

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4656242号
(P4656242)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 7 O

G O 3 F 7/20 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

G O 3 F 7/40 (2006.01)

G O 3 F 7/20 5 2 1

G O 3 F 7/40 5 1 1

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2009-36530 (P2009-36530)
 (22) 出願日 平成21年2月19日(2009.2.19)
 (62) 分割の表示 特願2008-229622 (P2008-229622)
 の分割
 原出願日 平成10年3月30日(1998.3.30)
 (65) 公開番号 特開2009-111434 (P2009-111434A)
 (43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)
 審査請求日 平成21年2月19日(2009.2.19)

(73) 特許権者 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
 (74) 代理人 100113077
 弁理士 高橋 省吾
 (74) 代理人 100112210
 弁理士 稲葉 忠彦
 (74) 代理人 100108431
 弁理士 村上 加奈子
 (74) 代理人 100128060
 弁理士 中鶴 一隆
 (72) 発明者 保田 直紀
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三
 菱電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材およびこれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板上に、露光または加熱処理により酸を発生する第1のレジストにより、第1のレジストパターンを形成する工程と、上記第1のレジストパターン上に上記酸により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程と、上記酸の供給により上記第1のレジストパターンに接する上記第2のレジスト界面部分に架橋層を形成する工程と、上記第1のレジストパターンを溶解させないで上記第2のレジストの非架橋部分を溶解し現像して第2のレジストパターンを形成する工程と、上記第2のレジストパターンをマスクとして上記半導体基板をエッチングする工程とを備えた半導体装置の製造方法であって、
 上記第2のレジスト材料は、

架橋剤および上記酸の存在下で上記架橋剤により架橋される樹脂を含有し、

上記架橋剤は、架橋に寄与する置換基を複数有する多官能架橋剤を混合させたものであり、

上記樹脂は、分散度(Mw/Mn)1.1以下の分子量分布を有し、重量平均分子量は10万以下であり、

上記第2のレジスト材料に用いる溶媒および上記第2のレジストを現像する溶媒は、上記樹脂と上記架橋剤を溶解し、純水を含む上記第1のレジストを溶解しない1種もしくは2種以上の溶媒であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

架橋剤は、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(N

ーメトキシメチル)ー4ーヒドロキシー2ーイミダゾリジノン、1,3ージ(Nーメトキシメチル)ー4,5ージヒドロキシー2ーイミダゾリジノンを混合させたものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

樹脂の分散度(Mw/Mn)は1～3で、かつ重量平均分子量は5万以下であることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】

露光または加熱処理により酸を発生する第1レジストの第1レジストパターン上に形成され、上記第1レジストパターンの上記酸により架橋反応を起こして上記第1レジストパターンに接する界面部分に架橋層を形成し、非架橋部分を、純水を含む上記第1レジストを溶解しない1種もしくは2種以上の溶媒で溶解させて第2レジストパターンを形成するレジスト材料であって、

架橋剤および上記酸の存在下で上記架橋剤により架橋される樹脂を含有し、

上記架橋剤は、架橋に寄与する置換基を複数有する多官能架橋剤を混合させたものであり

、

上記樹脂は、分散度(Mw/Mn)11以下の分子量分布を有し、重量平均分子量は10万以下であることを特徴とするレジスト材。

【請求項5】

樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、不飽和ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、セルローズ樹脂、スルホンアミド樹脂、マレイン酸樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、不飽和オルガノポリシロキサン、不飽和オルガノポリシルセスキオキサン、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルフォンアミドの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項4に記載のレジスト材。

【請求項6】

溶媒は、純水、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、ベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸t-ブチル、酢酸n-ブチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、n-ブチルエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、フェネトール、ベラトロール、γ-ブチロラクトン、クロロホルムの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項4に記載のレジスト材。

【請求項7】

架橋剤は、1,3-ジ(Nーメトキシメチル)-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4-ヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4,5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノンを混合させたものであることを特徴とする請求項4に記載のレジスト材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際に、パターンの分離サイズまたはホール開口サイズを縮小するための微細パターンニング用の材料および半導体装置の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線および分離幅は、

10

20

30

40

50

非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後に形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。

【 0 0 0 3 】

そのため、微細パターン形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光および現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。

【 0 0 0 4 】

そのため、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術の限界を越える微細なレジストパターンの形成方法として、特開平 6—250379 号公報、特開平 7—134422 号公報などの手法が提案されており、これらの手法は、第 1 のレジストと第 2 のレジストの樹脂成分の相互拡散を利用している。しかし、第 2 のレジストとして第 1 のレジストを溶解させうる有機溶媒に可溶なフォトレジスト材料を用いており、第 1 のレジストパターンを変形させる問題がある。

10

【 0 0 0 5 】

また、第 2 のレジストを剥離する処理方法は、第 2 のレジストを露光し、酸を発生させ、第 2 のレジストを溶解させうる現像液（テトラメチルアンモニウム水和物水溶液などのアルカリ性現像液またはキシレンなど）を用いて第 2 のレジストを溶解除去している。しかし、第 2 のレジストの露光時に、下地である第 1 のレジストに対しても露光することにより、可溶化することがある。可溶化された第 1 のレジストは第 2 のレジストを溶解させうる溶液に対して可溶となることから、第 2 のレジストの溶解除去時に第 1 のレジストが溶解される可能性が高く、プロセスマージンが小さい。

20

【 0 0 0 6 】

また、第 2 のレジストとして、特開平 6—250379 号公報に記載のポリビニルアルコールを用いた場合には、その効果が小さいこと、処理後のパターン形状が悪いこと、また水のみで現像を行うため、十分な洗浄が行われず、パターン上にシミなどの現像残渣が残りやすく、次工程におけるエッチング時にパターン欠陥を発生するという問題がある。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 6—250379 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成は困難であった。

【 0 0 0 9 】

また、波長限界を超えるパターン形成を可能とする手法も提案されているが、いくつかの問題が残っており、実際の半導体製造に適用するのは困難である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する微細パターンニング用の材料と、これを用いた微細分離レジストパターン形成技術による半導体装置の製造方法およびこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。

40

【 0 0 1 1 】

上記製造方法により、現像残渣の解消、パターン形状の改善、およびプロセスマージンの拡大が実現される。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明に係る第 1 の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に、露光または加熱処理により酸を発生する第 1 のレジストにより、第 1 のレジストパターンを形成する工程と、上

50

記第 1 のレジストパターン上に上記酸により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、上記酸の供給により上記第 1 のレジストパターンに接する上記第 2 のレジスト界面部分に架橋層を形成する工程と、上記第 1 のレジストパターンを溶解させないで上記第 2 のレジストの非架橋部分を溶解し現像して第 2 のレジストパターンを形成する工程と、上記第 2 のレジストパターンをマスクとして上記半導体基板をエッチングする工程とを備えた半導体装置の製造方法であって、上記第 2 のレジスト材料は、架橋剤および上記酸の存在下で上記架橋剤により架橋される樹脂を含有し、上記架橋剤は、架橋に寄与する置換基を複数有する多官能架橋剤を混合させたものであり、上記樹脂は、分散度 (M_w / M_n) 1.1 以下の分子量分布を有し、重量平均分子量は 10 万以下であり、上記第 2 のレジスト材料に用いる溶媒および上記第 2 のレジストを現像する溶媒は、上記樹脂と上記架橋剤 10
を溶解し、純水を含む上記第 1 のレジストを溶解しない 1 種もしくは 2 種以上の溶媒であることを特徴とするものである。

【0013】

本発明に係る第 1 のレジスト材は、露光または加熱処理により酸を発生する第 1 レジストの第 1 レジストパターン上に形成され、上記第 1 レジストパターンの上記酸により架橋反応を起こして上記第 1 レジストパターンに接する界面部分に架橋層を形成し、非架橋部分を、純水を含む上記第 1 レジストを溶解しない 1 種もしくは 2 種以上の溶媒で溶解させて第 2 レジストパターンを形成するレジスト材料であって、架橋剤および上記酸の存在下で上記架橋剤により架橋される樹脂を含有し、上記架橋剤は、架橋に寄与する置換基を複数有する多官能架橋剤を混合させたものであり、上記樹脂は、分散度 (M_w / M_n) 1.1 20
以下の分子量分布を有し、重量平均分子量は 10 万以下であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の半導体装置の製造方法によれば、現像残渣の解消、パターン形状の改善、およびプロセスマージンの拡大が実現されるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

実施の形態 1 .

