

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6816083号
(P6816083)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	7/11	(2006.01)	G03F 7/11 503
G03F	7/028	(2006.01)	G03F 7/028
G03F	7/26	(2006.01)	G03F 7/26 511
G03F	7/38	(2006.01)	G03F 7/38 501
G03F	7/20	(2006.01)	G03F 7/20 501

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-198535 (P2018-198535)
(22) 出願日 平成30年10月22日(2018.10.22)
(62) 分割の表示 特願2015-11455 (P2015-11455)
の分割
原出願日 平成27年1月23日(2015.1.23)
(65) 公開番号 特開2019-53305 (P2019-53305A)
(43) 公開日 平成31年4月4日(2019.4.4)
審査請求日 平成30年10月22日(2018.10.22)

(出願人による申告)平成23年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代半導体微細加工・評価基盤技術の開発(超低電力デバイスプロジェクト)/EUVマスク検査・レジスト材料技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 318010018
キオクシア株式会社
東京都港区芝浦三丁目1番21号
(74) 代理人 110001737
特許業務法人スズエ国際特許事務所
(72) 発明者 塩原 英志
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
東芝内

審査官 塚田 剛士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体基板を含む下地領域上に、レジスト膜への露光光に対する感度を高めるためのEUV光用増感剤であってEUV光に対して特異的に感度波長を有するEUV光用増感剤を含有したエネルギー線硬化性樹脂層を形成する工程と、

前記エネルギー線硬化性樹脂層にエネルギー線としてUV光を照射して前記エネルギー線硬化性樹脂層を室温で硬化させて前記EUV光用増感剤を含有した下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に前記レジスト膜を形成する工程と、

熱処理によって前記下層膜から前記レジスト膜中に前記EUV光用増感剤を拡散させる工程と、

前記EUV光用増感剤が拡散したレジスト膜にフォトマスクを介して露光光としてEUV光を照射して前記レジスト膜に所望のパターンを転写する工程と、

前記露光光が照射されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして用いて前記下層膜をエッチングして下層膜パターンを形成する工程と、

前記レジストパターン及び前記下層膜パターンをマスクとして用いて前記下地領域をエッチングして前記下地領域に回路パターンを形成する工程と、

前記レジストパターン及び前記下層膜パターンを除去して前記下地領域に前記回路パターンを残す工程と、

10

20

を備え、

前記レジスト膜中に拡散したEUV光用増感剤の濃度は、前記レジスト膜の上面から下面に向かって増加しており、

前記EUV光用増感剤は、露光光を吸収して2次電子を発生するものであり、

前記レジスト膜は、2次電子のエネルギーによって酸を発生する酸発生剤を含有し、

前記エネルギー線硬化性樹脂層は、第1の樹脂、第2の樹脂及び第3の樹脂から選択された樹脂によって形成され、

前記第1の樹脂は、カチオン重合可能な反応性基を有する重合性化合物と光カチオン重合開始剤との混合物と、前記EUV光用増感剤とを含み、

前記第2の樹脂は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と光ラジカル重合開始剤との混合物と、前記EUV光用増感剤とを含み、

前記第3の樹脂は、シリコン酸化物又はメタル酸化物を主成分とするエネルギー線重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は光ラジカル重合開始剤との混合物と、前記EUV光用増感剤とを含む

ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の微細化を実現するため、露光光にEUV(extreme ultraviolet)光を用いたリソグラフィ技術が提案されている。

EUVリソグラフィでは、EUV光源の出力を高めることが難しいため、レジスト膜の高感度化が重要になってくる。そのため、レジスト膜中に露光光の吸収を高める物質を含有させることが提案されている。しかしながら、レジスト膜の厚さ方向で光吸収係数が一律であると、レジスト膜の上面から下面に向かって光吸収量が減少してしまう。そのため、レジスト膜の厚さ方向全体で十分な露光量を確保することが難しくなる。

