

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/178464 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/38 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064649
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 21 日(21.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-105617 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田川 精一(TAGAWA Seichi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 前井 宏之(MAEI Hiroyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 5 番 2 3 号小寺プラザ 6 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

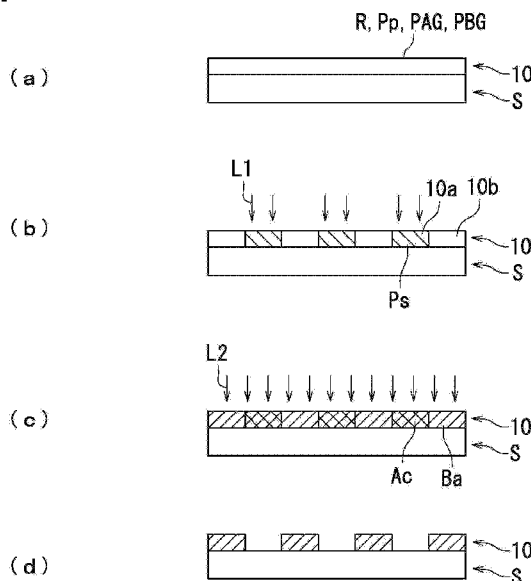
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIST PATTERN FORMATION METHOD, RESIST LATENT IMAGE FORMATION DEVICE, AND RESIST MATERIAL

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料

[図1]



フラッド露光の後、レジスト層を現像する。

(57) Abstract: This resist pattern formation method includes a resist layer formation step, a pattern exposure step, a flood exposure step, and a development step. In the resist layer formation step, a resist layer containing a base resin, a sensitizer precursor, an acid generator, and a base generator is formed on a substrate. In the pattern exposure step, the resist layer is subjected to pattern exposure, and a sensitizer is generated from the sensitizer precursor. In the flood exposure step, after the pattern exposure, the resist layer in which the sensitizer is generated is subjected to flood exposure, acid is generated from the acid generator, and a base is formed from the base generator; and in the development step, after the flood exposure, the resist layer is developed.

(57) 要約: 本発明によるレジストパターン形成方法は、レジスト層形成ステップと、パターン露光ステップと、フラッド露光ステップと、現像ステップとを包含する。レジスト層形成ステップにおいて、基板に、ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト層を形成する。パターン露光ステップにおいて、レジスト層にパターン露光を行い、増感体前駆体から増感体を生成する。フラッド露光ステップにおいて、パターン露光の後、増感体の生成されたレジスト層にフラッド露光を行い、酸発生剤から酸を発生させ、塩基発生剤から塩基を発生させ、現像ステップにおいて、

明 細 書

発明の名称：

レジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料 技術分野

[0001] 本発明は、レジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの高集積化および高速度化を図るために半導体デバイスの微細化が年々進んでおり、半導体デバイスのフォトリソグラフィ工程において、より微細なパターンが求められている。微細なパターンを実現するための手法として、主に露光源の短波長化が検討されている。

[0003] 例えば、極端紫外光（EUV、波長：13.5nm）は、次世代半導体デバイスの製造に有望な技術として注目されており、現在開発が進められている。しかし、量産適用に必要な露光装置に搭載された光源の出力（250W）を有する光源装置の開発は困難であり、パターン潜像を形成するためには露光を長時間行うことが必要となる。また、電子線（EB）を用いた電子線直接描画法では、ビーム径が小さいことから高寸法精度で微細なパターンを形成することができる反面、複雑で大面積のパターンを形成する場合、描画に時間がかかる。このように、極端紫外光および電子線を用いた露光技術では、微細なパターンを形成できるものの、スループットが低いという問題があった。

[0004] 光源強度が足りないという問題を解決すべく、露光時間をできるだけ減らすように、レジスト材料の高感度化が進められている。例えば、特許文献1に開示されているレジスト組成物では、特定の樹脂および化合物を含む組成によって、レジストの感度および解像度の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-174894号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、感度、解像度および線幅ラフネス（LWR）というレジストの重要な3つの性能の間にはトレードオフの関係があるため、単純に、レジストの高感度化を行うと、解像度および線幅ラフネスが低下するという問題が生じる。このため、従来手法では、解像度および線幅ラフネスを低下させずにレジストの感度を向上させることには限界があり、スループットが低いという問題を十分に解決することができなかった。さらに、これまでの最大の課題であったトレードオフ問題以上に重要な課題としてフォトンショットノイズによるパターンのラフネスが近年問題視されているが、今まで解決策はまったく見出されていなかった。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、感度、解像度および線幅ラフネス（LWR）のトレードオフを解消してレジスト層の感度を向上させるとともにフォトンショットノイズによるラフネスを抑制可能なレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によるレジストパターン形成方法は、基板に、ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト層を形成するレジスト層形成ステップと、前記レジスト層にパターン露光を行い、前記増感体前駆体から増感体を生成するパターン露光ステップと、前記パターン露光の後、前記増感体の生成された前記レジスト層にフラッド露光を行い、前記酸発生剤から酸を発生させ、前記塩基発生剤から塩基を発生させるフラッド露光ステップと、前記フラッド露光の後、前記レジスト層を現像する現像ステップとを含有する。

[0009] ある実施形態において、前記フラッド露光ステップは、前記増感体を励起させ、前記励起した増感体と前記酸発生剤との反応から前記酸を発生させる

第1フラッド露光を行う第1フラッド露光ステップと、前記塩基発生剤から前記塩基を発生させる第2フラッド露光を行う第2フラッド露光ステップとを含む。

[0010] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記パターン露光により、前記増感体前駆体の構造変換によって前記増感体を生成するか、または、前記レジスト層内で生成された電子と前記増感体前駆体との反応によって前記増感体を生成する。

[0011] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記パターン露光により、前記酸発生剤から発生させた酸を前記増感体前駆体と反応させることによって生成され、前記フラッド露光ステップにおいて、前記酸は、前記フラッド露光により、前記増感体の励起を介して前記酸発生剤から発生する。

[0012] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記酸の拡散に伴って生成される。

[0013] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体前駆体は、前記増感体前駆体から前記増感体を発生させる反応に対する増感作用および／または前記酸発生剤から前記酸を発生させる反応に対する増感作用を有する。

[0014] ある実施形態では、前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、塩基成分を含有する。

[0015] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記酸の拡散係数と前記塩基成分の拡散係数を制御することによって、前記増感体の空間分布を制御し、前記フラッド露光ステップにおいて、前記増感体の空間分布に基づいて前記酸の空間分布を制御する。

[0016] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記酸は前記塩基成分と反応して前記酸発生剤を新たに生成する。

[0017] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記酸は前記塩基成分と反応して前記酸発生剤とは異なる酸発生剤を生成する。

- [0018] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記塩基成分は、前記パターン露光によって分解する。
- [0019] ある実施形態では、前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、塩基成分を含有し、前記パターン露光ステップおよび前記第1フラッド露光ステップのうちの少なくとも一方において、前記塩基成分は、前記パターン露光または前記第1フラッド露光のうちの少なくとも一方によって分解する。
- [0020] ある実施形態では、前記フラッド露光ステップにおいて、前記増感体は前記フラッド露光によって励起し、前記塩基成分は前記励起した増感体によって分解される。
- [0021] ある実施形態では、前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、ラジカル発生成分を含有し、前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記パターン露光により、前記ラジカル発生成分から発生させたラジカルを介して前記増感体前駆体から生成される。
- [0022] ある実施形態では、前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記ラジカルの拡散に伴って生成される。
- [0023] ある実施形態では、前記フラッド露光ステップにおいて、前記酸は、前記増感体の励起状態から前記酸発生剤への電子移動および／またはエネルギー移動に伴って生成される。
- [0024] ある実施形態では、前記フラッド露光ステップにおいて、前記レジスト層のうちの前記パターン露光および前記フラッド露光の両方の行われた領域にわたって前記酸の濃度はほぼ一定のピークを有する。
- [0025] ある実施形態では、前記フラッド露光ステップにおいて、前記レジスト層のうちの前記フラッド露光が行われ、かつ、前記パターン露光の行われなかった領域にわたって前記塩基の濃度はほぼ一定のピークを有する。
- [0026] ある実施形態では、前記レジストパターン形成方法は、前記フラッド露光ステップの後、前記レジスト層をポジ型とネガ型との間で反転させる変質処理を行う変質ステップをさらに包含する。

- [0027] ある実施形態では、前記レジスト層を形成するステップにおいて、前記レジスト層は非化学増幅型である。
- [0028] ある実施形態では、前記レジストパターン形成方法は、前記レジスト層と前記基板との間に下地層を形成する下地層形成ステップをさらに包含する。
- [0029] ある実施形態では、前記レジストパターン形成方法は、前記レジスト層の上にトップコートを形成するトップコート形成ステップをさらに包含する。
- [0030] 本発明によるレジスト潜像形成装置は、ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト層にパターン露光を行い、前記増感体前駆体から増感体を生成するパターン露光機と、前記増感体の生成された前記レジスト層にフラッド露光を行い、前記酸発生剤から酸を発生させ、前記塩基発生剤から塩基を発生させるフラッド露光機とを備える。
- [0031] ある実施形態において、前記フラッド露光機は、前記酸発生剤から前記酸を発生させる第1フラッド露光機と、前記塩基発生剤から前記塩基を発生させる第2フラッド露光機とを含む。
- [0032] ある実施形態において、前記パターン露光機は、前記パターン露光により、前記酸発生剤から発生させた酸を前記増感体前駆体と反応させることによって前記増感体を生成し、前記フラッド露光機は、前記フラッド露光により、前記増感体を介して前記酸発生剤から前記酸を発生させる。
- [0033] ある実施形態において、前記レジスト層は、ラジカル発生成分を含有し、前記パターン露光機は、前記パターン露光により、前記ラジカル発生成分から発生させたラジカルを介して前記増感体前駆体から前記増感体を生成する。
- [0034] ある実施形態において、前記フラッド露光機は、前記レジスト層のうちの前記パターン露光および前記フラッド露光の両方の行われた領域にわたって前記酸の濃度がほぼ一定のピークになるまで前記フラッド露光を続ける。
- [0035] ある実施形態において、前記フラッド露光機は、前記レジスト層のうちの前記フラッド露光が行われ、かつ、前記パターン露光の行われなかった領域にわたって前記塩基の濃度がほぼ一定のピークを有するまで前記フラッド露

光を続ける。

[0036] 本発明によるレジスト材料は、ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト組成物を含む。

[0037] ある実施形態において、前記レジスト組成物は、塩基成分を含有する。

[0038] ある実施形態において、前記レジスト組成物は、ラジカル捕捉成分を含有する。

発明の効果

[0039] 本発明によれば、感度、解像度および線幅ラフネス（LWR）のトレードオフを解消してレジスト層の感度を向上させるとともにフォトンショットノイズによるラフネスを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]（a）～（d）は、本発明によるレジストパターン形成方法の実施形態の各工程を示す模式図である。

[図2]（a）および（b）は、パターン露光時およびフラッド露光時のレジスト層内の濃度分布をそれぞれ示す模式図である。

[図3]（a）～（e）は、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図である。

[図4]（a）、（b）および（c）は、本実施形態において、パターン露光時、第1フラッド露光時および第2フラッド露光時のレジスト層内の濃度分布をそれぞれ示す模式図である。

[図5]（a）および（b）は、本実施形態において、増感体前駆体、増感体および塩基発生剤の吸収波長の模式的なスペクトルを示す。

[図6]本実施形態におけるパターン露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図7]本実施形態におけるパターン露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図8]本実施形態における第1フラッド露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図9]本実施形態における酸発生剤、増感体前駆体、増感体および塩基発生剤の吸収波長の模式的なスペクトルを示す。

[図10] (a) ~ (d) は、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図である。

[図11]本実施形態におけるパターン露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図12] (a) および (b) はそれぞれ本実施形態におけるパターン露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図13] (a) および (b) はそれぞれ本実施形態におけるパターン露光時のレジスト層内の濃度分布を示す模式図である。

[図14] (a) ~ (d) は、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図である。

[図15] (a) ~ (d) は、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図である。

[図16]本発明によるレジスト潜像形成装置の実施形態の模式図である。

[図17]本実施形態によるレジスト潜像形成装置の模式図である。

[図18]本実施形態によるレジスト潜像形成装置の模式図である。

[図19] (a) および (b) は、パターン露光およびフラッド露光を行ったレジスト層のSEM像を示す図である。

[図20] (a) および (b) は、パターン露光を行った後にフラッド露光を行わなかったレジスト層のSEM像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0041] 以下、図面を参照して本発明によるレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料の実施形態を説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0042] まず、図1および図2を参照して、本発明によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料の実施形態を説明する。なお、レジスト材料から構成されるレジスト層の種類には、露光部分が現像液において溶解するポジ型と

露光部分が現像液において溶解しないネガ型とがあるが、以下の説明では、一例として、ポジ型のレジスト層を説明する。レジスト層は、露光によって酸を発生させる酸発生剤と酸の作用によって現像液での溶解性が変化する基材（ベース樹脂）を含有する化学増幅型であってもよい。

[0043] 図1（a）～図1（d）のそれぞれは、本発明によるレジストパターン形成方法の実施形態の各工程を示す模式図であり、図2（a）および図2（b）は、パターン露光時およびフラッド露光時のレジスト層10内の濃度分布をそれぞれ示す。

[0044] まず、図1（a）に示すように、基板S上にレジスト層10を形成する。例えば、レジスト層10は、用意した基板S（例えばウェハー）上に、溶液に溶解させたレジスト材料を塗布してプリベークを行うことによって形成される。典型的には、基板Sの表面に、フォトリソグラフィの対象物（例えば、半導体層または絶縁層）が形成されている。

[0045] レジスト層10は、ベース樹脂R、増感体前駆体Pp、酸発生剤PAG（Photo Acid Generator：PAG）および塩基発生剤PBG（Photo Base Generator：PBG）を含有している。なお、レジスト層10は、基板S上に直接形成されてもよく、あるいは、基板S上に設けられた下地層の上に形成されてもよい。レジスト層10中において、例えば、100質量部のベース樹脂Rに対して、増感体前駆体Ppは0.1質量部以上40質量部以下であり、酸発生剤PAGは0.1質量部以上40質量部以下であり、塩基発生剤PBGは0質量部よりも多く40質量部以下である。

[0046] ベース樹脂Rは、例えば、メチルメタクリレート系高分子（以下「MMA」と記載）である。後述するパターン露光L1およびフラッド露光L2の少なくとも一方に起因する化学反応には、中間体、ラジカルおよびイオン（カチオンまたはアニオン）等が関与するが、MMA樹脂は、中間体、ラジカルおよびイオンを消失させにくい。ただし、ベース樹脂Rは、ポリヒドロキシスチレン樹脂（PHS樹脂）を含むものであってもよい。あるいは、ベース

樹脂 R は、MMA 樹脂および PHS 樹脂の混合型であってもよい。

[0047] また、ベース樹脂 R は、フェノール樹脂またはアセタール型の保護基を有する種々の樹脂でもよい。EUV 露光または EB 露光の場合、プロトンは、主としてベース樹脂 R から発生して、ベース樹脂 R 中もしくはベース樹脂 R 間を移動し、酸発生剤 PAG の解離によって生成したアニオンと反応して酸を生成する。ベース樹脂 R は、高分子化合物だけでなく低分子化合物を含むものであってもよいが、低分子化合物から発生したプロトンが、ベース樹脂間を移動し、酸発生剤 PAG の解離によって生成したアニオンと反応して酸を生成することが好ましい。さらに、ベース樹脂 R は、ベース樹脂 R 中もしくはベース樹脂 R 間を移動するプロトンを発生させない樹脂でもよい。あるいは、ベース樹脂 R は無機物でもよい。なお、EUV または EB のビームを照射する場合、レジスト層 10 では放射線化学反応が生じる一方で、ArF レーザまたは KrF レーザのビームを照射した場合、レジスト層 10 では光化学反応が生じる。このように、照射するビーム源の種類に応じて、酸発生剤 PAG の励起状態から開始される酸生成反応は異なる。

[0048] なお、ベース樹脂 R は、パターン露光 L1 およびフラッド露光 L2 の少なくとも一方によって分解され、中間体、ラジカルおよびイオンを生成してもよい。特に、パターン露光 L1 のビームとして電子線または EUV ビームを用いる場合、ベース樹脂 R は比較的容易に分解できる。

[0049] 増感体前駆体 Pp は、アセタール型であってもよく、アルコール型であってもよい。増感体前駆体 Pp がアセタール型である場合、アセタール化合物は、アルデヒドから得られたものであってもよく、ケトンから得られたものであってもよい。あるいは、増感体前駆体 Pp は、アセタール以外にケタール、ヘミアセタール（セミケタール）であってもよい。例えば、増感体前駆体 Pp は、ジメトキシベンズヒドロール誘導体（DOBzMM）である。

[0050] 増感体前駆体 Pp はベース樹脂 R に混合されていてもよい。あるいは、増感体前駆体 Pp はレジスト層 10 内の別の成分に結合されてもよい。例えば、増感体前駆体 Pp は、ベース樹脂 R に結合されている。

- [0051] また、増感体前駆体 P p がアルコール型である場合、レジスト層 10 はラジカル発生成分を含有している。ラジカル発生成分は、ベース樹脂 R に混合されていてもよい。あるいは、ラジカル発生成分はレジスト層 10 内の別の成分に結合されてもよい。例えば、ラジカル発生成分は、ベース樹脂 R に結合されていてもよく、あるいは、酸発生剤 P A G に結合されていてもよい。
- [0052] レジスト層 10 内においてラジカル発生成分から発生したラジカルにより、増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成される。例えば、増感体前駆体 P p は、ビス（4-メトキシフェニル）メタノール（D O M e B z H）およびトリメトキシベンズヒドロール（T r i O M e B z H）などのアルコール型増感体前駆体の少なくとも 1 つを含む。あるいは、増感体前駆体 P p は、アセタール型およびアルコール型の混合型であってもよい。
- [0053] 酸発生剤 P A G は、例えば、ヨードニウム塩（ $R_2I^+X^-$ ）系のジフェニルヨードニウムパーフルオロブタンスルホン酸（D P I - P F B S）でも、スルフォニウム塩（ $R_3S^+X^-$ ）系のトリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホン酸（T P S - P F B S）でもよい。また、酸発生剤 P A G は、P B p S - P F B S のようなヨードニウム塩でもよい。
- [0054] なお、酸発生剤 P A G は、拡散係数の小さいバルキーなものが好ましいが、酸発生剤 P A G はベース樹脂 R に結合されていてもよい。酸発生剤 P A G は励起状態の増感体 P s から効率よく電子移動を受けるものが好ましい。また、酸発生剤 P A G の濃度が高く、電子移動が起きやすいことが好ましい。なお、同じ化合物が増感体前駆体 P p および酸発生剤 P A G の両方として機能してもよい。
- [0055] 塩基発生剤 P B G は、非イオン型であってもよく、イオン型であってもよい。非イオン型の塩基発生剤 P B G は、例えば、9-アンスリルメチルー N , N -ジエチルカルバメートである。また、イオン型の塩基発生剤 P B G は、例えば、シクロヘキシルアンモニウム 2-（3-ベンゾイルフェニル）プロピオナート、ジシクロヘキシルアンモニウム 2-（3-ベンゾイルフェニル）プロピオナートなどである。なお、塩基発生剤 P B G から発生する

塩基 B a の拡散係数は小さいことが好ましい。

[0056] 次に、図 1 (b) に示すように、レジスト層 10 にパターン露光 L 1 を行う。パターン露光 L 1 におけるビームは、レジスト層 10 の領域 10 a を照射し、レジスト層 10 の領域 10 b を照射しない。

[0057] パターン露光 L 1 によって、レジスト層 10 の領域 10 a にエネルギーが付与される。高解像度を実現するためにパターン露光 L 1 のパターンが微細な場合、エネルギーの強度分布はサイン波で近似されることがある。領域 10 a に付与されたエネルギーにより、レジスト層 10 内の組成が励起またはイオン化されて活性状態が生成され、レジスト層 10 の増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成される。図 2 (a) に、領域 10 a における増感体 P s の濃度分布を示す。なお、パターン露光 L 1 により、増感体 P s が生成されるとともに、酸発生剤 P A G から酸 A c が発生してもよい。例えば、領域 10 a における酸 A c の濃度分布は増感体 P s の濃度分布とほぼ同じである。

[0058] なお、例えば、レジスト層 10 周辺の環境は、増感体 P s の生成に関与する酸やラジカルの減衰を制御できる雰囲気であることが好ましい。増感体 P s の生成に関与する酸やラジカルの減衰を制御できる雰囲気は、塩基性物質を含まない不活性ガス雰囲気または真空雰囲気であってもよく、レジスト層 10 の上に塩基性物質および／または酸素を遮断するトップコート層が設けられてもよい。レジスト層 10 周辺の環境を不活性ガス雰囲気にする場合、不活性ガスとして、例えば窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスが用いられる。この場合、圧力は、減圧下であってもよく、または、加圧下であってもよい。また、レジスト層 10 周辺の環境を真空雰囲気にする場合、レジスト層 10 の周辺が真空下であればよく、レジスト層 10 の周辺が気圧 1 P a 以下の真空状態であることが好ましい。不活性ガス雰囲気または真空雰囲気の環境中では、レジスト層 10 内で増感体 P s の生成に関与する酸やラジカルの減衰が抑制される。

[0059] 増感体前駆体 P p がアセタール型の場合、パターン露光 L 1 は、現在の半導体量産プロセスで主に用いられている化学増幅レジストと同様に、クリー

ンルーム中に設置された露光装置の中にさらに塩基除去用フィルターを挿入して酸の失活が起きない雰囲気下で行うことが好ましい。また、増感体前駆体 P p がアルコール型の場合、パターン露光 L 1 は、酸の失活が起きず、かつ、真空または不活性の雰囲気下で行われることが好ましい。