図 1 は、本発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンを示す図で、マスクパターンの例として (a) ~ (f) に示す。即ち、(a) は微細ホールのマスクパターン 100、(b) は、微細スクエアのパターン 200、(c) は微細スペースのマスクパターン 300、(d) は孤立の残しのパターン 400、(e) は孤立の残しのパターン 500、(f) は孤立の残しのパターン 600 を示す。図 2 および図 3 は、本発明の実施の形態 1 の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。 30

【0016】

まず、図 1 ~ 3 を参照しながら、この実施の形態に係わる微細分離レジストパターンの形成方法とこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

図 2 (a) で示すように、半導体基板 (半導体ウエハー) 3 に、光照射または加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第 1 のレジスト 1 を塗布する (例えば、厚さ 0.7 ~ 1.0 μm 程度)。 40

この第 1 のレジスト 1 は、半導体基板上にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリベーク (70 ~ 120 で 1 分程度の熱処理) を施して第 1 のレジスト中の溶剤を蒸発させる。

【0017】

次に、第 1 のレジストパターンを形成するために、g 線、i 線、Deep-UV、KrF エキシマ、ArF エキシマ、EB (電子線) または X-ray など、用いた第 1 のレジストの感度波長に対応した光源を用い、図 1 に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。 50

【 0 0 1 8 】

ここで用いる第1のレジストは、特に限定されるものではなく、加熱処理または光などの照射により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、例えば、K r F エキシマ、A r F エキシマ、E B (電子線) または X - r a y などの照射により酸の発生が生じるレジストであればよく、また、ポジ型またはネガ型レジストのどちらでもよい。

例えば、第1のレジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。

さらに、第1のレジストとしては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはない。

10

【 0 0 1 9 】

上記のように第1のレジストの露光を行った後、必要に応じて P E B (露光後加熱) を行い (例えば、P E B 温度 : 5 0 ~ 1 3 0) 現像することによりレジストの解像度を向上させる。

次に、T M A H (テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド) などの約 0 . 0 5 ~ 3 . 0 w t % のアルカリ水溶液を用いて現像する。図 2 (b) は、こうして形成された第1のレジストパターン 1 a を示す。

また、現像処理を行った後、必要に応じて、例えば、6 0 ~ 1 2 0 のベーク温度で 6 0 ~ 9 0 秒間程度のポストデベロッピングベークを行う場合もある。

20

この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第1のレジストまたは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。

以上は、酸を発生する第1のレジスト 1 を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【 0 0 2 0 】

以上のように、図 2 (b) のパターン 1 a を形成後、図 2 (c) に示すように、第1のレジスト 1 を溶解しない溶剤に溶解した酸の存在により架橋する第2のレジスト材料を、半導体基板 3 上の第1のレジストパターン 1 a に塗布する。

第2のレジスト材料の塗布方法は、第1のレジストパターン 1 a 上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布または第2のレジスト溶液中に浸漬 (ディッピング) することにより塗布することも可能である。

30

次に、第2のレジスト 2 の塗布後、図 2 (d) に示すように、必要に応じてこれをプリベーク (例えば、8 5 、6 0 秒程度) し、第2のレジスト層 2 を形成する。

【 0 0 2 1 】

次に、図 2 (e) に示す様に、半導体基板 3 を熱処理 (6 0 ~ 1 3 0 、以下ミキシングベーク : M B と略記する) し、第1のレジストパターン 1 a からの酸を拡散させ、第2のレジスト 2 中へ供給し、第2のレジスト 2 と第1のレジストパターン 1 a との界面において、架橋反応を発生させる。この M B により第1のレジストパターン 1 a を被覆するように架橋反応した架橋層 4 が第2のレジスト 2 中に形成される。

この場合の M B 温度 / 時間は、6 0 ~ 1 3 0 / 6 0 ~ 1 2 0 s e c であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。

40

また、上記加熱して架橋する時間 (M B 時間) を調整することにより、架橋層の厚みを制御することも可能であり、非常に反応制御性の高い手法である。

【 0 0 2 2 】

次に、図 2 (f) に示すように、現像液を用いて第1のレジストパターンを溶解させないで、架橋していない第2のレジスト 2 を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小または孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターン (第2のレジストパターン 2 a) を得ることが可能となる。

【 0 0 2 3 】

以上、図 2 を参照して説明した製造方法では、第1のレジストパターン上に第2のレジ

50

スト層を形成した後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中から、第2のレジストへ酸を拡散させる酸を発生させる手法について説明した。

第2のレジストとして、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85～150）を行うことにより、酸発生のための露光無しに、第1のレジストパターン中に存在する酸の拡散により、レジスト同士での界面が架橋反応を生じ、ホール内径または分離幅を縮小または孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能である。

【0024】

上述のように第1のレジストパターン1aの上に形成した微細分離レジストパターン2aをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースまたは微細ホールを形成して、半導体装置を製造する。

10

【0025】

次に、加熱処理に代わってまたは加熱処理に先だって、露光により酸を発生させ、拡散する方法について説明する。

図3は、この場合の微細レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。まず、図3(a)、(b)は図2(a)、(b)と同様であるから、説明を省略する。

【0026】

図3(c)に示すように、第2のレジスト層を形成した後、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板を全面露光し、第1のレジスト中に酸を発生させ、これにより、図3(d)に示すように、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

20

この時の露光に用いる光源は、第1のレジストの感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマまたはArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジストの感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

なお、第1のレジストパターン1a中に酸成分を発生させる露光工程は、適用する第1のレジストと第2のレジストとも反応性が比較的低い場合か、必要とする架橋層の厚みが比較的厚い場合または選択的に架橋層を形成したい場合に適用することが望ましいが、特に限定されることはなく、適宜使用すれば良い。

30

【0027】

このように、図3の例では、第2のレジスト2の塗布後に露光し、第1のレジストパターン1aの中に酸を発生させるものであり、第1のレジストパターン1aを、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジストパターン1a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、架橋層4の膜厚が精度良く制御できる。

【0028】

上述のように、形成した微細分離レジストパターン（第2のレジストパターン2a）をマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースまたは微細ホールを形成して、半導体装置を製造することができる。

40

【0029】

以上の例では、半導体基板3の全面に微細レジストパターン2aを形成する方法について説明したが、次に半導体基板3の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図4は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

