

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4790153号
(P4790153)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 G O 1

請求項の数 6 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2001-168630 (P2001-168630)	(73) 特許権者	000005223
(22) 出願日	平成13年6月4日(2001.6.4)		富士通株式会社
(65) 公開番号	特開2002-148805 (P2002-148805A)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年5月22日(2002.5.22)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成20年4月24日(2008.4.24)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2000-266041 (P2000-266041)	(74) 代理人	100119987
(32) 優先日	平成12年9月1日(2000.9.1)		弁理士 伊坪 公一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100081330
前置審査			弁理士 樋口 外治
		(74) 代理人	100114177
			弁理士 小林 龍
		(72) 発明者	小澤 美和
			神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物、レジストパターンの形成方法及び電子デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ性水溶液により現像可能な化学増幅型のネガ型レジスト組成物であって、該レジスト組成物は、

(a) アルカリ可溶性基を含有し、アルカリ性水溶液に可溶である皮膜形成性の重合体からなる基材樹脂と、

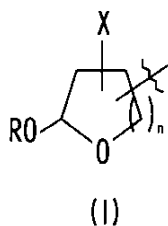
(b) アセタールによって保護されたビニルエーテル構造を分子内に有する構成成分と、

(c) 結像用放射線を吸収して分解すると酸を発生し、この酸が、前記ビニルエーテル構造を有する構成成分(b)からのアセタールの脱離、及びアセタール脱離後の前記ビニルエーテル構造と前記アルカリ可溶性基の反応による前記皮膜形成性の重合体の露光部のアルカリ不溶化を引き起こすことが可能な、光酸発生剤とを含んでおり、

前記構成成分は、(i) 前記皮膜形成性の重合体であり、該皮膜形成性の重合体の側鎖に前記アセタールによって保護されたビニルエーテル構造が含まれるか、又は(ii) 前記皮膜形成性の重合体とは独立した、アセタールによって保護されたビニルエーテル構造を分子内に有する化合物であり、そして

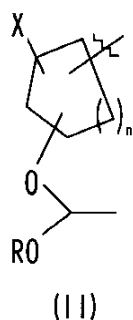
前記アセタールによって保護されたビニルエーテル構造が、次式(I)~(III):

【化 1】



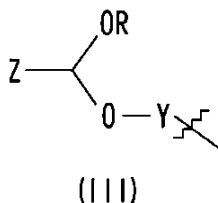
10

【化 2】



20

【化 3】



30

(上式において、

X は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表し、それ自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造を有していてもよく、1, 2 位を除く任意の位置に結合可能であり、

R は、置換もしくは非置換の、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表し、

Y は、シクロヘキシレン基又はアダマンチレン基を表し、

Z は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表し、それ自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造を有していてもよく、そして

40

n は、1 ~ 6 の整数である) のいずれかで表されることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【請求項 2】

前記皮膜形成性の重合体が、多環性脂環式炭化水素系化合物をエステル基に有するアクリレート系またはメタアクリレート系重合体、スチレン系重合体、フマル酸系重合体、ビニル安息香酸系重合体、ノルボルネン系重合体、イタコン酸系重合体、マレイン酸系重合体、ビニルフェノール系重合体、N - 置換マレイミド系重合体、及びシロキサン重合体からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 3】

50

下記の工程：

請求項 1 又は 2 に記載のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線で選択的に露光し、そして

露光後のレジスト膜をアルカリ性水溶液で現像すること、
を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のネガ型レジスト組成物から形成されたレジストパターンをマスキング手段として使用して、その下地の被処理基板を選択的に除去して予め定められた機能性要素層を形成する工程を含んでなることを特徴とする、電子デバイスの製造方法。

10

【請求項 5】

下記の工程：

前記ネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、

露光後のレジスト膜をアルカリ性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして
前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチングにより選択的に除去して前記機能性要素層を形成すること、
を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項 6】

20

前記レジストパターンの形成時、位相シフトマスクを介して露光を行うことを特徴とする、請求項 3 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しく述べると、塩基性水溶液によって現像可能なネガ型レジスト組成物、そしてそのようなレジスト組成物を使用したレジストパターンの形成方法及び電子デバイスの製造方法に関する。なお、本願明細書において使用したとき、「塩基性水溶液」なる語は、「アルカリ性水溶液」と同義であり、よって、本発明では、塩基性水溶液をアルカリ性水溶液ともいう。

30

【0002】

【従来の技術】

現在、半導体集積回路は高集積化が進み、LSI や VLSI が実用化されており、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため微細加工技術確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求の解決策として、露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行させており、さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光方法の研究も盛んに行われている。これにともないレジスト材料も、このような短波長での光の吸収がより少なく、感度が良好でかつ高いドライエッチング耐性を合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

【0003】

40

詳細に説明すると、近年、半導体製造における新しい露光光源としてフッ化クリプトン (KrF) エキシマレーザ (波長 248 nm) を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されており、実用化も始まっている。このような短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学増幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成が米国 IBM 社の H. Ito らによって提示されている (例えば、J.M.J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11 (1984), USP 4,491,628 (1985) を参照されたい)。このレジスト組成の場合、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて、見かけの量子収率を向上させて、高感度化を図ることを基本概念においている。

50

【 0 0 0 4 】

これまで非常に広く研究、利用されている、 t -ブトキシカルボニル (t -BOC) 化ポリビニルフェノール (PVP) に、光によって酸を発生する化合物、すなわち、光酸発生剤 (PAG、Photo Acid Generatorの略) を加えた化学増幅型ポジレジストを例にとって上記の基本概念を説明すると、レジスト膜の露光部では、露光後の加熱 (PEB) によって、保護基である t -BOC 基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素となる。また、 t -BOC 基の脱離時に生じたプロトン酸が触媒となって連鎖的に脱保護反応が進行し、露光部の極性が大きく変化する。この極性の大きな変化に対応させて、適切な現像液を選択することにより、レジストパターンを形成することができる。

【 0 0 0 5 】

さらに近年、ギガビットクラスのDRAM等の一層集積度の高いデバイスの作製に対して、より波長の短いArF (フッ化アルゴン) エキシマレーザ (波長 193nm) を用いたりソグラフィの研究も盛んになってきている。しかし、従来常用されているフェノール系樹脂は、このArFの短い波長では光の吸収が強いので、基材樹脂として使用することができない。すなわち、レジスト組成の基材樹脂から変更することが必須である。そこで、このような短波長で適用可能なレジストの開発が急務となってきている。

【 0 0 0 6 】

ArFの波長において適用可能な化学増幅型レジストとしては、従来ポジ型の開発が盛んに行われていた (例えばK. Nozaki et al, Chem. Mater., 6, 1492 (1994), K. Nakano et al., Proc. SPIE, 2195, 194 (1994), R.D. Allen et al., Proc. SPIE, 2438, 474 (1994), 特開平9-90637号公報, K. Nozaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 35, L528 (1996), K. Nozaki et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 10 (4), 545-550 (1997)を参照されたい)。実際に、単層ネガ型化学増幅型レジストの報告は少なく、また多くが架橋型レジストであった。架橋型レジストは、例えばA. Katsuyama et al., Abstracted Papers of Third International Symposium on 193nm Lithography, 51 (1997)、前田他、第58回応用物理学会講演予稿集No. 2,647 (3a-SC-17)(1997), T. Naito et al., Proc. SPIE, 3333, 503 (1998)、特開2000-122288号公報、特開2000-147769号公報などに開示されているように、露光部の架橋反応を利用して分子量を増大させることによって、現像液への未露光部との溶解度差を生じさせパターンニングを行うものである。このため、パターンの膨潤による微細加工の限界が避けられない。

【 0 0 0 7 】

最近では、ヒドロキシカルボン酸構造を利用した分子内ラクトン化 (例えば、Y. Yokoyama et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 13 (4), 579 (2000)を参照) や、ピナコール転移 (例えば、S. Cho et al., Proc. SPIE, 3999, 62 (2000)を参照) による極性変化を用いる単層ネガ型化学増幅型レジストの報告もされている。しかしながら、分子内ラクトン化を用いる場合では極性変化の割合が比較的小さく、高コントラストが得られにくいという問題があり、ピナコール転移の場合では、フッ素を含有することから基板密着性の問題や無水マレイン酸を含むことによる保存安定性の問題などがあり、未だ万全ではない。また、本発明者らも以前分子間保護反応による極性変化を用いる単層ネガ型化学増幅型レジストを開発しているが (例えば、特開平11-311860号公報及び特開平11-305436号公報を参照)、分子間反応であることから高感度が得られにくいという問題点があった。

【 0 0 0 8 】

ネガ型レジストは、近年盛んに研究されている超解像技術である位相シフトマスクやレベンソン型マスクと呼ばれる光学像を強調するマスク (露光波長以下の解像性を得る手法として有望) を用いる場合に必要であり、ArF露光でもネガレジストに対する要望は強い。これらのマスクは、ArFを光源とする場合は130nm以下の解像性が必要な場合に適用されると目されており、このように微細なパターンを膨潤無く解像できるレジストの開発が急務であった。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、現像液として塩基性水溶液を使用することができ、実用可能な感度を有していて膨潤のない微細パターンを形成することができる新規なネガ型レジスト組成物を提供することにある。

本発明の目的は、また、KrFあるいはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッチング耐性にも優れた新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

本発明の目的は、さらに、露光部と未露光部の極性の差を大きくして、高感度、高コントラスト及び高解像度とを兼ね備える微細なパターンが形成可能な新規なレジスト組成物を提供することにある。

10

また、本発明の目的は、本発明のレジスト組成物を使用する有用な方法を提供することにある。

【0011】

本発明の1つの目的は、本発明のレジスト組成物を使用してレジストパターンを形成する方法を提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、本発明のレジスト組成物を使用して、LSI、VLSI等の半導体装置やMRヘッド等の磁気記録ヘッドをはじめとした各種の電子デバイスを製造する方法を提供することにある。

【0012】

20

本発明の上記した目的や、その他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

【0013】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意研究の結果、化学増幅型レジスト組成物において、アルカリ可溶性基を有し、塩基性水溶液に可溶性皮膜形成性の重合体を基材樹脂として使用するとともに、その皮膜形成性の重合体に、アセタールによって保護されたビニルエーテル構造を組み合わせたことが重要であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0014】

30

すなわち、本発明は、アセタールによって保護されたビニルエーテル構造（アセタール保護化ビニルエーテル構造）を分子内に有する構成成分を少なくとも含むことを特徴とするネガ型レジスト組成物にある。

本発明のネガ型レジスト組成物において、アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する構成成分は、いろいろな形態をとることができるけれども、好ましくは、塩基性水溶液に可溶でアルカリ可溶性基を有する皮膜形成性の重合体であり、この皮膜形成性の重合体の側鎖にアセタール保護化ビニルエーテル構造が含まれる重合体である。このような場合において、本発明のネガ型レジスト組成物は、好ましくは、皮膜形成性の重合体と、結像用放射線を吸収して分解するとアセタール保護化ビニルエーテル構造が脱アセタール反応を起こした後、前記アルカリ可溶性基と反応しうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含んでなり、そして自体塩基性水溶液に可溶であり、露光後は露光部がアルカリ不溶となる。

40

【0015】

アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する構成成分は、その分子中にアセタール保護化ビニルエーテル構造が含まれる化合物であってもよい。このような場合において、本発明のネガ型レジスト組成物は、好ましくは、アセタール保護化ビニルエーテル構造含有の化合物を、塩基性水溶液に可溶でアルカリ可溶性基を有する皮膜形成性の重合体及び結像用放射線を吸収して分解するとアセタール保護化ビニルエーテル構造が脱アセタール反応を起こした後、前記アルカリ可溶性基と反応しうる酸を発生可能な光酸発生剤と組み合わせて含んでなり、そして自体塩基性水溶液に可溶であり、露光後は露光部がアルカリ不溶となる。

50

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、下記の工程：

本発明のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線を選択的に露光し、そして

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、
を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法にある。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、本発明のネガ型レジスト組成物から形成されたレジストパターンをマスキング手段として使用して、その下地の被処理基板を選択的に除去して予め定められた機能性要素層を形成する工程を含むことを特徴とする、電子デバイスの製造方法にある。ここで、「機能性要素層」は、以下に詳細に説明するように、電子デバイス内にその構成員として含まれるものであって、その電子デバイスの機能の発揮に貢献し得る任意のパターン化された層を指している。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の電子デバイスの製造方法は、好ましくは、下記の工程：

本発明のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射線を選択的に露光し、

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして
前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチングにより選択的に除去して前記機能性要素層を形成すること、
を含むように構成される。

20

【 0 0 1 9 】

さらに、本発明のレジストパターンの形成方法及び電子デバイスの製造方法では、好ましくは、レジストパターンの形成時、位相シフトマスクを介してレジスト膜の露光が行われる。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

本発明によるネガ型レジスト組成物、レジストパターンの形成方法及び電子デバイスの製造方法は、それぞれ、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい形態で実施することができる。

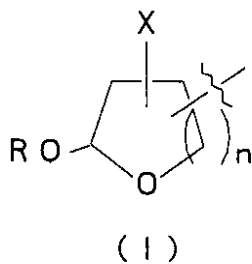
30

本発明は、1つの面において、アルカリ可溶性基を有し、塩基性水溶液に可溶な皮膜形成性の重合体であって、アセタールによって保護されたビニルエーテル構造（アセタール保護化ビニルエーテル構造）がそれに組み合わせられた皮膜形成性の重合体と、結像用放射線を吸収して分解すると前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が前記アルカリ可溶性基を保護しうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含んでなり、その際、前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が、次式（Ⅰ）～（Ⅲ）のいずれかにより表される構造を含むことを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なネガ型レジスト組成物にある。

【 0 0 2 1 】

40

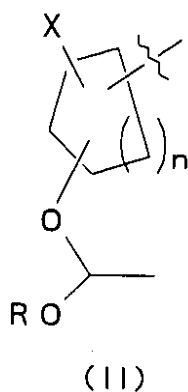
【化 4】



10

【 0 0 2 2 】

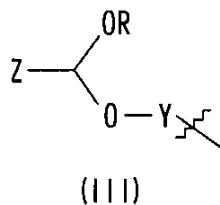
【 化 5 】



20

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



30

【 0 0 2 4 】

上式において、

Xは、水素原子を表すかもしくは任意の置換基を表す。この置換基Xは、置換もしくは非置換のいずれであってもよい。適当な置換基として、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、アリール基（フェニル基等）、アルケニル基などを挙げることができる。また、この置換基Xは、必要に応じて、その基自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造が結合していてもよく、その場合、1，2位を除く任意の位置にアセタール保護化ビニルエーテル構造が結合可能である。

【 0 0 2 5 】

Rは、任意の炭化水素基を表す。これらの炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のいずれであってもよく、また、置換もしくは非置換のいずれであってもよい。適当な

40

50

炭化水素基として、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、アリアル基（フェニル基等）、アルケニル基などを挙げることができる。Yは、シクロヘキシレン基又はアダマンチレン基を表す。

【0026】

Zは、水素原子を表すかもしくは任意の置換基、例えば、アルキル基、アリアル基、アルケニル基などを表す。この置換基Zは、置換もしくは非置換のいずれであってもよい。また、この置換基Zは、必要に応じて、その基自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造が結合していてもよい。置換基Zは、置換基Xと同一であってもよい。

【0027】

nは、環系を構成する炭素原子の数を表し、1～6の整数である。
上述のようなアセタール保護化ビニルエーテル構造は、皮膜形成性の重合体の任意の位置に結合することができる。すなわち、このようなアセタール保護化ビニルエーテル構造は、本発明の作用効果に対して悪い影響を及ぼすことがない限りにおいて、皮膜形成性の重合体の任意の位置で存在することができる。

【0028】

本発明のネガ型レジスト組成物では、アセタール保護化ビニルエーテル構造を上述のように重合体中に含ませて、皮膜形成性の重合体自体を「アセタール保護化ビニルエーテル構造を分子内に有する構成分子」そのものとして使用することの代わりに、あるいはそれと同時に、皮膜形成性の重合体に組み合わせて1つの成分（添加剤）として使用してもよい。すなわち、このネガ型レジスト組成物は、アセタール保護化ビニルエーテル構造含有の化合物を、塩基性水溶液に可溶でアルカリ可溶性基を有する皮膜形成性の重合体及び結像用放射線を吸収して分解すると前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が脱アセタール反応を起こした後、前記アルカリ可溶性基と反応しうる酸を発生可能な光酸発生剤と組み合わせて含んでなり、そして自体塩基性水溶液に可溶であり、露光後は露光部がアルカリ不溶となることを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なネガ型レジスト組成物にある。

【0029】

本発明は、被処理基板上にネガティブなレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能な化学増幅型レジスト組成物に関するものである。

このレジスト組成物は、前記したように、

（a）アルカリ可溶性基を含有し、自体塩基性水溶液に可溶である皮膜形成性の重合体（基材樹脂）と、

（b）アセタールで保護されたビニルエーテル構造（アセタール保護化ビニルエーテル構造）を分子内に有する構成成分（この構成成分は、皮膜形成性の重合体がそれを兼ねてもよく、さもなければ、皮膜形成性の重合体とは独立した、アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する化合物であってもよい）と、