[0060] パターン露光 L 1 のビームとして、例えば、極端紫外線 (EUV)、電子線 (EB) または ArF エキシマーレーザ、KrF エキシマーレーザ等が用いられる。また、レジスト層 10 の上に塩基性物質および／または酸素を遮断するトップコート層が設けられてもよい。

[0061] その後、図 1 (c) に示すように、レジスト層 10 にフラッド露光 L 2 を行う。フラッド露光 L 2 によって、増感体 P s の生成されたレジスト層 10 の全体にエネルギーが付与される。エネルギーが付与されると、図 2 (b) に示すように、領域 10 a において酸発生剤 P A G から酸 A c が発生し、レジスト層 10 全体において塩基発生剤 P B G から塩基 B a が発生する。なお、増感体 P s の生成されていない領域 10 b にフラッド露光 L 2 のビームが照射されても、領域 10 b における酸発生剤 P A G および増感体前駆体 P p は実質的に反応しない。

[0062] 例えば、フラッド露光 L 2 により、増感体 P s は励起状態に遷移する。増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が領域 10 a において発生する。なお、上述したように、フラッド露光 L 2 により、レジスト層 10 全体において、塩基発生剤 P B G から直接的に塩基 B a を発生させてもよい。あるいは、フラッド露光 L 2 により、増感体 P s を介して塩基発生剤 P B G から塩基 B a を発生させてもよい。

[0063] 増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が発生する場合、増感体 P s の励起状態の電子が酸発生剤 P A G に移動すると、酸発生剤 P A G は解離型電子付加反応を起こして分解し、酸 A c と励起前の増感体 P s を新たに生成する。

[0064] 増感体 P s および酸発生剤 P A G の存在する領域 10 a にフラッド露光 L 2 を続けると、酸発生剤 P A G および増感体前駆体 P p がほぼ消失するまで

酸 A c および増感体 P s が生成される。

[0065] 典型的には、フラッド露光 L 2 のビーム強度はパターン露光 L 1 のビーム強度よりも高く、フラッド露光 L 2 はパターン露光 L 1 よりも安価な光源を用いて実行可能である。また、典型的には、フラッド露光 L 2 のビームとしてパターン露光 L 1 のビームよりも長波長のビームが用いられる。ただし、本発明はこれに限定されず、フラッド露光 L 2 のビームとしてパターン露光 L 1 のビームよりも短波長のビームが用いられてもよい。例えば、フラッド露光 L 2 の光源として UV ビーム光源を用いてもよい。レジスト層 10 がポジ型の場合、レジスト層 10 の領域 10 a を除去可能な潜像が形成される。

[0066] なお、フラッド露光 L 2 のビームはレジスト層 10 の全体にわたって照射されることが好ましい。ただし、フラッド露光 L 2 のビームはレジスト層 10 の全体に対して一部のエリアにわたって照射されてもよい。

[0067] フラッド露光 L 2 を行った後、さらに、一般的に行われる処理をレジスト層 10 に行ってもよい。例えば、フラッド露光 L 2 の後に、熱処理 (Post Exposure Bake : PEB) を行ってもよい。熱処理は、例えばパルス熱処理であってもよい。熱処理により、酸拡散反応が発生する。例えば、熱処理は 100℃ 以上 110℃ 以下で行われる。また、フラッド露光 L 2 後、レジスト層 10 をポジ型とネガ型との間で反転させる変質処理を行ってもよい。

[0068] その後、図 1 (d) に示すように、レジスト層 10 を現像する。現像により、酸 A c の発生した領域 (潜像が形成された領域) 10 a は現像液に溶解して除去される。以上のようにして、パターン露光 L 1 のパターン形状にしたがったパターンを有するレジスト層 10 を形成できる。なお、必要に応じて、現像前に、レジスト層 10 を加熱するプリベークを行ってもよい。

[0069] 本実施形態のレジスト材料は、ベース樹脂 R、増感体前駆体 P p、酸発生剤 P A G および塩基発生剤 P B G を有するレジスト組成物を含有する。本実施形態のレジスト材料では、レジスト組成物に、パターン露光 L 1 のビームが照射されると、増感体前駆体 P p から、パターン露光 L 1 のビームの波長

とは異なる波長のビームに対して強い吸収を示す増感体 P s が生成する。この増感体 P s はパターン露光 L 1 のビームの照射に応じてパターン形状に生成される。また、フラッド露光 L 2 のビームが照射されると、増感体 P s がフラッド露光 L 2 のビームを吸収し、増感体 P s に起因して反応が促進される。例えば、増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が発生し、所定の潜像パターンを簡便に形成させることができる。また、フラッド露光 L 2 のビームの照射により、塩基発生剤 P B G から塩基 B a がレジスト層 1 0 において発生する。

[0070] 本実施形態では、パターン露光 L 1 によってレジスト層 1 0 の領域 1 0 a に増感体 P s を生成させた後に、フラッド露光 L 2 によって増感体 P s を励起させて酸発生剤 P A G から酸 A c を生成している。このため、パターン露光 L 1 のビーム光源として低出力の光源を使用しても、適切なパターン形状の潜像を形成できる。例えば、パターン露光 L 1 のビームとして E U V ビームでレジスト層 1 0 の領域 1 0 a を照射した後に、フラッド露光 L 2 のビームとして U V ビームでレジスト層 1 0 を照射することで、領域 1 0 a に潜像を形成できる。この場合、E U V ビームの照射時間を短縮でき、低出力の光源を用いても高いスループットが得られる。

[0071] また、本実施形態によれば、領域 1 0 a に酸 A c が発生し、レジスト層 1 0 全体に塩基 B a が発生するため、P E B 前には、室温下でも、領域 1 0 a において酸 A c の一部は塩基 B a と中和して減少するものの領域 1 0 a には酸 A c が存在し、領域 1 0 b には塩基 B a が存在する。P E B による温度上昇と酸 A c の拡散に起因する解像度の低下は領域 1 0 b に存在する塩基 B a によって抑制できる。

[0072] さらに、本実施形態によれば、フラッド露光 L 2 を十分続けると、図 2 (b) に示すように、領域 1 0 b において塩基発生剤 P B G が消失して、塩基発生剤 P B G から発生した塩基 B a の濃度はほぼ一定のピークを示す。領域 1 0 a において、領域 1 0 a 内の塩基発生剤 P B G から発生した塩基 B a は酸 A c と反応し、酸 A c の濃度を低減させる。一般に、室温における酸 A c

および塩基 B a の拡散係数は非常に小さいので、酸 A c のピーク濃度および塩基 B a のピーク濃度はそれぞれほぼ一定であり、酸 A c の濃度および塩基 B a の濃度は、領域 10 a と領域 10 b との境界において非常に急峻な勾配を形成する。

[0073] なお、P E B 温度での酸 A c および塩基 B a の拡散係数が小さい場合、P E B 後の反応で生成する化学勾配を大きくできる。L W R は化学勾配に反比例し、同様にフォトンショットノイズによる L W R も化学勾配の大きさに反比例するので、このプロセスでは、フォトンショットノイズによる L W R を大幅に改善できる。

[0074] この関係は非常によく知られた関係であり、以下のように定式化されている。

$$[0075] \quad L W R \propto \text{constant} / dm / dx$$

$$\sigma_{LWR} \propto \sigma_m / dm / dx$$

ここで、 σ は標準偏差値、 m は反応前の物質濃度で規格化した反応後の化学物質の濃度、 x はレジスト層の位置、 dm / dx は化学勾配を示す。フォトン数が少なくなると、反応のばらつきが大きくなるので σ_m は大きくなるが、本実施形態では化学勾配 dm / dx を非常に大きくできるので、 σ_m が大きくても、L W R の標準偏差値を小さくできる。

[0076] このように、本実施形態によれば、感度、解像度および線幅ラフネス（L W R）のトレードオフを解消し、パターン解像度を維持しながらレジスト層 10 の感度を向上できる。また、本実施形態によれば、近年、トレードオフ以上に大きな課題となっているフォトンショットノイズを大幅に改善できる。この結果、露光工程のスループットの向上が実現され、露光システムの大幅な低コスト化を実現できる。また、低出力の光源が適用可能なため、光源装置、露光装置内の消耗部品の寿命を長くし、保守および運転コストも大幅に低減できる。以上のように、本実施形態によれば、感度、解像度および線幅ラフネス（L W R）のトレードオフを解消してレジストの感度を向上させるとともに、フォトンショットノイズによる L W R を抑制することができる。

。

[0077] なお、一般に、シャープな濃度分布を有する酸を形成するためには、レジスト材料に予め大量の塩基を添加して余分な酸を中和させることが知られている。この手法によれば、ある程度のシャープな濃度分布を有する酸を形成可能である。しかしながら、数十nm以下（例えば、5nm～15nm以下）の微細なパターンを形成する場合、大量の塩基を添加しただけであると、酸が十分に発生しないため、微細なパターンの酸を適切な濃度で形成することができず、結果として、LERおよびフォットショットノイズを改善することができない。これに対して、本実施形態によれば、フラッド露光L2により、領域10bに塩基Baを発生できるため、酸Acの濃度分布をシャープにできる。したがって、LERおよびフォットショットノイズを改善して感度を向上させることができる。

[0078] 例えば、増感体前駆体Ppとして、ビス（4-メトキシフェニル）メタノール（DOMeBzH）を用いてもよい。この場合、パターン露光L1により、レジスト材料がイオン化し、主に高分子ラジカルカチオン（RH⁺・）と電子（e⁻）を生成する。高分子ラジカルカチオン（RH⁺・）は、高分子（RH）と反応し、ラジカルP・とカチオン（RH（H⁺））に分離する。

[0079] その後、電子（e⁻）は酸発生剤（PAG）と反応し、中性分子（RI）、ラジカル（R・）、および、アニオン（X⁻）を生成する。さらに、カチオン（RH（H⁺））はアニオン（X⁻）と反応し、高分子（RH）および酸（HX）が生成される。また、ラジカル（R・）が、増感体前駆体PpであるDOMeBzHと反応すると、ラジカル（DOMeBzH・）が生成される。このラジカルは酸発生剤（PAG）と反応し、電子が移動し、カチオン（DOMeBzH⁺）が生成される。このカチオン（DOMeBzH⁺）からアニオンへの陽子の移動により、増感体PsであるDOMeBzOおよび酸（HX）が生成される。

[0080] 次に、フラッド露光L2を行うと、増感体Ps（DOMeBzO）が励起される。励起状態の増感体Ps（DOMeBzO）から酸発生剤（PAG）

への電子の移動により、増感体 P s のラジカルカチオン ($\text{DOMeBzO}^{\cdot+}$)、中性分子 (RI)、ラジカル ($\text{R}^{\cdot}$) およびアニオン (X^-) が生成される。また、フラッド露光 L 2 により、領域 10 a において、パターン露光 L 1 時の反応と同様の反応が進行し、連鎖反応により、酸 A c を効率よく生成できる。また、フラッド露光 L 2 により、レジスト層 10 の全体にわたって、塩基発生剤 P B G (例えば、上述した非イオン型またはイオン型) から塩基 B a が発生する。ただし、レジスト層 10 の領域 10 a には、塩基 B a よりも多くの酸 A c が発生しているため、領域 10 a には、酸 A c が存在する一方、塩基 B a はほとんど存在していない。これに対して、領域 10 b では、酸 A c が実質的に発生しないため、塩基 B a が存在する。

[0081] その後、レジスト層 10 を現像することにより、酸 A c の発生した領域 (潜像が形成された領域) 10 a を除去できる。以上のように、ラジカルを介してレジスト層 10 を所定のパターン形状に形成してもよい。

[0082] なお、図 1 を参照した上述の説明では、塩基発生剤 P B G から塩基 B a の発生はフラッド露光 L 2 によって行われたが、本発明はこれに限定されない。塩基発生剤 P B G から塩基 B a の発生はフラッド露光 L 2 だけでなくパターン露光 L 1 によって行われてもよい。

[0083] また、図 1 を参照した上述の説明では、パターン露光 L 1 およびフラッド露光 L 2 はそれぞれ 1 回行われたが、本発明はこれに限定されない。パターン露光 L 1 およびフラッド露光 L 2 はそれぞれ複数回行われてもよい。例えば、フラッド露光 L 2 は複数回行われてもよい。

[0084] 以下、図 3 および図 4 を参照して、本実施形態によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料を説明する。本実施形態のレジストパターン形成方法は、フラッド露光を 2 回行う点を除いて図 1 および図 2 を参照して上述したレジストパターン形成方法およびレジスト材料と同様であり、冗長を避けるために重複する記載を省略する。

[0085] 図 3 (a) ~ 図 3 (e) のそれぞれは、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図であり、図 4 (a)、図 4 (b) および図

4 (c) は、パターン露光 L 1 時、第 1 フラッド露光 L 2 a 時および第 2 フラッド露光 L 2 b 時のレジスト層 10 内の濃度分布をそれぞれ示す。

[0086] まず、図 3 (a) に示すように、基板 S 上にレジスト層 10 を形成する。レジスト層 10 は、ベース樹脂 R、増感体前駆体 P p、酸発生剤 P A G および塩基発生剤 P B G を含有している。

[0087] 次に、図 3 (b) に示すように、レジスト層 10 にパターン露光 L 1 を行う。パターン露光 L 1 におけるビームは、レジスト層 10 の領域 10 a を照射し、レジスト層 10 の領域 10 b を照射しない。パターン露光 L 1 によって、レジスト層 10 の領域 10 a にビームが照射されることにより、領域 10 a において増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成する。図 4 (a) に増感体 P s の濃度分布を示す。

[0088] その後、図 3 (c) に示すように、レジスト層 10 に第 1 フラッド露光 L 2 a を行う。第 1 フラッド露光 L 2 a によって、レジスト層 10 の全体にビームが照射されることにより、図 4 (b) に示すように、増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が発生する。なお、酸発生剤 P A G がなくなるまで酸 A c が発生すると、その後、酸 A c は発生しなくなるので、酸のピーク濃度は領域 10 a にわたってほぼ一定になる。最終的には、酸 A c の濃度分布は、領域 10 a と領域 10 b との境界において非常に急峻に変化する。

[0089] その後、図 3 (d) に示すように、レジスト層 10 に第 2 フラッド露光 L 2 b を行う。第 2 フラッド露光 L 2 b によって、レジスト層 10 の全体にビームが照射されることにより、塩基発生剤 P B G から塩基 B a が発生する。

[0090] ここで、図 4 (c) を参照して、塩基発生剤 P B G からの塩基 B a の発生を説明する。第 2 フラッド露光 L 2 b を行う前には、図 4 (c) の t 0 に示すように、レジスト層 10 には塩基発生剤 P B G がほぼ均一に存在している。

[0091] 第 2 フラッド露光 L 2 b が始めると、図 4 (c) の t 1 に示すように、領域 10 b において塩基発生剤 P B G が減少し、塩基発生剤 P B G から塩基 B a が発生する。なお、領域 10 a においても塩基発生剤 P B G から塩基 B a

が発生するが、領域 10a において発生した塩基 B a は酸 A c と中和し、酸 A c の濃度を低減させる。

[0092] 第 2 フラッド露光 L 2 b をさらに続けると、図 4 (c) の t 2 に示すように、領域 10b において塩基発生剤 P B G がさらに減少し、塩基発生剤 P B G から発生した塩基 B a の濃度が増加する。例えば、第 2 フラッド露光 L 2 b は、領域 10b の塩基発生剤 P B G が無くなるまで続けられる。

[0093] また、領域 10a において、領域 10a 内の塩基発生剤 P B G から発生した塩基 B a は酸 A c と反応し、酸 A c の濃度を低減させる。酸 A c のピーク濃度および塩基 B a のピーク濃度はそれぞれほぼ一定であり、酸 A c の濃度および塩基 B a の濃度は、それぞれ領域 10a と領域 10b との境界において非常に急峻に変化する。したがって、P E B 後の化学勾配も非常に大きくなる。フォトンショットノイズによる L W R は化学勾配の大きさに反比例するので、フォトンショットノイズによる L W R は大幅に改善される。

[0094] その後、図 3 (e) に示すように、レジスト層 10 を現像する。現像により、酸 A c の発生した領域 10a が取り除かれる。以上のようにして、パターン露光 L 1 のパターン形状にしたがったパターンを有するレジスト層 10 を形成できる。

[0095] なお、図 4 を参照した上述の説明では、第 2 フラッド露光 L 2 b は、領域 10b の塩基発生剤 P B G が無くなるまで続けられたが、本発明はこれに限定されない。第 2 フラッド露光 L 2 b は、領域 10b の塩基発生剤 P B G が無くなるまで続けなくてもよい。

[0096] また、図 3 および図 4 を参照した上述の説明では、塩基発生剤 P B G から塩基 B a への反応は、第 1 フラッド露光 L 2 a では進行せずに、第 2 フラッド露光 L 2 b によって進行する。このような反応は、例えば、以下のような条件下で進行する。

[0097] 図 5 (a) に、増感体前駆体 P p、増感体 P s および塩基発生剤 P B G の吸収波長の模式的なスペクトルを示す。増感体 P s の吸収波長は増感体前駆体 P p の吸収波長よりも長く、塩基発生剤 P B G の吸収波長は増感体 P s の

吸収波長よりも長い。この場合、パターン露光L 1で比較的短い波長のビームを照射すると、増感体前駆体P pから増感体P sが形成される。また、第1フラッド露光L 2 aでパターン露光L 1のビームの波長よりも長い波長のビームを照射すると、増感体P sを介して酸発生剤P A Gから酸A cが発生する。さらに、第2フラッド露光L 2 bで第1フラッド露光L 2 aのビームの波長よりも長い波長のビームを照射すると、塩基発生剤P B Gから塩基B aが発生する。

[0098] なお、図5 (a)を参照して、フラッド露光を2回行う場合の吸収波長の模式的なスペクトルを説明したが、フラッド露光は3回以上であってもよい。また、図1および図2を参照して上述したように、フラッド露光は1回であってもよい。

[0099] 図5 (b)に、増感体前駆体P p、増感体P sおよび塩基発生剤P B Gの吸収波長の模式的なスペクトルを示す。図5 (b)に示すように、増感体P sの吸収波長スペクトルおよび塩基発生剤P B Gの吸収波長スペクトルが特定の波長に対して比較的高い吸収率を示すように重なる場合、図1および図2を参照して上述したように、1回のフラッド露光L 2により、増感体P sを介して酸発生剤P A Gから酸A cを発生させるとともに、塩基発生剤P B Gから塩基B aを発生させることができる。

[0100] なお、増感体前駆体P pはアセタール型であっても、アルコール型であってもよい。あるいは、増感体前駆体P pはアセタール型およびアルコール型の混合型であってもよい。例えば、増感体前駆体P pがアセタール型の場合、酸発生剤P A Gから発生した酸A cが触媒として機能し、増感体前駆体P pから増感体P sが生成する。あるいは、増感体前駆体P pがアルコール型の場合、レジスト層10は、ラジカル発生成分を含有し、発生したラジカルを介して増感体前駆体P pから増感体P sが発生する。

[0101] なお、図3～図5を参照した上述の説明では、塩基発生剤P B Gから塩基B aの発生は第2フラッド露光L 2 bによって行われたが、本発明はこれに限定されない。塩基発生剤P B Gから塩基B aの発生は第2フラッド露光L

2 bだけでなくパターン露光L 1 および／または第1フラッド露光L 2 aによって行われてもよい。また、図3～図5を参照した上述の説明では、フラッド露光として、第1フラッド露光L 2 aおよび第2フラッド露光L 2 bを行ったが、本発明はこれに限定されない。第2フラッド露光L 2 bの後に、増感体P sを介して酸発生剤P A Gから酸A cを発生させる第3フラッド露光を行ってもよい。

[0102] なお、上述したように、パターン露光L 1により、増感体前駆体P pから増感体P sを直接的に生成してもよい。例えば、パターン露光L 1により、増感体前駆体P pが励起もしくはイオン化して増感体前駆体P pが構造変換することにより、吸収波長または吸収係数の異なる増感体P sが生成されてもよい。構造変換は、例えば、共役長の変化、分解またはシストランス異性化である。または、パターン露光L 1により、レジスト層10内の含有物のイオン化によって生成された電子と増感体前駆体P pとの反応によって増感体P sが生成されてもよい。

[0103] あるいは、パターン露光L 1により、増感体前駆体P pは、酸発生剤P A Gから発生した酸A cと反応して増感体P sを生成してもよい。

[0104] 以下、図1、図2および図6を参照して、パターン露光L 1によって増感体前駆体P pから増感体P sを直接的に生成する実施形態によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料を説明する。

[0105] 図1(a)～図1(d)のそれぞれは、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図であり、図2(a)および図2(b)はパターン露光L 1時およびフラッド露光L 2時のレジスト層内の濃度分布をそれぞれ示す模式図である。また、図6は、パターン露光L 1時のレジスト層10内の濃度分布を示す模式図である。

[0106] まず、図1(a)に示すように、基板S上にレジスト層10を形成する。レジスト層10は、ベース樹脂R、増感体前駆体P p、酸発生剤P A Gおよび塩基発生剤P B Gを含有している。塩基発生剤P B Gは、例えば、ヘキシルアンモニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオネートである。

