

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-35582

(P2016-35582A)

(43) 公開日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503Z	2H125
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 511	2H196
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 501	2H197
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/039 601	
	G03F 7/20 521	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2015-199430 (P2015-199430)	(71) 出願人	504176911 国立大学法人大阪大学
(22) 出願日	平成27年10月7日 (2015.10.7)		大阪府吹田市山田丘1番1号
(62) 分割の表示	特願2015-501504 (P2015-501504) の分割	(74) 代理人	100168583 弁理士 前井 宏之
原出願日	平成26年2月20日 (2014.2.20)	(72) 発明者	田川 精一 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
(31) 優先権主張番号	特願2013-31125 (P2013-31125)	(72) 発明者	大島 明博 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
(32) 優先日	平成25年2月20日 (2013.2.20)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-211479 (P2013-211479)		
(32) 優先日	平成25年10月8日 (2013.10.8)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF26P AF36P AM14P AM24P
AM30P AN11P AN31P AN42P AN63P
BA11P BA26P CA12 CB12 CB16
CC03 CC15 CC20 FA05
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料

(57) 【要約】

【課題】高感度のレジスト材料を提供する。

【解決手段】本発明のレジストパターン材料は、ベース樹脂および増感体前駆体を含有するレジスト組成物を含む。前記レジスト組成物は、第1エネルギービームの照射によって増感体を生成し、前記増感体によるレジスト反応を促進させる第2エネルギービームを、前記第1エネルギービームを照射することなく照射しても増感体を生成させない。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベース樹脂および増感体前駆体を含有するレジスト組成物を含むレジスト材料であって

、
前記レジスト組成物は、第 1 エネルギービームの照射によって増感体を生成し、前記増感体によるレジスト反応を促進させる第 2 エネルギービームを、前記第 1 エネルギービームを照射することなく照射しても増感体を生成させない、レジスト材料。

【請求項 2】

前記増感体前駆体は、ビス(4-メトキシフェニル)メタノール(DOMeBzH)、ジメトキシベンズヒドロール誘導体(DOBzMM)およびトリメトキシベンズヒドロール(TrIOMeBzH)からなる群から選択された少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のレジスト材料。

10

【請求項 3】

前記第 2 エネルギービームの波長は前記第 1 エネルギービームの波長よりも長い、請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト材料。

【請求項 4】

前記第 1 エネルギービームは、紫外光、深紫外光、極端紫外光または電子線であり、
前記第 2 エネルギービームは、可視光または紫外光である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のレジスト材料。

【請求項 5】

前記レジスト組成物は酸発生剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のレジスト材料。

20

【請求項 6】

前記レジスト組成物は、前記第 1 エネルギービームの照射によって前記増感体とともに酸を生成する、請求項 5 に記載のレジスト材料。

【請求項 7】

前記レジスト組成物は、前記第 1 エネルギービームを照射した後の前記第 2 エネルギービームの照射によって酸を生成する、請求項 5 又は請求項 6 に記載のレジスト材料。

【請求項 8】

前記レジスト組成物は、前記第 1 エネルギービームを照射した後の前記第 2 エネルギービームの照射によって酸とともに前記増感体を生成する、請求項 5 又は請求項 6 に記載のレジスト材料。

30

【請求項 9】

前記レジスト組成物は、前記第 1 エネルギービームを照射した後の前記第 2 エネルギービームの照射によって前記増感体を生成することなく酸を生成する、請求項 5 又は請求項 6 に記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【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、レジストパターン形成装置及びレジスト材料に関する。

40

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの露光工程において、回路の高集積化と高速度化に伴い、より微細なパターンが求められている。パターン微細化の手法として、主に露光源の短波長化が求められており、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盛んに開発されている。しかし、量産適用に必要な高出力(100W)を持つ光源装置の開発が困難で、現状では10Wレベルに留まっており、パターン潜像を形成するための露光に時間がかかる。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

50

できる反面、パターンが複雑で大面積になるほど描画に時間がかかる。このように、極端紫外光や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。

【0003】

この問題を解決すべく、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、特定の樹脂及び化合物を含む組成によって、感度及び解像度の向上を図っていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【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】

【0005】

しかしながら、感度、解像度、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り、レジストの高感度化を行った場合、解像度やLWRが低下するという問題が生じる。このため、解像度や線幅ラフネスを劣化させずにレジストを高感度するには限界があり、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。

【0006】

20

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、トレードオフの関係を解決し、レジストの感度を向上させることができるレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置及びレジストパターン形成装置を提供することにある。また、本発明の目的は、高感度の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】

【0007】

本発明のレジストパターン形成方法は、基板にレジスト層を形成するレジスト層形成ステップと、活性化エネルギービームの照射によって前記レジスト層を活性化する活性化ステップと、前記レジスト層の活性の減衰を抑制する減衰抑制ステップと、潜像形成エネルギービームの照射によって、前記活性化されたレジスト層にパターン潜像を形成するパターン潜像形成ステップと、前記レジスト層を現像する現像ステップとを含有する。

30

【0008】

本発明のレジストパターン形成方法は、基板にレジスト層を形成するレジスト層形成ステップと、活性化エネルギービームの照射によって前記レジスト層を活性化する活性化ステップと、前記レジスト層が活性化した状態で、潜像形成エネルギービームの照射によって、前記活性化されたレジスト層にパターン潜像を形成するパターン潜像形成ステップと、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】

ある実施形態では、前記減衰抑制ステップにおいて、前記活性化されたレジスト層の雰囲気は不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気又は真空雰囲気である。

40

【0010】

ある実施形態において、本発明のレジストパターン形成方法は、前記活性化ステップが行われる位置から前記パターン潜像形成ステップが行われる位置に前記基板を運搬する運搬ステップを更に包含する。

【0011】

ある実施形態において、前記活性化ステップと前記パターン潜像形成ステップは同時に実行される。

【0012】

ある実施形態において、前記活性化ステップは、前記レジスト層内のエリアにわたって前記活性化エネルギービームを照射するエリア照射ステップ、及び/又は前記レジスト層

50

内に、パターン形状に前記活性化エネルギービームを照射するパターン形状照射ステップを包含し、前記パターン潜像形成ステップは、前記レジスト層内のエリアにわたって前記潜像形成エネルギービームを照射するエリア照射ステップ、及び/又は前記レジスト層内に、パターン形状に前記潜像形成エネルギービームを照射するパターン形状照射ステップを包含し、前記活性化ステップが前記エリア照射ステップを包含する場合には、前記パターン潜像形成ステップは、前記エリア照射ステップ及び前記パターン形状照射ステップのうちの少なくとも前記パターン形状照射ステップを包含し、前記活性化ステップが前記パターン形状照射ステップを包含する場合には、前記パターン潜像形成ステップは、前記エリア照射ステップ及び前記パターン形状照射ステップのうちの少なくとも前記エリア照射ステップを包含する。

10

【0013】

本発明のレジストパターン形成方法は、基板にレジスト層を形成するレジスト層形成ステップと、活性化エネルギービームの照射によって前記レジスト層に安定物質を生成する安定物質生成ステップと、潜像形成エネルギービームの照射によって、前記安定物質が生成された前記レジスト層にパターン潜像を形成するパターン潜像形成ステップと、前記レジスト層を現像する現像ステップとを含有する。

【0014】

ある実施形態において、本発明のレジストパターン形成方法は、前記レジスト層内の安定物質を変換する変換ステップを更に含有する。

20

【0015】

本発明のレジスト潜像形成装置は、活性化装置とパターン潜像形成部とを備えるレジスト潜像形成装置であって、前記活性化装置は、レジスト層を収納可能な活性化チャンバと、前記活性化チャンバ内の前記レジスト層を活性化させるためのエネルギービームを出射する活性化エネルギー源とを有し、前記パターン潜像形成部は、前記レジスト層を収納可能な潜像形成チャンバと、前記潜像形成チャンバ内の前記レジスト層にパターン潜像を形成するためのエネルギービームを出射する潜像形成エネルギー源とを有する。

【0016】

ある実施形態において、前記活性化エネルギー源および前記潜像形成エネルギー源のうちの一方から出射された前記エネルギービームは、前記レジスト層内のエリアにわたって照射され、前記活性化エネルギー源および前記潜像形成エネルギー源のうちの他方から出射された前記エネルギービームは、前記レジスト層の前記エリア内にパターン形状に照射される。

30

【0017】

ある実施形態において、前記潜像形成エネルギー源は前記活性化エネルギー源と同一であり、又は前記潜像形成エネルギー源は前記活性化エネルギー源と異なる。

【0018】

ある実施形態において、前記活性化チャンバおよび前記潜像形成チャンバの少なくとも一方は、前記レジスト層の周囲の環境が、前記レジスト層の活性の減衰を抑制するように調整される。

40

【0019】

ある実施形態において、本発明のレジスト潜像形成装置は、前記基板を前記活性化チャンバから前記潜像形成チャンバに運搬する運搬装置を更に備える。

【0020】

ある実施形態において、前記潜像形成チャンバは前記活性化チャンバと同一である。

【0021】

ある実施形態において、前記活性化エネルギー源と前記潜像形成エネルギー源とのうちの少なくとも一方は、イオンビーム照射部、電子線照射部又は電磁波照射部を含む。

【0022】

本発明のレジストパターン形成装置は、上述したレジスト潜像形成装置と前記レジスト潜像形成装置によって前記パターン潜像の形成されたレジスト層を現像する現像装置とを

50

備える。

【0023】

本発明のレジスト材料は、ベース樹脂および増感体前駆体を含有するレジスト組成物を含む。前記レジスト組成物は、第1エネルギービームの照射によって増感体を生成し、前記増感体によるレジスト反応を促進させる第2エネルギービームを照射しても増感体を生成させない。

【0024】

ある実施形態において、前記ベース樹脂は、メチルメタクリレート樹脂を含む。

【0025】

ある実施形態において、前記レジスト組成物は酸発生剤をさらに含有する。

10

【0026】

ある実施形態において、酸発生剤と増感体前駆体とは同一になることもある。

【0027】

ある実施形態において、前記レジスト組成物はクエンチャーをさらに含有する。

【0028】

ある実施形態において、前記クエンチャーは前記増感体と反応しない。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】(a)～(e)は、本実施形態のレジストパターン形成方法の工程を示す模式図である。

20

【図2】本実施形態のレジストパターン形成方法におけるエネルギー照射量 - 残膜率曲線を示す図である。

【図3】本実施形態のレジストパターン形成方法におけるエネルギー照射量 - 時間曲線を示す図である。

【図4】本発明の他の実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。

【図5】本発明の更なる実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。

【図6】(a)～(d)は、本発明の更なる実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。

30

【図7】(a)～(c)は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例1を説明する図である。

【図8】(a)～(d)は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例2を説明する図である。

【図9】(a)～(d)は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例3を説明する図である。

【図10】(a)～(e)は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例4を説明する図である。

【図11】本発明によるレジスト潜像形成装置の実施形態を示す模式図である。

【図12】本発明によるレジスト潜像形成装置の実施形態を示す模式図である。

40

【図13】本発明によるレジスト潜像形成装置の実施形態を示す模式図である。

【図14】本発明によるレジスト潜像形成装置の実施形態を示す模式図である。

【図15】一般的なレジスト材料における酸およびクエンチャーの濃度変化を示す模式図である。

【図16】本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図であり、(a)は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、(b)は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、(c)は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

【図17】本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図であり、(a)は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、

50

(b) は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、(c) は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

【図18】本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図であり、(a) は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、(b) は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、(c) は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

【図19】本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図である。

【図20】本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図であり、(a) は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、(b) は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、(c) は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

10

【図21】本実施形態における化学反応式である。

【図22】本実施形態における現像結果を示す図である。

【図23】DOMeBzHとDOMeBzOの吸収率を示すグラフである。

【図24】UV露光時間と照射量との関係を示すグラフである。

【図25】本実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す模式図であり、(a) は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、(b) は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、(c) は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

20

【図26】実施例1における現像結果を示す図である。

【図27】実施例2における現像結果を示す図である。

【図28】実施例3における現像結果を示す図である。

【図29】実施例4～実施例6における現像結果を示す図である。

【図30】実施例7～実施例9における現像結果を示す図である。

【図31】実施例13における現像結果を示す図である。

【図32】実施例13における感度曲線を示すグラフである。

【図33】実施例14における現像結果を示す図である。

【図34】実施例14における感度曲線を示すグラフである。

【図35】実施例15における感度曲線を示すグラフである。

30

【図36】実施例15における現像結果を示す図である。

【図37】実施例16における感度曲線を示すグラフである。

【図38】実施例17における感度曲線を示すグラフである。

【図39】実施例18における感度曲線を示すグラフである。

【図40】実施例19における感度曲線を示すグラフである。

【図41】実施例20における感度曲線を示すグラフである。

【図42】実施例21における感度曲線を示すグラフである。

【図43】実施例22における感度曲線を示すグラフである。

【図44】実施例23における感度曲線を示すグラフである。

【図45】実施例24における現像結果を示す図である。

40

【図46】実施例24における現像結果を示す図である。

【図47】実施例24における現像結果を示す図である。

【図48】実施例25における感度曲線を示すグラフである。

【図49】実施例26における現像結果を示す図である。

【図50】実施例26における現像結果を示す図である。

【図51】実施例27における感度曲線を示すグラフである。

【図52】実施例28における感度曲線を示すグラフである。

【図53】実施例29における感度曲線を示すグラフである。

【図54】実施例30における現像結果を示す図である。

【図55】実施例31における現像結果を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】**【0030】**

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、レジストパターン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。

【0031】

図1～図3を参照して、本発明の実施形態に係るレジストパターン形成方法を説明する。図1は、本実施形態のレジストパターン形成方法の工程を示す模式図である。図2は、本実施形態のレジストパターン形成方法におけるエネルギー照射量 - 残膜率曲線を示す図である。図3は、本実施形態のレジストパターン形成方法におけるエネルギー照射量 - 時間曲線を示す図である。本実施形態のレジストパターン形成方法は、ステップS101～ステップS110によって実行される。

10

【0032】

まず、図1(a)に示すように、レジスト層形成ステップ(S101)において、基板11にレジスト層12を形成する。具体的には、基板11(例えばウェハー)を用意し、基板11上にレジスト液を塗布してプリベークを行うことでレジスト層12を形成する。レジストには、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、本実施形態では、ポジ型のレジストを例に説明する。なお、レジストの組成としては、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と酸の拡散を抑制するクエンチャーとを含有する化学増幅型であってよく、酸発生剤を含有しない非化学増幅型であってよい。

20

【0033】

図2に示すように、ポジ型化学増幅レジストの場合では、レジストへ照射したエネルギー量が閾値 E_a (以下、潜像形成エネルギー量と記載する)を超えると、レジスト層12には潜像が形成され、潜像が形成された部分は、現像液において溶解し始める。エネルギー量が更に増加して閾値 E_t (以下、必要エネルギー量と記載する)を超えると、潜像が形成した部分は現像液において完全に溶解し除去される。

【0034】

次に、図1(b)に示すように、活性化ステップ(S103)において、活性化エネルギービームの照射によってレジスト層12を活性化する。活性化エネルギービームの照射により、レジスト層12内の組成が励起或いはイオン化されて活性状態が生成する。レジスト層12には、活性状態Aと活性状態Bの両方が生成する。或いは、レジスト層12には、活性状態Bのみが生成する。活性状態Aは、酸又は酸の前駆体となる活性状態であり、活性状態Bは、増感体等のような酸の前駆体となる活性状態以外の活性状態である。レジストの種類(ポジ型又はネガ型)によっては、この活性状態Aがレジストの基材に対して極性変換、架橋又は分解反応等を発生し、現像液での溶解性を変化させる。現像時、レジストパターンを形成するには、一定量の活性状態Aが必要である。なお、活性状態Aは例えばカチオン、アニオンまたは酸であり、活性状態Bは例えばラジカルまたは分解生成物である。

30

【0035】

活性化ステップは、例えば真空又は不活性雰囲気で行われる。活性化エネルギービームは、レジスト層12を上方から照射するように、活性化エネルギー源21から出射される。ここでは、活性化エネルギービームはレジスト層12内のエリアにわたって照射される。図1に示すように、活性化エネルギービームはレジスト層12内の全体にわたって照射される。しかし、活性化エネルギービームはレジスト層12内の全体に対して、一部のエリアのみにわたって照射されてもよい。なお、活性化エネルギービームは、例えば可視光、UV(紫外線)、DUV(深紫外線)、EUV、X線のような電磁波である。また、活性化エネルギービームは電子線やイオンビームであってもよい。

40

【0036】

図2に示すように、活性化ステップ(S103)において、活性化エネルギービームの

50

照射量 E_f は、潜像形成エネルギー量 E_a を超えない照射量である。即ち、活性化ステップ (S 1 0 3) では、現像時にレジストパターンを形成するのに必要な量よりも少ない活性状態 A を生成する。このため、活性化ステップ (S 1 0 3) を実行した段階では、現像液においてレジスト層 1 2 は溶解せず、レジストパターンは形成されない。

【 0 0 3 7 】

活性化ステップの後、図 1 (c) に示すように、減衰抑制ステップ (S 1 0 5) において、レジスト層 1 2 の活性の減衰を抑制する。具体的には、後述するパターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) が実行されるまでに、プリベークを行うことなく、環境を制御し、活性化ステップ (S 1 0 3) において活性化されたレジスト層 1 2 内の活性状態 A、B の減衰を抑制する。

10

【 0 0 3 8 】

例えば、レジスト層 1 2 周辺的环境は、活性状態 A、B の減衰を制御できる雰囲気である。活性状態 A、B 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、塩基性物質および/または酸素を遮断するトップコート膜が設けられてもよい。不活性ガス雰囲気の場合には、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、減圧、加圧下で用いることが可能である。真空雰囲気の場合には、レジスト層 1 2 の周辺が真空下であれば良く、好ましくは、レジスト層 1 2 の周辺を 1 Pa 以下の真空にする。不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気の環境中では、レジスト層 1 2 に生成された活性状態 B の減衰が抑制される。

20

【 0 0 3 9 】

また、レジスト層 1 2 周辺的环境は、レジスト層 1 2 の活性を促進できる雰囲気又は液体であってもよい。活性を促進できる雰囲気として活性ガス雰囲気を使用する。例えば、ポジ型化学増幅レジストを使用する場合、活性ガス雰囲気として例えば吸収波長シフト用の反応性ガスを使用する。活性を促進できる活性液体として、例えば吸収波長シフト用の反応性液体を使用する。レジスト層 1 2 に生成された活性状態 B は、活性ガス又は活性液体と反応し、後述するパターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) において活性状態 又は安定物質 1 に変換される。活性状態 又は安定物質 1 は活性状態 B と同様に増感体として機能し得る。活性状態 は、例えば芳香族化合物ラジカル、ヨウ素化合物ラジカルであり、安定物質 1 は例えば芳香族化合物、ヨウ素化合物である。なお、活性液体を使用して活性を促進する場合には、パターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) が実行される前にレジスト層 1 2 から活性液体を除去してもよく、活性液体を除去せずにパターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) を実行してもよい。

30

【 0 0 4 0 】

また、環境の制御の手法として、レジスト層 1 2 の温度を制御する手法を用いてもよい。レジスト層 1 2 の温度がある閾値温度を超えると活性状態が減衰するため、レジスト層 1 2 の温度を閾値温度以下に保持することにより、レジスト層 1 2 の活性の減衰を抑制することができる。例えば、活性化ステップ (S 1 0 3) の後に、減衰抑制ステップ (S 1 0 5) において急冷処理を行うことによってレジスト層 1 2 の温度を閾値温度以下に下げる。閾値温度は例えば 30 である。また、活性化ステップ (S 1 0 3) を所定の温度以下で行い、減衰抑制ステップ (S 1 0 5) においてレジスト層 1 2 の温度を閾値温度以下のままに保持してもよい。

40

【 0 0 4 1 】

また、パターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) が実行されるまでの間に、レジスト層 1 2 が予期しないエネルギービームに照射されると、活性状態が変わって活性が減衰してしまうことがある。このため、減衰抑制ステップ (S 1 0 5) において、レジスト層 1 2 をエネルギービームに照射されない環境に位置させる。

【 0 0 4 2 】

また、活性状態は時間が経過するにつれて減衰するため、活性化ステップ (S 1 0 3) と後述するパターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) との間の経過時間を制御することで、レジスト層 1 2 の活性の減衰を抑制することもできる。活性化ステップから後述するパタ

50

態では、潜像形成エネルギービームを照射してパターン潜像を形成する前に、活性化エネルギービームの照射によってレジスト層12に活性状態Aを生成している。パターン潜像形成ステップで生成する活性状態Aの量を減らすことができるため、潜像形成エネルギービームの照射時間を短縮することができ、又は安価で低出力の光源を潜像形成エネルギービームの光源として使用できる。例えば、潜像形成エネルギービームとしてEUVを用いて、EUVをレジスト層12にパターン形状に照射してパターン潜像を形成する場合には、本実施形態によれば、EUVの照射時間を短縮することができるため、低出力の光源を用いても高いスループットが得られる。このように、本実施形態によれば、トレードオフの関係を解決し、パターン解像度を維持しながらレジスト層12の感度を向上できる。また、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が達成される。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が長くなり、保守及び運転コストも大幅に低減できる。

10

20

30

40

50

【0047】

また、本実施形態では、活性化ステップとパターン潜像形成ステップとの間に、レジスト層12の活性の減衰を抑制する減衰抑制ステップを実行している。活性の減衰を抑制しない場合には、活性化ステップの後に、時間の経過につれてエネルギーが逸散し、レジスト層12の活性状態の量が減衰する。このため、パターン潜像形成ステップでは、減衰した分の活性状態を生成するためのエネルギーを再びレジスト層に供給する必要がある。一方、本実施形態においては、レジスト層12の活性の減衰を抑制しているため、レジスト層12の活性状態が維持されており、パターン潜像形成ステップでレジスト層12に供給するエネルギー量が比較的少なくて済む。その結果、レジスト層12の感度が向上し、露光時間を短縮し、露光工程のスループットを更に向上することができる。

