

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3819604号
(P3819604)

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/027 (2006.01)	HO 1 L 21/30 5 7 4
HO 1 L 21/312 (2006.01)	HO 1 L 21/312 Z
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 G
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/88 B

請求項の数 9 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-245908 (22) 出願日 平成10年8月31日(1998.8.31) (65) 公開番号 特開2000-77307(P2000-77307A) (43) 公開日 平成12年3月14日(2000.3.14) 審査請求日 平成15年4月8日(2003.4.8)</p>	<p>(73) 特許権者 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 (74) 代理人 100058479 弁理士 鈴江 武彦 (74) 代理人 100084618 弁理士 村松 貞男 (74) 代理人 100068814 弁理士 坪井 淳 (74) 代理人 100092196 弁理士 橋本 良郎 (74) 代理人 100091351 弁理士 河野 哲 (74) 代理人 100088683 弁理士 中村 誠</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶媒に固形分が添加された液体の滴下によって形成される液状膜の形成工程と、前記溶媒の揮発工程とによって形成される前記固形分からなる膜を、被処理基板上の所定領域に選択的に形成する成膜方法であって、前記被処理基板表面に対してエネルギー線を選択的に照射して該被処理基板の表面を改質し、前記溶媒に対して親和性が高い領域と低い領域とを形成する工程と、前記被処理基板表面に、前記液体を滴下して前記液状膜を形成する工程と、前記液状膜から前記溶媒を揮発させることによって、前記被処理基板表面の前記溶媒に対して親和性が高い領域に選択的に、前記固形分からなる膜を形成する工程とを含む、

前記エネルギー線の照射は、照射領域から非照射領域にかけて照射量を単調に減少させて行なうことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】

溶媒に固形分が添加された液体の滴下によって形成される液状膜の形成工程と、前記溶媒の揮発工程とによって形成される前記固形分からなる膜を、被処理基板上の所定領域に選択的に積層する成膜方法であって、前記被処理基板表面に対してエネルギー線を少なくとも2種類の照射量でそれぞれ選択的に照射し、該基板上に直接塗布される第1の液状膜中に含まれる第1の溶媒に対して親和性が高い領域と、該基板上に形成される複数の液状膜中に含まれる全ての溶媒に対して親和性が低い領域とを形成する工程と、前記被処理基板の表面に前記第1の液状膜を形成した後、前記第1の溶媒を揮発させることによって、

該基板上の前記親和性が高い領域に選択的に第1の膜を形成する工程と、第1の膜上に、前記液状膜の形成工程と前記溶媒の揮発工程とを行うことによって形成される膜を1種以上選択的に形成する工程とを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項3】

前記エネルギー線の照射は、照射領域から非照射領域にかけて照射量を単調に減少させて行なうことを特徴とする請求項2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記液状膜を形成する工程が、前記液体を滴下した後、前記被処理基板を該液体の流動性を保ちつつ回転させる工程と、前記液体の流動性を保持しつつ該被処理基板を静止させる工程とを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

10

【請求項5】

前記液状膜を形成する工程が、該基板上方に設けられた液体供給ノズルから前記液体を滴下しつつ、該基板と液体供給ノズルとを相対的に移動させる工程とを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【請求項6】

前記膜が形成されない領域が、露光時の位置合せに用いるマーク、露光位置合わせずれを計測するマークが配置された領域であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【請求項7】

前記液状膜が形成されない領域が、パターンニング後の加工領域であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

20

【請求項8】

前記液状膜が形成されない領域が、被処理基板の外周領域であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【請求項9】

前記液体として、前記溶媒に反射防止材、レジスト材、低誘電率材料、又は絶縁材料、又は配線材料が添加されたものを用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、被処理基板上に液体を供給して液状膜中の溶媒を揮発させて、該被処理基板上の所定領域に選択的に成膜を行う成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

パターンニング工程に用いられるレジスト膜は、溶媒に感光材等の固形物が添加された液状のレジスト溶液を被処理基板上に塗布し、溶媒を揮発することによって固体状のレジスト膜を形成した後、露光、現像が行われる。

【0003】

レジスト溶液の塗布のために、従来から行われてきた回転塗布法は、被処理基板表面に均一な膜を形成しやすいという反面、反射防止膜やレジスト膜が不要なアライメント領域、位置ずれ計測領域、基板外周部にも成膜され、露光時のアライメント精度が低下するという問題があった。

40

【0004】

一方、遮断機能を具備した液体供給ノズルを用いることによって選択的に液状膜の成膜を行うことができる。しかし、この方法では、100 μ m四方程度の広い領域に対しては選択的に塗布できるものの、数10 μ mあるいはそれ以下の領域の塗りわけができないでいた。

なお、この問題は、レジスト膜に限らず、液体を供給して液状膜を形成する際に、共通な問題点である。

50

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上述したように、従来の塗布法方では、不要な領域にも成膜されるという問題があった。また、遮断機能を具備した液体供給ノズルを用いることによって、選択的に成膜を行うことが可能となるが、狭い領域への塗り分けを行うことができないという問題があった。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、狭い領域にも、固形分が溶媒に添加された液体の塗布による液状膜の形成、溶媒の揮発によって形成される前記固形分からなる膜の選択的な成膜を可能とする成膜方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

