

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5239371号  
(P5239371)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>HO 1 L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 L	21/30 5 1 4 A
<b>GO 3 F</b>	<b>7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 F	7/038 6 0 1
<b>GO 3 F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 F	7/039 6 0 1
			HO 1 L	21/30 5 0 2 C
			HO 1 L	21/30 5 0 2 R

請求項の数 5 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-28876 (P2008-28876)  
 (22) 出願日 平成20年2月8日(2008.2.8)  
 (65) 公開番号 特開2009-188318 (P2009-188318A)  
 (43) 公開日 平成21年8月20日(2009.8.20)  
 審査請求日 平成22年9月13日(2010.9.13)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (74) 代理人 100088616  
 弁理士 渡邊 一平  
 (74) 代理人 100089347  
 弁理士 木川 幸治  
 (74) 代理人 100135987  
 弁理士 菅野 重慶  
 (72) 発明者 柿澤 友洋  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内  
 (72) 発明者 中村 敦  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

露光量 A でアルカリ可溶性となり、露光量 B でアルカリ不溶性又は難溶性となる（但し、露光量 A < 露光量 B である）感放射線性樹脂組成物からなる、基板上に形成されたレジスト層に、

(1) 第一の開口パターンを有する第一のマスクを介して、露光量 B で露光してネガ型の潜像パターンを形成するネガ型潜像パターン形成工程と、

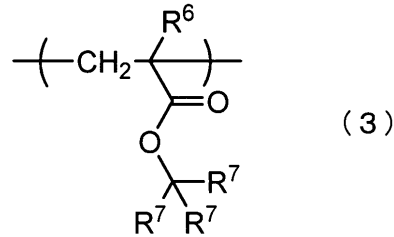
(2) 第一の開口パターンと異なる第二の開口パターンを有する第二のマスクを介して、露光量 A で露光してポジ型の潜像パターンを形成するポジ型潜像パターン形成工程と、

(3) アルカリ条件で現像して、前記ネガ型の潜像パターンに由来する第一のパターンと、前記ポジ型の潜像パターンに由来する第二のパターンと、を有する第三のパターンを形成する現像工程と、を備えるパターン形成方法であって、

前記感放射線性樹脂組成物が、架橋剤 (A)、酸不安定基を含有する樹脂 (B)、感放射線性酸発生剤 (C)、酸拡散抑制剤 (D)、及び溶剤 (E) を含み、

前記酸不安定基を含有する樹脂 (B) が、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位を有するものであるパターン形成方法。

## 【化 1】



(前記一般式(3)中、 $R^6$ は、水素原子又はメチル基を示し、 $R^7$ は、2つの $R^7$ が相互に結合して形成された、アルキル基で置換されていてもよい、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、若しくはシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基を示し、残りの $R^7$ が、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を示す。)

10

## 【請求項 2】

前記ネガ型潜像パターン形成工程に次いで、前記ポジ型潜像パターン形成工程を行う請求項1に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 3】

前記レジスト層の、前記ネガ型潜像パターン形成工程において露光されなかった部分を、前記ポジ型潜像パターン形成工程で露光する請求項2に記載のパターン形成方法。

20

## 【請求項 4】

前記ポジ型潜像パターン形成工程に次いで、前記ネガ型潜像パターン形成工程を行う請求項1に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 5】

前記レジスト層の、前記ポジ型潜像パターン形成工程において露光された部分を、前記ネガ型潜像パターン形成工程で更に露光する請求項4に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、微細なパターンを形成する方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.1 $\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターマイクロレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.1 $\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)、或いはArFエキシマレーザー(波長193nm)が注目されている。

40

## 【0003】

このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射(以下、「露光」ともいう)により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」ともいう)による化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」ともいう)が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、カルボン酸のtert-ブチルエステル基又はフェノールのtert-ブチルカーボナート基を有する樹脂と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている(例えば、特許文献1参照)。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、樹脂中に存在するter

50

t - ブチルエステル基或いは tert - ブチルカーボナート基が解離して、この樹脂がカルボキシル基或いはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0004】

このようなリソグラフィプロセスにおいては、今後は更に微細なパターン形成（例えば、線幅が45nm程度の微細なレジストパターン）が要求される。このような45nmより微細なパターン形成を達成させるためには、前述のように露光装置の光源波長の短波長化や、レンズの開口数（NA）を増大させることが考えられる。しかしながら、光源波長の短波長化には新たな高額な露光装置が必要となる。また、レンズの高NA化では、解像度と焦点深度がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてても焦点深度が低下するという問題がある。

10

【0005】

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィ技術として、液浸露光（リキッドイメージングリソグラフィ）法という方法が報告されている（例えば、特許文献2参照）。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水又はフッ素系不活性液体等の液状高屈折率媒体（液浸露光用液体）を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（n）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度の低下もない。このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、且つ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されており、実用化が進められつつある。

20

【0006】

しかしながら、前述の露光技術の延長も45nmhpまでが限界といわれており、更に微細な加工を必要とする32nmhp世代へ向けた技術開発が行われている。また、液浸露光に使用する装置（液浸露光装置）は極めて高額なものであるために、実際の半導体製造プロセスにおいては実用性に乏しいといった実情もある。

【0007】

一方、デバイスの複雑化・高密度化要求に伴い、LWR（Linewidth Roughness）を低減すべく、ダミーパターンの左右の壁面に形成した薄膜を、ダミーパターン除去後にゲート電極等として利用するパターン形成方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。非特許文献1で提案されたパターン形成方法においては、トランジスタのしきい電圧のパラツキを評価し、LWRを低減している。しかしながら、より微細なパターンを形成するために利用することは困難であるといった実情がある。

30

【0008】

【特許文献1】特開平5 - 232704号公報

【特許文献2】特開平10 - 303114号公報

【非特許文献1】International Electron Devices Meeting Technical Digest, pp. 863 - 866, Dec. 2005

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、より微細なパターンを簡便かつ効率的に形成可能であるとともに、半導体の製造プロセスに適用することのできる、実用性の高いパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成とすることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

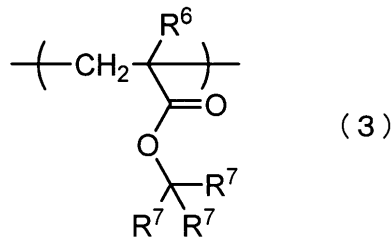
即ち、本発明によれば、以下に示すパターン形成方法が提供される。

【0012】

[1] 露光量Aでアルカリ可溶性となり、露光量Bでアルカリ不溶性又は難溶性となる（但し、露光量A < 露光量Bである）感放射線性樹脂組成物からなる、基板上に形成されたレジスト層に、(1) 第一の開口パターンを有する第一のマスクを介して、露光量Bで露光してネガ型の潜像パターンを形成するネガ型潜像パターン形成工程と、(2) 第一の開口パターンと異なる第二の開口パターンを有する第二のマスクを介して、露光量Aで露光してポジ型の潜像パターンを形成するポジ型潜像パターン形成工程と、(3) アルカリ条件で現像して、前記ネガ型の潜像パターンに由来する第一のパターンと、前記ポジ型の潜像パターンに由来する第二のパターンと、を有する第三のパターンを形成する現像工程と、を備えるパターン形成方法であって、前記感放射線性樹脂組成物が、架橋剤(A)、酸不安定基を含有する樹脂(B)、感放射線性酸発生剤(C)、酸拡散抑制剤(D)、及び溶剤(E)を含み、酸不安定基を含有する樹脂(B)が、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有するものであるパターン形成方法。

10

【化1】



20

(前記一般式(3)中、R<sup>6</sup>は、水素原子又はメチル基を示し、R<sup>7</sup>は、2つのR<sup>7</sup>が相互に結合して形成された、アルキル基で置換されていてもよい、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、若しくはシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基を示し、残りのR<sup>7</sup>が、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を示す。)