（c）結像用放射線を吸収して分解すると、前記ビニルエーテル構造を有する構成成分（b）が前記アルカリ可溶性基を保護させうる酸を発生可能なPAG（光酸発生剤）とを含んでいる。また、構成成分（b）のアセタール保護化ビニルエーテル構造は、好ましくは、前式（I）～（III）のいずれかにより表される構造を有している。

【0030】

ここで、本発明のレジスト組成物における化学増幅のメカニズムを下記のようなアセタール保護化ビニルエーテル構造含有の皮膜形成性の重合体を例に説明すると、次の通りである。

【0031】

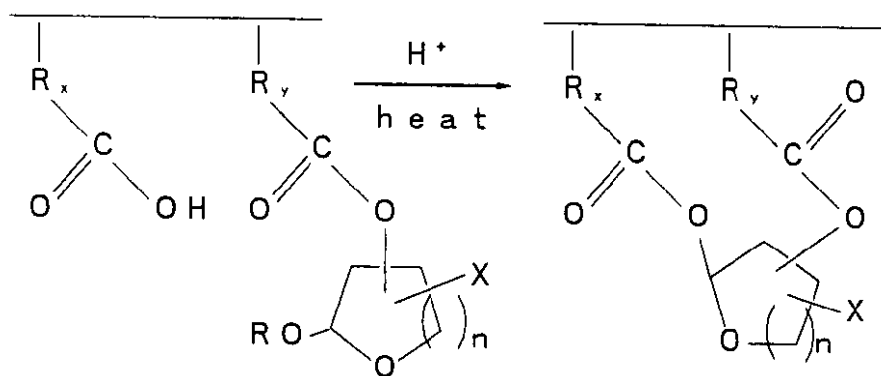
【化7】

10

20

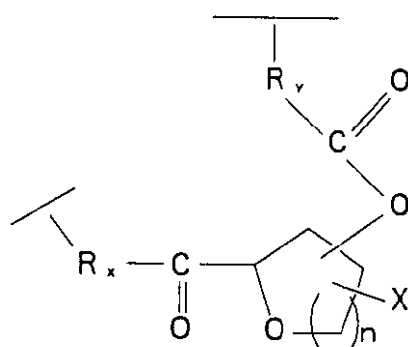
30

40



10

又は

+ ROH + H⁺

20

【 0 0 3 2 】

レジスト組成物中の P A G は、レジスト膜の形成後に結像用放射線に暴露されると、その放射線を吸収し酸を発生する。次いで、この露光後のレジスト膜を加熱すると、先に生じた酸が触媒的に作用して、レジスト膜の露光部において上記のような分子内または分子間エステル化反応が進行し、重合体のアルカリ可溶性が消失する。

30

【 0 0 3 3 】

本発明のレジスト組成物では、基材樹脂として使用する皮膜形成性の重合体に、アルカリ可溶性基を含ませ、かつ前式 (I) ~ (III) で示されるような、酸触媒の存在下における加熱により容易にアルカリ可溶性基を保護することができるビニルエーテル構造を含有させている。さらに、その保護反応によってプロトン酸を再生する増幅型のため高感度を達成できる。また、感応基が保護された後はアルカリ可溶性基が消失 (上記の反応式ではエステルに変化) するため、レジスト膜の露光部はアルカリ不溶となり、従って塩基性水溶液で現像後ネガティブパターンが形成できる。なお、本発明では重合体において生じる極性変化を用いてパターン形成を行っているため、膨潤のないパターンが得られる。

40

【 0 0 3 4 】

本発明のレジスト組成物で基材樹脂として使用する皮膜形成性の重合体は、アルカリ可溶性基を有し、塩基性水溶液に可溶である限りにおいて、すなわち、アルカリ可溶性である限りにおいて、特に限定されるわけではないけれども、好ましくは、それを構成するモノマ単位の少なくとも 1 つが、(メタ)アクリレート系モノマ単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマ単位、ビニルフェノール系モノマ単位、N-置換マレイミド系モノマ単位、スチレン系モノマ単位、またはノルボルネンに代表される多環性脂環式炭化水素部分を有するモノマ単位であるものであり、さらに好ましくは、その多環性脂環式炭化水素部分にアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表される構造を有している

50

モノマ単位であるものである。また、かかる皮膜形成性の重合体は、アルカリ可溶性を有するケイ素含有重合体であってもよい。さらに、かかる皮膜形成性の重合体は、単独重合体であってもよく、さもなければ、2成分共重合体、3成分共重合体等の共重合体であってもよい。

【0035】

前記したアルカリ可溶性の重合体が共重合体の形態をとる場合、アルカリ可溶性基を有するモノマ単位の重合相手モノマ単位は、重合体が現像液に対し適切なアルカリ可溶性を保持できる限りどのような構造を有していてもよい。さらに、前記したアルカリ可溶性重合体が3成分共重合体の形態であっても、前記と同様に重合体がアルカリ可溶性を保持している限り自由であり、そのような組み合わせも好ましい。また、この場合アルカリ可溶性基を有する第1のモノマ単位に加えて、弱いアルカリ可溶性基を有する第2のモノマ単位を含んでいてもよく、かつそのような組み合わせも好ましい。前記したアルカリ可溶性重合体がケイ素含有重合体であって複数種のユニットからなる場合も、同様に重合体がアルカリ可溶性を保持している限り自由であり、また、弱いアルカリ可溶性基を有するユニットを含んでいてもよく、そのような組み合わせが好ましい。

10

【0036】

アルカリ可溶性重合体が特に3成分共重合体の形態をとる場合について、さらに説明する。このような場合には、共重合体の第1のモノマ単位にカルボン酸に代表される強いアルカリ可溶性基を有し、その第2のモノマ単位に例えばラクトン環構造、酸無水物、イミド環構造などを有する弱いアルカリ可溶性基を用いることができる。このような場合には、強いアルカリ可溶性基と弱いアルカリ可溶性基の含有量をコントロールすることによって、基材樹脂のアルカリ溶解速度を好ましい値に調整することが容易になる。また、第3のモノマ単位にはエッチング耐性を有する官能基を有するものを用いることも可能であり、それはレジストとして非常に好ましい。

20

【0037】

本発明のアルカリ可溶性重合体において、アルカリ可溶性基を有するモノマ単位の占める割合は、樹脂自体が適切なアルカリ可溶性を示す限りにおいては問われないが、ネガレジストとして実現可能と考えられる適切なアルカリ溶解速度(2.38% TMAH 現像液での溶解速度が100 / s ~ 10000 / s)を得ることを考慮すると、例えば2成分以上のモノマからなる重合体の場合、アルカリ可溶性基を有するモノマ単位の含有率は5 ~ 95モル%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは30 ~ 70モル%の範囲である。このモノマ単位の含有率が5モル%を下回ると、カルボン酸より酸性度の弱いアルカリ可溶性基の場合は、アルカリ溶解性が不十分のため満足のいくパターンニングが不可能になる。また逆に95モル%を上回ると、カルボン酸よりも酸性度の強いアルカリ可溶性基の場合は、アルカリ可溶性が強すぎるため塩基性水溶液への溶解速度が速すぎてしまい、パターンニングが困難になる。従って、使用するアルカリ可溶性基の酸性度によって適切にかかるモノマ単位の含有率を制御することが望ましい。

30

【0038】

また、アルカリ可溶性重合体においてアセタール保護化ビニルエーテル構造を有するモノマ単位の占める割合は、樹脂自体が適切なアルカリ可溶性を示し、十分なパターンニングが行える限りにおいては問われないが、露光後の加熱(PEB)を行った後の2.38% TMAH 現像液での溶解速度が0 ~ 40 / s 程度に収まるように反応しうる含有率に制御することが望ましい。例えば2成分以上のモノマからなる重合体の場合、アルカリ可溶性基を有するモノマ単位の含有率は5 ~ 95モル%の範囲が好ましく、より好ましくは30 ~ 70モル%の範囲である。

40

【0039】

さらに、上記したように、アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する化合物を添加剤としてレジスト中で使用することも好ましいが、そのような場合は、基材樹脂として使用する皮膜形成性の重合体のアルカリ溶解速度に大きく依存するが、前記した適切なアルカリ溶解速度を有する重合体に対しては、1 ~ 80重量%(wt%)の含有量が推奨される。

50

より好ましくは、10～40重量%の範囲である。

【0040】

さらに具体的に説明すると、本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられるアルカリ可溶性重合体は、上記したような条件、特に適切なアルカリ溶解速度を有するという条件を満たす限りにおいて、特に限定されるものではないけれども、ノボラックレジスト並のドライエッチング耐性を得ることを考慮に入れた場合、多環性脂環式炭化水素系化合物をエステル基に有するアクリレート系モノマ単位やメタアクリレート系モノマ単位との重合体、ビニルフェノール系重合体、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体、ノルボルネン系重合体などが好ましい。特に、アクリレート系重合体、メタアクリレート系重合体、ノルボルネン系重合体などは、露光光源として深紫外線、特に250nm以下の波長を持つ光源を使用する場合に、その波長の光の吸収が小さいという重要な特徴を有するので、有利に使用することができる。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、一般的に深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

10

【0041】

また、被処理基板の形状や要求される加工精度等によって、ノボラックレジストを上回るドライエッチング耐性が必要とされる場合もある。例えば、被処理基板に段差があり、一般的な単層レジストでは対応できない場合が、これに相当する。このような場合には、感光性をもたない平坦化用の下層レジストと、感光性を有するケイ素含有の上層レジストとからなる二層レジスト法を適用することで、微細加工を可能とすることができる。二層レジスト法は、周知のように、上層レジストをパターニング後、得られたレジストパターンを下地の下層レジストにエッチングによって転写し、さらに続けて、得られた高アスペクト比のパターンをマスクとして、被処理基板の微細加工を行う方法である。このような場合には、本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられるアルカリ可溶性重合体は、ケイ素含有重合体、すなわち、シロキサン重合体、ポリシラン重合体などであることが好ましい。シロキサン重合体やポリシラン重合体なども、露光光源として深紫外線、特に250nm以下の波長をもつ光源を使用する場合に、その波長の光の吸収が小さいという重要な特徴を有するからである。

20

【0042】

特にArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光波長を光源として用いる場合には、ドライエッチング耐性とともに対応波長(193nm)における透明性が必要となるため、上記したようにドライエッチング耐性の高いアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表されるような多環性脂環式炭化水素構造を含有するエステル基を有する重合体、とりわけアクリレート系重合体、メタアクリレート系重合体あるいはノルボルネン系重合体を使用するのが好ましい。ケイ素含有重合体についても、同様のことが言える。

30

【0043】

上記したようなアクリレート系又はメタアクリレート系重合体及びその他のアルカリ可溶性重合体の分子量(重量平均分子量、Mw)は、広い範囲で変更可能であるが、通常、2,000～1,000,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは3,000～50,000の範囲である。

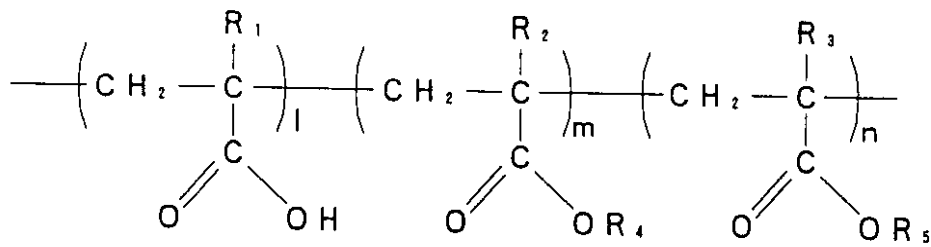
40

本発明の実施において有利に使用することができるアルカリ可溶性重合体は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども次のような重合体を包含する。なお、式中のj, k, l, m及びnは、それぞれ、上記した重量平均分子量を得るのに必要なモノマ単位(繰り返し単位)の数であり、R₁～R₃は特に断りのない限り任意の置換基、例えば水素原子、ハロゲン原子(塩素、臭素等)、低級アルキル基(メチル基、エチル基等)、シアノ基、その他であり、それぞれ、同一でも異なってもよい。

(1)アクリレート系又はメタアクリレート系重合体:

【0044】

【化8】



10

【 0 0 4 5 】

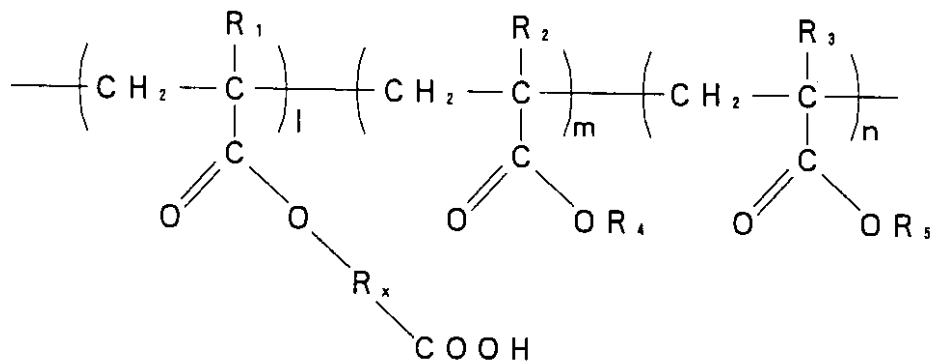
上記構造式において、 R_4 は、例えばラクトン環に代表されるような弱いアルカリ可溶性基を示すが、これを含むモノマ単位はアルカリ溶解速度がネガレジストの基材樹脂として適切な値を示す限り、必須の単位ではない。 R_5 はアセタールで保護されたビニルエーテル構造を有する単位を示す。

上記した構造の他に、次式に示すようにアルカリ可溶性基であるカルボン酸を有するエステル基を含有する構造のものでももちろんよい。

【 0 0 4 6 】

20

【 化 9 】



30

【 0 0 4 7 】

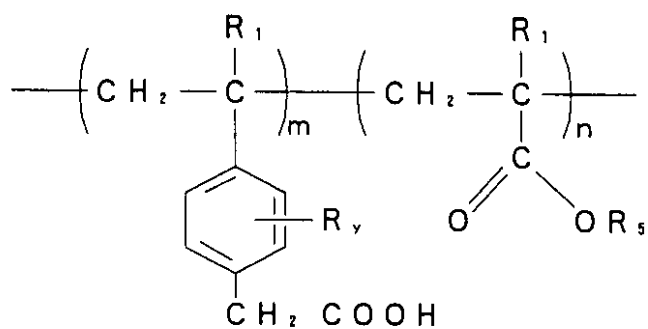
上記構造式において、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、前記定義に同じである。 R_x は任意の構造をとることが出来るが、多環性脂環族の構造をとることが好ましい。

(2) 以下に示すようなスチレン系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【 0 0 4 8 】

40

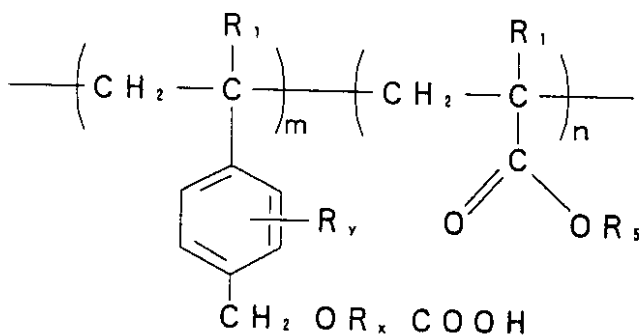
【 化 1 0 】



10

【0049】

【化11】



20

30

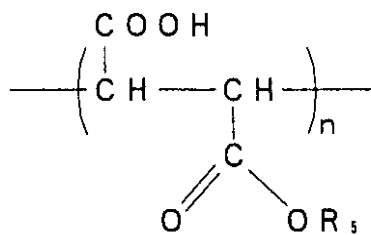
【0050】

上記構造式において、 R_y は任意の置換基を示す。 R_x は前記と同様に選択することが好ましい。

(3) 以下に示すようなフマル酸系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【0051】

【化12】



40

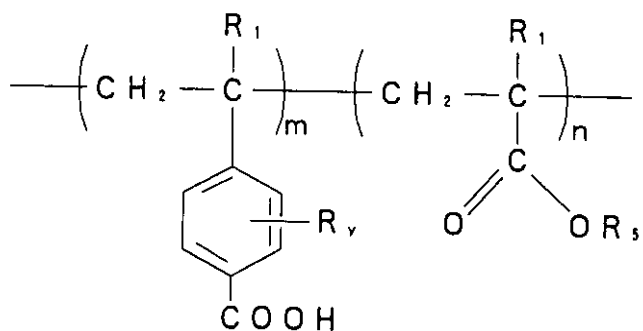
【0052】

(4) 以下に示すようなビニル安息香酸系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【0053】

50

【化 1 3】



10

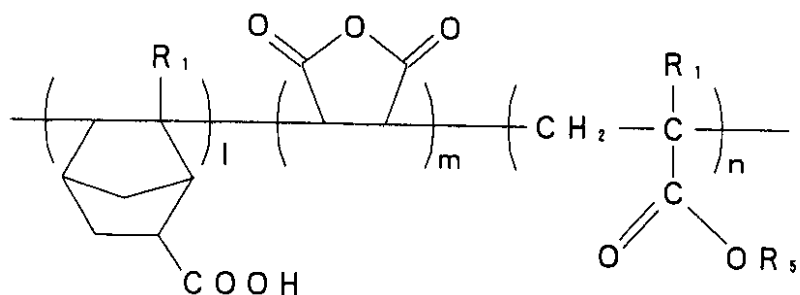
【0054】

(5) 以下に示すようなノルボルナン系単位やその誘導体をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【0055】

