

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-509041
(P2025-509041A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/32 (2006.01)	G 0 3 F 7/32 5 0 1	2 H 1 9 6
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 3	2 H 1 9 7
	G 0 3 F 7/20 5 2 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全23頁)			
(21)出願番号	特願2024-543882(P2024-543882)	(71)出願人	591032596
(86)(22)出願日	令和5年3月7日(2023.3.7)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
(85)翻訳文提出日	令和6年7月24日(2024.7.24)		ベシュレンクテル ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/055662		Merck Patent Gesell
(87)国際公開番号	WO2023/170021		schaft mit beschrae
(87)国際公開日	令和5年9月14日(2023.9.14)		nkter Haftung
(31)優先権主張番号	特願2022-36381(P2022-36381)		ドイツ連邦共和国 デー－6 4 2 9 3 ダ
(32)優先日	令和4年3月9日(2022.3.9)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33)優先権主張国・地域又は機関			トラ－セ 2 5 0
	日本国(JP)		Frankfurter Str. 25
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100099759
	最終頁に続く		弁理士 青木 篤
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子機器製造液、レジストパターンの製造方法およびデバイスの製造方法

(57)【要約】
電子機器製造液、レジストパターンの製造方法およびデバイスの製造方法の提供。
【選択図】 図 1

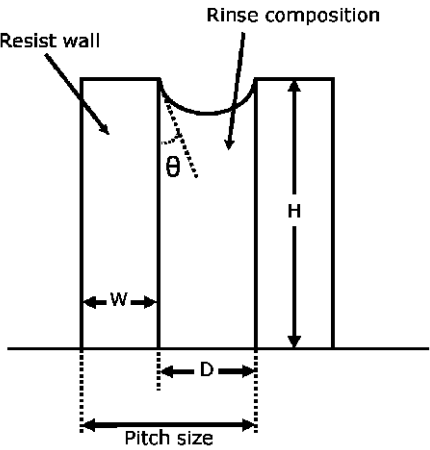


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アニオン系界面活性剤（A）、

溶媒（B）、および

第 4 級アンモニウム化合物（C）

を少なくとも含んでなる電子機器製造液：

ここで、

界面活性剤（A）は、好ましくはカルボキシ含有化合物であり、より好ましくはアルキルカルボン酸化合物であり、さらに好ましくは式（a）で表され、



10

（ここで、 R^{a1} は C_{3-12} アルキルであり、好ましくは、 R^{a1} は、直鎖または分岐の C_{3-10} アルキルである）、

溶媒（B）は、好ましくは水を含んでなり、または

電子機器製造液は、好ましくは電子機器製造水溶液である。

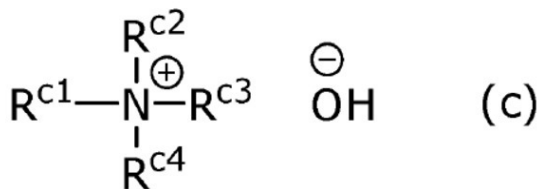
【請求項 2】

第 4 級アンモニウム化合物（C）が第 4 級アンモニウムヒドロキシドである、請求項 1 に記載の電子機器製造液：

好ましくは、第 4 級アンモニウム化合物（C）は、式（c）で表される。

【化 1】

20



（ここで、

R^{c1} 、 R^{c2} 、 R^{c3} 、および R^{c4} は、それぞれ独立に、ハロゲン、非置換の、またはハロゲン、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{2-25} のアルケニレン、非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、 C_{3-25} シクロアルキル、または非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキルもしくはヒドロキシで置換された、 C_{4-25} アリールである）

30

【請求項 3】

電子機器製造液を基準として、アニオン系界面活性剤（A）の含有量が 0.01～10 質量%である、請求項 1 または 2 に記載の電子機器製造液：

好ましくは、電子機器製造液を基準として、溶媒（B）の含有量が 80～99.99 質量%であり、

40

好ましくは、電子機器製造液を基準として、溶媒（B）に含まれる水の含有量が 80～99.99 質量%であり、または

好ましくは、電子機器製造液を基準として、第 4 級アンモニウム化合物（C）の含有量 0.00001～1 質量%であり、より好ましくは 0.00001～0.1 質量%である。

【請求項 4】

ヒドロキシ含有化合物（D）をさらに含んでなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電子機器製造液。

【請求項 5】

添加物（E）をさらに含んでなる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電子機器製造

50

液：

ここで、

添加物（E）は、第2の界面活性剤、酸、塩基、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防カビ剤からなる群から選ばれる1つまたは2つ以上を含んでなり；

好ましくは、電子機器製造液を基準として、添加物（E）の含有量が0.0001～10質量％である。

【請求項6】

半導体製造水溶液である、請求項1～5のいずれか一項に記載の電子機器製造液：

好ましくは電子機器製造液は、半導体基板製造水溶液であり；

好ましくは電子機器製造液は、半導体基板製造プロセス洗浄液であり；

好ましくは電子機器製造液は、リソグラフィ洗浄液であり；または

好ましくは電子機器製造液は、レジストパターン洗浄液である。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の電子機器製造液を使用するレジストパターンの製造方法。

【請求項8】

下記工程を含んでなるレジストパターンの製造方法：

（1）1以上の中間層を介し又は中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用して、感光性樹脂層を形成し、

（2）放射線を前記感光性樹脂層に露光し、

（3）露光された感光性樹脂層を現像し、かつ

（4）請求項1～6のいずれか一項に記載の電子機器製造液で、現像された層を洗浄する。

【請求項9】

前記感光性樹脂組成物が化学増幅型感光性樹脂組成物であり、好ましくは露光が極端紫外線を用いて行われる、請求項8に記載のレジストパターンの製造方法。

【請求項10】

1つの回路単位におけるレジストパターンの最小スペースサイズが10～30nmである、請求項7～9のいずれか一項に記載のレジストパターンの製造方法。

【請求項11】

請求項7～10のいずれか一項に記載のレジストパターンの製造方法を含んでなる、デバイスの製造方法。

【請求項12】

請求項7～10のいずれか一項に記載の方法で製造したレジストパターンをマスクとしてエッチングし、基板を加工することをさらに含んでなる、請求項11に記載のデバイスの製造方法。

【請求項13】

加工された基板に配線を形成することをさらに含んでなる、請求項11または12に記載のデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子機器製造液、レジストパターンの製造方法およびデバイスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化のニーズが高まっており、パターンの微細化が求められている。このようなニーズに対応するために、短波長の、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、極端紫外線（EUV；13nm）、X線、電子線等を用いるリソグラフィプロセスが実用化されつつある。このようなレジストパ

10

20

30

40

50

ターンの微細化に対応するべく、微細加工の際にレジストとして用いられる感光性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。短波長の光で露光することでより微細なパターンを形成することができるが、非常に微細な構造を作成するため、微細パターンの倒れ等の歩留まりが問題となる。

【0003】

このような状況の中、特許文献1では、従来の界面活性剤を含有した系と同様にパターン倒れマージン、欠陥、LWR等の性能に優れ、メルティングにおいても優れた特性を有するリソグラフィ用リンス液を検討する。