30

【0013】

[2] 前記ネガ型潜像パターン形成工程に次いで、前記ポジ型潜像パターン形成工程を行う前記[1]に記載のパターン形成方法。

【0014】

[3] 前記レジスト層の、前記ネガ型潜像パターン形成工程において露光されなかった部分を、前記ポジ型潜像パターン形成工程で露光する前記[2]に記載のパターン形成方法。

【0015】

[4] 前記ポジ型潜像パターン形成工程に次いで、前記ネガ型潜像パターン形成工程を行う前記[1]に記載のパターン形成方法。

40

【0016】

[5] 前記レジスト層の、前記ポジ型潜像パターン形成工程において露光された部分を、前記ネガ型潜像パターン形成工程で更に露光する前記[4]に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明のパターン形成方法によれば、より微細なレジストパターンを簡便かつ効率的に形成することができる。このため、本発明のパターン形成方法は実用性が高く、半導体の製造プロセスに適用することができる。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

## 【0019】

## 1. 感放射線性樹脂組成物：

本発明のパターン形成方法で用いる感放射線性樹脂組成物（以下、単に「レジスト剤」ともいう）は、露光量Aでアルカリ可溶性となり、露光量Bでアルカリ不溶性又は難溶性となる（但し、露光量A < 露光量Bである）特性を有するものである。換言すると、本発明のパターン形成方法で用いるレジスト剤は、所定の露光量域を境にして、より低露光量でアルカリ可溶性となり、より高露光量でアルカリ不溶性又は難溶性となる特性を有するものである。

10

## 【0020】

上記の特性を有するレジスト剤としては、具体的には、架橋剤（A）、酸不安定基を含む樹脂（B）、感放射線性酸発生剤（C）、酸拡散抑制剤（D）、及び溶剤（E）を含む組成物である。本発明のパターン形成方法で用いるレジスト剤は、露光量の高低に応じて、ポジ型とネガ型の両方の応答性を示すものである。即ち、低露光量側では、酸の作用による組成物の溶解性の増加が、架橋剤の作用による溶解性の低下よりも上回るために、ポジ型応答性を示す。一方、高露光量側では、架橋剤の作用による溶解性の低下が、酸の作用による組成物の溶解性の増加よりも上回るために、ネガ型応答性を示す。図12は、本発明のパターン形成方法で用いるレジスト剤の、露光量とレジスト層厚との関係を示すグラフである。

20

## 【0021】

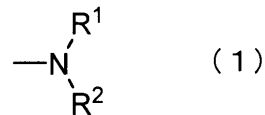
## （架橋剤（A））

架橋剤（A）は、少なくとも樹脂（B）を酸の作用により反応させて架橋させる（硬化させる）架橋成分（硬化成分）として作用するものである。架橋剤（A）の具体例としては、下記一般式（1）で表される基を含む化合物（以下、「架橋剤I」ともいう）、反応性基として2つ以上の環状エーテルを含む化合物（以下、「架橋剤II」ともいう）、若しくは反応性基として2つ以上のビニル基を含む化合物（以下、「架橋剤III」ともいう）、又は「架橋剤I」、「架橋剤II」、及び「架橋剤III」のうちの二種以上の混合物等を挙げることができる。

30

## 【0022】

## 【化2】



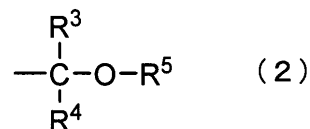
## 【0023】

前記一般式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素原子又は下記一般式（2）で表される基を示す。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の少なくともいずれかは、下記一般式（2）で表される基である。

40

## 【0024】

## 【化3】



## 【0025】

50

前記一般式(2)中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6にアルコキシアルキル基、又は $R^3$ と $R^4$ が相互に結合した炭素数2~10の環を示し、 $R^5$ は、水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を示す。

【0026】

前記一般式(1)で表される基を含む化合物(架橋剤I)の具体例としては、(ポリ)メチロール化メラミン、(ポリ)メチロール化グリコールウリル、(ポリ)メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ)メチロール化ウレア等の活性メチロール基の一部又は全部をアルキルエーテル化した含窒素化合物を挙げることができる。ここで、活性メチロール基をアルキルエーテル化するアルキル基としては、メチル基、エチル基、及びブチル基のうちの少なくともいずれかを挙げることができる。なお、含窒素化合物は、その一部が自己縮合したオリゴマー成分を含有するものであってもよい。含窒素化合物の具体例としては、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサプトキシメチル化メラミン、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラプトキシメチル化グリコールウリル等を挙げることができる。

10

【0027】

市販されている含窒素化合物の具体例としては、サイメル300、同301、同303、同350、同232、同235、同236、同238、同266、同267、同285、同1123、同1123-10、同1170、同370、同771、同272、同1172、同325、同327、同703、同712、同254、同253、同212、同1128、同701、同202、同207(以上、日本サイテック社製)、ニラックMW-30M、同30、同22、同24X、ニラックMS-21、同11、同001、ニラックMX-002、同730、同750、同708、同706、同042、同035、同45、同410、同302、同202、ニラックSM-651、同652、同653、同551、同451、ニラックSB-401、同355、同303、同301、同255、同203、同201、ニラックBX-4000、同37、同55H、ニラックBL-60(以上、三和ケミカル社製)等を挙げることができる。

20

【0028】

なかでも、架橋剤Iとしては、前記一般式(1)中の $R^1$ と $R^2$ のいずれかが水素原子である(即ち、イミノ基を含有する)、サイメル325、同327、同703、同712、同254、同253、同212、同1128、同701、同202、同207が好ましい。

30

【0029】

架橋剤IIの具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等のエポキシシクロヘキシル基含有化合物;ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジ

40

50

ルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに一種以上のアルキレンオキシドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、又はこれらにアルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、3,3'-((1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,3-ベンゼンジカルボン酸ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]エステル、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プロピレンオキシド(PO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等の、分子中に二以上のオキセタン環を有するオキセタン化合物等を挙げることができる。

【0030】

なかでも、架橋成分IIとして、1,3-ベンゼンジカルボン酸、ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]エステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルが好ましい。

【0031】

架橋成分IIIの具体例としては、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリアリルアミン、トリアリル1,3,5-ベンゼントリカルボシレート、2,4,6-トリアリロキシ-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリス(2-メチル-2-プロペニル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0032】

なかでも、架橋成分 I I I としては、1, 3, 5 - トリアリル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - ( 1 H, 3 H, 5 H ) - トリオンが好ましい。

## 【0033】

架橋剤 ( A ) の配合量は、樹脂 ( B ) 100 質量部に対して、通常 1 ~ 60 質量部、好ましくは 2 ~ 50 質量部である。1 質量部未満であると、光に対する不活性化が不十分となり、形成されるパターンが劣化する可能性がある。一方、60 質量部超であると、パターンが解像し難くなる傾向にある。

## 【0034】

( 酸不安定基を含有する樹脂 ( B ) )

樹脂 ( B ) ( 以下、「レジスト剤用樹脂」ともいう ) は、露光によって酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離し、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる成分である。樹脂 ( B ) は、前記一般式 ( 3 ) で表される繰り返し単位を有するものである。

10

## 【0037】

前記一般式 ( 3 ) 中、 $R^7$  で表される、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基の具体例としては、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i* - プロピル基、*n* - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、*t* - ブチル基等の、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基のうち一種以上で置換した基等を挙げることができる。なかでも、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらを上記のアルキル基で置換した基が好ましい。

