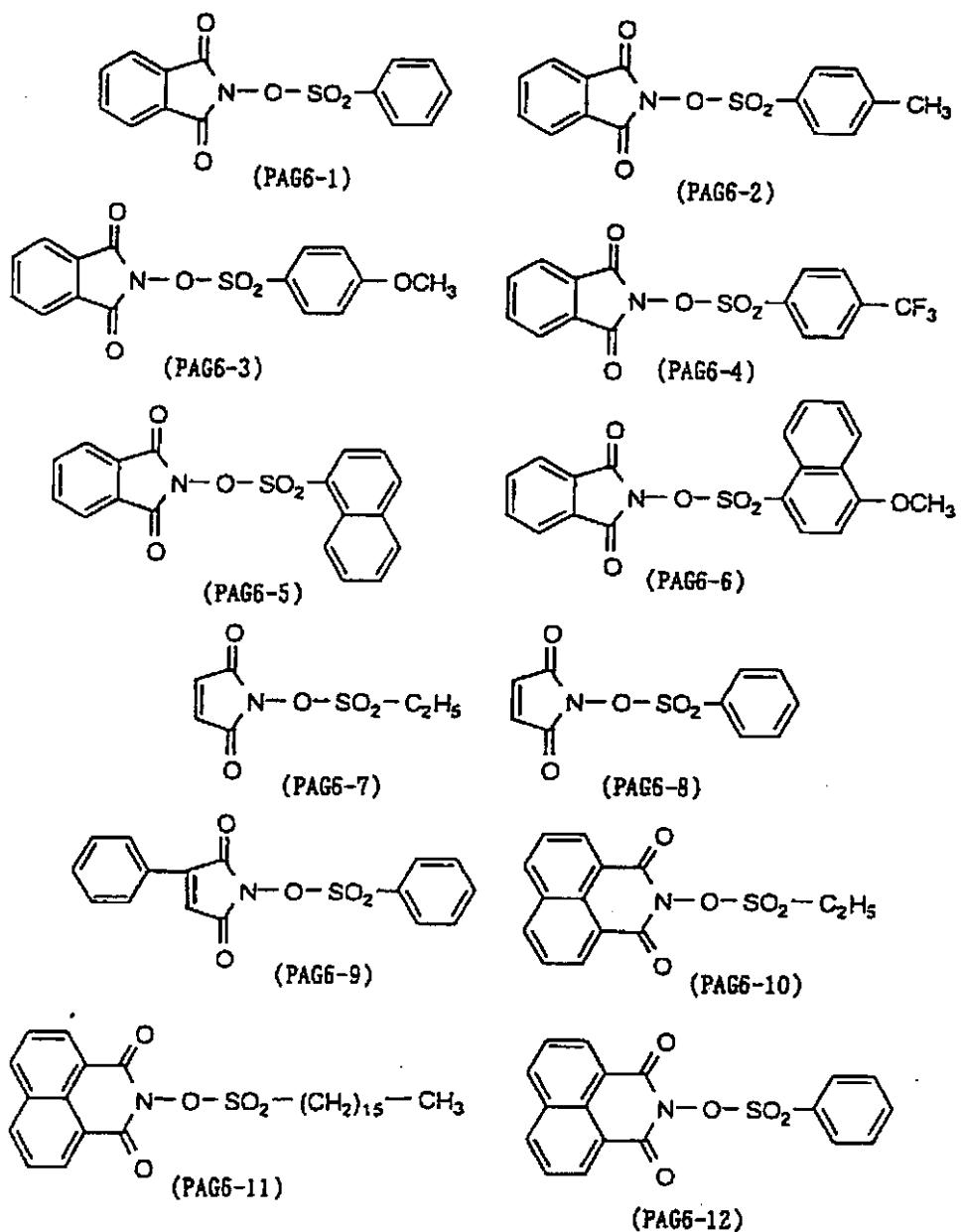
【化53】



(PAG5-15)

