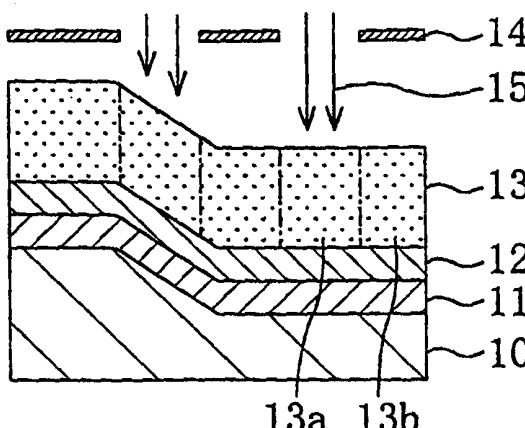


(51) 国際特許分類6 G03F 7/004, 7/11, 7/40	A1	(11) 国際公開番号 WO99/53378 (43) 国際公開日 1999年10月21日 (21.10.99)		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP99/01792 (22) 国際出願日 1999年4月5日 (05.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/95681 1998年4月8日 (08.04.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電子工業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRONICS CORPORATION)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 Osaka, (JP) クラリアントジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)[JP/JP] 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコートセンターオフィス9階 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 下村幸司 (SHIMOMURA, Koji)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内 Osaka, (JP) </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> 木下義章 (KINOSHITA, Yoshiaki)[JP/JP] 船戸 覚 (FUNATO, Satoru)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Sizuoka, (JP) 山口優子 (YAMAGUCHI, Yuko)[JP/JP] 〒259-1137 神奈川県伊勢原市笠窪335の1 ベルニーナ式番館203号 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01792 (22) 国際出願日 1999年4月5日 (05.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/95681 1998年4月8日 (08.04.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電子工業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRONICS CORPORATION)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 Osaka, (JP) クラリアントジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)[JP/JP] 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコートセンターオフィス9階 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 下村幸司 (SHIMOMURA, Koji)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内 Osaka, (JP)	木下義章 (KINOSHITA, Yoshiaki)[JP/JP] 船戸 覚 (FUNATO, Satoru)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Sizuoka, (JP) 山口優子 (YAMAGUCHI, Yuko)[JP/JP] 〒259-1137 神奈川県伊勢原市笠窪335の1 ベルニーナ式番館203号 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01792 (22) 国際出願日 1999年4月5日 (05.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/95681 1998年4月8日 (08.04.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電子工業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRONICS CORPORATION)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 Osaka, (JP) クラリアントジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)[JP/JP] 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコートセンターオフィス9階 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 下村幸司 (SHIMOMURA, Koji)[JP/JP] 〒569-1143 大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内 Osaka, (JP)	木下義章 (KINOSHITA, Yoshiaki)[JP/JP] 船戸 覚 (FUNATO, Satoru)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Sizuoka, (JP) 山口優子 (YAMAGUCHI, Yuko)[JP/JP] 〒259-1137 神奈川県伊勢原市笠窪335の1 ベルニーナ式番館203号 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: PATTERN FORMING METHOD (54) 発明の名称 パターン形成方法  (57) Abstract A method of forming an etching pattern with high resolution and high precision by preventing reaction products from being formed at the interface between an organic antireflection film and a photosensitive material film and by decreasing residuals of the etched film after etching. Formed on a semiconductor substrate (10) are a film (11) of an etching objective made of polysilicon, an organic antireflection film (12), and a photosensitive material film (13) made of a chemical amplification resist material containing (a) an onium salt compound and (b) at least either a sulfone compound or a sulfonate. The photosensitive material film (13) is exposed to light through a mask (14) and developed to form a patterned photosensitive material film (13b). Thereafter, preferably the antireflection film is dry-etched with an SO₂-O₂ mixture gas, and the etched film is dry-etched to form a pattern of the etched film.				

(57)要約

有機反射防止膜と感光性材料膜の界面における反応生成物の生成を抑制し、エッチング後の被エッチング膜残渣の数を低減すると共に高解像度、高精度のエッチングパターンを形成することのできるパターン形成方法である。半導体基板（１０）上に、ポリシリコン膜からなる被エッチング膜（１１）、有機反射防止膜（１２）および酸発生剤として（ａ）オニウム塩化合物と（ｂ）スルホン化合物およびスルホネート化合物の少なくとも１種とを含有する化学増幅型レジスト材料からなる感光性材料膜（１３）を設け、マスク（１４）を介して感光性材料膜（１３）を露光した後現像して、パターン化された感光性材料膜（１３ｂ）を形成する。その後好ましくは反射防止膜を SO_2 と O_2 混合ガスでドライエッチングし、更に被エッチング膜をドライエッチングして、被エッチング膜のパターンを形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

パターン形成方法

5 技術分野

本発明はパターン形成方法に関し、特に、半導体基板上の被エッチング膜に対して、該被エッチング膜の上に有機材料からなる反射防止膜を介して形成されたパターン化された感光性材料膜をマスクとしてドライエッチングを行なって、被エッチング膜からなるパターンを形成する方法に関する。

背景技術

複雑な半導体集積回路を使用したシステムの小型化に伴って、半導体集積回路パターンの微細化が更に進められており、これに伴いパターン化された感光性材料膜をマスクとして用いるパターンリソグラフィ法では小さいサイズのチップ上に複雑な回路を転写することは極めて困難になってきている。その理由の一つは、露光のために照射されるエネルギービームが短波長化され、基板あるいは被エッチング膜からのエネルギービームの反射率が高くなり、感光性材料膜を通過したエネルギービームが基板あるいは被エッチング膜の不均一な段差形状の影響を受けて不均一な方向に反射し、感光性材料膜における未露光域をも感光させることが挙げられる。これは、リソグラフィ法により形成されたパターンに多数の欠陥および寸法ばらつきを発生させる。これを解決するための一方法として、感光性材料膜の下にエネルギービームを吸収する有機反射防止膜を設け、この反射防止膜により感光性材料膜を通過したエネルギービームを吸収して、エネルギービームが感光性材料膜を通過した後に

不均一な方向に反射する事態を防止する方法が提案されている。

この反射防止膜を用いた従来のパターン形成方法を、図 3 (a)、(b) を参照しながら説明する。

まず、図 3 (a) に示すように、半導体基板 1 上に堆積された被エッチング膜 2 の上に有機材料からなりエネルギービームを吸収する反射防止膜 3 を形成し、該反射防止膜 3 の上に更に感光性材料膜を形成する。次いで、感光性材料膜にマスクを介してエネルギービームを照射した後、感光性材料膜の照射部又は未照射部を現像液により除去して、感光性材料膜の未照射部又は照射部からなるパターン化された感光性材料膜 4 を形成する。次に、反射防止膜 3 に対してパターン化された感光性材料膜 4 をマスクとしてドライエッチングを行なって、反射防止膜 3 におけるパターン化された感光性材料膜 4 の開口部と対応する領域を除去する。更に、パターン化された感光性材料膜 4 をマスクとして被エッチング膜 2 をドライエッチングした後、反射防止膜 3 および感光性材料膜 4 を除去することにより、図 3 (b) に示すような、半導体基板 1 の上に被エッチング膜 2 からなるパターン 2 A が得られる。反射防止膜 3 を設けることにより、感光性材料膜 4 を通過したエネルギービームは反射防止膜 3 に吸収され、これにより半導体基板 1 あるいは被エッチング膜 2 に段差形状が存在しても不均一な反射がなくなり、エネルギービーム未照射部が感光されることがないため、寸法精度の良い被エッチング膜パターン 2 A が形成される。