【化 1 4】

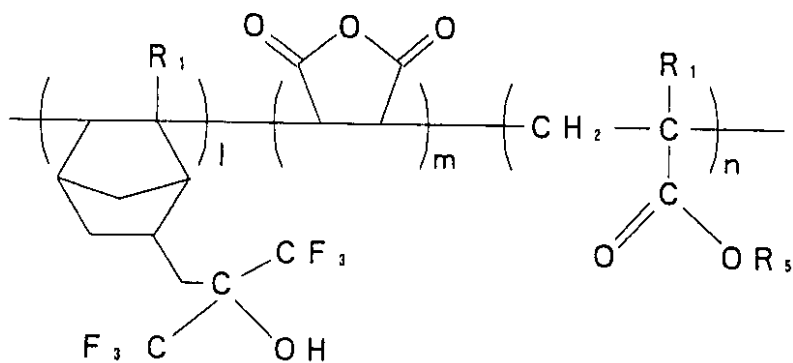
20



30

【0056】

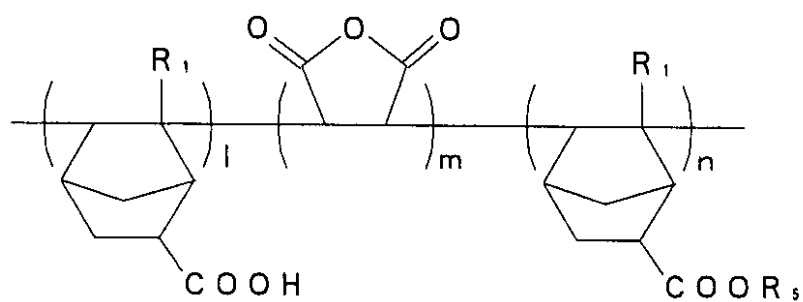
【化 1 5】



40

【0057】

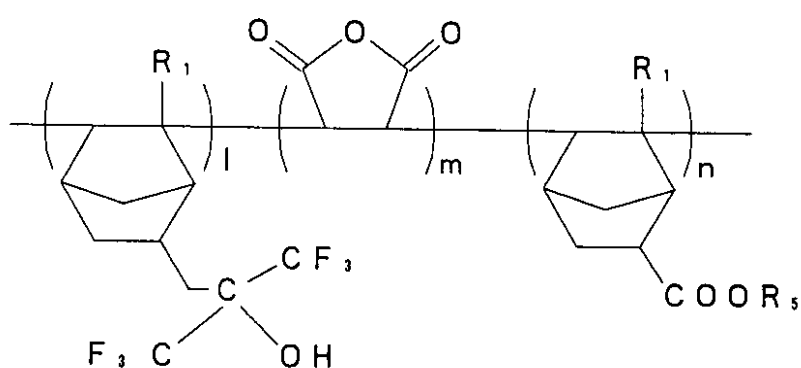
【化 1 6】



10

【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】



20

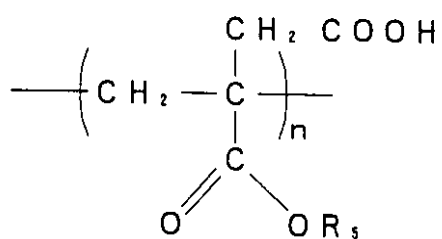
【 0 0 5 9 】

(6) 以下に示すようなイタコン酸系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体 :

30

【 0 0 6 0 】

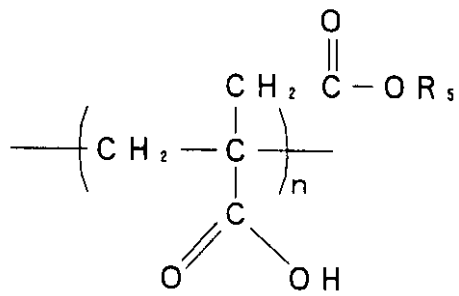
【 化 1 8 】



40

【 0 0 6 1 】

【 化 1 9 】



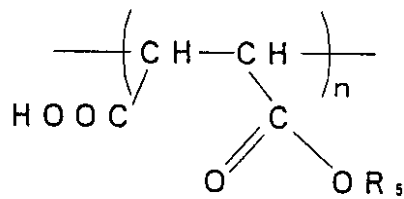
10

【 0 0 6 2 】

(7) 以下に示すようなマレイン酸系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【 0 0 6 3 】

【 化 2 0 】



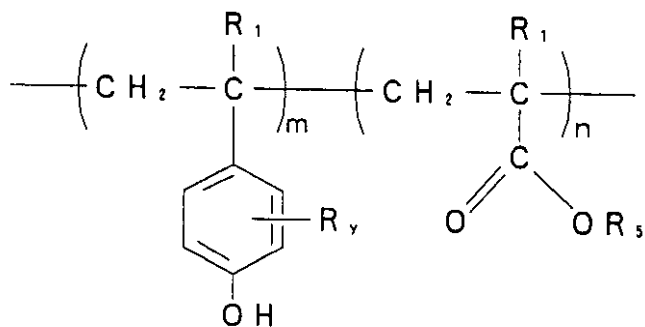
20

【 0 0 6 4 】

(8) 以下に示すようなビニルフェノール系単位をアルカリ可溶性基として含む重合体：

【 0 0 6 5 】

【 化 2 1 】



40

【 0 0 6 6 】

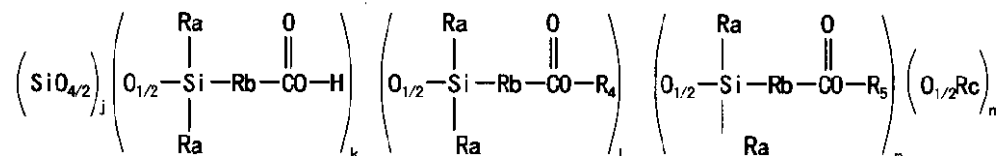
なお、これらの重合体は、先にも説明したように、その他の適当なモノマー単位と組み合わせて任意の共重合体（３成分以上のものも含む）を構成していてもよい。

50

(9) 以下に示すようなシロキサン系単位をアルカリ可溶性基として含むケイ素含有重合体：

【 0 0 6 7 】

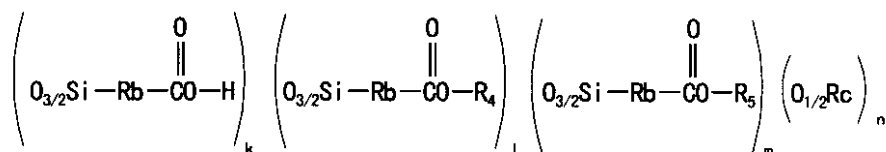
【 化 2 2 】



10

【 0 0 6 8 】

【 化 2 3 】



20

【 0 0 6 9 】

上式において、R a は一価の炭化水素基 - C_nH_{2n+1} (式中、n は 1 ~ 3 の整数である) 、例えばメチル基などを表し、R b は二価の炭化水素基 - C_nH_{2n} - (式中、n は 2 ~ 5 の整数である) 、例えばエチレン基などを表し、そして R c は、水素原子、一価の炭化水素基 - C_nH_{2n+1} (式中、n は 1 ~ 3 の整数である) 、例えばメチル基など、又はトリオルガノシリル基を表す。また、式中の R₄ は、前記したように、例えばラクトン環に代表されるような弱いアルカリ可溶性基を示すが、これを含むモノマ単位はアルカリ溶解速度がネガレジストの基材樹脂として適切な値を示す限り、必須の単位ではない。R₅ はアセタールで保護されたビニルエーテル構造を有する単位を示す。

30

【 0 0 7 0 】

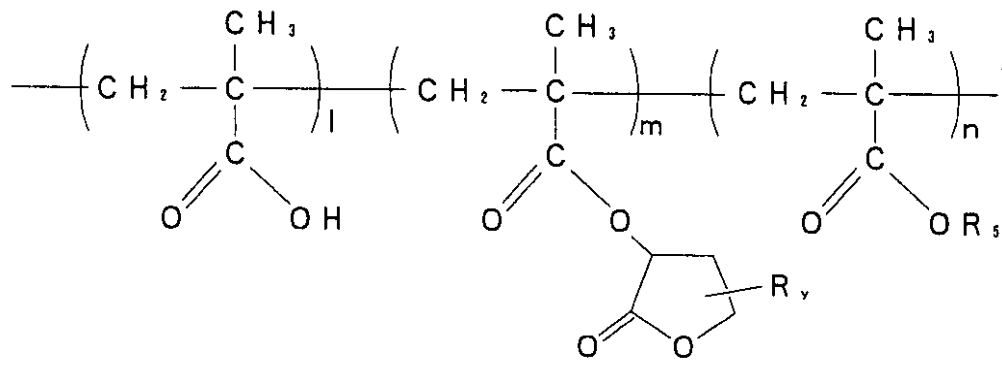
これらのケイ素含有重合体も、その他の有用なアルカリ可溶性重合体と同様に、上気した以外の任意の置換基を必要に応じて有していてもよく、あるいは、その他の適当なケイ素含有単位を組み合わせ、任意の構造を有していてもよい。

本発明において、使用することのできるアルカリ可溶性重合体は、さらに詳しく説明すると、例えば以下に示すものである。

40

【 0 0 7 1 】

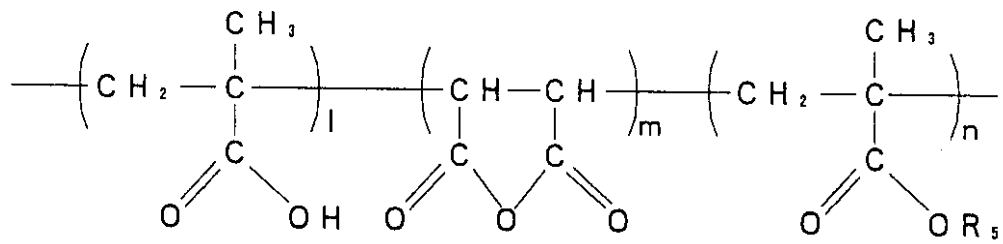
【 化 2 4 】



10

【 0 0 7 2 】

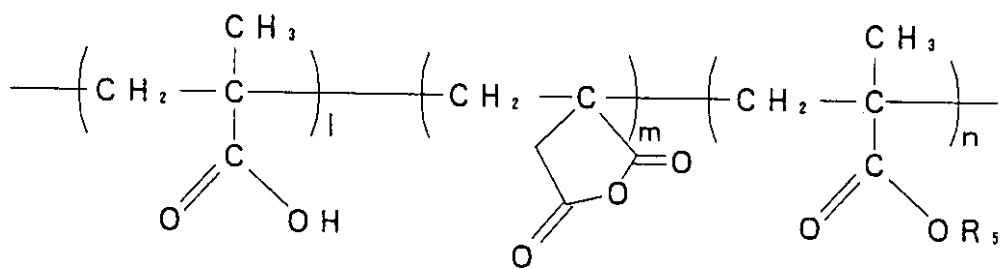
【 化 2 5 】



20

【 0 0 7 3 】

【 化 2 6 】

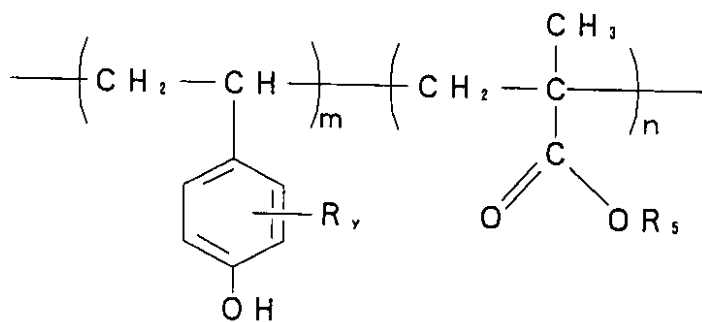


30

【 0 0 7 4 】

【 化 2 7 】

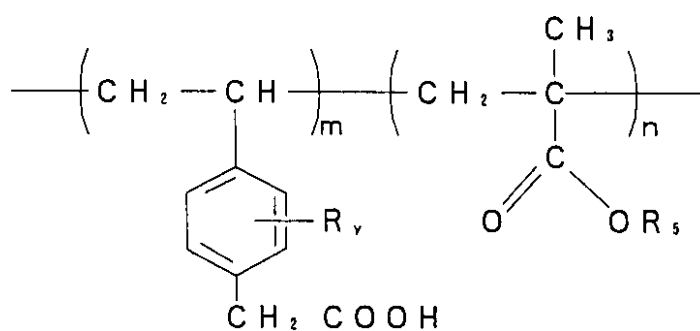
40



10

【 0 0 7 5 】

【 化 2 8 】

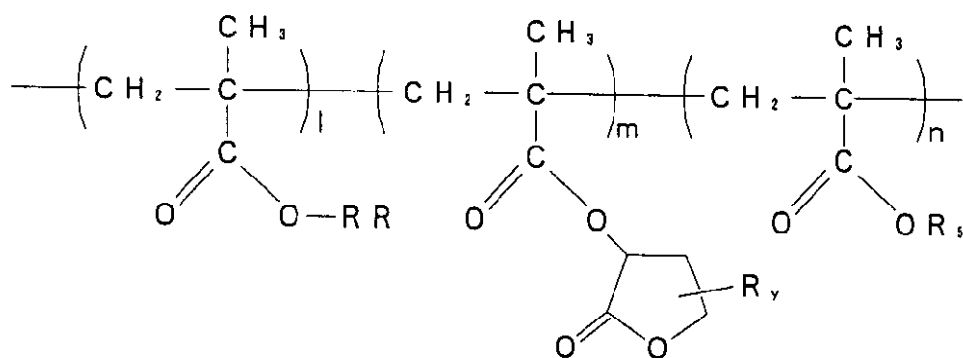


20

【 0 0 7 6 】

【 化 2 9 】

30



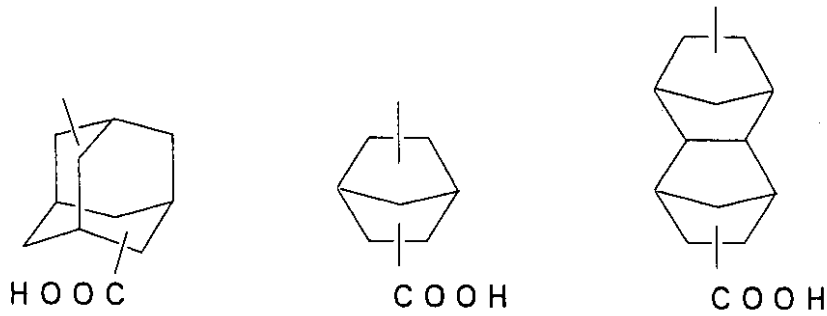
40

【 0 0 7 7 】

上式において、PRは、例えば、以下に示すような置換基を示す。

【 0 0 7 8 】

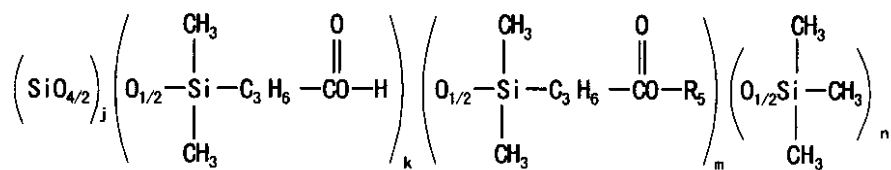
【 化 3 0 】



10

【 0 0 7 9 】

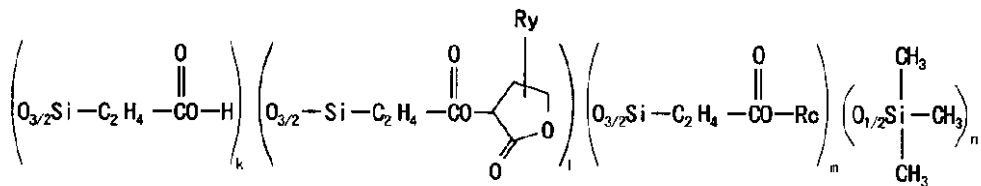
【 化 3 1 】



20

【 0 0 8 0 】

【 化 3 2 】



30

【 0 0 8 1 】

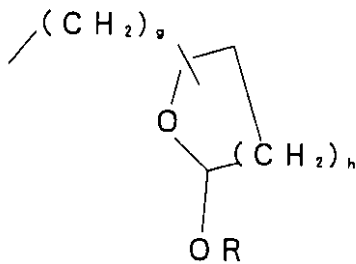
上式において、 R_5 、 R_y 及び R_c は、それぞれ、前記定義に同じである。

なお、上記したアルカリ可溶性重合体はあくまでも一例であり、これらの構造に限定されるものではない。また、上式において、 R_y 及び R_5 は前記した通りである。上記の構造式において、 R_5 として有利に使用できる官能基には、例えば、以下に挙げる構造のものが含まれる。