〔 構成 〕

これに対して本発明では液体の塗布前に基板表面の微細な領域に紫外光などの放射線を照射して部分的に改質する。次に液状の成膜材を供給する。液体と表面とが反発する部分では液層から固層に移行する際に液体のなじむ領域に液移動をさせる。これを固着させることで微細領域の塗り分けを可能にした。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記目的を達成するために以下のように構成されている。

(1) 本発明 (請求項 1) の成膜方法は、溶媒に固形分が添加された液体の滴下によって形成される液状膜の形成工程と、前記溶媒の揮発工程とによって形成される前記固形分からなる膜を、被処理基板上の所定領域に選択的に形成する成膜方法であって、前記被処理基板表面に対してエネルギー線を選択的に照射して該被処理基板の表面を改質し、前記溶媒に対して親和性が高い領域と低い領域とを形成する工程と、前記被処理基板表面に、前記液体を滴下して前記液状膜を形成する工程と、前記液状膜から前記溶媒を揮発させることによって、前記被処理基板表面の前記溶媒に対して親和性が高い領域に選択的に、前記固形分からなる膜を形成する工程とを含み、前記エネルギー線の照射は、照射領域から非照射領域にかけて照射量を単調に減少させて行なうことを特徴とする。

(2) 本発明 (請求項 2) の成膜方法は、溶媒に固形分が添加された液体の滴下によって形成される液状膜の形成工程と、前記溶媒の揮発工程とによって形成される前記固形分からなる膜を、被処理基板上の所定領域に選択的に積層する成膜方法であって、前記被処理基板表面に対してエネルギー線を少なくとも 2 種類の照射量でそれぞれ選択的に照射し、該基板上に直接塗布される第 1 の液状膜中に含まれる第 1 の溶媒に対して親和性が高い領域と、該基板上に形成される複数の液状膜中に含まれる全ての溶媒に対して親和性が低い領域とを形成する工程と、前記被処理基板の表面に前記第 1 の液状膜を形成した後、前記第 1 の溶媒を揮発させることによって、該基板上の前記親和性が高い領域に選択的に第 1 の膜を形成する工程と、第 1 の膜上に、前記液状膜の形成工程と前記溶媒の揮発工程とを行うことによって形成される膜を 1 種以上選択的に形成する工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

前記エネルギー線の照射は、照射領域から非照射領域にかけて照射量を単調に減少させて行なう。

【 0 0 1 0 】

前記液状膜を形成する工程が、前記液体を滴下した後、前記被処理基板を該液体の流動性を保ちつつ回転させる工程と、前記液体の流動性を保持しつつ該被処理基板を静止させる工程とを含む。

【 0 0 1 1 】

前記液状膜を形成する工程が、該基板上方に設けられた液体供給ノズルから前記液体を滴下しつつ、該基板と液体供給ノズルとを相対的に移動させる工程とを含む。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

前記膜が形成されない領域が、露光時の位置合せに用いるマーク、露光位置合わせずれを計測するマークが配置された領域である。

前記膜が形成されない領域が、パターンニング後の加工領域である。

【0013】

前記液体として、前記溶媒に反射防止材，レジスト材，低誘電率材料，又は絶縁材料，又は配線材料が添加されたものを用いる。

被処理基板の表面の全面を疎水性又は親水性の薄膜を形成する工程と、前記薄膜の表面に対して選択的にエネルギー線を照射して該被処理基板の表面の一部を親水性又は疎水性に改質する工程と、前記薄膜の表面に、溶媒に固形分が添加された液体を滴下して液状膜を形成する工程と、前記液状膜から前記溶媒を揮発させることによって、前記薄膜表面の改質領域又は非改質領域のいずれか一方の領域に、前記固形分からなる膜を選択的に形成する工程とを含むことを特徴とする。

10

【0014】

被処理基板表面に対して選択的にガスを吸着させて該被処理基板表面の一部を改質する工程と、該被処理基板表面に液体を滴下して液膜を形成する工程と、該被処理基板面の該改質した領域と改質しない領域のいずれか一方に該液膜の固形分を析出させる工程とを含む。

【0015】

[作用]

本発明は、上記構成によって以下の作用・効果を有する。

20

被処理基板上の一部にエネルギー線を照射による被処理基板の表面を改質して、該基板の表面に溶媒に対して親和性が高い領域と低い領域とを形成した後、溶媒に固形分が添加された液体を塗布、溶媒に揮発によって前記固形分からなる膜を選択的に形成することができる。

【0016】

成膜領域（親和性が高い領域）と非成膜領域（親和性が低い領域）とを区分けをエネルギー線の照射によって行っているため、液体を選択的に塗布して行う従来技術に比べて、格段に狭い領域の塗り分けを行うことができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

30

本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

[第1実施形態]

本実施形態は被処理基板表面にSOGを塗布焼成して作成した層間絶縁膜が形成された被処理基板に対して、アルコール溶液（溶媒）に反射防止材（固形材）が添加された反射防止溶液を用い、反射防止膜を選択的に形成する方法について説明する。