ところで、最近前記感光性材料膜として化学増幅型レジスト材料が用いられることが多くなっているが、感光性材料膜として化学増幅型レジスト材料を用い且つ化学増幅型レジスト材料を反射防止膜の上に設けた場合、図 3 (a) に示すように、反射防止膜 3 と感光性材料膜 4 との界面に反応生成物 5 が形成されることが判明した。この反応生成物 5 は、

従来の現像処理条件あるいはエッチング条件により感光性材料膜 4 および反射防止膜 3 を処理した場合、除去されることなく被エッチング膜 2 の上に残留する。この反応生成物が残留したまま被エッチング膜 2 に対してドライエッチングを行なうと、被エッチング膜 2 の上に残留する反応生成物 5 がエッチングマスクとして働き、図 3 (b) に示すように、本来エッチング除去されるべき領域（スペース領域）に被エッチング膜 2 からなる残渣 6 が形成されたり、垂直な形状が求められる被エッチング膜 2 のパターン側壁 2 a が不均一な形状になったりするという問題が発生する。この残渣 6 は、感光性材料膜 4 のパターン開口率の影響は受けることなく、つまりパターンの粗密に関係なく均一に発生する。従って、残渣 6 はパターンが密集している領域におけるパターン同士の間の空間部にも発生する。

この反射防止膜 3 と感光性材料膜 4 との界面に生成される反応生成物 5 を除去する方法として、反応生成物を除去しうる条件でドライエッチングを行い、反射防止膜 3 と一緒に反応生成物を除去することが考えられるが、反応生成物 5 を反射防止膜 3 に対するドライエッチングにより反射防止膜 3 と一緒に除去する方法は、次のような理由により被エッチング膜のパターン形成方法として有効な手段とはいえない。すなわち、反応生成物 5 を除去するためには反射防止膜 3 を除去する場合より強いエッチング条件が必要とされ、反応生成物を除去しうるようなエッチング条件を選択すると、反射防止膜 3 と同じようなエッチング特性を有するパターン化された感光性材料膜 4 も同時にエッチングされ、寸法精度のよいレジストパターンが残存しなくなる。このためパターン化された感光性材料膜 4 がマスクとしての機能を果たさなくなる。一方、パターン化された感光性材料膜 4 がドライエッチングによりできるだけ除去されないようなエッチング条件を用いて反射防止膜 3 に対してドライエッ

チングを行なうと、被エッチング膜 2 の上に反応生成物 5 および反射防止膜 3 が多く残留することになる。更に、反射防止膜 3 に対する寸法制御性を向上させるために、反射防止膜 3 の側壁に堆積物が形成されるようなドライエッチングプロセスを用いると、反射防止膜 3 の側壁から剥がれ落ちた堆積物が被エッチング膜 2 の上に付着しやすくなり、該堆積物がマスクとなって被エッチング膜からなる残渣 6 が形成されてしまうという問題点も発生する。

半導体基板 1 の上に被エッチング膜 2 からなる残渣 6 が存在したり、被エッチング膜 2 のパターン側壁 2 a が不均一な形状になったりした場合の問題点を図 4 を参照して更に説明する。

図 4 は図 3 (b) における一点鎖線の領域の拡大図である。図 4 に示すように、半導体基板 1 の上には被エッチング膜であるポリシリコン膜からなるゲート電極 7 が形成されていると共に、半導体基板 1 におけるゲート電極 7 同士の間領域つまりソース・ドレイン領域にはポリシリコン膜からなる残渣 6 が存在している。また、ゲート電極 7 の側面には Si_3N_4 、TEOS 又は HTO 等の絶縁性材料からなるサイドウォール 8 が形成されていると共に、集積回路素子の低抵抗化を図るために、ゲート電極 7 およびソース・ドレイン領域の表面は、 TiSi_2 等によってシリサイド化されてシリサイド層 9 により覆われている。ところが、ゲート電極 7 の側面形状が不均一であるためにゲート電極 7 がサイドウォール 8 から露出し、ゲート電極 7 におけるサイドウォール 8 から露出している領域にもシリサイド層 9 が形成されると共に、ポリシリコンの残渣 6 の表面にもシリサイド層 9 が形成される。このため、ゲート電極 7 とソース・ドレイン領域とは、ゲート電極 7 の表面のシリサイド層 9 又は残渣 6 の表面のシリサイド層 9 を介して電氣的に接続され、ゲート電極 7 とソース・ドレイン領域との間に異常なリーク電流が流れてしま

う。

このように、被エッチング膜 2 が例えばポリシリコン等の導電性材料からなる場合には、半導体集積回路装置において、同一導電層に形成されている配線パターン同士が導電性の残渣 6 を介して電氣的に接続されたり、更には半導体基板 1 に形成されている導電層と該導電層の上に層間絶縁膜を介して形成されている配線パターンとが導電性の残渣 6 を介して電氣的に接続されたりするために、配線パターン同士の間又は導電層と配線パターンとの間にリーク電流が流れ、半導体集積回路装置の特性が劣化したり歩留まりが低下したりするという問題が発生する。

一方、現在化学増幅型レジスト組成物としては、(a) 酸により遊離しうる置換基を含有する有機物および (b) オニウム塩化合物からなる放射線の照射により酸を発生する化合物 (酸発生剤) を含有する化学増幅型レジスト材料が知られている。オニウム塩化合物はレジスト膜の溶解を抑止する効果が強く、このため感光性材料の未露光部の現像液溶解性が小さくなり、また露光されると比較的強い酸を発生するため、寸法精度が良好で、高解像度のレジスト画像が得られ易いが、反面、レジストパターンにスタンディングウェーブ (定在波) を生じ易く、またプロセスの雰囲気によっては、レジストパターンがオーバーハング状態となる、いわゆる T-トップとよばれる不溶解層を表面に形成しやすいという欠点を持っている。このためオニウム塩化合物を含む化学増幅型レジストを用いてレジストパターン形成を行った後被エッチング膜をエッチングした場合に、要求通りの線幅、形状を有するパターンを形成しえない場合もあった。

本発明は、上記の如き欠点のないパターンの形成方法を提供することを目的とするものである。

即ち、本発明の第 1 の目的は、被エッチング膜と感光性材料膜との間

に有機材料からなる反射防止膜が存在しているにも拘わらず、反射防止膜と感光性材料膜との界面に反応生成物が生成される事態を防止し、これにより被エッチング膜からなる残渣の数が低減されたパターン形成方法を提供することである。

- 5 また、本発明の第2の目的は、スタンディングウェーブやTトップの形成がなく、寸法精度が良好で高解像度のレジスト画像を形成し、これにより高品質の被エッチング膜パターンを形成する方法を提供することである。

- 10 また、本発明の第3の目的は、反射防止膜と感光性材料膜界面に反応生成物が生成された場合においても、パターン化された感光性材料膜に影響を与えることなく反射防止膜のエッチング時に反射防止膜と共に反応生成物を除去し、これにより被エッチング膜からなる残渣の数が低減されたパターン形成方法を提供することである。

15 発明の開示

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討していた過程において、反射防止膜と感光性材料膜の界面において反応生成物が次のようなメカニズムで生成されることを見出した。

- 20 すなわち、反射防止膜および感光性材料膜はともに有機材料からなるために、感光性材料膜に対して、紫外線、遠紫外線などの光、電子線又はX線からなるエネルギービームを照射すると、反射防止膜および感光性材料膜の内部においてそれぞれラジカルが発生し、反射防止膜と感光性材料膜との界面においてラジカル同士が反応してアロマチック (aromatic) な反応生成物が生成される。特に、感光性材料膜中にオニウム塩系の酸発生剤が含まれている場合には、エネルギービームが照射
25 されたときに、反射防止膜と感光性材料膜との界面においてアロマチッ