40

【 0 0 8 2 】

【 化 3 3 】



10

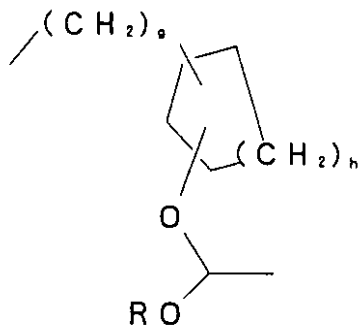
【 0 0 8 3 】

上式で示される官能基は環状エーテル類であり、式中の g 及び h は 1 ~ 6 の整数であり、 R の定義は前記と同じである。

【 0 0 8 4 】

【 化 3 4 】

20



30

【 0 0 8 5 】

上式で示される官能基は脂環式エーテル類であり、この脂環構造が複合したいわゆる多環性脂環族でももちろん構わない。また、式中の g 、 h 及び R の定義は前記と同じである。本発明で使用するアルカリ可溶性重合体は、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調製することができる。例えば、所定のモノマー成分をフリーラジカル開始剤として AIBN (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) の存在下で加熱することによって有利に調製することができる。また、メタクリレート系重合体以外のアルカリ可溶性重合体も、同様に常法に従って有利に調製することができる。

【 0 0 8 6 】

40

また、メタクリレート系重合体は深紫外領域で高い透明性を有することがよく知られており、前記した樹脂と、添加するビニルエーテル化合物やエポキシ化合物の構造において、190 ~ 250 nm の波長範囲でモル吸光係数の大きな発色団を含まない構造を適宜選択すれば、適量の PAG (光酸発生剤) と組み合わせて、深紫外線を用いた露光にも有利に対応できる高感度なレジストとなる。さらに、シロキサン重合体等は、深紫外領域においてより高い透明性を有するため、メタクリレート系重合体と同様、深紫外線を用いた露光に有利に対応できる高感度なレジストとなる。

【 0 0 8 7 】

前記したようなアルカリ可溶性重合体には、アセタールによって保護されたビニルエーテル構造が含まれ、酸触媒反応によってアルカリ可溶性基が保護される。その保護反応によ

50

リプロトン酸を再生できるため高感度を達成することができる。また、保護反応後にはアルカリ可溶性基が消失するため、レジスト膜の露光部は塩基性水溶液に不溶となり、従って現像によって未露光部が溶解したネガティブパターンが得られる。この場合、基材樹脂において生じる極性変化を利用しているため、膨潤のないパターンが得られるという利点がある。

【 0 0 8 8 】

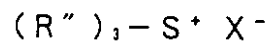
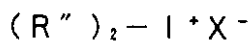
本発明の化学増幅型レジストにおいて、上記したような酸感応性重合体と組み合わせて用いられる光酸発生剤（PAG）は、レジストの化学において一般的に用いられているPAG、すなわち紫外線、遠紫外線、真空紫外線、X線等の放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質を用いることができる。本発明において使用できるPAGは、以下に列挙する

10

（１）オニウム塩類：

【 0 0 8 9 】

【化 3 5】



20

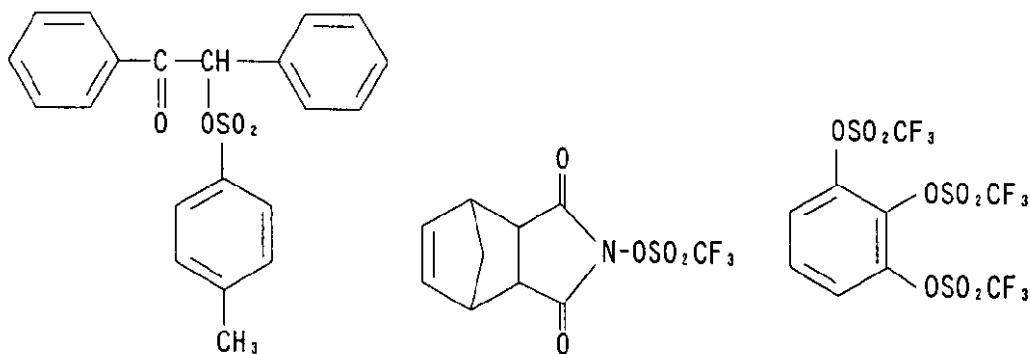
【 0 0 9 0 】

上式において、R''は置換もしくは非置換の芳香族環または脂環式基を表し、XはBF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、CF₃SO₃、ClO₄などを表す。

（２）スルホン酸エステル類：

【 0 0 9 1 】

【化 3 6】



30

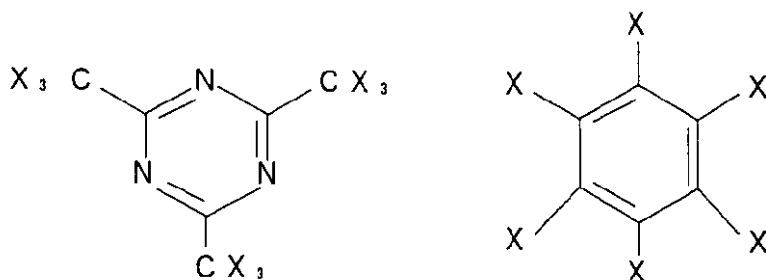
40

【 0 0 9 2 】

（３）ハロゲン化物類：

【 0 0 9 3 】

【化 3 7】



$X = \text{Cl}, \text{Br}$ 等

10

【0094】

これらのPAGの他に、必要ならば、例えば特開平9-90637号公報及び特開平9-73173号公報に開示されるようなPAGを使用してもよい。

上記したようなPAGは、本発明のレジスト組成物中においていろいろな量で 사용할ことができる。PAGの使用量は、それが露光光源に曝されたあと発生する酸の強さに依存するが、通常0.1～50質量%（重合体の重量に対する百分率）が推奨されるが、より好ましくは1～15質量%の範囲である。なお、本発明のレジスト組成物では、露光波長における吸光度が $1.75 \mu\text{m}^{-1}$ 以下になるように、重合体及びPAGの構造ならびにPAGの使用量を考慮することが好ましい。

20

【0095】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記したアルカリ可溶性重合体、ビニルエーテル系化合物（さらにエポキシ化合物を加えてもよい）及びPAGを適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどであるが、これらの溶媒のみに限定はされない。特に、アルカリ可溶性重合体としてケイ素含有重合体を使用する場合には、上述のような各種の有機溶媒に加え、メチルイソブチルケトン、*n*-ブチルエーテルまたはそれらの混合物を含む群から選ばれた有機溶媒に溶解して、溶液の形で提供することができる。また、これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、スピン塗布等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

30

【0096】

また、本発明のレジスト溶液には、必要に応じて、上記したような溶媒（主溶媒）に加えて補助溶媒を使用してもよい。補助溶媒は、溶質の溶解性及び溶液の塗布均一性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や塗布均一性が所望の状態でない場合に、通常、主溶媒に対して1～30重量%の範囲で添加するのが好ましく、より好ましくは10～20重量%である。有用な補助溶媒の例は、以下に限定されるものではないが、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルなどである。これらの補助溶媒も、主溶媒と同様に、単独で使用してもよく、さもないと、2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0097】

本発明のレジスト組成物は、露光光源の波長（180～300nm）における吸光度が $1.75 \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。このような吸光度を有するレジスト組成物において、十分なパターンニング特性を得ることができるからである。

また、本発明は、そのもう1つの面において、ネガティブなレジストパターンを形成する

50

方法であって、下記の工程：

本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線を選択的に露光し、そして
露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、
を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法にある。

【 0 0 9 8 】

本発明によるレジストパターンの形成方法において、被処理基板上に形成されたレジスト膜は、それを選択的露光工程に供する前とその後、加熱処理に供することが好ましい。すなわち、本発明では、レジスト膜をその露光前にプリベーク処理に供するとともに、露光の後であって現像を行う前、P E B（露光後ベーク処理）に供することが好ましい。これらの加熱処理は、常法に従って有利に実施することができる。

10

【 0 0 9 9 】

本発明のネガティブレジストパターンの形成は、通常、次のようにして実施することができる。

まず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板であることができ、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などを挙げることができる。また、これらの基板に上方には、必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化膜層、配線用金属層、層間絶縁膜層、磁性膜などが存在していてもよく、また各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらに、これらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば、1，1，1，3，3，3 - ヘキサメチルジシラザン（H M D S）等を挙げることができる。

20

【 0 1 0 0 】

レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として非処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は約 0 . 1 ~ 2 0 0 μ m の範囲が推奨されるが、K r F や A r F などのエキシマレーザでの露光の場合は、0 . 1 ~ 1 . 5 μ m の範囲が推奨される。なお、形成されるレジストの膜厚は、その用途などの要因に応じて広く変更することができる。

30

【 0 1 0 1 】

基板上に塗布したレジスト膜は、それを結像用放射線を選択的に露光する前に、約 6 0 ~ 1 8 0 の温度で約 3 0 ~ 1 2 0 秒間に渡ってプリベークすることが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスでの常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えばホットプレート、赤外線加熱オープンなどを挙げることができる。

【 0 1 0 2 】

次いで、プリベーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線を選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X 線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件はその都度適当な条件を選択することができるが、特に本発明では、先にも述べたように、エキシマレーザ（波長 2 4 8 nm の K r F レーザ、波長 1 9 3 nm の A r F レーザ、波長 1 5 7 nm の F₂ レーザ等）を露光光源として有利に使用することができる。付言すると、本願明細書では、“放射線”なる語を用いた場合、これらのいかなる光源からの放射線をも意味するものとする。

40

【 0 1 0 3 】

また、この露光工程は、位相シフトマスクやレベンソン型マスクを介して行うのが有利である。これらのマスクを本発明のネガ型レジストと組み合わせると、微細なパターンを膨潤なく描くことができるからである。

露光後のレジスト膜を P E B（露光後ベーク処理）に供することによって、酸を触媒とし

50

たアルカリ可溶性基の保護反応を生じさせる。この露光後ベークは保護反応が十分に起こる範囲で有れば先のプリベークと同様に行うことができる。例えばベーク温度は約 60 ~ 180 の温度で約 30 ~ 120 秒間に渡って行うことができるが、所望のパターンサイズ、形状などによって調節することが好ましい。

【0104】

P E B の後、レジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像には、スピンデベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表される周期律表のⅠ，Ⅱ族に属する金属水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テトラメチルアンモニウム（T M A H）の水溶液である。現像効果の向上のため、例えば界面活性剤のような添加物を現像液に加えてもよい。現像の結果として、レジスト膜の未露光領域が溶解除去せしめられ、露光領域のみがネガティブレジストパターンとして基板上に残留する。

10

【0105】

本発明は、また、本発明のネガ型レジスト組成物を使用した電子デバイスの製造方法と、それによって製造される電子デバイスにある。ここで、電子デバイスとは、半導体装置や、磁気記録ヘッドなどを含めた広範な電子機器を意味し、特定の構造の機器に限定されるものではない。適当な電子デバイスの例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、集積回路デバイス、磁気ヘッド、磁気センサ、L C D、P D P、有機 E L、無機 E L 等の表示デバイス、S A W フィルタ等の機能デバイスを包含する。また、ここで使用するネガ型レジスト組成物は、さらに説明するまでもなく、先にいろいろな面から説明した各種のネガ型レジスト組成物（本発明による）を包含する。

20

【0106】

本発明の電子デバイスの製造方法は、本発明のネガ型レジスト組成物に由来するレジストパターンをマスキング手段として使用して、その下地の基板や薄膜を選択的に除去して予め定められた機能性要素層を形成する工程を含むことを特徴とする。被処理基板の選択的な除去には、好ましくは、エッチング法が用いられる。

【0107】

ここで、エッチングによって選択的に除去される下地の基板や薄膜は、先にレジストパターンの形成のところでも触れたように、総称して「被処理基板」とも呼ぶ。すなわち、被処理基板とは、半導体装置、磁気記録ヘッド、そしてその他の電子デバイスの製造においてエッチングに供されるすべての基板又は薄膜を意味する。適当な被処理基板の例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、シリコン基板 G a A s 基板、等の半導体基板や、化合物半導体、アルミナ（ $A l_2 O_3$ ）等の絶縁性結晶基板のほか、次のような各種の薄膜がある。

30

【0108】

P S G、T E O S、S i O N、T i N、アモルファスカーボン、A l - S i、A l - S i - C u、W S i 等の金属シリサイド、ポリシリコン（P o l y - S i）、アモルファスシリコン、S i O₂、G a A s、T i W、その他。

40

さらには、C u、C o、F e M n、N i F e、L a S r M n O 等を含む（巨大）磁気抵抗効果膜も被処理基板の範疇に含まれる。

【0109】

また、本発明の電子デバイスの製造方法によると、被処理基板がパターン化された層の状態で残留するが、このようなパターン化された層は、それが含まれる電子デバイスにおいて所定の作用効果を奏するので、本願明細書では特に、「機能性要素層」と呼ぶことにする。

本発明による電子デバイスの製造方法は、好ましくは、下記の工程：

本発明のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、

形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射

50

線で選択的に露光し、
露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして
前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチング
により選択的に除去して予め定められた機能性要素層を形成すること、
に従って実施することができる。

【0110】

レジスト膜の露光工程で使用される結像用放射線は、すでに説明したように、半導体装置
等の製造においてレジストプロセスで使用されるすべての光源を意味し、具体的には、g
線、i線等の水銀ランプ、KrF、ArFをはじめとするエキシマレーザ、電子線、X線
などがある。

10

また、位相シフトマスクやレベンソン型マスクを露光時に使用するのが、微細なパターン
を描くのに有利である。

【0111】

また、本発明によると、本発明のネガ型レジスト組成物に由来するレジストパターンをマ
スキング手段として使用して、その下地の被処理基板を選択的に除去することによって形
成された、パターン化された層（機能性要素層）が任意の位置に備わっていることを特徴
とする電子デバイスも提供される。

引き続き、本発明の電子デバイスとその製造方法を、特に半導体装置及び磁気記録ヘッ
ドを例にとって説明する。

【0112】

20

本発明による半導体装置の製造方法は、好ましくは、下記の工程：

本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、

形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射
線で選択的に露光し、

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして

前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチング
により除去すること、

に従って実施することができる。

【0113】

この半導体装置の製造方法において、レジスト膜の形成工程、放射線による選択的露光工
程、そしてレジストパターンの形成工程は、それぞれ、先に説明した本発明のレジストパ
ターンの形成方法に従って有利に実施することができる。

30

引き続くレジストパターンのエッチング工程は、常法の技法に従ってウェットエッチング
あるいはドライエッチングで実施することができ、しかし、近年における微細化のさらなる
進歩や無公害化などの観点から、ドライエッチングで実施するのが有利である。ドライ
エッチングは、周知の通り、気相中で被処理基板をエッチングするものであり、また、適
当なドライエッチングは、例えば、プラズマエッチング、例えば反応性イオンエッチング
（RIE）、反応性イオンビームエッチング（RIBE）、イオンビームエッチングなど
である。これらのドライエッチングは、商業的に入手可能なエッチング装置を使用して、
所定の条件の下で実施することができる。

40

【0114】

本発明方法によって形成されるレジストパターンは、通常、上記したように下地の被処理
基板を選択的にエッチング除去する際のマスキング手段として有利に利用することができ
るけれども、そのレジストパターンが、特性等に関する所定の要件を満たすものであるな
らば、半導体装置の1つの機能性要素層として、例えば絶縁膜そのものなどとして利用す
ることもできる。

【0115】

ここで、「半導体装置」とは、それを本願明細書において用いた場合、半導体装置一般を
指して特に限定されるものではない。典型的な半導体装置は、この技術分野において
一般的に認識されているように、IC、LSI、VLSI等の半導体集積回路一般あるいは

50

はその他の関連のデバイスである。

さらに具体的に説明すると、半導体装置の典型例であるMOSトランジスタは、本発明に従うと、例えば、次のようにして製造することができる。

【0116】

まず、シリコン基板の上に、トランジスタの構成に必要なゲート酸化膜、ポリシリコン膜、そしてWSi膜を順次薄膜で成膜する。これらの薄膜の形成には、熱酸化、化学蒸着法(CVD法)などの常用の薄膜形成法を使用することができる。

次いで、WSi膜の上に本発明のレジスト組成物を塗布して所定の膜厚を有するレジスト膜を形成する。このレジスト膜に、そのパターンニングに適した放射線を選択的に露光し、さらに、露光部を溶解除去するため、塩基性水溶液で現像する。さらに詳しくは、これまでの一連の工程は、レジストパターンの形成に関して先に説明したようにして実施することができる。

10

【0117】

ゲート電極構造を形成するため、上記のようにして形成したレジストパターンをマスクとして、その下地のWSi膜とさらにその下のポリシリコン膜を同時にドライエッチングする。そして、ポリシリコン膜及びWSi膜からなるゲート電極をこのようにして形成した後、イオン注入によりリンを注入してLDD構造のN⁻拡散層を形成する。

【0118】

引き続いて、先の工程で使用したレジストパターンをゲート電極から剥離除去した後、CVD法により、基板の表面に酸化膜を全面的に形成し、さらに、形成されたCVD酸化膜を異方性エッチングし、ポリシリコン膜及びWSi膜からなるゲート電極の側壁部にサイドウォールを形成する。さらに続けて、WSi膜とサイドウォールをマスクとしてイオン注入を行ってN⁺拡散層を形成し、そしてゲート電極を熱酸化膜で被覆する。

20

【0119】

最後に、基板の最上層に層間絶縁膜をCVD法により全面的に形成し、本発明のレジスト組成物を再度塗布して選択的にエッチングし、配線形成部にホールパターン(レジストパターン)を形成する。さらに、このレジストパターンをマスクとして下地の層間絶縁膜をエッチングし、コンタクトホールを開孔する。次いで、形成されたコンタクトホールにアルミニウム(Al)配線を埋め込む。このようにして、Nチャネルの微細なMOSトランジスタが完成する。