【0018】

図1, 2は、本発明の第1実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。

まず、図1(a)に示すように、リソグラフィ工程時に用いるアライメントマーク11が表面に形成された基板10上に、SOGを用いた層間絶縁膜12を形成する。なお、SOGの焼成時に表面に焼成温度より低く温度調整されたエアを吹き付けて層間絶縁膜12を形成しており、層間絶縁膜12の表面には有機置換基がある程度残存するようにした。上述した方式で作成した層間絶縁膜12の表面には有機置換基が存在するため疎水性を示し、反射防止溶液中のアルコール溶液をはじく。

40

【0019】

次いで、図1(b)に示すように、アライメントマーク11等の計測領域、デバイスパターンが存在しないウエハ外周領域を除く領域の層間絶縁膜12の表面に選択的にArFエキシマ光(193nm)を照射し、表面が改質された改質層間絶縁膜12aを形成する。この表面が改質された改質層間絶縁膜12a膜の表面が反射防止膜が形成される成膜領域14となり、表面が改質されない層間絶縁膜12の表面が反射防止膜が形成されない非成

50

膜領域 13 となる。

【0020】

予備実験として行った、ArFエキシマ光の照射量と改質（反射防止材の溶剤に用いたアルコールに対する濡れ性）の程度を図3に示す。予備実験により、照射量を大きくするに従い、層間絶縁膜の表面の有機置換基が脱離し、親水性が強くなることがわかった。そして、この結果に基づき、層間絶縁膜の表面の反射防止膜を形成する領域に対して、図3に示す照射量Aで選択的に露光を行なった。

【0021】

次いで、図1(c)に示すように、固形分量を1%程度にした反射防止溶液を基板10の中心に供給しつつ、基板10を100rpmで回転させて、溶液の流動性を保持しつつ反射防止溶液を基板全面に広げ、反射防止溶液膜15を形成する。そして、反射防止溶液膜15を基板全面に形成した後、基板10の回転を停止させる。なお、基板10の回転を停止させた後も、基板10の表面に塗布された反射防止溶液膜15が流動性を具備しているようにする。

10

【0022】

次いで、基板10を低温で加熱し、反射防止溶液膜15中の溶媒をゆっくり揮発させる。溶媒の揮発による液膜厚の減少に従い、図1(d)に示すように、非成膜領域13にあった反射防止溶液膜15が成膜領域14に引き付けられて移動する。そして、溶媒を完全に除去した段階では、図1(e)に示すように、反射防止膜16を所望の成膜領域14のみ選択形成できた。

20

【0023】

そして、更により高温での加熱処理を行い反射防止膜16の架橋反応を促進させ所望の光学定数になるよう調整した。この処理後の反射防止膜16の表面は疎水性を示し、次に成膜する有機系溶剤（EL：EEP＝8：2の混合溶媒）にレジスト材が4%溶かされたレジスト溶液に対して良好な成膜特性を持つ。

【0024】

通常の成膜方法では、レジスト溶液は、ArF露光を行なわなかったアライメントマーク等の計測領域、デバイスパターンが存在しないウエハ外周領域に対しても成膜される。そのため、図2(f)に示すように、レジスト溶液を塗布する前にこれらの領域の層間絶縁膜12に対して、予め図4に示す照射量Bで選択的に露光を行い、表面が親水性に改質された層間絶縁膜12bを形成する。従って、親水性に改質された層間絶縁膜12bの表面がレジスト溶液をはじく非成膜領域17となり、疎水性の表面を有する反射防止膜16上がレジスト膜が形成される成膜領域となる。

30

【0025】

次いで、図2(g)に示すように、先の反射防止溶液の塗布と同様、レジスト溶液を基板中心近傍に供給し、基板10を100rpmで回転して溶液を基板全面に広げて、レジスト溶液膜19を形成する。

【0026】

次いで、基板10を低温で加熱し、レジスト溶液膜19中の溶媒をゆっくり揮発させる。溶媒の揮発によるレジスト溶液膜19の膜厚の減少に従い、図2(h)に示すように、非成膜領域17に上のレジスト溶液膜が成膜領域に引き付けられて移動する。

40

【0027】

そして、溶剤を完全に除去した段階では、図2(i)に示すように、レジスト膜20を所望の成膜領域18にのみ選択形成できる。このレジスト膜20に対し、下地加工の為にパターニングを行い、更に下地を加工した。

【0028】

本実施形態では、アライメントマーク上に反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、露光時のアライメント精度を飛躍的に向上することができた。また、位置ずれ計測領域の下地パターン形成領域についても反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、下地パターン計測を高コントラストで行なうことができ計測精度も飛躍的に向上した。また、

50

下地パターンの計測結果ををプロセス、設計にフィードバックすることで電気的特性のばらつきを低減しつつチップ面積のより小さいデバイスを作成できた。

【0029】

ところで、本実施形態では選択的に表面改質することで成膜領域と非成膜領域を作成したが、照射均一性の良い光源を用い被処理基板51の表面に焦点を合わせて照射すると、図5(a)に示すように、反射防止膜16の凝集が生じる。凝集が起こると、場合によってはこの部分からクラックが入る。なお、図5(b)は、被処理基板51に対して照射した紫外線露光量と、その時の基板51の水に対する接触角を示す図である。