【0003】

このような問題に対して、レジスト膜の下に露光光に対する感度を高めるための増感剤を含有した下層膜を設け、この下層膜からレジスト膜中に増感剤を拡散させる方法が提案されている。しかしながら、下層膜とレジスト膜とのミキシングを防止するために、レジスト膜を形成する前に下層膜を高温で十分に硬化させておく必要がある。すなわち、下層膜からレジスト膜中に増感剤を拡散させる際の温度よりも高い温度で下層膜を硬化させておく必要がある。そのため、下層膜からレジスト膜中に十分に増感剤を拡散させることが難しいという問題がある。

【0004】

したがって、レジスト膜中に十分に増感剤を含有させることが可能な方法が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-135066号公報

【特許文献2】特開2009-105218号公報

【特許文献3】特許第4564977号公報

【特許文献4】国際公開第12/067040号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

レジスト膜中に十分に増感剤を含有させることが可能な半導体装置の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態に係る半導体装置の製造方法は、半導体基板を含む下地領域上に、レジスト膜への露光光に対する感度を高めるための増感剤を含有したエネルギー線硬化性樹脂層を形成する工程と、前記エネルギー線硬化性樹脂層にエネルギー線としてUV光を照射して前記エネルギー線硬化性樹脂層を室温で硬化させて前記増感剤を含有した下層膜を形成する工程と、前記下層膜上に前記レジスト膜を形成する工程と、熱処理によって前記下層膜から前記レジスト膜中に前記増感剤を拡散させる工程と、前記増感剤が拡散したレジスト膜にフォトマスクを介して露光光としてEUV光を照射して前記レジスト膜に所望のパターンを転写する工程と、前記露光光が照射されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして用いて前記下層膜をエッチングして下層膜パターンを形成する工程と、前記レジストパターン及び前記下層膜パターンをマスクとして用いて前記下地領域をエッチングして前記下地領域に回路パターンを形成する工程と、前記レジストパターン及び前記下層膜パターンを除去して前記下地領域に前記回路パターンを残す工程と、を備え、前記レジスト膜中に拡散した増感剤の濃度は、前記レジスト膜の上面から下面に向かって増加しており、前記増感剤は、露光光を吸収して2次電子を発生するものであり、前記レジスト膜は、2次電子のエネルギーによって酸を発生する酸発生剤を含有し、前記エネルギー線硬化性樹脂層は、第1の樹脂、第2の樹脂及び第3の樹脂から選択された樹脂によって形成され、前記第1の樹脂は、カチオン重合可能な反応性基を有する重合性化合物と光カチオン重合開始剤との混合物と、前記増感剤とを含み、前記第2の樹脂は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と光ラジカル重合開始剤との混合物と、前記増感剤とを含み、前記第3の樹脂は、シリコン酸化物又はメタル酸化物を主成分とするエネルギー線重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は光ラジカル重合開始剤との混合物と、前記増感剤とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図2】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図3】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図4】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図5】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図6】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図7】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図8】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図9】実施形態に係る半導体装置の製造方法の一部を模式的に示した断面図である。

【図10】レジスト膜の光吸収係数及び吸収光子数の一例を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、図面を参照して実施形態を説明する。

図1～図9は、実施形態に係る半導体装置の製造方法を模式的に示した断面図である。以下、図1～図9を参照して、本実施形態に係る半導体装置の製造方法を説明する。

まず、図1に示すように、半導体基板（図示せず）を含む下地領域11上に、露光光（本実施形態では、EUV光）に対する感度を高めるための増感剤を含有したエネルギー線硬化性樹脂液を塗布し、エネルギー線硬化性樹脂層12aを形成する。エネルギー線硬化性樹脂には、紫外線（UV）硬化性樹脂等の光硬化性樹脂や、電子線硬化性樹脂を用いることができる。すなわち、エネルギー線硬化性樹脂には、光や電子線等のエネルギー線を照射することによって硬化するものを用いることができる。増感剤には、露光光を吸収して2次電子を発生するものを用いることができる。

【0010】

また、エネルギー線硬化性樹脂には、有機系樹脂或いは無機系樹脂を用いることができる。具体的には、エネルギー線硬化性樹脂は、以下に述べる第1の樹脂、第2の樹脂及び第3の樹脂から選択することができる。