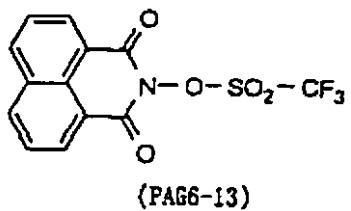
【 0 1 2 3 】

【 化 5 4 】

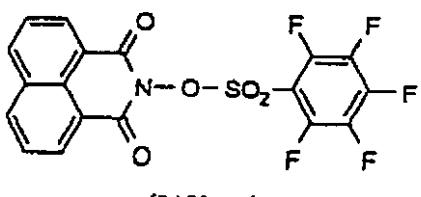


【 0 1 2 4 】

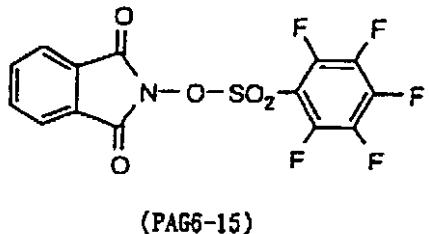
【 化 5 5 】



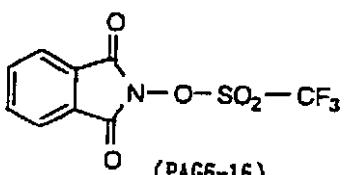
(PAG6-13)



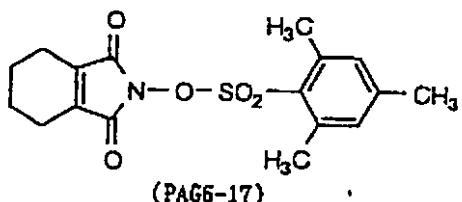
(PAG6-14)



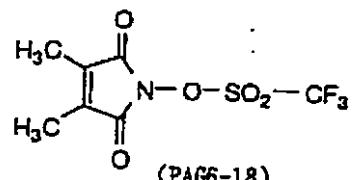
(PAG6-15)



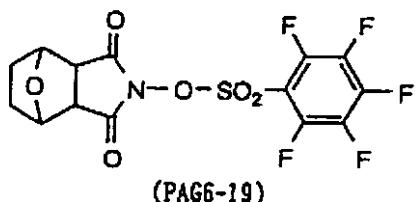
{PAG6-16}



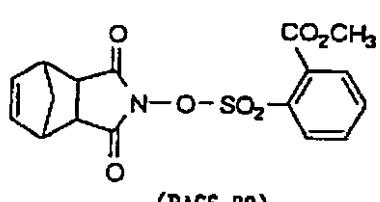
(PAGE-17)



(PAGES-18)



(PAGG-19)



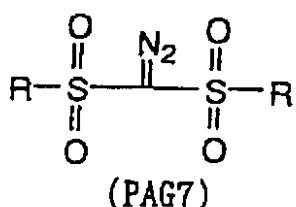
(PAGE 6-20)

[0 1 2 5]

(A - 4) : 下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

[0 1 2 6]

【化 5 6】



(PAG7)

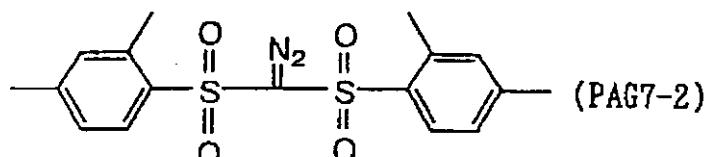
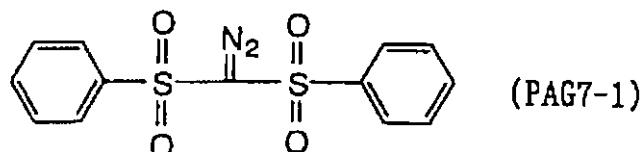
【 0 1 2 7 】