【0004】

また、別の試みとしてフッ素を含有する界面活性剤を使用する検討もある（特許文献2および特許文献3）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-219577号公報

【特許文献2】国際公開2018/095885号

【特許文献3】国際公開2017/220479号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

発明者らはいまだ改良が求められる1または複数の課題が存在すると考えた。それらは例えば以下が挙げられる；微細なレジストパターンにおいて欠陥を減少させる；レジストパターンにブリッジ発生を抑制する；微細なレジストパターンにおいてレジストパターン倒れを防ぐ；レジストパターン幅の不均一さを抑える；電子機器製造液を除去した後、残渣を少なくする；電子機器製造液の表面張力を下げる；環境影響が少ない電子機器製造液を提供する；取扱いの危険性が低い電子機器製造液を提供する；保存安定性（例えば長期保存）に優れた電子機器製造液を提供する；レジストパターンに与える影響が少ない電子機器製造液を提供する。

本発明は、上述のような技術背景に基づいてなされたものであり、電子機器製造液を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による電子機器製造液は、
アニオン系界面活性剤（A）、
溶媒（B）、および
第4級アンモニウム化合物（C）
を少なくとも含んでなる。

【0008】

本発明によるレジストパターンの製造方法は、上記の電子機器製造液を使用する。

【0009】

本発明によるレジストパターンの製造方法は、下記工程を含んでなる。

（1）1以上の中間層を介し又は中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用して、感光性樹脂層を形成し、

（2）放射線を前記感光性樹脂層に露光し、

（3）露光された感光性樹脂層を現像し、かつ

（4）上記の電子機器製造液で、現像された層を洗浄する。

【0010】

本発明によるデバイスの製造方法は、上記のレジストパターンの製造方法を含んでなる。

【発明の効果】

【0011】

本発明による電子機器製造液を用いることで、以下の1または複数の効果を望むことが可能である。

微細なレジストパターンにおいて欠陥を減少させることが可能である。レジストパターンにブリッジが発生することを抑制することが可能である。微細なレジストパターンにおいてレジストパターン倒れを防ぐことが可能である。レジストパターン幅の不均一さを抑えることが可能である。電子機器製造液を除去した後、残渣を少なくすることが可能である。電子機器製造液の表面張力を下げることが可能である。電子機器製造液の環境影響を下げることは可能である。電子機器製造液の取扱いの危険性が下げることが可能である。電子機器製造液の保存安定性を優れたものにすることが可能である。電子機器製造液が与えるレジストパターンへの影響を低減することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、レジスト壁をリンスしている状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施の形態について詳細に説明すると以下の通りである。

【0014】

[定義]

本明細書において、特に限定されて言及されない限り、本パラグラフに記載の定義や例に従う。

20

単数形は複数形を含み、「1つの」や「その」は「少なくとも1つ」を意味する。ある概念の要素は複数種によって発現されることが可能であり、その量（例えば質量%やモル%）が記載された場合、その量はそれら複数種の和を意味する。

「および／または」は、要素の全ての組み合わせを含み、また単体での使用も含む。

「～」または「-」を用いて数値範囲を示した場合、これらは両方の端点を含み、単位は共通する。例えば、5～25モル%は、5モル%以上25モル%以下を意味する。

「 $C_x - y$ 」、「 $C_x \sim C_y$ 」および「 C_x 」などの記載は、分子または置換基中の炭素の数を意味する。例えば、 C_{1-6} アルキルは、1以上6以下の炭素を有するアルキル鎖（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等）を意味する。

30

ポリマーが複数種類の繰り返し単位を有する場合、これらの繰り返し単位は共重合する。これら共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、またはこれらの混在のいずれであってもよい。ポリマーや樹脂を構造式で示す際、括弧に併記されるnやm等は繰り返し数を示す。

温度の単位は摂氏（Celsius）を使用する。例えば、20度とは摂氏20度を意味する。

添加剤は、その機能を有する化合物そのものをいう（例えば、塩基発生剤であれば、塩基を発生させる化合物そのもの）。その化合物が、溶媒に溶解または分散されて、組成物に添加される形態もあり得る。本発明の一形態として、このような溶媒は溶媒（B）またはその他の成分として本発明にかかる組成物に含有されることが好ましい。

40

【0015】

<電子機器製造液>

本発明による電子機器製造液は、アニオン系界面活性剤（A）、溶媒（B）、および第4級アンモニウム化合物（C）を少なくとも含んでなる。

ここで、電子機器製造液は、電子機器の製造のプロセス中に用いられるものである。電子機器の製造プロセスで用いられればよく、プロセスの過程で除去や消失するものであってもよい。電子機器として、表示デバイス、LEDや半導体デバイスが挙げられる。

電子機器製造液は、好ましくは電子機器製造水溶液であり、より好ましくは半導体基板製造水溶液であり、より好ましくは半導体基板製造プロセス洗浄液であり、さらに好ましくはリソグラフィ洗浄液であり、よりさらに好ましくはレジストパターン洗浄液である。

50

本発明の一形態において、電子機器製造液は、露光・現像したレジストパターンをリンスするために使用されるリンス組成物である。

【0016】

アニオン系界面活性剤（A）

本発明による電子機器製造液はアニオン系界面活性剤（A）（以下、（A）成分ということがある。他の成分についても同様である。）を含んでなる。（A）成分は、親油性基と親水性基を有し、親水性部分が陰イオンに解離する化合物であれば、特に限定されない。

（A）成分による効果の1つとして、レジストパターンの現像後のパターン倒れ防止に寄与することが挙げられる。これは、（A）成分の界面活性作用により、レジストパターンと電子機器製造液の接触角を増大させることによるものと考えられる。

（A）成分の親水基としては、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、好ましくはカルボン酸塩である。

（A）成分は、好ましくはカルボキシ含有化合物であり、より好ましくはアルキルカルボン酸化合物であり、さらに好ましくは式（a）で表される化合物である。

【0017】

式（a）は以下である。



ここで、

R^{a1} は、 C_{3-12} アルキルであり、好ましくは、直鎖または分岐の C_{3-10} アルキルであり、さらに好ましくは直鎖または分岐の C_{3-9} アルキルであり、よりさらに好ましくは直鎖または分岐の C_{3-8} アルキルである。

式（a）中のアルキルは、電子機器製造液の表面張力を低下させることができ、カルボキシは、電子機器製造液の溶解性を向上させることができ、それによって溶解性と低表面張力との間のバランスをより良好にすることができると考えられる。

【0018】

（A）成分の具体例としては、2-メチルプロパン酸、n-ブタン酸、2-メチルブタン酸、n-ペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチル-n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸が挙げられる。

【0019】

（A）成分の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.02～5質量%であり、さらに好ましくは0.02～1質量%である。

【0020】

溶媒（B）

本発明による電子機器製造液は溶媒（B）を含んでなる。溶媒（B）は好ましくは水を含んでなる。水は好ましくは脱イオン水である。

電子機器の製造工程に使用することを考慮すると、溶媒（B）は不純物が少ないものが好ましい。溶媒（B）は、好ましくは不純物濃度が1ppm以下であり、より好ましくは100ppb以下であり、さらに好ましくは10ppb以下である。