20

## 【0038】

前記一般式 ( 3 ) 中、 $R^7$  で表される炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基の誘導体の具体例としては、ヒドロキシ基；カルボキシ基；オキソ基 ( 即ち、= O 基 ) ；ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、1 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、1 - ヒドロキシブチル基、2 - ヒドロキシブチル基、3 - ヒドロキシブチル基、4 - ヒドロキシブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n* - プロポキシ基、*i* - プロポキシ基、*n* - ブトキシ基、2 - メチルプロポキシ基、1 - メチルプロポキシ基、*t* - ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2 - シアノエチル基、3 - シアノプロピル基、4 - シアノブチル基等の、シアノアルキル基等の置換基を一種以上有する炭素数 2 ~ 5 の基等を挙げることができる。なかでも、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

30

## 【0039】

また、前記一般式 ( 3 ) 中、 $R^7$  で表される炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i* - プロピル基、*n* - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、*t* - ブチル基等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。

40

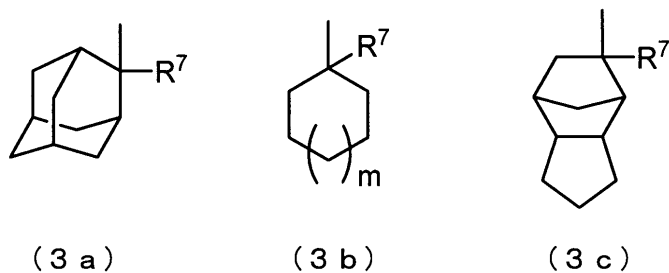
## 【0040】

前記一般式 ( 3 ) 中、「 $-C(R^7)_3$ 」で表される基の具体例としては、下記 ( 一般式 ( 3 a ) ~ ( 3 c ) ) で表される基を挙げることができる。

## 【0041】



## 【化4】



## 【0042】

10

前記一般式(3 a)~(3 c)中、 $R^7$ は、相互に独立に、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。また、前記一般式(3 b)中、 $m$ は、0又は1を示す。炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。

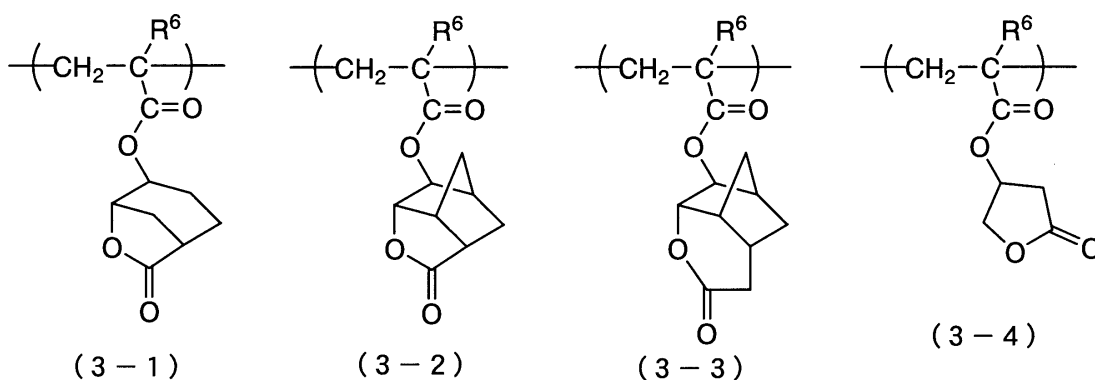
## 【0043】

前記(一般)式(3 a)~(3 c)で表される酸解離性基を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位(以下、「その他の繰り返し単位」ともいう)の具体例としては、下記一般式(3-1)~(3-8)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

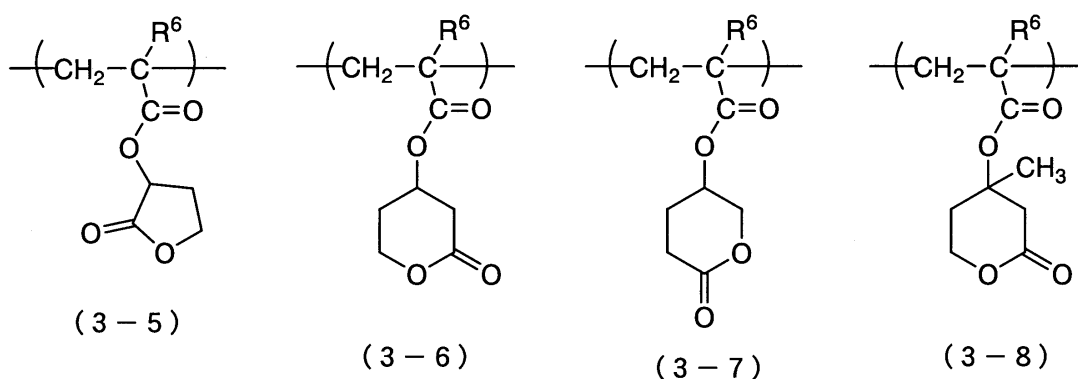
20

## 【0044】

## 【化5】



30



40

## 【0045】

前記一般式(3-1)~(3-8)中、 $R^6$ は、水素原子又はメチル基を示す。なお、樹脂(B)は、これらの繰り返し単位の二種以上を含有していてもよい。

50

## 【 0 0 4 6 】

前記一般式(3)中、「 $-COOC(R^7)_3$ 」で表される部分は、酸の作用によって解離してカルボキシル基が形成され、アルカリ可溶性部位を形成する部分である。この「アルカリ可溶性部位」は、アルカリの作用によりアニオンとなる(アルカリ可溶性の)基である。一方、「酸解離性基」とは、アルカリ可溶性部位が保護基で保護された状態になっている基であり、酸で保護基が脱離されるまでは「アルカリ可溶性」ではない基である。

## 【 0 0 4 7 】

レジスト剤用樹脂は、それ自体はアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の樹脂であるが、酸の作用によってアルカリ可溶性となる樹脂である。ここで、「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、前記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含有するレジスト剤からなるレジスト層を用いてパターンを形成するための現像条件で、前記一般式(3)で表される繰り返し単位を含む樹脂のみからなる膜を処理した場合(但し、露光はしない)に、膜の初期膜厚の50%以上が、前記処理後に残存する性質をいう。一方、「アルカリ可溶性」とは、同様の処理をした場合に、膜の初期膜厚の50%以上が前記処理後に失われる性質をいう。

## 【 0 0 4 8 】

レジスト剤用樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定したポリスチレン換算重量平均分子量Mwは、通常、1,000~500,000、好ましくは1,000~100,000、更に好ましくは1,000~50,000である。Mwが1,000未満であると、形成されるパターンの耐熱性が低下する傾向にある。一方、Mwが500,000超であると、現像性が低下する傾向にある。また、レジスト剤用樹脂のMwと、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定したポリスチレン換算数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、1~5であることが好ましく、1~3であることが更に好ましい。なお、レジスト剤用樹脂に含有される、モノマーを主成分とする低分子量成分の割合は、樹脂の全体に対して、固形分換算で0.1質量%以下であることが好ましい。この低分子量成分の含有割合は、例えば高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により測定することができる。

## 【 0 0 4 9 】

(レジスト剤用樹脂の製造方法)

レジスト剤用樹脂は、所望とする繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を含む単量体成分を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

## 【 0 0 5 0 】

重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、o-クロロフェノール、2-(1-メチルプロピル)フェノール等のアルコール類；アセトン、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類等を挙げることができる。これらの溶媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【 0 0 5 1 】

また、上記の重合における反応温度は、通常40～150、好ましくは50～120であり、反応時間は、通常1～48時間、好ましくは1～24時間である。なお、得られるレジスト剤用樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物等の含有量が少ないほど、感度、解像度、プロセス安定性、パターンプロファイル等をさらに改善することができるために好ましい。レジスト剤用樹脂の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法とを組み合わせた方法等を挙げることができる。

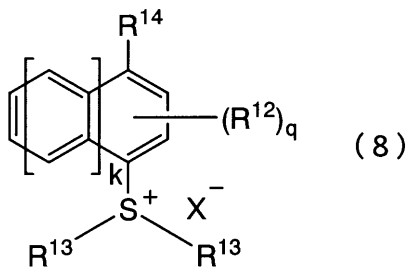
## 【0056】

(感放射線性酸発生剤(C))