クな反応生成物がより多く生成されることが判明した。

そして、この反応生成物の生成が少なくまた被エッチング膜の残渣の数の少ないパターンを形成する方法並びにスタンディングウェーブやT-トップの形成がない寸法精度が良好で高解像度のレジスト画像を形成して、高品質の被エッチング膜パターンを形成する方法について種々検討したところ、驚くべきことに感光性材料膜の素材としてオニウム塩化合物を含む化学増幅型レジスト材料を用い、これに更に酸発生剤であるスルホン化合物あるいはスルホネート化合物を添加含有せしめることにより、上記問題点が全て改善されること、更には反射防止膜のドライエッチング材として硫黄系のエッチングガスを用いることにより感光性材料膜に影響を与えることなく反応生成物を除去することが出来、残渣の数の少ない被エッチング膜パターンを形成することができることを見出して、本発明をなしたものである。

即ち、本第1の発明に係るパターン形成方法は、半導体基板上に形成された被エッチング膜の上に有機材料からなりエネルギービームを吸収する反射防止膜を形成する第1の工程と、この反射防止膜の上に感光性材料膜を形成する第2の工程と、感光性材料膜にエネルギービームを照射した後、感光性材料膜の照射部又は未照射部を選択的に除去して、パターン化された感光性材料膜を形成する第3の工程と、パターン化された感光性材料膜をマスクとして被エッチング膜に対してドライエッチングを行なって、被エッチング膜からなるパターンを形成する第4の工程とを備えたパターン形成方法において、感光性材料膜が、(a) 酸により遊離しうる置換基を含有する有機物および(b) オニウム塩化合物の少なくとも1種とスルホン化合物およびスルホネート化合物から選ばれた少なくとも1種とからなる放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型レジスト材料からなるものである。

また、本第 2 の発明のパターン形成方法は、上記第 1 の発明において、第 4 の工程が、反射防止膜に対してパターン化された感光性材料膜をマスクとして硫黄系のエッチングガスによりドライエッチングを行なって反射防止膜をパターン化した後、パターン化された感光性材料膜および反射防止膜をマスクとして被エッチング膜に対してドライエッチングを行なって、被エッチング膜からなるパターンを形成する工程を含むものである。

まず、本第 1 の発明のパターン形成方法を、図 1 を参照しながら具体的に説明すると、シリコンからなる半導体基板 10 の上に、エッチング
10 ストッパーとなる例えばシリコン酸化膜を介して、例えばポリシリコン膜からなる被エッチング膜 11 を堆積した後、該被エッチング膜 11 の上に有機材料からなり、紫外線、遠紫外線などの光、電子線又は X 線からなるエネルギービームを吸収する反射防止膜 12 を塗布、形成する。
次いで、この反射防止膜 12 の上に、化学増幅型レジスト材料を塗布して感光性材料膜 13 を形成した後、マスク 14 を介して、光、電子線又は X 線からなるエネルギービーム 15 を照射する。現像により感光性材料膜 13 の照射部 13 a を溶解除去した後、このパターン化された感光性材料膜 13 b をマスクにして反射防止膜 12 に対してドライエッチングを行なって、反射防止膜 12 にパターンを転写し、さらにパターン化
20 された感光性材料膜をマスクにして被エッチング膜 11 に対してドライエッチングを行なうことにより、被エッチング膜 11 にパターンを転写する。なお、感光性材料としては、エネルギービーム照射部が現像により溶解除去される、所謂ポジ型のものに代えて、現像によりエネルギービーム未照射部が溶解除去される、所謂ネガ型の感光性材料を用いることもできる。反射防止膜のエッチング後、半導体基板 10 の上のパターン化された感光性材料膜および反射防止膜を除去すると、図 2 に示され

るように半導体基板 10 の上に被エッチング膜のパターンが得られる。

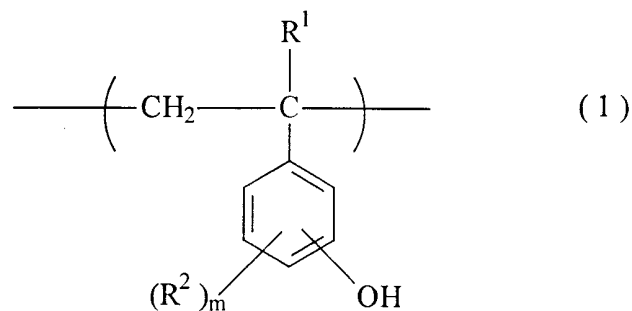
なお、図 2 においては、被エッチング膜 11 であるポリシリコン膜からなるゲート電極 16 表面および半導体基板 10 におけるゲート電極 16 同士の間のソース・ドレイン領域の表面は、 $TiSi_2$ 等によってシリサイド化されてシリサイド層 18 により覆われている。また、ゲート電極 16 の側面には Si_3N_4 、TEOS 又は HTO 等の絶縁性材料からなるサイドウォール 17 が形成されている。そして、ソース・ドレイン領域の上には残渣が存在していないと共に、ゲート電極 16 の側面形状が均一であるためにゲート電極 16 がサイドウォール 17 から露出していないため、ゲート電極 16 の側面にはシリサイド層 18 が形成されていない。従って、ゲート電極 16 とソース・ドレイン領域とが、ゲート電極 16 の表面のシリサイド層又は残渣の表面のシリサイド層を介して電氣的に接続されないため、ゲート電極 16 とソース・ドレイン領域との間に異常なリーク電流が流れないので、素子特性の劣化を防止することができる。

一方本第 1 の発明においては、感光性材料膜は、(a) 酸により遊離しうる置換基を含有する有機物および (b) オニウム塩化合物の少なくとも 1 種と、スルホン化合物およびスルホネート化合物から選ばれた少なくとも 1 種とからなる放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型レジスト材料からなっており、この化学増幅型レジスト材料には、更に必要に応じ溶解阻害剤、塩基性化合物、その他従来公知の添加剤が含有される。また、これらレジスト材料を均一な溶液とするために溶剤が用いられる。以下、これらレジスト材料の構成成分について具体的に説明する。

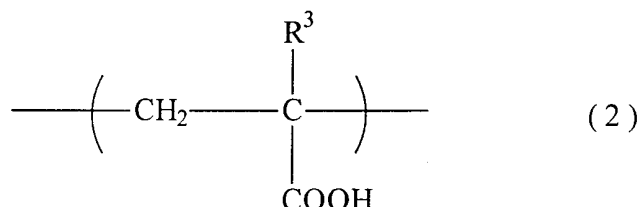
25 酸により遊離しうる置換基を含有する有機物

酸により遊離しうる置換基を含有する有機物としては、フェノール

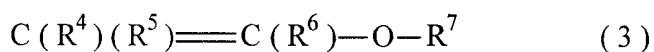
性水酸基、カルボキシ基等に代表されるアルカリ現像液と親和性を示す官能基を有するアルカリ可溶性重合体に、酸の存在下で遊離される置換基（以下、「酸分解性基」という。）を付加することにより、アルカリ不溶性または、アルカリ難溶性の性質をもたせた樹脂（以下、「酸分解性基含有樹脂」という。）が好ましいものである。酸分解性基含有樹脂を構成するアルカリ可溶性重合体の例としては、下記式 1 あるいは式 2 で示される繰り返し単位を有するビニル重合体、ノボラック樹脂に代表されるフェノール樹脂等が挙げられる。下記式 1 の繰り返し単位を含む重合体の例としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシ α -メチルスチレン、ポリヒドロキシメチルスチレン等が、同式 2 の単位を含む重合体の例としては、アクリル酸またはメタクリル酸の単独または共重合体が挙げられる。付加させる酸分解性基の例としては、ビニルエーテル化合物、ジアルキルカルボナートが挙げられる。ビニルエーテル化合物の具体例としては、下記式 3 に示される化合物が例示でき、更に詳しくは、イソプロペニルメチルエーテル、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテルまたはトリエチレングリコールジビニルエーテルなどが好ましい。また、ジアルキルカルボナートの具体例としては、ジ-tert-ブチルカルボナートなどが挙げられる。アルカリ可溶性重合体、酸分解性基に関しては、単独でも 2 種以上の組み合わせでも良い。