式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

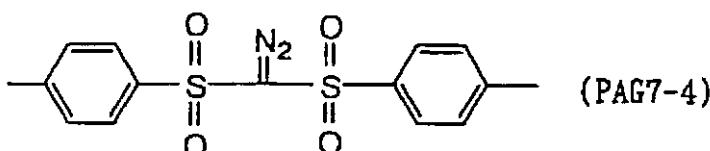
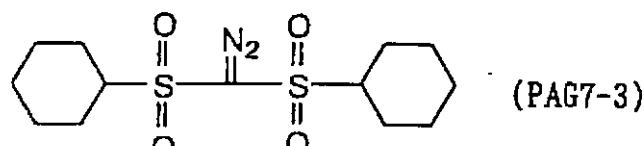
具体例としては以下に示す化食物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(0 1 2 8)

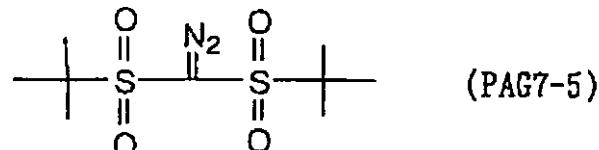
【化 5 7】



10



20



【0129】

第2レジスト層への上記(c)光酸発生剤の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の使用量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルが悪化したり、プロセスマージンが狭くなり好ましくない。

30

【0130】

また本発明のポジ型レジスト積層物の第2レジスト層は、さらに有機塩基性化合物を酸補足剤として含有することが好ましい。本発明で用いる有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物が好ましい。特に、下記(A)~(E)の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましく用いられる。

この含窒素塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくできるという効果を有する。

40

【0131】

【化58】



【0132】

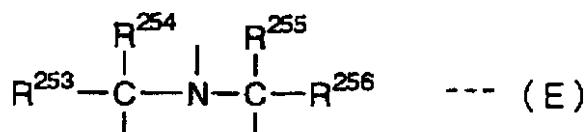
ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹およびR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のア

50

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または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0133】

【化59】



10

20

【0134】

(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵およびR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

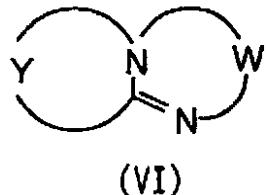
【0135】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物である。

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0136】

【化60】



30

【0137】

式(VI)中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

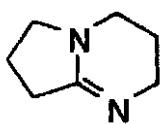
40

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。

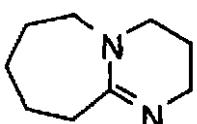
更に、上記一般式(VI)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0138】

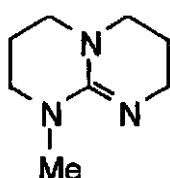
【化61】



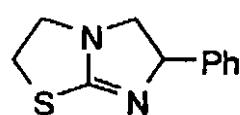
(VI-1)



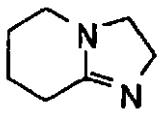
(VI-2)



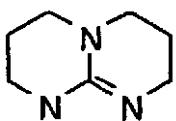
(VI-3)



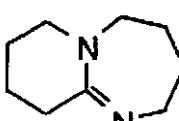
(VI-4)



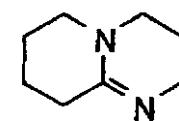
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

10

【0139】

上記の中でも、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0140】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、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。

20

【0141】

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、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

【0142】

本発明で用いられる塩基性含窒素化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。塩基性含窒素化合物の使用量は、第2レジスト層のレジスト組成物の固形

40

50

分を基準として、通常 0.001 ~ 1.0 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、上記含窒素塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、1.0 重量部を超えると感度低下や未露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0143】

次に、溶媒について説明する。本発明のポジ型レジスト積層物の第2レジスト層の形成に用いられる好ましい溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。

これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶媒の選択は、第2レジスト層の各成分に対する溶解性や第1レジスト層への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。また、溶媒に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