酸発生剤(C)は、露光により分解される性質を有するものである。この酸発生剤(C)は、下記一般式(8)で表される構造を有するものであることが好ましい。

## 【0057】

【化8】



## 【0058】

前記一般式(8)中、 $R^{14}$ は、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素原子数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は炭素原子数2～11の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。また、 $R^{12}$ は、炭素原子数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、或いは炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルカンスルホニル基を示す。

## 【0059】

前記一般式(8)中、 $R^{13}$ は、相互に独立して、炭素原子数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換基されていてもよいナフチル基であるか、或いは二つの $R^{13}$ が互いに結合して炭素原子数2～10の2価の基を形成していてもよい。なお、形成される2価の基は置換されていてもよい。 $k$ は0～2の整数であり、 $X^-$ は、一般式： $RC_nF_{2n}SO_3^-$ (式中、 $R$ は、フッ素原子又は置換されていてもよい炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、 $n$ は1～10の整数である)で表されるアニオンを示し、 $q$ は0～10の整数である。

## 【0060】

前記一般式(8)中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び $R^{14}$ で示される炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等が好ましい。

## 【0061】

前記一般式(8)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ で示される炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -

10

20

30

40

50

ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が好ましい。

【0062】

前記一般式(8)中、 $R^{14}$ で示される炭素原子数2~11の直鎖状又は分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。なかでも、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

10

【0063】

前記一般式(8)中、 $R^{14}$ で示される炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルカンスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、*tert*-ブタンスルホニル基、*n*-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、*n*-ヘキサンスルホニル基、*n*-ヘプタンスルホニル基、*n*-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、*n*-ノナンスルホニル基、*n*-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。なかでも、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。また、*q*は0~2が好ましい。

20

【0064】

前記一般式(8)中、 $R^{13}$ で示される置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフェニル基；炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基若しくはアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも一種の基で一個以上置換した基等を挙げることができる。なお、フェニル基及びアルキル置換フェニル基に対する置換基のうちアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1~20の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

30

【0065】

また、前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

40

【0066】

50

また、前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記一般式(8)中、 $R^{1-3}$ で示される置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*t*-ブトキシフェニル基等が好ましい。

【0067】

前記一般式(8)中、 $R^{1-3}$ で示される置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基；炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基又はアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも一種の基で一個以上置換した基等を挙げることができる。これらの置換基のうちのアルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、及びアルコキシカルボニルオキシ基の具体例としては、前述のフェニル基及びアルキル置換フェニル基について例示した基を挙げることができる。

【0068】

前記一般式(8)中、 $R^{1-3}$ で示される置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-*n*-プロポキシナフチル)基、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)基、2-(7-メトキシナフチル)基、2-(7-エトキシナフチル)基、2-(7-*n*-プロポキシナフチル)基、2-(7-*n*-ブトキシナフチル)基等を挙げることができる。

【0069】

前記一般式(8)中、二つの $R^{1-3}$ が互いに結合して形成される炭素原子数2~10の2価の基は、前記一般式(8)中の硫黄原子とともに5員環又6員環、好ましくは5員環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基が望ましい。また、上記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基及びアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。なお、前記一般式(8)における $R^{1-3}$ としては、メチル基、エチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、二つの $R^{1-3}$ が互いに結合して硫黄原子とともにテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0070】

前記一般式(8)におけるカチオン部位としては、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリ-1-ナフチルスルホニウムカチオン、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムカチオン、4-フルオロフェニル-ジフェニルスルホニウムカチオン、ジ-4-フルオロフェニル-フェニルスルホニウムカチオン、トリ-4-フルオロフェニルスルホニウ

10

20

30

40

50

ムカチオン、4 - シクロヘキシルフェニル - ジフェニルスルホニウムカチオン、4 - メタン  
 スルホニルフェニル - ジフェニルスルホニウムカチオン、4 - シクロヘキサンスルホニ  
 ル - ジフェニルスルホニウムカチオン、1 - ナフチルジメチルスルホニウムカチオン、1  
 - ナフチルジエチルスルホニウムカチオン、1 - (4 - ヒドロキシナフチル)ジメチルス  
 ルホニウムカチオン、1 - (4 - メチルナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1 -  
 (4 - メチルナフチル)ジエチルスルホニウムカチオン、1 - (4 - シアノナフチル)ジ  
 メチルスルホニウムカチオン、1 - (4 - シアノナフチル)ジエチルスルホニウムカチオ  
 ン、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカ  
 チオン、1 - (4 - メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1 - (4  
 - エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1 - (4 - n - プロポキシ  
 ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1 - (4 - n - ブトキシナフチル)テ  
 トラヒドロチオフェニウムカチオン、2 - (7 - メトキシナフチル)テトラヒドロチオ  
 フェニウムカチオン、2 - (7 - エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチ  
 オン、2 - (7 - n - プロポキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2 - (7  
 - n - ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン等を挙げることができる  
 。

10

## 【0071】

前記一般式(8)中、 $X^-$ で表されるアニオン(一般式： $RC_nF_{2n}SO_3^-$ )中の  
 「 $C_nF_{2n}-$ 」基は、炭素原子数nのパーフルオロアルキレン基であるが、このパー  
 フルオロアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。なお、nは1、2、4  
 、又は8であることが好ましい。Rで示される置換されていてもよい炭素原子数1~12  
 の炭化水素基としては、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、有橋脂環式炭  
 化水素基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル  
 基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基、n -  
 ペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - ヘプチル基、n  
 - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n - デシル基、ノルボルニル基、  
 ノルボニルメチル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができ  
 る。

20

## 【0072】

前記一般式(8)における好ましいアニオン部位としては、トリフルオロメタンスルホ  
 ネートアニオン、パーフルオロ - n - ブタンスルホネートアニオン、パーフルオロ - n -  
 オクタンスルホネートアニオン、2 - ビシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - イル - 1, 1  
 , 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートアニオン、2 - ビシクロ[2.2.1]ヘ  
 プタ - 2 - イル - 1, 1 - ジフルオロエタンスルホネートアニオン等を挙げることができ  
 る。

30

## 【0073】

上記の酸発生剤(C)は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができ  
 る。なお、上記の酸発生剤(C)以外の「その他の酸発生剤」を用いることも可能である。  
 「その他の酸発生剤」の具体例としては、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジア  
 ゴケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

40

## 【0074】

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニ  
 ウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の  
 具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル  
 ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフル  
 オロ - n - オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2 - ビシクロ[2.2.1]  
 ヘプタ - 2 - イル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4 - t  
 - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチ  
 ルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチ  
 ルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス(4 - t - ブ

50

チルフェニル)ヨードニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、シクロヘキシル・ 2 - オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・ 2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 2 - オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

前記ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、 4 - メトキシフェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、 1 - ナフチルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等の(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体や、 1 , 1 - ビス( 4 - クロロフェニル) - 2 , 2 , 2 - トリクロロエタン等を挙げることができる。

10

【 0 0 7 6 】

前記ジアゾケトン化合物としては、例えば、 1 , 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。ジアゾケトンの具体例としては、 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、 2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル又は 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル; 1 , 1 , 1 - トリス( 4 - ヒドロキシフェニル)エタンの 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル又は 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等を挙げることができる。

20

【 0 0 7 7 】

前記スルホン化合物としては、例えば、 - ケトスルホン、 - スルホニルスルホン、これらの化合物の - ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、 4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

【 0 0 7 8 】

前記スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル - 9 , 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、パーフルオロ - n - オクタンスルホニルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルビスシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、 N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 N - (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 N - (パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 N - ( 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、 1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、 1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ - n - オクタンスルホネート等を挙げることができる。これらの「その他の酸発生剤」は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