溶媒（B）を基準とした水の含有量は、好ましくは90～100質量%であり、より好ましくは98～100質量%であり、さらに好ましくは99～100質量%であり、よりさらに好ましくは99.9～100質量%である。本発明の好適な一形態として、溶媒（B）は実質的に水のみからなる。ただし、添加物が水以外の溶媒に溶解および／または分散された状態で、本発明の電子機器製造液に含有される形態は、本発明の好適な形態として許容される。本発明のさらに好適な形態として、溶媒（B）に含まれる水の含有量は100質量%である。

【0021】

水を除く溶媒（Ｂ）の具体例としては、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、またはこれらの混合液が好適である。これらは溶液の保存安定性の点で好ましい。これらの溶媒は、２種以上を混合して使用することもできる。

【００２２】

（Ｂ）成分の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは８０～９９．９９質量％であり、より好ましくは９０～９９．９９質量％であり、さらに好ましくは９５～９９．９９質量％であり、よりさらに好ましくは９８～９９．９９質量％である。

溶媒（Ｂ）に含まれる水の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは８０～９９．９９質量％であり、より好ましくは９０～９９．９９質量％であり、さらに好ましくは９５～９９．９９質量％であり、よりさらに好ましくは９８～９９．９９質量％である。

【００２３】

第４級アンモニウム化合物（Ｃ）

本発明による電子機器製造液は第４級アンモニウム化合物（Ｃ）を含んでなる。

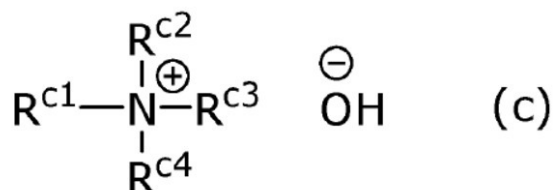
（Ｃ）成分としては、例えば、第４級アンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

電子機器製造液は、（Ｃ）成分を含むことで、欠陥防止効果や倒れ防止効果を顕著に向上させることができると考えられる。理論には拘束されないが、（Ｃ）成分は、塩基性が強いいため、（Ａ）成分をイオン化させる作用が大きいことによると考えられる。

【００２４】

（Ｃ）成分は、好ましくは第４級アンモニウムヒドロキシドであり、より好ましくは以下の式（ｃ）で表される。

【化１】



ここで、

$\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 、 $\text{R}^{\text{c}3}$ 、および $\text{R}^{\text{c}4}$ は、それぞれ独立に、

－ハロゲン；

－非置換の、またはハロゲン、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル；

－非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{2-25} のアルケニレン；

－非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、 C_{3-25} シクロアルキル；または

－非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキルもしくはヒドロキシで置換された、 C_{4-25} アリールである。本発明において、アルケニレンとは、１以上の二重結合を有する二価の炭化水素を意味する。

好ましくは、 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 、 $\text{R}^{\text{c}3}$ 、および $\text{R}^{\text{c}4}$ は、それぞれ独立に、

－非置換の、またはフェニルもしくはヒドロキシで置換された、直鎖または分岐の C_{1-}

18 アルキル；

－非置換の、または直鎖または分岐の C₁－5 アルキル、もしくはヒドロキシで置換された、C₅－15 シクロアルキル；または

－非置換の、または直鎖もしくは分岐の C₁－5 アルキル、もしくはヒドロキシで置換された、C₆－12 アリールである。

より好ましくは、R^{c1}、R^{c2}、R^{c3}、および R^{c4} は、それぞれ独立に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキサデシル、ヒドロキシエチル、ベンジル、アダマンチル、フェニルである。

R^{c1}、R^{c2}、R^{c3}、および R^{c4} に含まれる炭素数の合計は、好ましくは 4～25 であり、より好ましくは 4～20 である。

R^{c1}、R^{c2}、R^{c3}、および R^{c4} は、全て異なっているもよいが、好ましくは 3 つまたは 4 つが同一で、残りが異なるものである。

【0025】

(C) 成分の具体例としては、例えば、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、N, N, N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0026】

(C) 成分の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは 0.00001～1 質量%であり、より好ましくは 0.0001～0.1 質量%であり、さらに好ましくは 0.0002～0.01 質量%である。

【0027】

本発明による電子機器製造液は、前記した (A)、(B) および (C) 成分を必須とするものであるが、必要に応じてさらなる成分を含むことができる。以降、詳述する。なお、組成物全体に占める (A)、(B) および (C) 以外の成分（複数の場合、その和）は、電子機器製造液を基準として、好ましくは 0～10 質量%であり、より好ましくは 0～5 質量%であり、さらに好ましくは 0～3 質量%であり、よりさらに好ましくは 0～1 質量%である。本発明による電子機器製造液が (A)、(B) および (C) 以外の成分を含まない（0 質量%）形態も、本発明の一形態である。

【0028】

ヒドロキシ含有化合物 (D)

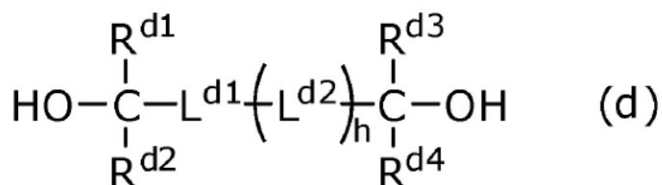
本発明による電子機器製造液は、ヒドロキシ含有化合物 (D) をさらに含むことができる。ヒドロキシ含有化合物 (D) は、(A) 成分や (B) 成分とは異なる化合物であり、化合物中にヒドロキシを 1 以上有していればよいが、好ましくはヒドロキシを 1～3 つ有し、フッ素置換されていてもよい C₃～30 の化合物である。ここでの、フッ素置換は、化合物の H を F で置換するが、この置換はヒドロキシ中の H は置換しない。

(D) 成分をさらに含むことで、倒れない限界サイズをさらに小さくすることが可能となると考えられる。

【0029】

(D) 成分は、好ましくは以下の式 (d) で表される。

【化 2】



10

20

30

40

50

ここで、

R^{d1} 、 R^{d2} 、 R^{d3} 、および R^{d4} は、それぞれ独立に水素、フッ素、または C_{1-5} アルキルであり、好ましくはそれぞれ独立に、水素、フッ素、メチル、エチル、tert-ブチル、イソプロピルまたはイソペンチルであり、より好ましくはそれぞれ独立に、水素、メチル、またはエチルである。