【0048】

なお、本実施形態では、活性化ステップにおいて、レジスト層12内のエリアにわたって活性化エネルギービームを照射し、潜像形成ステップにおいて、レジスト層12内に、パターン形状に潜像形成エネルギービームを照射していたが、本発明はこれに限定されない。活性化エネルギービームの照射量 E_f と潜像形成エネルギービームの照射量 E_p との総和が必要エネルギー量 E_t を超えていれば、活性化ステップにおいて、レジスト層12内に、パターン形状に活性化エネルギービームを照射した後、潜像形成ステップにおいて、レジスト層12内のエリアにわたって、潜像形成エネルギービームを照射してもよい。なお、この場合には、活性化エネルギービームは、形成するパターンの解像度に応じて選択され得、例えばUV、DUV、EUV、X線のような電磁波であってよく、電子線であってもよい。潜像形成エネルギービームは、例えば可視光、UV、DUV、EUVのような電磁波であってよく、また、電子線やイオンビームであってもよい。

【0049】

図4は、本発明の他の実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。以下、図4及び図1を参照して本実施形態のレジストパターン形成方法を説明する。本実施形態では、運搬ステップ(S104)を更に包含することを除いて、図1~図3を参照して説明した実施形態と同様なステップを有しているため、説明に必要な部分のみを図示して説明を行う。

【0050】

運搬ステップは、活性化ステップとパターン潜像形成ステップとの間に実行される。運搬ステップにおいて、活性化ステップが行われる位置からパターン潜像形成ステップが行われる位置に基板11を運搬する。運搬ステップは、例えば、活性化ステップが行われる位置とパターン潜像形成ステップが行われる位置との間を移動するステージのような運搬手段によって実行される。なお、図4に示すように、運搬ステップは、減衰抑制ステップと同時に実行し得る。この場合には、運搬途中においてもレジスト層12の活性の減衰を抑制できるため好適である。

【0051】

図1及び図4を参照して本実施形態のレジストパターン形成方法を説明した。本実施形

態では、運搬ステップを更に包含しているため、活性化ステップが行われる位置とパターン潜像形成ステップが行われる位置とが異なる場合には、基板 1 1 を適切な位置に運搬することができる。

【 0 0 5 2 】

図 5 は、本発明の更なる実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。以下、図 5 及び図 1 を参照して本実施形態の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、レジスト層形成ステップ (S 1 0 1)、活性化ステップ (S 1 0 3)、減衰抑制ステップ (S 1 0 5)、パターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) 及び現像ステップ (S 1 1 0) を包含する。本実施形態において、活性化ステップと潜像形成ステップとは同時に実行される。レジスト層形成ステップと現像ステップは、図 1 ~ 図 3 を参照して説明した実施形態と同様に実行されるため、説明に必要な部分のみを図示して説明を行う。

10

【 0 0 5 3 】

本実施形態において、活性化エネルギービームは、基板 1 1 を透過してレジスト層 1 2 を下方から照射するように、活性化エネルギー源 2 1 から出射される。潜像形成エネルギービームは、レジスト層 1 2 を上方から照射するように、潜像形成エネルギー源 2 2 から出射される。活性化エネルギービームとして、基板 1 1 を透過できるビームを使用する。基板 1 1 が透光性を有する場合、活性化エネルギービームは可視光、UV、DUV、EUV、X線のような電磁波であり得るが、そのうちX線は透過力が強くレジスト層 1 2 に到達しやすいため好適である。

20

【 0 0 5 4 】

本実施形態によれば、活性化ステップが終了してから潜像形成ステップが実行されるまでの時間を省くことができる。その結果、露光工程のスループットを更に向上することができる。なお、活性化ステップと潜像形成ステップを同時に実行する場合においても、レジスト層 1 2 に対して活性化エネルギービームが到達した後に潜像形成エネルギービームが到達するため、レジスト層 1 2 の活性の減衰を確実に抑制するように、活性化ステップ及び潜像形成ステップは、減衰抑制ステップと同時に実行し得る。

【 0 0 5 5 】

なお、図 5 では、活性化エネルギービームは、レジスト層 1 2 を下方から照射し、潜像形成エネルギービームは、レジスト層 1 2 を上方から照射していたが、本発明はこれに限定されない。活性化エネルギービームは、レジスト層 1 2 を上方から照射し、潜像形成エネルギービームは、レジスト層 1 2 を下方から照射してもよい。なお、活性化エネルギービーム又は潜像形成エネルギービームのいずれも、レジスト層 1 2 に対して斜めに照射してもよい。

30

【 0 0 5 6 】

図 6 は、本発明の更なる実施形態に係るレジストパターン形成方法の工程を説明する図である。以下、図 6、図 1 及び図 2 を参照して本実施形態の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、レジスト層形成ステップ (S 1 0 1)、活性化ステップ (S 1 0 3)、減衰抑制ステップ (S 1 0 5)、パターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) 及び現像ステップ (S 1 1 0) を包含する。活性化ステップが 2 つの照射ステップによって実行される点と、パターン潜像形成ステップが 1 つの照射ステップによって実行される点とを除いて、その他のステップは図 1 ~ 図 3 を参照して説明した実施形態と同様に実行されるため、説明に必要な部分のみを図示して説明を行う。

40

【 0 0 5 7 】

本実施形態において、図 6 (a) および図 6 (b) に示すように、活性化ステップは、パターン形状照射ステップ (S 1 0 3 a) とエリア照射ステップ (S 1 0 3 b) とを包含する。図 6 (a) に示すように、パターン形状照射ステップにおいて、レジスト層 1 2 内に、パターン形状に活性化エネルギービームを照射する。図 6 (b) に示すように、エリア照射ステップにおいて、レジスト層 1 2 内のエリアにわたって活性化エネルギービーム

50

を照射する。パターン形状照射ステップとエリア照射ステップにおける活性化エネルギービームの合計の照射量 E_f は、潜像形成エネルギー量 E_a を超えない照射量である。このように、活性化ステップを実行した後、レジスト層 1 2 は、活性化エネルギービームによって一回のみ照射された第 1 露光部位 1 2 3 と、活性化エネルギービームによって二回照射された第 2 露光部位 1 2 4 とを有する。

【0058】

活性化ステップが終了して図 6 (c) に示すように減衰抑制ステップを実行した後、パターン潜像形成ステップを実行する。図 6 (d) に示すように、パターン潜像形成ステップは、パターン形状照射ステップ (S 1 0 7 a) を包含する。パターン形状照射ステップにおいて、レジスト層 1 2 内に、パターン形状に潜像形成エネルギービームを照射する。具体的には、レジスト層 1 2 の第 2 露光部位 1 2 4 に対して潜像形成エネルギービームを照射する。潜像形成エネルギービームの照射量は、照射後に第 2 露光部位 1 2 4 における活性化エネルギービームの照射量 E_f と潜像形成エネルギービームの照射量 E_p の総和が必要エネルギー量 E_t を超える量とする。

10

【0059】

本実施形態において、レジスト層 1 2 の第 1 露光部位 1 2 3 が受けた照射量 E_f は、潜像形成エネルギー量 E_a を超えていないため、現像ステップにおいて第 1 露光部位 1 2 3 は溶解しない。一方、レジスト層 1 2 の第 2 露光部位 1 2 4 が受けたエネルギー量 E_s は、必要エネルギー量 E_t を超えているため、現像ステップにおいて第 2 露光部位 1 2 4 は溶解する。このように、基板 1 1 上には、所定のレジストパターンが形成される。

20

【0060】

なお、図 6 において、活性化ステップは 2 つの照射ステップによって実行され、パターン潜像形成ステップは 1 つの照射ステップによって実行されていたが、本発明はこれに限定されない。活性化ステップが 1 つの照射ステップによって実行され、パターン潜像形成ステップが 2 つの照射ステップによって実行されてもよく、活性化ステップ及びパターン潜像形成ステップのいずれも 2 つ以上の照射ステップによって実行されてもよい。例えば、活性化ステップがエリア照射ステップを包含し、パターン潜像形成ステップがエリア照射ステップとパターン形状照射ステップとを包含してもよい。

【0061】

また、活性化ステップ又はパターン潜像形成ステップが 2 つの照射ステップによって実行される場合、2 つの照射ステップは同様なステップ (エリア照射ステップとパターン潜像形成ステップのいずれか一方) であってもよく、異なるステップであってもよい。異なる照射ステップによって実行される場合には、エリア照射ステップとパターン潜像形成ステップのどちらかが先行して実行されてもよい。

30

【0062】

更に、図 6 において、活性化ステップとパターン潜像形成ステップのいずれにもパターン形状照射ステップを包含していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト層 1 2 にパターン潜像を形成できればよく、活性化ステップとパターン潜像形成ステップとのうちのいずれか一方がパターン形状照射ステップを包含してもよい。

【0063】

なお、図示しないが、本発明のレジストパターン形成方法は、露光工程において一般的に実行される処理ステップを更に包含してもよい。例えばパターン潜像形成ステップの後に実行される熱処理 (PEB。例えばパルス熱処理) ステップや、レジスト層をポジ型とネガ型との間に反転させる変質処理ステップを更に包含してもよい。

40

【0064】

以下、図 7 ~ 図 10 を参照しながら、具体例を用いて本実施形態のレジストパターン形成方法を説明する。図 7 は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例 1 を説明する図であり、図 8 は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例 2 を説明する図であり、図 9 は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例 3 を説明する図であり、図 10 は、本発明のレジストパターン形成方法の具体例 4 を説明する図である。なお、以下の具体例で

50

は、レジスト層 1 2 としてポジ型化学増幅レジストを使用する。

【 0 0 6 5 】

[具体例 1]

・図 7 (a) に示すように、活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化ステップを実行すると、活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には、活性状態 A と活性状態 B の両方、或いは活性状態 B のみが生成する。この時、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層 1 2 にレジストパターンが形成されない。

【 0 0 6 6 】

次に、図 7 (b) に示すように、減衰抑制ステップを実行する。減衰抑制ステップにおいて、レジスト層 1 2 を不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気の環境に位置させる。レジスト層 1 2 内の活性状態 A と活性状態 B の減衰が抑制される。

【 0 0 6 7 】

減衰抑制ステップと同時に、パターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。図 7 (b) に示すように、潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層 1 2 ではレジスト反応が起きず、活性状態 B のみを活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、活性状態 B 及び / 又は活性状態 A 或いは活性状態 A ' (構造は活性状態 A と異なる酸又は酸の前駆体) が生成する。

【 0 0 6 8 】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ酸前駆体が生成し、且つ、活性状態 B は最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって再生される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、塩基であるクエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。

【 0 0 6 9 】

その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、図 7 (c) に示すようにレジストパターンが形成される。

【 0 0 7 0 】

[具体例 2]

・図 8 (a) に示すように、活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化ステップを実行すると、活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には、活性状態 A と活性状態 B の両方、或いは活性状態 B のみが生成する。この時、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層 1 2 にレジストパターンが形成されない。

【 0 0 7 1 】

次に、図 8 (b) に示すように、減衰抑制ステップを実行する。減衰抑制ステップにおいて、レジスト層 1 2 を活性ガス雰囲気又は活性液体の環境に位置させ、活性状態 B を反応させる。活性状態 B は、この後のパターン潜像形成ステップにおいて反応効率が高い活性状態 / 安定物質 1 に変換される。

【 0 0 7 2 】

次に、図 8 (c) に示すように、活性雰囲気又は活性液体の環境でパターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層 1 2 ではレジスト反応が起きず、活性状態 / 安定物質 1 のみを活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、活性状態 B 及び / 又は活性状態 A 或いは活性状態 A ' が生成する。活性状態 B は、活性雰囲気又は活性液体と反応して再び活性状態 / 安定物質 1 に変換される。

【 0 0 7 3 】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわ

10

20

30

40

50

たって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ酸前駆体が生成し、且つ、活性状態 / 安定物質 1 は最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって再生される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、クエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。

【0074】

その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、図8(d)に示すように、レジストパターンが形成される。

【0075】

[具体例3]

・図9(a)に示すように、1回目の活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをエリアにわたって照射する。

【0076】

図9(b)に示すように、2回目の活性化ステップを実行する。2回目の活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には、活性状態Aと活性状態Bの両方、或いは活性状態Bのみが生成する。この時、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層12にレジストパターンが形成されない。なお、2回目の活性化ステップを実行する前に1回目の活性化ステップを実行することで、2回目の活性化ステップにおいて活性状態Aと活性状態Bが効率よく生成される。

【0077】

次に、図9(c)に示すように、減衰抑制ステップを実行する。減衰抑制ステップにおいて、レジスト層12を不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気の環境に位置させる。レジスト層12内の活性状態Aと活性状態Bの減衰が抑制される。

【0078】

減衰抑制ステップと同時に、パターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層12ではレジスト反応が起きず、活性状態Bのみを活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、活性状態B及び活性状態A或いは活性状態A' (構造は活性状態Aと異なる酸の前駆体) が生成する。

【0079】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ酸前駆体が生成し、且つ、活性状態Bは最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって再生される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、クエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。

【0080】

その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、図9(d)に示すように、レジストパターンが形成される。

【0081】

[具体例4]

・図10(a)に示すように、1回目の活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをエリアにわたって照射する。

【0082】

図10(b)に示すように、2回目の活性化ステップを実行する。2回目の活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には、活性状態Aと活性状態Bの両方、或いは活性状態Bのみが生成する。この時、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層12にレジストパターンが形成されない。なお、2回目の活性化

10

20

30

40

50

ステップを実行する前に 1 回目の活性化ステップを実行することで、2 回目の活性化ステップにおいて活性状態 A と活性状態 B が効率よく生成される。

【0083】

次に、図 10 (c) に示すように、減衰抑制ステップを実行する。減衰抑制ステップにおいて、レジスト層 12 を活性ガス雰囲気又は活性液体の環境に位置させ、活性状態 B を反応させる。活性状態 B は、この後のパターン潜像形成ステップにおいて反応効率が高い活性状態 / 安定物質 1 に変換される。

【0084】

次に、図 10 (d) に示すように、活性雰囲気又は活性液体の環境でパターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層 12 ではレジスト反応が起きず、活性状態 / 安定物質 1 のみを活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、活性状態 B 及び活性状態 A 或いは活性状態 A' が生成する。活性状態 B は、活性雰囲気又は活性液体と反応して再び活性状態 / 安定物質 1 に変換される。

10

【0085】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ酸前駆体が生成し、且つ、活性状態 / 安定物質 1 は最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって再生される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、クエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。

20

【0086】

その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、図 10 (e) に示すように、レジストパターンが形成される。

【0087】

具体例 1 ~ 具体例 4 で説明したように、本発明のレジストパターン形成方法によって、通常よりはるかに低線量のパターン形状の照射で、化学増幅レジストであっても非化学増幅レジストであっても、また、ポジ型レジストであってもネガ型レジストであっても適切なレジスト設計、適切なエネルギービーム源の選択によって高解像度のレジストパターンを形成することができる。

30

【0088】

なお、上述した具体例では、パターン潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層 12 と反応しないエネルギービームを選択していたが、本発明はこれに限定されない。パターン潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層 12 とネガ型の反応が起きるようにエネルギービームを選択してもよい。

【0089】

図 1 ~ 図 10 を参照して説明した実施形態のレジストパターン形成方法では、活性の減衰を抑制するように減衰抑制ステップを含有していたが、本発明はこれに限定されない。以下、本発明の他の実施形態に係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、レジスト層形成ステップと活性化ステップとパターン潜像形成ステップと現像ステップとを含有する。レジスト層形成ステップ、活性化ステップ及び現像ステップについては、図 1 ~ 図 10 を参照して上述した実施形態のレジスト層形成ステップ (S101)、活性化ステップ (S105) 及び現像ステップ (S110) と同様に行われるため、説明を省略する。

40

【0090】

パターン潜像形成ステップでは、レジスト層が活性化した状態で、潜像形成エネルギービームの照射によって、レジスト層にパターン潜像を形成する。具体的には、レジスト層内に活性状態 B が存在している状態で、レジスト層にパターン潜像を形成する。パターン

50

潜像形成ステップは、活性状態 B が多く存在している状態で行われることが好ましい。レジスト層が活性化した状態でパターン潜像を形成すれば、照射によって活性状態 B から活性状態 A を生成させることができる。なお、本実施形態のレジストパターン形成方法は、レジスト層の活性の減衰を抑制する減衰抑制ステップを更に備えてもよい。減衰抑制ステップは、図 1 ~ 図 10 を参照して説明した実施形態の減衰抑制ステップ (S 1 0 5) と同様に行われるため、ここでは説明を省略する。

【 0 0 9 1 】

図 1 ~ 図 10 を参照して説明した実施形態のレジストパターン形成方法では、レジスト層 1 2 に活性状態 B を生成すると共に、活性状態 B から直接的に活性状態 A を生成し、又は活性状態 B を活性状態 / 安定物質 1 に変換した後に活性状態 / 安定物質 1 を用いて活性状態 A を生成していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト層に安定物質 B 1 を生成すると共に、安定物質 B 1 から直接的に活性状態 A を生成し、又は安定物質 B 1 を活性状態 / 安定物質 1 に変換した後に、活性状態 / 安定物質 1 を用いて活性状態 A を生成してもよい。以下、本発明の他の実施形態に係るレジストパターン形成方法を説明する。

10

【 0 0 9 2 】

本実施形態の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安定物質生成ステップと変換ステップとパターン潜像形成ステップと現像ステップとを含有する。レジスト層形成ステップ及び現像ステップについては、図 1 ~ 図 10 を参照して上述した実施形態のレジスト層形成ステップ (S 1 0 1) と現像ステップ (S 1 1 0) と同様に行われるため、説明を省略する。

20

【 0 0 9 3 】

安定物質生成ステップにおいて、活性化エネルギービームの照射によってレジスト層に安定物質を生成する。具体的には、活性化エネルギービームの照射により、レジスト層 1 2 には、活性状態 A と安定物質 B 1 の両方が生成する。或いは、レジスト層 1 2 には、安定物質 B 1 のみが生成する。なお、安定物質 B 1 は例えば芳香族ヨウ素化合物、芳香族硫黄化合物である。

【 0 0 9 4 】

変換ステップにおいて、レジスト層 1 2 内の安定物質 B 1 を変換する。具体的には、後述するパターン潜像形成ステップ (S 1 0 7) が実行されるまでに、環境の制御によって、安定物質生成ステップにおいて生成されたレジスト層 1 2 内の安定物質 B 1 を活性状態 / 安定物質 1 に変換する。変換の手法としては、前述した実施形態において説明したように、活性ガス雰囲気又は活性液体を使用し得る。

30

【 0 0 9 5 】

パターン潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームの照射によって、安定物質 B 1 が生成されたレジスト層にパターン潜像を形成する。具体的には、潜像形成エネルギービームは、安定物質 B 1 及び活性状態 / 安定物質 1 を活性状態 A に変換するビームである。潜像形成エネルギービームによって照射されたレジスト層 1 2 の部位では、安定物質 B 1 及び活性状態 / 安定物質 1 は、安定物質 B 1 及び活性状態 A 或いは活性状態 A ' に変換される。

40

【 0 0 9 6 】

以下、図 1 1 を参照して本発明によるレジスト潜像形成装置 2 0 0 の実施形態を説明する。レジスト潜像形成装置 2 0 0 は、活性化装置 2 1 0 とパターン潜像形成部 2 2 0 とを備える。活性化装置 2 1 0 が、基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 を活性化した後、パターン潜像形成部 2 2 0 がレジスト層 1 2 にパターン潜像を形成する。なお、レジスト層 1 2 は、基板 1 1 上に直接形成されてもよく、あるいは基板 1 1 上に別の層を介して形成されてもよい。

【 0 0 9 7 】

活性化装置 2 1 0 は、活性化チャンバ 2 1 2 と、活性化エネルギー源 2 1 4 とを有している。活性化チャンバ 2 1 2 は、基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 を収納可能であ

50

る。活性化チャンバ 212 内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気又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。活性化チャンバ 212 は、収納している基板 11 の温度を -10 から 100 の範囲で制御可能であることが好ましい。

【0098】

活性化エネルギー源 214 は、活性化チャンバ 212 内のレジスト層 12 を活性化させるための活性化エネルギービームを出射する。活性化エネルギー源 214 から照射される活性化エネルギービームは、可視光、UV、DUV、EUV のような電磁波である。または、活性化エネルギービームは電子線又はイオンビームであってもよい。例えば、活性化エネルギー源 214 は、イオンビーム照射部、電子線照射部又は電磁波照射部を含む。

10

【0099】

ここでは、活性化装置 210 が基板 11 上に形成されたレジスト層 12 を活性化した後、基板 11 は活性化装置 210 からパターン潜像形成部 220 まで運搬される。基板 11 が活性化装置 210 からパターン潜像形成部 220 まで運搬される間、レジスト潜像形成装置 200 内部は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気又は真空雰囲気であることが好ましい。これにより、活性化装置 210 によるレジスト層 12 の活性の減衰を抑制することができる。潜像形成チャンバ 222 は、収納している基板 11 の温度を -10 から 100 の範囲で制御可能であることが好ましい。

【0100】

パターン潜像形成部 220 は、潜像形成チャンバ 222 と、潜像形成エネルギー源 224 とを有している。潜像形成チャンバ 222 は、基板 11 上に形成されたレジスト層 12 を収納可能である。潜像形成チャンバ 222 内は、不活性ガス雰囲気、活性ガス雰囲気又は真空雰囲気であることが好ましい。

20

【0101】

潜像形成エネルギー源 224 は、潜像形成チャンバ 222 内のレジスト層 12 にパターン潜像を形成するための潜像形成エネルギービームを出射する。例えば、潜像形成エネルギービームは、例えば可視光、UV、DUV、EUV のような電磁波である。図 11 では、潜像形成エネルギービームはミラーによって反射されて、潜像形成チャンバ 222 内に導入されている。ただし、潜像形成エネルギービームはイオンビーム又は電子線であってもよい。例えば、潜像形成エネルギー源 224 は、イオンビーム照射部、電子線照射部又は電磁波照射部を含む。

30

【0102】

また、潜像形成エネルギー源 224 は、活性化エネルギー源 214 と同じ種類であってもよく、異なる種類であってもよい。活性化エネルギービームおよび/または潜像形成エネルギービームとして EUV 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、活性化エネルギービームおよび/または潜像形成エネルギー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。

【0103】

レジスト層 12 にパターン潜像が形成された後、レジスト層 12 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 12 が出現する。