30

【0120】

本発明は、上記したような半導体装置に追加して、磁気記録ヘッドも電子デバイスの1形態として包含する。すなわち、本発明のネガ型レジスト組成物を使用してレジストプロセスを実施することによって、高性能で薄膜の磁気記録ヘッドを提供することができる。磁気記録ヘッドは、磁気ディスク装置、磁気テープ装置等の磁気記録再生装置において有利に使用することができる。

【0121】

本発明による磁気記録ヘッドの製造方法は、好ましくは、下記の工程：

本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、

形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、

40

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして

前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチングにより除去して機能性要素層を形成すること、

に従って実施することができる。

【0122】

磁気記録ヘッドについて説明すると、近年の磁気ディスク装置等の磁気記録再生装置の小型化、高記録密度化の進行に伴い、そのような装置の再生用ヘッドとして、磁気記録媒体からの信号磁界の変化を電気抵抗率の変化に変換可能な磁気抵抗効果を利用したヘッド(いわゆるMRヘッド)が広く用いられている。また、MRヘッドのなかでも、磁気記録媒

50

体の移動速度に依存せず、高い出力が得られる GMR ヘッドが注目されている。特に、スピバルブ磁気抵抗効果を利用したスピバルブヘッドは、比較的容易に作製することができ、しかも低磁場での電気抵抗の変化率が他の MR ヘッドに比較して大きいので、すでに実用化されている。本発明のネガ型レジスト組成物は、これらの各種の薄膜磁気ヘッドの製造において、ヘッドを構成する機能性要素を薄膜で微細にパターンニングするのに有利に使用することができる。

【0123】

また、スピバルブヘッドは、通常、周知のように、磁気抵抗効果膜（スピバルブ膜）と、スピバルブ膜に電気的に接合されたものであって、信号検知領域を画定しかつこの信号検知領域に信号検知電流を流す一対の電極と、スピバルブ膜に対して縦バイアス磁界を印加する一対の縦バイアス磁界印加層とを備えている。縦バイアス磁界印加層は、通常、CoPt、CoPtCr 等の硬磁性薄膜から形成されている。このように、硬磁性薄膜からなる縦バイアス磁界印加層をスピバルブヘッドの感磁部（信号検知領域）以外の部分に、それがスピバルブ膜の両側あるいは上側に位置するように配置することによって、スピバルブ膜のフリー磁性層の磁壁移動に起因するバルクハウゼンノイズを抑制することができる、よって、ノイズのない安定した再生波形を得ることができる。

【0124】

さらに、スピバルブ膜は、通常、下地層の上に、順次、フリー磁性層、非磁性中間層、ピンド磁性層、そして規則系反強磁性層を積層した構成で有している。このような層構成を採用することによって、非磁性中間層を介して積層された 2 つの磁性層（フリー磁性層及びピンド磁性層）の磁化方向のなす角度を調節することによって、電気抵抗を所望のように変化させることができる。

【0125】

さらに具体的に説明すると、スピバルブ膜は、通常、アルチック基板、すなわち、TiC 基体の表面にアルミナ膜が形成されてなる基板の上に形成される。最下層の下地層には、Ta 膜などが使用される。Ta 膜は、フリー磁性層に良好な結晶性を付与できるという効果があるからである。Ta 膜やその他の下地層は、通常、スパッタリング法、蒸着法、化学的気相堆積法（CVD 法）などの常用の成膜法を使用して形成することができる。

【0126】

フリー磁性層は、任意の軟磁性の材料から形成することができる。例えば、フリー磁性層の形成に一般的に使用されている CoFe 合金を使用してもよい。また、これに限定されるわけではないけれども、好ましくは面心立方格子構造をそなえた $(\text{Co}_y \text{Fe}_{100-y})_{100-x} \text{Z}_x$ 合金（式中、Z は、Co 及び Fe 以外の任意の元素を表し、好ましくは、硼素 B 又は炭素 C であり、x 及び y はそれぞれ原子分率 at % を表す）からフリー磁性層を形成するのが好適である。高出力、高磁界感度、耐熱性のヘッドを提供できるからである。フリー磁性層は、単層で形成するよりも、2 層構造で形成するほうが、得られる特性などの面から好ましい。フリー磁性層も、通常、スパッタリング法などの常用の成膜法を使用して形成することができる。

【0127】

スピバルブ膜では、フリー磁性層と後述のピンド磁性層とで非磁性の中間層をサンドイッチした構成を採用するのが好ましい。非磁性の中間層としては、通常、非磁性の金属材料、例えば、銅（Cu）などが用いられる。Cu 中間層も、スパッタリング法などの常用の成膜法を使用して形成することができる。

ピンド磁性層は、フリー磁性層の場合と同様に、任意の軟磁性の材料から形成することができる。すなわち、ピンド磁性層の形成に CoFe 合金を使用してもよく、しかし、好ましくは面心立方格子構造をそなえた $(\text{Co}_y \text{Fe}_{100-y})_{100-x} \text{Z}_x$ 合金（式中、Z は、Co 及び Fe 以外の任意の元素を表し、好ましくは、硼素 B 又は炭素 C であり、x 及び y はそれぞれ原子分率 at % を表す）からピンド磁性層を形成するのが好適である。高出力、高磁界感度、耐熱性のヘッドを提供できるからである。ピンド磁性層も、通常、スパッタリング法などの常用の成膜法を使用して形成することができる。

【 0 1 2 8 】

ピンド磁性層の上には、規則系反強磁性層が形成される。この反強磁性層は、通常、F e M n 膜、N i M n 膜、P t M n 膜、P d M n 膜、P d P t M n 膜、C r M n 膜、I r M n 膜などから形成することができる。この反強磁性層も、上述の層と同様に、通常、スパッタリング法などの常用の成膜法を使用して形成することができる。

【 0 1 2 9 】

また、スピンバルブ膜は、通常、その最上層にキャップ層を有する。キャップ層は、例えば、T a 膜から形成することができる。キャップ層も、上記した各層と同様に、常用の成膜法を使用して形成することができる。

スピンバルブヘッドは、いろいろな常用の技法に従って製造することができる。本発明では特に、そのヘッドの製造の途中の任意の段階で、本発明のネガ型レジスト組成物を使用したレジストプロセスを組み込み、上記したような機能性要素層を所望のパターンで正確にかつ微細に形成することができる。以下に、スピンバルブヘッドの製造方法の一例を示す。

10

【 0 1 3 0 】

まず、アルチック基板の上にT a をスパッタリング法で堆積してT a 下地層を形成する。次いで、T a 下地層上の、信号検知領域の感磁部以外の部分に、A u 等からなる電極を介して、下記の層をリフトオフ法、イオンミリング法等の技法を使用して順次形成する。

下地層 (T a / N i F e 系合金の膜、N i F e 系合金 : N i F e 、 N i F e C r 、 N i F e N b 、 N i F e M o 等) 、

20

縦バイアス磁界印加層 (P t M n 、 P d P t M n 、 N i M n 、 C r M n 、 C r P t M n 等の反強磁性材料の膜) 、

下地層 (N i F e 系合金の膜) 。

【 0 1 3 1 】

次いで、スパッタエッチング法、イオンミリング法等の技法を使用して、表面に存在する汚染物質 (いわゆるコンタミ層) が完全に除去される程度にT a 系下地層及びN i F e 系下地層の最表面をクリーニングする。

クリーニング工程の完了後、フリー磁性層、非磁性中間層、ピンド磁性層、そして規則系反強磁性層を順次成膜してスピンバルブ膜を完成する。それぞれの層の成膜は、スパッタリング法、蒸着法、C V D 法などで行う。

30

【 0 1 3 2 】

また、所望とするパターンでスピンバルブ膜を得るため、縦バイアス磁界印加層の上の全体にスピンバルブ膜を形成した後、本発明のネガ型レジスト組成物を使用して予め定められたパターンでレジスト膜を形成し、イオンミリング法等により所望とする以外の領域のスピンバルブ膜を除去する。

スピンバルブ膜の形成後、そのスピンバルブ膜の上の、信号検知領域の感磁部以外の部分に電極を一对となるように形成する。電極は、好ましくは、A u 膜をリフトオフすることによって形成することができる。また、電極材料は、A u に限られるものではなく、その他の常用の電極材料を必要に応じて使用してもよい。

40

【 0 1 3 3 】

【 実施例 】

下記の実施例は、本発明の皮膜形成性の重合体の合成、レジスト組成物の調製、レジストパターンの形成、そして電子デバイスの製造に関して詳細に説明したものである。なお、下記実施例はほんの一例であって、本発明の範囲を何ら限定するものではないことを理解されたい。また、下記の一般式において、式中のM e はメチル基を意味する。

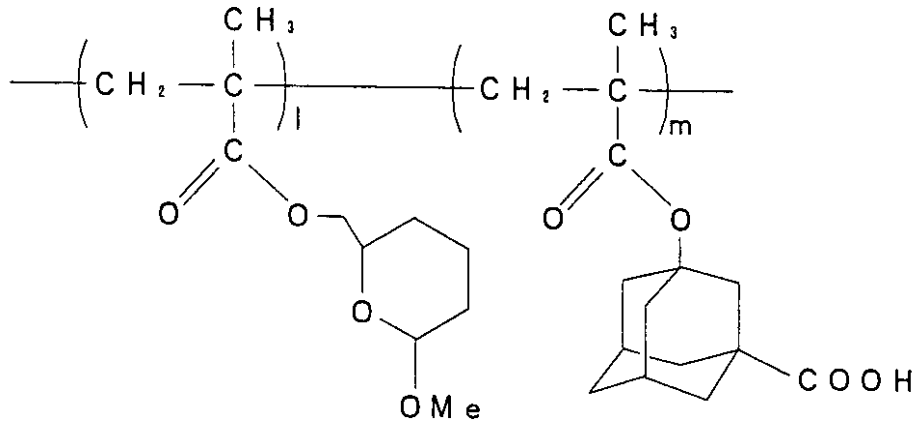
例 1

6 - メトキシ - 2 - テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート / 3 - カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体 (次式参照) の合成

【 0 1 3 4 】

【 化 3 8 】

50



10

【0135】

100mlのナス型フラスコに5g(23.35ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、6.15g(23.35ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、15.5mlのジオキサン、そして1.54g(9.35ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン(THF)で薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：8.14g(73%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：アダマンチル=52：48と判明した。重量平均分子量：11,400、分散度：1.43であった。

20

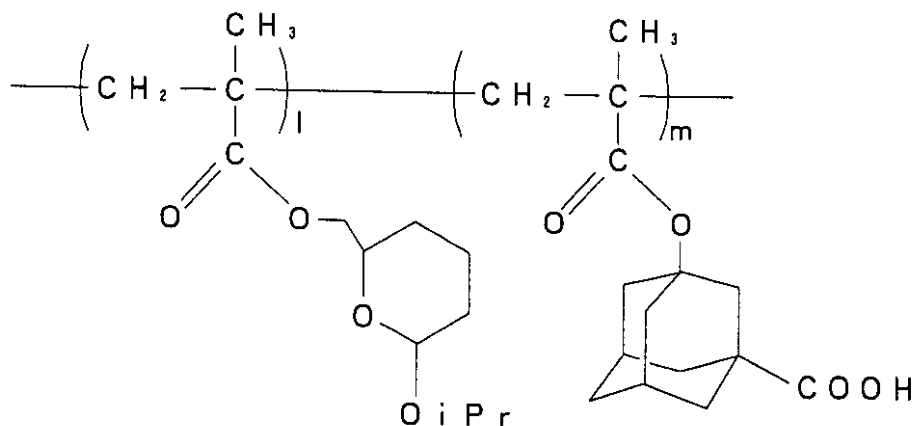
例2

6-イソプロポキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート/3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

30

【0136】

【化39】



40

【0137】

50

100mlのナス型フラスコに5.66g(23.35ミリモル)の6-イソプロポキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、6.15g(23.35ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、15.5mlのジオキサン、そして1.54g(9.35ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：9.45g(80%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：アダマンチル=53：47と判明した。重量平均分子量：10,800、分散度：1.48であ

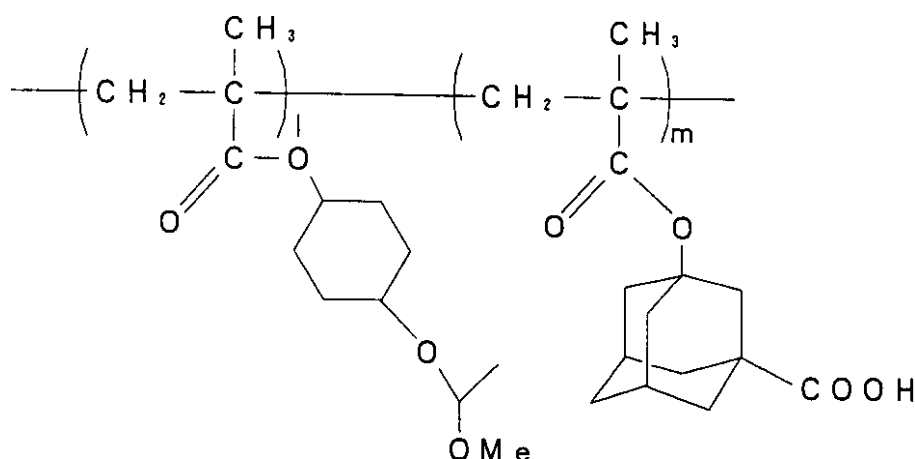
10

例 3

4-(1-メトキシ)エトキシシクロヘキシルメタクリレート/3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

【0138】

【化40】



20

30

【0139】

100mlのナス型フラスコに5.91g(23.35ミリモル)の4-(1-メトキシ)エトキシシクロヘキシルメタクリレート、6.15g(23.35ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、15.5mlのジオキサン、そして1.54g(9.35ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：8.92g(70%)。¹H NMRから、共重合比はシクロヘキシル：アダマンチル=50：50と判明した。重量平均分子量：9,800、分散度：1.50であ

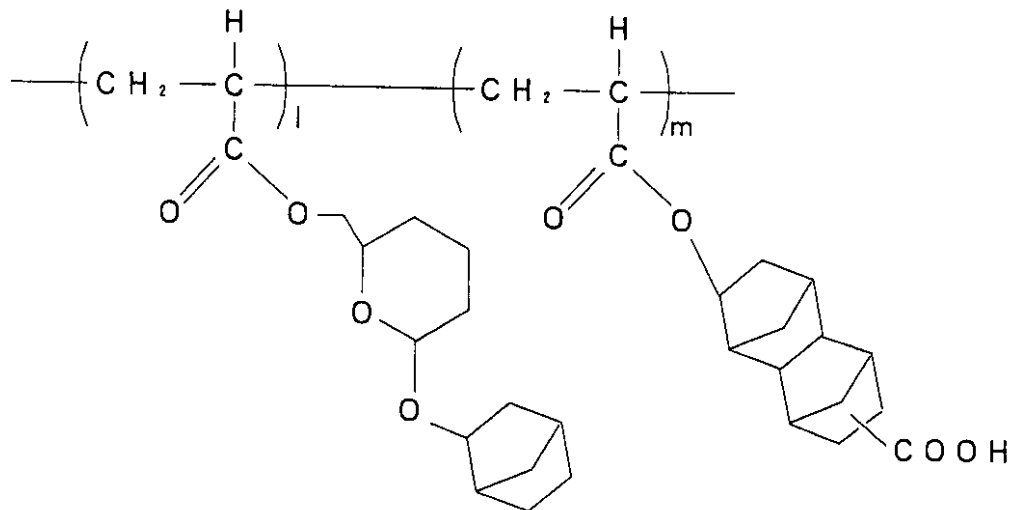
40

例 4

6-ノルボルニルオキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルアクリレート/カルボキシテトラシクロドデシルアクリレート共重合体(次式参照)の合成

【0140】

【化41】



10

【0141】

100mlのナス型フラスコに5.62g(20ミリモル)の6-シクロヘキシルオキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、5.05g(20ミリモル)のカルボキシテトラシクロドデシルアクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3mlのジオキサン、そして985mg(6ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返して、白色の樹脂粉末を得た。収量：6.46g(60.5%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：ドデシル=55：45と判明した。重量平均分子量：9,900、分散度：1.46であった。

20

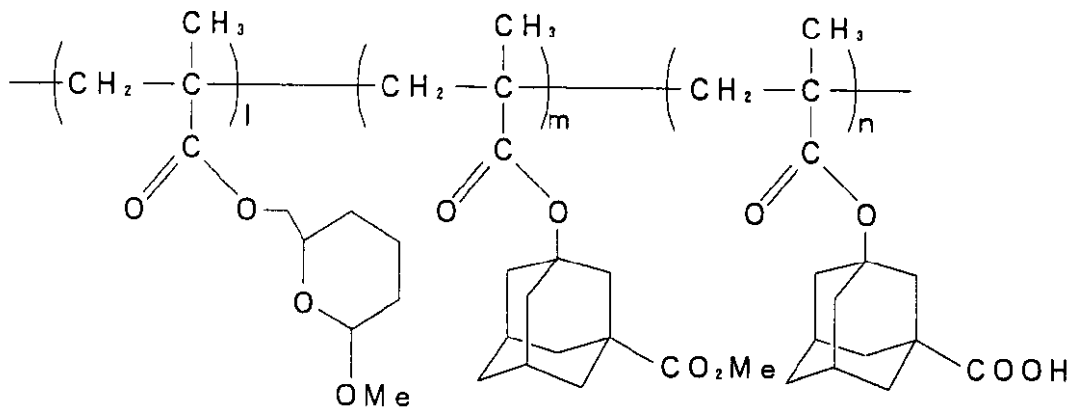
例5

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート/3-メトキシカルボニルアダマンチルメタクリレート/3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