【0030】

つまり、図4に示したように、第1のレジストパターン上に、第2のレジストを形成した半導体基板3を全面露光する以外に、必要な所定部分にのみ、選択的に露光することも可能であり、この場合には、第2のレジストが第1のレジストパターンとの界面で架橋する領域と架橋しない領域とを区別することが可能である。

このように、適当な遮光板（露光マスク）5を用いることにより、半導体基板上で選択

50

的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第2のレジストパターンが第1のレジストパターンとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは微細スペースを形成することができる。

【0031】

図4(a)、(b)の工程は、図3(a)、(b)の工程と同様である。図4(c)に示したように、第2のレジスト2の層を形成した後に、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図4(d)に示すように、露光された部分において、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

10

【0032】

次に、上記第2のレジスト材料について説明する。

第2のレジスト材料としては、不飽和結合もしくは水酸基を有し酸により架橋する樹脂(架橋性の樹脂)の単独種類もしくは2種類以上の混合物や、架橋剤および酸の存在下でこの架橋剤により架橋される樹脂を含有するものを、例えば溶媒に溶解した溶液として用いる。

上記架橋剤により架橋される樹脂は、上記架橋性樹脂も用いることができるが、それに限定されず酸の存在下で架橋剤により架橋される樹脂ならよい。

また、第2のレジストの形成方法として、上記溶液を回転塗布または上記溶液への浸漬またはスプレー塗布により形成する。

20

第2のレジストとして樹脂の混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト材料または設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0033】

つまり、第2のレジストに適用される材料は、第1のレジストパターン1aを溶解しない溶媒に可溶であり、かつ酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

また、酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストは、レジスト材それ自身が架橋性化合物である場合を含んでおり、さらに、酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストは、レジスト材としての化合物と架橋剤としての架橋性化合物を混合した場合を含む。

30

【0034】

上記樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、不飽和ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、セルローズ樹脂、スルホンアミド樹脂、マレイン酸樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、不飽和オルガノポリシロキサン、不飽和オルガノポリシルセスキオキサン、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂もしくはスルホンアミド、またはその塩を用いる。

これらの樹脂は上記に限定されるものではなく、架橋反応を促進する反応部位、すなわち不飽和結合または水酸基を有するポリマーまたはオリゴマーで基板上に均一に塗布できるものであれば何でも良い。

40

上記樹脂として、シリコン系樹脂を組み合わせることで、ドライエッチング耐性を向上させることができる。

【0035】

第2のレジスト材料に用いる樹脂は、上記樹脂の1種類または2種類以上の混合物として用いてもよく、下地レジストとの反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能であり、これらの樹脂は、溶媒への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

とくに、上記樹脂の酸性成分下での架橋反応が生じないか低い場合には、さらにこれら

50

の樹脂に架橋剤を混合して用いることも可能である。

【 0 0 3 6 】

また、上記架橋剤は、酸の存在下で熱処理または光照射により樹脂同士を架橋し、その樹脂を有機溶媒に不溶化させ得るものであり、例えばグアニジン系、チアゾール系、チウラム系、ジチオイカルバメート系の有機促進剤や、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアニミン、グリコールウリル、イソシアネート、多官能エポキシ、多官能アクリル樹脂、多官能ウレタン、多官能シリコン系樹脂のモノマーもしくはそのオリゴマーの１種類または２種類以上の混合物を用いることを特徴とするものである。これらの有機溶媒に可溶な架橋剤は上記に限定されるものではなく、第１のレジストとミキシングしない、また溶解させないもので、酸の供給によりレジストを架橋硬化できるものであれば何でも良い。

10

【 0 0 3 7 】

また、第２のレジスト材料に用いる溶媒および前記第２のレジストを剥離（現像）する溶媒は、構成する樹脂と架橋剤を十分溶解し、前記第１のレジストを溶解しない、１種もしくは２種以上の混合溶媒を用いることを特徴とするものである。

溶媒としては、純水、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系などで、例えばトルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、ベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸ｔ－ブチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ｎ－ブチルエーテル、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、フェネトール、ベラトロール、γ－ブチロラクトン、クロロホルムなどが挙げられ、それらの溶媒の単独または第２のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第２のレジスト材料の良溶剤と貧溶剤とを第１のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

20

【 0 0 3 8 】

本発明においては、第１のレジストと第２のレジストとの架橋反応を制御し、第１のレジストパターン上に形成される架橋層の厚みを制御することが重要である。

30

架橋反応の制御は、本発明を適用する第１のレジストと第２のレジストとの反応性、第１のレジストパターンの形状、必要とする架橋反応層の厚みなどに応じて最適化することが望ましい。

【 0 0 3 9 】

第１のレジストと第２のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第２のレジスト材料の組成を調整する手法がある。

架橋反応のプロセス的な制御手法としては、

- (１) 第１のレジストパターンへの露光量を調整する、
- (２) ミキシングベーク (ＭＢ) 温度、処理時間を調整する、

第２のレジストに用いる材料組成の面からは、

- (３) 適当な２種類以上の樹脂を混合し、その混合比を調節する、
- (４) 樹脂に、適当な架橋剤を混合し、その混合比を調整する、

40

などの手法が有効である。

【 0 0 4 0 】

しかしながら、これらの架橋反応の制御は一元的に決定されるものではなく、(１) 適用する第１のレジスト材料との反応性、

(２) 第１のレジストパターンの形状、膜厚、

(３) 必要とする架橋剤層の膜厚、

(４) 使用可能な露光条件またはＭＢ条件、

(５) 塗布条件、などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。

50

特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。

従って、第2のレジストに用いられる材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

【0041】

また、本発明は、上記のように、微細分離レジストパターンを半導体基板3上に形成するが、これは半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。

本発明は、特に下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基板上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。

【0042】

また、本発明においては、第1のレジストパターン上に第2のレジスト膜を形成する前に、第1のレジストパターンを熱処理し、第2のレジストの溶剤および現像液に対する耐溶剤性を制御するようにすることにより、第2のレジストの現像条件のマージンが広がり、得られる微細パターンまたは微細スペースの形状も良くすることができる。第1のレジストパターンの熱処理温度は使用するレジストの熱分解温度以下であればよく、特に60～150の範囲で、例えばホットプレート上で30秒～300秒の時間で処理すると良い。

【0043】

また、本発明においては、上記第2のレジストに用いる樹脂として、単分散または分散度(Mw/Mn)が1.1以下の分子量分布を有する樹脂を用いることは現像残渣が観察されずにレジストパターンの縮小化が進行するため好ましい。

【0044】

また、本発明においては、上記第2のレジストに用いる樹脂として、分子量が10万以下である樹脂を用いることは、現像残渣が観察されずにレジストパターンの縮小化が進行するため好ましい。

【0045】

また、本発明においては、上記第2のレジストに用いる架橋剤として、モノマー、ダイマーといった単一重合度のものを用いることは、熱処理や光照射に伴う樹脂との架橋反応を均一に進行させるため好ましい。

【0046】

また、上記架橋剤が、異なる重合度のものから成る混合物の場合、その構成比を調整することにより、第2のレジストの反応量を調整し、レジストパターンの縮小化を制御することができる。

【0047】

また、本発明において、架橋剤の架橋基数の調整を、例えば架橋反応に寄与する置換基数が異なる位置異性体の構成比など異性体比を調整しておこなう。架橋効率を上げるには、架橋に寄与する置換基が多い多官能架橋剤を用いると良い。