40

【0104】

上述したように、活性化エネルギー源 214 および潜像形成エネルギー源 224 の一方から出射されたエネルギービームは、レジスト層 12 内のエリアにわたって照射される。また、活性化エネルギー源 214 および潜像形成エネルギー源 224 の他方から出射されたエネルギービームは、レジスト層 12 のエリア内に、パターン形状に照射される。すなわち、活性化エネルギー源 214 は、パターン形状にエネルギービームを照射するパターン照射源、および、所定のエリアにわたってエネルギービームを照射するエリア照射源の

50

うちの一方であり、潜像形成エネルギー源 2 2 4 は、パターン照射源およびエリア照射源のうちの他方である。

【0105】

例えば、活性化エネルギー源 2 1 4 がレジスト層 1 2 内のエリアにわたってエネルギービームを照射してレジスト層 1 2 を活性化した後、潜像形成エネルギー源 2 2 4 が上記エリア内に、パターン形状にエネルギービームを照射し、レジスト層 1 2 に所定のパターンの潜像を形成してもよい。あるいは、活性化エネルギー源 2 1 4 がレジスト層 1 2 のエリア内に、パターン形状にエネルギービームを照射してレジスト層 1 2 を活性化した後、潜像形成エネルギー源 2 2 4 が上記エリアにわたってエネルギービームを照射し、レジスト層 1 2 に所定のパターン潜像を形成してもよい。

10

【0106】

なお、活性化エネルギー源 2 1 4 が所定のエリアにわたってエネルギービームを照射するエリア照射源である場合、活性化装置 2 1 0 は、エネルギービームをエリア形状にするための機構を更に有し得る。例えば、活性化装置 2 1 0 は、投影レンズ系及び遮断マスクを有する。また、活性化装置 2 1 0 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、活性化装置 2 1 0 の構成が簡素になり好適である。また、潜像形成エネルギー源 2 2 4 が所定のエリアにわたってエネルギービームを照射するエリア照射源である場合においても同様に、パターン潜像形成部 2 2 0 は、投影レンズ系及び遮断マスクを有してもよく、遮断マスクのみを有してもよい。

20

【0107】

レジスト潜像形成装置 2 0 0 は、一例として、活性化エネルギー源 2 1 4 を備える活性化装置 2 1 0、および、潜像形成エネルギー源 2 2 4 を備えるパターン潜像形成部 2 2 0 に加えてコート/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。

【0108】

コート/デベロッパを備えるレジスト潜像形成装置 2 0 0 は、レジスト層 1 2 のパターン形成を以下のように行う。まず、コート/デベロッパは、基板 1 1 上にスピ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。

【0109】

次に、コート/デベロッパは、アンダーレイヤー上にレジスト層 1 2 をコーティングし、レジスト層 1 2 をプリベークする。なお、必要に応じて、レジスト層 1 2 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。

30

【0110】

次に、活性化装置 2 1 0 の活性化エネルギー源 2 1 4 は、レジスト層 1 2 にエネルギービームを照射する。これにより、レジスト層 1 2 が活性化する。

【0111】

次に、パターン潜像形成部 2 2 0 の潜像形成エネルギー源 2 2 4 はレジスト層 1 2 にエネルギービームを照射する。これにより、レジスト層 1 2 にパターン潜像が形成される。

【0112】

次に、コート/デベロッパは、ポストベークを行う。その後、コート/デベロッパは、レジスト層 1 2 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 1 2 が形成される。次に、コート/デベロッパは、レジスト層 1 2 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 1 2 にパターンを形成することができる。

40

【0113】

なお、基板 1 1 が、コート/デベロッパ、レジスト層 1 2 を活性化する場所、レジスト層 1 2 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、活性ガス雰囲気下又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。

【0114】

また、コート/デベロッパは、活性化装置 2 1 0 の活性化チャンバ 2 1 2 内に配置されてもよく、あるいは、パターン潜像形成部 2 2 0 の潜像形成チャンバ 2 2 2 内に配置され

50

てもよい。さらには、コータ/デベロッパは、活性化装置 2 1 0 およびパターン潜像形成部 2 2 0 と共通のチャンバ内に配置されてもよい。

【 0 1 1 5 】

図 1 1 を参照して上述した説明では、活性化チャンバ 2 1 2 において活性化エネルギー源 2 1 4 から出射されたエネルギービームが照射され、潜像形成チャンバ 2 2 2 において活性化エネルギー源 2 1 4 とは異なる潜像形成エネルギー源 2 2 4 から出射されたエネルギービームが照射されたが、本発明はこれに限定されない。図 1 2 を参照して説明するように、活性化チャンバ 2 1 2 および潜像形成チャンバ 2 2 2 に、同一のエネルギー源からエネルギービームが照射されてもよい。

【 0 1 1 6 】

以下に、図 1 2 を参照して本発明によるレジスト潜像形成装置 2 0 0 の実施形態を説明する。図 1 2 に示したレジスト潜像形成装置 2 0 0 において、エネルギー源 2 3 4 は活性化装置 2 1 0 およびパターン潜像形成部 2 2 0 の両方のエネルギー源である。本実施形態のレジスト潜像形成装置 2 0 0 は、活性化装置 2 1 0 およびパターン潜像形成部 2 2 0 が同一のエネルギー源 2 3 4 から出射されたエネルギービームによってレジスト層 1 2 の活性化およびパターン潜像形成を行う点を除いて図 1 1 を参照して上述したレジスト潜像形成装置 2 0 0 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。

【 0 1 1 7 】

基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 が活性化チャンバ 2 1 2 内に収納されている場合、エネルギー源 2 3 4 からのエネルギービームは活性化チャンバ 2 1 2 内のレジスト層 1 2 に照射される。次に、基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 が活性化チャンバ 2 1 2 から潜像形成チャンバ 2 2 2 に運搬される。レジスト層 1 2 が潜像形成チャンバ 2 2 2 内に収納されている場合、エネルギー源 2 3 4 からのエネルギービームは潜像形成チャンバ 2 2 2 内のレジスト層 1 2 に照射される。エネルギー源 2 3 4 から出射されるエネルギービームの経路において、エネルギービームの進行方向はレジスト層 1 2 の位置に応じて切り替えられてもよい。エネルギービームの進行方向の切り替えは、スイッチング手段（例えばスイッチングミラー）によって実現される。

【 0 1 1 8 】

なお、同一のエネルギー源 2 3 4 を用いて、レジスト層 1 2 の活性化および潜像形成が行われるため、レジスト層 1 2 に、パターン形状の電磁波ビームを照射する場合、マスクを用いることが好ましい。また、エネルギー源 2 3 4 の強度が比較的高い場合、活性化チャンバ 2 1 2 および潜像形成チャンバ 2 2 2 内の異なる基板 1 1 上のレジスト層 1 2 に対して、同時にレジスト層 1 2 の活性化および潜像形成を行ってもよい。

【 0 1 1 9 】

なお、図 1 1 および図 1 2 を参照して上述した説明では、基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 が活性化された後、基板 1 1 は、活性化チャンバ 2 1 2 から一旦とり出されて、潜像形成チャンバ 2 2 2 まで運搬されたが、本発明はこれに限定されない。図 1 3 を参照して説明するように、基板 1 1 は、活性化チャンバ 2 1 2 と潜像形成チャンバ 2 2 2 とを連絡する連絡経路を通して活性化チャンバ 2 1 2 から潜像形成チャンバ 2 2 2 まで搬送されてもよい。

【 0 1 2 0 】

以下に、図 1 3 を参照して、本発明によるレジスト潜像形成装置 2 0 0 の実施形態を説明する。図 1 3 に示したレジスト潜像形成装置 2 0 0 は、活性化チャンバ 2 1 2 が連絡経路 2 3 1 を介して潜像形成チャンバ 2 2 2 と連絡している点を除いて図 1 1 を参照して上述したレジスト潜像形成装置 2 0 0 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。

【 0 1 2 1 】

活性化装置 2 1 0 が基板 1 1 上に形成されたレジスト層 1 2 にエネルギービームを照射して活性化した後、基板 1 1 は活性化チャンバ 2 1 2 から潜像形成チャンバ 2 2 2 に連絡経路 2 3 1 を介して運搬される。基板 1 1 が潜像形成チャンバ 2 2 2 に運搬された後、レ

10

20

30

40

50

ジスト潜像形成装置 200 はレジスト層 12 にエネルギービームを照射してパターン潜像を形成する。活性化チャンバ 212 と潜像形成チャンバ 222 とが連絡経路 231 を介して連絡しているため、活性化チャンバ 212、連絡経路 231 および潜像形成チャンバ 222 の雰囲気と比較的容易に均一にすることができ、レジスト層 12 の活性の減衰を好適に抑制できる。なお、連絡経路 231 は、差動排気システムの一部として利用されてもよく、また、ロードロックチャンバーに連結されてもよい。

【0122】

図 11 ~ 図 13 を参照して上述した説明では、活性化装置 210 およびパターン潜像形成部 220 は、活性化チャンバ 212 および潜像形成チャンバ 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。図 14 を参照して説明するように、活性化装置 210 およびパターン潜像形成部 220 のチャンバは同一であってもよい。

10

【0123】

以下に、図 14 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。図 14 に示した本実施形態のレジスト潜像形成装置 200 は、レジスト層 12 の活性化およびパターン潜像形成が同一のチャンバ 232 内で行われる点を除いて図 11 を参照して上述したレジスト潜像形成装置 200 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。

【0124】

活性化装置 210 が基板 11 上に形成されたレジスト層 12 にエネルギービームを照射して活性化した後、基板 11 はチャンバ 232 内で運搬される。基板 11 が運搬された後、レジスト潜像形成装置 200 はレジスト層 12 にエネルギービームを照射してパターン潜像を形成する。レジスト層 12 を活性化するための活性化チャンバとレジスト層 12 に潜像を形成するための潜像形成チャンバとが一つのチャンバ 232 として形成されているため、チャンバ 232 内の雰囲気をほぼ均一にでき、チャンバ内の雰囲気を別個に制御することなくレジスト層 12 の活性の減衰を好適に抑制できる。

20

【0125】

なお、図 11 ~ 図 14 を参照して上述した説明において、レジスト層 12 の活性化はレジスト層 12 へのパターン潜像形成とは異なる場所で行われたが、本発明はこれに限定されない。レジスト層 12 へのパターン潜像形成はレジスト層 12 の活性化と同じ場所で行われてもよい。また、レジスト層 12 に、活性化エネルギービームおよび潜像形成エネルギービームを同時に照射し、レジスト層 12 へのパターン潜像形成をレジスト層 12 の活性化とほぼ同時に行ってもよい。

30

【0126】

なお、上述したように、活性化エネルギービームをパターン形状に照射し、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射してもよい。以下に、活性化エネルギービームをパターン形状に照射し、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する場合に好適に用いられるレジスト材料を説明する。

【0127】

本実施形態のレジスト材料は、ベース樹脂および増感体前駆体を有するレジスト組成物を含む。本実施形態のレジスト材料において、レジスト組成物は、第 1 エネルギービーム（活性化エネルギービーム）の照射によって増感体を生成し、この増感体によるレジスト反応を促進させる第 2 エネルギービーム（潜像形成エネルギービーム）を照射しても酸も増感体を生成しない。本実施形態のレジスト材料（ベース樹脂および増感体前駆体）は第 2 エネルギービーム（潜像形成エネルギービーム）に対して透明であることが望ましい。このように、増感体前駆体に第 1 エネルギービーム（活性化エネルギービーム）が照射されると、異なる波長で強い吸収を示す増感体が生成される。

40

【0128】

本実施形態のレジスト材料において、第 1 エネルギービームの照射によって増感体前駆体から生成された増感体に第 2 エネルギービームが照射されると、潜像形成エネルギービームを吸収してレジスト反応を促進させる。一方、第 1 エネルギービームの照射されな

50

ったレジスト材料は第2エネルギービームが照射されても酸も増感体も生成しない。

【0129】

本実施形態のレジスト材料に、活性化エネルギービームをパターン形状に照射すると、パターン形状に増感体が生成される。その後、潜像形成エネルギービームをレジスト組成物の所定のエリアに照射すると、増感体に起因してレジスト反応が進行する。このため、所定のレジストパターンを簡便に形成させることができる。

【0130】

ベース樹脂は、メチルメタクリレート樹脂(MMA樹脂)を含むことが好ましい。第1エネルギービームおよび第2エネルギービームの少なくとも一方の照射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)の少なくともいずれかが関与するが、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からである。ただし、ベース樹脂は、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、ベース樹脂は、MMA樹脂およびPHS樹脂の混合型であってもよい。また、ベース樹脂は、高分子化合物だけでなく、低分子化合物を含んでもよい。

10

【0131】

また、ベース樹脂は、第1エネルギービームおよび第2エネルギービーム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、ベース樹脂は、第1エネルギービームまたは第2エネルギービームとして電子線またはEUVビームを用いる場合、比較的容易に分解されやすい。

20

【0132】

増感体前駆体は、例えば、ビス(4-メトキシフェニル)メタノール(DOMeBzH)、ジメトキシベンズヒドロール誘導体(DOBzMM)およびトリメトキシベンズヒドロール(TrIOMeBzH)の少なくとも1つを含む。

【0133】

増感体前駆体はベース樹脂に混合されていてもよい。例えば、増感体前駆体とベース樹脂との割合は、後述の実施例に記載される。あるいは、増感体前駆体はベース樹脂内に結合されてもよい。例えば、増感体前駆体は、ベース樹脂に結合されている。

【0134】

レジスト材料に、活性化エネルギービームが照射されると、増感体前駆体から増感体が生成される。例えば、活性化エネルギービームは、電子線またはEUVビームである。あるいは、活性化エネルギービームはArFレーザビームであってもよい。

30

【0135】

増感体に潜像形成エネルギービームを照射すると、レジスト材料に潜像が形成される。上述したように、潜像形成エネルギービームの照射は、大気中で行われてもよく、あるいは、真空中で行われてもよい。例えば、潜像形成エネルギービームはUVビームである。

【0136】

また、レジスト組成物は、潜像形成エネルギービームを吸収しない。典型的には、潜像形成エネルギービームとして活性化エネルギービームよりも長波長のエネルギービームが用いられる。ただし、本発明はこれに限定されず、潜像形成エネルギービームとして活性化エネルギービームよりも短波長のエネルギービームが用いられてもよい。

40

【0137】

レジスト組成物は、酸発生剤(Photo Acid Generator: PAG)を含有することが好ましい。酸発生剤は、第1エネルギービームを吸収し、第2エネルギービームを吸収しない。レジスト材料が化学増幅型である場合、レジスト組成物はベース樹脂および増感体前駆体に加えて酸発生剤を有している。なお、同じ化合物が増感体前駆体および酸発生剤の両方として機能してもよい。

【0138】

また、レジスト組成物はクエンチャーを含有してもよい。例えば、クエンチャーは、酸と中和するものであってもよい。また、クエンチャーは、増感体の前駆体となる反応中間

50

体を失活させるものであってもよい。

【0139】

レジスト材料は、化学増幅系であっても非化学増幅系であってもよい。レジスト材料が化学増幅系である場合、増感体は、潜像形成エネルギービームを吸収して酸及び増感体を発生させ、これにより、レジスト反応が進行する。例えば、潜像形成エネルギービームの照射によって、増感体の励起状態が生成される。増感体の励起状態からの電子移動で酸発生剤は解離型電子付加反応を起こして分解し、酸と励起前の増感体を新たに生成する。酸と増感体は、増感体の存在する領域で潜像形成エネルギービームを露光し続けると酸発生剤がほぼ消失するまで生成される。

【0140】

ここで、図15を参照して一般的な化学増幅型のレジスト材料における酸およびクエンチャーの濃度変化を説明する。図15は、一般的なレジスト材料における酸およびクエンチャーの濃度変化を示す。このレジスト材料は酸発生剤およびクエンチャーを有しており、紫外光を照射する前、酸発生剤およびクエンチャーの濃度は各領域においてほぼ一定である。

【0141】

レジスト材料を比較的高い強度の紫外光で所定のパターンに照射すると、酸は濃度分布A1に示すように発生する。その後、酸とクエンチャーとは中和し、レジスト材料内の酸の濃度分布は濃度分布A1から濃度分布A2に変化し、レジスト材料内のクエンチャーの濃度分布は濃度分布Q1から濃度分布Q2に変化する。

【0142】

図16を参照して、本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を説明する。図16(a)は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、図16(b)は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、図16(c)は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

【0143】

図16(a)に示すように、活性化エネルギービームの照射直後、活性化エネルギービームの照射された領域に酸および増感体が生成する。

【0144】

その後、図16(b)に示すように、生成した酸はクエンチャーと中和し、活性化エネルギービームの照射された領域において生成した酸はほぼなくなる。また、活性化エネルギービームの照射された領域のクエンチャーは未照射領域のクエンチャーと比べて減少する。なお、ここでは、増感体はクエンチャーと反応しない。

【0145】

図16(c)に示すように、潜像形成エネルギービームを照射すると、増感体が励起状態となり、増感体の励起状態からの電子移動で酸発生剤は解離型電子付加反応を起こして分解し、酸と励起前の増感体を新たに生成する。上述したように増感体はクエンチャーと反応しない。以上のようにして、酸発生剤が消失するまで酸を生成することができる。潜像形成エネルギービームの照射による大量の酸生成機構は従来の熱拡散を伴う酸増殖反応と異なり、熱拡散反応を伴わない反応なので、解像度の劣化を伴うことなく高感度化を図ることができる。

【0146】

なお、図16を参照した説明では、レジスト材料は適度な量のクエンチャーを含有していたが、本発明はこれに限定されない。レジスト材料は高濃度のクエンチャーを含有していてもよい。

【0147】

図17に、本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を示す。本実施形態のレジスト材料は高濃度のクエンチャーを含有している。図17(a)は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、図17(b)は活性化エ

10

20

30

40

50

エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、図17(c)は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

【0148】

図17(a)に示すように、活性化エネルギービームの照射直後、活性化エネルギービームの照射された領域に酸および増感体が生成する。

【0149】

その後、図17(b)に示すように、生成した酸はクエンチャーと中和し、活性化エネルギービームの照射された領域において生成した酸はほぼなくなる。また、活性化エネルギービームの照射された領域のクエンチャーは未照射領域のクエンチャーと比べて減少する。

10

【0150】

図17(c)に示すように、潜像形成エネルギービームを照射すると、増感体が励起状態となり、増感体の励起状態からの電子移動で酸発生剤は解離型電子付加反応を起こして分解し、酸と励起前の増感体を新たに生成する。このため、酸発生剤が消失するまで酸を生成することができる。上述したように増感体はクエンチャーと反応しない。図17(c)において、濃度分布A0は、クエンチャーを用いないと仮定した場合の酸の濃度分布、濃度分布AXは酸とクエンチャーの中和後の濃度を示している。図17では高濃度のクエンチャーが存在するので酸とクエンチャーの中和後の酸分布は狭くなる。また、クエンチャー濃度を調整することにより、酸分布の傾斜の大きい所に溶解の閾値を調整することもできるので、レジストパターンの高解像度化と低LER化を図ることができる。

20

【0151】

なお、上述した説明において、クエンチャーは、酸と中和し、酸を失活させるものであったが、本発明はこれに限定されない。クエンチャーは、増感体又は増感体の前駆体を失活させるものであってもよい。あるいは、レジスト組成物は、クエンチャーとして、酸と中和するもの、および、増感体又は増感体の前駆体を失活させるものの両方を含んでもよい。

【0152】

図18を参照して、本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を説明する。ここでは、レジスト材料は、酸と中和するクエンチャー、および、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーを含有している。図18(a)は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、図18(b)は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の酸濃度と増感体又は増感体と増感体の前駆体のクエンチャーとの反応後の増感体の濃度分布を示し、図18(c)は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

30

【0153】

図18(a)に示すように、活性化エネルギービームの照射直後、活性化エネルギービームの照射された領域に酸および増感体が生成する。ここでは、濃度分布Q1は、酸と中和するクエンチャーの濃度分布を示しており、濃度分布Q2は、増感体を失活させるクエンチャーの濃度分布を示している。

【0154】

その後、図18(b)に示すように、酸はクエンチャーによって中和され、活性化エネルギービームの照射された領域において生成した酸はほぼなくなる。この場合、濃度分布Q1に示されるように、活性化エネルギービームの照射された領域のクエンチャーは未照射領域のクエンチャーと比べて減少する。

40

【0155】

また、増感体は増感体又は増感体の前駆体のクエンチャーとの反応によって減少する。ただし、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーの濃度は比較的低いため、増感体の濃度分布は、クエンチャーとの反応前と比べて狭くなる。

【0156】

図18(c)に示すように、潜像形成エネルギービームを照射すると、増感体の濃度分

50

布が狭くなっているため、増感体の励起状態の反応により、濃度分布 A 1 を有する酸が生成するとともに濃度分布 P 1 を有する励起前の増感体が新たに生成される。以上のようにして、潜像形成エネルギービームを照射し続ければ酸発生剤が消失するまで酸を生成することができる。なお、参考のために、図 1 8 (c) において、濃度分布 A 0 は、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーを用いないと仮定した場合の酸の濃度分布を示しており、濃度分布 P 0 は、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーを用いないと仮定した場合の励起前の増感体の濃度分布を示している。以上のようにして、酸の狭い濃度分布を実現するとともに、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーの濃度を制御することにより、溶解の閾値が酸濃度の急峻な所にくるようにすると、レジストパターンの高解像度化および低 L E R 化を実現することができる。

10

【 0 1 5 7 】

なお、図 1 6 ~ 図 1 8 を参照した上述の説明では、マスクを利用して活性化エネルギービームをパターン形状に照射したが、本発明はこれに限定されない。パターン形状の活性化エネルギービームはマスクを介することなく実現してもよい。

【 0 1 5 8 】

図 1 9 を参照して、本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を説明する。本実施形態において、活性化エネルギービームは、パターン形状に照射される。活性化エネルギービームの照射された領域に酸および増感体が生成する。生成した酸はクエンチャーと中和し、活性化エネルギービームの照射された領域において生成した酸はほぼなくなる。また、活性化エネルギービームの照射された領域のクエンチャーは未照射領域のクエンチャーと比べて減少する。なお、ここでは、増感体はクエンチャーと反応しない。