【0030】

従って、これらの境界部分では改質の程度を緩やかに変化させることが好ましい。照射強度を緩やかに変化させると疎水性の程度が、照射された紫外線量に応じて緩やかに変化する。

10

【0031】

疎水の程度を緩やかに変化させると、図6(a)に示すように、非成膜領域の被処理基板51表面に形成する反射防止膜16の凝集を防止することができる。なお、図6(b)は、被処理基板51に対して照射した紫外線露光量、並びに基板51の水に対する接触角を示す図である。なお、照射量に変化を与えるには基板と水平な方向に対し光量分布を持つ光線や放射線を用いたり、焦点を基板面からずらしてデフォーカスさせることで達成できる。

【0032】

[第2実施形態]

本実施形態では、被処理基板表面にSOGを塗布焼成して作成した層間絶縁膜が形成されたものに対して、アルコール溶液に反射防止材が添加された反射防止溶液、溶媒に感光材等が添加されたレジスト溶液を用い、その液膜を選択的に順次形成して、反射防止膜及びレジスト膜を積層する製造方法について説明する。

20

【0033】

図7, 8は、本発明の第2実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。なお、図1, 2と同一な部分には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0034】

先ず、図7(a)に示すように、第1実施形態と同様な手法を用いて、表面が疎水性を示す層間絶縁膜71を基板10上に形成する。層間絶縁膜71の表面は疎水性をしめすので、反射防止用材中のアルコール溶液(溶媒)をはじき、また有機系溶剤(EL:EEP=7:3の混合溶媒)に感光材等の固形分4%を溶かしたレジスト溶液に対してなじむ性質がある。

30

【0035】

そこで、層間絶縁膜71の表面にArFエキシマ光(193nm)を照射して改質を行う。予備実験として行った、ArFエキシマ光の照射量と改質(反射防止材及びレジスト溶液に対する濡れ性)の程度との関係を図9に示す。反射防止溶液に対しては、ArF光の照射量を増すほど接触角が小さくなる。また、反射防止溶液とレジスト溶液の両方に対してはじく表面に(接触角度を大きく)するには照射量Cを与えると良いことがわかった。

40

【0036】

この結果に基づき、層間絶縁膜71の反射防止膜を形成する領域に対して図9の照射量Dで、反射防止剤・レジスト材を成膜しない領域(アライメントマーク等の計測領域、デバイスパターンが存在しないウエハ外周領域など)に対しては照射量Cで選択的に露光を行なう。そして、図7(b)に示すように、層間絶縁膜の表面にArF光の照射量が高い高改質層間絶縁膜71bと、ArF光の照射量が小さい、低改質層間絶縁膜71aとを形成する。高改質層間絶縁膜71bの表面が、反射防止膜及びレジスト膜が形成される成膜領域73であり、低改質層間絶縁膜71aの表面が非成膜領域72である。

【0037】

次いで、図7(c)に示すように、固形分量を1%程度にした反射防止溶液を基板10中

50

心近傍に供給しつつ、基板 10 を 100 rpm で回転して液体を基板 10 の全面に広げて、反射防止溶液膜 15 を形成する。

【0038】

次いで、図 7 (d) に示すように、基板 10 を低温で加熱し、反射防止溶液膜 15 中の溶媒をゆっくり揮発させる。溶媒の揮発による反射防止溶液膜 15 の膜厚の減少に従い、非成膜領域 73 にあった反射防止溶液膜 15 が成膜領域 72 に引き付けられて移動した。反射防止溶液膜 15 中の溶媒を完全に除去した段階では、図 7 (e) に示すように、反射防止膜 16 を所望の成膜領域にのみ選択形成できた。

【0039】

更により高温の加熱を行い反射防止膜 16 内の架橋反応を促進させ所望の光学定数になるよう調整する。この処理後の反射防止膜 16 の表面は疎水性 (レジストの溶剤に対して接触角が低い) を示し、次に成膜する有機系溶剤 (EL : EEP = 7 : 3 の混合溶媒) に固形分 4 % を溶かしたレジスト溶液に対して良好な成膜特性を持つ。

10

【0040】

次いで、図 8 (f) に示すように、先の反射防止溶液の塗布と同様、レジスト溶液を基板中心に供給し、基板を 100 rpm で回転して液体を基板全面に広げて、レジスト溶液膜 19 を形成する。次いで、図 8 (g) に示すように、基板 10 を低温で加熱し、レジスト溶液膜 19 中の溶媒をゆっくり揮発させる。溶媒の揮発によるレジスト溶液膜 19 の膜厚の減少に従い、非成膜領域 73 にあったレジスト溶液膜 19 が成膜領域 72 に引き付けられて移動する。そして、溶媒を完全に除去した段階では、図 8 (h) に示すように、レジスト膜 20 を所望の成膜領域にのみ選択形成することができた。このレジスト膜 20 に対し、リソグラフィ技術を用いて下地加工の為のパターニングを行い、更に下地を加工した。

20

【0041】

本実施形態では、第 1 実施形態と同様な効果に加えて、露光工程が 1 回ですむという利点がある。

なお、本実施形態では選択的に表面改質することで成膜領域と非成膜領域を作成したが、成膜領域と非成膜領域との境界部分では、第 1 実施形態と同様に、改質の程度を緩やかに変化させることが好ましい。