【0048】

さらに、本発明において、第2のレジスト材料として上記分散度または分子量を調整した樹脂、および単一重合度または架橋基数を調整した架橋剤を組み合わせたものを用いることより以下に示す効果を得ることができる。

まず、現像液への溶解性が増し、現像時間の短縮化、現像残渣の低減または解消に寄与でき、この効果は樹脂の分散度がより小さく、分子量がより低いほど大きく、特に分散度が(Mw/Mn)が1～3で分子量が5万以下の樹脂が良い。また、架橋層の架橋密度が面内で均一化され、現像後のパターン形状を制御することことができる。この効果は、分散度がより小さく、分子量がより低い樹脂と、重合度がより低く、特に3量体以下の単一重合度の架橋剤と組み合わせるとより大きくなる。

また、樹脂の架橋反応性を变化させることで架橋層の厚みを制御することもでき、樹脂の分子量が大きく不飽和基や水酸基などの反応基数が多いほど、また架橋剤の異性体比のうち架橋基の多官能体の比が大きいものを用いるほど、架橋反応後の不溶解度が増し架橋層の厚みが大きくなる。

さらに、熱処理条件や現像条件などのプロセスマージンを拡大させることができ、分散度がより小さく、分子量のより低い樹脂と、単一で低重合度の架橋剤とを組み合わせるにより現像液に対する非架橋部の溶解性が増すため、プロセスマージンがより広がる。

【 0 0 4 9 】

また、本発明の半導体製造装置は、上記それぞれの半導体装置の製造方法によって製造したものである。

【 0 0 5 0 】

実施の形態 2 .

図 5 は、本発明の実施の形態 2 の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図 1 および図 5 を参照して、この実施の形態 2 の微細分離レジストパターンの形成方法とこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【 0 0 5 1 】

図 5 (a) に示すように、半導体基板 3 に、内部に若干の酸性物質を含有する第 1 のレジスト 1 1 を塗布する。第 1 のレジスト 1 1 はプリベーク (6 0 ~ 1 5 0 で 1 分程度の熱処理) を施した後、H g ランプの g 線または i 線を用い、図 1 の様なパターンを食むマスクを用い投影露光する (図 5 では省略している) 。この後、必要に応じ、P E B (1 0 ~ 1 5 0) で熱処理し、レジストの解像度を向上させた後、T M A H (テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド) の約 2 . 0 % 希釈水溶液を用いて現像する。

【 0 0 5 2 】

この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。図 5 (b) はこうして形成された第 1 のレジストパターン 1 1 a を示す。

以上は、酸を含むレジストを用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【 0 0 5 3 】

次に図 5 (b) のレジストパターン形成後、図 5 (c) に示すように、半導体基板 (ウエハ) 3 上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を、第 1 のレジストパターン 1 1 a を溶解しない溶剤に溶かした第 2 のレジスト 1 2 を塗布する。ここで用いる溶媒は実施の形態 1 で述べた構成と同じ材料を用いる。

次に、第 2 のレジスト 1 2 の塗布後、必要に応じこれをプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【 0 0 5 4 】

次に図 5 (d) に示すように、半導体基板 3 を熱処理 (6 0 ~ 1 5 0) し、第 1 のレジストパターン 1 1 a に含まれる若干の酸性物質からの酸の供給により、第 2 のレジスト 1 2 の第 1 のレジストパターン 1 1 a との界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第 1 のレジストパターン 1 1 a を被覆するように架橋反応を起こした架橋層 1 4 が第 2 のレジスト 1 2 中に形成される。

【 0 0 5 5 】

次に、図 5 (e) に示すように、現像液を用いて第 1 のレジストパターンを溶解させないで架橋していない第 2 のレジスト 1 2 を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小した第 2 のレジストパターン 1 2 a を得ることが可能となる。

【 0 0 5 6 】

以上のように、この実施の形態 2 における第 1 のレジスト 1 1 は、露光によって酸を発生させる必要が無く、第 1 のレジスト膜 1 1 自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしている。この第 1 のレジストに含ませる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが

10

20

30

40

50

可能であれば特に限定はされない。

なお、実施の形態 1 で述べた第 1 のレジストの材料、第 2 のレジストの材料は、それぞれこの実施の形態 2 においても用いることができる。

【0057】

また、この微細分離レジストパターン 2 a を、各種の半導体基板の上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースまたは微細なホールなど形成することは、先に述べた実施の形態 1 と同様である。

【0058】

実施の形態 3 .

図 6 は、本発明の実施の形態 3 の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図 1 および図 6 を参照してこの実施の形態 3 の微細分割レジストパターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0059】

まず、図 6 (a) に示すように、半導体基板 3 に、第 1 のレジスト 2 1 を塗布する。第 1 のレジストにプリベーク (6 0 ~ 1 5 0 で 1 分程度の熱処理) を施した後、第 1 のレジストの感光波長に応じて、例えば、H g ランプの g 線または i 線を用い、図 1 の様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する (図 6 中では省略) 。

必要に応じて、P E B (1 0 ~ 1 5 0) で熱処理しフォトレジストの解像度向上させた後、T M A H (テトラメチルアンモニウムハイドロキシド) の約 2 . 0 % 希釈水溶液を用い現像する。図 6 (b) は、こうして形成された第 1 のレジストパターン 2 1 a を示す。

【0060】

この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0061】

図 6 (b) のパターン形成後、図 6 (c) に示すように、半導体基板 (ウェハ) 3 を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現像の方式でよい。また、酸性溶液のペーパライズ (吹き付け) で行っても良い。また、この場合の酸性溶液は、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。

この工程において、酸が第 1 のレジストパターン 2 1 a の界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする。

【0062】

その後、図 6 (e) に示すように、第 1 のレジストパターン 2 1 a の上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第 1 のレジスト 2 1 を溶解しない溶剤に溶かされた第 2 のレジスト 2 2 を塗布する。

ここで用いる第 2 のレジストおよび用いられた溶媒は、実施の形態 1 で述べた構成と同じ材料を用いることが可能である。

次に、第 2 のレジストの塗布後、必要に応じ、第 2 のレジスト 2 2 をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0063】

次に、図 6 (f) に示すように、半導体基板 3 を熱処理 (6 0 ~ 1 5 0) して、ミキシングベークを行い、第 1 のレジスト 2 1 a からの酸の供給で第 2 のレジスト 2 2 の第 1 のレジストパターン 2 1 a との界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第 1 のレジストパターン 2 1 a を被覆するように架橋反応を起こした架橋層 2 4 が第 2 のレジスト 2 2 中に形成される。

【0064】

次に、図 6 (g) に示すように、現像液を用いて第 1 のレジストパターンを溶解させないで架橋していない第 2 のレジスト 2 2 を現像剥離する。以上の処理により、ホール内径

10

20

30

40

50

または分離幅を縮小した第2のレジストパターン22aを得ることが可能となる。

【0065】

以上のように、この実施の形態3によれば、露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要とせず、第1のレジスト上に第2のレジストを成膜する前に、酸性液体による表面処理を施し、熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするものである。

【0066】

この実施の形態3において、第1のレジスト21としては、実施の形態1で用いた、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられ、さらに、第1のレジストとしては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはなく、実施の形態1で述べたその他のレジスト材料、第2のレジストの材料は、それぞれこの実施の形態3においても適用が可能である。