- [0107] 次に、図1（b）に示すように、レジスト層10にパターン露光L1を行う。パターン露光L1におけるビームは、レジスト層10の領域10aを照射し、レジスト層10の領域10bを照射しない。このため、図2（a）に示すように、領域10aに増感体P_sが生成される。図2（a）は、パターン露光L1後の増感体P_sの濃度分布を示す。
- [0108] ここでは、パターン露光L1によって増感体前駆体P_pから増感体P_sを生成する。パターン露光L1を行う前には、図6のt₀に示すように、レジスト層10の酸発生剤PAGおよび増感体前駆体P_pは場所によらずほぼ一定の濃度を有している。
- [0109] パターン露光L1が始まると、図6のt₁に示すように、領域10aにおいて増感体前駆体P_pから増感体P_sが発生する。増感体P_sの濃度分布は、パターン露光L1のビームの強度分布とほぼ同様になる。なお、ここでは、レジスト層内の酸発生剤PAGの濃度は変化しない。例えば、パターン露光L1によって、増感体前駆体P_pがシーストランス変換して増感体P_sが形成されてもよい。この場合、シーストランス変換は一方向にのみ生じる片道異性化反応であることが好ましい。
- [0110] その後、図1（c）に示すように、レジスト層10にフラッド露光L2を行う。フラッド露光L2によって、レジスト層10の全体にエネルギーが付与される。エネルギーが付与されると、図2（b）に示すように、領域10aにおいて酸発生剤PAGから酸A_cが発生し、レジスト層10全体において塩基発生剤PBGから塩基B_aが発生する。なお、増感体P_sの生成されていない領域10bにフラッド露光L2のビームが照射されても、領域10bにおける酸発生剤PAGおよび増感体前駆体P_pは実質的に反応しない。
- [0111] その後、図1（d）に示すように、レジスト層10を現像する。現像により、酸A_cの発生した領域10aが取り除かれる。以上のようにして、パターン露光L1のパターン形状にしたがったパターンを有するレジスト層10を形成できる。
- [0112] なお、図1、図2および図6を参照した上述の説明では、パターン露光L

1により、増感体前駆体P pから増感体P sを直接的に生成したが、本発明はこれに限定されない。増感体前駆体P pは、パターン露光L 1によって発生した酸A cと反応して増感体P sを生成してもよい。

[0113] 以下、図3、図4、図7および図8を参照して、本実施形態によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料を説明する。本実施形態のレジストパターン形成方法において、増感体前駆体P pはアセタール型である。ここでは、パターン露光L 1によって酸発生剤P A Gから酸A cが発生し、発生した酸A cは増感体前駆体P pと反応して増感体P sを生成する。

[0114] 図3(a)～図3(e)のそれぞれは、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図であり、図7および図8は、パターン露光L 1時および第1フラッド露光L 2 a時のレジスト層10内の濃度分布をそれぞれ示す。

[0115] まず、図3(a)に示すように、基板S上にレジスト層10を形成する。レジスト層10は、ベース樹脂R、増感体前駆体P p、酸発生剤P A Gおよび塩基発生剤P B Gを含有している。

[0116] 次に、図3(b)に示すように、レジスト層10にパターン露光L 1を行う。パターン露光L 1におけるビームは、レジスト層10の領域10 aを照射し、レジスト層10の領域10 bを照射しない。

[0117] パターン露光L 1を行う前には、図7のt 0に示すように、レジスト層10の酸発生剤P A Gおよび増感体前駆体P pは場所によらずほぼ一定の濃度を有している。パターン露光L 1が始まると、図7のt 1に示すように、領域10 aにおいて酸発生剤P A Gから酸A cが発生する。このため、領域10 aにおいて酸A cの濃度が増加する一方、領域10 aの酸発生剤P A Gの濃度は領域10 bの酸発生剤P A Gの濃度よりも低くなる。酸A cの濃度分布は、パターン露光L 1のビームの強度分布とほぼ同様になる。

[0118] 領域10 aにおいて発生した酸A cは触媒として機能し、図7のt 2に示すように、増感体前駆体P pから増感体P sを生成する。このため、領域10 aにおいて増感体P sの濃度が増加する一方、領域10 aの増感体前駆体

P p の濃度は領域 1 0 b の増感体前駆体 P p の濃度よりも低くなる。

[0119] 次に、図 3 (c) に示すように、レジスト層 1 0 に第 1 フラッド露光 L 2 a を行う。第 1 フラッド露光 L 2 a のビームを照射する前には、図 8 の t 0 に示すように、領域 1 0 a における酸発生剤 P A G および増感体前駆体 P p のそれぞれの濃度は領域 1 0 b における酸発生剤 P A G および増感体前駆体 P p のそれぞれの濃度よりも低い。

[0120] 第 1 フラッド露光 L 2 a が始まると、図 8 の t 1 に示すように、領域 1 0 a において、増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が発生する。このため、領域 1 0 a において酸 A c の濃度が増加する一方、領域 1 0 a の酸発生剤 P A G の濃度はさらに減少する。

[0121] 領域 1 0 a において発生した酸 A c は触媒として機能し、図 8 の t 2 に示すように、増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成する。このため、領域 1 0 a において増感体 P s の濃度が増加する一方、領域 1 0 a の増感体前駆体 P p の濃度はさらに減少する。増感体前駆体 P p から増感体 P s の生成は、酸 A c を触媒とする反応であるため、酸 A c は消失することなく、酸 A c を介して増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成する。

[0122] 第 1 フラッド露光 L 2 a をさらに続けると、図 8 の t 3 に示すように、領域 1 0 a において、増加した増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c がさらに発生する。このため、領域 1 0 a の酸 A c の濃度が増加するとともに酸発生剤 P A G の濃度がさらに減少する。

[0123] 領域 1 0 a において発生した酸 A c は触媒として機能し、図 8 の t 4 に示すように、増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成する。このため、領域 1 0 a の増感体前駆体 P p の濃度はさらに減少する。このとき、領域 1 0 a 内の増感体前駆体 P p のほとんどが増感体 P s に変化している。このため、領域 1 0 a における増感体 P s の濃度分布はパターン露光 L 1 によって生成された酸 A c の分布とは異なり、増感体 P s の濃度はほぼ一定のピークを有する。

[0124] 第 1 フラッド露光 L 2 a をさらに続けると、図 8 の t 5 に示すように、領

域 10a において、増加した増感体 P s により、酸発生剤 P A G から酸 A c がさらに発生する。このため、領域 10a の酸 A c の濃度がさらに増加するとともに酸発生剤 P A G の濃度がさらに減少する。第 1 フラッド露光 L 2 a により、酸 A c の濃度分布は、パターン露光 L 1 によって生成された酸 A c の濃度分布と比べて、領域 10a のほぼ中央においてほぼ一定のピーク濃度を有するように変化する。

[0125] なお、このとき、領域 10a において増感体前駆体 P p はほとんど存在しないため、酸 A c を触媒とした増感体前駆体 P p から増感体 P s の生成はほとんど生じない。したがって、図 8 の t 6 に示すように、酸 A c の濃度が増加し、領域 10a の酸発生剤 P A G の濃度はさらに減少する。領域 10a 内の酸発生剤 P A G のほとんどが酸 A c に変化すると、領域 10a における酸 A c の濃度のピークはほぼ一定となる。このように、レジスト層 10 のうちのパターン露光 L 1 および第 1 フラッド露光 L 2 a の行われた領域 10a にわたって酸 A c の濃度がほぼ一定のピークになるまで第 1 フラッド露光 L 2 a は続けられる。このため、酸 A c の濃度変化は、領域 10a と領域 10b との境界において急峻となる。

[0126] その後、図 3 (d) に示すように、レジスト層 10 に第 2 フラッド露光 L 2 b を行う。第 2 フラッド露光 L 2 b によって、レジスト層 10 の全体にビームを照射することにより、図 4 (c) を参照して上述したように、塩基発生剤 P B G から塩基 B a が発生する。

[0127] 図 4 (c) に示すように、酸 A c のピーク濃度および塩基 B a のピーク濃度はそれぞれほぼ一定であり、酸 A c および塩基 B a の濃度は、領域 10a と領域 10b との境界において非常に急峻に変化する。このため、この後の P E B 後の反応で生成した化学勾配も非常に大きくなる。上述したように、L W R は化学勾配に反比例し、同様にフォトンショットノイズによる L W R も化学勾配の大きさに反比例するので、フォトンショットノイズによる L W R が大幅に改善される。

[0128] その後、図 3 (e) に示すように、レジスト層 10 を現像する。現像によ

り、酸A cの発生した領域1 0 aが取り除かれる。以上のようにして、パターン露光L 1のパターン形状にしたがったパターンを有するレジスト層1 0を形成できる。

[0129] 以上のように、本実施形態によれば、感度、解像度および線幅ラフネス（LWR）のトレードオフを解消し、パターン解像度を維持しながらレジスト層1 0の感度を向上できる。また、近年、トレードオフ以上に大きな課題となっているフォトンショットノイズを大幅に改善できる。この結果、露光工程のスループットの向上が実現され、露光システムの大幅な低コスト化を実現できる。また、低出力の光源が適用可能なため、光源装置、露光装置内の消耗部品の寿命を長くし、保守および運転コストも大幅に低減できる。

[0130] なお、図8を参照した上述の説明では、第1フラッド露光L 2 aは、領域1 0 aの増感体前駆体P pおよび酸発生剤P A Gが無くなるまで続けられたが、本発明はこれに限定されない。第1フラッド露光L 2 aは、必ずしも領域1 0 aの増感体前駆体P pおよび酸発生剤P A Gが無くなるまで続けなくてもよい。

[0131] また、図3、図4、図7および図8を参照した上述の説明では、パターン露光L 1によって酸発生剤P A Gから発生した酸A cが触媒として機能し、増感体前駆体P pから増感体P sを生成した。このような反応は、例えば、以下のような条件下で進行する。

[0132] 図9に、酸発生剤P A G、増感体前駆体P p、増感体P sおよび塩基発生剤P B Gの吸収波長の模式的なスペクトルを示す。典型的には、増感体前駆体P pの吸収波長は酸発生剤P A Gの吸収波長よりも長い。また、増感体P sの吸収波長は増感体前駆体P pの吸収波長よりも長く、塩基発生剤P B Gの吸収波長は増感体P sの吸収波長よりも長い。

[0133] この場合、パターン露光L 1で比較的短い波長のビームを照射すると、酸発生剤P A Gから酸A cが発生し、酸A cが触媒として機能し、増感体前駆体P pから増感体P sが生成される。また、第1フラッド露光L 2 aでパターン露光L 1のビームの波長よりも長い波長のビームを照射すると、増感体

P s を介して酸発生剤 P A G から酸 A c が発生する。さらに、第 2 フラッド露光 L 2 b で第 1 フラッド露光 L 2 a のビームの波長よりも長い波長のビームを照射すると、塩基発生剤 P B G から塩基 B a が発生する。なお、図 9 でも、図 5 (b) を参照した上述の説明と同様に、1 回のフラッド露光 L 2 により、酸 A c および塩基 B a の両方を発生させてもよい。

[0134] なお、上述した説明では、パターン露光 L 1 を行う前に、レジスト層 1 0 は塩基発生剤 P B G を含有する一方で、塩基を含有していなかったが、本発明はこれに限定されない。パターン露光 L 1 を行う前のレジスト層 1 0 が塩基を含有してもよい。

[0135] 以下、図 1 0 および図 1 1 を参照して、本実施形態によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料を説明する。本実施形態のレジストパターン形成方法およびレジスト材料は、パターン露光 L 1 を行う前のレジスト層 1 0 が塩基成分 B o を含有する点を除いて、図 1 および図 2 を参照して上述したレジストパターン形成方法およびレジスト材料と同様であり、冗長を避けるために重複する記載を省略する。塩基成分 B o により、レジスト層 1 0 は塩基性を示すため増感体前駆体 P p の分解が抑制されるとともに、パターン露光 L 1 として E U V を用いた場合の帯域外光 (O u t o f B a n d) によって領域 1 0 b に生成される極低濃度の酸を除去することができる。

[0136] 図 1 0 (a) ~ 図 1 0 (d) のそれぞれは、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図であり、図 1 1 は、パターン露光 L 1 時のレジスト層 1 0 内の濃度分布を示す。

[0137] まず、図 1 0 (a) に示すように、基板 S 上にレジスト層 1 0 を形成する。レジスト層 1 0 は、ベース樹脂 R、増感体前駆体 P p、酸発生剤 P A G、塩基発生剤 P B G および塩基成分 B o を含有している。例えば、レジスト層 1 0 中において、1 0 0 質量部のベース樹脂 R に対して、増感体前駆体 P p は 0. 1 質量部以上 4 0 質量部以下であり、酸発生剤 P A G は 0. 1 質量部以上 4 0 質量部以下であり、塩基発生剤 P B G は 0 質量部よりも多く 4 0 質量部以下であり、塩基成分 B o は 1 0 質量部以下である。

[0138] 例えば、塩基成分（塩基性化合物）B_oとしてはトリオクチルアミン等のアミン化合物が用いられる。塩基成分B_oはベース樹脂Rに混合されていてもよい。あるいは、塩基成分B_oはレジスト層10内の別の成分に結合されてもよい。例えば、塩基成分B_oは、ベース樹脂Rに結合されている。塩基成分B_oは、小さい拡散係数を有することが好ましい。

[0139] 次に、図10（b）に示すように、レジスト層10にパターン露光L1を行う。パターン露光L1におけるビームは、レジスト層10の領域10aを照射し、レジスト層10の領域10bを照射しない。

[0140] パターン露光L1を行う前には、図11のt0に示すように、レジスト層10の酸発生剤PAG、増感体前駆体Ppおよび塩基成分B_oは場所によらずほぼ一定の濃度を有している。なお、塩基成分B_oの濃度は、酸発生剤PAG、増感体前駆体Ppの濃度と比べて比較的低くてもよい。

[0141] パターン露光L1が始まると、図11のt1に示すように、領域10aにおいて酸発生剤PAGから酸Acが発生する。このため、領域10aにおいて酸Acの濃度が増加する一方、領域10aの酸発生剤PAGの濃度は領域10bの酸発生剤PAGの濃度よりも低くなる。酸Acの濃度分布は、ほぼパターン露光L1のビーム強度分布を示す。

[0142] なお、ここでは、レジスト層10が塩基成分B_oを含有しているため、酸Acは塩基成分B_oと反応して中和する。このため、酸Acの濃度分布は、図11のt2に示すように、塩基成分B_oを含有していない場合と比べてシャープになる。

[0143] また、領域10aにおいて発生した酸Acは触媒として機能し、図11のt2に示すように、増感体前駆体Ppから増感体Psを生成する。このため、領域10aの増感体前駆体Ppの濃度は領域10bの増感体前駆体Ppの濃度よりも低くなる。上述したように、塩基成分B_oを含有していない場合と比べて、酸Acの濃度分布がシャープであったため、酸Acに起因して生成される増感体Psの濃度分布もシャープになる。

[0144] 次に、図10（c）に示すように、レジスト層10にフラッド露光L2を

行う。パターン露光L 1によって形成された増感体P sの濃度分布がシャープであるため、増感体P sを介して酸発生剤P A Gから発生する酸A cの濃度分布をシャープにできる。

[0145] その後、図10 (d)に示すように、レジスト層10の現像を行う。以上のように、レジスト層10に予め少量の塩基成分B oを添加することにより、コントラストおよび解像度を改善できるとともに、領域10 bへの迷光または帯域外光 (O u t O f B a n d) の照射に伴う少量の酸の生成を抑制でき、レジスト性能を向上できる。

[0146] 上述したように、増感体前駆体P pは、パターン露光L 1によって酸発生剤P A Gから発生した酸A cと反応して増感体P sを生成してもよい。この場合、パターン露光L 1により、増感体前駆体P pと酸A cとが反応して増感体P sを生成するプロセス1が進行した後に、フラッド露光L 2により、励起状態の増感体P sと酸発生剤P A Gとが反応するプロセス2が進行してもよい。

[0147] プロセス1では、パターン露光L 1により、増感体前駆体P pと酸A cとが反応して増感体P sを生成する。典型的には、酸A cがレジスト層内を拡散し、拡散する酸A cの近くに増感体前駆体P pが存在していると、酸A cが増感体前駆体P pと反応し、酸A cおよび増感体前駆体P pから増感体P sが生成される。このように、プロセス1は酸A cの拡散によって進行する。拡散長は塩基濃度、酸分子の大きさ、温度、レジストのガラス転移温度T_gなどに依存して大きく変化する。一般に、温度が高いほど、酸A cの拡散長は長くなる。例えば、ベース樹脂のガラス転移温度T_gよりも高い温度において、酸A cの拡散長は比較的長くなる。以上のように、プロセス1は酸A cの熱拡散に伴う反応であり、酸A cの発生した領域から離れた領域でも、酸A cと増感体前駆体P pとの反応が生じ得る。

[0148] また、プロセス2では、典型的には、励起した増感体P sが酸発生剤P A Gと反応して酸A cを発生させる。このように、プロセス2は、電子移動またはエネルギー移動等を生じさせる光化学反応であり、励起した増感体P s

から比較的短い距離で3次元的高い等方性の高い反応が生じる。

[0149] ここで、プロセス1およびプロセス2におけるラフネス、および、フォトンショットノイズについて検討する。特に少量のフォトンで反応を進行させる場合、フォトンショットノイズに起因するラフネスが目立つことがある。フォトンショットノイズに起因するラフネスを抑制するために、反応距離は、プロセス1およびプロセス2のいずれにおいても短いことが好ましい。なお、プロセス1およびプロセス2を比較した場合、反応距離のばらつきは、熱拡散に伴うプロセス1において生じやすい。特に、酸Acの濃度が比較的低い場合、プロセス1の反応において拡散に伴うフォトンショットノイズに起因するラフネスが生じやすい。このため、フォトンショットノイズに起因するラフネスを抑制するために、プロセス1を行う際、酸Acおよび増感体前駆体Ppから増感体Psを生成する反応が効率よく進行するのであれば、温度を低くして酸Acの拡散長を比較的短くすることが好ましい。例えば、パターン露光L1は、酸Acの拡散の温度依存性、および、酸Acおよび増感体前駆体Ppから増感体Psが生成する反応の温度依存性等を考慮して行うことが好ましい。

[0150] プロセス2では、3次元等方性の高い励起した増感体Psから酸発生剤PAGへの電子移動またはエネルギー移動に伴って酸Acが効率よく生成されるように励起した増感体Psと酸発生剤PAGを選択し、酸発生剤PAGの濃度を高くすることが好ましい。また、プロセス1よりプロセス2の比率を大きくすることがラフネスやフォトンショットノイズに起因するラフネスを低減する上で有効である。このように、パターン露光L1およびフラッド露光L2において、酸Acと増感体前駆体Ppとの反応における酸Acの拡散距離、および、励起した増感体Psから酸発生剤PAGへの電子移動またはエネルギー移動の反応距離を短くすることが好ましい。さらに、酸Ac等のランダムな拡散軌道に従った反応よりも3次元等方性の高い電子移動、エネルギー移動反応によって酸Acを生成する反応の寄与する割合を大きくすることが好ましい。これらにより、レジストパターンのフォトンショットノイ

ズに起因するラフネスを低減させることができる。

[0151] なお、上述したように、増感体前駆体 P p が、パターン露光 L 1 によって酸発生剤 P A G から発生した酸 A c と反応して増感体 P s を生成する場合、増感体前駆体 P p は、増感体 P s を生成するための反応物としてののみではなく、酸発生剤 P A G から酸 A c を発生させる反応に対して増感作用を有することが好ましい。この場合、増感体前駆体 P p は感度およびコントラストの向上に寄与する。このような増感体前駆体 P p は、例えば、アセタール、ケタール、ヘミアセタール（セミケタール）等である。より具体的な一例として増感体前駆体 P p は、ジメトキシベンズヒドロール誘導体であるジメトキシビス（4-メトキシフェニル）メタン（D O B z M M）である。D O B z M M の芳香族部分はベンゼン環構造である。なお、増感体前駆体 P p は、例えば、ナフタレンおよびアントラセン等の多環芳香族炭化水素もしくはチオキサントン等のヘテロ原子を含む芳香族分子の構造を含むアセタール、ケタール、ヘミアセタール（セミケタール）等である。なお、パターン露光 L 1 の際に、増感体前駆体 P p は、増感体前駆体 P p から増感体 P s を発生させる反応に対する増感作用および／または酸発生剤 P A G から酸 A c を発生させる反応に対する増感作用を有することが好ましい。

[0152] なお、図 1 0 および図 1 1 を参照した上述の説明では、酸 A c の拡散係数および塩基成分 B o の拡散係数は互いにほぼ等しく、パターン露光 L 1 のビームの照射された領域 1 0 a における酸 A c および塩基成分 B o いずれかの拡散について説明しなかったが、本発明はこれに限定されない。酸 A c の拡散係数は塩基成分 B o の拡散係数よりも大きくてもよい。あるいは、酸 A c の拡散係数は塩基成分 B o の拡散係数よりも小さくてもよい。

[0153] ここで、図 1 2 （a）を参照して、酸 A c の拡散係数が塩基成分 B o の拡散係数よりも大きい場合のパターン露光 L 1 時のレジスト層内の濃度分布の変化を説明する。

[0154] パターン露光 L 1 が始まると、図 1 2 （a）の t 1 に示すように、領域 1 0 a において酸発生剤 P A G から酸 A c が発生する。このため、領域 1 0 a

において酸A cの濃度が増加する一方、領域10 aの酸発生剤PAGの濃度は領域10 bの酸発生剤PAGの濃度よりも低くなる。酸A cの濃度分布は、ほぼパターン露光L1のビーム強度分布を示す。