【0042】

[第 3 実施形態]

本実施形態は紫外線照射により親水性 疎水性変換を行なうことができる膜を被処理基板の表面に薄く形成し、この薄膜に対して紫外線を選択的に照射することで部分的に親水性、疎水性領域を形成した後、反射防止膜、レジスト膜を選択形成する方法に関する。

30

【0043】

図 10 は、本発明の第 3 実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す工程断面図である。なお、図 10 において、図 1, 2 と同一な部分には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0044】

まず、図 10 (a) に示すように、基板 10 上に SOG 材の塗布、通常の焼成によって層間絶縁膜 101 を形成する。層間絶縁膜 101 上に酸化チタン含有塗料組成物膜 102 を膜厚 1 nm で成膜する。なお、酸化チタン含有塗料組成物膜 102 は、アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルを混合したものをエタノールで希釈し、更にメチルトリメトキシシランを添加することで作成した。酸化チタン含有塗料組成物膜 102 の表面の水に対する接触角は 70 度程度で、反射防止溶液に対して高い親和性を持つことを確認した。

40

【0045】

次いで、図 10 (b) に示すように、酸化チタン含有塗料組成物膜 102 上の反射防止剤及びレジスト剤を成膜しない領域に選択的に紫外線を照射し、表面が改質された改質層 102a を形成する。改質層 102a の表面は親水性が強くなり、水に対する接触角を 10 度と小さくすることができた。改質層 102a が形成された非成膜領域 103 が、反射防

50

止剤及びレジスト剤の溶液を弾くことを確認できた。なお、紫外線が照射されず、表面が改質されていない酸化チタン含有塗料組成物膜102が形成されている領域が、成膜領域104となる。

【0046】

次いで、図10(c)に示すように、酸化チタン含有塗料組成物膜102上に液体供給ノズル106から反射防止溶液107を滴下し、反射防止溶液膜108を形成する。なお、反射防止溶液膜108の形成の際、図示されない試料台の上に基板10を水平に設置し、基板10の上方に設置され、複数の液体供給ノズル106で構成された滴下ユニット105を基板10に対し一方向の往復運動させながら、液体供給ノズル106から反射防止剤の溶液を被処理基板上に滴下した。なお、液体供給ノズル106の口径は直径40 μ mの円形のものを用いた。なお、反射防止溶液膜108中の溶媒が揮発しないように雰囲気

10

【0047】

次いで、基板10を加熱し、反射防止溶液膜108中の溶媒をゆっくり揮発させた。揮発に伴う反射防止溶液膜の膜厚の減少に従い、図10(d)に示すように、非成膜領域103上の反射防止溶液膜108は、成膜領域104に引き付けられるように移動した。溶媒の揮発を完全に行なった段階では、図10(e)に示すように、反射防止膜109を非成膜領域以外に選択的に形成できた。

【0048】

本実施形態ではアライメントマーク上に反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、露光時のアライメント精度を飛躍的に向上することができた。更にアライメント精度の向上をデバイス設計に反映させることで電気的特性のばらつきを低減しながらチップ面積をより小さくすることができた。

20

【0049】

なお、前実施形態と同様に、成膜領域と非成膜領域の境界部分では表面改質の程度を緩やかに変化させることが好ましい。また、本実施形態では成膜対象物としてSOGの層間絶縁膜を用いたがこれに限るものではない。ポリシラン膜など紫外線等の放射線を照射することで表面状態が変化するものであれば如何なるものに対しても適用できる。また、処理に用いる光源は、処理基板表面が改質される波長を含むものを用いればよい。電子線、X線などの荷電粒子線も用いることもできる。

30

【0050】

[第4実施形態]

本実施形態は、親水性の層間絶縁膜のガス吸着により疎水性に改質し、その表面を部分的に親水性、疎水性領域として反射防止膜、レジスト膜を選択的に形成する方法に関する。

【0051】

図11は、本発明の第4実施形態に係わる製造工程を示す工程断面図である。なお、図11において、図10と同一な部位には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0052】

先ず、図11(a)に示すように、基板上にSOG溶液を塗布、焼成して層間絶縁膜111を形成する。そして、反射防止溶液は、親水性の面に塗布することができないため、ガスノズル112から反射防止膜の形成領域に選択的にクロロジフルオロエチレンガス113を吹き付け、表面にクロロジフルオロエチレンガス113が吸着され疎水性に改質された吸着層間絶縁膜111aを形成する。疎水性に改質した吸着層間絶縁膜111aの表面の水に対する接触角を測定したところ85度であった。吸着層間絶縁膜111aが形成された領域が、反射防止剤及びレジスト剤の溶液に馴染むことを確認できた。なお、クロロジフルオロエチレンガス113が吸着されず、表面が改質されていない層間絶縁膜101が形成されている領域が、反射防止膜及びレジスト膜の非成膜領域となる。