【0144】

本発明のポジ型レジスト積層物の各層を構成する成分を上記溶剤に固形分濃度として、好ましくは 3 ~ 40 重量 %、より好ましくは 5 ~ 30 重量 %、さらに好ましくは 7 ~ 20 重量 % の濃度に溶解して、それぞれの塗布液を調製することが好ましい。

【0145】

調製された塗布液は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を 100 ppb 以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0146】

また、調製された塗布液は、異物等を除去する目的で、通常たとえば口径 0.05 ~ 0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって用いることが好ましい。

【0147】

本発明のポジ型レジスト積層物の各層には、必要に応じて更に、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、架橋剤、光塩基発生剤、熱塩基発生剤、分光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物、露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)等を含有させることができる。

【0148】

本発明のポジ型レジスト積層物に配合できる界面活性剤は、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤が好適に用いられ、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のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、同61-226746号、同61-226745号、同62-170950号、同63-34540号、特開平7-230165号、同8-62834号、同9-54432号、同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)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(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。

【0149】

10

20

30

40

50

これらの界面活性剤の配合量は、ポジ型レジスト積層物の各層のレジスト組成物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。

上記の他に使用することのできる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等を挙げることができる。
10

これらの他の界面活性剤の配合量は、各層のレジスト組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0150】

本発明のポジ型レジスト積層物に使用できる酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば、特開平5-134415号、特開平6-51519号などに記載の低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることができる。
20

【0151】

本発明のポジ型レジスト積層物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0152】

本発明で使用できる現像液に対する溶解性を促進させる化合物としては、例えば、特開平4-134345号、特開平4-217251号、特開平7-181680号、特開平8-211597号、米国特許5688628号、同5972559号等記載のポリヒドロキシ化合物が挙げられ、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(-メチルベンジリデン)ビスフェノール、, , , -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、, , , -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[, , , -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等の芳香属ポリヒドロキシ化合物が好適に用いられる。また、サリチル酸、ジフェノール酸、フェノールフタレンなどの有機酸類も用いることができるし、また、特開平5-181263号、同7-92680号記載のスルホンアミド化合物、特開平4-248554号、同5-181279号、同7-92679号記載のカルボン酸やカルボン酸無水物、及び特開平11-153869号記載のポリヒドロキシスチレン樹脂などのアルカリ可溶性樹脂も添加できる。
40

【0153】

本発明で使用できる好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーン
50

B G、オイルブルーB O S、オイルブルー# 6 0 3、オイルブラックB Y、オイルブラックB S、オイルブラックT - 5 0 5（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、ローダミンB（C I 4 5 1 7 0 B）、マラカイトグリーン（C I 4 2 0 0 0）、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）等を挙げることができる。

【0154】

さらに、本発明のポジ型レジスト積層物には、特開平7 - 2 8 2 4 7号、欧洲特許6 1 6 2 5 8号、米国特許5 5 2 5 4 4 3号、特開平9 - 1 2 7 7 0 0号、欧洲特許7 6 2 2 0 7号、米国特許5 7 8 3 3 5 4号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5 - 2 3 2 7 0 6号、同6 - 1 1 8 3 5号、同6 - 2 4 2 6 0 6号、同6 - 2 6 6 1 0 0号、同7 - 3 3 3 8 5 1号、同7 - 3 3 3 8 4 4号、米国特許5 6 6 3 0 3 5号、欧洲特許6 7 7 7 8 8号に記載の露光により塩基性が低下する化合物（フォトベース）を添加することもできる。

【0155】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を第2レジスト層に添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明のポジ型レジスト積層物をi線又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波を低減できる。

【0156】

本発明のポジ型レジスト積層物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4 - 1 5 1 1 5 6号、同4 - 1 6 2 0 4 0号、同5 - 1 9 7 1 4 8号、同5 - 5 9 9 5号、同6 - 1 9 4 8 3 4号、同8 - 1 4 6 6 0 8号、同1 0 - 8 3 0 7 9号、欧洲特許6 2 2 6 8 2号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2, 5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホニアミド、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカルバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0157】