(式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 R^2 はアルキル基を表し、 m は 0 または 1 ～ 4 の整数である。)



5 (式中、 R^3 は水素原子またはアルキル基を表わす。)



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して水素原子または炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分枝状、環状またはヘテロ原子を含む環状のアルキル基を表し、 R^7 は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状、環状またはヘテロ原子を含む環状のアルキル基またはアラルキル基を表す。)

酸発生剤

15 (オニウム塩化合物)

本発明において酸発生剤として用いられるオニウム塩化合物は、放射線の照射により酸を発生するものとして知られたものであればどのようなものでも使用することができ、例えばトリフェニルスルホニウムメタンなどのスルホニウム塩化合物、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などのヨードニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、20 ジアゾニウム塩化合物、ピリジニウム塩化合物等をあげることがで

きる。これらオニウム塩化合物の中では、スルホニウム塩化合物および
ヨードニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩化合物が特に好まし
い。本発明において使用することができるスルホニウム塩化合物および
ヨードニウム塩化合物として特に好ましいものは、トリフェニルスルホ
5 ニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムプロピオネート、トリ
フェニルスルホニウムヘキサフレート、ジフェニルヨードニウムトリフ
レートである。

(スルホン化合物)

スルホン化合物としては、例えば β -ケトスルホン、 β -スルホニル
10 スルホンおよびそれらの α -ジアゾ化合物などが挙げられる。また、ジ
スルホン化合物も含む。これらスルホン化合物を具体的に例示すると、

(イ) メチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタン、ビス(フェ
ニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタ
ン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(4-エチル
15 フェニルスルホニル)メタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホ
ニル)メタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)メタン、ビ
ス(4-メトキシフェニルスルホニル)メタン、ビス(4-フルオロフ
ェニルスルホニル)メタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)メ
タン、ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)メタン、ビスシクロヘキ
20 シルスルホニルメタンのようなビススルホニルメタン類；

(ロ) ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブ
チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジア
ゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シ
クロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルエ
25 チルスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル tert-ブチルス
ルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジア

- ゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-エチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、
5 ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-ブロモフェニルスルホニル）ジアゾメタンのようなビススルホニルジアゾメタン類；
- 10 （ハ）シクロヘキシルスルホニルシクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）-3, 3-ジメチルブタノン、1-アセチル-1-（1-メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-
15 4-フェニル-2-ブタノン、p-トルエンスルホニルシクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-（4-メチルフェニルスルホニル）-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、フェニルスルホニルフェニルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-フェニルスルホニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-（4-メチルフェニル
20 スルホニル）-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-（4-メチルフェニルスルホニル）シクロヘキシルアセテート、2-ジアゾ-2-フェニルスルホニルtert-ブチルアセテート、2-ジアゾ-2-メチルスルホニルイソプロピルアセテート、2-ジアゾ-2-フェニルスルホニルtert-ブチルアセテート、2-ジアゾ-2-（4-メチルフェニル
25 スルホニル）tert-ブチルアセテートのようなスルホニルカルボニルジアゾメタン類；

(ニ) 2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル) プロピオフェノン、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(4-メチルフェニルスルホニル) プロパン、2-メタンスルホニル-2-メチル-4-メチルチオプロピオフェノン、2, 4-ジメチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル) ペンタン-3-オンのようなスルホニルカルボニルアルカン類などである。

これら例示の化合物の中で特に好ましいものは、ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、ビスフェニルスルホニルジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビスシクロヘキシルスルホニルメタン、ビスフェニルスルホニルメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル) メタンなどである。

(スルホネート化合物)

スルホネート化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、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などが挙げられる。スルホネート化合物を例示すると、例えば

(イ) 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2, 4-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トリフルオロメチルフェニルスルホネートのようなニトロベンジルスルホネート類；

(ロ) ピロガロールトリスメタンスルホネート、ピロガロールトリステリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリスフェニルスルホネート、ピロガロールトリス-4-メチルフェニルスルホネート、ピロガロールトリス-4-メトキシフェニルスルホネート、ピロガロールトリス-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホネート、ピロガロールトリスベンジルスルホネート、および没食子酸エステル類、カテコール、

レゾルシノールあるいはヒドロキノンから誘導された同様の化合物の
ようなアルキルおよびアリールスルホネート類；

(ハ) ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレートのようなベンゾ
インスルホネート類；

- 5 (ニ) 2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-(3-
ビニルフェニル)-エチル4-クロロベンゼンスルホネート、2, 2,
2-トリフルオロ-1-p-トリル-1-トリフルオロメチルエチル
4-クロロベンゼンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-p-
トリル-1-トリフルオロメチルエチル4-(2-フェノキシエトキシ)
10 シ)-ベンゼンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフ
フルオロメチル-1-(4-ビニルフェニル)-エチルナフタレン-2-
スルホネート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-1-トリフ
フルオロメチルエチルプロパンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロ
-1-トリフルオロメチル-1-(3-ビニルフェニル)-エチル4-
15 ブトキシベンゼンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-1-p-
トリル-1-トリフルオロメチルエチル3, 5-ジクロロベンゼン
スルホネート、1, 3-ビス-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メタ
ンスルホニルオキシ-1-トリフルオロメチルエチル)ベンゼン、1,
4-ビス-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メタンスルホニルオキシ
20 -1-トリフルオロメチルエチル)ベンゼンのようなスルホン酸エステ
ル類などである。

これら例示の化合物の中で特に好ましいものは、ピロガロールトリ
メタンスルホネート、ピロガロールトリストリフレート、ベンゾ
イントシレートなどである。

- 25 上記オニウム塩化合物、スルホン化合物およびスルホネート化合物の
化学増幅型レジスト材料中における含有量は、本発明の目的を達成しう

る範囲の量であればいずれのものであってもよい。一般的には、化学増幅型レジスト材料中の酸により遊離しうる置換基を含有する有機物 100 重量部に対して、オニウム塩化合物は、0.5～10 重量部、スルホン化合物は、1～10 重量部、スルホネート化合物は、1～10 重量部用いられる。オニウム塩化合物とスルホン化合物、スルホネート化合物の混合比は、酸により遊離しうる置換基を含有する有機物 100 重量部に対して、オニウム塩化合物 0.1～5 重量部、更に好ましくは 0.5～2 重量部およびスルホン化合物およびスルホネート化合物は、両者の合計総量として、0.5～10 重量部であることが好ましい。なお、例えばスルホン化合物の 1 種の化合物のみが用いられるときには、前記「両者の合計総量」は、該 1 種の化合物の量となる。上記含有量において、オニウム塩化合物の含有量が 0.1 重量部より少ない場合には、孤立パターンと密集パターンの線幅の寸法差が大きくなる等オニウム化合物とスルホン化合物および／またはスルホネート化合物との併用による効果があまり見られず、またオニウム塩化合物の量が 5 重量部を越える場合には、形成されたパターンの断面が T-トップ形状を呈し、テーパー状となる等併用の効果が殆ど見られなくなるか、併用の効果が見られたとしても現像時にスカムが発生する等他の欠点が出るようになる。また、スルホン化合物およびスルホネート化合物については、その量が 0.5 重量部より少ない場合には、反射防止膜と感光性材料膜との界面における反応生成物の形成を抑制する効果が充分には期待できない場合があると同時に顕著なスタンディングウェーブが形成される等オニウム塩化合物との併用による効果が殆ど見られず、また 10 重量部を越える場合には、孤立パターンと密集パターンの線幅の寸法差が大きくなるとかパターンの断面形状がテーパー状を呈するなどの欠点が出たり、またオニウム化合物とスルホン化合物および／またはスルホネート化合物との併用