40

【0053】

次いで、図11(b)に示すように、第3実施形態と同様な手法を用いて、層間絶縁膜111上に反射防止溶液膜108を形成する。次いで、基板10を低温で加熱し、反射防止

50

溶液膜 108 中の溶媒をゆっくり揮発させた。溶媒の揮発による反射防止溶液膜 108 の膜厚の減少に従い、非成膜領域にあった反射防止溶液膜 108 が、成膜領域に引き付けられて移動する。そして、溶媒を完全に除去した段階では、図 11 (c) に示すように、反射防止膜 109 を所定の成膜領域にのみ選択形成することができる。

【0054】

更により高温の加熱を行い反射防止膜の架橋反応を促進させ所望の光学定数になるよう調整した。この処理後の反射防止膜 109 表面は疎水性 (レジストの溶剤に対して接触角が低い) を示し、次に成膜する有機系溶剤 (EL : EEP = 7 : 3 の混合溶媒) に固形分 4 % を溶かしたレジスト溶液に対して良好な成膜特性を持つ。レジスト溶液についても同様に成膜した。

10

【0055】

本実施形態ではアライメントマーク上に反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、露光時のアライメント精度を飛躍的に向上することができた。また、位置ずれ計測領域の下地パターン形成領域についても反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、下地パターン計測を高コントラストで行なうことができ計測精度も飛躍的に向上し、それをプロセス、設計にフィードバックすることで電気的特性のばらつきを低減しつつチップ面積のより小さいデバイスを作成できた。

【0056】

本実施形態では、ガスを選択的に吸着させて表面改質することで成膜領域と非成膜領域を作成したが、これらの境界部分では改質の程度を緩やかに変化させることが好ましい。ガスを吹き付ける際に、ガスが拡散するために、成膜領域と非成膜領域との境界部分で改質の程度が緩やかに変化する。

20

【0057】

[第5実施形態]

本実施形態では、ガス吸着により疎水性に、紫外線照射により親水性に表面状態を変換できる膜を非処理基板の表面に薄く形成し、その表面を部分的に親水性、疎水性領域として反射防止膜、レジスト膜を選択的に形成する方法に関する。図 12 は、本発明の第 5 実施形態に係わる成膜工程を示す工程断面図である。

【0058】

まず、図 12 (a) に示すように、基板 10 上に SOG を塗布、焼成して層間絶縁膜 121 を形成する。層間絶縁膜 121 上に酸化チタン含有塗料組成物膜 122 を膜厚 1 nm で成膜する。酸化チタン含有塗料組成物はアナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルを混合したものをエタノールで希釈し、更にメチルトリメトキシシランを添加することで作成した。

30

【0059】

本実施形態で用いる反射防止剤の溶液を塗布する際、第 3, 4 実施形態の場合より高い疎水性が成膜表面に必要とされたため、基板 10 表面全体にクロロジフルオロエチレンガスを吹き付け、さらに疎水性を高める。処理後の酸化チタン含有塗料組成物膜 122 表面の水に対する接触角を測定したところ 85 度であった。

【0060】

次いで、図 12 (b) に示すように、酸化チタン含有塗料組成物膜 122 上の反射防止剤及びレジスト剤の非塗布領域に対して選択的に紫外線を照射し、表面の親水性が高くなった改質層 122a を形成する。紫外線を照射した改質層 122a の表面では、水に対する接触角が 10 度と親水性が高くなり、反射防止溶液及びレジスト溶液を弾く性質を持たせることができた。その為、改質層 122a の形成された領域が非成膜領域 123 となり、紫外線が照射されなかった酸化チタン含有塗料組成物膜 122 が形成されている領域が成膜領域 124 となる。

40

【0061】

次いで、図 12 (c) に示すように、第 4 実施形態と同様な手法を用いて、酸化チタン含有塗料組成物膜 122 上に有機溶媒を成分とする反射防止溶液 107 を滴下し、反射防止

50

溶液膜 108 を形成する。

【0062】

次いで、基板 10 を低温で加熱し、溶媒をゆっくり揮発させる。溶媒の揮発による反射防止溶液膜 108 の膜厚の減少に従い、非成膜領域 123 上の反射防止溶液膜 108 が成膜領域 124 に引き付けられて移動した。溶媒を完全に除去した段階では、図 12 (d) に示すように、反射防止膜 109 を所定の成膜領域にのみ選択形成できた。

【0063】

更により高温の加熱を行い反射防止膜の架橋反応を促進させ所望の光学定数になるよう調整した。この処理後の反射防止膜 109 の表面は疎水性（レジストの溶剤に対して接触角が低い）を示し、次に成膜する有機系溶剤（EL：EEP = 7：3 の混合溶媒）に固形分 4 % を溶かしたレジスト溶液に対して良好な成膜特性を持つ。レジスト溶液についても同様に成膜した。

【0064】

本実施形態では、アライメントマーク上に反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、露光時のアライメント精度を飛躍的に向上することができた。また、位置ずれ計測領域の下地パターン形成領域についても反射防止膜とレジスト膜を形成しなかったため、下地パターン計測を高コントラストで行なうことができ計測精度も飛躍的に向上し、それをプロセス、設計にフィードバックすることで電気的特性のばらつきを低減しつつチップ面積のより小さいデバイスを作成できた。