L^{d1} および L^{d2} は、それぞれ独立に、 C_{1-20} アルキレン、 C_{1-20} シクロアルキレン、 C_{2-4} アルケニレン、 C_{2-4} アルキニレン、または C_{6-20} アリーレンである。これらの基はフッ素、 C_{1-5} アルキルまたはヒドロキシで置換されていてもよい。ここで、アルケニレンとは、1以上の二重結合を有する二価の炭化水素を意味し、アルキニレンとは、1以上の三重結合を有する二価の炭化水素基を意味するものとする。好ましくは L^{d1} および L^{d2} は、それぞれ独立に、フッ素置換されていてもよい、 C_{1-5} アルキレン、 C_{2-4} アルキニレン、またはフェニレン(C_6 アリーレン)である。 L^{d1} および L^{d2} は、それぞれ独立に、より好ましくはフッ素置換された、 C_{2-4} アルキレン、アセチレン(C_2 アルキニレン)またはフェニレンであり、よりさらに好ましくはフッ素置換された、 C_{2-4} アルキレン、アセチレンである。

本発明の別の形態において、 L^{d1} および L^{d2} は、フッ素置換されていないことも好ましく、それぞれ独立に、 C_{1-5} のアルキレン、 C_{2-4} のアルキニレン、またはフェニレンであり、より好ましくは、それぞれ独立に、 C_{2-4} のアルキレン、アセチレンまたはフェニレンであり、さらに好ましくはそれぞれ独立に C_{2-4} のアルキレン、アセチレンである。

h は、0、1、または2であり、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。

【0030】

(D)成分の具体例としては、3-ヘキシン-2，5-ジオール、2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、1，4-ブチンジオール、2，4-ヘキサジン-1，6-ジオール、1，4-ブタンジオール、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、2，2，3，3-テトラフルオロ-1，4-ブタンジオール、2，2，3，3，4，4，5，5-オクタフルオロ-1，6-ヘキサンジオール、シス-1，4-ジヒドロキシ-2-ブテン、1，4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。

【0031】

(D)成分の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは0.001~10質量%であり、より好ましくは0.002~5質量%であり、さらに好ましくは0.005~1質量%である。

(D)成分を含まないことも、本発明の好ましい一形態である。

【0032】

添加物(E)

本発明による電子機器製造液は、成分(A)~(D)とは異なる、添加物(E)をさらに含むことができる。本発明において、添加物(E)は、第2の界面活性剤、酸、塩基、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防カビ剤からなる群から選ばれる1つまたは2つ以上を含んでなる。

【0033】

第2の界面活性剤は、アニオン系界面活性剤以外の界面活性剤であり、例えばノニオン系界面活性剤が挙げられる。第2の界面活性剤は、塗布性や溶解性を向上させるために、電子機器製造液に含むことができる。第2の界面活性剤を含まないことも本発明の好適な一形態である。

酸または塩基は、処理液のpH値の調整や各成分の溶解性を向上させるために使用することができる。

殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防カビ剤は、経時において、細菌や菌類が増殖するのを防止するために使用され、例えば、フェノキシエタノール等のアルコール類、およびイソチア

10

20

30

40

50

ゾロンが挙げられる。

【0034】

(E)成分の含有量は、電子機器製造液を基準として、好ましくは0.0001～10質量%であり、より好ましくは0.0003～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.0005～0.01質量%である。(E)成分を含まないことも、本発明の好ましい形態である。

【0035】

本発明による電子機器製造液は、各成分を溶媒に溶解させた後、不純物および／または不溶物を除去するためにフィルターで濾過して、製造することができる。

【0036】

<レジストパターンの製造方法>

本発明は、上記の電子機器製造液を使用するレジストパターンの製造方法も提供する。同方法で使用する感光性樹脂組成物(レジスト組成物)は、ポジ型またはネガ型のいずれであってもよく、好ましくはポジ型である。本発明による電子機器製造液が適用される代表的なレジストパターン製造方法は、以下の工程を含んでなる。

(1) 1以上の中間層を介し又は中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用して、感光性樹脂層を形成し、

(2) 放射線を前記感光性樹脂層に露光し、

(3) 露光された感光性樹脂層を現像し、かつ

(4) 上記の電子機器製造液で、現像された層を洗浄する。

【0037】

以下、詳細について説明する。

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の上方に、感光性樹脂組成物を適用(例えば、積層)して、感光性樹脂層を形成させる。積層は公知の手法を用いることができるが、スピンコーティング等の塗布法が好適である。基板の上に感光性樹脂組成物を直接積層することもでき、また1又は複数の中間層(例えばBARC)を介して積層することもできる。また、感光性樹脂層の上方(基板と逆側)に反射防止膜(例えばTARC)を積層してもよい。感光性樹脂層以外の層については、後述する。感光性樹脂層の上方または下方に反射防止膜を形成しておくことにより、断面形状および露光マージンを改善することができる。

【0038】

本発明のレジストパターン製造方法で用いられるポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物の代表的なものを例示すると、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とを含んでなるもの、化学増幅型感光性樹脂組成物などが挙げられる。高解像性の微細レジストパターンを形成する観点からは、化学増幅型感光性樹脂組成物が好ましく、例えば化学増幅型PHS-アクリレートハイブリッド系EUVレジスト組成物が挙げられる。これらはポジ型の感光性樹脂組成物であることがより好ましい。

【0039】

上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とを含んでなるポジ型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

【0040】

化学増幅型の感光性樹脂組成物としては、放射線の照射により酸を発生する化合物(光

10

20

30

40

50

酸発生剤)と、光酸発生剤から発生された酸の作用により極性が増大し、現像液に対する溶解性が露光部と未露光部で変わる樹脂を含むポジ型の化学増幅型感光性樹脂組成物、あるいはアルカリ可溶性の樹脂と光酸発生剤と架橋剤からなり、酸の作用により架橋剤による樹脂の架橋が起こり、露光部と未露光部において現像液に対する溶解性が変わるネガ型の化学増幅型感光性樹脂組成物などが挙げられる。

【0041】

酸の作用により極性が増大し、露光部と未露光部において現像液に対する溶解性が変化する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基を有する樹脂が挙げられる。その代表的なものを例示すると、ヒドロキシスチレン系のポリマー(PHS)に保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマー、 ϵ -ブトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基として導入した同様のポリマーなどが挙げられる。

【0042】

光酸発生剤としては放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ジアソニウム塩、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、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、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も用いることができる。

【0043】

化学増幅型の感光性樹脂組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等が含有されていてもよい。

【0044】

上記感光性樹脂組成物は、例えば基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布装置、塗布方法により塗布され、ホットプレート上で加熱されて感光性樹脂組成物中の溶剤が除去され、感光性樹脂層が形成される。加熱温度は、用いる溶剤或いはレジスト組成物により異なるが、一般に70~150℃、好ましくは90~150℃の温度で、ホットプレートによる場合には10~180秒間、好ましくは30~120秒間、クリーンオーブンによる場合には1~30分間実施することができる。

【0045】

本発明のレジストパターン製造方法において、感光性樹脂層以外の膜や層の存在も許容される。基板と感光性樹脂層が直接に接せずに、中間層が介在しても良い。中間層とは基板と感光性樹脂層の間に形成される層であり、下層膜とも言われる。下層膜として、基板改質膜、平坦化膜、下層反射防止膜(BARC)、無機ハードマスク中間層(ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜およびケイ素酸化窒素膜)や密着膜が挙げられる。無機ハードマスク中間層の形成について、日本特許5336306号を参照できる。中間層は1層でも複数層で構成されていてもよい。また、感光性樹脂層の上に上層反射防止膜(TARC)が形成されてもよい。