30

【0142】

【化42】



40

【0143】

100mlのナス型フラスコに4.29g(20ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、1.67g(6ミリモル)の3-メトキシカルボニ

50

ルアダマンチルメタクリレート、3.7 g (14ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3 mlのジオキサン、そして985 mg (6ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1 Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：7.05 g (73%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：メトキシカルボニルアダマンチル：カルボキシアダマンチル = 51 : 17 : 32と判明した。重量平均分子量：10,500、分散度：1.41であった。

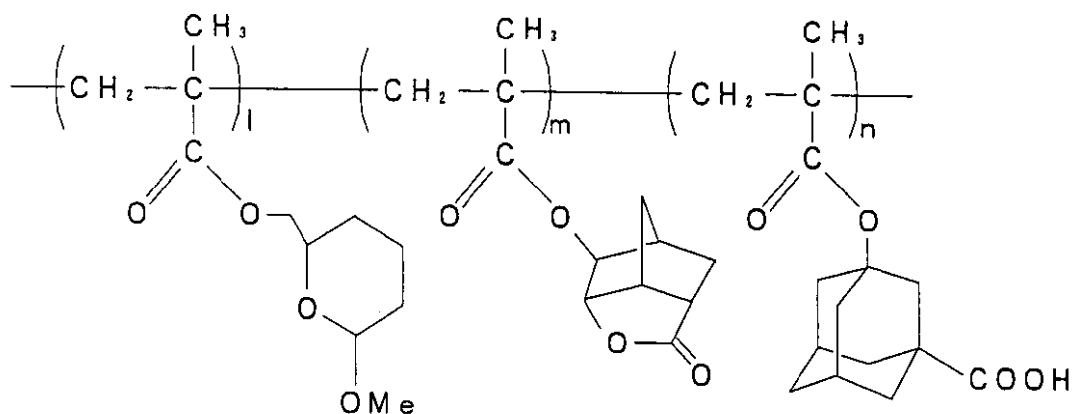
10

例 6

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート / 5-ノルボルナン-2,6-カルボラクトンメタクリレート / 3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

【0144】

【化43】



20

30

【0145】

100 mlのナス型フラスコに4.29 g (20ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、1.33 g (6ミリモル)の5-ノルボルナン-2,6-カルボラクトンメタクリレート、3.7 g (14ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3 mlのジオキサン、そして985 mg (6ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1 Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：5.41 g (58%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：ノルボルニル：アダマンチル = 51 : 15 : 34と判明した。重量平均分子量：10,700、分散度：1.39であった。

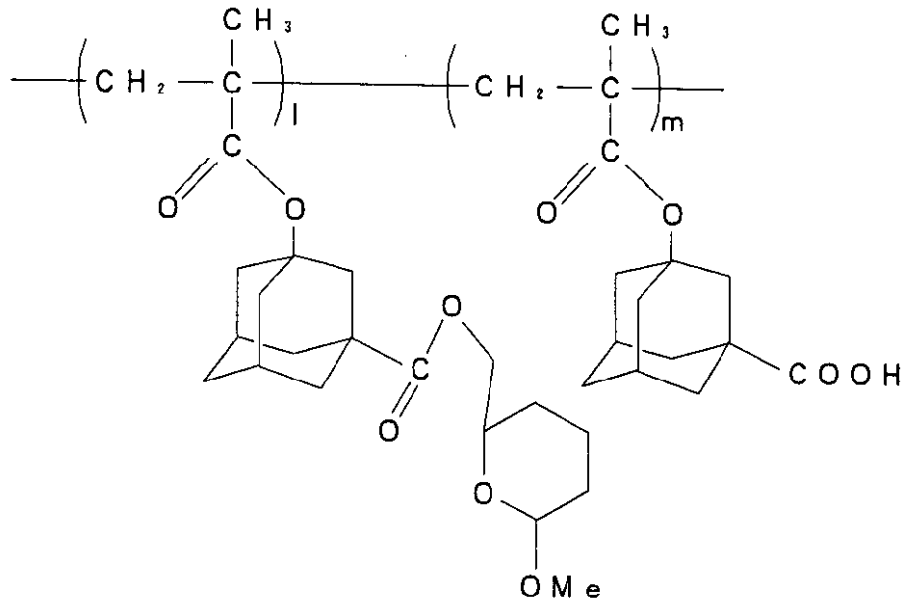
40

例 7

3-(6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルオキシ)カルボニルアダマンチルメタクリレート / 3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

【0146】

【化44】



10

【0147】

100mlのナス型フラスコに3.92g(10ミリモル)の3-(6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルオキシ)カルボニルアダマンチルメタクリレート、2.64g(10ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3mlのジオキサン、そして493mg(3ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾操作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：3.41g(52%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：アダマンチル=51：49と判明した。重量平均分子量：11,200、分散度：1.44であった。

20

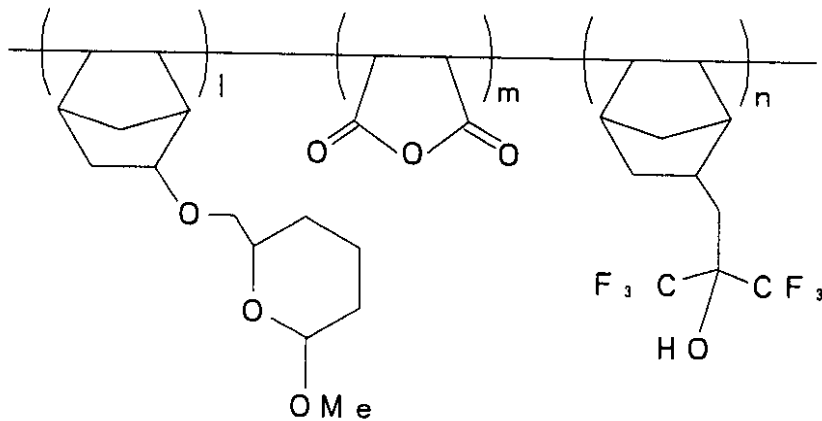
30

例8

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルオキシノルボルネン/無水マレイン酸/1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシプロピルノルボルネン共重合体(次式参照)の合成

【0148】

【化45】



10

【0149】

100mlのナス型フラスコに2.38g(10ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルオキシノルボルネン、0.98g(10ミリモル)の無水マレイン酸、2.62g(10ミリモル)の1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシプロピルノルボルネン、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、20mlのジオキサン、そして493mg(3mmol)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：4.90g(82%)。¹H NMRから、組成比は1:1:1と判明した。重量平均分子量：9,200、分散度：1.36であった。

20

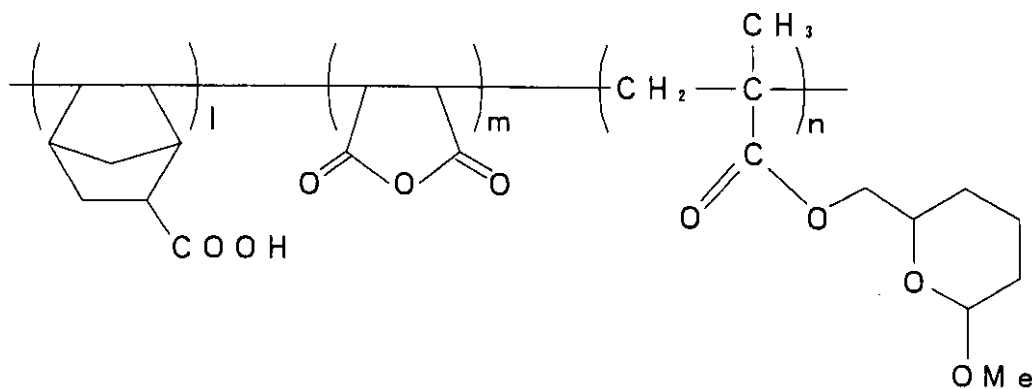
例9

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート/無水マレイン酸/ノルボルネンカルボン酸共重合体(次式参照)の合成

30

【0150】

【化46】



40

【0151】

100mlのナス型フラスコに2.14g(10ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、0.98g(10ミリモル)の無水マレイン酸、1

50

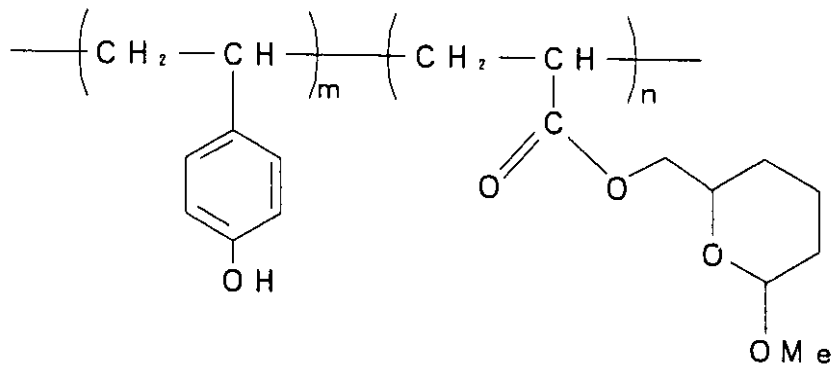
． 38 g (10 ミリモル) のノルボルネンカルボン酸、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、20 ml のジオキサン、そして 493 mg (3 ミリモル) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を入れ、窒素雰囲気下で 70 で 7 時間攪拌した。反応溶液を THF で薄め、少量のヒドロキノンを含んだ 1 L のジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 mmHg 及び 45 で 6 時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再び THF に溶解させ、上記の沈殿～乾操作業を 2 度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：3.83 g (85 %)。 ¹H NMR から、組成比は 1 : 1 : 1 と判明した。重量平均分子量：9,000、分散度：1.34 であった。

例 10

6 - メトキシ - 2 - テトラヒドロピラニルメチルアクリレート / ヒドロキシスチレン共重合体 (次式参照) の合成

【 0152 】

【 化 47 】



【 0153 】

100 ml のナス型フラスコに 483 mg (2.41 ミリモル) の 6 - メトキシ - 2 - テトラヒドロピラニルメチルアクリレート、4.66 g (27.75 ミリモル) のアセトキシスチレン、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、10 ml のジオキサン、そして 743 mg (4.5 ミリモル) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を入れ、窒素雰囲気下で 70 で 7 時間攪拌した。反応溶液を THF で薄め、少量のヒドロキノンを含んだ 1 L のメタノールに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 mmHg、45 で 6 時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再び THF に溶解させ、上記の沈殿～乾操作業を繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。さらに、この樹脂粉末を塩基性メタノール溶液で処理して目的の樹脂を得た。収量：3.1 g。 ¹H NMR から、組成比は 92 : 8 と判明した。重量平均分子量：7,800、分散度：1.35 であった。

例 11

前記例 1 で合成した樹脂を乳酸エチル (EL) に溶解して 15 質量 % (wt %) 溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として 10 wt % の γ - ブチロラクトンも含ませた。得られた溶液に 2 wt % の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を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を 0.2 μm のテフロンメンブランフィルタで濾過した後、HMDS 処理を施したシリコン基板上にスピンコートし、110 で 60 秒プリベークを行い、0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。これを KrF エキシマレーザステップ (NA = 0.45) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38 % のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 16.0 mJ / cm² で 0.25 μm L / S が解像した。

例 12

前記例 11 で調製したレジスト溶液を用いて 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 9.0 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

例 13

前記例 2 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 12 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

10

例 14

前記例 3 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、130 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 11 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

例 15

前記例 4 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 14 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

20

例 16

前記例 5 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 8 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

例 17

前記例 6 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 9 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

30

例 18

前記例 7 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 8 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

40

例 19

前記例 8 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、120 で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 18 mJ/cm^2 で 0.15 μm L/S が解像した。

例 20

前記例 9 で合成した樹脂を用い、前記例 11 と同様にレジスト溶液を調製して 0.4 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光

50

した後、120 で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量16mJ/cm²で0.15μm L/Sが解像した。

例21

前記例10で合成した樹脂を用い、前記例11と同様にレジスト溶液を調製して0.4μm厚のレジスト皮膜を形成した。KrFエキシマレーザステッパ(NA=0.68)で露光した後、110 で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量12mJ/cm²で0.18μm L/Sが解像した。

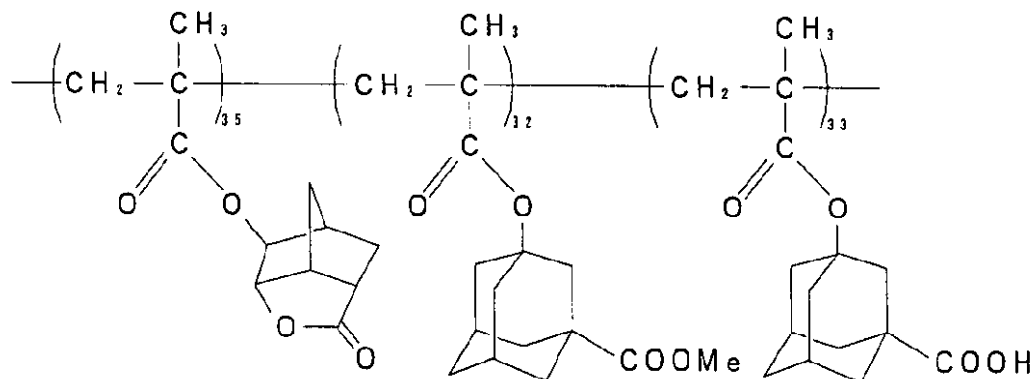
例22

ポリヒドロキシシチレンに6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレートホモポリマを10wt%添加し、ELで溶解してレジスト溶液を調製した。0.4μm厚のレジスト皮膜を形成し、KrFエキシマレーザステッパ(NA=0.68)で露光した後、110 で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量15mJ/cm²で0.18μm L/Sが解像した。

例23

【0154】

【化48】



【0155】

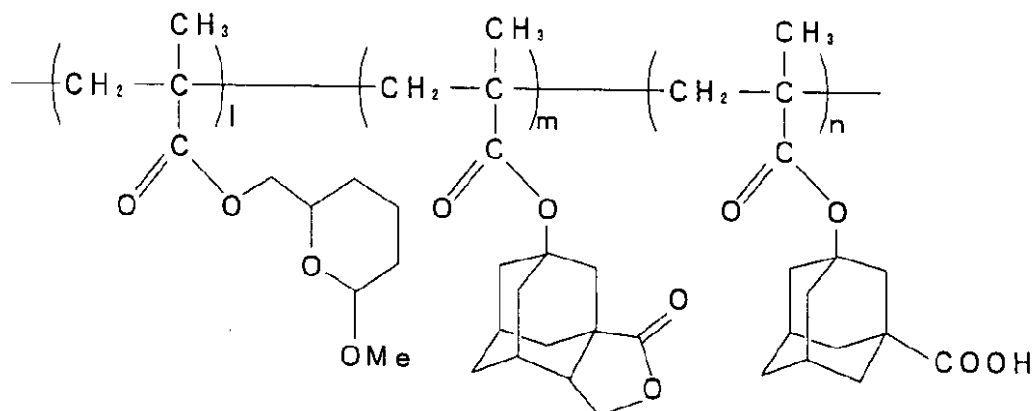
上記構造式で示される樹脂(重量平均分子量:9,500)に4-(1-メトキシ)エトキシシクロヘキシルメタクリレートホモポリマ(重量平均分子量:5,600)を12wt%添加し、ELで溶解してレジスト溶液を調製した。0.4μm厚のレジスト皮膜を形成し、ArFエキシマレーザステッパ(NA=0.60)で露光した後、110 で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量15mJ/cm²で0.16μm L/Sが解像した。

例24

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート/3,4-カルボラクトンアダマンチルメタクリレート/3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

【0156】

【化49】



10

【 0 1 5 7 】

100mlのナス型フラスコに4.29g(20ミリモル)の6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチルメタクリレート、1.66g(6ミリモル)の3,4-カルボラクトンアダマンチルメタクリレート、3.7g(14ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメタクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3mlのジオキサン、そして985mg(6ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg及び45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：5.8g(60%)。¹H NMRから、共重合比はピラニル：ラクトン：アダマンチル=51：16：33と判明した。重量平均分子量：10,100、分散度：1.41であった。