20

【 0 1 5 9 】

次に、潜像形成エネルギービームを照射すると、増感体が励起状態となり、増感体の励起状態からの電子移動で酸発生剤は解離型電子付加反応を起こして分解し、酸と励起前の増感体を新たに生成する。上述したように増感体はクエンチャーと反応しない。以上のようにして、酸発生剤が消失するまで酸を生成することができる。したがって、潜像形成エネルギービームを照射し続けると、実際の酸濃度は酸発生剤が無限にあると仮定した濃度分布 A 0 ではなく、パターンの中央部では酸発生剤の濃度が低くなり、潜像形成エネルギービームによる酸生成反応は遅くなり、酸濃度は飽和してくる。このため、酸分布の中央では酸濃度はほぼ一定になり、酸分布の端では非常に急峻に立下り、酸は、酸分布の端の傾きの変化の急な濃度分布を有するように形成される。これにより、酸分布の端の傾きに依存する L E R は急激に低 L E R 化され、パターンショットノイズ問題も抑制される。

30

【 0 1 6 0 】

図 1 6 から図 1 9 までの 4 つの図で説明した方法を組み合わせると、現在 E U V リソグラフィ、E B リソグラフィ、A r リソグラフィ等のすべてのリソグラフィで問題になっている高感度化、高解像度化、低 L E R 化、フォトンショットノイズの問題の解決を同時に達成できるという、従来不可能と言われてきた技術が完成する。図 2 0 を参照して、本発明によるレジスト材料の実施形態における酸、増感体、クエンチャーの濃度変化を説明する。図 2 0 (a) は活性化エネルギービームの照射直後の濃度を示し、図 2 0 (b) は活性化エネルギービームの照射によって生成された酸とクエンチャーとが中和した後の濃度を示し、図 2 0 (c) は潜像形成エネルギービームを照射した後の濃度を示す。

40

【 0 1 6 1 】

図 2 0 (a) に示すように、活性化エネルギービームの照射直後、活性化エネルギービームの照射された領域に酸および増感体が生成する。ここでは、濃度分布 Q 1 は酸と中和するクエンチャーの濃度分布を示しており、濃度分布 Q 2 は、増感体又は増感体の前駆体を失活させるクエンチャーの濃度分布を示している。

【 0 1 6 2 】

その後、図 2 0 (b) に示すように、酸はクエンチャーによって中和され、活性化エネルギービームの照射された領域において生成した酸はほぼなくなる。この場合、濃度分布

50

Q 1 に示されるように、活性化エネルギービームの照射された領域のクエンチャーは未照射領域のクエンチャーと比べて減少する。

【 0 1 6 3 】

また、増感体はクエンチャーによって減少する。ただし、増感体を減少させるクエンチャーの濃度は比較的低いいため、増感体の濃度分布は、クエンチャーとの反応前と比べて狭くなる。

【 0 1 6 4 】

図 2 0 (c) に示すように、潜像形成エネルギービームを照射すると、狭い濃度分布を有していた増感体の励起状態の反応により、濃度分布 A 1 を有する酸が生成するとともに励起前の増感体が新たに生成される。このようにして、潜像形成エネルギービームを照射し続けると酸発生剤が消失するまで酸を生成することができる。なお、参考のために、図 2 0 (c) において、濃度分布 A 0 は、酸発生剤が無限に存在していると仮定した場合の酸の濃度分布を示している。

10

【 0 1 6 5 】

このレジスト材料では、活性化ステップにおいて、増感体を減少させるクエンチャーによって濃度分布が狭くなった増感体を光フラッド露光することにより、増感体の励起状態が生成される。増感体の励起状態からの電子移動反応で酸発生剤を分解し、酸と励起前の増感体を新たに生成する、酸は、増感体の存在する領域で酸発生剤がほぼ消失するまで生成される。また、酸発生剤の残存量が減少した部分では酸生成反応は遅くなり、飽和する。酸とクエンチャーの中和後の酸の濃度分布は、活性化エネルギービームの照射された領域のほぼ中央で一定であり、端では非常に急峻に立下る。酸は、端での傾きの変化の急な濃度分布を有するように形成される。以上により、高感度化、高解像度化、低 L E R 化、フォトンショットノイズの問題解決を同時に達成できる。

20

【 0 1 6 6 】

以下、具体例 5 および具体例 6 を参照して本実施形態のレジスト材料の好適な使用例を説明する。

【 0 1 6 7 】

[具体例 5]

レジスト材料を用意する。レジスト材料は、ベース樹脂および増感体前駆体を有するレジスト組成物を含む。本実施形態のレジスト材料において、レジスト組成物は、第 1 エネルギービーム（活性化エネルギービーム）の照射によって増感体を生成し、この増感体によるレジスト反応を促進させる第 2 エネルギービーム（活性化エネルギービーム）を照射しても増感体を生成しない。

30

【 0 1 6 8 】

レジスト材料を用いてレジスト層を形成する。レジスト層は、例えば、スピンコート法によって基板上に形成される。

【 0 1 6 9 】

活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化ステップを実行すると、活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には増感体が生成される。また、このとき、増感体とともに酸が生成されてもよい。この活性化ステップにおいて、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層にレジストパターンは形成されない。なお、具体例 5 では、レジスト層の活性の減衰を上述したように抑制してもよいが、抑制しなくてもよい。

40

【 0 1 7 0 】

活性化ステップと同時に、または、活性化ステップを実行した後に、パターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。図 7 に示すように、潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層ではレジスト反応が起きず、増感体を活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、増感体と酸発生との反応によって酸が発

50

生するか、あるいは、レジスト反応が発生する。

【0171】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ増感体が生成し、且つ、増感体は最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって活性化される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、クエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、レジストパターンが形成される。

【0172】

[具体例6]

レジスト材料を用意する。レジスト材料は、ベース樹脂および増感体前駆体を有するレジスト組成物を含む。本実施形態のレジスト材料において、レジスト組成物は、第1エネルギービーム(活性化エネルギービーム)の照射によって増感体を生成し、この増感体によるレジスト反応を促進させる第2エネルギービーム(活性化エネルギービーム)を照射しても増感体を生成しない。

【0173】

レジスト材料を用いてレジスト層を形成する。レジスト層は、例えば、スピコート法によって基板上に形成される。

【0174】

活性化ステップを実行する。活性化ステップにおいて、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。活性化ステップを実行すると、活性化エネルギービームによってパターン形状に照射された部分には、少なくとも増感体が生成する。この時、パターン形状の照射量が低いため、現像ステップを実行してもレジスト層にレジストパターンは形成されない。また、具体例6では、レジスト層の活性の減衰を上述したように抑制してもよいが、抑制しなくてもよい。

【0175】

活性化ステップと同時に、または、活性化ステップを実行した後に、パターン潜像形成ステップを実行する。潜像形成ステップにおいて、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。潜像形成エネルギービームとして、未照射のレジスト層ではレジスト反応が起きず、活性状態 / 安定物質 1のみを活性化するエネルギービームを適切に選択する。潜像形成エネルギービームの照射によって、活性状態B及び / 又は活性状態A 或いは活性状態A'が生成する。活性状態Bは、活性雰囲気又は活性液体と反応して再び活性状態 / 安定物質 1に変換される。

【0176】

このように、パターン潜像形成ステップでは、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射しても、最初にパターン形状に照射した部分にのみ酸前駆体が生成し、且つ、活性状態 / 安定物質 1は最初にパターン形状に照射した部分のみにエリア照射によって再生される。このため、大量の酸が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成し、クエンチャーと酸の中和後も酸の潜像が最初にパターン形状に照射した部分のみに生成する。その後、加熱ステップ、現像ステップを実行し、レジストパターンが形成される。

【0177】

[具体例7]

以下に、図21~図25を参照して具体例7を説明する。まず、レジスト材料を調製する。レジスト材料は、ベース樹脂(RX)である高分子として、グループ - ブチロラクトン - - メタクリレート、2 - (1 - アダマンチル)プロパン - 2 - イルメタクリレート、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメタクリレート、1 - エチルシクロペンチルメタクリレート共重合体を含み、増感体前駆体(B0)としてビス(4 - メトキシフェニル)メタノール(DOMeBzH)を含み、酸発生剤(PAG)としてヨードニウム塩(R₂IX)を含む(樹脂1に対して、重量比で、増感体前駆体4.6wt%(3~30wt%、好ましくは、4~10wt%) PAG 4.6wt%(3~30wt%、好まし

10

20

30

40

50

くは、4 ~ 10 wt %)。ここでは、レジスト材料はポジ型かつ化学増幅型である。

【0178】

次に、レジスト材料をシリコン基板上にスピコートし、プリベーク処理を行う。レジストの規約濃度によってスピコート条件は変更されるが、ここではスピコート条件は、1500 rpm、30秒、プリベーク100度、60秒である。また、クエンチャー添加量は、PAG添加量の概ね1/10が目安であるが、例えば、0.1 ~ 3.0 wt %であり、好ましくは、0.3 ~ 1.2 wt %である。

【0179】

図21に、本実施形態において行われる化学反応式を示す。レジスト材料にEBパターンを照射する。EBパターン露光は、例えば、ビームドロ（Tokyo Technology）を備えたJSM-6500F 30keVのEB露光システム（JEOL、ビーム流：12.5及び28pA、 $< 1 \text{ E}^{-4} \text{ Pa}$ ）を使用して行われる。

10

【0180】

EBパターンを照射したときのレジスト材料内の反応メカニズムは図21の式(a-1) ~ (a-5)に従って進行すると考えられる。式(a-1)に示すように、EBパターンの照射により、レジスト材料をイオン化し、主に高分子ラジカルカチオン($\text{RH}^{\cdot+}$)と電子(e^-)を生成する。高分子ラジカルカチオン($\text{RH}^{\cdot+}$)は、高分子(RH)と反応し、ラジカルP \cdot とカチオン($\text{RH}(\text{H}^+)$)に分離する。

【0181】

式(a-2)に示すように、電子(e^-)は酸発生剤($\text{R}_2\text{I}^+\text{X}^-$)と反応し、中性分子(RI)、ラジカル($\text{R}\cdot$)、及び、アニオン(X^-)を生成する。

20

【0182】

式(a-3)に示すように、カチオン($\text{RH}(\text{H}^+)$)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。

【0183】

また、式(a-4)に示すように、ラジカル($\text{R}\cdot$)はDOMeBzHと反応すると、ラジカル($\text{DOMeBzH}\cdot$)が生成される。式(a-5)に示すように、このラジカルは酸発生剤($\text{R}_2\text{I}^+\text{X}^-$)と反応し、電子が移動し、カチオン(DOMeBzH^+)が生成される。さらに、式(a-6)に示すように、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(DOMeBzO)および酸(HX)が生成される。

30

【0184】

次に、EBパターンを照射した後、フラッドUV(320及び365nm)を室温で照射する。フラッドUVを照射したときのレジスト材料内の反応メカニズムは図21の式(b-1)に従って進行すると考えられる。フラッドUVを照射すると、増感体(DOMeBzO)が励起される。励起状態の増感体(DOMeBzO)から酸発生剤(PAG)への電子の移動により、増感体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UVを照射すると、EBパターンを照射した際の反応と同様の反応が進行し、連鎖反応により、酸が効率よく生成される。

【0185】

原子間力顕微鏡(AFM、NanoNavi II/SPA-300HV, Hitachi High-Tech Science)を用いて感光度曲線とラインアンドスペースパターンを観察した結果を図22に示す。図22(a) ~ 図22(c)は、同様のRPGMのポジ型化学増幅型レジスト、同様のスピコート及びプリベーク条件、同様のラインアンドスペースパターン(75nm)、同様の熱処理温度及び時間、及び同様の現像条件の測定結果であり、第1EB露光パターンのドーズ量と第2UVフラッド露光の有無、及びUV露光の波長が異なる。

40

【0186】

レジストの感光度は、単独EBパターン露光で $77 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、320nmでのPF組合せリソグラフィで $8.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。化学増幅型レジスト現像の初期段階で

50

は、化学増幅レジストの感光度と解像度とがトレードオフの関係であることが分かる。これは、酸濃縮を低減させると、必要な量の化学反応を生じさせるために必要な酸拡散長が伸びることによるものである。分解能を低減させない高感光の実験結果がこの新たなプロセスで説明できる。

【0187】

図23は、DOMeBzHとDOMeBzOの吸収率を示すグラフである。図24は、UV露光時間と照射量との関係を示すグラフである。

【0188】

ここで、図25を参照して、本実施形態の化学増幅型レジスト材料の酸生成プロセスを説明する。なお、ここでは、レジスト材料には、クエンチャーが添加されている。クエンチャーを添加することにより、酸の拡散が制限されるため、化学増幅型レジストにおいて高分解能パターンを好適に形成できる。

10

【0189】

本実施形態では、まず、活性化エネルギービームをパターン形状に照射する。図25(a)に、活性化エネルギービームをパターン形状に照射した直後におけるレジスト内の酸、増感体、およびクエンチャーの濃度を示す。活性化エネルギービームをパターン形状に照射する前は、クエンチャーの濃度は各領域においてほぼ一定である。

【0190】

活性化エネルギービームをパターン形状に照射することにより、活性化エネルギービームが照射された箇所に酸と増感体が生成される。例えば、活性化エネルギービームは、電子線またはEUVビームである。

20

【0191】

活性化エネルギービームを照射した後、しばらく経過すると、図25(b)に示すように、酸とクエンチャーとは室温で再結合する。このため、クエンチャーの濃度は、活性化エネルギービームが照射された箇所において未照射の箇所と比べて低下する。一方、増感体はクエンチャーと反応しない。

【0192】

次に、図25(c)に示すように、潜像形成エネルギービームをエリアにわたって照射する。例えば、潜像形成エネルギービームは、UVフラッドビームである。潜像形成エネルギービームの照射により、エリアにわたって酸および増感体の両方が生成される。

30

【0193】

このような光誘導性酸増幅は、非熱拡散反応により室温で起こる。この新プロセスで単独EB露光より10倍高い感度を既に達成できている。酸発生剤がほぼなくなるまで、基本的に感光し続ける。したがって、さらに高濃度のクエンチャーを使用することが可能となり、フォトンのショットノイズやライン幅を低減できる。

【0194】

以下、図26～図55を参照して本発明に基づく実施例1～実施例33を説明する。

【0195】

[実施例1]

・レジスト層としてポリメタクリル酸メチル樹脂(Poly(methyl methacrylate、アルドリッチ製、以下「PMMA」と記載する。)を採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(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30pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

40

【0196】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度100ppm以下)で加速電圧100kV、電子電流

50

200 μA (20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) の電子線を10回(ドーズ量200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、レジスト層に照射した。

【0197】

現像ステップにおいて、メチルイソブチルケトン(MIBK)と2-プロパノール(IPA)とを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した。図26は、実施例1における現像結果を示す。図26(c)の左側部分には、設計サイズ200nmのライン及びスペースに対して加工した後に得られたサイズ200nmのライン及びスペースが示されている。図26(c)の中央部分には、設計サイズ100nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ120nmのライン(加工部)及び180nmのスペース(未加工部)が示されている。図26(c)の右側部分には、設計サイズ100nmのライン及び50nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ120nmのライン(加工部)及び30nmのスペース(未加工部)が示されている。図26(d)の左側部分には、設計サイズ200nmのライン及びスペースに対して加工した後に得られたサイズ260nmのライン(加工部)及び140nmのスペース(未加工部)が示されている。図26(d)の右側部分には、設計サイズ100nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ170nmのライン(加工部)及び130nmのスペース(未加工部)が示されている。

10

【0198】

実施例1の結果によれば、複合照射(活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行)におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 2190 \text{ kGy}$ となり、パターンング露光のみの感度 $D(0) = 2925 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

20

【0199】

[実施例2]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度50ppm)で加速電圧100kV、電子電流200 μA (20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) の電子線を10回(ドーズ量200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、レジスト層に照射した。

30

【0200】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として日本電子株式会社のパターンング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着:ラスタースキャン方式)を用い、照射電流30pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0201】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した。図27は、実施例2における現像結果を示す。

40

【0202】

実施例2の結果によれば、複合照射(活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行)におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 2300 \text{ kGy}$ となり、パターンング露光のみの感度 $D(0) = 2925 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

【0203】

[実施例3]

・レジスト層としてZEP520A(日本ゼオン株式会社製: -メチルスチレンと -

50

クロロアクリル酸メチルとの共重合体)を採用した。レジスト層(ZEP520A)の膜厚は280nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着:ラスタースキャン方式)を用い、照射電流30pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0204】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度100ppm)、加速電圧100kV、電子電流100μA(10μC/cm²)の電子線を4回(ドーズ量40μC/cm²)、レジスト層に照射した。

10

【0205】

現像ステップにおいて、現像液ZED-N50(日本ゼオン(株)製)によってレジスト層を13で60秒間現像した。図28は、実施例3における現像結果を示す。図28(c)の左側部分には、設計サイズ100nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ110nmのライン(加工部)及び190nmのスペース(未加工部)が示されている。図28(c)の中央部分には、設計サイズ50nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ50nmのライン(加工部)及び200nmのスペース(未加工部)が示されている。図28(c)の右側部分には、設計50nmのライン及び100nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ50nmのライン(加工部)及び100nmのスペース(未加工部)が示されている。図28(d)の左側部分には、設計サイズ100nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ150nmのライン(加工部)及び150nmのスペース(未加工部)が示されている。図28(d)の中央部分には、設計サイズ50nmのライン及び200nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ55nmのライン(加工部)及び195nmのスペース(未加工部)が示されている。図28(d)の右側部分には、設計サイズ100nmのライン及び100nmのスペースに対して加工した後に得られたサイズ102nmのライン(加工部)及び98nmのスペース(未加工部)が示されている。

20

【0206】

実施例3の結果によれば、複合照射(活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行)におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価D(0)=862kGyとなり、パターンニング露光のみの感度D(0)=1050kGyよりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

30

【0207】

[実施例4]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。1回目の活性化ステップにおいて、活性化装置として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度<50ppm)、加速電圧100kV、電子電流100μA(20μC/cm²)の電子線を5回(ドーズ量100μC/cm²)、レジスト層に照射した。

40

【0208】

1回目の活性化ステップを実行し、インターバルとして窒素ガス中でレジスト層を5分間保持した後、2回目の活性化ステップを実行した。2回目の活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着:ラスタースキャン方式)を用い、照射電流16pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

50

【0209】

実施例4においては、2回目の活性化ステップを実行し、インターバルとして窒素ガス中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、1回目の活性化ステップの実行時に用いた活性化装置と同様の活性化装置を用い、窒素ガス気流中（酸素濃度 $< 50 \text{ ppm}$ ）、加速電圧 100 kV 、電子電流 $100 \mu\text{A}$ （ $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）の電子線を5回（ドーズ量 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）、レジスト層に照射した。

【0210】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した。図29(a)は、実施例4における現像結果を示す。

10

【0211】

実施例4の結果によれば、複合照射（活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行）におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 2190 \text{ kGy}$ となり、パターンング露光のみの感度 $D(0) = 2925 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

【0212】

[実施例5]

・レジスト層として化学増幅型レジストUV3を採用した。レジスト層（UV3）の膜厚は 200 nm であった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 16 pA 、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

20

【0213】

活性化ステップを実行し、インターバルとして窒素ガス中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源（型番：EB-ENGINE）を用い、加速電圧 100 kV 、電子電流 $50 \mu\text{A}$ （ $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）の電子線を2回（ドーズ量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）、レジスト層に照射した。

30

【0214】

潜像形成ステップの後、130、60秒間熱処理（PEB）を実施し、現像ステップにおいて、現像液テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TetraMethyl Ammonium Hydroxide、以下「TMAH」と記載する。）2.38%によってレジスト層を25で60秒間現像した。図29(b)は、実施例5における現像結果を示す。

【0215】

実施例5の結果によれば、複合照射（活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行）におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 155 \text{ kGy}$ となり、パターンング露光のみの感度 $D(0) = 194 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

40

【0216】

[実施例6]

・レジスト層として化学増幅型レジストUV3を採用した。レジスト層（UV3）の膜厚は 200 nm であった。活性化ステップにおいて、活性化装置として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源（型番：EB-ENGINE）を用い、加速電圧 100 kV 、電子電流 $50 \mu\text{A}$ （ $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）の電子線を2回（ドーズ量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）、レジスト層に照射した。

50

【0217】

活性化ステップを実行し、インターバルとして窒素ガス中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流16 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0218】

潜像形成ステップの後、130、60秒間熱処理（PEB）を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を25で60秒間現像した。図29（c）は、実施例6における現像結果を示す。

10

【0219】

実施例6の結果によれば、複合照射（活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行）におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 167 \text{ kGy}$ となり、パターンニング露光のみの感度 $D(0) = 194 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。

【0220】

[実施例7]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層（PMMA）の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流30 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

20

【0221】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、真空保管し、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置（Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba、以下「HIMAC」と記載する。）を用い、エネルギー6 MeV/u、重イオン Xe^{54+} 、7nC/pulse、 $1 \text{ E} + 10 \text{ ion} / \text{cm}^2$ （真空度 $5 \text{ E} - 5 \text{ Pa}$ ）、24でレジスト層に照射した。

30

【0222】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1：3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した。図30（a）は、実施例7における現像結果を示す。

【0223】

実施例7の結果によれば、複合照射（活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行）におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価 $D(0) = 2380 \text{ kGy}$ となり、パターンニング露光のみの感度 $D(0) = 2925 \text{ kGy}$ よりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。なお、高LET放射線単独の感度評価では、飛跡の重なりが大きいいため、レジスト感度は、必要以上のエネルギーが付与されているが、上記結果は、それでも総エネルギー量を削減していることになる。

40

【0224】

[実施例8]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層（PMMA）の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：

50

ラスターキャン方式)を用い、照射電流30 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0225】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、真空保管し、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてHIMACを用い、エネルギー6 MeV/u、重イオンKr³⁶⁺、7 nC/pulse、1E+9 ion/cm²(真空度5E-5 Pa)、24でレジスト層に照射した。

【0226】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した。図30(b)は、実施例8における現像結果を示す。