【0046】

本発明のレジストパターン製造工程において層構成は、プロセス条件に合わせて公知の手法を使用可能であるが、例えば、以下のような積層構成が挙げられる。

基板/下層膜/感光性樹脂層

基板/平坦化膜/BARC/感光性樹脂層

基板/平坦化膜/BARC/感光性樹脂層/TARC

基板/平坦化膜/無機ハードマスク中間層/感光性樹脂層/TARC

基板/平坦化膜/無機ハードマスク中間層/BARC/感光性樹脂層/TARC

基板/平坦化膜/密着膜/BARC/感光性樹脂層/TARC

10

20

30

40

50

基板／基板改質層／平坦化膜／BARC／感光性樹脂層／TARC

基板／基板改質層／平坦化膜／密着膜／BARC／感光性樹脂層／TARC

これらの層は、塗布後に加熱および／または露光することで硬化したり、CVD法等の公知の手法を用いて成膜することができる。これらの層は公知の手法（エッチング等）で除去可能であり、それぞれ上方の層をマスクとしてパターン化することができる。

【0047】

所定のマスクを通して感光樹脂層の露光が行なわれる。他層も含む場合（TARC等）は共に露光されてよい。露光に用いられる放射線（光）の波長は特に限定されないが、波長が13.5～248nmの光で露光することが好ましい。具体的には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、および極端紫外線（波長13.5nm）等を使用することができ、極端紫外線がより好ましい。これらの波長は±5%の範囲を許容し、好ましくは±1%の範囲を許容する。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB）を行なうこともできる。露光後加熱の温度は70～150℃、好ましくは80～120℃、加熱時間は0.3～5分間、好ましくは0.5～2分間、の中から適宜、選択される。

【0048】

次いで、現像液によって現像が行なわれる。本発明のレジストパターン製造方法の現像には、好ましくは2.38質量%（±1%が許容される）の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液が使用される。これらの現像液に界面活性剤等を加えることもできる。現像液の温度は一般に5～50℃、好ましくは25～40℃、現像時間は一般に10～300秒、好ましくは20～60秒から適宜選択される。現像方法はパドル現像等の公知の手法を使用できる。

先述の通り、本発明のレジストパターンは、レジスト膜を露光・現像したものだけではなく、他の層や膜をさらに被せることで壁を太らせたものを含む。

【0049】

上述の工程までで作成されたレジストパターン（現像された感光性樹脂層）は未洗浄の状態である。このレジストパターンを本発明による電子機器製造液で洗浄することができる。電子機器製造液を同レジストパターンに接触させる時間、すなわち処理時間は1秒以上が好ましい。また、処理温度も任意で良い。電子機器製造液をレジストに接触させる方法も任意であり、例えばレジスト基板を電子機器製造液に浸漬したり、回転しているレジスト基板表面に電子機器製造液を滴下することにより行うことができる。

【0050】

本発明によるレジストパターン製造方法において、電子機器製造液による洗浄処理前および／または同処理後に、他の洗浄液で現像後のレジストパターンを洗浄することができる。他の洗浄液は、好適には水であり、より好適には純水（DW、脱イオン水、等）である。同処理前の洗浄は、レジストパターンに付着した現像液を洗浄するために有用である。同処理後の洗浄は電子機器製造液を洗浄するため有用である。現像後のレジストパターンに純水を注ぎ込むことで現像液と置換しつつパターンを洗浄し、さらにパターンが純水で浸された状態を維持したまま、電子機器製造液を注ぎ込むことで純水と置換しつつパターンを洗浄する方法が、本発明による製造方法の好適な一形態である。

同電子機器製造水溶性による洗浄は、公知の方法によって行われてよい。例えばレジスト基板を電子機器製造液に浸漬したり、回転しているレジスト基板表面に電子機器製造液を滴下することにより行うことができる。これらの方法は適宜組み合わせで行われてもよい。

【0051】

パターン倒れが生じやすい条件の1つとしてレジストパターンの壁と壁の間隔が最も狭い箇所がある。レジストパターンの壁と壁が平行しているところで、厳しい条件となる。本明細書において、1つの回路単位上で同間隔が最も小さいところの間隔の距離を最小スペースサイズとする。1つの回路単位は、後の工程で1つの半導体になるものが好ましい。また、1つの半導体は、水平方向には1つの回路単位を含み、垂直方向には複数の回路

10

20

30

40

50

単位を含む形態も好ましい。もちろん試験サンプルと異なり、壁と壁の間隔が狭い箇所の発生頻度が低ければ、欠陥が生じる頻度が下がるので、不良品の発生頻度は減る。

本発明において、1つの回路単位におけるレジストパターンの最小スペースサイズが10～30nmであることが好ましく、10～20nmであることがより好ましく、10～17nmであることがさらに好ましい。

【0052】

<デバイスの製造方法>

本発明のデバイスの製造方法は、電子機器製造液を使用するレジストパターンの製造方法を含んでなる。好適には、本発明によるデバイスの製造方法は、上記の方法で製造したレジストパターンをマスクとしてエッチングし、基板を加工することを含んでなる。加工後、レジスト膜は、必要に応じて剥離される。

本発明の製造方法において、レジストパターンをマスクにしてエッチングすることで、中間層および又は基板を加工することができる。エッチングは、ドライエッチングやウェットエッチング等の公知の手法を用いることができ、ドライエッチングがより好適である。例えば、レジストパターンをエッチングマスクにして中間層をエッチングし、得られた中間層パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板を加工することができる。また、レジストパターンをエッチングマスクにして、レジスト層から下方の層（例えば中間層）をエッチングしつつ、そのまま基板をエッチングすることもできる。加工された基板は、例えばパターン化された基板となる。形成されたパターンを利用して基板に配線を形成することができる。

これらの層は好適には O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 または BCl_3 でドライエッチングすることで除去でき、好適には O_2 または CF_4 が使用できる。好適な一形態として、本発明によるデバイスの製造方法は、加工された基板に配線を形成することをさらに含んでなる。

【0053】

<レジスト壁に掛かる応力>

Namatsu et al. Appl. Phys. Lett. 1995 (66) p 2655-2657に記載され、また、図1に模式的に示されているように、リンス乾燥中のレジストパターン壁1に掛かる応力は以下の式によって表記することができる。

$$\sigma_{max} = (6\gamma \cos \theta / D) \times (H / W)^2$$

σ_{max} ：レジストに掛かる最大応力、 γ ：リンスの表面張力

θ ：接触角、 D ：壁間の間隔

H ：壁の高さ、 W ：壁の幅

これらの長さは、既知の方法、例えばSEM写真、により測定することができる。

【0054】

上記の式から分かるように、短い D または短い W は、応力をより多く引き起こす。本明細書において、ピッチサイズ3とは、図1に記載されているように、 W および D を有する、レジストパターンユニット配列のうちの1つのユニットを意味する。