[0155] なお、レジスト層10が塩基成分B oを含有しているため、酸A cは塩基成分B oと反応して中和する。ここでは、酸A cの拡散係数が塩基成分B oの拡散係数よりも大きいため、図12 (a)のt2に示すように、酸A cは拡散して、酸A cの濃度分布は広がってピークも低下する。また、領域10 aにおいて発生した酸A cは触媒として機能し、図12 (a)のt2に示すように、増感体前駆体P pから増感体P sを生成する。このため、領域10 aの増感体前駆体P pの濃度は領域10 bの増感体前駆体P pの濃度よりも低くなる。上述したように、酸A cの濃度分布は比較的広いため、酸A cに起因して生成される増感体P sの濃度分布も広がることになる。したがって、パターン露光L1のビームの照射領域よりも広い領域にわたって濃度分布を有する増感体P sを生成できる。

[0156] なお、図12 (a)を参照して上述したように、酸A cの拡散係数は塩基成分B oの拡散係数よりも大きくてもよいが、酸A cの拡散係数は塩基成分B oの拡散係数よりも小さくてもよい。

[0157] ここで、図12 (b)を参照して、酸A cの拡散係数が塩基成分B oの拡散係数よりも小さい場合のパターン露光L1時のレジスト層内の濃度分布の変化を説明する。

[0158] パターン露光L1が始まると、図12 (b)のt1に示すように、領域10 aにおいて酸発生剤PAGから酸A cが発生する。このため、領域10 aにおいて酸A cの濃度が増加する一方、領域10 aの酸発生剤PAGの濃度は領域10 bの酸発生剤PAGの濃度よりも低くなる。酸A cの濃度分布は、ほぼパターン露光L1のビーム強度分布を示す。

[0159] なお、レジスト層10が塩基成分B oを含有しているため、酸A cは塩基成分B oと反応して中和する。ここでは、酸A cの拡散係数が塩基成分B oの拡散係数よりも小さいため、図12 (b)のt2に示すように、塩基成分

B_oは拡散して、酸A_cの濃度分布は比較的狭くなる。また、領域10aにおいて発生した酸A_cは触媒として機能し、図12(b)のt₂に示すように、増感体前駆体P_pから増感体P_sを生成する。このため、領域10aの増感体前駆体P_pの濃度は領域10bの増感体前駆体P_pの濃度よりも低くなる。上述したように、酸A_cの濃度分布は比較的狭いため、酸A_cに起因して生成される増感体P_sの濃度分布も狭まることになる。したがって、パターン露光L₁のビームの照射領域よりも狭い領域に濃度分布を有する増感体P_sを生成できる。

[0160] なお、図10から図12を参照した上述の説明では、酸A_cおよび塩基成分B_oの中和反応によって生じた生成物はプロセス1、2には関与しないが、本発明はこれに限定されない。酸A_cおよび塩基成分B_oの中和反応によって、レジスト層10内に含まれる酸発生剤PAGと同じ酸発生剤PAGが新たに生成されてもよい。

[0161] ここで、図13(a)を参照して、酸A_cおよび塩基成分B_oの中和反応によって酸発生剤PAGが新たに生成される場合のパターン露光L₁時のレジスト層内の濃度分布の変化を説明する。例えば、レジスト層内の酸発生剤PAG、酸A_cおよび塩基成分B_oは、それぞれ、AX、HXおよびAYである。

[0162] パターン露光L₁が始まると、図13(a)のt₁に示すように、領域10aにおいて酸発生剤PAG(AX)から酸A_c(HX)が発生する。このため、領域10aにおいて酸A_c(HX)の濃度が増加する一方、領域10aの酸発生剤PAG(AX)の濃度は領域10bの酸発生剤PAG(AX)の濃度よりも低くなる。酸A_c(HX)の濃度分布は、ほぼパターン露光L₁のビーム強度分布を示す。

[0163] なお、レジスト層10が塩基成分B_o(AY)を含有しているため、酸A_c(HX)は塩基成分B_o(AY)と反応して中和する。ここでは、酸A_c(HX)および塩基成分B_o(AY)の中和反応によって酸発生剤PAG(AX)が新たに生成されるため、図13(a)のt₂に示すように、領域1

領域 10a における酸発生剤 P A G (A X) の濃度は回復する。また、領域 10a において発生した酸 A c (H X) は触媒として機能し、図 13 (a) の t 2 に示すように、増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成する。このため、領域 10a の増感体前駆体 P p の濃度は領域 10b の増感体前駆体 P p の濃度よりも低くなる。

[0164] このように、酸 A c および塩基成分 B o の中和反応によって酸発生剤 P A G が新たに生成されると、パターン露光 L 1 を行っても、酸発生剤 P A G の濃度は変化しないか、または、酸発生剤 P A G の濃度の減少量を低減できる。このため、パターン露光 L 1 後の酸発生剤 P A G の濃度を高くすることができ、フラッド露光 L 2 において発生する酸の濃度を増加できる。

[0165] なお、酸 A c (H X) および塩基成分 B o (A Y) の中和反応によって酸発生剤 P A G (A X) 以外に別の化合物（例えば、化合物 (H Y) ）が生成することもあるが、このような化合物は酸触媒反応を起こさないで、増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成せず、化学増幅型レジスト反応は生じない。

[0166] なお、図 13 (a) を参照した上述の説明では、酸 A c および塩基成分 B o の中和反応によって酸発生剤 P A G が新たに生成されたが、本発明はこれに限定されない。酸 A c および塩基成分 B o の中和反応によって、酸発生剤 P A G とは異なる酸発生剤が生成されてもよい。

[0167] ここで、図 13 (b) を参照して、酸 A c および塩基成分 B o の中和反応によってレジスト層内に存在する酸発生剤 P A G とは異なる酸発生剤 P A G a が生成される場合のパターン露光 L 1 時のレジスト層内の濃度分布の変化を説明する。例えば、酸 A c 、塩基成分 B o 、酸発生剤 P A G および酸発生剤 P A G a は、それぞれ、H X 、 B Y 、 A X および B X である。

[0168] パターン露光 L 1 が始まると、図 13 (b) の t 1 に示すように、領域 10a において酸発生剤 P A G (A X) から酸 A c (H X) が発生する。このため、領域 10a において酸 A c (H X) の濃度が増加する一方、領域 10a の酸発生剤 P A G (A X) の濃度は領域 10b の酸発生剤 P A G (A X)

の濃度よりも低くなる。酸A c (H X) の濃度分布は、ほぼパターン露光L 1 のビーム強度分布を示す。

[0169] なお、レジスト層1 0が塩基成分B o (B Y) を含有しているため、酸A c (H X) は塩基成分B o (B Y) と反応して中和する。ここでは、酸A c (H X) および塩基成分B o (B Y) の中和反応によって、図1 3 (a) のt 2に示すように、レジスト層1 0内に含まれる酸発生剤P A G (A X) とは異なる酸発生剤P A G a (B X) が生成される。また、領域1 0 aにおいて発生した酸A c (H X) は触媒として機能し、図1 3 (b) のt 2に示すように、増感体前駆体P pから増感体P sを生成する。このため、領域1 0 aの増感体前駆体P pの濃度は領域1 0 bの増感体前駆体P pの濃度よりも低くなる。

[0170] 領域1 0 aにおいて発生した酸A cは触媒として機能し、図1 3 (b) のt 2に示すように、増感体前駆体P pから増感体P sを生成する。このため、領域1 0 aの増感体前駆体P pの濃度は領域1 0 bの増感体前駆体P pの濃度よりも低くなる。

[0171] このように、酸A cおよび塩基成分B oの中和反応によって酸発生剤P A G aが生成されると、パターン露光L 1によって領域1 0 aにおける酸発生剤P A Gの濃度が減少しても、領域1 0 aにおけるパターン露光L 1後の酸発生剤P A Gおよび酸発生剤P A G aの濃度の和はパターン露光L 1前の酸発生剤P A Gの濃度と比べてほとんど変化していないか、または、減少していたとしても減少量を低減できる。このため、パターン露光L 1後の酸発生剤の濃度を高くすることができ、フラッド露光L 2において発生する酸の濃度を増加できる。

[0172] なお、図9から図1 3を参照して上述したように、レジスト層1 0が塩基成分B oを含有することが好ましい。塩基成分B oは塩基発生剤P B Gから塩基B aを発生させるまで、レジスト層1 0中で、解像度およびラフネスにとって重要な酸A cおよび増感体P sの空間分布を決める非常に重要な役割を果たす。所望な高解像度でラフネスの小さいパターンを形成するためには

、塩基発生剤P B Gから塩基B aを発生させるまで塩基成分B oの濃度を十分に高くすることが好ましい。

[0173] レジスト層1 0に含まれる塩基成分B oのうち、パターン露光L 1のビームの照射されない領域1 0 bに存在する塩基成分B oは、領域1 0 bにおいて発生する酸A cを消失させるため、フォトンショットノイズを効率的に低減させることができる。一方、領域1 0 aに存在する塩基成分B oは、領域1 0 aにおいて発生する酸A cを消失させてしまう。領域1 0 aにおける酸A cの消失を抑制するため、パターン露光L 1により、塩基成分B oは分解することが好ましい。これにより、領域1 0 bにおける酸A cの発生を抑制するとともに領域1 0 aにおいて発生する酸A cの消失を抑制できる。例えば、パターン露光L 1のビームとして、極端紫外光、電子線またはA r Fを用い、塩基成分B oとして光分解型塩基を用いることが好ましい。

[0174] 領域1 0 aにおける酸A cの消失を抑制するため、フラッド露光L 2のビームの照射によって励起した増感体P sが塩基成分B oと反応して塩基成分B oを分解して消失させることが好ましい。例えば、フラッド露光L 2として、第1フラッド露光L 2 aおよび第2フラッド露光L 2 bを行う場合、第1フラッド露光L 2 aのビームの照射によって励起した増感体P sが塩基成分B oと反応して塩基成分B oを分解して消失させることが好ましい。この場合、領域1 0 bにおける酸A cの発生を抑制するとともに領域1 0 aにおいて発生する酸A cの消失を抑制できる。

[0175] また、レジスト層1 0に含まれる塩基発生剤P B Gのうち、パターン露光L 1のビームの照射されない領域1 0 bに存在する塩基発生剤P B Gは、仮に領域1 0 bに酸A cが発生しても酸A cを消失させる塩基B aを発生させるため、フォトンショットノイズを効率的に低減させることができる。一方、パターン露光L 1のビームの照射される領域1 0 aに存在する塩基発生剤P B Gが励起した増感体P sと反応して塩基B aを発生させると、発生した塩基B aが領域1 0 aにおいて発生する酸A cを消失させてしまう。このため、塩基発生剤P B Gは、フラッド露光L 2のビームの照射によって励起さ

れた増感体 P s と反応しないか、励起された増感体 P s と反応しても塩基 B a を発生させないことが好ましい。これにより、領域 1 0 b における酸 A c の発生を抑制するとともに、領域 1 0 a において発生する酸 A c の消失を抑制できる。例えば、フラッド露光 L 2 のビームとして L E D から出射される波長 3 6 5 n m の光を用い、塩基発生剤 P B G として、ジシクロヘキシルアンモニウム 2 - (3 - ベンゾイルフェニル) プロピオナートを用いることが好ましい。

[0176] なお、図 1 0 から図 1 3 を参照して上述した説明では、パターン露光 L 1 によって酸発生剤 P A G から発生した酸 A c が増感体前駆体 P p と反応して増感体 P s を生成し、また、パターン露光 L 1 前のレジスト層 1 0 は塩基成分 B o を含有していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト層 1 0 は、パターン露光 L 1 によって発生させたラジカルを介して増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成し、パターン露光 L 1 前のレジスト層 1 0 はラジカル捕捉成分 R k を含有してもよい。

[0177] 以下、図 1 4 を参照して、本実施形態によるレジストパターン形成方法およびレジスト材料を説明する。本実施形態のレジストパターン形成方法およびレジスト材料は、パターン露光 L 1 を行う前のレジスト層 1 0 がラジカル捕捉成分 R k を含有する点を除いて、図 1 および図 2 を参照して上述したレジストパターン形成方法およびレジスト材料と同様であり、冗長を避けるために重複する記載を省略する。なお、本実施形態においてレジスト層 1 0 の増感体前駆体 P p はアルコール型であり、パターン露光 L 1 によって発生したラジカルを介して増感体前駆体 P p から増感体 P s を生成する。

[0178] 図 1 4 (a) ~ 図 1 4 (d) のそれぞれは、本実施形態によるレジストパターン形成方法の各工程を示す模式図である。

[0179] まず、図 1 4 (a) に示すように、基板 S 上にレジスト層 1 0 を形成する。レジスト層 1 0 は、ベース樹脂 R、増感体前駆体 P p、酸発生剤 P A G、塩基発生剤 P B G およびラジカル捕捉成分 R k を含有している。

[0180] 例えば、ラジカル捕捉成分 R k として、ヒンダードフェノールなどのラジ

カル捕捉剤、ラジカル禁止剤が用いられる。なお、ラジカル捕捉成分 R k はベース樹脂 R に混合されていてもよい。あるいは、ラジカル捕捉成分 R k はレジスト層 10 内の別の成分に結合されてもよい。例えばラジカル捕捉成分 R k はベース樹脂 R に結合されている。ベース樹脂 R として、ポリヒドロキシスチレン樹脂（PHS 樹脂）を用いる場合、PHS 樹脂はラジカル捕捉剤として機能し得る。

[0181] 次に、図 14（b）に示すように、レジスト層 10 にパターン露光 L 1 を行う。パターン露光 L 1 におけるビームは、レジスト層 10 の領域 10 a を照射し、レジスト層 10 の領域 10 b を照射しない。

[0182] パターン露光 L 1 を行う前には、レジスト層 10 の酸発生剤 P A G、増感体前駆体 P p およびラジカル捕捉成分 R k は場所によらずほぼ一定の濃度を有している。なお、ラジカル捕捉成分 R k の濃度は、酸発生剤 P A G、増感体前駆体 P p の濃度と比べて比較的低い。

[0183] パターン露光 L 1 が始めると、領域 10 a 内にラジカルが発生し、ラジカルを介して増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成される。ここでは、レジスト層 10 がラジカル捕捉成分 R k を含有しているため、発生したラジカルの一部はラジカル捕捉成分 R k に捕捉される。このため、増感体 P s の濃度分布は、レジスト層 10 がラジカル捕捉成分 R k を含有していない場合と比べてシャープになる。

[0184] 次に、図 14（c）に示すように、レジスト層 10 にフラッド露光 L 2 を行う。パターン露光 L 1 によって形成された増感体 P s の濃度分布がシャープであるため、増感体 P s を介して酸発生剤 P A G から発生する酸 A c の濃度分布をシャープにできる。

[0185] その後、図 14（d）に示すように、レジスト層 10 の現像を行う。以上のように、レジスト層 10 に予め少量のラジカル捕捉成分 R k を添加することにより、コントラストおよび解像度を改善できるとともに、領域 10 b への迷光または帯域外光（O u t O f B a n d）の照射に伴う少量の酸の生成を抑制でき、レジスト性能を向上できる。

[0186] なお、図 10 および図 11 を参照した上述の説明では、レジスト材料は塩基成分 B o を含有し、図 14 を参照した上述の説明では、レジスト材料はラジカル捕捉成分 R k を含有していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト材料は、塩基成分 B o およびラジカル捕捉成分 R k の両方を含有してもよい。

[0187] また、上述したように、レジスト層 10 は、酸発生剤 P A G とは別にラジカル発生成分を含有してもよいが、酸発生剤 P A G およびラジカル発生成分は同一の成分であってもよい。この場合、フラッド露光 L 2 により、酸発生剤 P A G および増感体 P s が生成される。この反応は、ラジカルに伴う反応を含むので、上述したように、レジスト層 10 は、ラジカル捕捉成分 R k を含有することが好ましい。また、レジスト層 10 は、露光（例えば、フラッド露光）によってラジカル捕捉成分を生成するラジカル禁止剤発生剤を含有してもよい。

[0188] また、図 1 ～図 14 を参照した上述の説明では、レジスト層 10 は露出されており、外気と直接的に接触していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト層 10 の表面にトップコート層が設けられてもよい。また、レジスト層 10 と基板 S との間に下地層が設けられてもよい。

[0189] 以下、図 15 を参照して、本実施形態によるレジストパターン形成方法を説明する。本実施形態のレジストパターン形成方法は、レジスト層 10 の表面にトップコート層 T をさらに形成する点を除いて、図 1 および図 2 を参照して上述したレジストパターン形成方法と同様であり、冗長を避けるために重複する記載を省略する。

[0190] まず、図 15 (a) に示すように、基板 S 上に下地層 U を形成する。下地層は、例えば、市販の無機材料または有機材料から形成される。

[0191] 次に、下地層 U の上にレジスト層 10 を形成する。レジスト層 10 は、ベース樹脂 R、増感体前駆体 P p、酸発生剤 P A G および塩基発生剤 P B G を含有している。

[0192] 次に、レジスト層 10 の表面にトップコート層 T を形成する。トップコー

ト層Tにより、塩基性物質および／または酸素のレジスト層10への侵入が遮断される。トップコート層Tは、パターン露光L1とフラッド露光L2のビームを透過し、帯域外光（Out of Band）のビームをなるべく遮断することが好ましい。

[0193] 例えば、増感体前駆体Ppがアセタール型の場合、トップコート層Tは、酸の失活を防ぐために、塩基性化合物を浸透しないことが好ましい。また、例えば、増感体前駆体Ppがアルコール型の場合、トップコート層Tは、酸素の透過しない架橋した高分子膜、または、ヒドロキノンや3,5-ジブチルー4-ヒドロキシトルエンなどの酸素と反応する物質を含む高分子膜から形成される。トップコート層Tの厚さは、パターン露光L1のビーム源に応じて決定される。例えば、ビーム源としてEUVを用いる場合、トップコート層TでのEUVのエネルギー損失が大きいため、トップコート層Tの厚さは20nm以上50nm以下であることが好ましい。また、ビーム源としてEBを用いる場合、トップコート層Tの厚さは、EBのエネルギーに依存するが、50nm以下であることが好ましい。さらに、ビーム源として、ArFまたはKrFを用いる場合、トップコート層Tはビームに対して透明であることが好ましく、トップコート層Tの厚さは20nm以上200nm以下であってもよい。

[0194] 次に、図15（b）に示すように、トップコート層Tを介してレジスト層10にパターン露光L1を行う。上述したように、パターン露光L1により、領域10aに増感体Psが形成される。

[0195] 次に、図15（c）に示すように、トップコート層Tを介してレジスト層10にフラッド露光L2を行う。フラッド露光L2により、上述したように、領域10aに酸Acが形成され、領域10bに塩基Baが形成される。

[0196] 次に、図15（d）に示すように、レジスト層10を現像する。現像により、酸Acの発生した領域（潜像が形成された領域）10aは現像液において溶解し除去される。以上のようにして、パターン露光L1のパターン形状にしたがったパターンを有するレジスト層10を形成できる。なお、パター

ン露光L 1の後、または、フラッド露光L 2の後、必要に応じてレジスト層10上のトップコート層Tを除去してもよい。パターン露光L 1の間、または、フラッド露光L 2の間、トップコート層Tが設けられていることにより、レジスト層10への塩基性物質および／またはラジカル捕捉成分の意図しない侵入が抑制され、これにより、レジスト層10のレジスト性能をさらに向上させることができる。

[0197] なお、図15を参照して上述した説明では、レジスト層10の上方にトップコート層Tを設け、レジスト層10の下方に下地層Uを設けたが、本発明はこれに限定されない。トップコート層Tを設けることなくレジスト層10の下方に下地層Uを配置してもよい。あるいは、下地層Uを設けることなくレジスト層10の上方にトップコート層Tを設けてもよい。

[0198] また、下地層Uは、フラッド露光L 2のビームの反射防止膜として機能することが好ましい。下地層Uの最適な厚さは、フラッド露光L 2の波長によって決定される。

[0199] 上述したレジストパターン形成方法におけるパターン露光およびフラッド露光はレジスト潜像形成装置において好適に行われる。以下、図16を参照して本発明によるレジスト潜像形成装置200の実施形態を説明する。

[0200] レジスト潜像形成装置200は、パターン露光機210と、フラッド露光機220とを備える。パターン露光機210は、基板S上に形成されたレジスト層10にパターン露光する。上述したように、レジスト層10はベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有している。なお、レジスト層10は、基板S上に直接形成されてもよく、あるいは基板S上に別の層を介して形成されてもよい。パターン露光機210のパターン露光L 1により、レジスト層10の増感体前駆体から増感体が生成される。その後、フラッド露光機220はレジスト層10にフラッド露光L 2を行い、パターン潜像を形成する。フラッド露光機220のフラッド露光L 2により、増感体を介して酸発生剤から酸が発生し、塩基発生剤から塩基が発生する。

[0201] パターン露光機210は、チャンバ212と、パターン光源214とを有

している。チャンバ212は、基板S上に形成されたレジスト層10を収納可能である。チャンバ212内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。活性ガス雰囲気は、例えば、分圧の制御された水素ガスを含む。チャンバ212は、収納している基板Sの温度を -10°C から 100°C の範囲で制御可能であることが好ましい。

[0202] パターン光源214は、チャンバ212内のレジスト層10にパターン形状のビームを照射する。パターン光源214のビームは、可視光、UV、DUV、EUVのような電磁波である。または、パターン光源214のビームは電子線またはイオンビームであってもよい。例えば、パターン光源214は、イオンビーム照射部、電子線照射部または電磁波照射部を含む。

[0203] パターン露光機210の光源としてEUV光源を用いる場合、EUVの波長は 1 nm 以上 13.5 nm 以下であることが好ましく、 6 nm 以上 13.5 nm 以下であることがさらに好ましい。あるいは、パターン露光機210のビームとして電子線を用いる場合、電子線の加速エネルギーは 10 keV 以上 300 keV 以下であることが好ましく、 40 keV 以上 130 keV 以下であることがさらに好ましい。