10

【0227】

実施例8の結果によれば、複合照射(活性化ステップとパターン潜像形成ステップの実行)におけるレジスト感度へのトータルの吸収線量から評価D(0)=2518 kGyとなり、パターン露光のみの感度D(0)=2925 kGyよりも総エネルギーで小さな値を示した。レジストの感度曲線の閾値前まで露光して、その後の露光量を減らすといった足し算ではなく、活性状態を維持した状態で再度露光することで、非線形の反応を利用し、解像度を維持した上で、高感度化できていることを示す。なお、高LET放射線単独の感度評価では、飛跡の重なりが大きいため、レジスト感度は、必要以上のエネルギーが付与されているが、上記結果は、それでも総エネルギー量を削減していることになる。

20

【0228】

[実施例9]

・レジスト層としてZEP520A(日本ゼオン株式会社製)を採用した。レジスト層(ZEP520A)の膜厚は280 nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(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30 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0229】

活性化ステップを実行した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として高圧水銀灯を用い、フィルターによりレジストの吸収のない波長(365 nm)の光のみ(ドーズ量2 J/cm²)をレジスト層に大気中で照射した。

30

【0230】

現像ステップにおいて、現像液ZED N50(日本ゼオン(株)製)によってレジスト層を22で60秒間現像した。図30(c)は、実施例9における現像結果を示す。

【0231】

実施例9の結果によれば、従来反応を誘起しないUV光の波長であるにもかかわらず、パターン露光のみのパターンニングに比べ、E(0)は高感度(54 uC/cm²)で露光が可能であることがわかった。

40

【0232】

[比較例1]

・実施例9との比較のため、比較例1では、下記に示す工程(単露光工程)でレジスト露光を行った。レジスト層としてZEP520A(日本ゼオン株式会社製)を採用した。レジスト層(ZEP520A)の膜厚は280 nmであった。高圧水銀灯を用い、フィルターにより365 nmの光のみ(ドーズ量2 J/cm²)をレジスト層に大気中で照射した。現像ステップにおいて、現像液ZED N50(日本ゼオン(株)製)によってレジスト層を22で60秒間現像を試みたが、レジスト層を現像できなかった。膜厚などの変化も観察されなかった。

【0233】

50

[実施例 10]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度 50ppm)で加速電圧100kV、電子電流200 μ A(20 μ C/cm²)の電子線を10回(ドーズ量200 μ C/cm²)、レジスト層に照射した。

【0234】

活性化ステップを実行し、真空下で試料を24時間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてSPRING-8を用い、BL27SUの分光用ビームラインにおいて、3.1nmの軟X線(水平、分解能30000、Crミラー有)をフラックス:4.43E+9photon/sで、真空中(1E-4Pa)にレジスト層に照射した。

10

【0235】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した結果、その感度は、露光量50.8mJ/cm²であった。

【0236】

[比較例 2]

・実施例10との比較のため、比較例2では、下記に示す工程(単露光工程)でレジスト露光を行った。レジスト層としてPMMA(アルドリッチ製、分子量350k)を採用した。レジスト層(PMMA)の膜厚は100nmであった。SPRING-8を用い、BL27SUの分光用ビームラインにおいて、3.1nmの軟X線(水平、分解能30000、Crミラー有)をフラックス:4.43E+9photon/sで、真空中(1E-4Pa)にレジスト層に照射した。現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した結果、その感度は、露光量220mJ/cm²であった。

20

【0237】

[実施例 11]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番:EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度 50ppm)で加速電圧100kV、電子電流200 μ A(20 μ C/cm²)の電子線を10回(ドーズ量200 μ C/cm²)、レジスト層に照射した。

30

【0238】

活性化ステップを実行し、真空下で試料を24時間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてSPRING-8を用い、BL27SUの分光用ビームラインにおいて、6.7nmのEUV光(垂直、分解能10000、Crミラー有)をフラックス:1.09E+10photon/sで、真空中(1E-4Pa)にレジスト層に照射した。

40

【0239】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1:3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した結果、その感度は、露光量87.3mJ/cm²であった。

【0240】

[実施例 12]

・レジスト層としてPMMAを採用した。レジスト層(PMMA)の分子量は350kであり、レジスト層の膜厚は100nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置としてSPRING-8を用い、BL27SUの分光用ビームラインにおいて、6.7nm

50

のEUV光(垂直、分解能10000、Crミラー有)をフラックス： $1.09E+10$ photon/sで、真空中($1E-4$ Pa)レジスト層に照射した。

【0241】

活性化ステップを実行し、試料を大気中5時間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として浜松ホトニクス株式会社の電子線照射源(型番：EB-ENGINE)を用い、窒素ガス気流中(酸素濃度50 ppm)で加速電圧100 kV、電子電流200 μ A (20μ C/cm²)の電子線を10回(ドーズ量200 μ C/cm²)、レジスト層に照射した。

【0242】

現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1：3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した結果、その感度は、露光量94.6 mJ/cm²であった。

10

【0243】

[比較例3]

・実施例11、実施例12との比較のため、比較例3では、下記に示す工程(単露光工程)でレジスト露光を行った。レジスト層としてPMMA(アルドリッチ製、分子量350 k)を採用した。レジスト層(PMMA)の膜厚は100 nmであった。Spring-8を用い、BL27SUの分光用ビームラインにおいて、6.7 nmのEUV光(垂直、分解能10000、Crミラー有)をフラックス： $1.09E+10$ photon/sで、真空中($1E-4$ Pa)にレジスト層に照射した。現像ステップにおいて、MIBKとIPAとを1：3の割合で混ぜた現像液によってレジスト層を13で60秒間現像した結果、その感度は、露光量430 mJ/cm²であった。

20

【0244】

本発明に係る実施形態においては、照射時又は照射後に環境制御(活性状態の維持又は促進)をした状態で、パターン形状照射と複数回のエリア照射とを組み合わせることにより、低線量のパターン形状照射でも精度の高いレジストパターンを作成できる。実施例9に示すように、パターン形状照射後に未照射レジストがまったく反応しない波長でのエリア照射によっても、活性状態を反応させることによりレジストパターンを形成できる。

【0245】

[実施例13]

以下に実施例13を説明する。実施例13においては、シクロヘキサノンに溶解させたベース樹脂としてのメチルメタクリレート系高分子(以下「MMA」と記載)に、酸発生剤(以下、「PAG」と記載)としてのDPI-PFBS 0.05 Mを添加し、さらに増感体前駆体としてDOMeBzHを0.1 M添加した混合物を実施例13のレジスト材料として調製した。調製したレジスト材料を、スピンコーター(ミカサ)を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、2000 rpm、30秒でスピンコートした。スピンコート後、熱処理を100で1分間行った。スピンコート後の膜厚を原子間力顕微鏡(以下「AFM」と記載、日立ハイテクサイエンス社NanoNavii IIS/SPA-300HV)を用いて計測した結果、厚さは、450 nmであった。

30

【0246】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式)を用い、照射電流12.5 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

40

【0247】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として東芝製のブラックライト(320 nm)を用い、大気中で1 mW/hの光源を用いて30秒、1分、2分、3分、5分、10分の紫外線を全面露光した。潜像形成ステップの後、100、60秒間熱処理(PEB)を実施し、現像ステップにおいて、現像液テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TetraMethyl Am

50

monium Hydroxide、以下「TMAH」と記載) 2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0248】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0249】

図31は、実施例13における現像後の75nmで描画したライン&スペースパターンのAFM像を示している。本実施形態により、75nmのライン&スペースパターンが高解像度で描画されていることがわかる。

10

【0250】

図32に、紫外線を全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に小さくなっていることがわかる。

【0251】

[実施例14]

実施例13のレジスト材料に対して、増感体前駆体を添加していないレジスト材料を調製し、同一条件にて現像までの工程を実施した。

【0252】

調製したレジスト材料を、スピナー(ミカサ)を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、2000rpm、30秒でスピコートした。スピコート後、熱処理を100℃で1分間行った。AFMを用いて、スピコート後の膜厚を計測した結果、厚さは、450nmであった。

20

【0253】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着:ラスタースキャン方式)を用い、照射電流12.5pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0254】

活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

30

【0255】

図33に、現像後のレジスト材料の感度曲線を示す。感度 E_0 は、約12mC/cm²であった。

【0256】

図34は、実施例14における現像後の75nmで描画したライン&スペースパターンのAFM像を示している。電子ビーム描画によって、75nmのライン&スペースパターンが、高解像度で描画されていることがわかる。

【0257】

また、活性化ステップを実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として東芝製のブラックライト(320nm)を用い、大気中で1mW/hの光源を用いて1分、5分、10分、15分、30分の紫外線の全面露光を行った。

40

【0258】

潜像形成ステップの後、100℃、60秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0259】

波長320nmの紫外線露光後の電子ビームの感度 E_0 を表に示す。紫外線を露光していない場合の感度 E_0 とほぼ等価であり、実施例13の光酸発生剤を添加したレジスト材料とは異なり、紫外線露光による高感度化がなされていないことがわかった。

【0260】

50

【表 1】

	1分	5分	10分	15分	30分
$E_0 (\mu C/cm^2)$	12.1	12.0	12.2	12.1	12.0

【0261】

[実施例15]

実施例13と同じレジスト材料を調製し、紫外線露光を実施しない場合の感度曲線を求めた。紫外線露光以外のステップは実施例13と同一である。

10

【0262】

図35に、感度曲線を示す。感度 E_0 は、 $56.5 \mu C/cm^2$ であったことから、実施例13に示した紫外線光を照射する潜像形成ステップを行うことで、著しい高感度化が行われていることがわかる。

【0263】

[実施例16]

実施例13で調製したレジスト材料を、スピナー（ミカサ）を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、 2000 rpm 、30秒でスピナーコートし、コート後、熱処理を 100°C で1分間行った。コート後の膜厚は、 450 nm であった。

20

【0264】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 12.5 pA 、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

【0265】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として日立製のブラックライト（ 365 nm ）を用い、大気中で 1 mW/h の光源を用いて10分、15分、30分の紫外線を全面露光した。

【0266】

潜像形成ステップの後、 100°C 、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を 25°C で1分間現像した。

30

【0267】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、 100°C 、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を 25°C で1分間現像した。

【0268】

図36は、実施例16における現像後の 75 nm で描画したライン&スペースパターンのAFM像を示している。本電子-光複合照射プロセスによって、 75 nm のライン&スペースパターンが、高解像度で描画されていることがわかる。

40

【0269】

図37に、 365 nm の紫外線を全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0270】

[実施例17]

実施例16のレジスト材料と比べて増感体前駆体を添加していないレジスト材料を調製し、当該レジスト材料に対して実施例16の同一条件で現像までの工程を実施した。

【0271】

調製したレジスト材料を、スピナー（ミカサ）を用いて、予めHMDS処理を行

50

ったシリコン基板の上に、2000rpm、30秒でスピコートした。スピコート後、熱処理を100℃で1分間行った。

【0272】

AFMを用いてスピコート後の膜厚を計測した結果、厚さは450nmであった。

【0273】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流12.5pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0274】

活性化ステップを実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として日立製のブラックライト（365nm）を用い、大気中で1mW/hの光源を用いて10分、15分、30分の紫外線の全面露光を行った。

10

【0275】

潜像形成ステップの後、100℃、60秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0276】

365nmの紫外線露光後の電子ビームの感度 E_0 を表に示す。紫外線を露光していない場合の感度 E_0 とほぼ等価であり、実施例13の光酸発生剤を添加したレジスト材料とは異なり、紫外線露光による高感度化がなされていないことがわかった。

20

【0277】

【表2】

	10分	15分	30分	45分	60分
$E_0(\mu C/cm^2)$	12.0	11.9	12.1	12.2	12.1

【0278】

[実施例18]

実施例13で調製したレジスト材料を、スピコーター（ミカサ）を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板の上に、2000rpm、30秒でスピコートし、コート後、熱処理を100℃で1分間行った。コート後の膜厚は、450nmであった。

30

【0279】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流20pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0280】

活性化ステップを実行し、直ちにパターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてLED光源（365nm、3Dライムライト）を用い、真空中で0.9mW/hの光源を用いて5分、10分、15分、30分の紫外線を全面露光した。

40

【0281】

潜像形成ステップの後、100℃、60秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

【0282】

図38に、LED光源からの365nmの紫外線を真空中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0283】

50

[実施例 19]

実施例 13 で調製したレジスト材料を、スピンコーター（ミカサ）を用いて、予め HMDS 処理を行ったシリコン基板上に、2000 rpm、30 秒でスピンコートし、コート後、熱処理を 100 で 1 分間行った。コート後の膜厚は、450 nm であった。

【 0284 】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置 JS M - 6500 F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 20 pA、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

【 0285 】

活性化ステップを実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を 2 分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として LED 光源（365 nm、3D ライムライト）を用い、大気中で 0.7 mW/h の光源を用いて 15 分、30 分、45 分の紫外線を全面露光した。

10

【 0286 】

潜像形成ステップの後、100、60 秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 TMAH 2.38% によってレジスト層を 24 で 1 分間現像した。

【 0287 】

図 39 に、LED 光源からの 365 nm の紫外線を大気中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

20

【 0288 】

[実施例 20]

シクロヘキサノンに溶解させた MMA に PAG（DPI - PFBS）、0.05 M を添加した系に、増感体前駆体として TriOMeBzH を 0.1 M 添加した混合物を実施例 20 のレジスト材料として調製した。スピンコーター（ミカサ）を用いて、予め HMDS 処理を行ったシリコン基板上に、4000 rpm、60 秒でスピンコートし、コート後、熱処理を 100 で 1 分間行った。コート後の膜厚は、AFM 測定の結果 140 nm であった。

【 0289 】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置 JS M - 6500 F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 12.5 pA、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

30

【 0290 】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を 1 分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として東芝製のブラックライト（320 nm）を用い、大気中で 1 mW/h の光源を用いて 5 分、10 分、30 分の紫外線を全面露光した。

【 0291 】

潜像形成ステップの後、100、1 分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 TMAH 2.38% によってレジスト層を 25 で 1 分間現像した。

40

【 0292 】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100、1 分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 TMAH 2.38% によってレジスト層を 25 で 1 分間現像した。

【 0293 】

図 40 に、紫外線を全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【 0294 】

[実施例 21]

50

レジスト材料について、紫外線露光を実施しない場合の、感度曲線を求めた。紫外線露光以外のステップは、実施例 20 と同一である。図 4 1 に、感度曲線を示す。感度 E_0 は、 13.8 mC/cm^2 であったことから、実施例 20 に示した紫外線露光を照射する潜像形成ステップを行うことで、高感度化が行われていることがわかる。

【0295】

[実施例 22]

実施例 20 のレジスト材料を、スピナー（ミカサ）を用いて、予め HMDS 処理を行ったシリコン基板上に、 4000 rpm 、60 秒でスピナーコートし、コート後、熱処理を 100°C で 1 分間行った。コート後の膜厚は、 140 nm であった。

【0296】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置 JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 12.5 pA 、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

【0297】

活性化ステップを実行し、直ちにパターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として LED 光源（ 365 nm 、3D ライムライト）を用い、真空中で 0.9 mW/h の光源を用いて 3 分、5 分、10 分、15 分の紫外線を全面露光した。

【0298】

潜像形成ステップの後、 100°C 、60 秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 TMAH 2.38% によってレジスト層を 24°C で 1 分間現像した。

【0299】

図 4 2 に、LED 光源からの 365 nm の紫外線を真空中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0300】

[実施例 23]

実施例 20 のレジスト材料を、スピナー（ミカサ）を用いて、予め HMDS 処理を行ったシリコン基板上に、 4000 rpm 、60 秒でスピナーコートし、コート後、熱処理を 100°C で 1 分間行った。コート後の膜厚は、 140 nm であった。

【0301】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置 JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流 12.5 pA 、加速電圧 30 keV の電子線をレジスト層に照射した。

【0302】

活性化ステップを実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を 1 分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部として LED 光源（ 365 nm 、3D ライムライト）を用い、大気中で 0.7 mW/h の光源を用いて 5 分、10 分、15 分の紫外線を全面露光した。

【0303】

潜像形成ステップの後、 100°C 、60 秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 TMAH 2.38% によってレジスト層を 24°C で 1 分間現像した。

【0304】

図 4 3 に、LED 光源からの 365 nm の紫外線を大気中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0305】

[実施例 24]

シクロヘキサノンに溶解させたメチルメタクリレート系高分子（以下「MMA」と記載）に酸発生剤（以下、「PAG」と記載、DPI-PFBS）、 0.05 M を添加した系

10

20

30

40

50

に、増感体前駆体としてDOBzMMを0.1M添加した混合物を実施例24のレジスト材料として調製した。

【0306】

調製したレジスト材料を、スピコート（ミカサ）を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、4000rpm、120秒でスピコートした。スピコート後、熱処理を100℃で1分間行った。

【0307】

スピコート後の膜厚をAFM（日立ハイテクサイエンス社NanoNavi II / SPA-300HV）を用いて計測した結果、厚さは、90nmであった。

【0308】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流12.5pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0309】

活性化ステップを実行し、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを真空中で実行した。

【0310】

パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてLED光源（365nm、3Dライムライト）を用い、真空中で0.9mW/hの光源を用いて10分、15分の紫外線を全面露光した。紫外線露光をしていない系も準備した。

【0311】

潜像形成ステップの後、100℃、60秒間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

【0312】

図44に、LED光源からの365nmの紫外線を真空中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0313】

[実施例25]

実施例24のレジスト材料に、トリオクチルアミン（TOA）を0.005M添加し、シクロヘキサノンを用いて、5倍に希釈してレジスト材料を調製し、1000rpm、60秒でスピコートし、コート後、熱処理を100℃で1分間行った。コート後の膜厚は、50nmであった。

【0314】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流30pA、加速電圧30keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0315】

活性化ステップ実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を1分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製のSLUV-6（365nm）を用い、大気中で0.7mW/hの光源を用いて5分、10分、15分の紫外線を全面露光した。

【0316】

潜像形成ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

【0317】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。図45、図46および図47に、潜像形成ステップによるパターン形成後のSEM像を示す。

10

20

30

40

50

【0318】

[実施例26]

実施例25のレジスト材料を使い、活性化ステップにおいて、活性化装置としてENERGETIQ社の感度評価装置(EQ-10M キセノンプラズマ, フレーム露光)を用い、波長13.5nm、0.01mJ/cm²/sの極端紫外線(EUV光)をレジスト層に照射した。

【0319】

活性化ステップ実行後、インターバルとして真空デシケータ中でレジスト層を5分間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製のSLUV-6(365nm)を用い、大気中で0.7mW/hの光源を用いて5分、10分、15分の紫外線を全面露光した。

10

【0320】

潜像形成ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

【0321】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を24℃で1分間現像した。図48に、LED光源からの365nmの紫外線を真空中全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。

20

【0322】

[実施例27]

実施例25のレジスト材料を用いて、活性化ステップにおいて、活性化装置として株式会社エリオニクスのパターンニング装置ELS-7700T(ベクタースキャン方式)を用い、照射電流20pA、加速電圧75kVの電子線をレジスト層に照射した。

【0323】

活性化ステップ実行後、真空保管し、真空中でパターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製のSLUV-6(365nm)を用い、石英窓を通して0.8mW/hの光源を用いて15分の紫外線を全面露光した。

30

【0324】

潜像形成ステップの後、大気中に取り出し、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0325】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液TMAH2.38%によってレジスト層を25℃で1分間現像した。図49、図50に、潜像形成ステップによるパターン形成後のSEM像を示す。

【0326】

[実施例28]

シクロヘキサノンに溶解させたメチルメタクリレート系高分子(以下「MMA」と記載)にPAGとしてスルフォニウム塩系のPBpS-PFBSを0.05M添加した系に、増感体前駆体としてDOBzMMを0.1M添加した混合物を実施例28のレジスト材料として調製した。

40

【0327】

調製したレジスト材料を、スピコーター(ミカサ)を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、4000rpm、120秒でスピコートした。スピコート後、熱処理を110℃で1分間行った。

【0328】

スピコート後の膜厚をAFM(日立ハイテクサイエンス社NanoNavi II /

50

S P A - 3 0 0 H V) を用いて計測した結果、厚さは、49 nmであった。

【0329】

活性化ステップにおいて、活性化装置として株式会社エリオニクスのパターニング装置 E L S - 7 7 0 0 T (ベクタースキャン方式)を用い、照射電流10 pA、加速電圧75 kVの電子線をレジスト層に照射した。

【0330】

活性化ステップ実行後、真空保管し、真空中でパターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製の S L U V - 6 (365 nm)を用い、石英窓を通して0.8 mW/hの光源を用いて10分、30分の紫外線を全面露光した。

10

【0331】

潜像形成ステップの後、100℃、1分間熱処理を窒素気流中で実施し、現像ステップにおいて、現像液 T M A H 2 . 3 8 % によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0332】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 T M A H 2 . 3 8 % によってレジスト層を25℃で1分間現像した。

【0333】

図51に、紫外線を全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

20

【0334】

[実施例29]

シクロヘキサノンに溶解させたメチルメタクリレート系高分子(以下「MMA」と記載)にPAGとして、DPI-PFBsを0.05 M添加した系に、増感体前駆体としてDOBzMMを0.05 M、TetraMeBzHを0.05 M添加した混合物を実施例29のレジスト材料として調製した。

【0335】

調製したレジスト材料を、スピナー(ミカサ)を用いて、予めHMDS処理を行ったシリコン基板上に、4000 rpm、120秒でスピコートした。スピコート後、熱処理を100℃で1分間行った。

30

【0336】

スピコート後の膜厚をAFM(日立ハイテクサイエンス社NanoNavi II/SPA-300HV)を用いて計測した結果、厚さは、60 nmであった。

【0337】

活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターニング装置JSM-6500F(ビームブランカー装着:ラスタースキャン方式)を用い、照射電流20 pA、加速電圧30 keVの電子線をレジスト層に照射した。

【0338】

活性化ステップ実行後、インターバルとして大気中でレジスト層を30秒間保持した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製の S L U V - 6 (365 nm)を用い、大気中で0.7 mW/hの光源を用いて3分、5分、10分の紫外線を全面露光した。

40

【0339】

潜像形成ステップの後、110℃、1分間熱処理を大気中で実施し、現像ステップにおいて、現像液 T M A H 2 . 3 8 % によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