これは、要求されるレジストパターンがより微細（より狭いピッチサイズ）であるほど、レジストパターンにかかる応力が大きくなることを意味する。このようにパターンがより微細になるほど、条件が厳しくなり、より多くの改善が電子機器製造液2（例えばリンス組成物）に求められる。

【0055】

好ましい実施形態を以下に挙げる。

[実施形態1]

アニオン系界面活性剤（A）、

溶媒（B）、および

第4級アンモニウム化合物（C）

を少なくとも含んでなる電子機器製造液。

界面活性剤（A）は、好ましくはカルボキシ含有化合物であり、より好ましくはアルキ

ルカルボン酸化合物であり、さらに好ましくは式 (a) で表される。



ここで、 R^{a1} は C_{3-12} アルキルであり、好ましくは、 R^{a1} は、直鎖または分岐の C_{3-10} アルキルであり、さらに好ましくは直鎖または分岐の C_{3-9} アルキルであり、よりさらに好ましくは直鎖または分岐の C_{3-8} アルキルである。

界面活性剤 (A) は、好ましくは、2-メチルプロパン酸、n-ブタン酸、2-メチルブタン酸、n-ペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチル-n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸からなる群から選択される。

10

溶媒 (B) は、好ましくは水を含んでなり、より好ましくは実質的に水のみからなり、さらに好ましくは水の含有量が 100 質量%である。

電子機器製造液は、好ましくは電子機器製造水溶液である。

【0056】

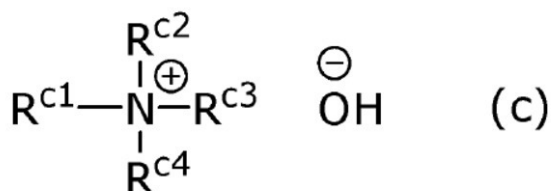
〔実施形態 2〕

第 4 級アンモニウム化合物 (C) が第 4 級アンモニウムヒドロキシドである、実施形態 1 に記載の電子機器製造液。

第 4 級アンモニウム化合物 (C) は、好ましくは、式 (c) で表される。

〔化 3〕

20



ここで、

R^{c1} 、 R^{c2} 、 R^{c3} 、および R^{c4} は、それぞれ独立に、ハロゲン、非置換の、またはハロゲン、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、直鎖もしくは分岐の C_{2-25} のアルケニレン、非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{4-25} アリールもしくはヒドロキシで置換された、 C_{3-25} シクロアルキル、または非置換の、またはハロゲン、直鎖もしくは分岐の C_{1-25} アルキル、 C_{3-25} シクロアルキルもしくはヒドロキシで置換された、 C_{4-25} アリールであり、

30

好ましくは、非置換の、またはフェニルもしくはヒドロキシで置換された、直鎖または分岐の C_{1-18} アルキル、非置換の、または直鎖または分岐の C_{1-5} アルキル、もしくはヒドロキシで置換された、 C_{5-15} シクロアルキル、または非置換の、または直鎖もしくは分岐の C_{1-5} アルキル、もしくはヒドロキシで置換された、 C_{6-12} アリールであり、

40

より好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキサデシル、ヒドロキシエチル、ベンジル、アダマンチル、およびフェニルからなる群から選択される。

第 4 級アンモニウム化合物 (C) は、好ましくは、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、N

50

、N、N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される。

【0057】

〔実施形態3〕

電子機器製造液を基準として、アニオン系界面活性剤（A）の含有量が0.01～10質量%であり、好ましくは0.02～5質量%であり、より好ましくは0.02～1質量%である、実施形態1または2に記載の電子機器製造液。

好ましくは、電子機器製造液を基準として、溶媒（B）の含有量が80～99.99質量%であり、

好ましくは、電子機器製造液を基準として、溶媒（B）に含まれる水の含有量が80～99.99質量%である。

好ましくは、電子機器製造液を基準として、第4級アンモニウム化合物（C）の含有量が、0.00001～1質量%であり、より好ましくは0.0001～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.0002～0.01質量%である。

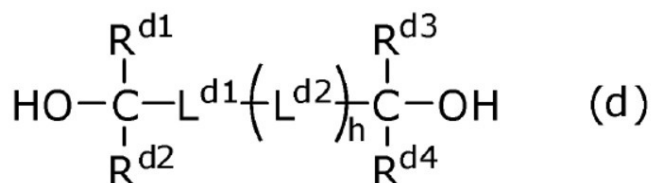
【0058】

〔実施形態4〕

ヒドロキシ含有化合物（D）をさらに含んでなる、実施形態1～3のいずれかに記載の電子機器製造液。

ヒドロキシ含有化合物（D）は、好ましくは以下の式（d）で表される。

〔化4〕



ここで、

$\text{R}^{\text{d}1}$ 、 $\text{R}^{\text{d}2}$ 、 $\text{R}^{\text{d}3}$ 、および $\text{R}^{\text{d}4}$ は、それぞれ独立に水素、フッ素、または C_{1-5} アルキルであり、好ましくはそれぞれ独立に、水素、フッ素、メチル、エチル、n-ブチル、イソプロピルまたはイソペンチルであり、より好ましくはそれぞれ独立に、水素、メチル、またはエチルである。

$\text{L}^{\text{d}1}$ および $\text{L}^{\text{d}2}$ は、それぞれ独立に、 C_{1-20} アルキレン、 C_{1-20} シクロアルキレン、 C_{2-4} アルケニレン、 C_{2-4} アルキニレン、または C_{6-20} アリーレンである。これらの基はフッ素、 C_{1-5} アルキルまたはヒドロキシで置換されていてもよい。ここで、アルケニレンとは、1以上の二重結合を有する二価の炭化水素を意味し、アルキニレンとは、1以上の三重結合を有する二価の炭化水素基を意味するものとする。好ましくは $\text{L}^{\text{d}1}$ および $\text{L}^{\text{d}2}$ は、それぞれ独立に、フッ素置換されていてもよい、 C_{1-5} アルキレン、 C_{2-4} アルキニレン、またはフェニレン（ C_6 アリーレン）である。 $\text{L}^{\text{d}1}$ および $\text{L}^{\text{d}2}$ は、それぞれ独立に、より好ましくはフッ素置換された、 C_{2-4} アルキレン、アセチレン（ C_2 アルキニレン）またはフェニレンであり、よりさらに好ましくはフッ素置換された、 C_{2-4} アルキレン、アセチレンである。

本発明の別の形態において、フッ素置換されていないことも好ましく、 $\text{L}^{\text{d}1}$ および $\text{L}^{\text{d}2}$ は、それぞれ独立に、 C_{1-5} のアルキレン、 C_{2-4} のアルキニレン、またはフェニレンであり、より好ましくは、それぞれ独立に、 C_{2-4} のアルキレン、アセチレンまたはフェニレンであり、さらに好ましくはそれぞれ独立に C_{2-4} のアルキレン、アセチレンである。

h は、0、1、または2であり、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。

【0059】

〔実施形態 5〕

添加物（E）をさらに含んでなる、実施形態 1～4 のいずれかに記載の電子機器製造液。
ここで、

添加物（E）は、第 2 の界面活性剤、酸、塩基、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防カビ剤からなる群から選ばれる 1 つまたは 2 つ以上を含んでなる。