【0067】

また、このようにして形成した微細分離レジストパターン22aを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースまたは微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造することは、先に述べた実施の形態1および2と同様である。

【実施例】

【0068】

実施例1．

第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。

即ち、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布した後、80 / 60秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第1のレジストを膜厚約0.8 μmで形成した。次に、露光装置として、i線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図1に示すようなマスクを用いて、第1のレジストを露光した。次に、110 / 90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化工業社製・NMD3）を用いて現像を行い、図7に示すような分離サイズをもつ各レジストパターンを得た。

【0069】

実施例2．

第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレングリコールモノエチルアセテートを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。

即ち、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚が約1.0 μmとなるように成膜した。次に、85 / 70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、ニコン社製ステッパーを用い、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、115 / 90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（NMD3：東京応化社製）を用いて現像を行い、図8に示すような分離サイズを持つ各レジストパターンを得た。

【0070】

実施例3．

第1のレジストとして、化学増幅型エキシマレジスト（東京応化社製）を用い、レジストパターンを形成した。

即ち、上記レジストを、Siウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚約0.85 μmとなるように成膜した。次に、80 / 70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、110 / 60秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（NMD-W：東京応化社製）を用いて現像を行い、図9に示すような分離サイズを持つ各レジストパターンを得た。

【0071】

実施例 4 .

第 1 のレジストとして、 t -Boc 化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型レジストを用い、レジストパターンを形成した。

即ち、上記レジストを、Si ウェハー上に滴下、回転塗布により膜厚約 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜した。次に、 $115\text{ }^{\circ}\text{C}/120\text{ 秒}$ でベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、このレジスト上に、帯電防止膜として、エスペイサー ESP-100 (昭和電工社製) を同様にして回転塗布した後、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}/90\text{ 秒}$ でベークを行った。次に、EB 描画装置を用いて、 $16.4\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で描画を行う。次に、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}/120\text{ 秒}$ で PEB を行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離、続く TMAH アルカリ現像液 (NMD-W: 東京応化社製) を用いてレジストパターンの現像を行い、図 10 に示すような、約 $0.28\text{ }\mu\text{m}$ の各 EB レジストパターンを得た。

10

【0072】

次に、第 2 のレジスト材料として用いる微細パターニング用材料に関する実施例について説明する。

【0073】

実施例 5 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用い、重合平均分子量が 1 万、3 万、10 万、30 万のポリビニルアセタール樹脂 50 g に純水 855 g とイソプロパノール 95 g を加え、室温で 6 時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂の 5 wt % 溶液を得た。

【0074】

20

実施例 6 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用い、重合平均分子量が約 3 万で、分散度が約 2、5、10、30 のポリビニルアルコール樹脂 50 g に純水 950 g を加え、室温で 6 時間攪拌混合し、ポリビニルアルコール樹脂の 5 wt % 溶液を得た。

【0075】

実施例 7 .

第 2 のレジスト材料として、1 L 栓瓶を用い、ポリビニルメチルシルセスキオキサン 25 g にキシレン 475 g を加え、ウェーブロータリーで室温下終夜混合溶解し、ポリビニルメチルシルセスキオキサンの 5 wt % 溶液を得た。

【0076】

30

実施例 8 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用いて、メトキシメチレンメラミン 100 g とイソプロパノール 900 g を室温にて 6 時間攪拌混合し、約 10 wt % のメトキシメチレンメラミン溶液を得た。

【0077】

実施例 9 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用いて、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4-ヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4,5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノンの混合比が、7:2:1、1:8:1、1:3:6 と異なる架橋剤に、それぞれイソプロパノール 900 g を室温にて 8 時間攪拌混合し、それぞれ約 10 wt % 溶液を得た。

40

【0078】

実施例 10 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用いて、2-イミダゾリジノン 100 g、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-2-イミダゾリジノン 100 g、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4-ヒドロキシ-2-イミダゾリジノン 100 g、1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4,5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン 100 g 中に、それぞれイソプロパノール 900 g を室温にて 8 時間攪拌混合し、それぞれ約 10 wt % 溶液を得た。

50

【 0 0 7 9 】

実施例 1 1 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用いて、1 , 3 - ジ (N - メトキシメチル) - 4 , 5 - ジヒドロキシ - 2 - イミダゾリジノン を基本構造とするモノマー 1 0 0 g 、 2 量体 1 0 0 g 、 3 量体 1 0 0 g およびオリゴマー 1 0 0 g 中に、それぞれイソプロパノール 9 0 0 g を室温にて 8 時間攪拌混合し、それぞれ約 1 0 w t % 溶液を得た。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 2 .

第 2 のレジスト材料として、1 L メスフラスコを用いて、1 , 3 - ジ (N - メトキシメチル) - 4 , 5 - ジヒドロキシ - 2 - イミダゾリジノン を基本構造とするオリゴマーを構成する重合体の混合比をモノマー : 2 量体 : 3 量体 : 4 量体以上 = 6 : 3 : 1 : 1 、 1 : 3 : 4 : 2 、 0 : 2 : 3 : 5 とする架橋剤を用いて、各々 1 0 0 g を、それぞれイソプロパノール 9 0 0 g と室温にて 8 時間攪拌混合し、それぞれ約 1 0 w t % 溶液を得た。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 3 .

第 2 のレジスト材料として、実施例 5 で得たポリビニルアセタール溶液 1 6 0 g と実施例 8 で得たメトキシメチロールメラミン溶液 2 0 g 、イソプロパノール 2 0 g を室温で 6 時間攪拌混合し、樹脂と架橋剤の混合溶液を得た。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 4 .

第 2 のレジスト材料として、実施例 6 で得たポリビニルアルコール溶液 1 8 0 g と実施例 9 で得た各々のイミダゾリジノン溶液 2 0 g を室温で 8 時間攪拌混合し、樹脂と架橋剤の混合溶液を得た。

【 0 0 8 3 】

実施例 1 5 .

第 2 のレジスト材料として、実施例 7 で得たポリビニルメチルシルセスキオキサン溶液 1 8 0 g と実施例 1 0 で得た各々のイミダゾリジノン溶液の 2 0 g を室温下で 6 時間混合した。

【 0 0 8 4 】

実施例 1 6 .

第 2 のレジストとして、実施例 5 で得た重合平均分子量が 3 万のポリビニルアセタール樹脂溶液の 1 0 0 g に、実施例 1 1 で得た各々のイミダゾリジノン溶液の 2 0 g を混合し、室温下で、6 時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂溶液を得た。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 7 .

第 2 のレジストとして、実施例 5 で得た重合平均分子量が 3 万のポリビニルアセタール樹脂溶液の 1 0 0 g に、実施例 1 2 で得た各々のイミダゾリジノン溶液の 2 0 g を混合し、室温下で、6 時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂溶液を得た。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 8 .