【0065】

本実施形態では選択的に表面改質することで成膜領域と非成膜領域を作成したが、これらの境界部分では改質の程度を緩やかに変化させることが好ましい。また、処理に用いる光源は、処理基板表面が改質される波長を含むものを用いればよい。電子線、X線などの荷電粒子線も用いることもできる。また使用するガスについてもクロロジフルオロエチレンガスに限るものではない。

【0066】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、成膜対象物として SOG を用いた層間絶縁膜を用いたがこれに限るものではなく、レジスト材、層間絶縁材、導電材、配線材料などを用いることができる。紫外線等の放射線を照射の程度により表面の濡れ性が変化するものであれば如何なるものに対しても適用できる。

【0067】

また、処理に用いる光源は、処理基板表面が改質される波長を含むものを用いればよい。電子線、X線などの荷電粒子線も用いることもできる。また成膜物質についても反射防止材に限るものでなく、レジスト材、層間絶縁材、導電材、配線材料などを用いることができる。その溶剤についても成膜面に照射された放射線の程度により濡れ性が変化するものであれば如何なるものも適用できる。その他、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することが可能である。

【0068】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、被処理基板上の一部にエネルギー線を照射による被処理基板の表面を疎水性又は親水性への改質、溶媒に固形分が添加された液体を塗布、溶媒の揮発を行うことによって、前記固形分からなる膜を照射領域又は非照射領域の何れかに選択的に形成することができる。そして、エネルギー線の照射によって、成膜領域と非照射領域との区分を行っているので、従来より狭い領域の塗り分けを行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【図 2】第 1 実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【図 3】ArF エキシマ光の照射量と反射防止材の溶剤に用いたアルコールに対する濡れ性の関係を示す特性図。

10

20

30

40

50

【図4】ArFエキシマ光の照射量とレジスト溶液に用いた有機溶剤に対する濡れ性の関係を示す特性図。

【図5】照射均一性の良い光源を用い被処理基板の表面に焦点を合わせて照射して改質した場合の反射防止膜の状態を示す図と、被処理基板に対して照射した紫外線露光量、並びに基板の水に対する接触角を示す図。

【図6】成膜領域と非成膜領域との境界領域で改質の程度を緩やかに変化させた場合の反射防止膜の状態を示す図と、被処理基板に対して照射した紫外線露光量、並びに基板の水に対する接触角を示す図。

【図7】第2実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【図8】第2実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

10

【図9】ArFエキシマ光の照射量と反射防止材及びレジスト溶液に対する濡れ性の程度の関係を示す特性図。

【図10】第3実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【図11】第4実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【図12】第5実施形態に係わる選択成膜工程の製造工程を示す工程断面図。