30

40

【 0 0 7 9 】

前記一般式 ( 8 ) で表される構造を有する酸発生剤 ( C ) と、「その他の酸発生剤」を併用することも好ましい。「その他の酸発生剤」を併用する場合、「その他の酸発生剤」の使用割合は、前記一般式 ( 8 ) で表される構造を有する酸発生剤と「その他の酸発生剤

50

」の合計に対して、通常 80 質量%以下、好ましくは 60 質量%以下である。

【0080】

レジスト剤に含有される酸発生剤の合計含有量（酸発生剤（C）と「その他の酸発生剤」の合計の含有量）は、レジスト剤としての感度及び現像性を確保する観点から、レジスト剤用樹脂 100 質量部に対して、0.1～20 質量部であることが好ましく、0.5～10 質量部であることが更に好ましい。酸発生剤の合計含有量が 0.1 質量部未満であると、レジスト剤の感度及び現像性が低下する傾向にある。一方、20 質量部超であると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを形成し難くなる傾向にある。

【0081】

（酸拡散制御剤（D））

レジスト剤には、酸拡散制御剤（D）が含有されていることが好ましい。酸拡散制御剤（D）は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト層中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤（D）を配合することにより、レジスト剤の貯蔵安定性が向上し、レジストの解像度が更に向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物とすることができる。酸拡散制御剤（D）としては、含窒素有機化合物や光崩壊性塩基を用いることが好ましい。この光崩壊性塩基は、露光により分解して酸拡散制御性を発現するオニウム塩化合物である。

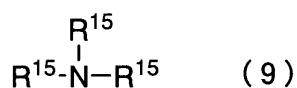
【0082】

（含窒素有機化合物）

含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（9）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」ともいう）、同一分子内に二つの窒素原子を有する化合物（以下、「含窒素化合物（II）」ともいう）、同一分子内に三つ以上の窒素原子を有するポリアミノ化合物及びその重合体（以下、まとめて「含窒素化合物（III）」ともいう）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0083】

【化9】



【0084】

前記一般式（9）中、 $\text{R}^{15}$  は、相互に独立して、水素原子、置換若しくは非置換の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のアラルキル基を示す。

【0085】

含窒素化合物（I）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；2,2',2"-ニトロトリエタノール等の置換アルキルアミン；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチ

10

20

30

40

50



ルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン、2,4,6-トリ-tert-ブチル-N-メチルアニリン、N-フェニルジエタノールアミン、2,6-ジイソプロピルアニリン等の芳香族アミン類が好ましい。

## 【0086】

含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエレントリアミン等が好ましい。

10

## 【0087】

含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が好ましい。

20

## 【0088】

アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、(S)-( )-1-(t-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-( )-1-(t-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-t-ブトキシカルボニルピロリジン、N-t-ブトキシカルボニルピペラジン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニルピロリジン等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物の他、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-アセチル-1-アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス(2-ヒドロキシエチル)等が好ましい。

30

40

## 【0089】

ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア

50

、トリ - n - ブチルチオウレア等が好ましい。含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチル - 1 H - イミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン、2 , 2 ' : 6 ' , 2 " - ターピリジン等のピリジン類；ピペラジン、1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、3 - ピペリジノ - 1 , 2 - プロパンジオール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、1 - ( 4 - モルホリニル ) エタノール、4 - アセチルモルホリン、3 - ( N - モルホリノ ) - 1 , 2 - プロパンジオール、1 , 4 - ジメチルピペラジン、1 , 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン等が好ましい。

10

【 0 0 9 0 】

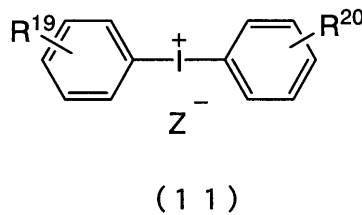
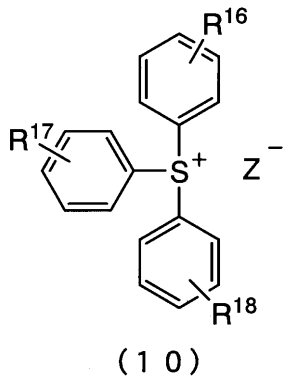
( 光崩壊性塩基 )

光崩壊性塩基は、露光により分解して酸拡散制御性を発現する塩基を発生するオニウム塩化合物である。このようなオニウム塩化合物の具体例としては、下記一般式 ( 1 0 ) で表されるスルホニウム塩化合物、及び下記一般式 ( 1 1 ) で表されるヨードニウム塩化合物を挙げることができる。

20

【 0 0 9 1 】

【 化 1 0 】



30

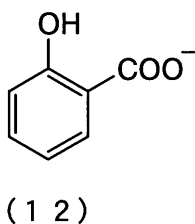
【 0 0 9 2 】

前記一般式 ( 1 0 ) 及び ( 1 1 ) 中、R<sup>16</sup> ~ R<sup>20</sup> は、相互に独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、又はハロゲン原子を示す。また、Z<sup>-</sup> は、OH<sup>-</sup>、R - COO<sup>-</sup>、R - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( 但し、R はアルキル基、アリアル基、又はアルカリアル基を示す )、又は下記式 ( 1 2 ) で表されるアニオンを示す。

【 0 0 9 3 】

【 化 1 1 】

40



【 0 0 9 4 】

スルホニウム塩化合物及びヨードニウム塩化合物の具体例としては、トリフェニルスル

50

ホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロオキシド、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムヒドロオキシド、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4 - t - ブチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、4 - t - プトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート等を挙げるができる。

10

## 【0095】

上述の酸拡散制御剤(D)は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。酸拡散制御剤(D)の配合量は、レジスト剤用樹脂100質量部に対して、通常、15質量部以下、好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。酸拡散制御剤(D)の配合量が15質量部超であると、レジスト剤の感度が低下する傾向にある。なお、酸拡散制御剤(D)の配合量が0.001質量部未満であると、プロセス条件

20

## 【0096】

(溶剤(E))

レジスト剤は、レジスト剤用樹脂、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(D)等を溶剤(E)に溶解させたものであることが好ましい。溶剤(E)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2 - ヘプタノン、及びシクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも一種(以下、「溶剤(1)」ともいう)が好ましい。また、溶剤(1)以外の溶剤(以下、「その他の溶剤」ともいう)を使用することもできる。更には、溶剤(1)とその他の溶剤を併用することもできる。

## 【0097】

その他の溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - sec - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、2 - ヘキサノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2 - オクタノン等の直鎖状又は分岐状のケトン類；

30

## 【0098】

シクロペンタノン、3 - メチルシクロペンタノン、2 - メチルシクロヘキサノン、2, 6 - ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - プロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 sec - ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸 t - ブチル等の2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル等の3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類の他、

40

## 【0099】

50

n - プロピルアルコール、i - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$  - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

10

20

## 【0100】

これらの溶剤うち、直鎖状又は分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類、 $\gamma$  - ブチロラクトン等が好ましい。これらの溶剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0101】

溶剤(E)として、溶剤(1)とその他の溶剤を併用する場合、その他の溶剤の割合は、全溶剤に対して、通常、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。また、レジスト剤に含まれる溶剤(E)の量は、レジスト剤に含まれる全固形分の濃度が、通常、2~70質量%、好ましくは4~25質量%、更に好ましくは4~10質量%となる量である。

30

## 【0102】

レジスト剤は、その全固形分濃度が前述の数値範囲となるようにそれぞれの成分を溶剤(E)に溶解して均一溶液とした後、例えば、孔径0.02 $\mu$ m程度のフィルターでろ過すること等により調製することができる。

## 【0103】

レジスト剤には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、脂肪族添加剤等の各種の添加剤を配合することができる。