第1の樹脂は、カチオン重合可能な反応性基を少なくとも1つ有する重合性化合物と光カチオン重合開始剤との混合物と、増感剤とを含む有機系樹脂である。

【0011】

第2の樹脂は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する重合性化合物と光ラジカル重合開始剤との混合物と、増感剤とを含む有機系樹脂である。

第3の樹脂は、酸化物を主成分とするエネルギー線重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は光ラジカル重合開始剤との混合物と、増感剤とを含む無機系樹脂である。例えば、上記酸化物には、SOG (spin-on-glass) 等のシリコン酸化物や、チタン酸化物或いはタングステン酸化物等のメタル酸化物を用いることができる。

【0012】

本実施形態では、エネルギー線硬化性樹脂として、EUV光に対して高い光吸収性を有する高光吸収増感剤を含有した光硬化性樹脂を用いる。高光吸収増感剤としては、例えばヨウ素化合物を用いることができる。高光吸収増感剤は、モノマーでもよいしオリゴマーでもよい。光硬化性樹脂液には、室温で液体状態のものを用いてもよいし、高分子を溶媒に溶解したのものを用いてもよい。光硬化性樹脂層12aの膜厚は、例えば5nm~100nm程度とする。

【0013】

次に、図2に示すように、エネルギー線硬化性樹脂層12aにエネルギー線13を照射して、エネルギー線硬化性樹脂層12aを室温で硬化させる。これにより、下地領域11上に、増感剤を含有した下層膜12bが形成される。エネルギー線13には、UV光が用いられる。UV光源には、高圧水銀ランプ(波長:250~320nm、365nm)、低圧水銀ランプ(波長:185nm、254nm)、エキシマランプ(波長:126nm、146nm、172nm、222nm、308nm)等を用いることができる。なお、必要であれば、エネルギー線13を照射した後、レジスト塗布後のベーク処理温度よりも低い温度でベーク処理を行ってもよい。

【0014】

次に、図3に示すように、下層膜12b上にフォトレジストを塗布してレジスト膜14aを形成する。本実施形態では、フォトレジストとしてEUVレジストを塗布する。塗布方法は、例えばスピコート法である。レジスト膜14aの膜厚は、例えば20nm~100nm程度である。レジスト膜14aは、2次電子のエネルギーによって酸を発生する酸発生剤を含有している。下層膜12bはエネルギー線照射によって硬化されているため、下層膜12bとレジスト膜14aとのミキシングは防止される。

【0015】

次に、図4に示すように、レジスト膜14aに対して100~150程度の温度で熱処理(ベーク処理)を行う。この熱処理により、レジスト膜14aに残存している溶媒が除去される。また、この熱処理によって下層膜12bからレジスト膜14a中に増感剤が拡散させる。図2の工程で、下層膜12bを形成する際の硬化処理は、エネルギー線照射によって行われる。そのため、図2の工程では、エネルギー線硬化性樹脂は高温に晒されていない。したがって、本工程の熱処理(ベーク処理)により、下層膜12bに含有されている増感剤を、下層膜12bからレジスト膜14a中に効果的に拡散させることができる。その結果、増感剤を含有するレジスト膜14bが得られる。

【0016】

下層膜12bに含有されている増感剤は、レジスト膜14bの下面から上面に向かって拡散していく。そのため、レジスト膜14b中に拡散した増感剤の濃度は、レジスト膜14bの下面から上面に向かって減少している。言い換えると、レジスト膜14b中に拡散した増感剤の濃度は、レジスト膜14bの上面から下面に向かって増加している。

10

20

30

40

50

【0017】

図10は、レジスト膜14bの光吸収係数及び吸収光子数の一例を示した図である。図10(a)は単位深さ当たりのレジスト膜14bの光吸収係数であり、図10(b)は単位深さ当たりのレジスト膜14bの吸収光子数である。図10(a)の光吸収係数は、レジスト膜14b中の増感剤の濃度に実質的に比例している。したがって、図10(a)は、レジスト膜14b中の増感剤の濃度プロファイルに実質的に対応している。