【0340】

なお、一部の試料については、活性化ステップの後、100℃、1分間熱処理を実施し、現像ステップにおいて、現像液 T M A H 2 . 3 8 % によってレジスト層を24℃で1分間現像した。

50

【0341】

図52に、紫外線を全面露光した際の電子ビームの感度曲線を示す。電子ビームによるレジスト材料の感度 E_0 は、紫外線の露光量の増加と共に、小さくなっていることがわかる。

【0342】

[実施例30]

レジスト層としてZEP520A（日本ゼオン株式会社製）を採用した。レジスト層（ZEP520A）の膜厚はAFM測定から300nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流28pA、加速電圧30kVの電子線をレジスト層に照射した。

10

【0343】

活性化ステップを実行した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製SLUV-6ブラックライトを用い、フィルターによりレジストの吸収のない波長（365nm）の光のみ大気中で0.7mW/hの光源を用いて15分、20分、30分、60分のUVを全面露光した。なお、UV未露光の系についても同様の手順で実施した。

【0344】

現像ステップにおいて、現像液ZED-N50（日本ゼオン（株）製）によってレジスト層を24で60秒間現像した。

20

【0345】

図53に、実施例30における感度曲線を示す。実施例30の結果によれば、従来反応を誘起しないUV光の波長であるにもかかわらず、パターンニング露光のみのパターンニングに比べ、15分程度のUV露光により、3割程度高感度化されることがわかった。

【0346】

[実施例31]

レジスト層としてZEP520A（日本ゼオン株式会社製）を採用した。レジスト層（ZEP520A）の膜厚はAFM測定から50nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として日本電子株式会社のパターンニング装置JSM-6500F（ビームブランカー装着：ラスタースキャン方式）を用い、照射電流30pA、加速電圧30kVの電子線をレジスト層に照射した。

30

【0347】

活性化ステップを実行した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製SLUV-6ブラックライトを用い、フィルターによりレジストの吸収のない波長（365nm）の光のみ大気中で0.7mW/hの光源を用いて15分のUVを全面露光した。なお、UV未露光の系についても同様の手順で実施した。

【0348】

現像ステップにおいて、現像液ZED-N50（日本ゼオン（株）製）によってレジスト層を13で60秒間現像した。図54に得られた加工パターンのSEM像を示す。

40

【0349】

[実施例32]

レジスト層としてZEP520A（日本ゼオン株式会社製）を採用した。レジスト層（ZEP520A）の膜厚はAFM測定から50nmであった。活性化ステップにおいて、活性化装置として株式会社エリオニクス社のパターンニング装置ELS-7700T（ベクタースキャン方式）を用い、照射電流100pA、加速電圧75kVの電子線をレジスト層に照射した。

【0350】

活性化ステップを実行した後、パターン潜像形成ステップを実行した。パターン潜像形成ステップにおいて、パターン潜像形成部としてアズワン製SLUV-6ブラックライト

50

を用い、フィルターによりレジストの吸収のない波長（365 nm）の光のみ大気中で0.7 mW/hの光源を用いて15分のUVを全面露光した。なお、UV未露光の系についても同様の手順で実施した。

【0351】

現像ステップにおいて、現像液ZED N50（日本ゼオン（株）製）によってレジスト層を13で60秒間現像した。図55に得られた加工パターンのSEM像を示す。

【0352】

[実施例33]

メチルメタクリレート系高分子に酸発生剤0.05 Mを添加した系を新規プロセス用のレジスト材料として調整した。レジスト層の膜厚はAFM測定から70 nmであった。浜松ホトニクス（株）の電子線露光装置（E B - e n g i n e）内の真空/不活性ガス環境下照射室の中にLED光素子を組み込んで、365 nm光と電子線の同時露光が可能な装置に改造した複合露光装置を製作した。

【0353】

活性化ステップにおいて、活性化装置として当該電子線を用い、更にパターン潜像形成装置として365 nmのLED光を用い、真空下でステンシルマスク（72 μm角）を通して、照射電流5 μA/cm²、加速電圧100 kVの電子線をレジスト層に露光し、更に0.91 mW/hの出力の365 nm UV光をレジスト層に露光し、活性化ステップとパターン潜像形成ステップとを実行した。

【0354】

現像ステップにおいて、現像液TMAH 2.38%によってレジスト層を24で60秒間現像した。表に、実施例33における電子線の露光量と膜厚を示す。

【0355】

【表3】

露光量(μC/cm ²)	1	2	3	4	5	6	7	8
規格化膜厚	1	1	0.99	0.82	0.13	0	0	0

【0356】

比較として、365 nmのUV光を露光していないものも行った。そのときの電子線の露光量と膜厚を示す。

【0357】

【表4】

露光量(μC/cm ²)	4	8	10	12	14	16	18	20
規格化膜厚	1	1	0.93	0.91	0.77	0.21	0.13	0

【0358】

実施例33の結果によれば、UVを同時照射していない系（比較例）に比べ、同時照射することで、感度が約4倍高感度化されている。

【0359】

以上、図1～図55を参照して本発明に係る実施形態を説明した。本発明に係る実施形態によれば、パターン解像度を維持しながら、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が達成される。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が長くなり、保守及び運転コストも大幅に低減できる。

【産業上の利用可能性】

【0360】

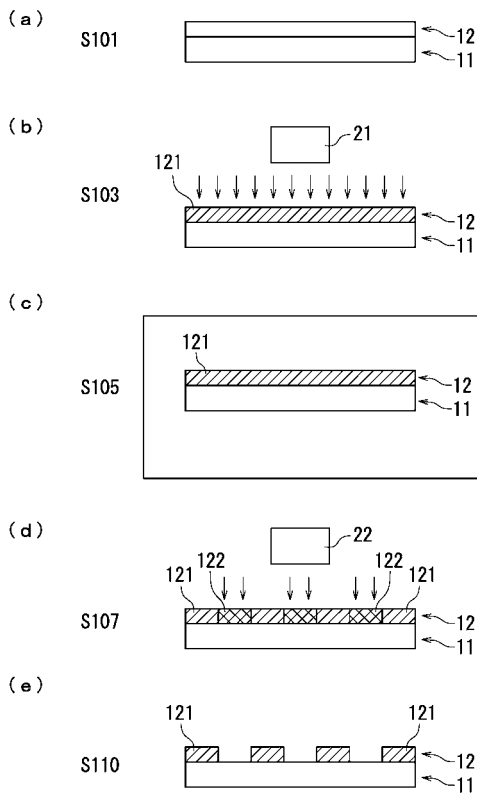
本発明のレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置、レジストパターン形成装置およびレジスト材料は、基板上にレジストパターンを形成する露光工程に好適に用いられる。本発明のレジストパターン形成方法、レジスト潜像形成装置、レジストパターン形成装置およびレジスト材料によれば、レジストの感度を向上させることができる。

【符号の説明】

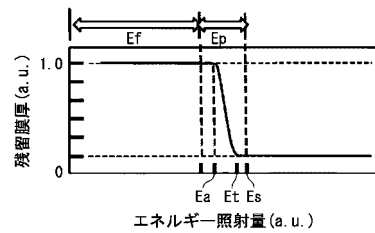
【0361】

- 1 1 基板
- 1 2 レジスト層
- 1 2 1 第1露光部位
- 1 2 2 第2露光部位
- 2 1 活性化エネルギー源
- 2 2 潜像形成エネルギー源