## 【0104】

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアрилエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤；以下、商品名で、KP341(信越化学工業社製)、ポリフローNo.75、同No.95(以上、共栄社化学社製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ社製)、メガファックスF171、同F173(以上、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-

40

50

106 (以上、旭硝子社製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。界面活性剤の配合量は、樹脂(B)100質量部に対して、通常、2質量部以下である。

#### 【0105】

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すものであり、レジスト剤のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、カルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、染料又は顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和することができる。更には、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。増感剤の配合量は、樹脂(B)100質量部に対して、通常、50質量部以下である。

10

#### 【0106】

レジスト剤に添加することができる脂環族添加剤としては、酸解離性基を有する脂環族添加剤、酸解離性基を有しない脂環族添加剤等を挙げることができる。このような脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を示す成分である。脂環族添加剤の具体例としては、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジn-ブチル、アジピン酸ジt-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；3-[2-ヒドロキシ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エチル]テトラシクロ[4.4.0.1.2,5.1.7,1.0]ドデカン等を挙げることができる。

20

30

#### 【0107】

これらの脂環族添加剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。脂環族添加剤の配合量は、樹脂(B)100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは30質量部以下である。脂環族添加剤の配合量が樹脂(B)100質量部に対して50質量部超であると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向にある。更に、上記以外の添加剤としては、アルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

40

#### 【0108】

2. パターン形成方法：  
(レジスト層の形成)

図1に示すように、シリコンウェハや、SiN又は有機反射防止膜等で被覆されたウェハ等の基板1上に、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって上述のレジスト剤を塗布することで、レジスト層2を形成することができる。なお、レジスト剤を塗布した後、必要に応じてプレベーク(PB)することによって塗膜中の溶剤を揮発さ

50

せてもよい。このプレベークの加熱条件は、レジスト剤の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30～200、好ましくは50～150である。

#### 【0109】

なお、レジスト剤の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報等が開示されているように、基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくことがこのましい。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平5-188598号公報等が開示されているように、レジスト層上に保護膜を設けることも好ましい。なお、反射防止膜の形成と、保護膜の形成の両方を行うことも好ましい。

#### 【0110】

(ネガ型潜像パターン形成工程)

図2は、露光量Bで露光する状態の一例を模式的に示す断面図である。図2に示すように、ネガ型潜像パターン形成工程(以下、単に「(1)工程」ともいう)では、所定の開口パターン(第一の開口パターン)を有する第一のマスク11を介して、レジスト層2に放射線を照射して露光する。このとき照射する放射線の照射量(露光量)を、レジスト剤の特性が変化する所定の露光量域よりも高露光量(露光量B)となるようにする。このように露光することにより、図3に示すような、レジスト層2の露光部が潜像ライン部(露光によりアルカリ不溶性又は難溶性となった部分)3aとなり、レジスト層2の非露光部が潜像スペース部3b(アルカリ可溶性の部分(レジスト層2))となる。このため、潜像ライン部3aと潜像スペース部3bからなるネガ型の潜像パターン3が形成される。

#### 【0111】

本実施形態のパターン形成方法において使用可能な放射線としては、レジスト剤に含有される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等から適宜選定されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)やKrFエキシマレーザー(波長248nm)等に代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー(波長193nm)が好ましい。なお、露光後に加熱処理(PEB)を行うことが好ましい。PEBの加熱条件は、レジスト剤の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30～200、好ましくは50～170である。

#### 【0112】

(ポジ型潜像パターン形成工程)

図4は、露光量Aで露光する状態の一例を模式的に示す断面図である。図4に示すように、ポジ型潜像パターン形成工程(以下、単に「(2)工程」ともいう)では、所定の開口パターン(第二の開口パターン)を有する第二のマスク12を介して、少なくともレジスト層2に放射線を照射して露光する。このとき照射する放射線の照射量(露光量)を、レジスト剤の特性が変化する所定の露光量域よりも低露光量(露光量A)となるようにする。このように露光することにより、図5に示すような、レジスト層2の露光部が潜像ライン部(露光によりアルカリ不溶性又は難溶性となった部分)4aとなり、レジスト層2の非露光部が潜像スペース部4b(アルカリ可溶性部分(レジスト層2))となる。このため、潜像ライン部4aと潜像スペース部4bからなるポジ型の潜像パターン4が形成される。

#### 【0113】

なお、露光後に加熱処理(PEB)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂成分中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行させることができる。PEBの加熱条件は、レジスト剤の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30～200、好ましくは50～170である。

#### 【0114】

(2)工程で用いる第二のマスク12(図4参照)の開口パターンは、(1)工程で用いる第一のマスク11(図2参照)の開口パターンと異なるものである。即ち、第一のマスクの開口パターンと異なる開口パターンを有する第二のマスクを(2)工程で用いると、(1)工程において露光されなかったレジスト層の非露光部を、(2)工程で露光する

10

20

30

40

50

こととなる。これにより、図5に示すような、ネガ型の潜像パターン3とポジ型の潜像パターン4を組み合わせた潜像パターンを形成することができる。

【0115】

(現像工程)

現像工程(以下、単に「(3)工程」ともいう)では、アルカリ条件で現像を行う。この現像は、通常、現像液を用いて行う。現像に使用可能な現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも一種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10質量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部が現像液に溶解し易くなる傾向にある。なお、アルカリ性水溶液を用いて現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

10

【0116】

また、アルカリ性水溶液(現像液)には、有機溶媒を添加することもできる。添加することのできる有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0117】

有機溶媒の添加量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して100体積部以下とすることが好ましい。有機溶媒の添加量が、アルカリ性水溶液100体積部に対して100体積部超であると、現像性が低下し、現像残りが多くなる場合がある。なお、現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

30

【0118】

現像を行うことにより、レジスト層におけるアルカリ可溶性部分を除去することができる。従って、図6に示すような、ネガ型の潜像パターン3(図5参照)に由来する、第一のライン部51a及び第一のスペース部51bを有する第一のパターン51と、ポジ型の潜像パターン4(図5参照)に由来する、第二のライン部52a及び第二のスペース部52bを有する第二のパターン52と、を備えた第三のパターン50を形成することができる。

40

【0119】

これまで述べてきたように、本発明のパターン形成方法では、基板上に形成されたレジスト層に、照射する放射線の照射量(露光量)を二段階に分けて照射(露光)する。具体的には、上述のように、露光量Bで露光してネガ型の潜像パターンを形成し((1)工程)、次いで露光量Aで露光してポジ型の潜像パターンを形成する((2)工程)順序(第一の実施態様)を好適例として挙げることができる。但し、先に露光量Aで露光してポジ型の潜像パターンを形成し((2)工程)、次いで露光量Bで露光してネガ型の潜像パターンを形成する((1)工程)順序(第二の実施態様)も好ましい。以下、第二の実施態様の具体的な内容について説明する。

【0120】

50

## (第二の実施態様)

図7は、露光量Aで露光する状態の他の例を模式的に示す断面図である。図7に示すように、第二の実施態様の(2)工程においては、所定の開口パターン(第二の開口パターン)を有する第二のマスク22を介して、レジスト層2に放射線を照射して露光する。このとき照射する放射線の照射量(露光量)を、レジスト剤の特性が変化する所定の露光量域よりも低露光量(露光量A)となるようにする。このように露光することにより、図8に示すような、レジスト層2の露光部が潜像ライン部(露光によりアルカリ不溶性又は難溶性となった部分)14aとなり、レジスト層2の非露光部が潜像スペース部14b(アルカリ可溶性部分(レジスト層2))となる。このため、潜像ライン部14aと潜像スペース部14bからなるポジ型の潜像パターン14が形成される。なお、露光後に加熱処理(PEB)を行うことが好ましい。PEBの加熱条件は、レジスト剤の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30~200、好ましくは50~170である。