【0018】

図10に示すように、単位深さ当たりのレジスト膜14bの吸収光子数が一定となるように、レジスト膜14b中の増感剤の濃度を制御することが好ましい。図4の熱処理(ベーク処理)における熱処理温度及び熱処理時間を的確に制御することで、図10に示すよ

10

【0019】

以上のようにして、下地領域11上に形成され、露光光に対する感度を高めるための増感剤を含有し、且つエネルギー線硬化性樹脂から形成された下層膜12bと、下層膜12b上に設けられ、且つ下層膜12に含有された増感剤と同種の増感剤を含有するレジスト膜14bとを含む構造が得られる。

【0020】

次に、図5に示すように、増感剤が拡散したレジスト膜14bに露光光15としてEUV光を照射する。すなわち、所望のパターン(回路パターン)を有するフォトマスクを介して、レジスト膜14bにEUV光を照射する。これにより、レジスト膜14bに所望のパターンが転写される。

20

【0021】

レジスト膜14bには、下層膜12bから拡散した増感剤が含有されている。レジスト膜14bに含有された増感剤は露光光(EUV光)を吸収して2次電子を発生する。そして、2次電子のエネルギーにより、レジスト膜14bに含有された酸発生剤から酸が発生する。すでに述べたように、増感剤の濃度は、レジスト膜14bの上面から下面に向かって増加しており、レジスト膜14bは、例えば図10に示すような特性を有している。したがって、レジスト膜14bの深さ方向(厚さ方向)における露光光の吸収量は均一化される。

30

【0022】

さらに、所望のパターンが転写されたレジスト膜14bに対してポストエクスポージャベークを行う。

次に、図6に示すように、露光光(EUV光)が照射され、ポストエクスポージャベークが行われたレジスト膜14bを現像する。これによりレジストパターン14cが形成される。現像処理の薬液には、レジスト膜14bがポジ型レジストの場合には、2.38%濃度のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液等のアルカリ性水溶液を用いることができる。レジスト膜14bがネガ型レジストの場合には、n-ブチルアルコール等の有機溶媒を用いることができる。

40

【0023】

なお、図5の露光工程において、レジスト膜14bの最底部には、露光光が十分に到達しない場合もある。そのため、レジスト膜14bがポジ型レジストの場合には、現像工程でレジスト膜14bの最底部が残るおそれがある。しかしながら、レジスト膜14bの最底部に残った部分は、次工程のドライエッチングによって除去することができる。また、レジスト膜14bがネガ型レジストの場合には、レジスト膜14bの最底部が溶解するおそれがある。しかしながら、下層膜12bに酸性物質を含有させることで、レジスト膜14bの溶解を防止することが可能である。

【0024】

次に、図7に示すように、レジストパターン14cをマスクとして用いて、下層膜12

50

bをドライエッチングする。これにより、下層膜パターン12cが形成される。ドライエッチングには、酸素、窒素、水素、水、ハロゲン系ガス、硫黄化合物ガス、等のプラズマを用いることができる。下層膜12bの種類に応じて、適当なドライエッチングガスを用いることができる。

【0025】

次に、図8に示すように、レジストパターン14c及び下層膜パターン12cをマスクとして用いて、下地領域11をエッチングする。これにより、下地領域11に回路パターンが形成される。

次に、図9に示すように、レジストパターン14c及び下層膜パターン12cを除去することで、下地領域11に回路パターンが残る。

10

【0026】

以上のように、本実施形態では、エネルギー線硬化性樹脂を用いて下層膜12bが形成されており、エネルギー線照射によって下層膜12bが硬化されている。そのため、図4の拡散工程が行われるまで、下層膜12bは高温に晒されない。すなわち、下層膜12bは、図4の熱処理が行われるまで図4の熱処理温度よりも高い温度に晒されない。したがって、図4の熱処理によって下層膜12bからレジスト膜14a中に容易に増感剤を拡散させることができる。その結果、レジスト膜14b中に十分に増感剤を含有させることが可能である。

【0027】

また、本実施形態では、レジスト膜14b中の増感剤に対して、レジスト膜14bの上面から下面に向かって増加するような濃度プロファイルを容易に与えることが可能である。そのため、図5の露光工程において、レジスト膜14bの深さ方向(厚さ方向)における露光光の吸収量を均一化することができる。したがって、現像処理によって高精度のレジストパターンを形成することができる。