[0204] ここでは、パターン露光機210が基板S上に形成されたレジスト層10にパターン露光を行った後、基板Sはパターン露光機210からフラッド露光機220まで運搬される。基板Sがパターン露光機210からフラッド露光機220まで運搬される間、レジスト潜像形成装置200の内部は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。パターン露光からPEBまでの間に酸の失活が起きないように、レジスト潜像形成装置200では、塩基性化合物の除去用フィルター等を用いて、雰囲気が厳しく制御されることが好ましい。これにより、パターン露光機210によって生じたレジスト層10の活性が減衰することを抑制できる。チャンバ222は、収納している基板Sの温度を -10°C から 100°C の範囲で制御可能であることが好ましい。

[0205] フラッド露光機220は、チャンバ222と、フラッド光源224とを有

している。チャンバ２２２は、基板Ｓ上に形成されたレジスト層１０を収納可能である。チャンバ２２２内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。

[0206] フラッド光源２２４は、チャンバ２２２内のレジスト層１０にフラッド露光Ｌ２のビームを照射してパターン潜像を形成する。フラッド露光Ｌ２のビームは、例えば可視光、ＵＶのような電磁波である。図１６では、フラッド露光Ｌ２のビームはミラーによって反射されて、チャンバ２２２内に導入されている。例えば、フラッド光源２２４は、イオンビーム照射部、電子線照射部または電磁波照射部を含む。

[0207] フラッド露光機２２０は、ビームをエリア形状にするための機構をさらに有してもよい。例えば、フラッド露光機２２０は、投影レンズ系および遮断マスクを有する。ただし、フラッド露光機２２０は、投影レンズ系を有しておらず、遮断マスクのみを有してもよい。遮断マスクのみを有する場合、フラッド露光機２２０の構成が簡素になり好適である。

[0208] このように、パターン光源２１４がレジスト層１０のエリア内に、パターン形状にビームを照射した後、フラッド光源２２４が上記エリアにわたってビームを照射し、レジスト層１０に所定のパターン潜像を形成する。パターン光源２１４は、パターン形状にビームを照射するパターン照射源であるのに対して、フラッド光源２２４は、エリア照射源である。

[0209] レジスト層１０にパターン潜像が形成された後、レジスト層１０は、図示しない現像装置において現像されてもよい。現像により、所定のパターンのレジスト層１０が出現する。

[0210] なお、レジスト潜像形成装置２００は、一例として、パターン光源２１４を備えるパターン露光機２１０、および、フラッド光源２２４を備えるフラッド露光機２２０に加えてコータ／デベロッパ（ここでは図示せず）をさらに備えることが好ましい。レジスト潜像形成装置２００がコータ／デベロッパを備える場合、レジスト潜像形成装置２００は、レジスト層１０のパターン形成を以下のように行う。まず、コータ／デベロッパは、基板Ｓ上にスピ

ンコートでアンダーレイヤーを形成し、アンダーレイヤーをベークする。

[0211] 次に、コータ／デベロッパは、アンダーレイヤー上にレジスト層１０をコーティングし、レジスト層１０をプリベークする。なお、必要に応じて、レジスト層１０上にスピコートでさらに別の層を形成し、当該層をベークしてもよい。

[0212] 次に、パターン露光機２１０のパターン光源２１４は、レジスト層１０にビームを照射する。その後、フラッド露光機２２０のフラッド光源２２４はレジスト層１０にビームを照射する。これにより、レジスト層１０にパターン潜像が形成される。

[0213] 次に、コータ／デベロッパは、ポストベークを行う。その後、コータ／デベロッパは、レジスト層１０を現像する。これにより、所定のパターン形状のレジスト層１０が形成される。次に、コータ／デベロッパは、レジスト層１０を純水でリンスし、ポストベーク（乾燥）を行う。以上のようにして、レジスト層１０にパターンを形成することができる。

[0214] なお、基板Ｓが、コータ／デベロッパ、レジスト層１０を活性化する場所、レジスト層１０にパターン潜像を形成する場所の間で運搬される場合、運搬は、所定の不活性ガス雰囲気下、活性ガス雰囲気下または真空雰囲気下で行われることが好ましい。運搬部材として、温度調整機能を有するステージが好適に用いられる。

[0215] また、コータ／デベロッパは、パターン露光機２１０のチャンバ２１２内に配置されてもよく、あるいは、フラッド露光機２２０のチャンバ２２２内に配置されてもよい。さらには、コータ／デベロッパは、パターン露光機２１０およびフラッド露光機２２０と共通のチャンバ内に配置されてもよい。

[0216] 図１６を参照して上述した説明では、チャンバ２１２においてパターン光源２１４から出射されたビームが照射され、チャンバ２２２においてパターン光源２１４とは異なるフラッド光源２２４から出射されたビームが照射されたが、本発明はこれに限定されない。

[0217] また、図１６を参照して上述した説明では、基板Ｓ上に形成されたレジス

ト層 10 を活性化した後、基板 S は、チャンバ 212 から一旦とり出されて、チャンバ 222 まで運搬されたが、本発明はこれに限定されない。基板 S は、チャンバ 212 とチャンバ 222 とを連絡する連絡経路を通してチャンバ 212 からチャンバ 222 まで搬送されてもよい。

[0218] また、図 16 を参照して上述した説明では、パターン露光機 210 およびフラッド露光機 220 は、チャンバ 212 およびチャンバ 222 をそれぞれ備えていたが、本発明はこれに限定されない。パターン露光機 210 およびフラッド露光機 220 のチャンバは同一であってもよい。

[0219] また、図 16 を参照して上述したレジスト潜像形成装置 200 は、1 つのフラッド露光機 220 を備えていたが、本発明はこれに限定されない。レジスト潜像形成装置 200 は、波長の異なるビームを出射する複数のフラッド露光機を備えてもよいし、また、1 つのフラッド露光機が複数の異なるビームを出射してもよい。

[0220] 以下、図 17 を参照して本実施形態のレジスト潜像形成装置 200 を説明する。本実施形態のレジスト潜像形成装置 200 は、2 つのフラッド露光機を備える点を除いて図 16 を参照して上述したレジスト潜像形成装置と同様の構成を有しており、冗長を避けるために重複する記載を省略する。

[0221] レジスト潜像形成装置 200 は、パターン露光機 210 と、第 1 フラッド露光機 220 a と、第 2 フラッド露光機 220 b とを備える。パターン露光機 210 が、基板 S 上に形成されたレジスト層 10 にパターン露光 L1 を行った後、第 1 フラッド露光機 220 a がレジスト層 10 に第 1 フラッド露光 L2 a を行い、第 2 フラッド露光機 220 b がレジスト層 10 に第 2 フラッド露光 L2 b を行い、パターン潜像を形成する。

[0222] パターン露光機 210 は、チャンバ 212 と、パターン光源 214 とを有している。パターン光源 214 は、チャンバ 212 内のレジスト層 10 にパターン形状のビームを照射する。パターン光源 214 のビームは、可視光、UV、DUV、EUV のような電磁波である。または、パターン光源 214 のビームは電子線またはイオンビームであってもよい。

- [0223] 第1フラッド露光機220aは、チャンバ222aと、第1フラッド光源224aとを有している。チャンバ222aは、基板S上に形成されたレジスト層10を収納可能である。チャンバ222a内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。
- [0224] パターン露光機210が基板S上に形成されたレジスト層10にパターン露光を行った後、基板Sはパターン露光機210から第1フラッド露光機220aまで運搬される。基板Sがパターン露光機210から第1フラッド露光機220aまで運搬される間、レジスト潜像形成装置200の内部は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。
- [0225] 第1フラッド光源224aは、チャンバ222a内のレジスト層10に第1フラッド露光L2aのビームを照射する。第1フラッド光源224aから出射されたビームは、レジスト層10内のエリアにわたって照射される。第1フラッド露光L2aのビームは、例えば可視光、UVのような電磁波である。図17では、第1フラッド露光L2aのビームはミラーによって反射されて、チャンバ222a内に導入されている。
- [0226] 第1フラッド露光機220aが基板S上に形成されたレジスト層10に第1フラッド露光L2aを行った後、基板Sは第1フラッド露光機220aから第2フラッド露光機220bまで運搬される。基板Sが第1フラッド露光機220aから第2フラッド露光機220bまで運搬される間、レジスト潜像形成装置200の内部は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。
- [0227] 第2フラッド露光機220bは、チャンバ222bと、第2フラッド光源224bとを有している。チャンバ222bは、基板S上に形成されたレジスト層10を収納可能である。チャンバ222b内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。
- [0228] 第2フラッド光源224bは、チャンバ222b内のレジスト層10に第2フラッド露光L2bのビームを照射してパターン潜像を形成する。第2フラッド光源224bから出射されたビームは、レジスト層10内のエリアに

わたって照射される。第2フラッド露光L 2 bのビームは、例えば可視光、UVのような電磁波である。図17では、第2フラッド露光L 2 bのビームもミラーによって反射されて、チャンバ222内に導入されている。

[0229] なお、第2フラッド光源224 bの出射するビームの波長は、第1フラッド光源224 aの出射するビームの波長よりも長いことが好ましい。ただし、第2フラッド光源224 bの出射するビームの波長は、第1フラッド光源224 aの出射するビームの波長よりも短くてもよい。

[0230] レジスト層10にパターン潜像が形成された後、レジスト層10は、図示しない現像装置において現像されてもよい。現像により、所定のパターンのレジスト層10が出現する。

[0231] なお、図17を参照して上述した説明では、異なる第1フラッド露光機220 aおよび第2フラッド露光機220 bが異なるフラッド露光を行ったが、本発明はこれに限定されない。フラッド露光機の同一のフラッド光源により、第1フラッド露光L 2 aおよび第2フラッド露光L 2 bの両方が行われてもよい。

[0232] 以下、図18を参照して本実施形態のレジスト潜像形成装置200を説明する。本実施形態のレジスト潜像形成装置200は、フラッド露光機220内の同一のフラッド光源224により、第1フラッド露光L 2 aおよび第2フラッド露光L 2 bの両方が行われる点を除いて図17を参照して上述したレジスト潜像形成装置と同様の構成を有しており、冗長を避けるために重複する記載を省略する。

[0233] フラッド露光機220は、チャンバ222と、フラッド光源224とを有している。チャンバ222は、基板S上に形成されたレジスト層10を収納可能である。チャンバ222内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。

[0234] フラッド光源224は、チャンバ222内のレジスト層10にフラッド露光L 2のビームを照射してパターン潜像を形成する。フラッド露光L 2のビームは、例えば可視光、UVのような電磁波である。

[0235] ここでは、フラッド露光機 220 は、第 1 フラッド露光 L2a および第 2 フラッド露光 L2b を行う。フラッド光源 224 は、チャンバ 222 内のレジスト層 10 に第 1 フラッド露光 L2a のビームを照射する。フラッド光源 224 から出射されたビームは、レジスト層 10 内のエリアにわたって照射される。

[0236] その後、フラッド光源 224 は、チャンバ 222 内のレジスト層 10 に第 2 フラッド露光 L2b のビームを照射する。この場合も、フラッド光源 224 から出射されたビームは、レジスト層 10 内のエリアにわたって照射される。なお、典型的は、第 2 フラッド露光 L2b 時のビームの波長は、第 1 フラッド露光 L2a 時のビームの波長とは異なる。このように、フラッド露光機 220 内の同一のフラッド光源 224 により、第 1 フラッド露光 L2a および第 2 フラッド露光 L2b の両方が行われてもよい。

[0237] また、上述した説明では、フラッド露光はパターン露光の後に行われたが、本発明はこれに限定されない。パターン露光に先立ち、予備的なフラッド露光を行ってもよい。あるいは、パターン露光のみによって、増感体前駆体 Pp からの増感体 Ps の生成が完了しなくてもよく、パターン露光の後に、増感体前駆体 Pp からの増感体 Ps を生成するためのフラッド露光を行ってもよい。

[0238] なお、上述した説明では、ポジ型のレジスト層を説明したが、本発明はこれに限定されない。レジスト層はネガ型であってもよい。

実施例

[0239] 以下、本実施形態の実施例を説明する。なお、本発明はこの実施例に何ら限定されるものではない。

[0240] シクロヘキサノンに溶解させた 100 質量部のメチルメタアクリレート系高分子（以下「MMA」と記載）に、酸発生剤 PAG としての 5 質量部の DP1-PFBS、増感体前駆体 Pp としての 5 質量部の DOBzMM、および、塩基発生剤 PBG としての 1 質量部のジシクロヘキシルアンモニウム 2-（3-ベンゾイルフェニル）プロピオナートを添加して、レジスト材料

として調製した。なお、ここでは、増感体前駆体 P p および塩基発生剤 P B G が比較的近い吸収波長スペクトルを有するように、増感体前駆体 P p として D O B z M M を選択し、塩基発生剤 P B G としてジシクロヘキシルアンモニウム 2- (3-ベンゾイルフェニル) プロピオナートを選択した。

[0241] 予めヘキサメチルジシラサン (H M D S) 処理を行ったシリコン基板上に、調製したレジスト材料を、スピナー (ミカサ株式会社製) を用いて 1 0 0 0 r p m、1 2 0 秒でスピコートした。スピコート後、1 0 0 °C で1 分間の熱処理を行い、レジスト層を形成した。スピコート後、A F M (株式会社日立ハイテクサイエンス製 N a n o N a v i 1 1 / S P A - 3 0 0 H V) を用いて計測したレジスト層の厚さは約 5 0 n m であった。

[0242] パターン露光機として日本電子株式会社のパターニング装置 J S M - 6 5 0 0 F (ビームブランカー装着: ラスターキャン方式) を用い、照射電流 1 2 . 5 p A、加速電圧 3 0 k e V の電子線でレジスト層を照射した。パターン露光後、レジスト層をインターバルとして大気中で 1 分間保持した後、フラッド露光を行った。フラッド露光機として L E D 光源 (3 6 5 n m、浜松ホトニクス株式会社製 L E D、L C - L 5) を用いた。大気中で 1 . 3 W / 時の光源を用いて紫外線でレジスト層を照射した。

[0243] フラッド露光の後、1 0 0 °C で 6 0 秒間熱処理を行い、その後、濃度 2 . 3 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 現像液によってレジスト層を 2 4 °C で 1 分間現像した。

[0244] フラッド露光を 1 分間行った場合、レジスト層の感度 E_0 は $17 \mu C / c m^2$ であり、フラッド露光を 2 分間行った場合、レジスト層の感度 E_0 は $8 \mu C / c m^2$ であった。レジスト層の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に減少した。

[0245] 図 1 9 (a) および図 1 9 (b) は、パターン露光後に 1 分間フラッド露光を行ったレジスト層の S E M 像を示す。図 1 9 (a) は、パターン露光として、6 0 n m のドットパターンで露光量 $90 \mu C / c m^2$ の電子ビームを露光し、1 分間フラッド露光を行った後に現像したレジスト層を示す。図 1 9

(b) は、パターン露光として、60 nmのドットパターンで露光量138 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを露光し、1分間フラッド露光を行った後に現像したレジスト層を示す。いずれのレジスト層にも、十分なドットパターンが形成された。

[0246] なお、参考のために、上述のレジスト材料と同一のレジスト材料に対して、フラッド露光としての紫外線を照射しないことを除き、プリベーク、PEB、現像等のプロセス条件を同じにしてレジスト層を形成した。このレジスト層の感度 E_0 は36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

[0247] 図20(a)および図20(b)は、パターン露光を行った後にフラッド露光を行わなかったレジスト層のSEM像を示す。図20(a)は、パターン露光として、93 nmのドットパターンで露光量240 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを露光した後に現像したレジスト層を示す。図20(b)は、パターン露光として、100 nmのドットパターンで露光量300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを露光した後に現像したレジスト層を示す。

[0248] 露光量が不十分であったため、図20(a)に示したレジスト層には、ドットが適切に形成されていない箇所があった。また、露光量が若干不足したため、図20(b)に示したレジスト層でも、ドットが適切に形成されていない箇所があった。なお、電子ビームによるパターン露光のみを行った場合、露光量300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ でもドットパターンを十分に形成できず、また、露光量を240 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に増大させると、解像度は93 nmから100 nmに低下した。

[0249] 電子ビームによるパターン露光のみでは、露光量300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ でも十分にドットパターンを形成できなかったのに対して、電子ビームによるパターン露光に加えてフラッド露光を行った場合、露光量90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ でも十分なドットパターンを形成でき、3倍以上の高感度を実現できた。同様に、電子ビームによるパターン露光のみでは、解像度100 nmでも十分なドットパターンを形成できなかったのに対して、電子ビームによるパターン露光に加えてフラッド露光を行った場合、解像度60 nmの十分なドットパター

ンを形成できた。

[0250] さらに、上述した電子線露光装置を用いたパターン露光のみを行った場合、ビームスポットの線量を増大させると、ビームの線量に変動してしまい、解像度が低下してしまうことがあった。これに対して、上述した電子線露光装置を用いたパターン露光とともにフラッド露光を行った場合、ビームの線量変動を吸収でき、解像度の低下を抑制することができた。

[0251] なお、パターン露光のみによって生成された酸の濃度分布を直接測定することはできないが、現像後のレジスト層の形状から、酸の濃度分布を推定可能である。図20(a)および図20(b)に示した結果から、酸の濃度分布は、図2(a)および図4(a)に示した増感体P_sの濃度分布と同様の形状を有していると考えられる。

[0252] これに対して、パターン露光およびフラッド露光によって生成された酸の濃度分布は、図19(a)および図19(b)に示した結果から、図2(b)および図4(c)に示した酸A_cの濃度分布と同様の形状を有していると考えられる。このように、パターン露光に加えてフラッド露光を行うことにより、酸の濃度分布は、図2(a)および図4(a)に示した増感体P_sと同様の濃度分布から、図2(b)および図4(c)に示した酸A_cと同様の濃度分布に変化したと考えられる。

[0253] 本実施例により、感度、解像度および線幅ラフネス(LWR)というレジストのトレードオフを解消して高解像度化および高感度化を同時に達成するとともに、フォトンショットノイズによるラフネスへの影響を抑制できた。

[0254] なお、上述した説明では、パターン露光ステップにおいて、増感体前駆体P_pから増感体P_sが直接的に生成する形態として、パターン露光L₁によって増感体前駆体P_pを直接イオン化または励起して増感体前駆体P_pを分解または異性化させて増感体P_sを生成する形態、および、パターン露光L₁によってレジスト層10内で生成した電子が増感体前駆体P_pと反応して増感体P_sを生成する形態を説明したが、本発明はこれらに限定されない。また、上述した説明では、パターン露光ステップで、増感体前駆体P_pから

増感体 P s を間接的に生成する形態として、パターン露光 L 1 によって、酸発生剤 P A G から酸 A c および／またはラジカルを生成し、酸 A c および／またはラジカルが増感体前駆体 P p と反応して増感体 P s を生成する形態を説明したが、本発明はこれに限定されない。

[0255] フラッド露光ステップにおいても、フラッド露光 L 2 によって励起した増感体 P s が酸発生剤 P A G と反応して酸 A c および／またはラジカルを生成し、酸 A c および／またはラジカルが増感体前駆体 P p と反応して増感体 P s を生成してもよい。例えば、フラッド露光 L 2 として、第 1 フラッド露光 L 2 a および第 2 フラッド露光 L 2 b を行う場合、第 1 フラッド露光 L 2 a によって励起した増感体 P s が酸発生剤 P A G と反応して酸 A c および／またはラジカルを生成し、酸 A c および／またはラジカルが増感体前駆体 P p と反応して増感体 P s を生成してもよい。

[0256] 本実施形態において、感度、解像度および線幅ラフネス（LWR）のトレードオフを解消してレジスト層の感度を向上させるとともにフォトンショットノイズによるラフネスを抑制可能なレジストパターンを形成するためには、パターン露光 L 1 によって、増感体 P s を狭い空間に効率よく生成し、フラッド露光 L 2 によって、増感体 P s を用いて酸 A c を狭い空間に効率よく分布のラフネスを低減させながら生成することが好ましい。そのためには、以下の（１）～（５）のうちの少なくともいずれかに留意することが好ましい。

（１）パターン露光 L 1 のビーム強度分布とほぼ同一の濃度分布を有する増感体 P s を生成するためには、パターン露光 L 1 により、増感体前駆体 P p を直接イオン化するか、励起させて増感体前駆体 P p を分解および／または異性化させて増感体 P s を生成することが好ましい。このように、増感体前駆体 P p の直接イオン化または励起によって増感体 P s を生成することが好ましい。

（２）パターン露光 L 1 によってレジスト層 10 内に生成した熱化電子が増感体前駆体 P p と反応して増感体 P s を直接的に生成する場合、パターン露

光 L_1 の照射によって生成されたイオン化生成物の濃度分布はパターン露光 L_1 のビーム強度分布とほぼ同一である。しかしながら、イオン化生物から発生した電子の熱化距離は数 nm であり、また、熱化電子と増感体前駆体 P_p との反応頻度は増感体前駆体 P_p の濃度に依存するが、この反応距離は通常数 nm である。したがって、イオン化生成物を介して生成された増感体 P_s の濃度分布はパターン露光 L_1 のビームの強度分布よりも若干広がることになる。

(3) パターン露光 L_1 によって、酸発生剤 PAG から酸 Ac および／またはラジカルが生成し、酸 Ac および／またはラジカルが増感体前駆体 P_p と反応して増感体 P_s を生成する。この場合、酸 Ac および／またはラジカルは、パターン露光 L_1 の照射によって生成されたイオン生成物から数 nm 離れた地点で生成する。酸 Ac および／またはラジカルと増感体前駆体 P_p との反応は増感体前駆体 P_p の濃度に依存するが、反応距離は数 nm であるので、増感体 P_s の濃度分布はパターン露光 L_1 のビーム強度の分布よりもやや広がることになる。