の効果が見られたとしても現像時にスカムが発生する等他の欠点が出るようになる。また、スルホン化合物およびスルホネート化合物とを混合して用いる場合には、その混合比率（重量）は、1 : 0.5 ~ 1 : 10が好ましい。更に、酸発生剤全量としては、酸により遊離しうる置換基を含有する有機物100重量部に対し1 ~ 10重量部用いるのが好ましい。

本発明においては、オニウム塩化合物とともにスルホン化合物またはスルホネート化合物を用いることにより反射防止膜と感光性材料膜との界面においての反応生成物の生成を抑制することができ、またオニウム塩化合物と、スルホン化合物および／またはスルホネート化合物との混合量を最適化することにより、未露光部では現像抑止効果が強く、露光部では現像剤に対する溶解性の高いパターン画像が形成され、高解像度の現像パターンを形成することができる。

溶解阻害剤

溶解阻害剤は、それ自身も酸分解性の保護基を含有し、酸分解性基含有樹脂のアルカリ現像液への溶解性を制御し、酸の存在下で分解した後は、ともに分解してアルカリ可溶性に変じた酸分解性基含有樹脂の溶解性を促進させる効果をもつ物質であり、例えばジブトキシカルボニルビスフェノールA、ジブトキシカルボニルビスフェノールF、4-tert-ブトキシカルボニルフェニル、tert-ブチルコレート、tert-ブチルデオキシコレート、ジフェノール酸第三級ブチルエステル誘導体、もしくはトリ（ヒドロキシフェニル）メタン誘導体などの化合物が挙げられる。代表的なものとしては、ビス（4-tert-ブトキシカルボニルメチロキシ-2,5-ジメチルフェニル）メチル-4-tert-ブトキシカルボニルメチロキシベンゼンなどが挙げられる。

塩基性化合物

塩基性化合物としては、放射線の照射により分解される放射線感応性塩基性化合物、放射線非感応性の塩基性化合物のいずれをも用いることができる。塩基性化合物を添加することにより、パターンを形成する際種々の遅延時間間隔で処理工程が行われてもパターン特性の悪化を抑えることができ、また露光部で生成された酸が未露光部に拡散することによるコントラストの低下を防止することもできるために、その添加が好ましいものである。塩基性化合物は、酸により遊離しうる置換基を含有する有機物 100 重量部に対して 0.05 ~ 10 重量部添加することが望ましい。そして、放射線感応性塩基性化合物としては、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物等が好ましく用いられる。

その他の添加剤

その他の添加剤としては、例えば、界面活性剤、増感剤、光吸収剤、染料、顔料、有機カルボン酸、レベリング剤、安定化剤、低分子量化合物、可塑剤などが挙げられる。

15 溶剤

溶剤は、化学増幅型レジスト材料中の各成分を溶解し、均一な感光性材料膜を形成することができるものであればいずれのものでも用いることができ、例えば、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、プロプレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）のようなグリコールエーテルアセテート類、エチルラクトレートのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたはシクロヘプタノンのようなケトン類が一般には挙げられる。なお、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサ

ン等も必要に応じ使用できる。

また、反射防止膜をドライエッチングする際に用いられるエッチングガスとしては、従来有機膜の除去に用いられていたものであればどのようなものをも用いることができる。エッチングガスとしては、塩素ガス
5 (C l₂) と酸素ガス (O₂) との混合ガス (以下、「塩素系のエッチングガス」という。)、窒素ガス (N₂) と酸素ガス (O₂) との混合ガス (以下、「窒素系のエッチングガス」という。)、二酸化硫黄ガス (S O₂) と酸素ガス (O₂) との混合ガス (以下、「硫黄系のエッチングガス」という。) などが一般的に用いられる。これら各エッチングガスのエッチング特性を以下に説明するが、硫黄系のエッチングガスは、ポリシリコン
10 からなる被エッチング膜 2 がエッチングされるという問題、被エッチング膜のパターンの寸法変動および寸法ばらつきが大きくなるという問題がないため、エッチングガスとして好ましいものである。

(塩素系のエッチングガス)

15 塩素系のエッチングガスは、硫黄系のエッチングガスに比べて、イオン性つまりスパッタリング性が強いため、反射防止膜 1 2 に対するドライエッチング工程において、エッチングガスにより生成される堆積物が反射防止膜 1 2 の側壁に付着した後に剥がれて反射防止膜 1 2 の上面に付着する程度が低いと共に、反射防止膜と感光性材料膜との界面に発生
20 する反応生成物をエッチングによって除去する働きが大きいので、堆積物又は反応生成物がマスクとなって発生する被エッチング膜からなる残渣の数は少ない。例えば、酸素ガス等の流量比を後述の実施例 1 と同様の条件に設定した塩素系のエッチングガスを用い、反射防止膜 1 2 に対してパターン化された感光性材料膜 1 3 b をマスクとしてドライエッチ
25 ングを行なった後、実施例 1 と同様にして残渣の数を測定したところ、約 5 0 0 0 個／ウエハであって、実施例 1 よりも少ないものであった。

しかしながら、塩素系のエッチングガスは、反射防止膜 12 に対するドライエッチングに引き続いて、ポリシリコンからなる被エッチング膜 11 もエッチングしてしまう現象がみられた。これは、被エッチング膜 11 のポリシリコン中のシリコン (Si) と塩素 (Cl_2) とが反応して SiCl₄ が生成される反応性のドライエッチングが進行するためである。このため、被エッチング膜 11 に対してドライエッチングを行なう工程において、被エッチング膜 11 における塩素系ガスによるドライエッチングが行なわれた部位にオーバーエッチングが発生してしまい、本来エッチングを行なうべきでない半導体基板 10 までもエッチングされる。このため塩素系のエッチングガスは、硫黄系のエッチングガスに比べて、残渣の数を低減できるが、半導体基板 10 がエッチングされてしまうので、半導体集積回路装置の歩留まりが低下してしまうという問題がある。

(窒素系のエッチングガス)

窒素系のエッチングガスも、硫黄系のエッチングガスに比べて、イオン性つまりスパッタリング性が強いため、反射防止膜 12 に対するドライエッチング工程において、エッチングされる反射防止膜からなる堆積物が反射防止膜の側壁に付着する程度が低いと共に、反射防止膜と感光性材料膜との界面において発生する反応生成物をエッチングによって除去する働きが大きいので、堆積物又は反応生成物がマスクとなって発生する残渣の数は少ない。例えば、酸素ガス等の流量比を後述する実施例 1 と同様の条件に設定した窒素系のエッチングガスを用い、反射防止膜 12 に対してパターン化された感光性材料膜 13b をマスクとしてドライエッチングを行なった後、実施例 1 と同様にして残渣の数を測定したところ、約 5000 個/ウエハであって、実施例 1 よりも少ないものであった。また、塩素系のエッチングガスの場合にみられたポリシリコン