好ましくは、電子機器製造液を基準として、添加物（E）の含有量が 0.0001～10 質量％であり、より好ましくは 0.0003～0.1 質量％であり、さらに好ましくは 0.005～0.01 質量％である。

〔0060〕

10

〔実施形態 6〕

半導体製造水溶液である、実施形態 1～5 のいずれかに記載の電子機器製造液：

好ましくは電子機器製造液は、半導体基板製造水溶液であり；

好ましくは電子機器製造液は、半導体基板製造プロセス洗浄液であり；

好ましくは電子機器製造液は、リソグラフィ洗浄液であり；

好ましくは電子機器製造液は、レジストパターン洗浄液であり；または

好ましくは電子機器製造液は、リンス組成物である。

〔0061〕

〔実施形態 7〕

実施形態 1～6 のいずれかに記載の電子機器製造液を使用するレジストパターンの製造方法。

20

〔0062〕

〔実施形態 8〕

下記工程を含んでなるレジストパターンの製造方法：

（1）1 以上の中間層を介し又は中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用して、感光性樹脂層を形成し、

（2）放射線を前記感光性樹脂層に露光し、

（3）露光された感光性樹脂層を現像し、かつ

（4）実施形態 1～6 のいずれかに記載の電子機器製造液で、現像された層を洗浄する。

〔0063〕

30

〔実施形態 9〕

前記感光性樹脂組成物が化学増幅型感光性樹脂組成物であり、好ましくは露光が極端紫外線を用いて行われる、実施形態 8 に記載のレジストパターンの製造方法。

〔0064〕

〔実施形態 10〕

1 つの回路単位におけるレジストパターンの最小スペースサイズが 10～30 nm である、実施形態 7～9 のいずれかに記載のレジストパターンの製造方法。

〔0065〕

〔実施形態 11〕

実施形態 7～10 のいずれかに記載のレジストパターンの製造方法を含んでなる、デバイスの製造方法。

40

〔0066〕

〔実施形態 12〕

実施形態 7～10 のいずれかに記載の方法で製造したレジストパターンをマスクとしてエッチングし、基板を加工することをさらに含んでなる、実施形態 11 に記載のデバイスの製造方法。

〔0067〕

〔実施形態 13〕

加工された基板に配線を形成することをさらに含んでなる、実施形態 11 または 12 に記載のデバイスの製造方法。

50

【0068】

本発明を諸例により説明すると以下の通りである。なお、本発明の形態はこれらの例のみに限定されるものではない。

【0069】

＜実施例101の電子機器製造溶液の調製＞

脱イオン水に、濃度が0.7質量%になるように（A）成分として2-メチルブタン酸を、濃度が0.005質量%になるように（C）成分としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを添加し、これを攪拌する。目視で完全に溶解することを確認する。これをろ過（ $\text{pore size} = 10 \text{ nm}$ ）して、実施例101の電子機器製造液を得る。

【0070】

＜実施例102～109および比較例101、102の電子機器製造液の調製＞

表1に記載の通りの（A）成分と（C）成分を用いて、表1に記載の濃度となるように、上記実施例101の調製と同様にして、実施例102～109、および比較例101、102の電子機器製造液を調製する。

比較例101は、何も添加しない脱イオン水をろ過したものであり、比較例102は、（A）成分を含まないものである。

【表1】

表1

		(A)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)	倒れ防止
実施例	101	2-メチルブタン酸(0.7)	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.005)	A
	102	2-メチルペンタン酸 (0.2)	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.003)	A
	103	n-ヘプタン酸 (0.06)	N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド (0.001)	A
	104	2-メチルヘキサン酸 (0.1)	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (0.005)	A
	105	3,5,5-トリメチルヘキサン酸 (0.04)	2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.002)	A
	106	2-メチルヘプタン酸(0.05)	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (0.0005)	A
	107	2-プロピルペンタン酸 (0.05)	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (0.001)	A
	108	3,5,5-トリメチルヘキサン酸 (0.03)	N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド (0.001)	A
	109	2-メチルヘプタン酸(0.06)	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (0.001)	A
比較例	101	-	-	B
	102	-	2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.005)	B

【0071】

＜評価基板の作製1＞

シリコン基板上にBARC組成物（AZ Kr-F17B、Merck Electronics株式会社（以下MEとする））をスピンコートによって塗布し、ホットプレート上で180℃60秒間加熱し、膜厚80nmのBARCを得る。この上にPHS-アクリレート系化学増幅型レジスト（DX6270P、ME）を塗布し、ホットプレート上で120℃90秒間加熱し、膜厚620nmのレジスト膜を得る。この基板をKrF露光装置（FPA3000 EX5、キヤノン）を用いて、マスク（250nm ライン/スペース 1:1）を介して露光する。このとき露光量は25mJ/cm²～40mJ/cm²と変化させ、得られるライン幅が変わるようにする。

その後、PEBをホットプレート上で100℃60秒間行い、現像液2.38質量% TMAH水溶液を流し入れた後、60秒間保持する（パドル）。現像液がパドルされている状態で、水を流し始め、基板を回転させながら、現像液から水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、60秒間静置する。その後、水でパドルさせた状態に、上記で調製した実施例101の水溶液を流し入れ、基板を回転させながら水から実施例101の電子機器

製造液に置換し、実施例 101 の電子機器製造液でパドルさせた状態で停止し、10 秒間静置する。基板を 30 秒間スピンドライし基板を乾燥させる。

実施例 102～109、および比較例 102 について、それぞれの電子機器製造液を用いて評価基板の作製を上記と同様に行う。

比較例 101 は、水でパドルさせた状態の後に、すぐに、基板をスピンドライする点が上記の実施例 101 とは異なるが、それ以外は同様である。

【0072】

＜倒れ防止の評価＞

作製 1 の評価基板を用いて、パターン倒れの防止性能の評価を行う。レジストパターンを、SEM 装置 S-9220（日立ハイテクノロジーズ）を用いて観察し、パターン倒れの有無を観察する。評価基準を以下とする。比較例 101 では、ライン幅が 190 nm より

細くなるとレジストパターンのパターン倒れが確認される。結果を表 1 に記載する。

A：150 nm 以上 177 nm 以下のライン幅のレジストパターンでパターン倒れが確認されない。

B：150 nm 以上 197 nm 以下ライン幅のレジストパターンでパターン倒れが確認される。

C：200 nm より大きなライン幅のレジストパターンでパターン倒れが確認される。

【0073】

＜実施例 201～206 および比較例 201～204 の電子機器製造液の調製＞

表 2 に記載の通りの（A）成分、（C）成分、（D）成分を用いて、表 2 に記載の濃度となるように、上記実施例 101 の電子機器製造液の調製と同様にして、実施例 201～206 および比較例 201～204 の電子機器製造液を調製する。