(4) フラッド露光ステップにおいて、フラッド露光 L_2 によって励起された増感体 P_s が酸発生剤 PAG と反応して酸 Ac および／またはラジカルを生成し、酸 Ac および／またはラジカルが増感体前駆体 P_p と反応して増感体 P_s を生成する。励起した増感体 P_s と酸発生剤 PAG が反応して酸 Ac および／またはラジカルを生成する反応は、励起した増感体 P_s から酸発生剤 PAG への電子移動またはエネルギー移動であり、3次元空間での距離依存性の強いほぼ等方的な反応で開始するため、酸 Ac および／またはラジカルは励起した増感体 P_s を中心に球状に生成する。一方、生成した酸 Ac および／またはラジカルと増感体前駆体 P_p との反応によって増感体 P_s を生成する反応は、酸 Ac および／またはラジカルの熱拡散・衝突によって起こるので、酸やラジカルのランダムな拡散軌道に沿って生成する。

(5) 3次元等方性の高い励起した増感体 P_s から酸発生剤 PAG への電子移動またはエネルギー移動反応による酸生成反応が効率よく起こるように励

起した増感体 P s と酸発生剤 P A G を選択し、酸発生剤 P A G の濃度を高くすることが好ましい。また、酸 A c および／またはラジカルのランダムな拡散軌道に沿った反応よりも、3次元等方性の高い電子移動、エネルギー移動反応による酸生成反応の比率を大きくすることがラフネスやフォトンショットノイズに起因するラフネスを低減する上で有効である。

[0257] なお、上述した説明では、ポジ型の化学増幅型レジストを説明したが、本発明はこれに限定されない。例えば、ネガ型の化学増幅レジストは、従来のポジ型化学増幅型レジストに対してネガティブトーン現像（NTD）を伴う変質プロセスを行うことによって形成してもよい。

[0258] また、上述した説明では、化学増幅型レジストを説明したが、本発明はこれに限定されない。非化学増幅型レジストであってもよい。なお、ある実施形態において、レジスト層 10 は、非化学増幅型レジストであり、レジスト層 10 は、ベース樹脂 R が金属酸化物のナノ粒子レジストであってもよい。金属酸化物の金属は、例えば、Hf または Zr である。この場合でも、パターン露光 L1 において、増感体前駆体 P p から増感体 P s が生成され、フラッド露光 L2 において励起した増感体 P s から金属酸化物のナノ粒子の反応が開始し、レジストを感度化する。ただし、言うまでもないが、本発明はこの形態に何ら限定されるものではない。なお、酸発生剤 P A G を含む金属酸化物のナノ粒子レジストでは、光反応阻害剤発生剤と共に、または、単独で塩基発生剤 P B G が使用されるため好ましい。

産業上の利用可能性

[0259] 本発明のレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料は、基板上にレジストパターンを形成する露光工程に好適に用いられる。本発明のレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置およびレジスト材料によれば、レジスト層の感度を向上させることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板に、ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト層を形成するレジスト層形成ステップと、
- 前記レジスト層にパターン露光を行い、前記増感体前駆体から増感体を生成するパターン露光ステップと、
- 前記パターン露光の後、前記増感体の生成された前記レジスト層にフラッド露光を行い、前記酸発生剤から酸を発生させ、前記塩基発生剤から塩基を発生させるフラッド露光ステップと、
- 前記フラッド露光の後、前記レジスト層を現像する現像ステップとを含有する、レジストパターン形成方法。
- [請求項2] 前記フラッド露光ステップは、
- 前記増感体を励起させ、前記励起した増感体と前記酸発生剤との反応から前記酸を発生させる第1フラッド露光を行う第1フラッド露光ステップと、
- 前記塩基発生剤から前記塩基を発生させる第2フラッド露光を行う第2フラッド露光ステップと
- を含む、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項3] 前記パターン露光ステップにおいて、前記パターン露光により、前記増感体前駆体の構造変換によって前記増感体を生成するか、または、前記レジスト層内で生成された電子と前記増感体前駆体との反応によって前記増感体を生成する、請求項1または2に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項4] 前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記パターン露光により、前記酸発生剤から発生させた酸を前記増感体前駆体と反応させることによって生成され、
- 前記フラッド露光ステップにおいて、前記酸は、前記フラッド露光により、前記増感体の励起を介して前記酸発生剤から発生する、請求項1または2に記載のレジストパターン形成方法。

- [請求項5] 前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記酸の拡散に伴って生成される、請求項4に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項6] 前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体前駆体は、前記増感体前駆体から前記増感体を発生させる反応に対する増感作用および／または前記酸発生剤から前記酸を発生させる反応に対する増感作用を有する、請求項4または5に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項7] 前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、塩基成分を含有する、請求項4から6のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項8] 前記パターン露光ステップにおいて、前記酸の拡散係数と前記塩基成分の拡散係数を制御することによって、前記増感体の空間分布を制御し、
前記フラッド露光ステップにおいて、前記増感体の空間分布に基づいて前記酸の空間分布を制御する、請求項7に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項9] 前記パターン露光ステップにおいて、前記酸は前記塩基成分と反応して前記酸発生剤を新たに生成する、請求項7または8に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項10] 前記パターン露光ステップにおいて、前記酸は前記塩基成分と反応して前記酸発生剤とは異なる酸発生剤を生成する、請求項7または8に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項11] 前記パターン露光ステップにおいて、前記塩基成分は、前記パターン露光によって分解する、請求項7から10のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項12] 前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、塩基成分を含有し、
前記パターン露光ステップおよび前記第1フラッド露光ステップのうちの少なくとも一方において、前記塩基成分は、前記パターン露光

または前記第 1 フラッド露光のうちの少なくとも一方によって分解する、請求項 2 に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項13] 前記フラッド露光ステップにおいて、前記増感体は前記フラッド露光によって励起し、前記塩基成分は前記励起した増感体によって分解される、請求項 7 から 12 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項14] 前記レジスト層形成ステップにおいて、前記レジスト層は、ラジカル発生成分を含有し、

前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記パターン露光により、前記ラジカル発生成分から発生させたラジカルを介して前記増感体前駆体から生成される、請求項 1 から 13 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項15] 前記パターン露光ステップにおいて、前記増感体は、前記ラジカルの拡散に伴って生成される、請求項 14 に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項16] 前記フラッド露光ステップにおいて、前記酸は、前記増感体の励起状態から前記酸発生剤への電子移動および／またはエネルギー移動に伴って生成される、請求項 1 から 15 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項17] 前記フラッド露光ステップにおいて、前記レジスト層のうちの前記パターン露光および前記フラッド露光の両方の行われた領域にわたって前記酸の濃度はほぼ一定のピークを有する、請求項 1 から 16 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項18] 前記フラッド露光ステップにおいて、前記レジスト層のうちの前記フラッド露光が行われ、かつ、前記パターン露光の行われなかった領域にわたって前記塩基の濃度はほぼ一定のピークを有する、請求項 1 から 17 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項19] 前記フラッド露光ステップの後、前記レジスト層をポジ型とネガ型

との間で反転させる変質処理を行う変質ステップをさらに包含する、請求項 1 から 18 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項20] 前記レジスト層を形成するステップにおいて、前記レジスト層は非化学増幅型である、請求項 1 から 19 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項21] 前記レジスト層と前記基板との間に位置する下地層を形成する下地層形成ステップをさらに包含する、請求項 1 から 20 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項22] 前記レジスト層の上にトップコートを形成するトップコート形成ステップをさらに包含する、請求項 1 から 21 のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

[請求項23] ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト層にパターン露光を行い、前記増感体前駆体から増感体を生成するパターン露光機と、

前記増感体の生成された前記レジスト層にフラッド露光を行い、前記酸発生剤から酸を発生させ、前記塩基発生剤から塩基を発生させるフラッド露光機と

を備える、レジスト潜像形成装置。

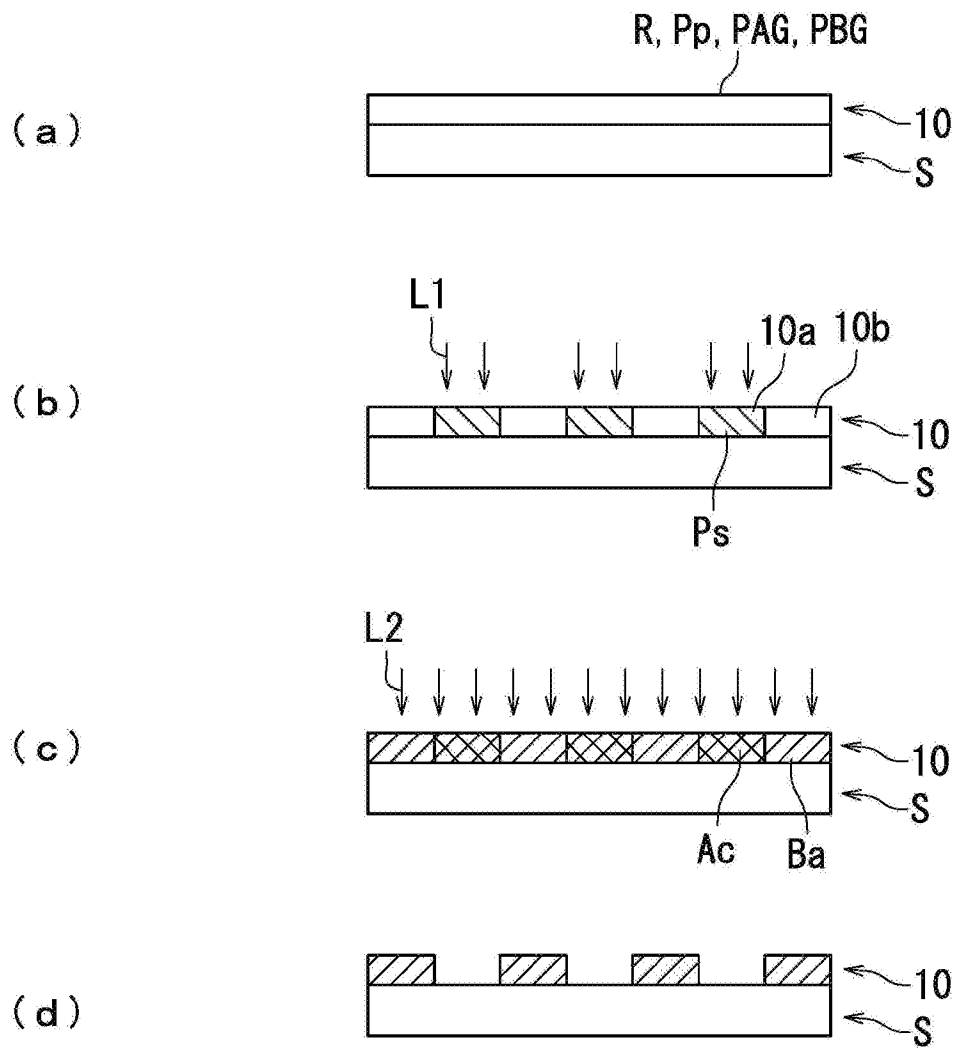
[請求項24] 前記フラッド露光機は、
前記酸発生剤から前記酸を発生させる第 1 フラッド露光機と、
前記塩基発生剤から前記塩基を発生させる第 2 フラッド露光機と
を含む、請求項 23 に記載のレジスト潜像形成装置。

[請求項25] 前記パターン露光機は、前記パターン露光により、前記酸発生剤から発生させた酸を前記増感体前駆体と反応させることによって前記増感体を生成し、

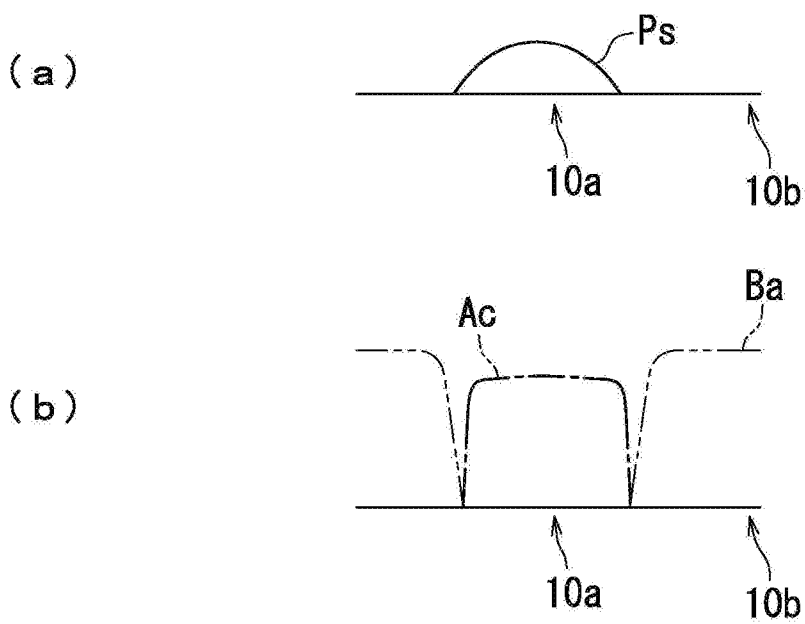
前記フラッド露光機は、前記フラッド露光により、前記増感体を介して前記酸発生剤から前記酸を発生させる、請求項 23 または 24 に記載のレジスト潜像形成装置。

- [請求項26] 前記レジスト層は、ラジカル発生成分を含有し、
前記パターン露光機は、前記パターン露光により、前記ラジカル発生成分から発生させたラジカルを介して前記増感体前駆体から前記増感体を生成する、請求項23から25のいずれかに記載のレジスト潜像形成装置。
- [請求項27] 前記フラッド露光機は、前記レジスト層のうちの前記パターン露光および前記フラッド露光の両方の行われた領域にわたって前記酸の濃度がほぼ一定のピークになるまで前記フラッド露光を続ける、請求項23から26のいずれかに記載のレジスト潜像形成装置。
- [請求項28] 前記フラッド露光機は、前記レジスト層のうちの前記フラッド露光が行われ、かつ、前記パターン露光の行われなかった領域にわたって前記塩基の濃度がほぼ一定のピークを有するまで前記フラッド露光を続ける、請求項23から27のいずれかに記載のレジスト潜像形成装置。
- [請求項29] ベース樹脂、増感体前駆体、酸発生剤および塩基発生剤を含有するレジスト組成物を含むレジスト材料。
- [請求項30] 前記レジスト組成物は、塩基成分を含有する、請求項29に記載のレジスト材料。
- [請求項31] 前記レジスト組成物は、ラジカル捕捉成分を含有する、請求項29または30に記載のレジスト材料。

[図1]

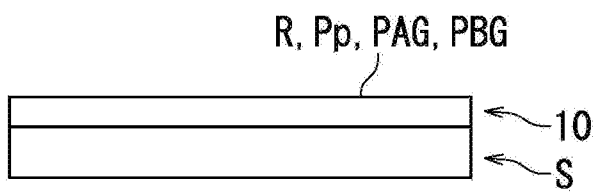


[図2]

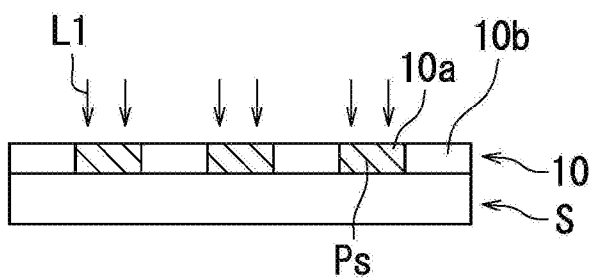


[図3]

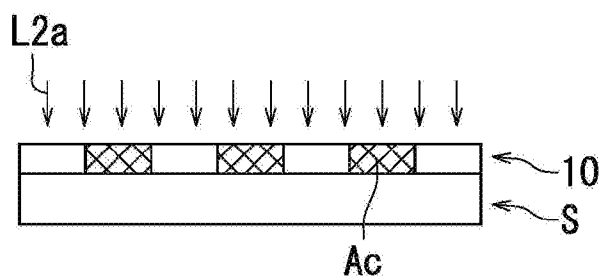
(a)



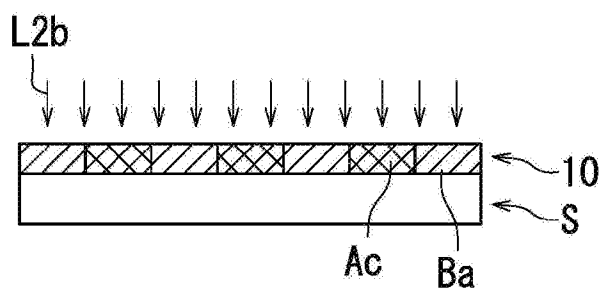
(b)



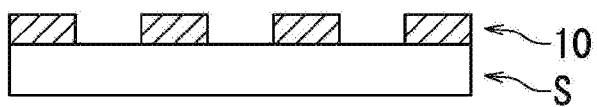
(c)



(d)

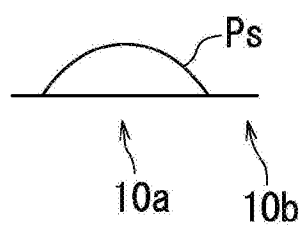


(e)

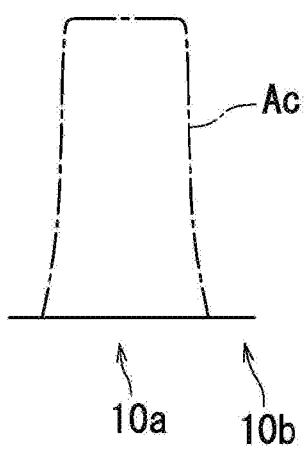


[図4]

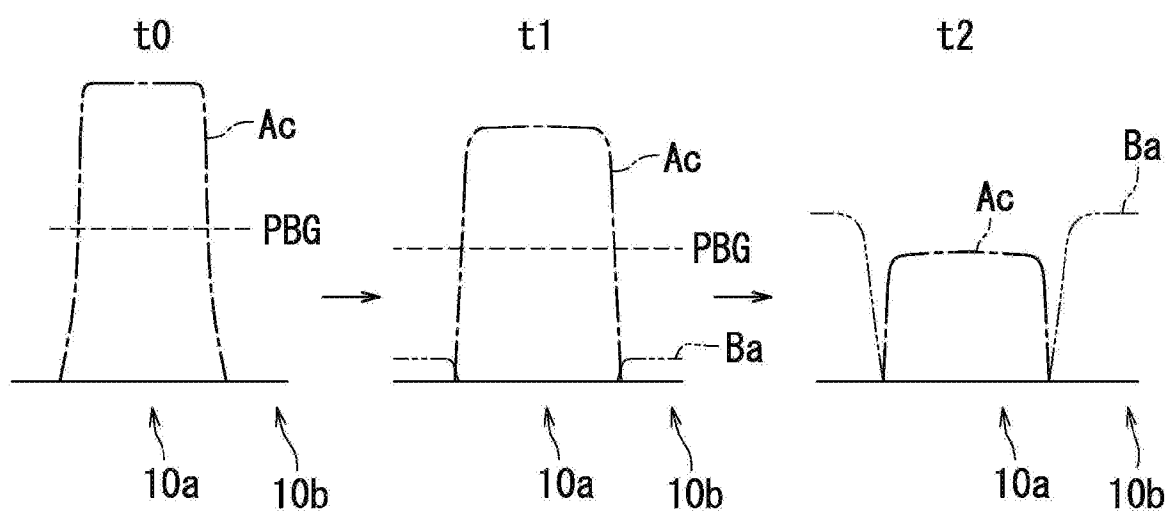
(a)



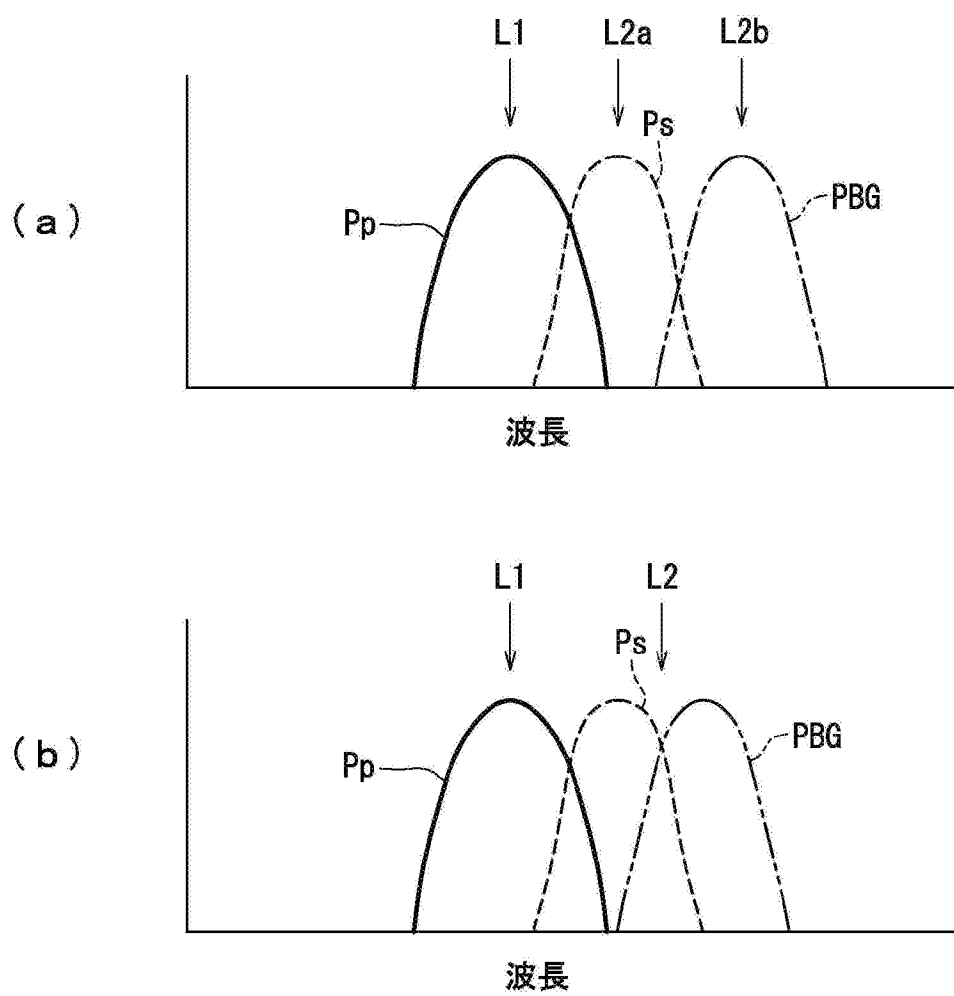
(b)