実施例 2 で得た第 1 のレジストパターンが形成された S i ウェハー上に、実施例 1 3 で得た第 2 のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、9 0 / 7 0 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。次に、1 1 5 / 9 0 秒でミキシングベーク (M B) を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水でリンスを行い、非架橋層を現像剥離し、続く 1 0 0 / 9 0 秒でポストベークを行うことにより、図 1 1 に示すように、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成した。

この場合、本実施例における樹脂の重量平均分子量とレジストパターンサイズ等との関係を示す表 1 から、ポリビニルアセタール樹脂の重合平均分子量が大きくなるほど、架橋層の不溶化度が増すためレジストパターンの縮小化がより進行するが、逆に 1 0 万前後の重量平均分子量を超える樹脂の場合は現像残渣が観察され問題であることがわかる。また

10

20

30

40

50

、重量平均分子量の低い樹脂（１万、３万）の場合、テーパが小さいパターンが得られた。なお、テーパ角の測定には図１における（ｆ）パターンを用いた。

【００８７】

【表１】

重合平均分子量	レジストパターンサイズ（μm）			残渣有無	パターン（f）の テーパ角（度）
	ホール	ライン	孤立残し		
レジストのみ	0.403	0.405	0.405	—	93
1万	0.330	0.334	0.336	無	95
3万	0.308	0.315	0.313	無	96
10万	0.287	0.295	0.296	僅かに有り	102
30万	0.276	0.283	0.281	有	107

【００８８】

実施例１９．

実施例１で得た第１のレジストパターンが形成されたＳｉウエハー上に、実施例１４で得た樹脂を第２のレジスト材料として滴下、スピンコートした後、９０／７０秒でプリベークを行い、第２のレジスト膜を形成した。

次に、１３５／７０秒でミキシングベーク（ＭＢ）を行い、架橋反応を進行させた。次に、イソプロパノール１０％を含む純水溶液を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く１２０／９０秒でポストベークを行うことにより、図１１に示すように、第１のレジストホールパターン上に第２のレジスト架橋層を形成した。

これにより、本実施例における樹脂の分散度とレジストパターンサイズ等の関係を示す表２から、重量平均分子量がほぼ等しい樹脂については、その分散度が現像後の残渣に影響を与えていることが判った。

【００８９】

【表 2】

樹脂の 分散度	架橋剤の混 合比 ¹⁾	レジストパターンサイズ (μm)			残渣有無	パターン (f) の テーパ角 (度)
		ホール	ライン	孤立残し		
初期		0.383	0.385	0.385	—	93
2.3	7:2:1	0.308	0.315	0.313	無	95
4.8	7:2:1	0.302	0.308	0.309	無	98
10.7	7:2:1	0.296	0.297	0.299	無	104
31.4	7:2:1	0.288	0.292	0.293	有	112
2.3	1:8:1	0.285	0.290	0.288	無	95
2.3	1:3:6	0.272	0.278	0.277	無	95
4.8	1:8:1	0.278	0.280	0.281	無	96
4.8	1:3:6	0.263	0.265	0.267	無	99
10.7	1:8:1	0.270	0.272	0.273	僅かに有り	107
10.7	1:3:6	0.261	0.262	0.264	有	109
31.4	1:8:1	0.263	0.264	0.266	有	113
31.4	1:3:6	0.250	0.253	0.256	有	115

1) 架橋剤の混合比=1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -2-イミダゾリジノン:1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4-ヒドロキシ-2-イミダゾリジノン:1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン

【0090】

さらには、架橋層を形成したレジストラインのテーパ角も分散度が低い樹脂の方が初期の角度に近い値を示している。なお、テーパ角の測定には図1における(f)パターンを用いた。

また、架橋反応に寄与する官能基(架橋基)数が多い架橋剤を用いるほど、レジストパターンの縮小率も高いが、構成する樹脂の分散度が大きいと現像残渣が顕著に観察される。

【0091】

実施例20.

実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例15で得たポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂溶液を第2のレジストとして用いた。

第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、80 / 70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

次に、100 / 90秒、110 / 90秒、120 / 90秒の三種類の条件でミキ

10

20

30

40

50

シングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、ヘキサンをを用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90 / 90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

その結果、実施例2で形成した0.4 μmサイズのホールパターンの内径および、ラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋層形成後のレジストパターンでは、表3に示すように縮小されており、その縮小量は、MB温度が高くなるとともに増大している。

【0092】

【表3】

MB温度 (°C×90sec)	レジストパターンサイズ (μm)			残渣有無
	ホール	ライン	孤立残し	
レジストのみ	0.403	0.405	0.405	—
100	0.362	0.365	0.363	無
110	0.317	0.319	0.315	無
120	0.273	0.272	0.275	無

【0093】

このことから、MBの温度制御により、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0094】

実施例21.

実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハースを110 でキュアした後、そのウエハ上に、実施例16で得たポリビニルアセタール溶液を第2のレジストとして用いた。

第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、85 / 70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

次に、65 / 70秒 + 100 / 90秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90 / 90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

その結果、実施例3で形成した約0.27 μmサイズのホールパターンの内径は、本実施例における架橋剤の重合度とレジストパターン等の関係を示す表4からあきらかなように縮小されており、その縮小量は、重合度の増加と共に小さくなる。

【0095】

10

20

30

40

【表 4】

架橋剤 ¹⁾ の重合体	ホールサイズ(μm)	残渣有無	パターン のテーパ角(度)
レジストのみ	0.273	—	93
モノマー	0.187	無	94
2量体	0.198	無	94
3量体	0.205	無	96
オリゴマー	0.176	有	97

10

1) 1, 3-ジ(N-メトキシメチル)-4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン

【0096】

このことから、架橋剤の単一重合体を用いることにより、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0097】

実施例 22.

実施例 4 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェハー上に、実施例 17 で得たポリビニルアセタール溶液を第 2 のレジストとして用いた。

20

第 2 のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、85 / 70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。

次に、70 / 70 秒 + 110 / 90 秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く 85 / 90 秒でポストベークを行うことにより、図 12 に示すように、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成した。

その結果、本実施例における架橋剤の重合度分布とレジストパターン等の関係を示す表 5 から、実施例 4 で形成した約 0.28 μm サイズのホールパターンの内径は、縮小されており、その縮小量は、架橋剤構成が低重合度のものが多いほど架橋に關与する置換基を多く含むため大きいことがわかる。

30

【0098】

【表 5】

架橋剤 ¹⁾ の モノマー：2量体：3量体：4量体以上	ホールサイ ズ(μm)	残渣有無	パターンの テーパ角(度)
レジストのみ	0.283	—	93
6：2：1：1	0.193	無	93
1：3：4：2	0.212	無	94
0：2：3：5	0.228	僅かに有り	97

40

1) 1, 3-ジ(N-メトキシメチル)-4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン

【0099】

このことから、異なる重合度の架橋剤の混合比の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0100】

実施例 23.

実施例 3 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェハーを 115 で 90 秒キュアする前処理をした後、そのウェハ上に、実施例 15 で得た 1, 3-ジ(N-メトキシメチル)-4-ヒドロキシ-2-イミダゾリジノン含有のポリビニルメチルシルセスキ

50

オキサン溶液にNMPを10%になるように添加した溶液、実施例16で得た1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4,5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリジノンのモノマーを含有するポリビニルアセタール樹脂溶液にイソプロパノールを計20%になるように滴下した溶液を第2のレジストとして用いた。

第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、80 / 70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

次に、85 / 70秒 + 110 / 90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、ポリビニルメチルシルセスキオキサン樹脂膜についてはNMPを10%含むキシレン溶液で、ポリビニルアセタール樹脂膜についてはイソプロパノールを20%含む純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く110 / 90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

その結果、本実施例における前処理の効果を示す表6からあきらかなように、実施例3で形成した約0.27μmサイズのホールパターンの内径は、縮小されているが、その縮小量は第1のレジストパターンの前処理(熱処理)をしなかった場合、第2のレジスト塗布時に下地の第1のレジストのダレや溶解が生じ、悪影響を及ぼした。

【0101】

【表6】

樹脂溶液	前処理有無	ホールサイズ(μm)	第1のレジストへの影響
レジストのみ	—	0.273	—
実施例15	無	—	塗布時に溶解
実施例15	有	0.198	無
実施例16	無	0.235	塗布時に膜減り
実施例16	有	0.206	無

【0102】

このことから、第1のレジストパターンを予め熱処理することにより、第2のレジストの溶剤や現像液をある程度用いる溶媒の種類や混合比に幅ができるため、その構成する樹脂の選択が広がる。

【0103】

実施例24.