からなる被エッチング膜 11 がエッチングされるという現象も現われなかった。

しかしながら、反射防止膜 12 に対するドライエッチング工程において、パターン化された感光性材料膜 13b も大きく削られてしまうので、
5 パターン化された反射防止膜の寸法変動および寸法ばらつきが大きくなるという問題が生じた。これは、エッチングガスにより生成される堆積物が感光性材料膜 13b および反射防止膜の側壁に付着する程度が、塩素系のエッチングガスの場合に比べて少ないためである。このため、
0.25 μm のデザインルールを有するラインパターンを形成するエッ
10 チング工程において、硫黄系のエッチングガスでは、パターン幅が 0.23 μm であって、デザインルールに対して 0.02 μm 程度細る程度であると共にパターンの疎な領域および密な領域における寸法変動が等しいのに対して、窒素系のエッチングガスを用いると、孤立パターンではパターン幅が 0.18 μm であり、ライン幅：スペース幅が 1：1 の
15 領域ではパターン幅が 0.20 μm であって、デザインルールに対する寸法変動が大きいと共にパターンの疎な領域および密な領域における寸法変動も大きかった。

従って、窒素系のエッチングガスは、硫黄系のエッチングガスに比べて、残渣の数を低減できるが、被エッチング膜 11 からなるパターンの
20 寸法変動および寸法ばらつきが大きいので、半導体集積回路装置の歩留まりが低下するという問題がある。

(硫黄系のエッチングガス)

硫黄系のエッチングガスを用いると、塩素系又は窒素系のエッチング
ガスをを用いる場合に比べて、反応生成物がマスクとなって発生する被エ
25 ッチング膜 11 からなる残渣が半導体基板 10 の上に多く存在するという問題はあるが、塩素系のエッチングガスのように半導体基板 10 がエ

ッティングされるという問題、および窒素系のエッチングガスのように被エッチング膜のパターンの寸法変動および寸法ばらつきが大きくなるという問題は発生しない。

そして、感光性材料にスルホン化合物あるいはスルホネート化合物を含有していると、前述したように、反射防止膜 1 2 と感光性材料膜 1 3 との界面におけるアロマトニックな反応生成物の生成を防止できるため、被エッチング膜 1 1 からなるパターンを形成したときに、半導体基板 1 0 の上に形成される被エッチング膜からなる残渣の数を低減することができる。

従って、スルホン化合物あるいはスルホネート化合物を含有するパターン化された感光性材料膜 1 3 b をマスクとし、且つ硫黄系のエッチングガスを用いて被エッチング膜 1 1 に対してドライエッチングを行なうと、被エッチング膜 1 1 に対する選択性を向上させることができると共に、被エッチング膜のパターンの寸法変動および寸法ばらつきを低減できる上に、半導体基板 1 0 の上に形成される被エッチング膜の残渣の数を低減することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明における感光性材料膜が設けられた半導体基板の露光状態を示す断面図である。第 2 図は、本発明の第 1 の実施形態に係るパターン形成方法の効果を説明する拡大断面図である。第 3 図は、従来のパターン形成方法における問題点を示す断面図である。第 4 図は、従来のパターン形成方法により形成されたパターン化された被エッチング膜の断面図である。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明がこれら実施例記載のものに限定されるものではない。

実施例 1

シリコンからなる 200 mm の半導体基板 10 の上にエッチングスト
5 ッパーとしてのシリコン酸化膜を介してポリシリコンからなる被エッチ
ング膜 11 を堆積した後、ポリスルホン共重合体を溶媒としてのシク
ロヘキサノンに溶解させた有機材料を被エッチング膜 11 の上に塗布し
て、150 nm の膜厚を有する反射防止膜 12 を形成した。

次に、ポリ [p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン - p - ヒドロキ
10 シスチレン] 100 g に対して、トリフェニルスルホニウムトリフレー
ト 0.567 g、ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン 3.0 g
、0.1 ミリモル / g のトリフェニルスルホニウムアセテート (TPSA)
A) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)
A) 溶液 7.9 g およびメガファック (大日本インキ化学工業社製の界
15 面活性剤 : レジストの塗布時の成膜、基板との親和性改良剤) 0.06
g を PGMEA により、固形分の比率が 15.5 重量% となるように調
整して製造されたレジスト溶液を反射防止膜上に塗布した後、90℃で
60 秒間ダイレクトホットプレートでベークして、0.690 μm の膜
厚の感光性材料膜を形成した。この感光性材料膜を 248.4 nm Kr
20 F エキシマレーザー光により、マスクを介し選択的に露光し、110℃
で 90 秒間ダイレクトホットプレートでポストエクスポージャーベーク
(PEB) した後、アルカリ現像液 (2.38 重量% テトラメチルアン
モニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液) で 60 秒間パドル現象する
ことによりポジ型のライン・アンド・スペースパターンを得た。得られ
25 たポジ型パターンを走査型電子顕微鏡によって、その線幅と断面形状を
観測したところ、36.0 mJ / cm² の露光量において、0.18 μ

m以下の矩形性の良いパターンであった。

次に、反射防止膜 1 2 に対して、パターン化された感光性材料膜 1 3 b をマスクとして二酸化硫黄ガス (SO_2) と酸素ガス (O_2) との混合ガスからなるエッチングガスによりドライエッチングを行なって、パターン化された反射防止膜を形成した。更に、ポリシリコンからなる被エッチング膜 1 1 に対して、これらパターン化された感光性材料膜 1 3 b および反射防止膜をマスクとして臭化水素ガス (HBr) と酸素ガス (O_2) との混合ガスからなるエッチングガスによりドライエッチングを行なって、被エッチング膜 1 1 からなるパターンを形成した。この場合、パターンとしては、 $0.25\ \mu\text{m}$ のデザインルールを有する配線パターンを粗密を変化させて形成し、パターン占有率は約 5 % であった。約 50 nm 以上の大きさを有する残渣の数を測定したところ、約 6000 個 / ウエハであった。

比較例 1

15 半導体基板の上に堆積されたポリシリコンからなる被エッチング膜の上に実施例 1 と同様の反射防止膜を形成し、該反射防止膜の上に、ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンを含有しない以外実施例 1 と同様の感光性材料膜を形成し、実施例 1 と同様の条件で被エッチング膜からなるパターンを形成したところ、残渣の数は約 10000 個 / ウエハであった。

実施例 1 と比較例 1 との比較から分かるように、実施例 1 によると、残渣の数を約 40 % 減少させることができた。この結果、半導体集積回路装置における配線パターン同士の間又は導電層と配線パターンとの間のリーク電流の発生を約 40 % 低減することができる。

25 比較例 2

半導体基板の上に堆積されたポリシリコンからなる被エッチング膜の

上に、反射防止膜を形成することなく、実施例 1 と同様の感光性材料膜を形成し、実施例 1 と同様の条件で被エッチング膜からなるパターンを形成したところ、残渣の数は約 5 0 0 個／ウエハであった。

5 なお、比較例 1 において、反射防止膜を形成するための有機材料として、D U V - 1 8、C D 9、C D 1 1（すべてブリュウ・サイエンス社製）、A R 2（シプレイ社製）、S W K - E X 2（東京応化工業社製）、K r F - 2 A（クラリアント社製）等の材料を用いて実施例 1 と同様の評価試験をした場合においても、残渣の数は比較例 2 に比べてかなり多
10 かった。このことから、被エッチング膜と感光性材料膜との間に反射防止膜を介在させる場合には、反射防止膜を介在させない場合に比べて、残渣の数の増加は避けられないことが分かる。