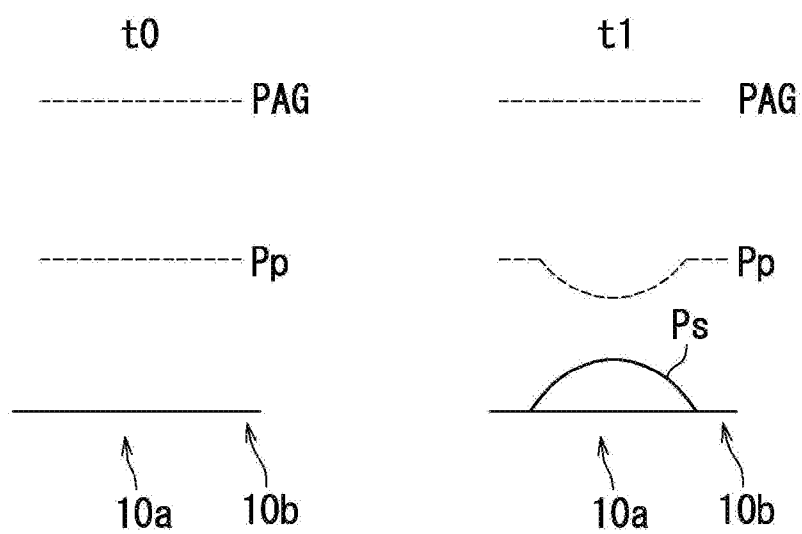
(c)



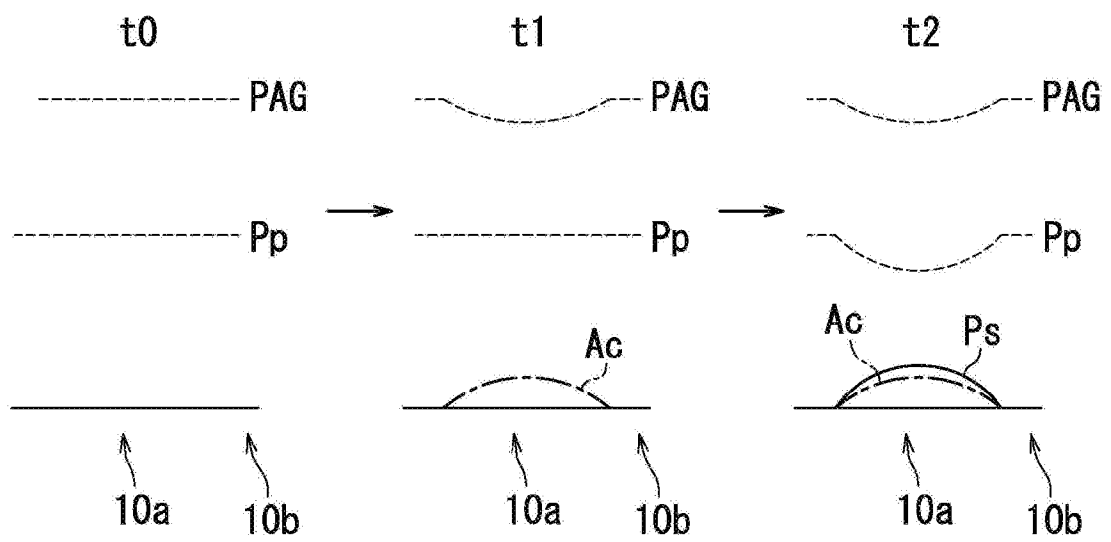
[図5]



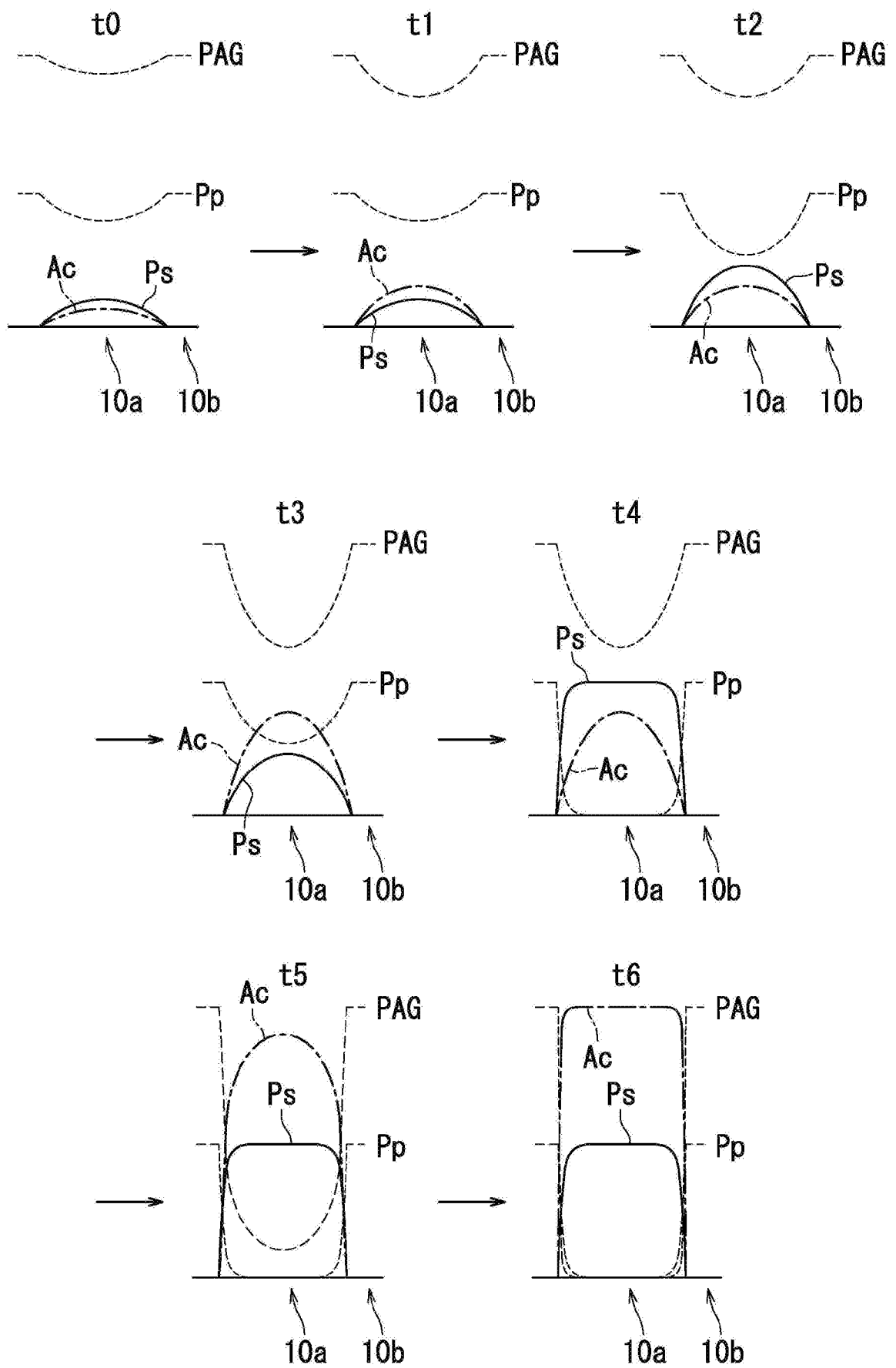
[図6]



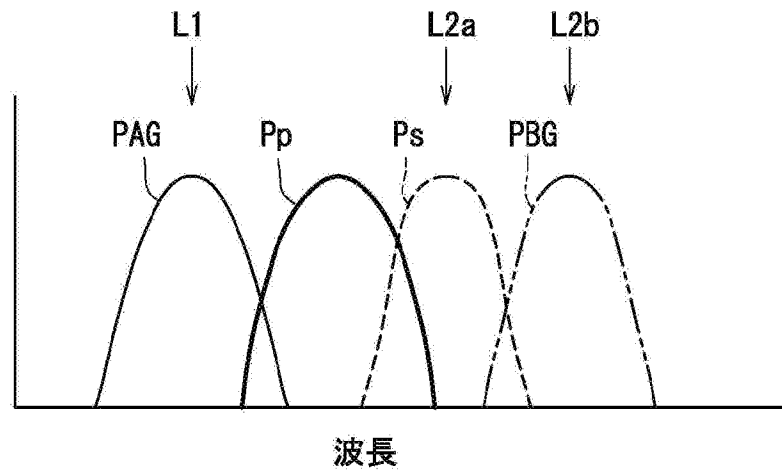
[図7]



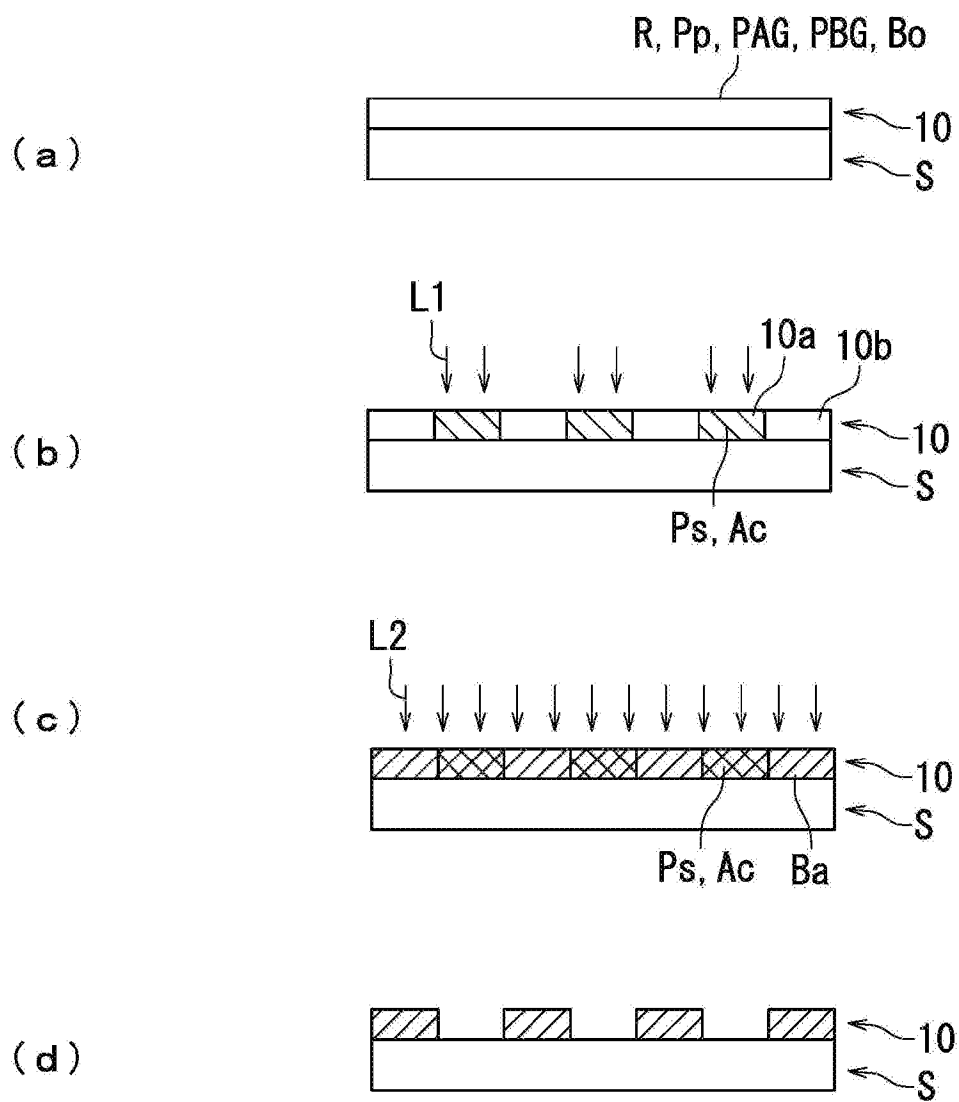
[図8]



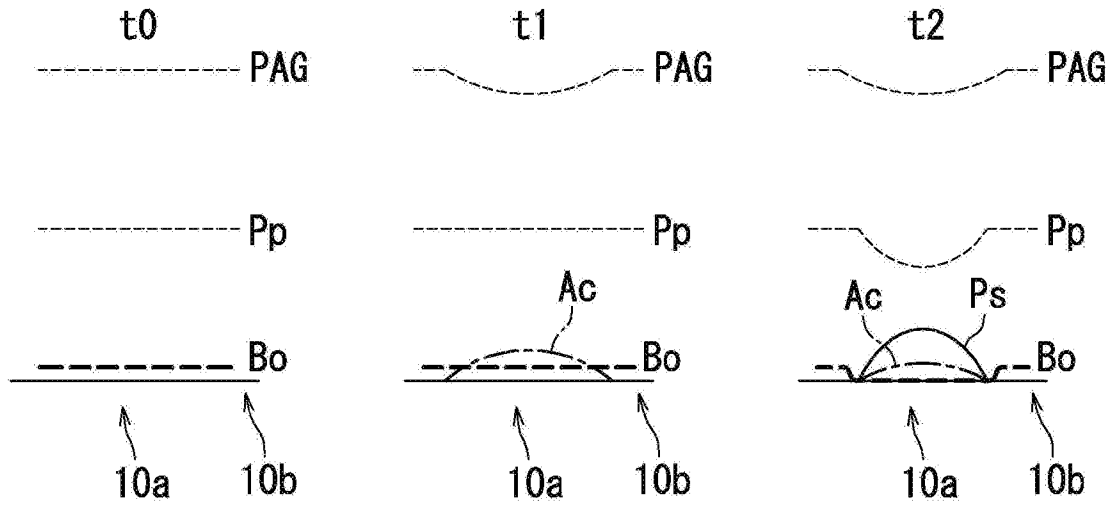
[図9]



[図10]

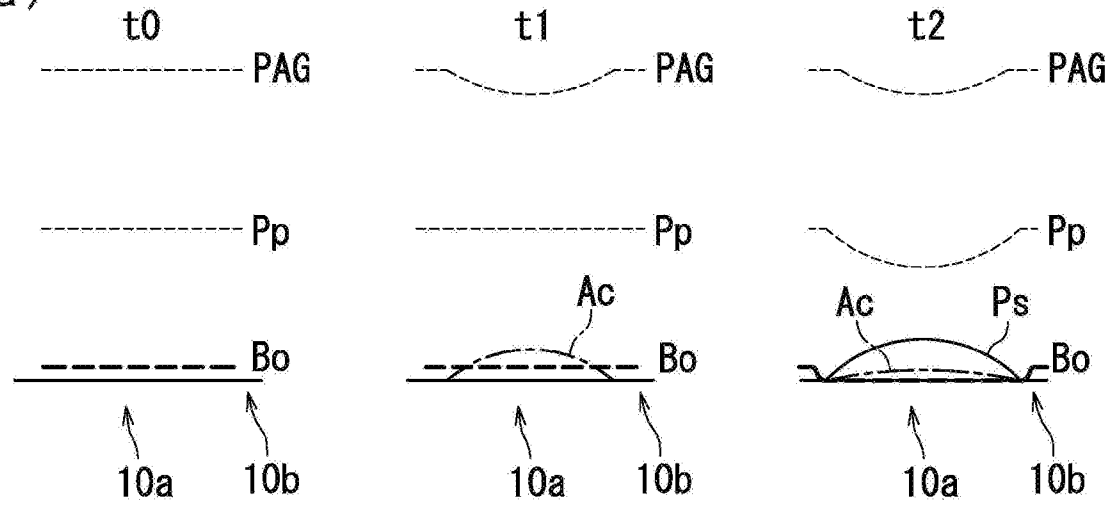


[図11]

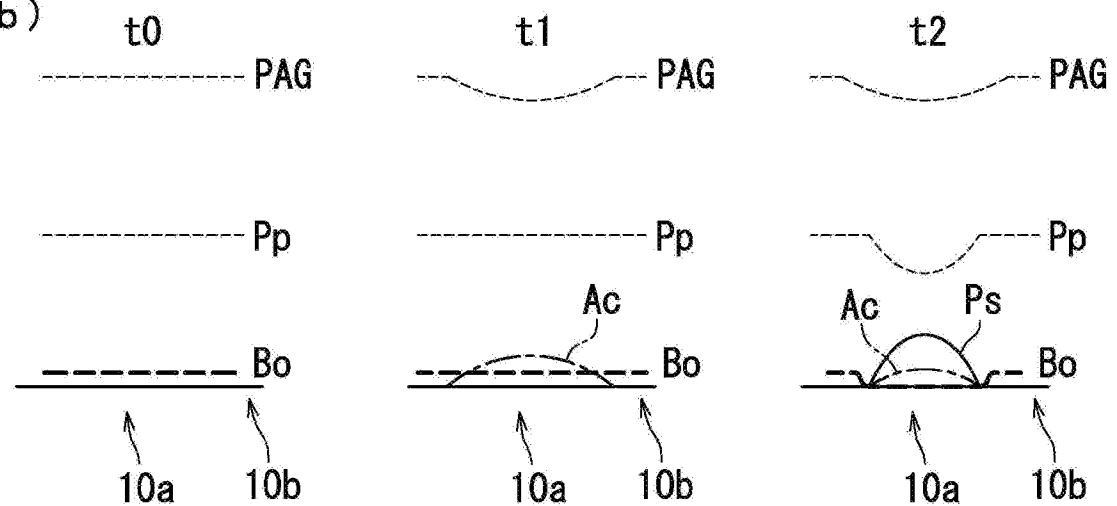


[図12]

(a)

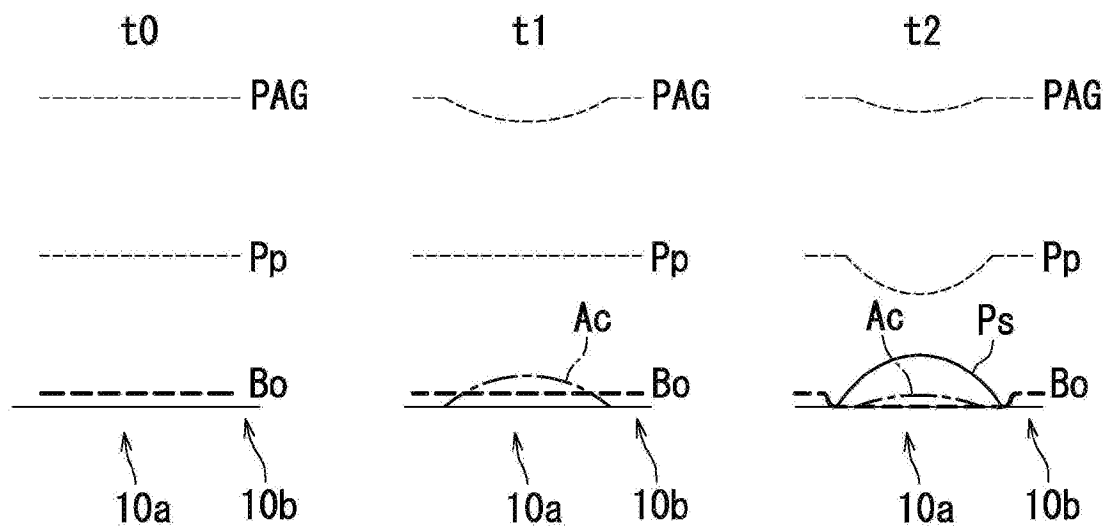


(b)

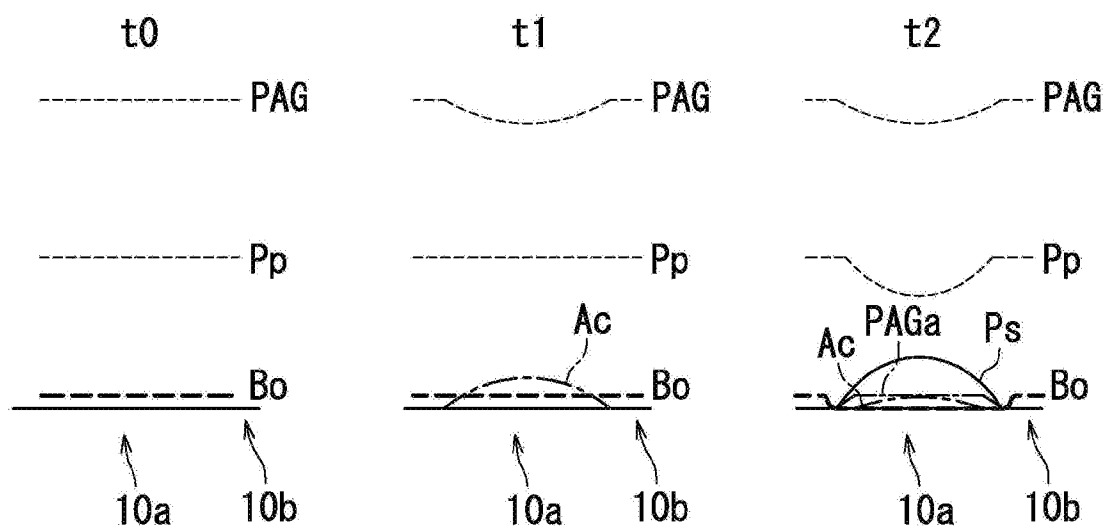


[図13]