熱塩基発生剤としては、例えば特開平5 - 1 5 8 2 4 2号、同5 - 1 5 8 2 3 9号、米国特許5 5 7 6 1 4 3号に記載の化合物を挙げることができる。

【0158】

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

10

20

30

40

50

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当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。

【0159】

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ンドル法、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 μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~1.5 μmであり、特に好ましくは0.25~1.2 μmである。0.1 μmより薄いと、反射防止や耐ドライエッティ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。

10

【0160】

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ブン等の装置を用いて行うことができる。

20

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。

【0161】

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。

30

【0162】

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ティングを行うが、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ティングにより実施し、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ティングによる有機高分子膜のエッティングは、従来のフォトエッティング操作による基板のエッティ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ティ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ティング装置により、反応性ガス、すなわちエッティ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。

40

【0163】

【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

50

ない。

【0164】

合成例1：(a-1)成分、P-2の合成

(モノマー合成)

メタクリル酸クロリド10.6gと、1-アダマンタノール15gと、メトキシハイドロキノン0.5gをアセトン70mlに溶解させた後、トリエチルアミン10.3gを滴下した。60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クロマトグラフィーにて精製した。収率は85%であった。

【0165】

(ポリマー合成)

上記モノマー13.3gと、p-ヒドロキシスチレン6.0gをDMF100gに溶解した後、反応液を65に加温し、同時に反応液中に窒素を30分流した。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、(a-1)成分、P-2を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12600であった。

【0166】

合成例2：(a-1)成分、P-4の合成

(ポリマー合成)

イソボルニルメタクリレート13.3gと、p-ヒドロキシスチレン4.8gをDMF100gに溶解した後、反応液を65に加温し、同時に反応液中に窒素を30分流した。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(a-1)成分、P-4を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11500であった。

上記と同様な方法で、(a-1)成分であるP-6～P-12を合成した。

【0167】

合成例3：(b)成分、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(b)成分、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。

上記と同様な方法で(b)成分である樹脂(1)～(16)を得た。

【0168】

合成例4：(b)成分、樹脂(19)の合成

(モノマー合成)

トリス(トリメチルシリル)-2-ヒドロキシエチルシラン29.1gを下層THF200mlに加え、そこへ4-ジメチルアミノピリジン11.2gを添加した。反応液を0に冷却した後、そこへアクリル酸クロリド14.0gを1時間かけて滴下した。反応液を室温に戻しながらさらに5時間反応させた反応液を減圧下、濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アクリレートモノマーを得た。

(ポリマー合成)

このアクリレートモノマー18.0gに無水マレイン酸9.5gおよびメタクリル酸3.

10

20

30

40

50

8 g を T H F に溶解させ、固形分 5 0 % の溶液を調整した。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 6 0 ℃ 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 - 6 0 を 5 m o l % 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 T H F で 2 倍に希釈し、大量のヘキサン中に投入し、白色固体を析出させた。析出した粉体をろ過して取り出しし、乾燥して、樹脂(19)を得た。得られた(b)成分、樹脂(19)の分子量は G P C 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 6 9 0 0 0 であった。

上記と同様な方法で、(b)成分である樹脂(17)～(30)を得た。

【0169】

実施例 1

10

(1) 第 1 レジスト層の形成

成分(a-1)：上記で合成した P - 2 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 . 0 g に溶解し、得られた溶液を 0 . 1 μ 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(塗布液)を得た。

6 インチシリコンウェハ上にこの組成物を東京エレクトロン製スピンドルコーター Mark 8 を用い塗布し、90、90 秒ベークして膜厚 0 . 5 5 μ m の均一膜を得た。

これをさらに 2 0 0 、90 秒加熱したところ膜厚 0 . 4 0 μ m の下層レジスト層を得た。

【0170】

(2) 第 2 レジスト層の形成

成分(b)：上記で合成した樹脂(2) 0 . 9 g

成分(c)：C - 4(下記参照) 0 . 0 5 g

さらに含窒素塩基性化合物として、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン 0 . 0 0 5 g、および界面活性剤として W - 1(下記参照) 0 . 0 0 1 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 μ 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。