実施例 2

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンに代えてビスシクロヘキシルスルホニルメタンを用いる以外実施例 1 と同様にしてエッチングパターンを形成した。残渣の数は約 8 4 0 0 個／ウエハであり、残渣の数を比較例 1 に比べて約 1 6 % 減少させることができた。

実施例 3

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンに代えてビス（3-メチルフェニルスルホニル）メタンを用いる以外実施例 1 と同様にしてエッチングパターンを形成した。残渣の数は約 6 0 0 0 個／ウエハであり、残渣の数を比較例 1 に比べて約 4 0 % 減少させることができた。

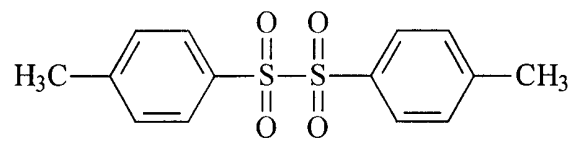
実施例 4

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンに代えてビス（3-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン 1. 0 g を用いる以外実施例 1
25 と同様にしてエッチングパターンを形成した。残渣の数は約 4 6 0 0 個／ウエハであり、残渣の数を比較例 1 に比べて約 6 4 % 減少させること

ができた。

実施例 5

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンに代えて下記式で示される化合物 1. 0 g を用いる以外実施例 1 と同様にしてエッチングパターンを形成した。残渣の数は約 6 0 0 0 個／ウエハであり、残渣の数を比較例 1 に比べて約 4 0 % 減少させることができた。



実施例 6

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンに代えてピロガロールトリスメタンスルホネート 1. 0 g を用いる以外実施例 1 と同様にしてエッチングパターンを形成した。残渣の数は約 4 5 0 0 個／ウエハであり、残渣の数を比較例 1 に比べて約 5 5 % 減少させることができた。

なお、上記発明の実施の形態および実施例などでは、反射防止膜 1 2 をドライエッチングする際すべて反射防止膜 1 2 のみをドライエッチングし、下層である被エッチング膜 1 1 を同時にドライエッチングすることを行っていない。この方法では、仮に反射防止膜 1 2 のドライエッチング工程のトラブルによる寸法の変動または残留物や異物の増加等が確認された場合、感光性材料 1 3 と反射防止膜 1 2 を除去し、再度反射防止膜の塗布工程から新たにやり直すことができる。したがって、工程間でウエハ特性の状況を確認しながらパターン形成を行えば、未然に特性不良ウエハの発生を防ぐことができるという利点がある。しかし、本発明におけるドライエッチング工程は上記反射防止膜のみをドライエッチングする方法に限られるものではなく、例えば反射防止膜 1 2 と被エッ

チング膜 1 1 とを同一のドライエッチングにより行うという方法をも含むものである。反射防止膜 1 2 と被エッチング膜 1 1 を同一のドライエッチングで行う方法では工程を短縮できるという大きなメリットがあり、この方法も本発明のパターン形成方法の有用な方法の一つである。

5

発明の効果

本発明のパターン形成方法によると、感光性材料膜がスルホン化合物および／又はスルホネート化合物を含有しているため、感光性材料膜にエネルギービームが照射されたとき、これら化合物から発生するアリー

10 ル系の酸により反射防止膜と感光性材料膜との界面におけるラジカル反応が抑止され、反射防止膜と感光性材料膜との界面におけるアロマトニックな反応生成物の生成を防止できる。従って、パターン化された感光性材料膜および反射防止膜をマスクにして被エッチング膜に対してドライエッチングを行なって、被エッチング膜からなるパターンを形成した

15 ときに、半導体基板の上に形成される被エッチング膜からなる残渣の数を低減することができる。

このため、本発明のパターン形成方法によると、被エッチング膜が導電性膜である場合には、半導体集積回路装置において、同一の導電層に形成されている配線パターン同士が導電性の残渣を介して電氣的に接続

20 されたり、半導体基板に形成されている導電層と配線パターンとが導電性の残渣を介して電氣的に接続されたりして、配線パターン同士の間又は導電層と配線パターンとの間にリーク電流が流れ、半導体集積回路装置の特性が劣化する事態を確実に防止できる。

また、感光性材料中に酸発生剤としてオニウム塩化合物とスルホン化合物および／又はスルホネート化合物とが含まれているため、高解像度

25 で、スタンディングウェーブ、T-トップの形成、孤立パターンと密集

パターンの線幅の差のない高解像度のレジストパターンが形成でき、延いては設計通りの線幅を有する高解像度のエッチングパターンを形成することができる。

- また、本発明のパターン形成方法において、第4の工程が、反射防
- 5 止膜に対してパターン化された感光性材料膜をマスクとして硫黄系のエッチングガスによりドライエッチングを行なって反射防止膜をパターン化する工程を含むと、被エッチング膜に対する選択性を向上させることができると共に、被エッチング膜からなるパターンの寸法変動および寸
- 10 グ膜からなる残渣の数を低減することができる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のパターン形成方法は、半導体集積回路装置などを製造する際の微細パターン形成法として有用である。

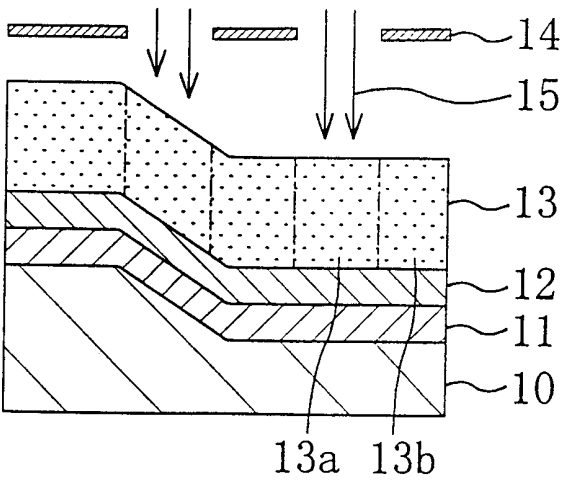
請 求 の 範 囲

1. 半導体基板上に形成された被エッチング膜の上に有機材料からなり
5 エネルギービームを吸収する反射防止膜を形成する第1の工程と、前記
反射防止膜の上に感光性材料膜を形成する第2の工程と、前記感光性材
料膜にエネルギービームを選択的に照射した後、前記感光性材料膜の照
射部又は未照射部を除去して、パターン化された感光性材料膜を形成す
る第3の工程と、パターン化された前記感光性材料膜をマスクとして前
10 記被エッチング膜に対してドライエッチングを行なって、前記被エッチ
ング膜からなるパターンを形成する第4の工程とを備えたパターン形成
方法において、

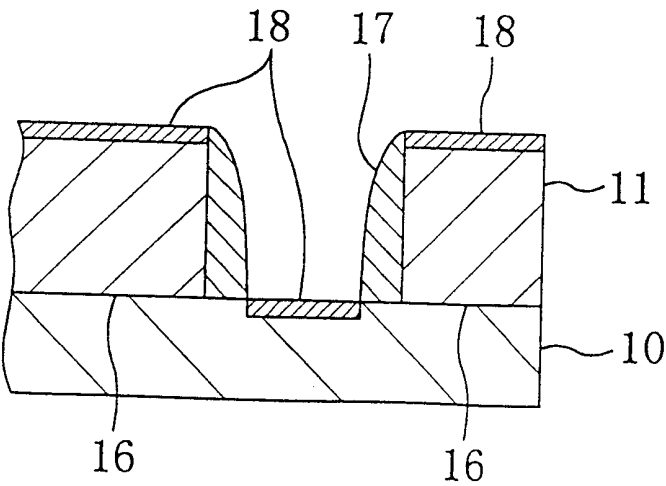
前記感光性材料膜が、(a) 酸により遊離しうる置換基を含有する有
機物および(b) オニウム塩化合物の少なくとも1種とスルホン化合物
15 およびスルホネート化合物から選ばれた少なくとも1種とからなる放射
線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型レジスト材料
からなることを特徴とするパターン形成方法。