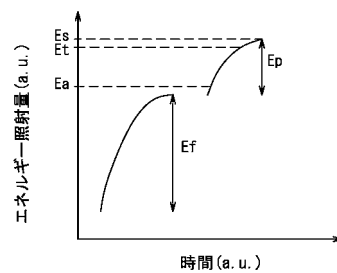
【図1】



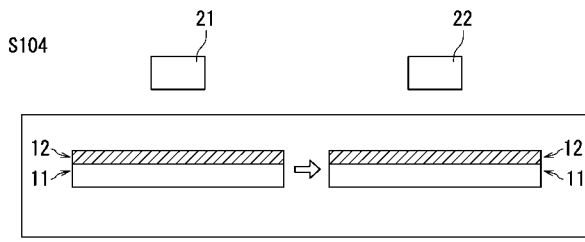
【図2】



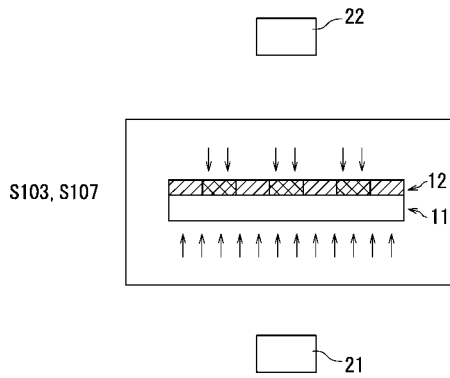
【図3】



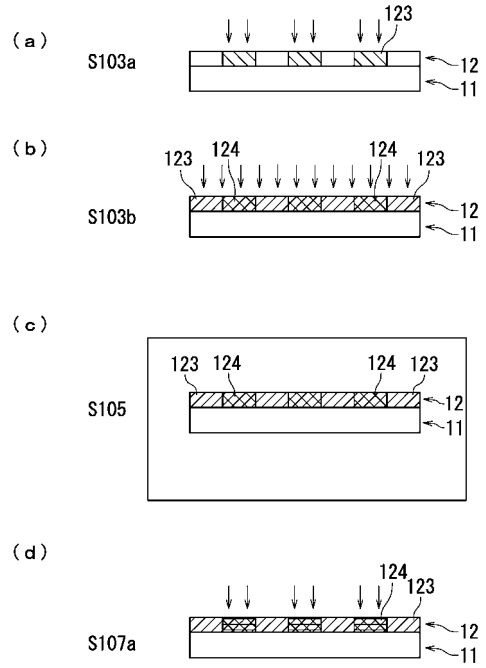
【 図 4 】



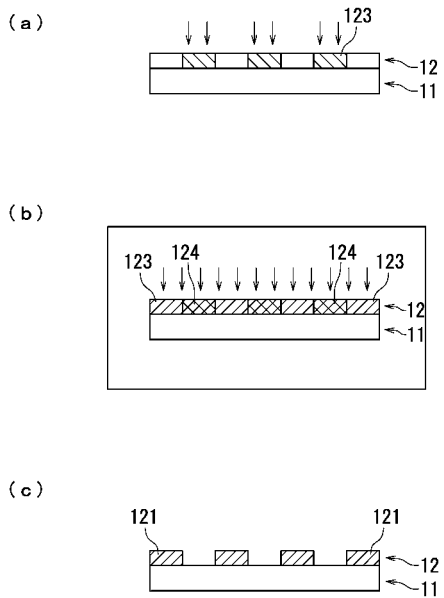
【 図 5 】



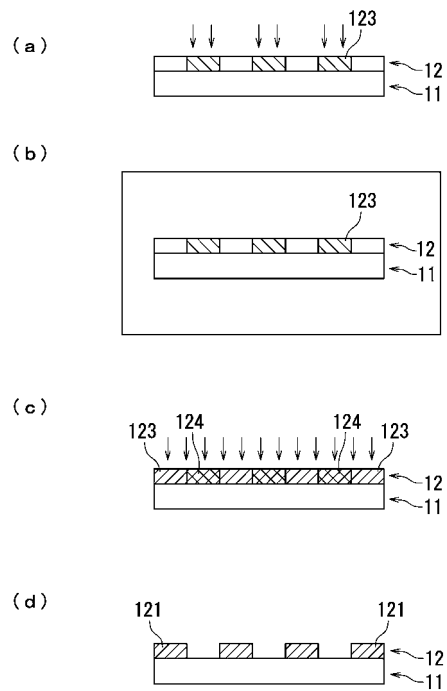
【 図 6 】



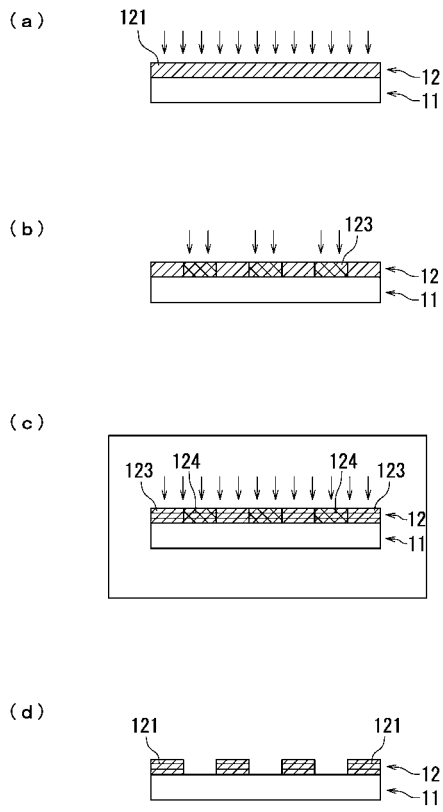
【 図 7 】



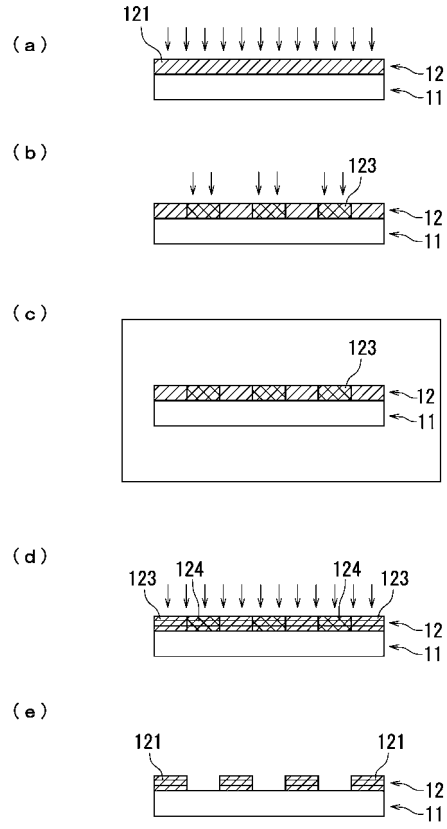
【 図 8 】



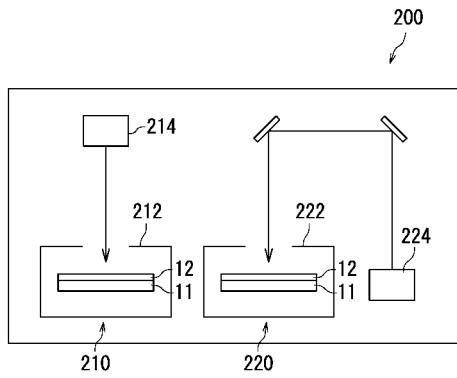
【 図 9 】



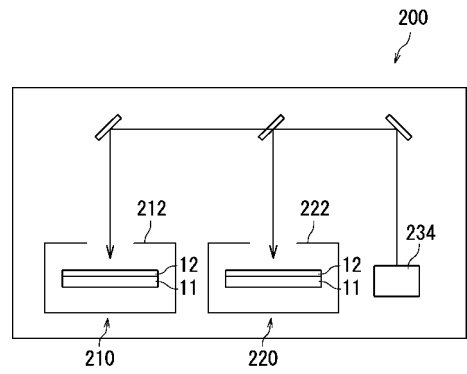
【 図 1 0 】



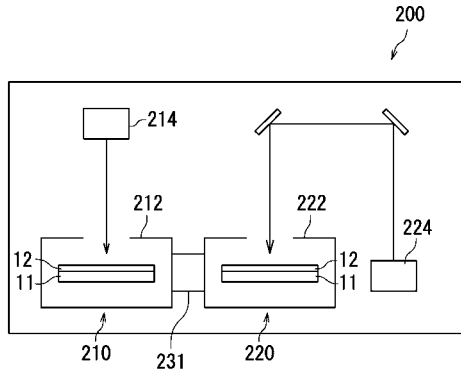
【 図 1 1 】



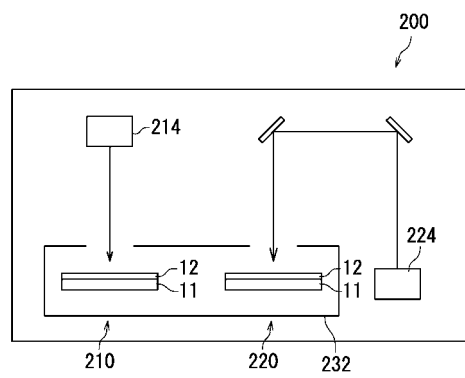
【 図 1 2 】



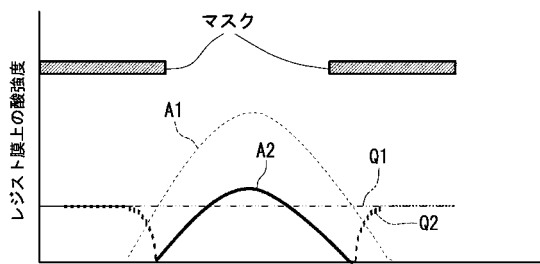
【 図 1 3 】



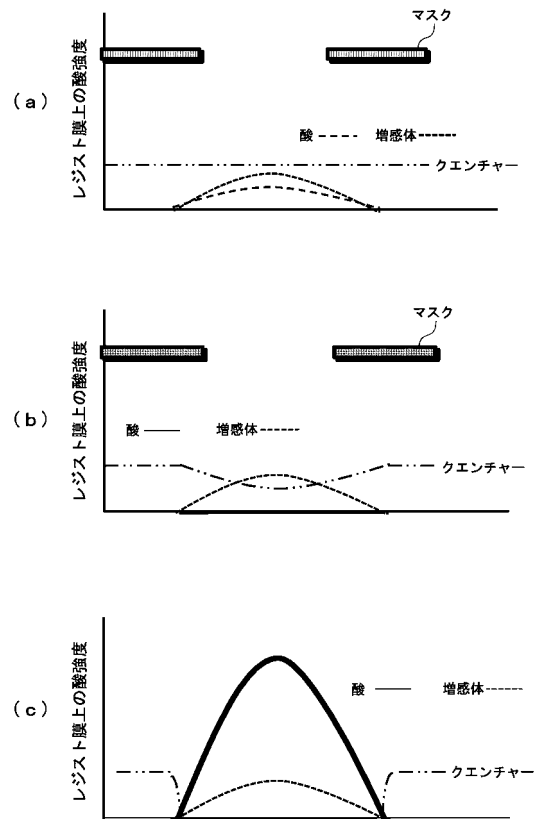
【 図 1 4 】



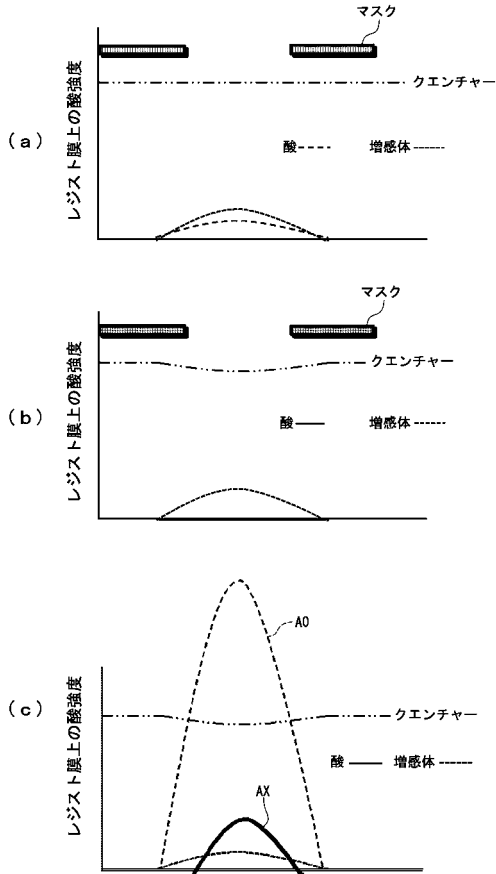
【 図 1 5 】



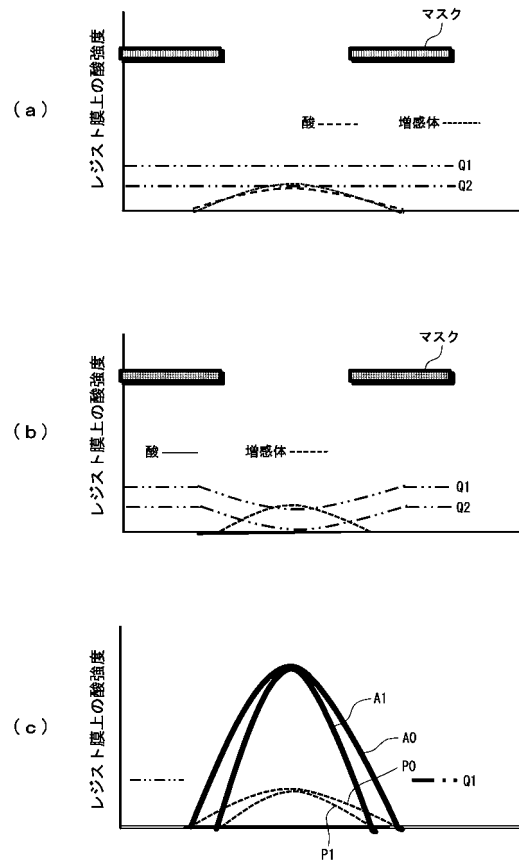
【 図 1 6 】



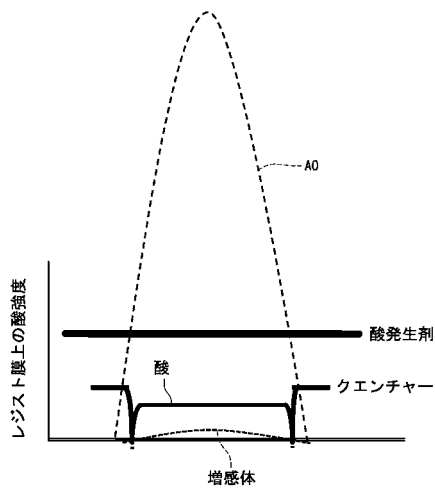
【 図 1 7 】



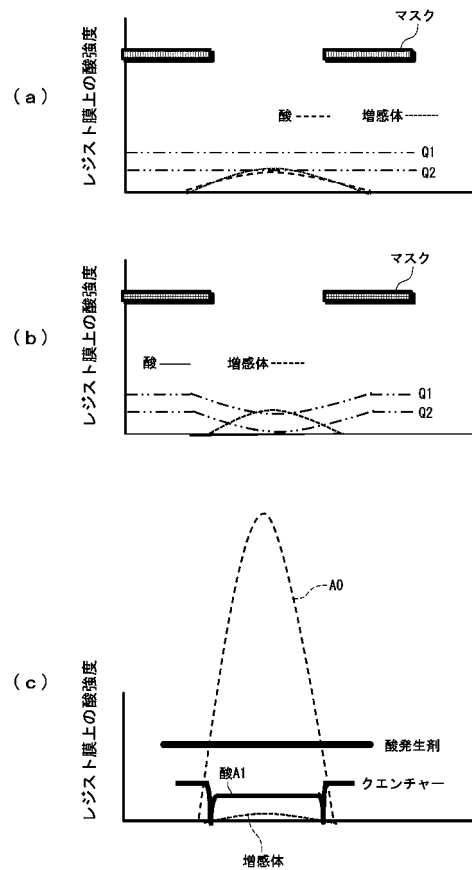
【 図 1 8 】



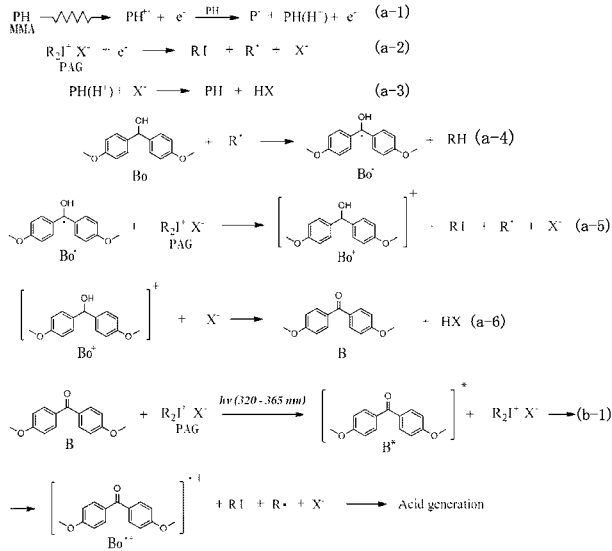
【 図 1 9 】



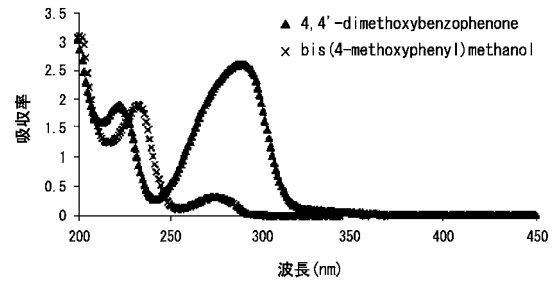
【 図 2 0 】



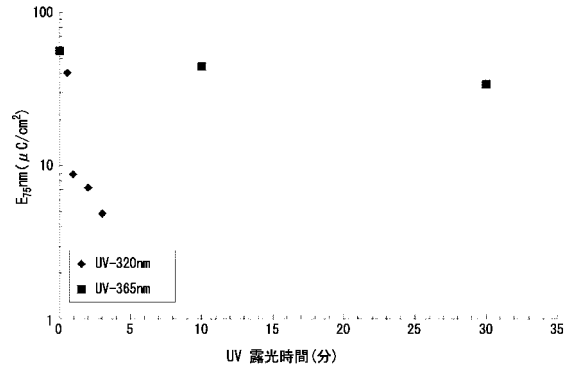
【 図 2 1 】



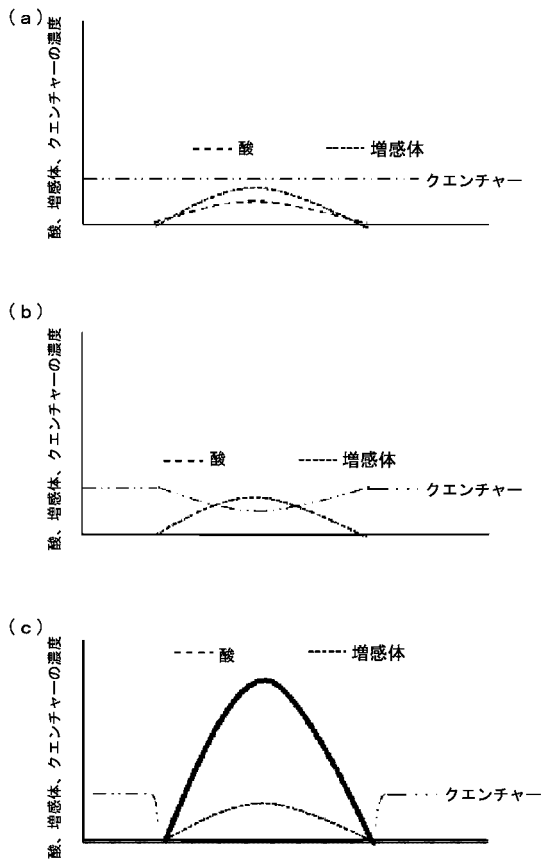
【 図 2 3 】



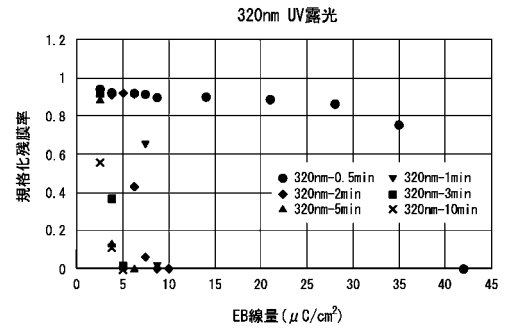
【 図 2 4 】



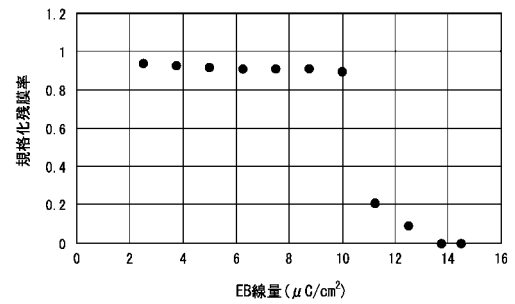
【 図 2 5 】



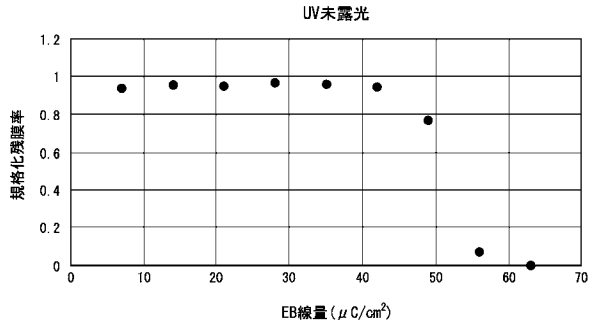
【 図 3 2 】



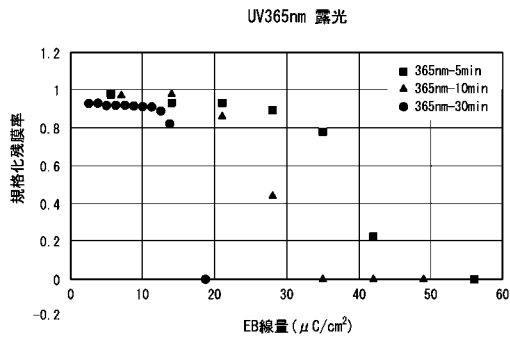
【 図 3 3 】



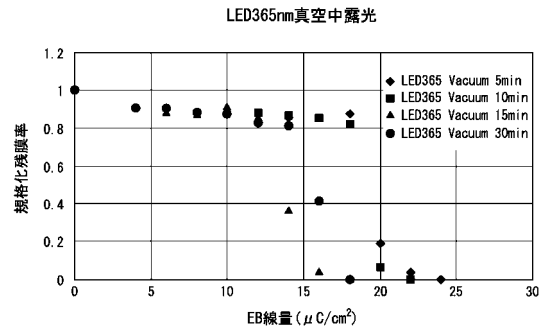
【 図 3 5 】



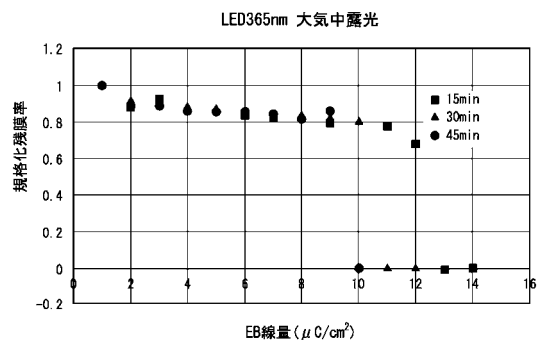
【 図 3 7 】



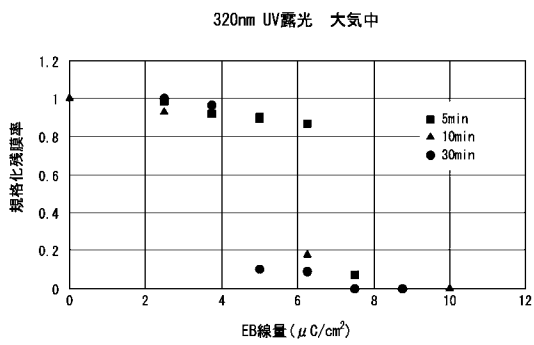
【 図 3 8 】



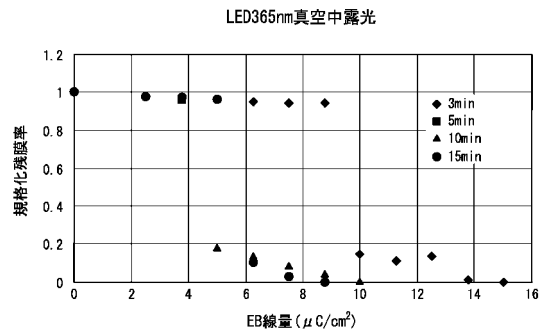
【 図 3 9 】



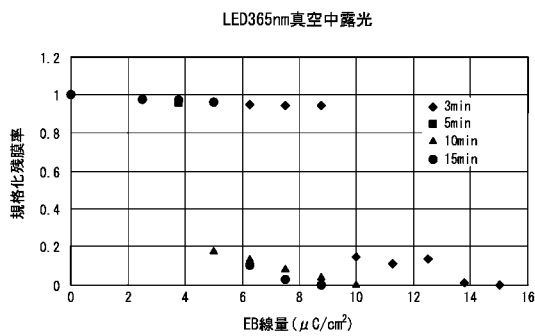
【 図 4 0 】



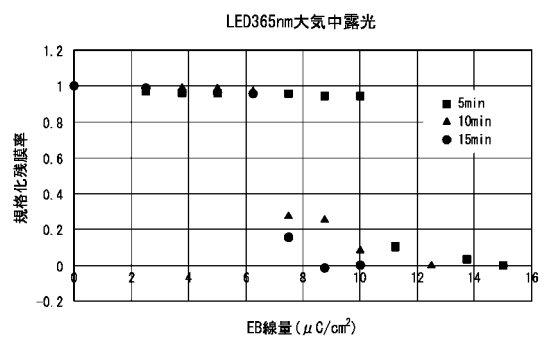
【 図 4 2 】



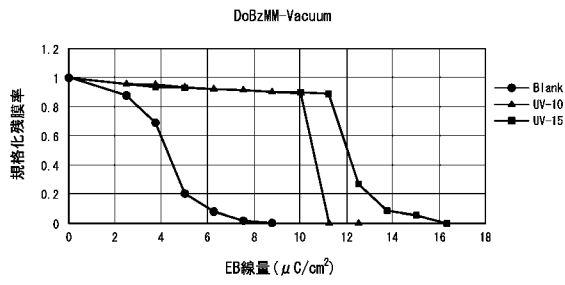
【 図 4 1 】



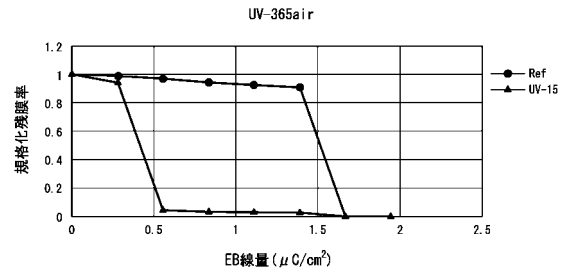
【 図 4 3 】



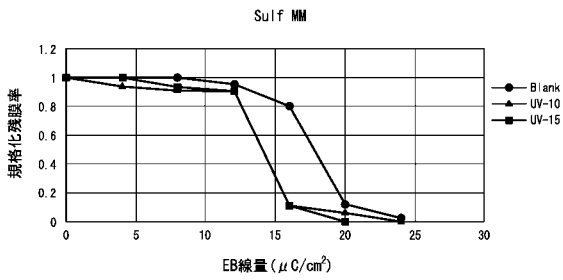
【 図 4 4 】



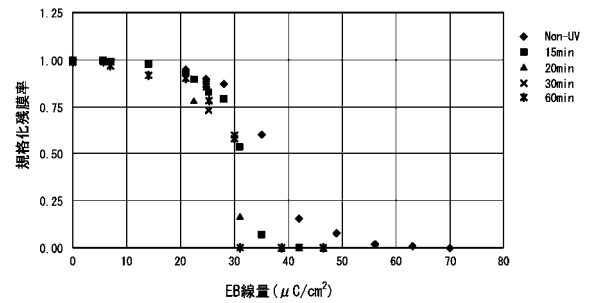
【 図 4 8 】



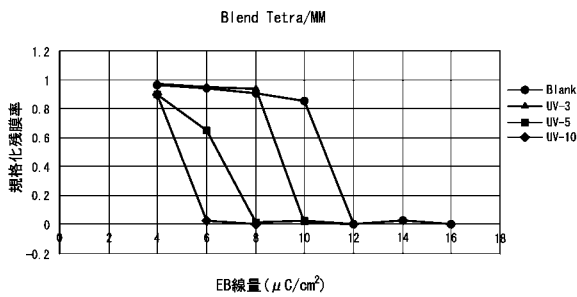
【 図 5 1 】



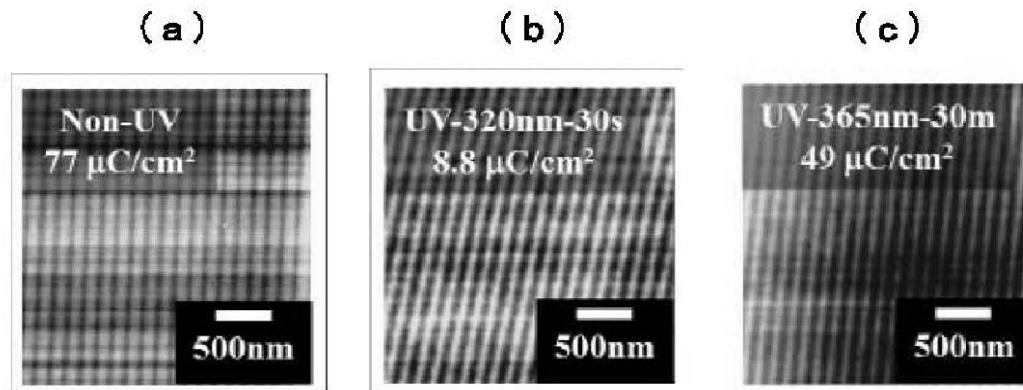
【 図 5 3 】



【 図 5 2 】

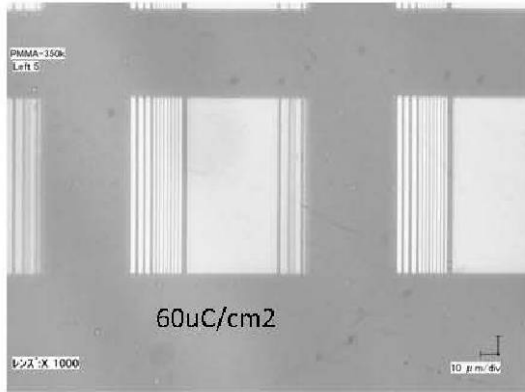


【 図 2 2 】

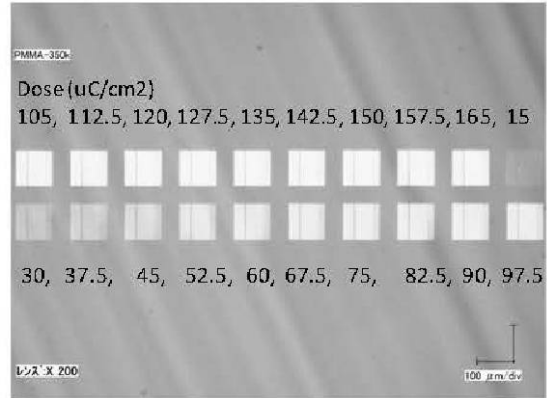


【 図 2 6 】

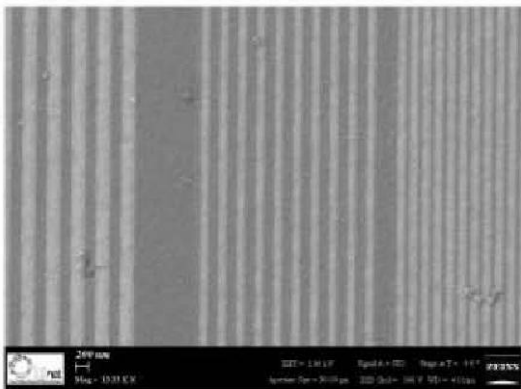
(a)



(b)

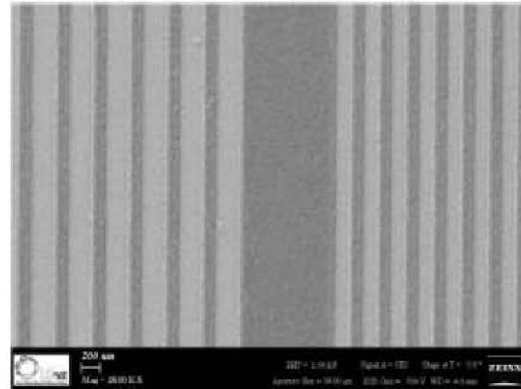


(c)



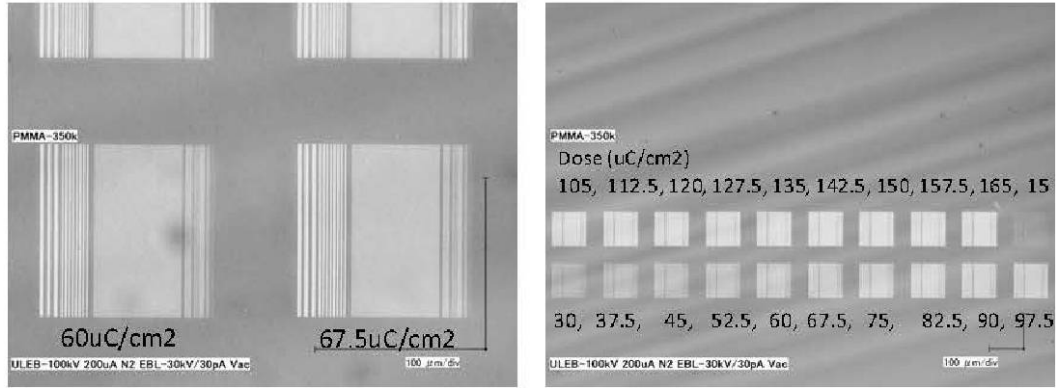
67.5uC/cm2

(d)



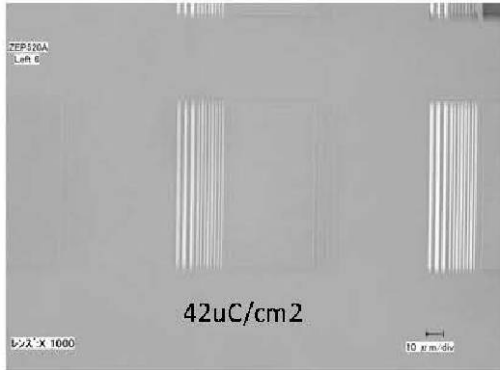
142.5uC/cm2

【 図 2 7 】

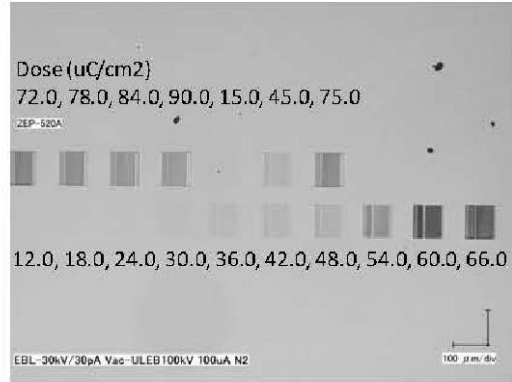


【 図 28 】

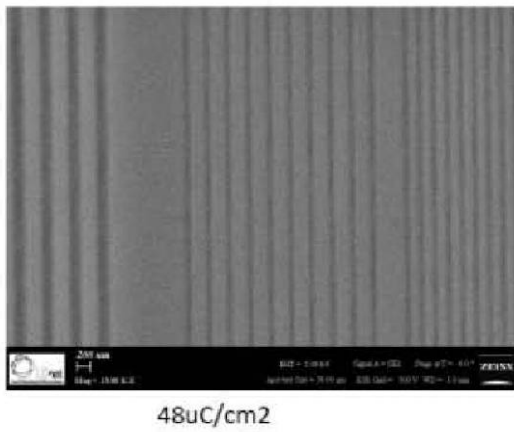
(a)



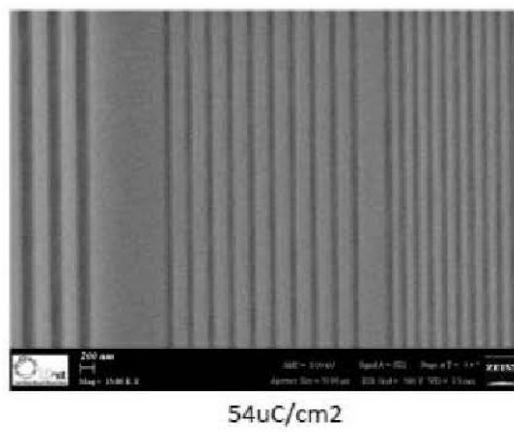
(b)