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、130、90 秒加熱して、膜厚 0 . 2 0 μ m の第 2 レジスト層を得た。

【0171】

こうして得られたウェハを I S I 社製 A r F エキシマステッパー 9 3 0 0 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 、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 6 0 秒間現像し、蒸留水でリノス、乾燥してパターンを得た(上層パターン)。さらにプラズマシステム製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置 D E S - 2 4 5 R を用い、上記上層パターンを有するウェハをエッティング(ドライ現像)し、下層にパターン形成した。エッティングガスは酸素、圧力は 2 0 ミリトル、印加パワー 1 0 0 m W / c m²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。

【0172】

下記の方法により、解像力、ラインパターンうねり、現像欠陥数について評価した。

(1) 解像力：マスクの 0 . 1 5 μ m のライン / スペースが再現されるときの露光量のとき、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 5 μ m ライン長さ方向 2 0 μ 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) 現像欠陥数：上記の方法で得られたライン / スペースパターンの形成された露光現像後サンプルを、K L A 2 1 1 2 (K L A テンコール(株)製)により、現像欠陥数を測定した(Threshold:12, Pixel Size=0.39)。

50

【0173】

実施例1の結果は、解像力は0.130μm、ラインパターンのうねりは0.008μm、現像欠陥数は5個と良好であった。

【0174】

実施例2～30

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、表1に記載の成分(a-1)、(a-2)、(a-3)を実施例1と同量用い、また第2レジスト層の成分(b)、(c)に代えて表1に記載の成分(b)、(c)と同じモル数に合わせた量用いた。また含窒素塩基性化合物、活性剤を表1に記載のものを用いた。(a-2)成分、(a-3)成分、含窒素塩基性化合物、活性剤は以下に示すものを用いた。実施例1と同様にして露光、現像、エッチング処理を行い、さらに実施例1と同様にして、解像力、ラインパターンうねり、現像欠陥数を評価した。その結果を表2に示す。

10

【0175】

(a-2)成分(a2-1)：ヘキサメチロールメラミン

(a-2)成分(a2-2)：ヘキサメチロールウレア

(a-3)成分(a3-1)：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

(a-3)成分(a3-2)：ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-ベンタフルオロフェニルスルホネート

20

(a-3)成分(a3-3)：シクロヘキシル-p-トルエンスルホネート

(c)成分(C-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

(c)成分(C-2)：トリ(t-ブチルフェニル)スルホニウム-パフルオロブタンスルホネート

(c)成分(C-3)：ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムパフルオロオクタンスルホネート

(c)成分(C-4)：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

20

【0176】

含窒素塩基性化合物(D-1)：1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

30

含窒素塩基性化合物(D-2)：1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

含窒素塩基性化合物(D-3)：2-フェニルベンズイミダゾール

【0177】

フッ素系界面活性剤(W-1)：メガファックF176(大日本インキ(株)製)

フッ素/シリコン系界面活性剤(W-2)：メガファックR08(大日本インキ(株)製)

シリコン系界面活性剤(W-3)：ポリシロキサンポリマーK P 341(信越化学(株)製)

【0178】

比較例1～3

40

実施例1の第1レジスト層に代えて、FHi-028D(富士フィルムオーリン社製i線用レジスト)を用い、高温加熱条件をそれぞれ200/90秒(比較例1)、200/10分(比較例2)、200/60分(比較例3)とした以外は、実施例1と同様にして露光、現像、エッチング処理した。さらに実施例1と同様にして、解像力、ラインパターンうねり、現像欠陥数を評価した。その結果を表2に示す。