20

【0028】

なお、上述した実施形態において、図3の工程でレジスト膜14aを形成した後、レジスト膜14a上にトップコート膜を形成してもよい。レジスト膜14b中の増感剤はアウトガス成分となりやすいため、トップコート膜を形成することでアウトガスの発生を抑制することが可能である。

【0029】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

30

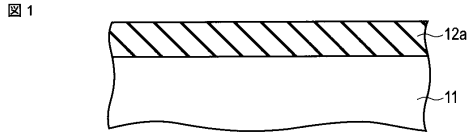
【符号の説明】

【0030】

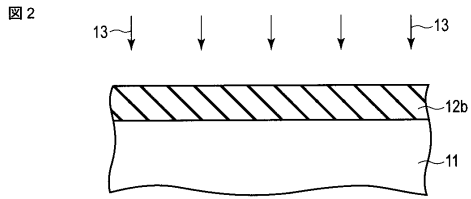
11 ... 下地領域	12 a ... エネルギー線硬化性樹脂層	
12 b ... 下層膜	12 c ... 下層膜パターン	
13 ... エネルギー線	14 a ... レジスト膜	14 b ... レジスト膜
14 c ... レジストパターン	15 ... 露光光	

40

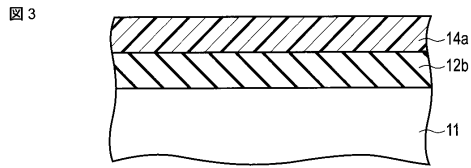
【図 1】



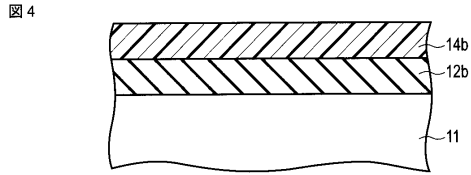
【図 2】



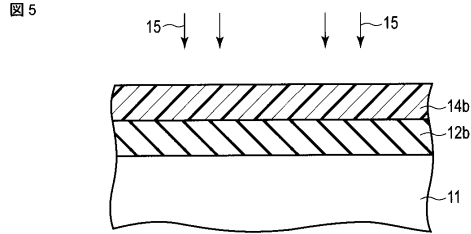
【図 3】



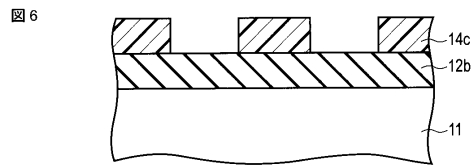
【図 4】



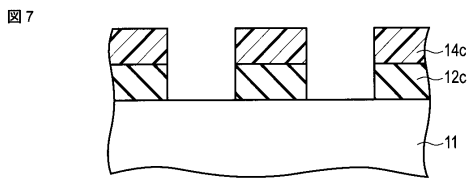
【図 5】



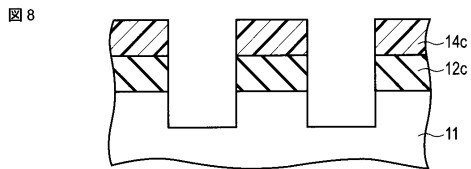
【図 6】



【図 7】



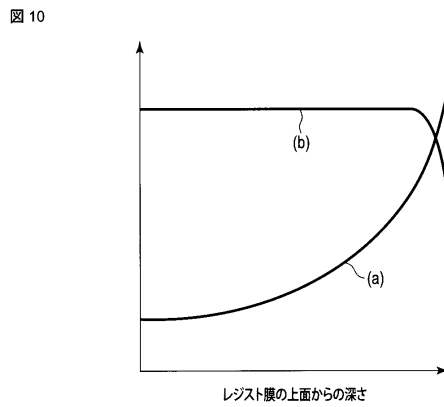
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/20 5 2 1

(56)参考文献 特開2013-135066(JP,A)
特開2012-088738(JP,A)
国際公開第2007/066597(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8