実施例6の重量平均分子量が約3万で分散度が2のポリビニルアルコール溶液180gに、実施例11で得た1,3-ジ(N-メトキシメチル)-4,5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリジノンのモノマー溶液20gを室温で6時間混合攪拌し、樹脂と架橋剤の混合溶液を得て、これを第2のレジストとして用いた。実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、90 / 70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0104】

次に、90 / 90秒、100 / 90秒、110 / 90秒、120 / 90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を60秒、90秒、120秒、180秒を行い、非架橋層を現像剥離し、続く115 / 90秒でポストベークを行うことにより、図12に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

その結果、本実施例におけるプロセスマージンの効果を表7からあきらかなように、実施例3で形成した約0.27μmサイズのホールパターンの内径は、縮小されているが、低分散で比較的分子量の樹脂と単一の低重合度の架橋剤を用いることで、MB温度と現像時間のマージンが拡大した。

【 0 1 0 5 】

【表 7】

樹脂組成物 1)	現像時間 (秒)	レジストパターンサイズ ²⁾ (μm)			
		90℃	100℃	110℃	120℃
初期		0.275	0.275	0.275	0.275
①	60	0.192	0.192	0.187	0.178
①	90	0.190	0.189	0.185	0.172
①	120	0.190	0.188	0.185	0.172
①	180	0.188	0.185	0.184	0.171
②	60	0.173	0.165	測定不可	測定不可
②	90	0.180	0.174	測定不可	測定不可
②	120	0.192	0.179	0.140	測定不可
②	180	0.197	0.185	0.137	0.128
③	60	0.197	0.192	測定不可	測定不可
③	90	0.204	0.198	0.194	測定不可
③	120	0.215	0.204	0.177	0.178
③	180	0.224	0.217	0.197	0.178

- 1) ①: 樹脂 (重量平均分子量が約3万で分散度が2のポリビニルアルコール) +
架橋剤 {1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4, 5-ジヒドロキシ-イミダゾリジノンのモノマー}
- ②: 樹脂 (重量平均分子量が約30万で分散度が10のポリビニルアルコール) +
架橋剤 {1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノンのモノマー}
- ③: 樹脂 (重量平均分子量が約3万で分散度が2のポリビニルアルコール) +
架橋剤 {1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノンのオリゴマー}

【 0 1 0 6 】

比較として、分散度が10で重量平均分子量が30万のポリビニルアルコールを用いた場合と、1, 3-ジ (N-メトキシメチル) -4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノンのオリゴマーを架橋剤として用いた場合についても記載した。重量平均分子量が30万のポリビニルアルコールや架橋剤にオリゴマーを用いた際には、現像残渣が見られるものがあり、また条件によっては現像後にホールが開口しておらず測定できないものも観察された。なお、表7中太枠で囲んだ部分は現像残渣がある。

このことから、第2のレジスト材料の分子量、分散度や重合度を換えることにより、ある程度プロセスマージンを広げることが出来る。

【 0 1 0 7 】

実施例 25 .

実施例2で得た第1のレジストパターンを酸化膜が形成されたSiウエハ上に形成し、図13に示すような第1のレジストパターンを形成した。

次に実施例13で得た第2のレジスト材料を滴下し、スピコートした後、80 / 70秒でプリベークを行った後、110 / 70秒でミキシングベーク (MB) を行い、架

橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く105 / 90秒でポストバークを行うことにより、第1のレジストホールパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。

さらに、エッチング装置を用いて下地酸化膜をエッチングし、エッチング後のパターン形状を観察した。

また、比較例として、本発明の処理を施さない図13に示した第1のレジストパターンを形成したウエハ（表中レジストのみ）についても同様にエッチングした。その結果、表8に示すように本発明を適用した場合には分離幅は縮小された。

【0108】

【表8】

10

	ホールサイズ (μm)
レジストのみ	0.398
本発明の処理を適用後	0.251

【0109】

以上、説明してきたように、本発明ではレジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料とそれを用いた微細パターン形成方法が得られる。

20

これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。

また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基板上に微細分離されたスペースまたはホール形成することができる。

また、このような製造方法により、微細分離されたスペースまたはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明の実施の形態に用いるマスクパターン図である。

30

【図2】本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図3】本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図4】本発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図5】本発明の実施の形態2のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図6】本発明の実施の形態3のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

40

【図7】本発明の実施例1における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図8】本発明の実施例2における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図9】本発明の実施例3における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図10】本発明の実施例4における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図11】本発明の実施例18～20における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図12】本発明の実施例21～24における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図13】本発明の実施例25における第2のレジストパターンを示す平面図である。

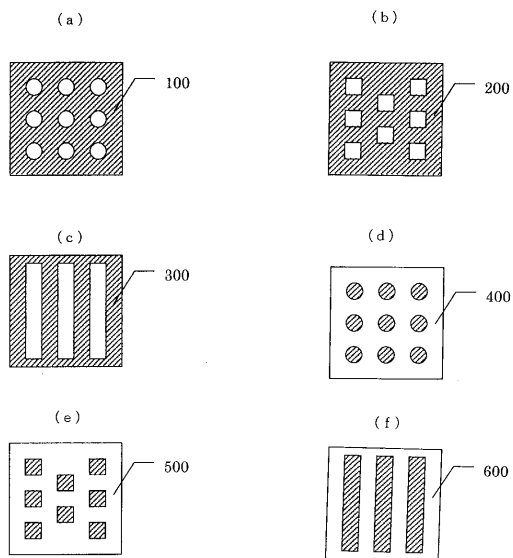
【符号の説明】

50

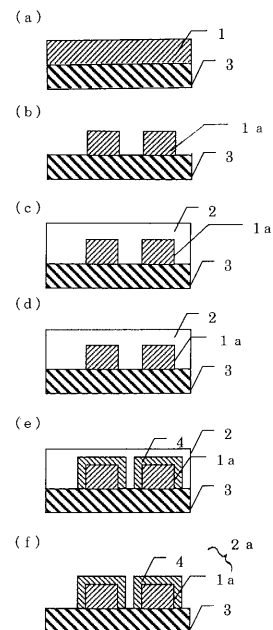
【 0 1 1 1 】

1、1 1 および 2 1 第 1 のレジスト、1 a、1 1 a および 2 1 a 第 1 のレジストパターン、2、1 2 および 2 2 第 2 のレジスト 3 半導体基板 4、1 4 および 2 4 架橋層。