【0179】

【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)	成分(a-2)	成分(a-3)	成分(b)	成分(c)	含窒素塩基性化合物	界面活性剤
1	P-2	a2-1	a3-1	樹脂(2)	C-4	D-1	W-1
2	P-2	a2-1	a3-1	樹脂(2)	C-3	D-2	W-1
3	P-2	a2-1	a3-2	樹脂(2)	C-4	D-3	W-1
4	P-2	a2-1	a3-2	樹脂(2)	C-1	-	W-1
5	P-4	a2-1	a3-1	樹脂(2)	C-3	D-1	-
6	P-4	a2-1	a3-1	樹脂(2)	C-2	D-1	W-2
7	P-4	a2-2	a3-1	樹脂(9)	C-1	D-1	W-2
8	P-4	a2-2	a3-1	樹脂(9)	C-2	D-2	W-2
9	P-6	a2-2	a3-1	樹脂(9)	C-3	D-2	W-2
10	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(10)	C-4	D-2	W-3
11	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(10)	C-1	-	W-3
12	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(10)	C-2	-	W-3
13	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(18)	C-4	D-3	W-3
14	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(18)	C-1	D-3	W-3
15	P-6	a2-1	a3-3	樹脂(18)	C-2	D-3	W-3
16	P-7	a2-1	a3-3	樹脂(19)	C-1	D-3	W-3
17	P-7	a2-1	a3-3	樹脂(21)	C-1	D-1	W-3
18	P-9	a2-1	a3-3	樹脂(21)	C-3	D-1	W-1
19	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(21)	C-3	D-2	W-1
20	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(23)	C-1	D-1	W-1
21	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(23)	C-4	D-1	-
22	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(23)	C-4	D-2	W-1
23	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(23)	C-3	D-1	W-1
24	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(24)	C-3	D-2	W-1
25	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(24)	C-3	D-3	W-2
26	P-10	a2-1	a3-1	樹脂(24)	C-3	D-1	W-2
27	P-11	a2-1	a3-1	樹脂(26)	C-3	D-1	W-2
28	P-11	a2-1	a3-1	樹脂(26)	C-3	D-1	W-1
29	P-11	a2-1	a3-1	樹脂(26)	C-3	D-2	W-3
30	P-12	a2-1	a3-1	樹脂(26)	C-3	D-3	W-1

【0180】
【表2】

表2

実施例	解像力	ラインパターンうねり	現像欠陥数
	(μm)	(μm)	(個)
1	0.130	0.008	5
2	0.125	0.009	3
3	0.130	0.010	1
4	0.140	0.005	8
5	0.130	0.005	23
6	0.135	0.005	0
7	0.130	0.007	3
8	0.130	0.009	7
9	0.130	0.006	7
10	0.125	0.009	2
11	0.140	0.005	6
12	0.140	0.004	11
13	0.130	0.006	8
14	0.130	0.007	13
15	0.135	0.006	2
16	0.130	0.006	7
17	0.125	0.008	8
18	0.130	0.008	4
19	0.130	0.008	10
20	0.130	0.009	2
21	0.130	0.010	28
22	0.125	0.004	0
23	0.130	0.006	6
24	0.135	0.005	5
25	0.135	0.005	8
26	0.125	0.006	1
27	0.130	0.008	10
28	0.130	0.005	8
29	0.130	0.006	5
30	0.135	0.007	5
比較例1	0.155	0.06	352
比較例2	0.150	0.04	218
比較例3	0.140	0.02	270

10

20

30

【0181】

表2に示された結果より、実施例の場合、解像力に優れ、ラインパターンうねりが小さく、現像欠陥数も少ないことが明らかである。

一方、第1レジスト層に(b)ポリマーを用いない比較例の場合、上記特性に劣り、特にラインパターンうねりが大きく、現像欠陥数が多いことが明らかである。

【0182】

40

【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、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細パターンにおけるラインうねり及び現像欠陥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、本発明のポジ型レジスト積層物は、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

(56)参考文献 特表2002-539473(JP,A)
特開平11-072925(JP,A)
特開2000-321776(JP,A)
特開平07-140667(JP,A)
特開平07-325402(JP,A)
特開平05-011450(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,7/26