20

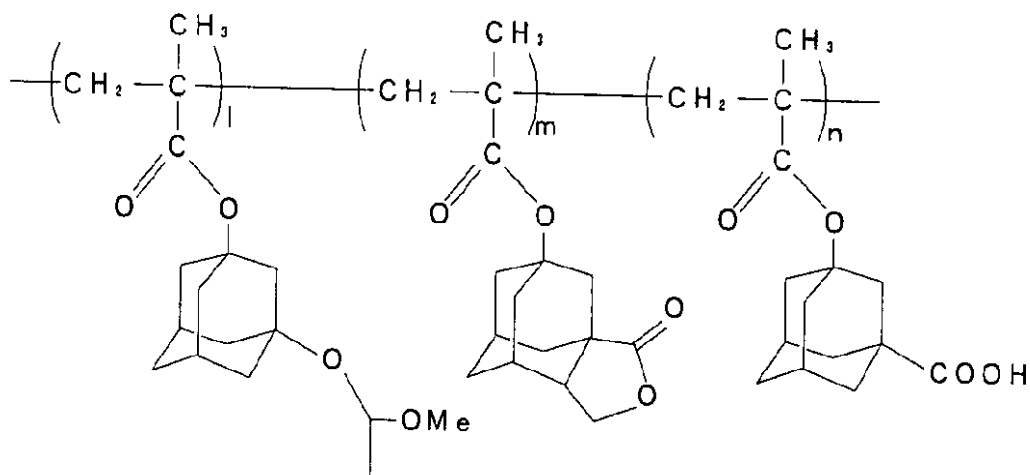
例 2 5

3-(1-メトキシ)エトキシアダマンチルメタクリレート/3,4-カルボラクトンアダマンチルメタクリレート/3-カルボキシアダマンチルメタクリレート共重合体(次式参照)の合成

30

【 0 1 5 8 】

【 化 5 0 】



40

【 0 1 5 9 】

100mlのナス型フラスコに5.89g(20ミリモル)の3-(1-メトキシ)エトキシアダマンチルメタクリレート、1.66g(6ミリモル)の3,4-カルボラクトンアダマンチルメタクリレート、3.7g(14ミリモル)の3-カルボキシアダマンチルメ

50

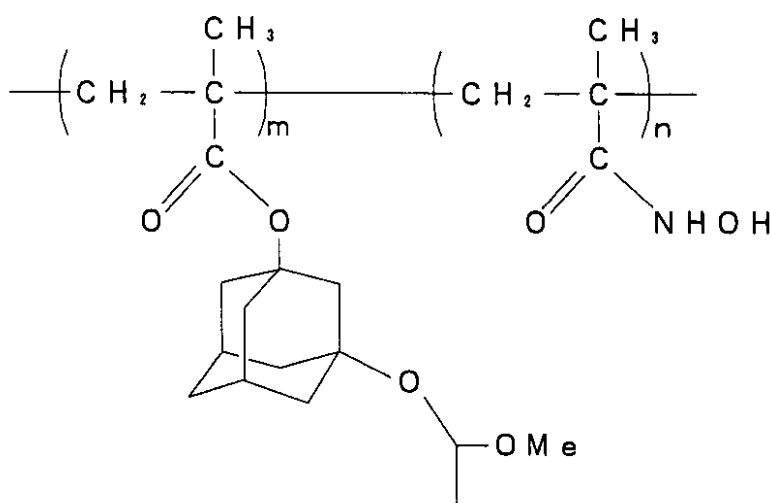
タクリレート、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、13.3mlのジオキサン、そして985mg(6ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：6.1g(54.2%)。 ¹H NMRから、共重合比はエトキシ：ラクトン：アダマンチル=50：16：34と判明した。重量平均分子量：9,100、分散度：1.37であった。

例 2 6

3-(1-メトキシ)エトキシアダマンチルメタクリレート/N-ヒドロキシメタクリルアミド共重合体(次式参照)の合成

【0160】

【化51】



【0161】

100mlのナス型フラスコに4.82g(16.36ミリモル)の3-(1-メトキシ)エトキシアダマンチルメタクリレート、2.02g(20ミリモル)のN-ヒドロキシメタクリルアミド、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、18mlのジオキサン、そして895mg(5.45ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下で70℃で7時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1Lのジエチルエーテルに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。収量：3.97g(58%)。 ¹H NMRから、共重合比はアダマンチル：アミド=40：60と判明した。重量平均分子量：8,900、分散度：1.52であった。

例 2 7

前記例24で合成した樹脂を用い、前記例11と同様にレジスト溶液を調製して0.4μm厚のレジスト皮膜を形成した。ArFエキシマレーザステップ(NA=0.60)で露光した後、120℃で60秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量11mJ/cm²で0.15μm L/Sが解像した。

例 2 8

前記例25で合成した樹脂を用い、前記例11と同様にレジスト溶液を調製して0.4μm厚のレジスト皮膜を形成した。ArFエキシマレーザステップ(NA=0.60)で露光した後、120℃で60秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量10mJ/cm²

で $0.15 \mu\text{m}$ L/S が解像した。

例 2 9

前記例 2 6 で合成した樹脂を用い、前記例 1 1 と同様にレジスト溶液を調製して $0.4 \mu\text{m}$ 厚のレジスト皮膜を形成した。ArF エキシマレーザステッパ ($NA = 0.60$) で露光した後、 120°C で 60 秒間ベークし、 2.38% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 $20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.15 \mu\text{m}$ L/S が解像した。

例 3 0

前記例 5、例 7、例 8、例 1 0 及び例 2 8 で調製したレジスト溶液をシリコン基板上に塗布して $1 \mu\text{m}$ 厚のレジスト膜を形成した。また、比較のため、市販のノボラックレジスト、PFI-16 (住友化学製)、及び一般的なレジスト、PMMA (ポリメチルメタクリレート) を用いて同一膜厚のレジスト膜を形成した。それぞれのレジスト膜を、平行平板型 RIE 装置で $P = 200 \text{W}$ 、圧力 = 0.02 トル、 CF_4 ガス = 100sccm の条件下 5 分間エッチングし、減膜量を比較した。下記の第 1 表に記載のような測定結果が得られた。

【0162】

【表 1】

第 1 表

レジスト	エッチング・レート ($\text{\AA}/\text{s}$)	レート比
PFI-16	510	1.00
PMMA	760	1.49
例 5	617	1.21
例 7	505	0.99
例 8	612	1.20
例 1 0	658	1.29
例 2 8	500	0.98

【0163】

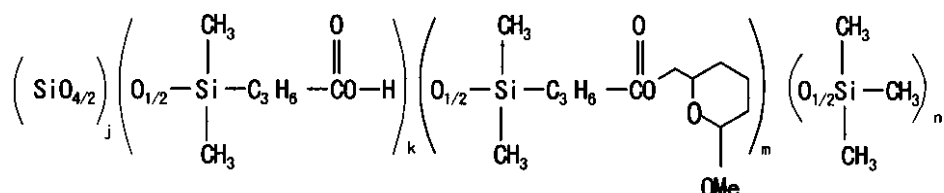
上記の第 1 表に示した結果から、本発明によるレジストのエッチング耐性は、ノボラックレジストに近く、特に例 7 および例 2 8 のレジストでは、ArF 露光にも対応できる組成を有し、かつノボラックと同等以上の耐性を示した。この実験から、いずれのレジスト (本発明例) も PMMA (従来例) より格段に優れていることが確認できた。

例 3 1

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチル基含有四官能シロキサン重合体 (次式参照) の合成

【0164】

【化 5 2】



10

【0165】

200 ml の四つ口フラスコに 4.6 g (15 ミリモル) の 1,3-ビス(カルボキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、23 ml の純水、そして 13 ml の酢酸を入れ、窒素雰囲気下で 60 で攪拌した。混合物中に 8.32 g (40 ミリモル) のテトラエトキシシランを滴下し、1 時間にわたって攪拌を継続した。次いで、4.16 g (20 ミリモル) のテトラエトキシシランを 30 分で滴下し、得られた混合物を 3 時間にわたって攪拌した。反応溶液を中性になるまで水洗した後、200 ml の四つ口フラスコに有機層を移して共沸により水抜きした。反応溶液を 30 ml に濃縮した後、その濃縮物と 6 ml のピリジン、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、そして 10 ml のテトラヒドロフラン (THF) を 200 ml の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 60 で攪拌した。

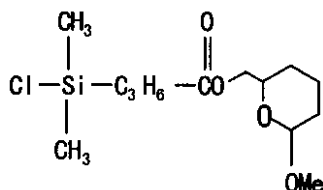
20

【0166】

さらに続けて、攪拌後の混合物に、3.08 g (10 ミリモル) の次式の化合物：

【0167】

【化53】



30

【0168】

及び 0.54 g (5 ミリモル) のトリメチルクロロシランを滴下し、2 時間にわたって攪拌した。混合物を自然濾過し、沈殿物を除去した後、得られた反応溶液を中性になるまで水洗した。200 ml の四つ口フラスコに有機層を移して共沸により水抜きし、得られた反応溶液を 1000 ml のヘキサンに滴下した。沈殿した反応生成物をジオキサンに溶解し、さらに凍結乾燥して白色の樹脂粉末を得た。収量：3.1 g。¹H NMR 及び ²⁹Si NMR から、組成比は 32 : 30 : 25 : 13 であると判明した。重量平均分子量：6,000、分散度：1.40 であった。

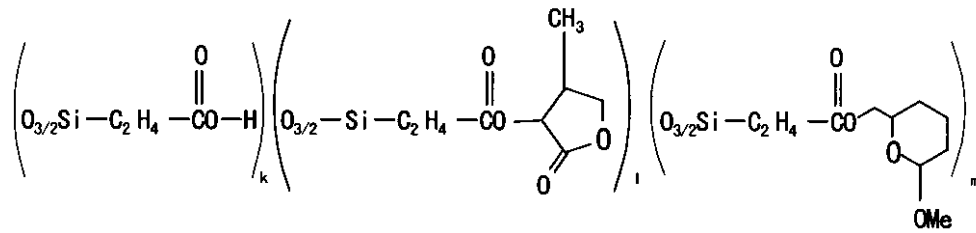
40

例 32

6-メトキシ-2-テトラヒドロピラニルメチル基含有三官能シロキサン重合体(次式参照)の合成

【0169】

【化54】



10

【 0 1 7 0 】

200 mlの四つ口フラスコに25 mlの純水とテフロンTMコーティングされたスターラーバーを入れた後、10 mlのトルエンに溶解した9.4 g (50ミリモル)の2-シアノエチルトリクロロシランを、窒素雰囲気下、室温で攪拌しながら滴下した。フラスコ内の混合物を還流条件下で5時間にわたって攪拌した後、反応溶液を中性になるまで水洗した。200 mlの四つ口フラスコに有機層を移して共沸により水抜きした。反応溶液を濃縮した後、その濃縮物を1000 mlの水に滴下して沈殿させた。生成した沈殿を乾燥したところ、粘液状の樹脂が得られた。

【 0 1 7 1 】

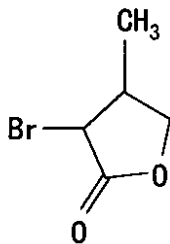
次いで、得られた粘液状の樹脂と、テフロンTMコーティングされたスターラーバー、10.1 mlのトリエチルアミン、10 mlのジメチルホルムアミド、そして10 mlのテトラヒドロフラン (THF) を200 mlの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で60℃で攪拌した。

20

さらに続けて、攪拌後の混合物に、5.37 g (30ミリモル)の次式の化合物：

【 0 1 7 2 】

【 化 5 5 】



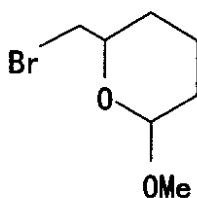
30

【 0 1 7 3 】

及び12.5 g (60ミリモル)の次式の化合物：

【 0 1 7 4 】

【 化 5 6 】



40

50

【 0 1 7 5 】

を同時に滴下し、3時間にわたって攪拌した。反応溶液を中性になるまで水洗した後、200mlの四つ口フラスコに有機層を移して共沸により水抜きした。反応溶液を濃縮した後、その濃縮物を1000mlの水に滴下して沈殿させた。生成した沈殿を乾燥して白色の樹脂粉末を得た。収量：4.5g。 ^1H NMR及び ^{29}Si NMRから、組成比は48：15：37であると判明した。重量平均分子量：5,300、分散度：1.51であった。

例 3 3

前記例31で合成した樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して4質量% (wt%) 溶液とした。得られた溶液に2wt%の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を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 μm のテフロンメンブランフィルタで濾過した後、HMDS処理を施したシリコン基板上にスピンコートし、110で60秒プリベークを行い、0.1 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、110で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量16.0mJ/cm²で0.16 μm L/Sが解像した。

例 3 4

前記例32で合成した樹脂を用い、前記例33と同様にレジスト溶液を調製して0.1 μm 厚のレジスト皮膜を形成した。ArFエキシマレーザステッパ (NA = 0.60) で露光した後、110で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量12mJ/cm²で0.15 μm L/Sが解像した。

例 3 5

前記例33及び例34で調製したレジスト溶液をシリコン基板上に塗布して1 μm 厚のレジスト膜を形成した。また、比較のため、二層レジスト法において平坦化用の下層レジストとして一般的に使用されている市販のノボラックレジスト、PFI-16 (住友化学製) 及び一般的なレジスト、PMMA (ポリメチルメタクリレート) を用いて同一膜厚のレジスト膜を形成した。それぞれのレジスト膜を、平行平板型RIE装置でP μ = 200W、圧力 = 0.02トル、O₂ ガス = 20sccmの条件下5分間エッチングし、減膜量を比較した。下記の第2表に記載のような測定結果が得られた。

【 0 1 7 6 】

【 表 2 】

第2表

レジスト	エッチング・レート (Å/s)	レート比
PFI-16	510	1.00
PMMA	760	1.49
例33	12	0.024
例34	31	0.061

【 0 1 7 7 】

上記の第2表に示した結果から、本発明によるレジストのエッチング耐性は、下層となる

ノボラックレジストのエッチングレート比で、四官能シロキサン重合体で0.024、三官能シロキサン重合体で0.061となり、それぞれ高く、下層レジストに良好に転写可能であることが確認できた。

例 3 6

M O S トランジスタの製造

図1の工程(1A)に示すように、シリコン基板1の表面にゲート酸化膜2を形成し、その上にポリシリコン膜(P o l y - S i 膜)3をC V D法によって形成した。P o l y - S i 膜3の形成後、リンなどのn型の不純物を注入し、低抵抗化した。その後、スパッタリング法(C V D法などでもよい)で、W S i 膜4を形成した。

【0178】

次いで、工程(1B)に示すようにP o l y - S i 膜3及びW S i 膜4をバターニングするため、先の工程で形成したW S i 膜4の上に本発明のネガ型レジスト組成物を全面的に塗布した。レジスト膜5をプリベークした後、K r Fエキシマ露光装置で露光を行い、さらに露光後ベーク(P E B)を行った。アルカリ現像により、0.25 μ m幅のレジストパターンが得られた。このレジストパターンをマスクとして異方性エッチングで、W S i 膜4及びP o l y - S i 膜3を順次エッチングした。P o l y - S i 膜3及びW S i 膜4からなるゲート電極が得られた。その後、イオン注入によりリンを注入して、L D D構造のN⁻拡散層6を形成した。工程(1B)に示すパターンが得られた後、レジスト膜5を剥離液で除去した。

【0179】

ゲート電極の形成に続けて、工程(1C)に示すように、酸化膜7をC V D法によって全面に形成した。

次いで、図2の工程(1D)に示すように、酸化膜7を異方性エッチングし、W S i 膜4及びP o l y - S i 膜3からなるゲート電極側サイドウォール8を形成した。次に、W S i 膜4及びサイドウォール8をマスクとしてイオン注入を行い、N⁺拡散層9を形成した。

【0180】

その後、N⁺拡散層9を活性化するため、窒素雰囲気中で熱処理を行い、さらに酸素雰囲気中で加熱した。工程(1E)に示すように、ゲート電極が熱酸化膜10で覆われた。引き続き、工程(1F)に示すように、層間絶縁膜11をC V D法によって形成し、再び本発明のネガ型レジスト組成物を使用して層間絶縁膜11をバターニングした。層間絶縁膜11の上に本発明のレジスト組成物を全面的に塗布した後、レジスト膜(図示せず)をプリベークし、A r Fエキシマ露光装置で露光を行い、さらに露光後ベーク(P E B)を行った。アルカリ現像により、0.20 μ m幅のホール状レジストパターンが得られた。このレジストパターンをマスクとして異方性エッチングで、層間絶縁膜11にコンタクトホールを開孔した。コンタクトホールにアルミニウム(A l)配線を形成した。図示のような、Nチャネルの微細M O S トランジスタ20が完成した。

例 3 7

薄膜磁気ヘッドの製造

図3の工程(2A)に示すように、アルチック基板21の上に、F e Nからなるシールド膜22、シリコン酸化膜からなるギャップ絶縁膜23を順次積層し、その上に膜厚400 nmの磁気抵抗効果膜24をF e N iからスパッタリング法で形成した。磁気抵抗効果膜24の上に汎用のP M G Iレジスト(米国M i c r o l i t h o g r a p h y C h e m i c a l C o.製)を塗布して下層レジスト膜25を形成した後、その上にさらに本発明のネガ型レジスト組成物を塗布した。上層レジスト膜26が形成された。

【0181】

上記のようにして上層及び下層の2層構造のレジスト膜を形成した後、上層レジスト膜26をプリベークし、K r Fエキシマ露光装置で露光を行い、さらに露光後ベーク(P E B)を行った。アルカリ現像により、0.25 μ m幅のレジストパターンが得られた。また、このアルカリ現像と同時に、下地として存在する下層レジスト膜25が等方的に現像さ