10

## 【0121】

図9は、露光量Bで露光する状態の他の例を模式的に示す断面図である。図9に示すように、第二の実施態様の(1)工程においては、所定の開口パターン(第一の開口パターン)が形成された第一のマスク21を介して、レジスト層2に放射線を照射して露光する。このとき照射する放射線の照射量(露光量)を、レジスト剤の特性が変化する所定の露光量域よりも高露光量(露光量B)となるようにする。このように露光することにより、図10に示すような、レジスト層2の露光部が潜像ライン部(露光によりアルカリ不溶性又は難溶性となった部分)13aとなり、レジスト層2の非露光部が潜像スペース部13b(アルカリ可溶性部分(レジスト層2))となる。このため、潜像ライン部13aと潜像スペース部13bからなるネガ型の潜像パターン13が形成される。なお、なお、露光後に加熱処理(PEB)を行うことが好ましい。PEBの加熱条件は、レジスト剤の配合組成によって適宜選択されるが、通常、30~200、好ましくは50~170である。

20

## 【0122】

第二の実施態様の(2)工程で用いる第二のマスク22(図7参照)の開口パターンは、(1)工程で用いる第一のマスク21(図9参照)の開口パターンと異なるものである。即ち、第一のマスクの開口パターンと異なる開口パターンを有する第二のマスクを(2)工程で用いると、(2)工程において露光されたレジスト層の露光部を、その後の(1)工程で更に露光することとなる。これにより、図10に示すような、ポジ型の潜像パターン14とネガ型の潜像パターン13を組み合わせた潜像パターンを形成することができる。

30

## 【0123】

その後は前述の第一の実施態様と同様に、アルカリ条件下で、通常、現像液を用いて現像を行う。用いることのできる現像液の種類等は、先に述べたものと同様である。この現像を行うことにより、レジスト層におけるアルカリ可溶性部分を除去することができる。従って、図11に示すような、ネガ型の潜像パターン13(図10参照)に由来する、第一のライン部61a及び第一のスペース部61bを有する第一のパターン61と、ポジ型の潜像パターン14(図10参照)に由来する、第二のライン部62a及び第二のスペース部62bを有する第二のパターン62と、を備えた第三のパターン60を形成することができる。

40

## 【0124】

図6及び図11に示すような、形成される第一のライン部51a、61a及び第二のライン部52a、62bの線幅は、照射する放射線の種類等により相違するが、例えば、ArFエキシマレーザー(波長193nm)を用いた場合には、通常、50~500nm、好ましくは50~100nmとすることができる。

## 【0125】

本発明のパターン形成方法によれば、液浸露光装置等の高額な機器を使用せず、通常のArFエキシマレーザーを用いた露光方法によっても、従来困難であった微細なパターン

50



を簡便に形成することができる。また、レジスト剤をはじめとする樹脂成分を含有する各種材料を塗布する工程、及び現像工程をいずれも一回行うのみで、従前に比して微細なパターンを形成することができる。このため、本発明のパターン形成方法は、極めて簡易であるとともに半導体の製造プロセスに好適に組み込むことが可能な方法であり、極めて実用的である。

【実施例】

【0126】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、諸特性の評価方法を以下に示す。

10

【0127】

[パターン形状]：製造したパターニング基板のパターン形状を、以下に示す基準に従って評価した。

：2回の露光により、ネガ型とポジ型の両方のパターンが形成された。

×：ネガ型とポジ型のうち一方のパターンしか形成されなかった、又はいずれのパターンも形成されなかった。

【0128】

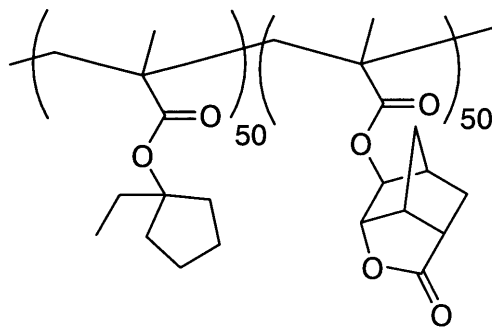
(調製例1)

下記式(B-1)で表される樹脂(B-1)100部、架橋剤(A-1)7.5部、酸発生剤(C-1)3.0部、酸拡散制御剤(D)0.27部、溶剤(E-1)960部、及び溶剤(E-2)410部を混合しての溶液を得た。得られた溶液を、孔径200nmのメンブランフィルターでろ過し、塗工液(レジスト剤(1))を調製した。調製したレジスト剤(1)の総固形分濃度は約7.5%であった。なお、使用した樹脂(B-1)以外の各成分は、以下に示す通りである。

20

【0129】

【化12】



(B-1)

30

【0130】

<架橋剤(A)>

(A-1)：1,3,5-トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン

40

【0131】

<酸発生剤(C)>

(C-1)：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

【0132】

<酸拡散制御剤(D)>

(D-1)：N-t-ブトキシカルボニルピロリジン

【0133】

<溶剤(E)>

50

(E - 1) : シクロヘキサノン

(E - 2) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0134】

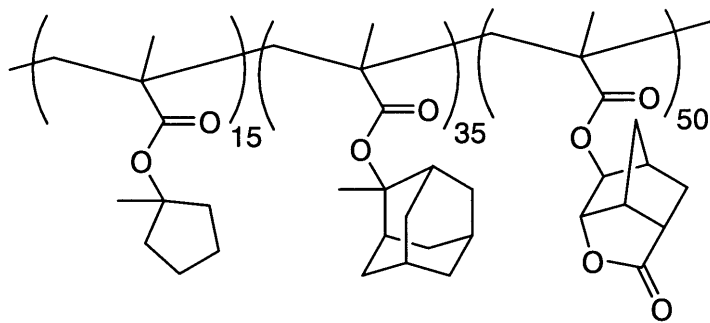
(調製例 2 ~ 5)

表 1 に示す配合処方としたこと以外は、前述の調製例 1 と同様にして、塗工液 (レジスト剤 (2) ~ (5)) を調製した。レジスト剤 (2)、(3) 及び (5) の総固形分濃度は、いずれも約 7.0% であった。また、レジスト剤 (4) の総固形分濃度は約 7.5% であった。なお、使用した樹脂 (B - 2)、共重合体 (F - 1)、及び共重合体 (F - 2) の構造は、以下に示す通りである。

【0135】

【化 13】

10

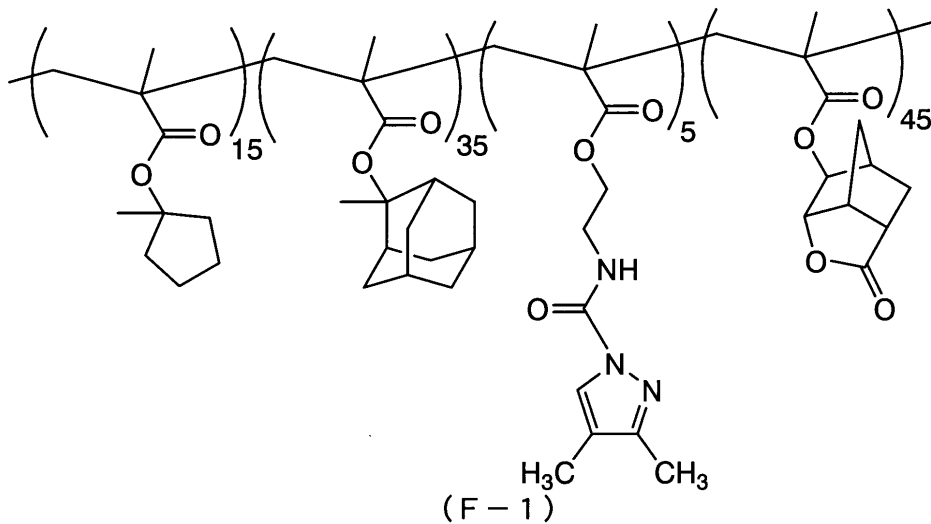


(B - 2)