なお、比較例 203 は、何も添加しない脱イオン水をろ過したものである。

【表 2】

表2

		(A)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)	(D)成分 (質量%)	限界パターン サイズ (nm)	LWR (nm)
実施例	201	2-メチルヘキサン酸 (0.08)	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (0.01)	-	14.5	4.1
	202	2-メチルブタン酸(0.7)	2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.003)	-	14.3	4.1
	203	3,5,5-トリメチルヘキサン酸 (0.04)	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (0.0005)	-	13.9	4.0
	204	n-ヘプタン酸 (0.06)	N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド(0.001)	-	14.2	4.2
	205	2-メチルヘキサン酸 (0.07)	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (0.0005)	2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオール (0.05)	13.5	4.1
	206	2-メチルヘキサン酸 (0.06)	2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (0.01)	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール (0.01)	13.3	4.0
比較例	201	2-メチルヘキサン酸 (0.08)	-	-	16.4	4.3
	202	2-メチルペンタン酸 (0.2)	-	-	16.3	4.5
	203	-	-	-	17.3	4.2
	204	-	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (0.002)	-	17.0	4.0

【0074】

＜評価基板の作製 2＞

シリコン基板を 90℃ 30 秒間、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で処理する。その上に、EUV 用 PHS-アクリレート系化学増幅型レジストをスピコートによって塗布し、ホットプレート上で 110℃ 60 秒間加熱し、膜厚 50 nm のレジスト膜を得る。この基板を EUV 露光装置（NXE：3400、ASML）を用いて、マスク（16 nm ライン／スペース 1：1）を介して露光する。このとき露光量を変化させ、得られるライン幅が変わるようにする。その後、PEB をホットプレート上で 100℃ 60 秒間行い、現像液 2.38 質量% TMAH 水溶液を流し入れた後、30 秒間保持する（パドル）。現像液がパドルされている状態で、水を流し始め、基板を回転させながら、現像液から水

に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、60秒間静置する。その後、水でパドルさせた状態に、実施例201の電子機器製造液を流しいれ、基盤を回転させながら水と実施例201の電子機器製造液を置換し、実施例201の電子機器製造液でパドルさせた状態で10秒間停止する。この基板をスピンドライし、基板を乾燥させる。

実施例202～206、および比較例201、202、204の電子機器製造液について、それぞれの水溶液を用いて評価基板の作製を上記と同様に行う。

比較例201は、現像液から水に置換し水でパドルさせた状態の後、すぐに、基板をスピンドライする点が上記の実施例201とは異なるが、それ以外は同様である。

【0075】

<限界パターンサイズの評価（16nm ライン／スペース）>

作製2の評価基板上に形成されるレジストパターンを、測長SEM CG5000（日立ハイテクノロジーズ）を用いて、ライン幅およびパターン倒れの有無を観察する。露光量が増えるとライン幅が小さくなる。パターン倒れが発生しない最小のライン幅サイズを「限界パターンサイズ」とする。結果を表2に記載する。

【0076】

<LWRの評価（16nm ライン／スペース）>

作製2の評価基板上に形成されるレジストパターンのLWRを評価する。測長SEM CG5000を用いて、ライン幅16nmのレジストパターンのLWR（Line Width Roughness）を測定する。結果を表2に記載する。

【符号の説明】

【0077】

1. レジストパターン壁
2. 電子機器製造液
3. ピッチサイズ

【図面】

【図1】

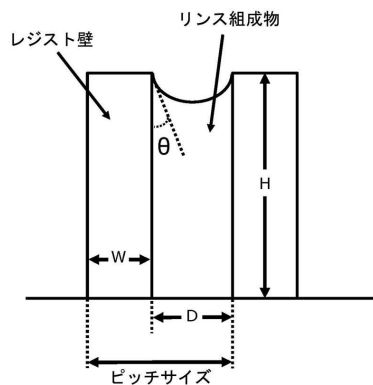


Figure 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/055662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03F7/40 G03F7/42 G03F7/32 C11D11/00 H01L21/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F C11D H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/152086 A1 (WU AIPING [US] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17)	1-6
A	the whole document -----	7-13
X	EP 2 305 788 B1 (FUJIFILM CORP [JP]) 16 July 2014 (2014-07-16)	1-6
A	claims para. [0024]-[0087] -----	7-13
X	US 2014/135246 A1 (MIZUTANI ATSUSHI [JP] ET AL) 15 May 2014 (2014-05-15)	1-6
A	claims para. [0018]-[0076] ----- -/--	7-13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May 2023		Date of mailing of the international search report 05/06/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Borowczak, Baptiste

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/055662

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 6 372 415 B1 (NOMOTO SHOGO [JP] ET AL) 16 April 2002 (2002-04-16) claims col. 1, line 1 - col. 3, line 32 col. 4, line 1 - col. 6, line 29 col. 9, line 30 - col. 11, line 5 Tables 1-3, 5, 8 -----	1-3, 6, 7, 11, 12 4, 5, 8-10, 13
X	WO 2021/204651 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 14 October 2021 (2021-10-14) the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/055662

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010152086	A1	17-06-2010	CN 101760355 A EP 2199379 A1 JP 5096447 B2 JP 2010147476 A KR 20100070308 A SG 162680 A1 TW 201024404 A US 2010152086 A1	30-06-2010 23-06-2010 12-12-2012 01-07-2010 25-06-2010 29-07-2010 01-07-2010 17-06-2010
EP 2305788	B1	16-07-2014	CN 102031204 A CN 107022421 A EP 2305788 A1 JP 5646882 B2 JP 2011094100 A KR 20110035905 A TW 201113367 A US 2011076852 A1 US 2015252311 A1	27-04-2011 08-08-2017 06-04-2011 24-12-2014 12-05-2011 06-04-2011 16-04-2011 31-03-2011 10-09-2015
US 2014135246	A1	15-05-2014	CN 102206559 A JP 5513196 B2 JP 2011204909 A TW 201137117 A US 2011237480 A1 US 2014135246 A1	05-10-2011 04-06-2014 13-10-2011 01-11-2011 29-09-2011 15-05-2014
US 6372415	B1	16-04-2002	KR 19990037444 A TW 508476 B US 6372415 B1	25-05-1999 01-11-2002 16-04-2002
WO 2021204651	A1	14-10-2021	CN 115398340 A EP 4133333 A1 IL 296997 A JP 2021165771 A JP 2023519537 A KR 20220164776 A TW 202204592 A WO 2021204651 A1	25-11-2022 15-02-2023 01-12-2022 14-10-2021 11-05-2023 13-12-2022 01-02-2022 14-10-2021

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74)代理人 100108903

弁理士 中村 和広

(74)代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(74)代理人 100208225

弁理士 青木 修二郎

(74)代理人 100217179

弁理士 村上 智史

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 山本 和磨

静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 メルクエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 八嶋 友康

静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 メルクエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 石井 牧

静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 メルクエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 柳田 浩志

静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 メルクエレクトロニクス株式会社内

F ターム (参考) 2H196 AA25 BA11 DA01 EA07 FA01 GA08 GA18 HA01 JA04

2H197 CA08 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03 HA04