れ、工程(2B)に示すように、アンダーカット形状が完成した。

【0182】

次に、工程(2C)に示すように、得られたレジストパターンをマスクとしたイオンミリングにより、下地の磁気抵抗効果膜24をテーパ状にエッチングした。

次に、図4の工程(2D)に示すように、被処理面の全面にTiW膜27をスパッタリング法で形成した。TiW膜27の膜厚は、800nmであった。

【0183】

TiW膜27の形成が完了した後、リフトオフ法を行い、下層レジスト膜25と、その上の上層レジスト膜26及びTiW膜27を除去した。工程(2E)に示すように、TiW膜27が露出した状態となった。

その後、図示しないが、本発明のネガ型レジスト組成物を使用して上記と同様な手法に従って磁気抵抗効果膜24及びTiW膜27をパターンニングした。工程(2F)に示すように、電極28及びMR素子29が完成した。

【0184】

引き続いて、図5の工程(2G)に示すように、被処理面の全面に膜厚50nmのSiO₂膜からなるギャップ絶縁膜31を形成した。

次いで、工程(2H)に示すように、ギャップ絶縁膜31の形成に続けて、その全面に膜厚3.5μmのFeNi膜からなるシールド膜32、膜厚0.5μmのAl₂O₃膜からなるギャップ層33を順次形成し、さらにその上に、膜厚3μmのFeNi膜34を形成した。その後、FeNi膜34をパターンニングしてライト磁極を形成するため、FeNi膜34の全面に本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、レジスト膜36を形成した。

【0185】

最後に、上記のようにしてFeNi膜34上に形成したレジスト膜をプリベークし、KrFエキシマ露光装置で露光を行い、さらに露光後ベーク(PEB)を行った。アルカリ現像により、ライト磁極の部位が開口した微細なレジストパターンが得られた。このレジストパターンをマスクとして等方性エッチングで、FeNi膜をエッチングした。工程(2I)に示すように、ライト磁極35を備えた薄膜磁気ヘッド40が完成した。

【0186】

ところで、上記の説明から理解できるように、フェノール環を有する従来のノボラックのような樹脂を骨子としたレジスト材料の場合には、KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光(248nm)とかせいぜい210nmまでが光透過性を有するには限度である。したがって、本発明のレジスト材料によれば、それ以下の波長の光を用いて露光した場合には、光の透過性が良好であるという観点で発明の真価を発揮できる。

【0187】

また、そもそもネガ型レジストが今脚光を浴びてその開発が待たれている理由は、電子ビーム露光のようなスループットの悪い露光方法を嫌って、光露光の延命を図るためには、波長を短くすることと同時に、所謂「超解像技術」の一つである位相シフトマスクと組み合わせた場合に使い易く、したがって位相シフトマスクそのもののパターン設計が楽だということにある。したがって、裏を返せば、本発明は、位相シフトマスクと組み合わせた場合には、マスクパターンの設計が容易でありかつ微細なパターンを光露光で形成するのに向いている点で付随的な効果を得ることとなる。

【0188】

以上、本発明を詳細に説明した。本発明のさらなる理解のために本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記1) アセタールによって保護されたビニルエーテル構造を分子内に有する構成成分を少なくとも含むことを特徴とするネガ型レジスト組成物。

(付記2) 前記アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する構成成分が、塩基性水溶液に可溶でアルカリ可溶性基を有する皮膜形成性の重合体であり、該皮膜形成性の重合体の側鎖に前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が含まれることを特徴とする、付記1に記載のネガ型レジスト組成物。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 9 】

(付記 3) 前記皮膜形成性の重合体が、アルカリ可溶性のケイ素含有重合体であることを特徴とする、付記 2 に記載のネガ型レジスト組成物。

(付記 4) 前記皮膜形成性の重合体と、結像用放射線を吸収して分解すると前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が脱アセタール反応を起こした後、前記アルカリ可溶性基と反応しうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含んでなり、そして自体塩基性水溶液に可溶であり、露光後は露光部がアルカリ不溶となることを特徴とする、付記 2 又は 3 に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 1 9 0 】

(付記 5) 前記アセタール保護化ビニルエーテル構造を有する構成成分が、その分子中に前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が含まれる化合物であることを特徴とする、付記 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

10

(付記 6) 前記アセタール保護化ビニルエーテル構造含有の化合物を、塩基性水溶液に可溶でアルカリ可溶性基を有する皮膜形成性の重合体及び結像用放射線を吸収して分解すると前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が脱アセタール反応を起こした後、前記アルカリ可溶性基と反応しうる酸を発生可能な光酸発生剤と組み合わせて含んでなり、そして自体塩基性水溶液に可溶であり、露光後は露光部がアルカリ不溶となることを特徴とする、付記 5 に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 1 9 1 】

(付記 7) 前記アルカリ可溶性基が、フェノール基、カルボキシ基、N - ヒドロキシアミド基、オキシム基、イミド基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロカルビノール基及びスルホン酸基からなる群から選ばれることを特徴とする、付記 2 ~ 4 及び 6 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

20

(付記 8) 前記皮膜形成性の重合体が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ビニル安息香酸ならびにノルボルネン、ビニルフェノール、スチレン及びその誘導体からなる群から選ばれた単量体の重合によって形成されたものであることを特徴とする、付記 2 ~ 4、6 及び 7 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 1 9 2 】

(付記 9) 前記皮膜形成性の重合体が、ラクトン環、イミド環及び酸無水物からなる群から選ばれた弱アルカリ可溶性基を含むことを特徴とする、付記 2 ~ 4 及び 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

30

(付記 10) 前記皮膜形成性の重合体が、多環性脂環式炭化水素部分を含むことを特徴とする、付記 2 ~ 4 及び 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 1 9 3 】

(付記 11) 前記多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基、ノルボルニル基及びビシクロ[2.2.2]オクチル基からなる群から選ばれた一員を含むことを特徴とする、付記 10 に記載のネガ型レジスト組成物。

(付記 12) 前記多環性脂環式炭化水素部分に、少なくとも 1 個のアルコキシカルボニル基及び(又は)ケトン基を含むことを特徴とする、付記 11 に記載のネガ型レジスト組成物。

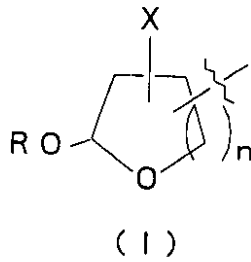
40

【 0 1 9 4 】

(付記 13) 前記アセタール保護化ビニルエーテル構造が、次式(I)~(III)のいずれかで表される部分構造を有することを特徴とする、付記 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物：

【 0 1 9 5 】

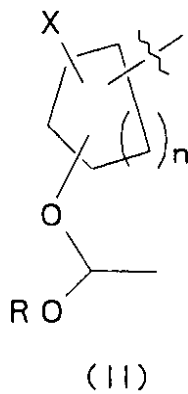
【 化 5 7 】



10

【 0 1 9 6 】

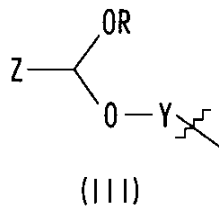
【 化 5 8 】



20

【 0 1 9 7 】

【 化 5 9 】



40

【 0 1 9 8 】

(上式において、
 Xは、水素原子を表すかもしくは任意の置換基を表し、それ自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造を有していてもよく、1, 2位を除く任意の位置に結合可能であり、
 Y及びRは、それぞれ、任意の炭化水素基を表し、直鎖もしくは分岐鎖のいずれであってもよく、
 Zは、水素原子を表すかもしくは任意の置換基を表し、それ自体に追加のアセタールによって保護されたビニルエーテル構造を有していてもよく、そして
 nは、1～6の整数である)。

50

【 0 1 9 9 】

(付記 1 4) 前式 (I) ~ (III) のいずれかで表される部分構造に加えて、脂環式構造及び (又は) 多環性脂環式構造を含むことを特徴とする、付記 1 3 に記載のネガ型レジスト組成物。

(付記 1 5) 露光光源の波長における吸光度が $1.75 \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることを特徴とする、付記 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 2 0 0 】

(付記 1 6) 乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン及び n - ブチルエーテルからなる群から選ばれた溶媒を単独もしくは複数組み合わせることを特徴とする、付記 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

【 0 2 0 1 】

(付記 1 7) 酢酸ブチル、 γ - ブチロラクトン及びプロピレングリコールメチルエーテルからなる群から選ばれた溶媒を添加溶媒としてさらに含むことを特徴とする、付記 1 6 に記載のネガ型レジスト組成物。

(付記 1 8) 下記の工程：

付記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線で選択的に露光し、そして

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、
を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

【 0 2 0 2 】

(付記 1 9) 付記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物から形成されたレジストパターンをマスキング手段として使用して、その下地の被処理基板を選択的に除去して予め定められた機能性要素層を形成する工程を含んでなることを特徴とする、電子デバイスの製造方法。

(付記 2 0) 下記の工程：

前記ネガ型レジスト組成物を被処理基板上に塗布し、
形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像してレジストパターンを形成し、そして
前記レジストパターンをマスキング手段として、その下地の前記被処理基板をエッチングにより選択的に除去して前記機能性要素層を形成すること、
を含むことを特徴とする、付記 1 9 に記載の電子デバイスの製造方法。

【 0 2 0 3 】

(付記 2 1) 前記レジストパターンの形成時、位相シフトマスクを介して露光を行うことを特徴とする、付記 1 8 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

(付記 2 2) 付記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物を被処理基板上に形成した後、

前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうるように、形成されたレジスト膜を 210 nm 乃至それ以下の波長を有する露光光にて選択的に露光する工程と、
前記露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程と
を有するレジストパターンの形成方法。

【 0 2 0 4 】

(付記 2 3) 前記露光が位相シフトマスクを用いて行われることを特徴とする、付記 2 2 に記載のレジストパターンの形成方法。

【 0 2 0 5 】

【 発明の効果 】

本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で膨潤のない微細なネガティ

10

20

30

40

50

レジストパターンを形成できる。

また、このレジスト組成物のアルカリ可溶性重合体を３元共重合体の形とし、その第１のモノマ単位に強いアルカリ可溶性基と、第２のモノマ単位に弱いアルカリ可溶性基を含ませた場合、アルカリ可溶性の制御が容易であり、これにアセタールで保護されたビニルエーテル構造を含むことにより、分子間あるいは分子内エーテル化反応が採用できるため、従来の架橋型に併せて極性変化によってパターンが形成出来、高いコントラストと解像性を容易に得ることが出来る。

【 ０ ２ ０ ６ 】

さらに、本発明によると、本発明のネガ型レジスト組成物を使用すると、デバイスに含まれる微細な機能性要素層を正確にかつ歩留りよく製造することができるので、半導体装置、磁気記録ヘッド等の電子デバイスを有利に製造することができる。

10

さらにまた、本発明のネガ型レジスト組成物は、位相シフトマスクやレベンソン型マスクを組み合わせて使用した場合に特に、微細なパターンを有利に描くことができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に従うＭＯＳトランジスタの製造工程の前半を順を追って示した断面図である。

【図２】図１に示したＭＯＳトランジスタの製造工程の後半を順を追って示した断面図である。

【図３】本発明に従う薄膜磁気ヘッドの製造工程の最初の段階を順を追って示した断面図である。

20

【図４】図３に示した薄膜磁気ヘッドの製造工程の中間の段階を順を追って示した断面図である。

【図５】図３に示した薄膜磁気ヘッドの製造工程の最後の段階を順を追って示した断面図である。

【符号の説明】

１ ... シリコン基板

２ ... ゲート電極

３ ... ポリシリコン膜

４ ... ＷＳｉ膜

５ ... レジスト膜

30

６ ... N^- 拡散層

７ ... ＣＶＤ酸化膜

８ ... サイドウォール

９ ... N^+ 拡散層

１０ ... 熱酸化膜

１１ ... 層間絶縁膜

１２ ... 配線

２０ ... ＭＯＳトランジスタ

２１ ... 基板

２２ ... シールド膜

40

２３ ... ギャップ絶縁層

２４ ... 磁気抵抗（ＭＲ）効果膜

２５ ... 下層レジスト膜

２６ ... 上層レジスト膜

２７ ... ＴｉＷ膜

２８ ... 電極

２９ ... ＭＲ素子

３１ ... ギャップ絶縁層

３２ ... シールド膜

３３ ... ギャップ層

50

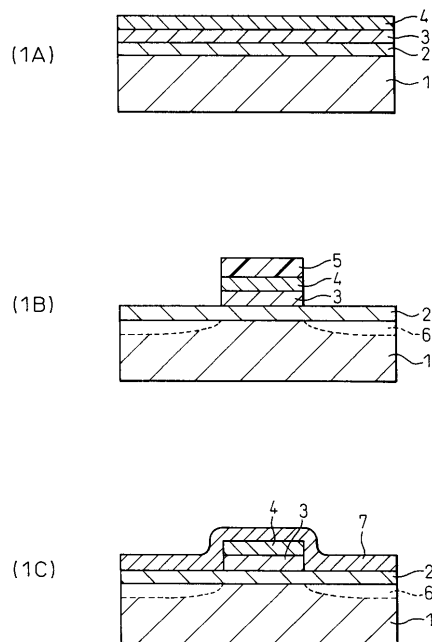
3 4 ... F e N e 膜

3 5 ... ライト磁極

4 0 ... 薄膜磁気ヘッド

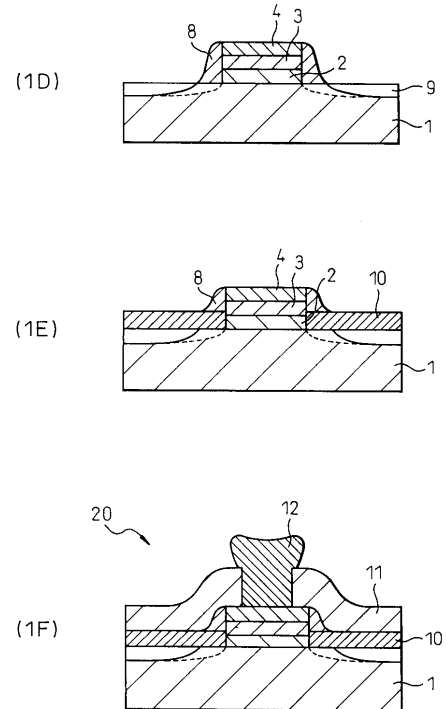
【図 1】

図 1



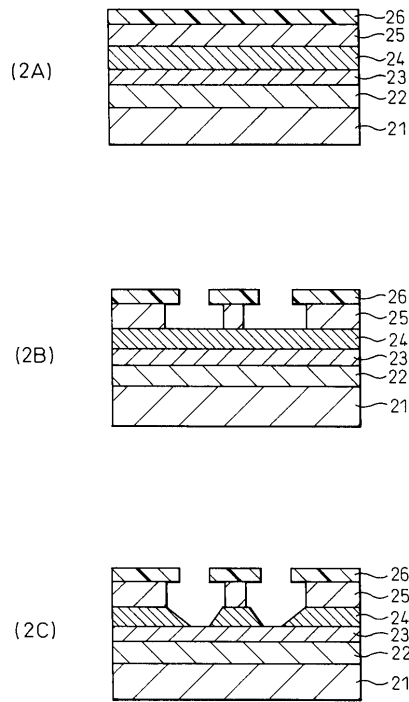
【図 2】

図 2



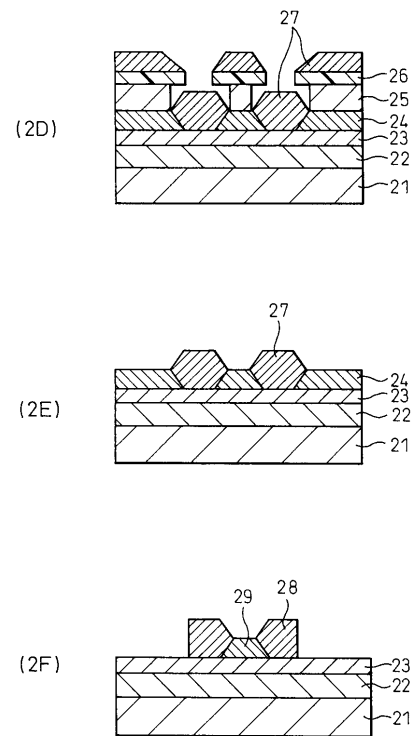
【図 3】

図 3



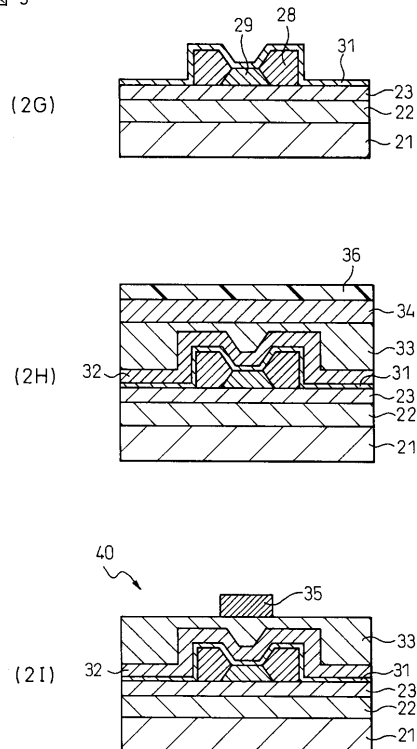
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



フロントページの続き

- (72)発明者 野崎 耕司
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 矢野 映
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平10-182537(JP,A)
特開平09-235326(JP,A)
特開平11-305436(JP,A)
特開2000-239436(JP,A)
特開2000-231191(JP,A)
特開2000-181064(JP,A)
特開2000-162772(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18