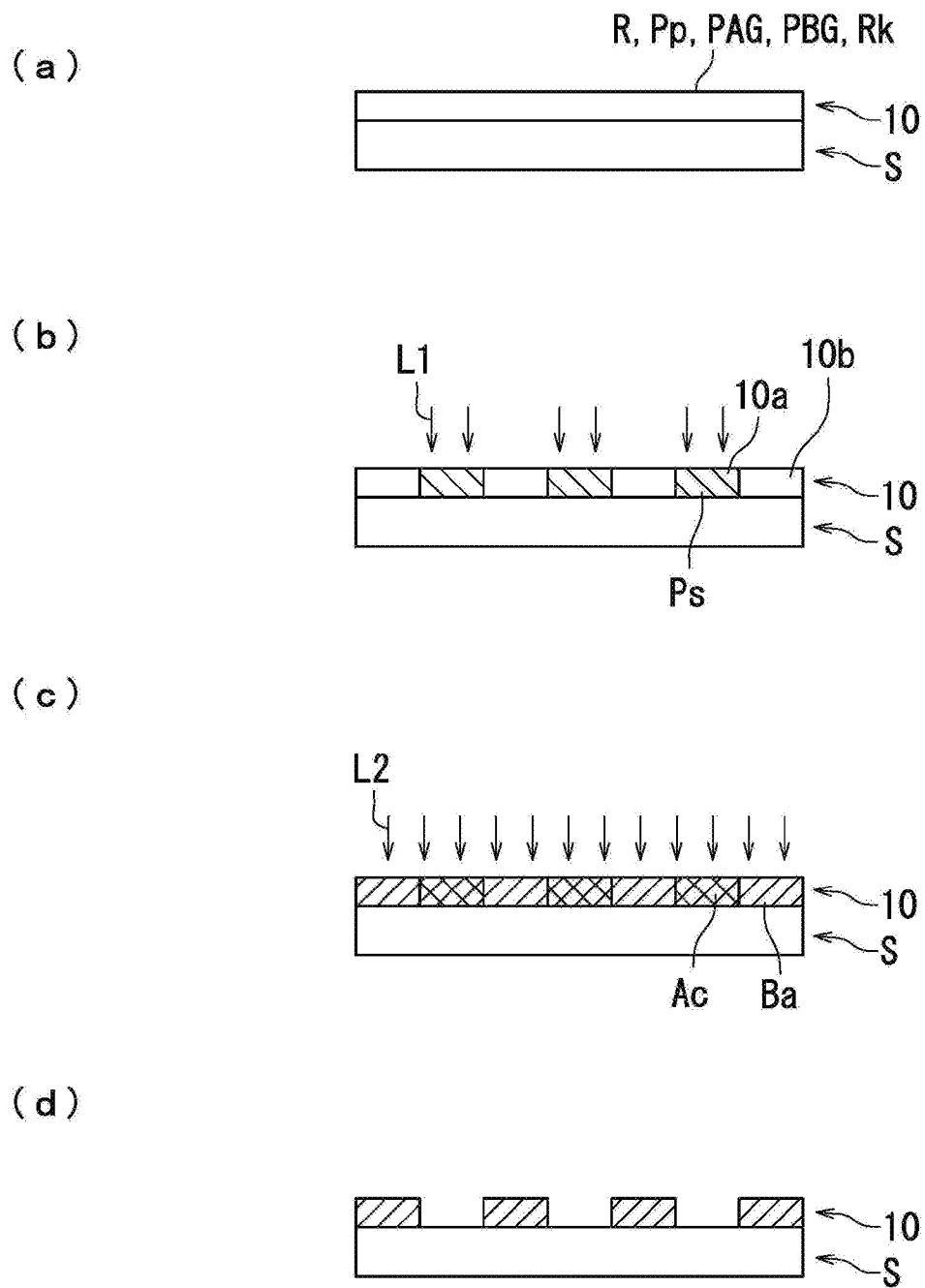
(a)



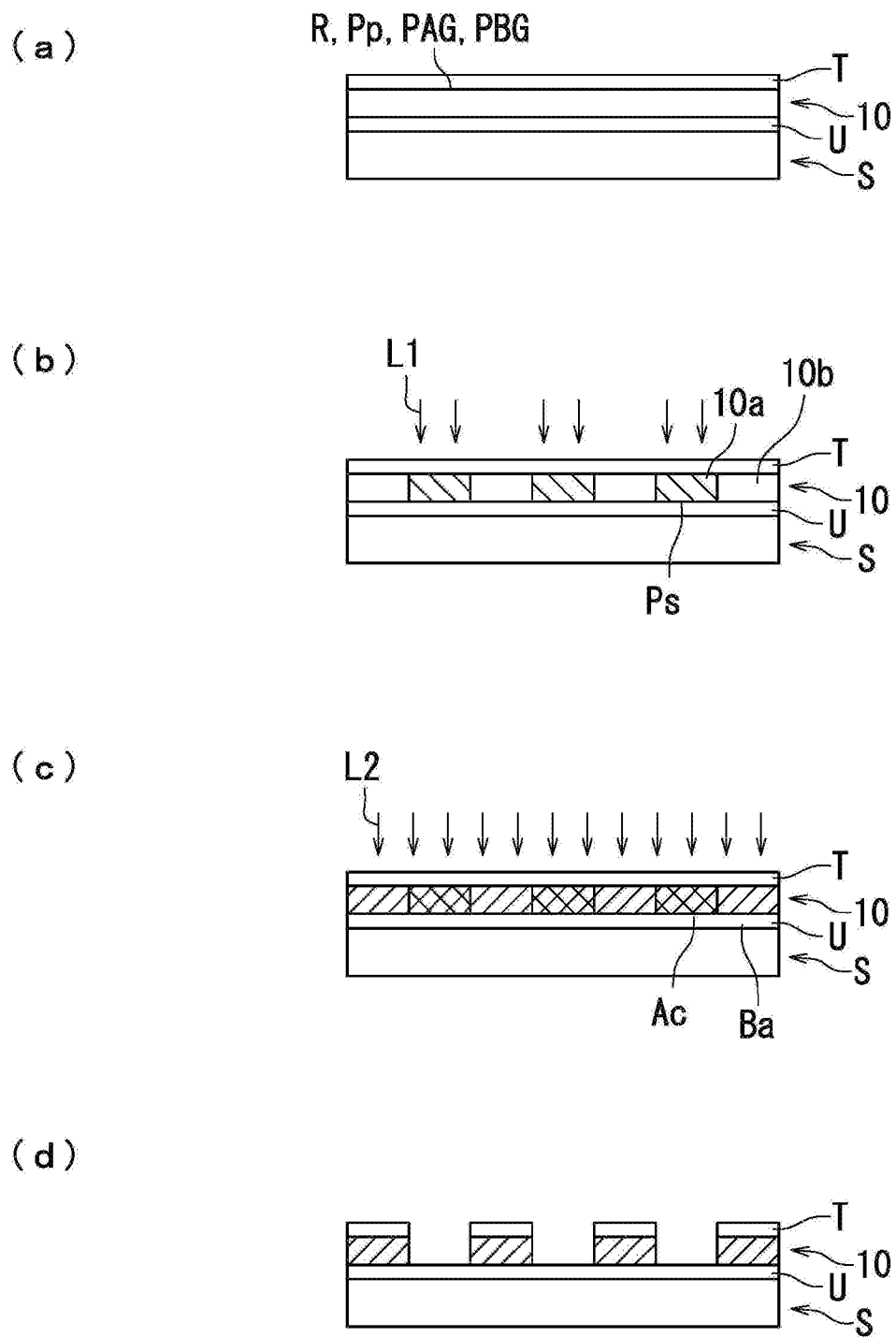
(b)



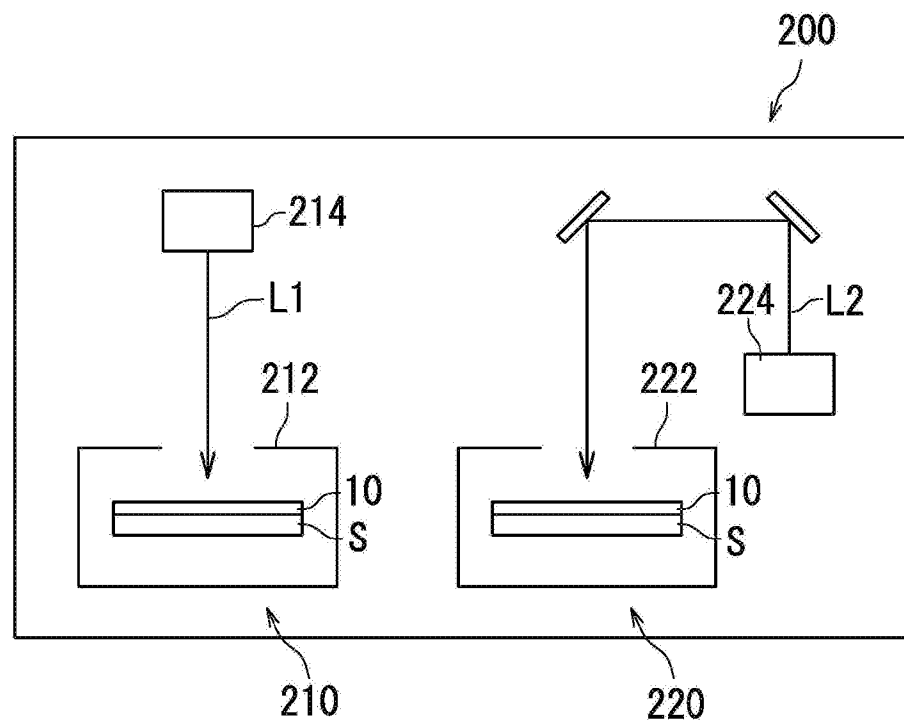
[図14]



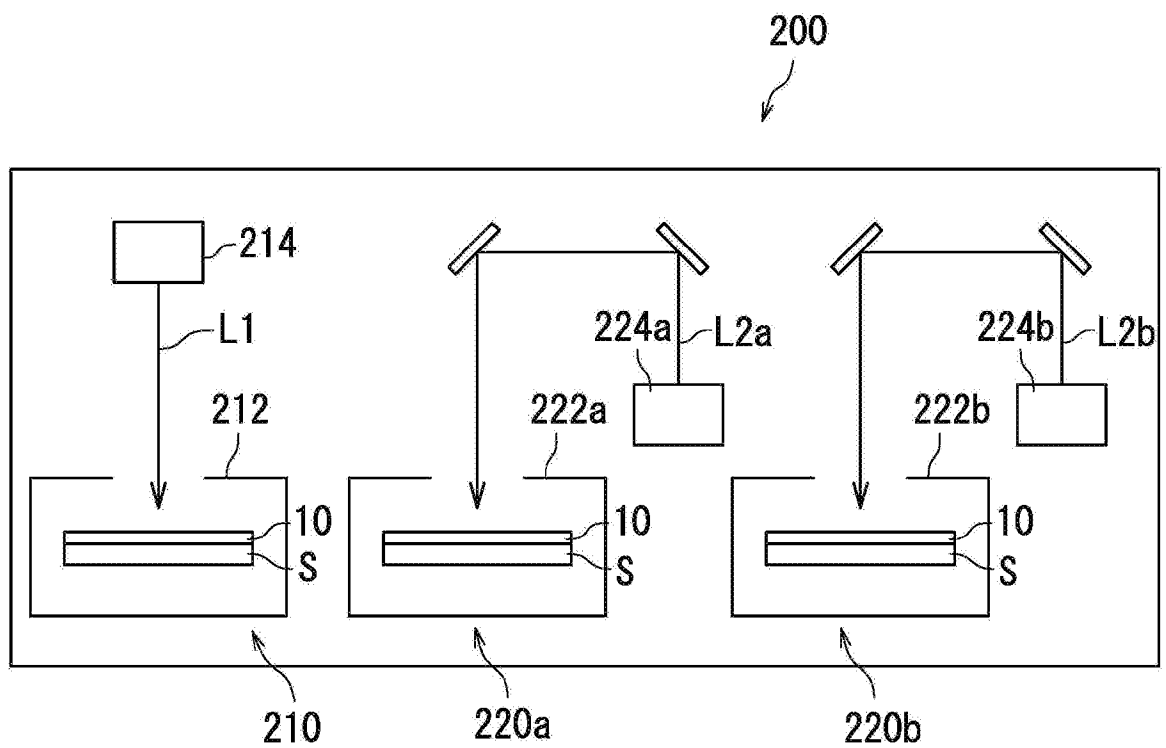
[図15]



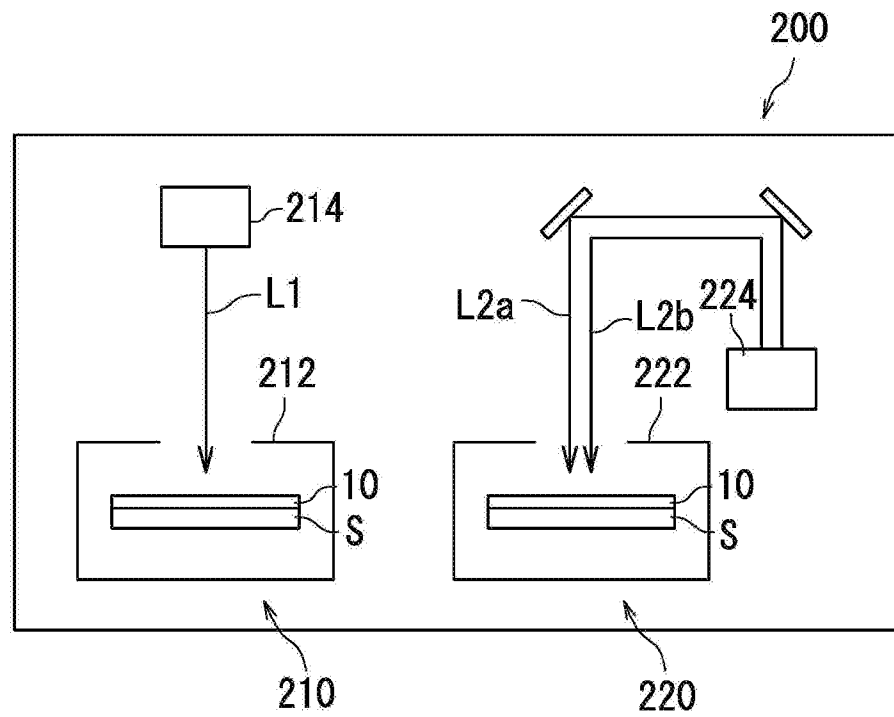
[図16]



[図17]

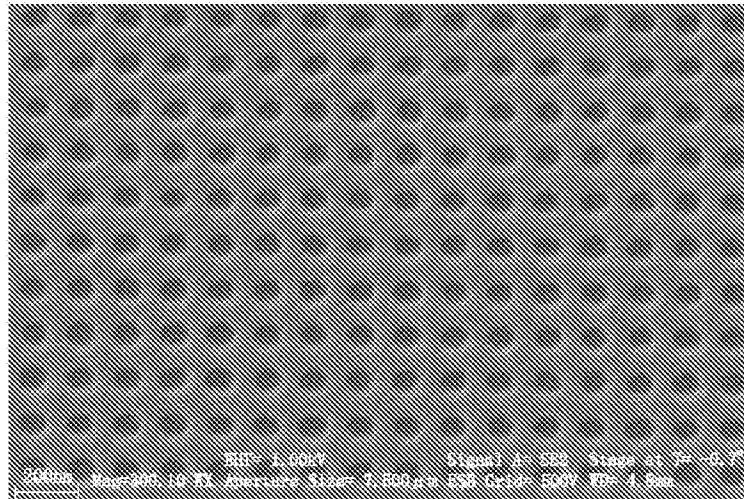


[図18]

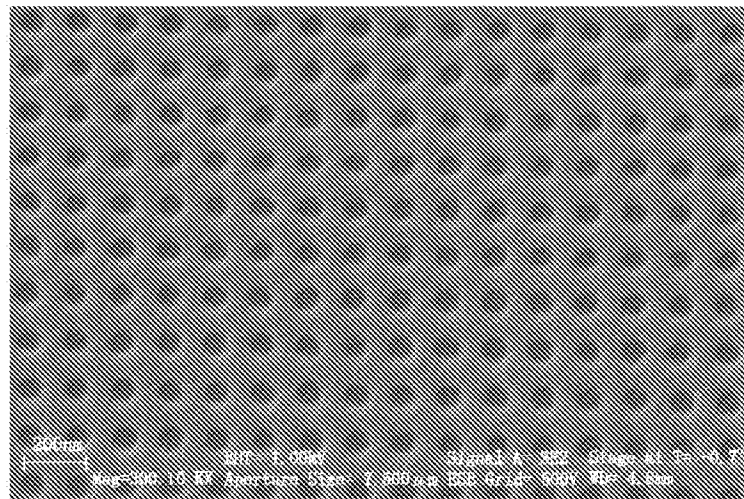


[図19]

(a)

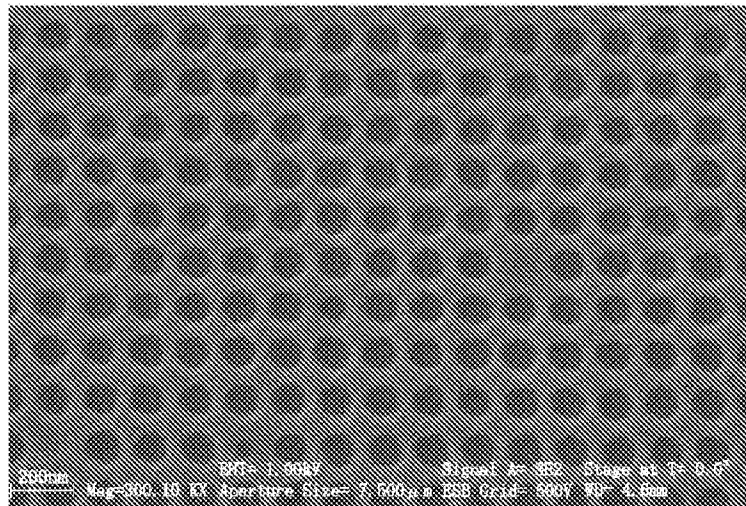


(b)

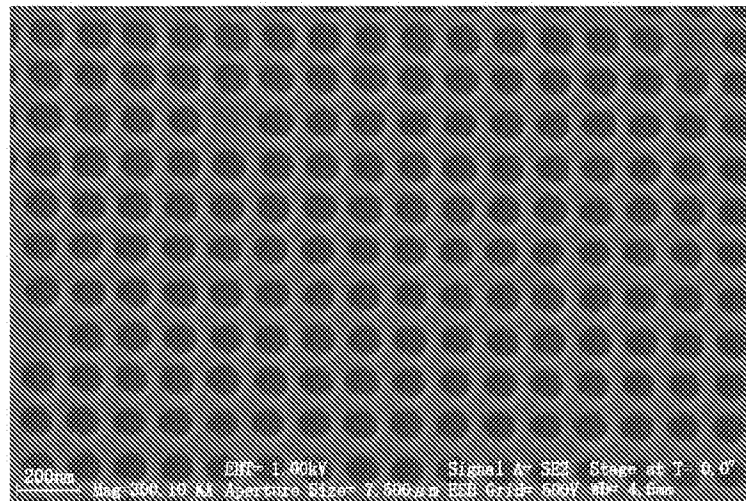


[図20]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/38(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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)

G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-252967 A (Canon Inc.), 15 December 2011 (15.12.2011), claim 1; examples & US 2013/0029272 A1 & WO 2011/152292 A1 & CN 102893216 A	23-28 1-22, 29-31
A	JP 2012-008223 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0102], [0110], [0122] to [0125]; examples (Family: none)	1-31
A	JP 4-363014 A (Toshiba Corp.), 15 December 1992 (15.12.1992), claims 1 to 9; examples (Family: none)	1-31

☒ 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
16 June 2015 (16.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-292707 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), claims 1 to 23; paragraphs [0025], [0135] to [0138] & US 5965325 A & US 6120974 A & US 2001/0034000 A1 & US 2001/0036599 A1 & US 2001/0024768 A1 & EP 791856 A2 & EP 1124158 A1 & DE 69707325 T	1-31
A	JP 2013-084961 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims 1 to 10 & US 2013/0089986 A1 & KR 10-2013-0039124 A & CN 103048876 A	1-31

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/38(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-252967 A（キヤノン株式会社） 2011.12.15, 請求項 1, 実施例 & US 2013/0029272 A1 & WO 2011/152292 A1 & CN 102893216 A	23-28 1-22, 29-31
A	JP 2012-008223 A（富士フイルム株式会社） 2012.01.12, [0102], [0110], [0122]-[0125], 実施例 (ファミリーなし)	1-31

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

5 7 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-363014 A (株式会社東芝) 1992.12.15, 請求項 1-9, 実施例 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 9-292707 A (松下電器産業株式会社) 1997.11.11, 請求項 1-23, [0025], [0135]-[0138] & US 5965325 A & US 6120974 A & US 2001/0034000 A1 & US 2001/0036599 A1 & US 2001/0024768 A1 & EP 791856 A2 & EP 1124158 A1 & DE 69707325 T	1-31
A	JP 2013-084961 A (三星電子株式会社) 2013.05.09, 請求項 1-10 & US 2013/0089986 A1 & KR 10-2013-0039124 A & CN 103048876 A	1-31