(c)

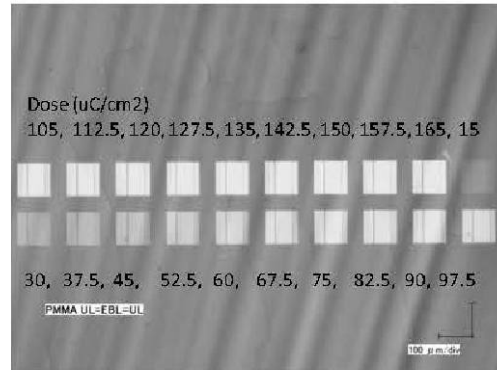
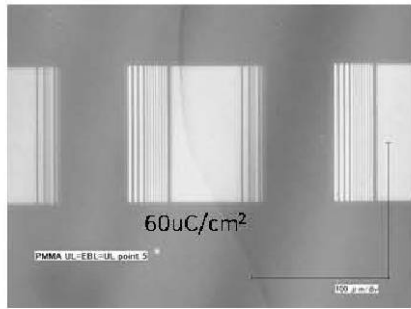


(d)

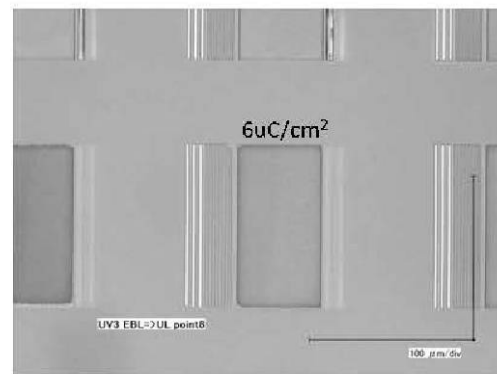


【 図 29 】

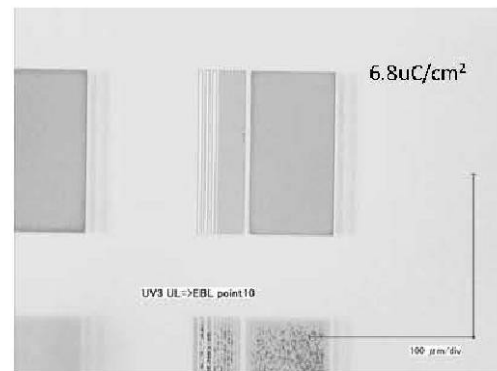
(a)



(b)

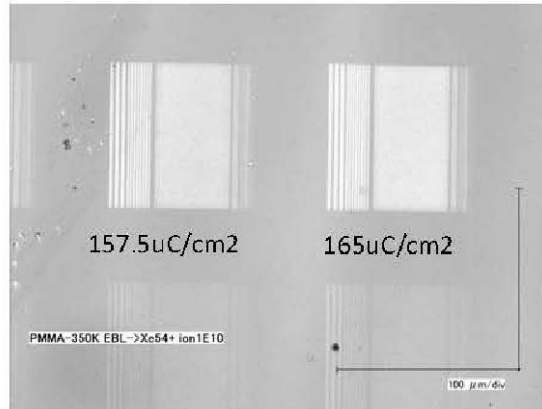


(c)

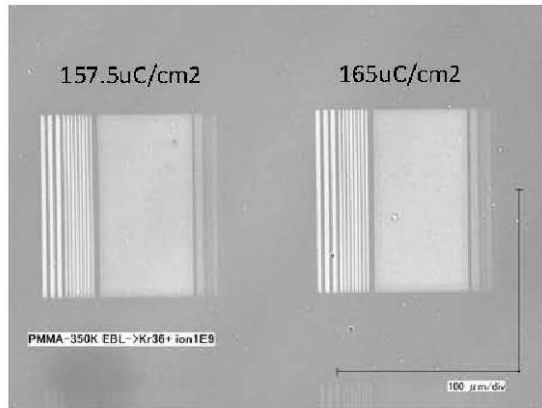


【 図 3 0 】

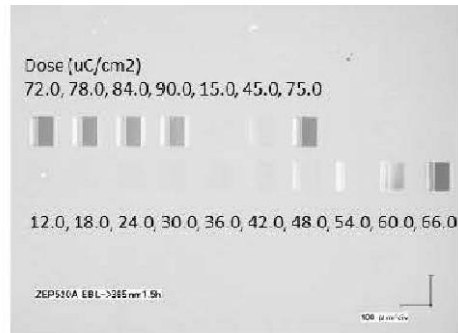
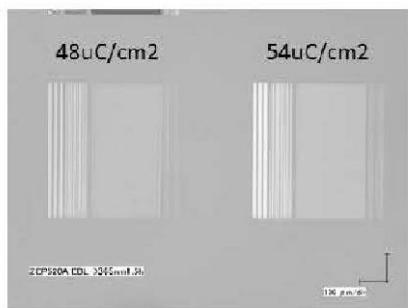
(a)



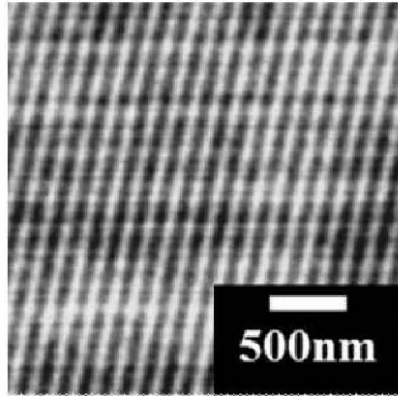
(b)



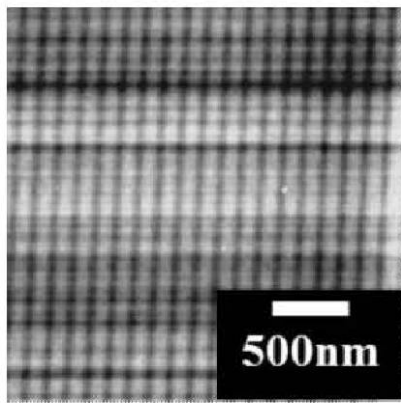
(c)



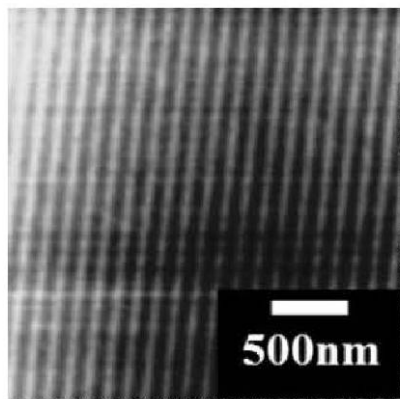
【 図 3 1 】



【 図 3 4 】

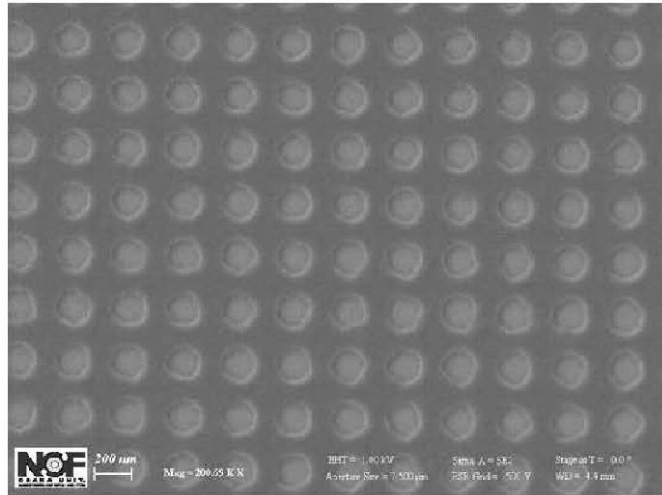


【 図 3 6 】

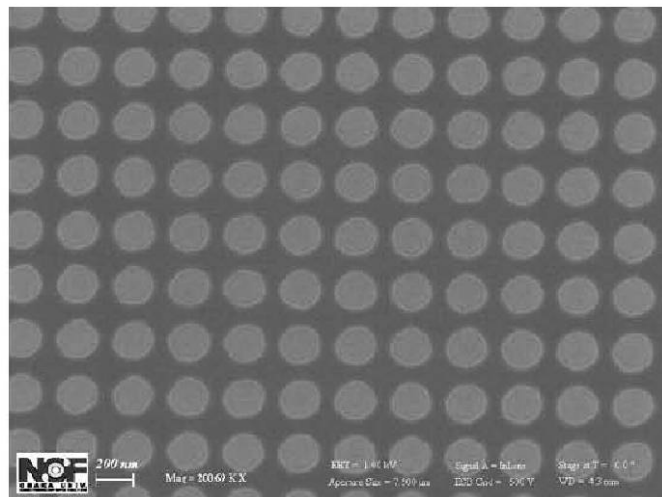


【 図 4 5 】

(a)

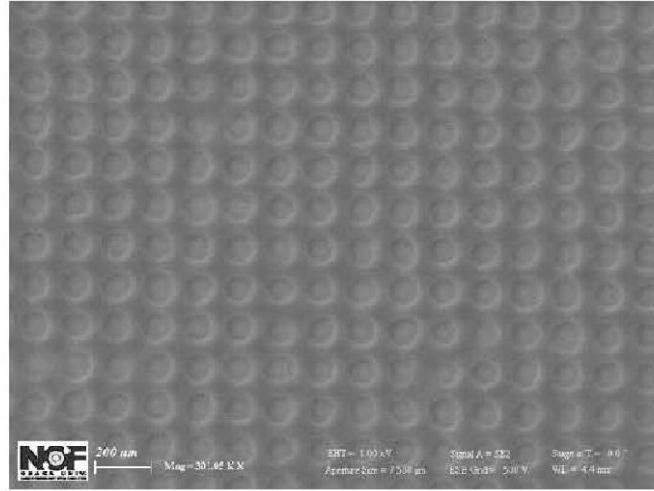


(b)

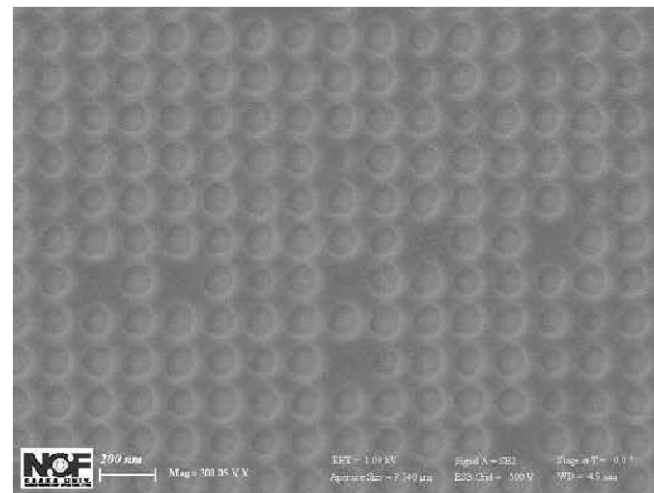


【 図 4 6 】

(a)

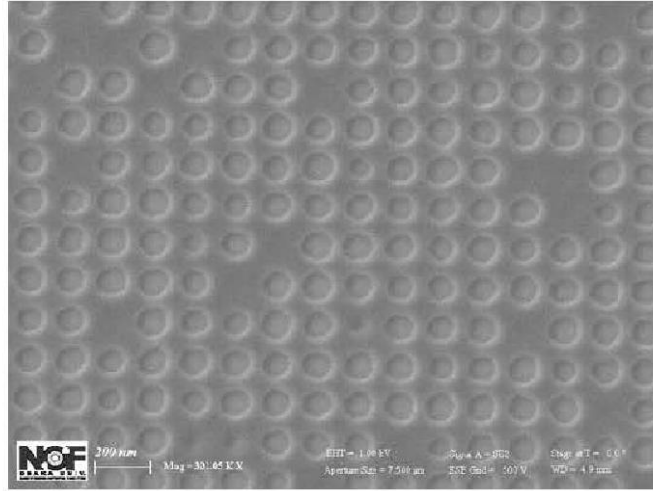


(b)

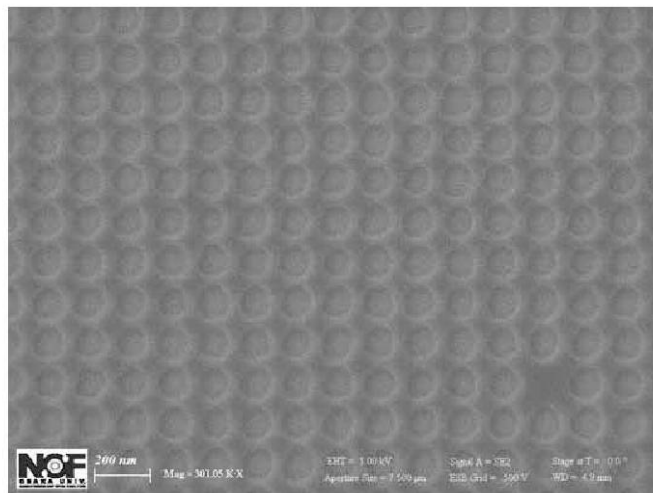


【 図 4 7 】

(a)

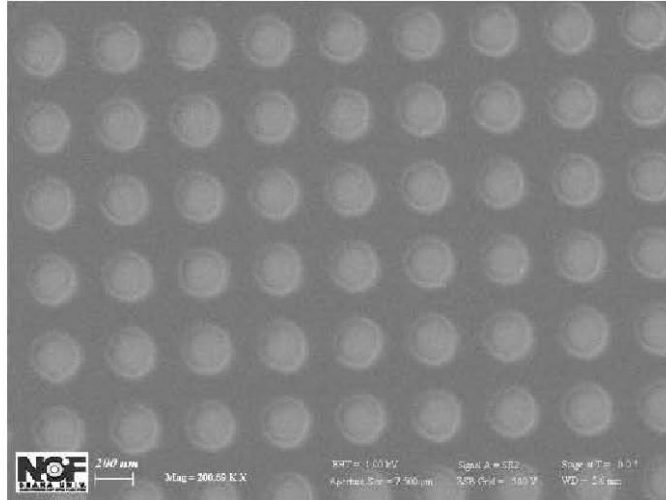


(b)

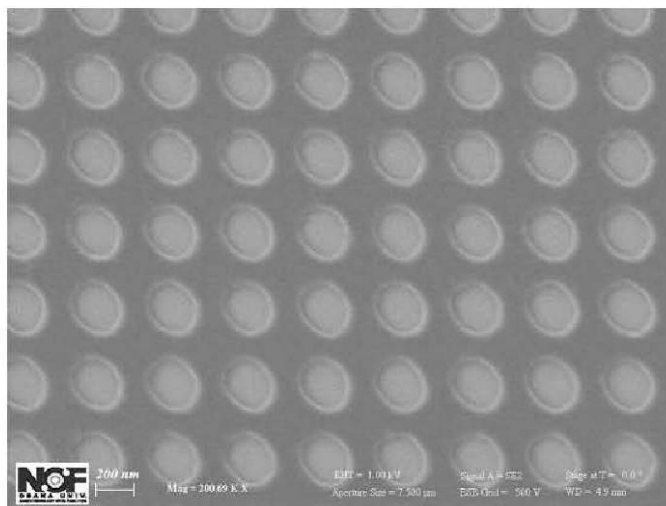


【 図 4 9 】

(a)

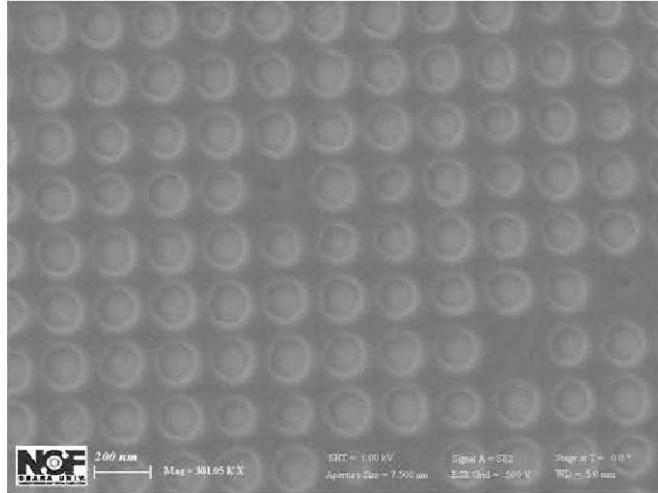


(b)

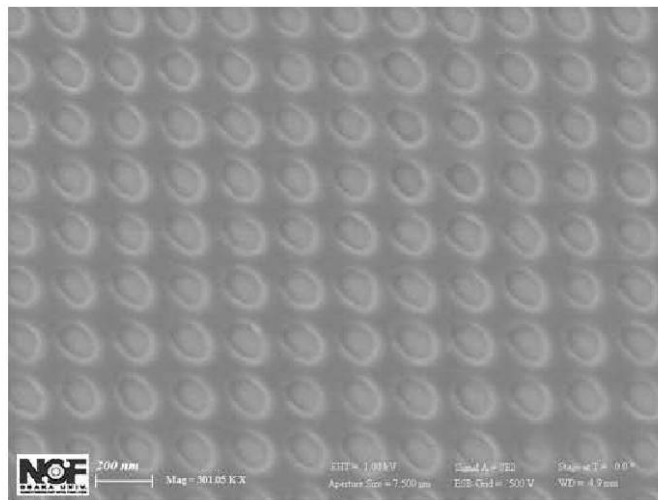


【 図 5 0 】

(a)

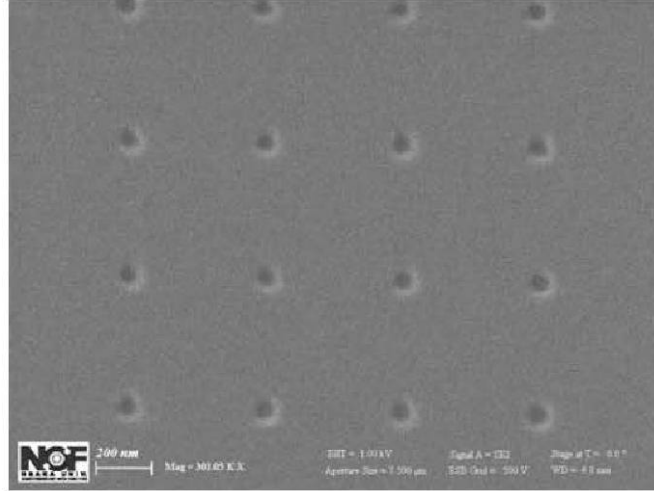


(b)

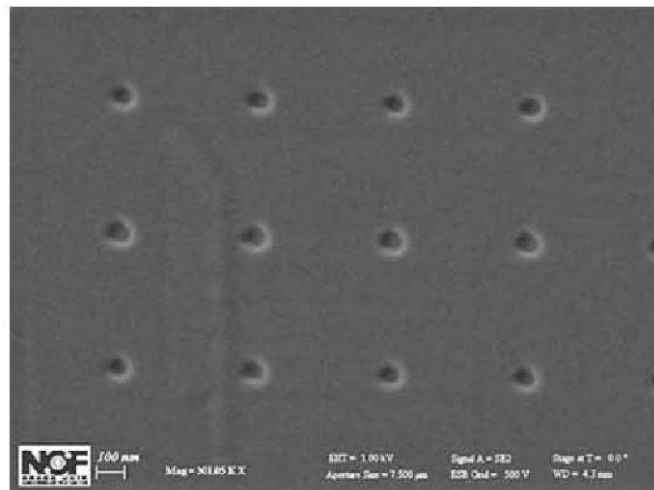


【 図 5 4 】

(a)

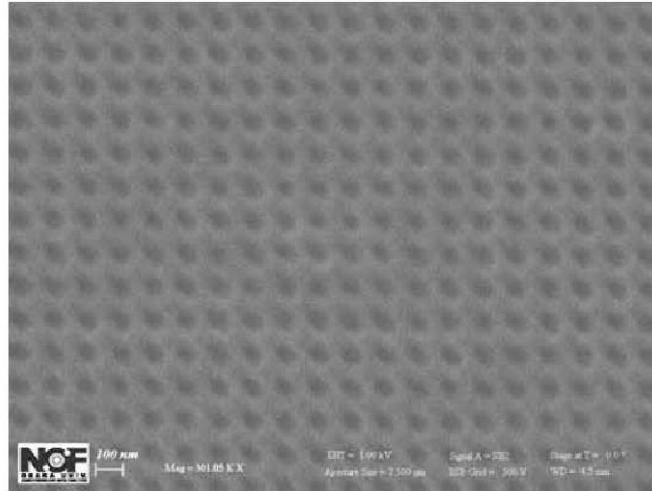


(b)

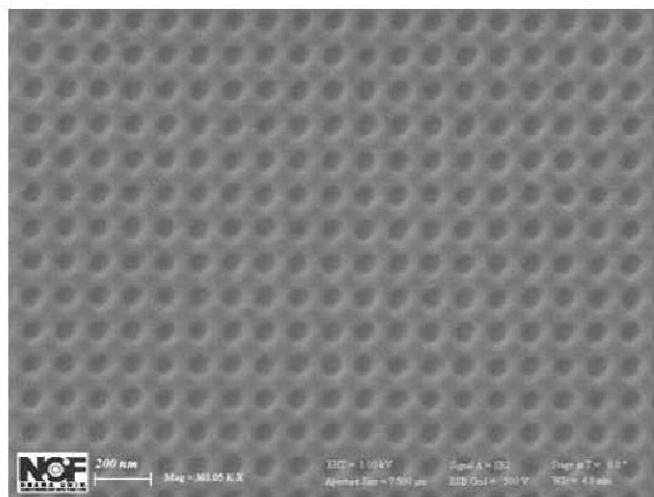


【 図 5 5 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(出願人による申告)平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(チーム型研究(CREST))「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」に係る委託業務、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

Fターム(参考) 2H196 AA26 BA11 DA02 EA04 EA06 EA12 EA13 FA02 JA03
2H197 AB15 CA02 CA03 CA06 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03
JA12 JA13 JA14