20

【0136】

【化 14】



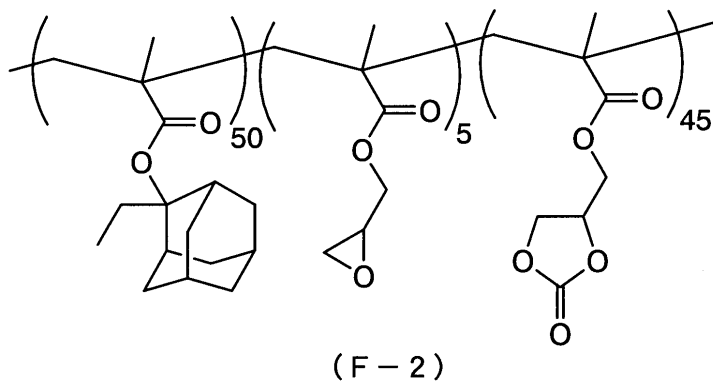
(F - 1)

30

40

【0137】

【化 1 5】



【 0 1 3 8 】

【表 1】

	樹脂(B)		共重合体(F)		架橋剤(A)		酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(E)	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
レジスト剤(1)	B-1	100	—	—	A-1	7.5	C-1	3	D-1	0.27	E-1/E-2	960/410
レジスト剤(2)	B-2	80	F-1	20	—	—	C-1	7.5	D-1	0.54	E-1/E-2	960/410
レジスト剤(3)	B-2	50	F-2	50	—	—	C-1	7.5	D-1	0.94	E-1/E-2	960/410
レジスト剤(4)	B-1	100	—	—	—	—	C-1	3	D-1	0.27	E-1/E-2	960/410
レジスト剤(5)	B-2	100	—	—	—	—	C-1	3	D-1	0.27	E-1/E-2	960/410

10

20

30

40

## 【0139】

(実施例1)

東京エレクトロン社製の商品名「CLEAN TRACK ACT8」を使用し、シリコン基板上にレジスト剤(1)スピンコートした後、100 で60秒間PBを行って、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜に、ArFエキシマレーザー露光装置(商品名「NSR S306C」、Nikon社製、照明条件:NA0.75シグマ0.85)を使用し、マスクを介して第一の露光を行った。このときの露光量(照射量)は、30mJ/cm<sup>2</sup>であった。次いで、マスクを交換して第二の露光を行った。このときの露光量(照射量)は、200mJ/cm<sup>2</sup>であった。120 で60秒間PE

50

Bを行なった後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を使用し、23で30秒間現像してパターンニング基板を得た。得られたパターンニング基板のパターン形状の評価結果は「 $\circ$ 」であった。

【0140】

(参考例1、2、比較例1、2)

表2に示す条件でPB及びPEBを行ったこと以外は、前述の実施例1と同様にしてパターンニング基板を得た。得られたパターンニング基板のパターン形状の評価結果を表2に示す。

【0141】

【表2】

10

	レジスト剤	PB		PEB		パターン形状
		温度(°C)	時間(s)	温度(°C)	時間(s)	
実施例1	レジスト剤(1)	100	60	120	60	$\circ$
参考例1	レジスト剤(2)	110	60	120	60	$\circ$
参考例2	レジスト剤(3)	110	60	120	60	$\circ$
比較例1	レジスト剤(4)	100	60	120	60	$\times$
比較例2	レジスト剤(5)	110	60	120	60	$\times$

【産業上の利用可能性】

20

【0142】

本発明のパターン形成方法は、今後ますます微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野で極めて好適に採用することができる手法である。

【図面の簡単な説明】

【0143】

【図1】基板上に形成されたレジスト層の一例を模式的に示す断面図である

【図2】露光量Bで露光する状態の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】ネガ型の潜像パターンが形成された状態の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】露光量Aで露光する状態の一例を模式的に示す断面図である。

【図5】ネガ型の潜像パターンとポジ型の潜像パターンが形成された状態の一例を模式的に示す断面図である。

30

【図6】形成されたラインアンドスペースパターンの一例を模式的に示す断面図である。

【図7】露光量Aで露光する状態の他の例を模式的に示す断面図である。

【図8】ポジ型の潜像パターンが形成された状態の一例を模式的に示す断面図である。

【図9】露光量Bで露光する状態の他の例を模式的に示す断面図である。

【図10】ネガ型の潜像パターンとポジ型の潜像パターンが形成された状態の他の例を模式的に示す断面図である。

【図11】形成されたラインアンドスペースパターンの他の例を模式的に示す断面図である。

【図12】本発明のパターン形成方法で用いるレジスト剤の、露光量とレジスト層厚との関係を示すグラフである。

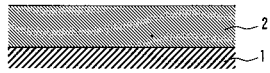
40

【符号の説明】

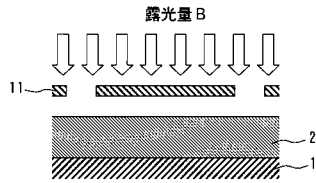
【0144】

1：基板、2：レジスト層、3a, 4a, 13a, 14a：潜像ライン部、3b, 4b, 13b, 14b：潜像スペース部、3, 13：ネガ型の潜像パターン、4, 14：ポジ型の潜像パターン、11, 21：第一のマスク、12, 22：第二のマスク、50, 60：第三のパターン、51a, 61a：第一のライン部、51b, 61b：第一のスペース部、51, 61：第一のパターン、52a, 62a：第二のライン部、52b, 62b：第二のスペース部、52, 62：第二のパターン

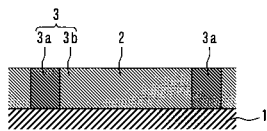
【図 1】



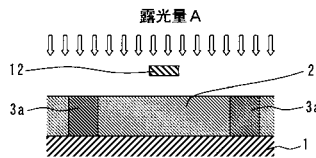
【図 2】



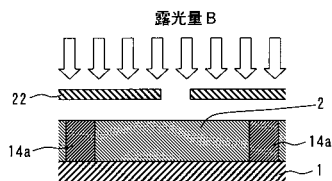
【図 3】



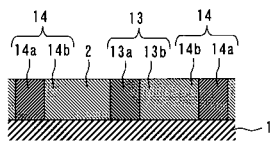
【図 4】



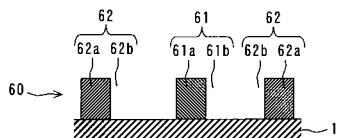
【図 9】



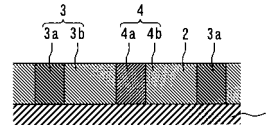
【図 10】



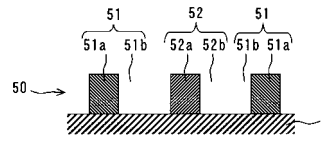
【図 11】



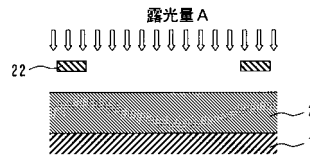
【図 5】



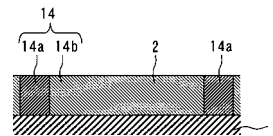
【図 6】



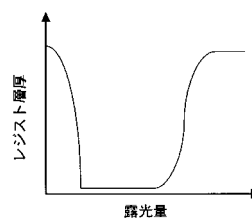
【図 7】



【図 8】



【図 12】



## フロントページの続き

- (72)発明者 永井 智樹  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 松村 信司  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 楠本 士朗  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 松岡 智也

- (56)参考文献 特開昭59-068737(JP,A)  
特開平04-070755(JP,A)  
特開平07-070493(JP,A)  
特開平11-097449(JP,A)  
特開平11-330384(JP,A)  
特開2009-211036(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027  
G03C 3/00、  
G03F 7/004 - 7/06、 7/075 - 7/115、  
7/16 - 7/18