【 図 1 】

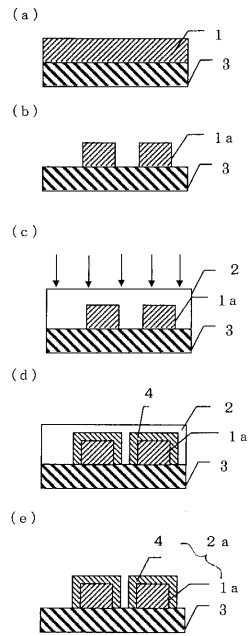


【 図 2 】

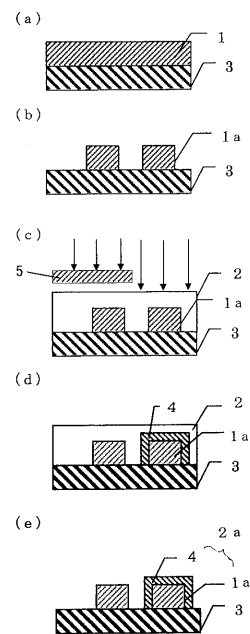


- 1 : 第 1 のレジスト
- 1 a : 第 1 のレジストパターン
- 2 : 第 2 のレジスト
- 2 a : 第 2 のレジストパターン
- 3 : 半導体基板
- 4 : 架橋層

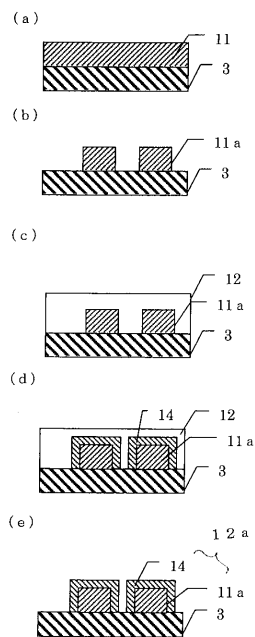
【図 3】



【図 4】

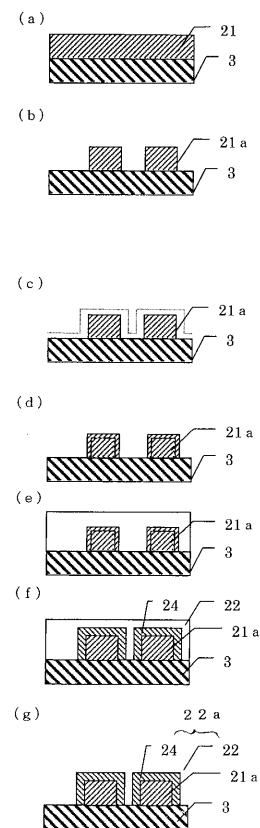


【図 5】



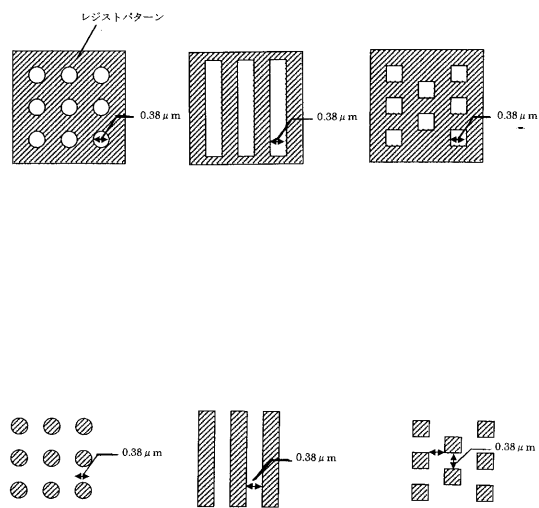
11 : 第1のレジスト
 11a : 第1のレジストパターン
 12 : 第2のレジスト
 12a : 第2のレジストパターン
 3 : 半導体基板
 14 : 架橋層

【図 6】

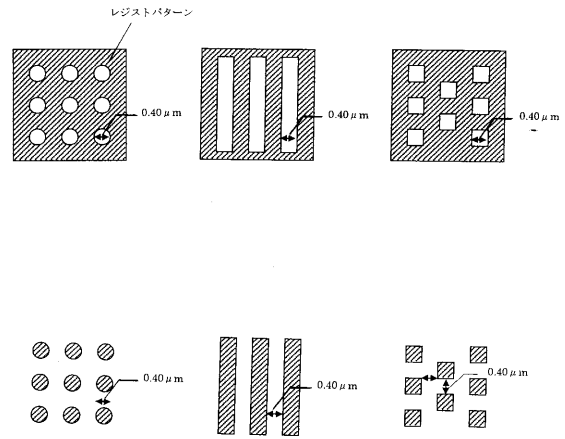


21 : 第1のレジスト
 21a : 第1のレジストパターン
 22 : 第2のレジスト
 22a : 第2のレジストパターン
 3 : 半導体基板
 24 : 架橋層

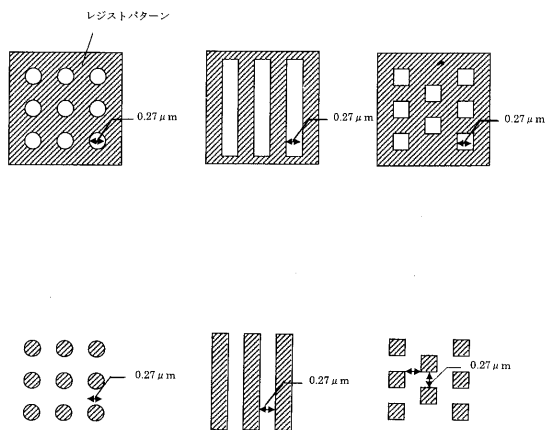
【図 7】



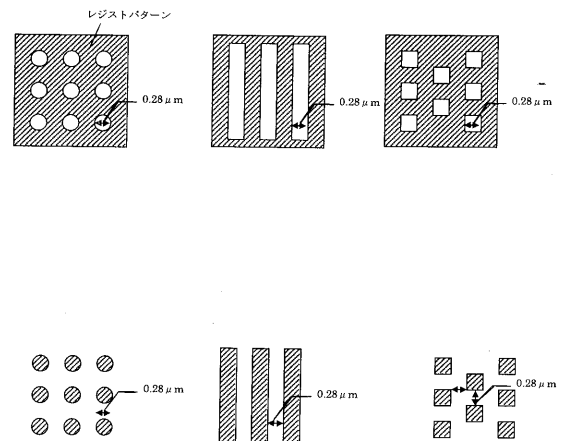
【図 8】



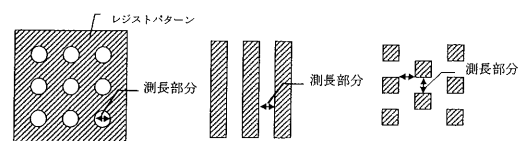
【図 9】



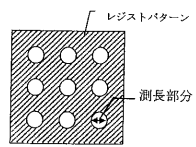
【図 10】



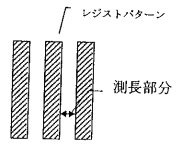
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

- (72)発明者 豊島 利之
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 石橋 健夫
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 片山 圭一
兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 足達 廣士
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

審査官 佐藤 海

- (56)参考文献 特開平10-073927(JP,A)
再公表特許第97/017634(JP,A1)
特開平07-084359(JP,A)
特開平06-266099(JP,A)
特開平07-120924(JP,A)
特開平06-308729(JP,A)
特開平11-283905(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00、7/06-7/07、7/12-7/14、
7/26-7/42
H01L 21/027