2. 前記第4の工程は、前記反射防止膜に対してパターン化された前記
感光性材料膜をマスクとして硫黄系のエッチングガスによりドライエッ
20 チングを行なって前記反射防止膜をパターン化した後、パターン化され
た前記感光性材料膜および前記反射防止膜をマスクとして前記被エッチ
ング膜に対してドライエッチングを行なって、前記被エッチング膜から
なるパターンを形成する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第1項
に記載のパターン形成方法。

第1図

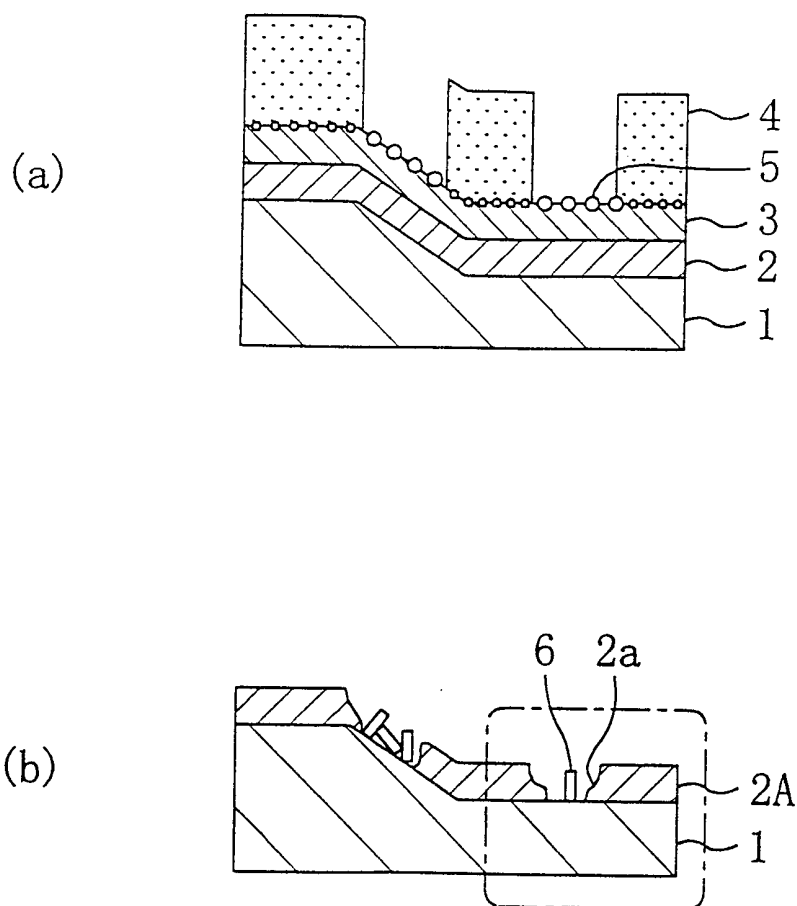


第2図

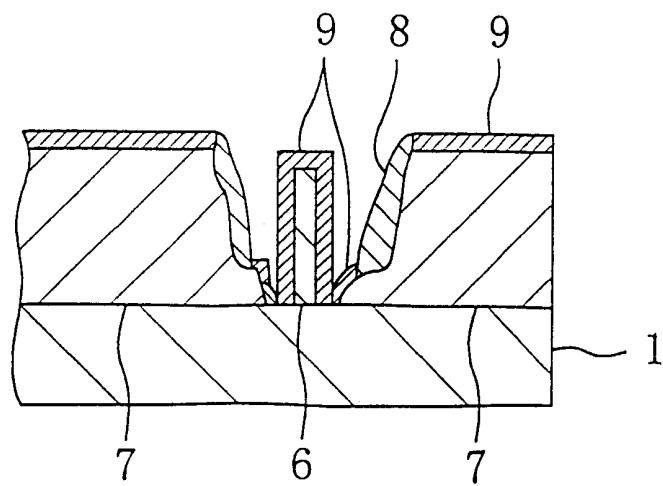


2/2

第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03F7/004, G03F7/11, G03F7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03F7/004, G03F7/11, G03F7/40

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-333817, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 2 December, 1994 (02. 12. 94), Example 4 ; Fig. 3 ; Par. Nos. [0038] to [0040] (Family: none)	1
Y	JP, 7-226396, A (Sony Corp.), 22 August, 1995 (22. 08. 95), Claim 1 ; Fig. 1 ; Par. Nos. [0009] to [0022], [0023] (Family: none)	2
Y	JP, 9-298183, A (Matsushita Electronics Corp.), 18 November, 1997 (18. 11. 97), Claims 1, 3 ; Par. Nos. [0012] to [0015], [0021], [0022] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 1999 (29. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
6 July, 1999 (06. 07. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-123032, A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 17 May, 1996 (17. 05. 96), Claim 3 ; column 3, lines 7 to 23, 33 to 42 ; Examples 16 to 25, 27 to 30, Par. No. [0244] & US, 5558971, A & US, 5558976, A	1, 2
Y	JP, 7-333834, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22. 12. 95), Claims 2, 6 ; Par. Nos. [0031] to [0035], [0039] & US, 5624787, A	1, 2
Y	JP, 5-134415, A (Toshiba Corp.), 28 May, 1993 (28. 05. 93), Claims 2, 3 ; Par. No. [0097] & DE, 4143081, A & JP, 10-115924, A & KR, 9407798, B1 & US, 5332648, A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G 03 F 7/004, G 03 F 7/11, G 03 F 7/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G 03 F 7/004, G 03 F 7/11, G 03 F 7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-333817, A (松下電器産業株式会社) 2. 12 月. 1994 (02. 12. 94), 実施例4, 図3, 段落番号 [0038] - [0040] (ファミリーなし)	1
Y	J P, 7-226396, A (ソニー株式会社) 22. 8月. 19 95 (22. 08. 95), 請求項1, 図1, 段落番号 [0009] - [0022], [0023] (ファミリーなし)	2

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 禎 治

印

2M

7055

電話番号 03-3581-1101 内線 3272

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-298183, A (松下電子工業株式会社) 18. 11 月. 1997 (18. 11. 97), 請求項 1, 3, 段落番号 [0012] - [0015], [002 1] - [0022] (ファミリーなし)	2
Y	J P, 8-123032, A (和光純薬工業株式会社) 17. 5 月. 1996 (17. 05. 96), 請求項 3, 31欄 7-23行, 33-42行, 実施例 16-25, 27-30, 段落番号 [0244] & US, 5558971, A & US, 5558976, A	1, 2
Y	J P, 7-333834, A (信越化学工業株式会社) 22. 12 月. 1995 (22. 12. 95), 請求項 2, 6, 段落番号 [0031] - [0035], [003 9] & US, 5624787, A	1, 2
Y	J P, 5-134415, A (株式会社東芝) 28. 5月. 199 3 (28. 05. 93), 請求項 2, 3, 段落番号 [0097] & DE, 414308 1, A & J P, 10-115924, A & KR, 9407 798, B1 & US, 5332648, A	1, 2