【符号の説明】

10 ... 基板

11 ... アライメントマーク

12, 71, 101, 111, 121 ... 層間絶縁膜

13, 17, 73, 103, 123 ... 非成膜領域

20

14, 18, 72, 104, 124 ... 成膜領域

15, 108 ... 反射防止溶液膜

16, 109 ... 反射防止膜

19 ... レジスト溶液膜

20 ... レジスト膜

51 ... 被処理基板

102, 122 ... 酸化チタン含有塗料組成物膜

106 ... 液体供給ノズル

105 ... 滴下ユニット

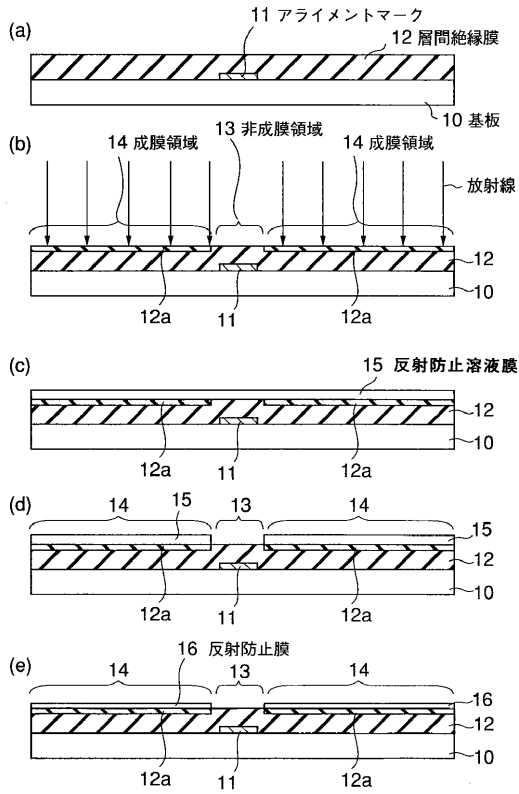
107 ... 反射防止溶液

30

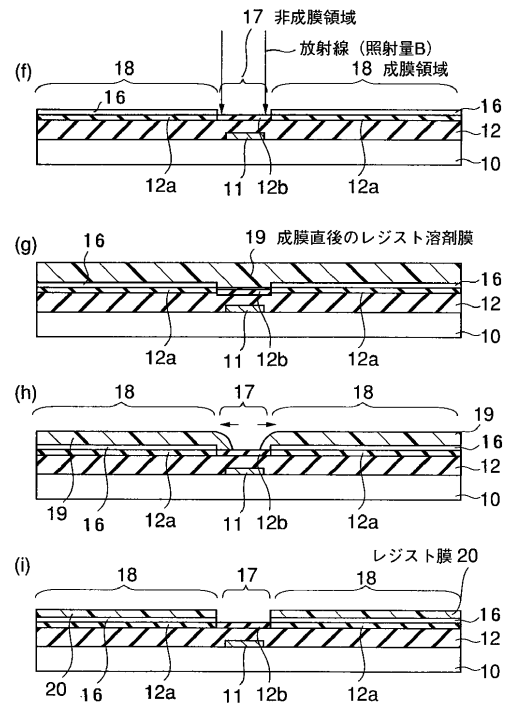
112 ... ガスノズル

113 ... クロロジフルオロエチレンガス

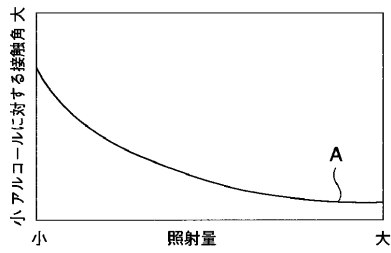
【図1】



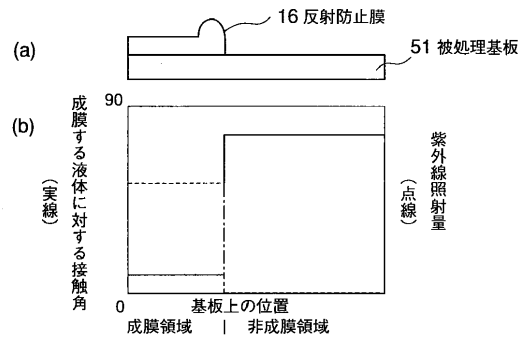
【図2】



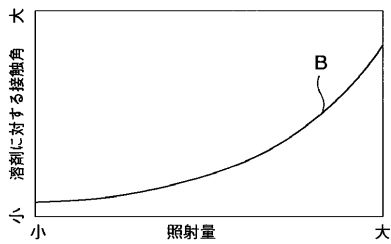
【図3】



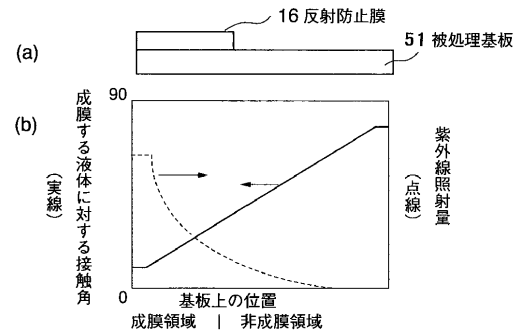
【図5】



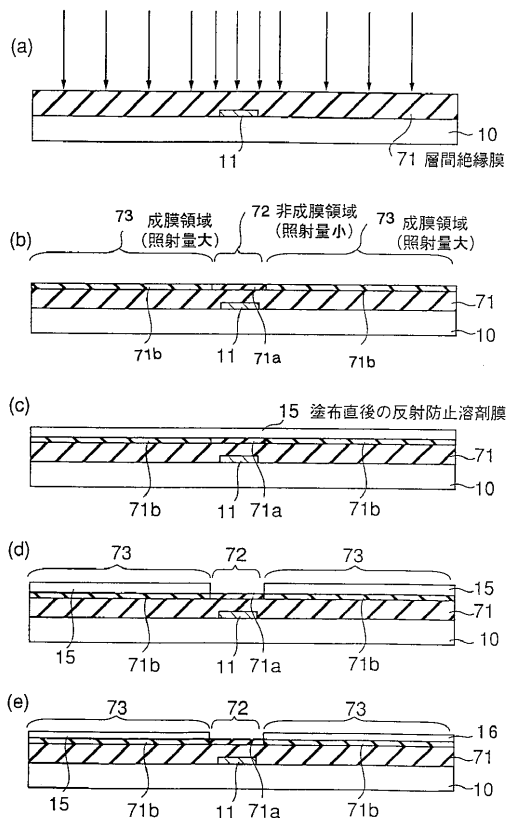
【図4】



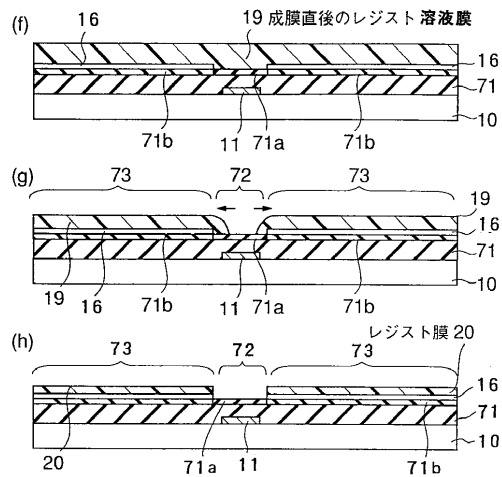
【図6】



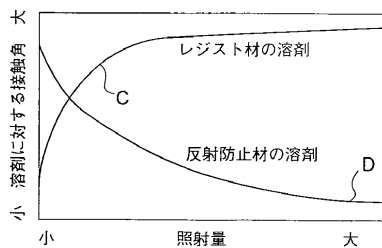
【 図 7 】



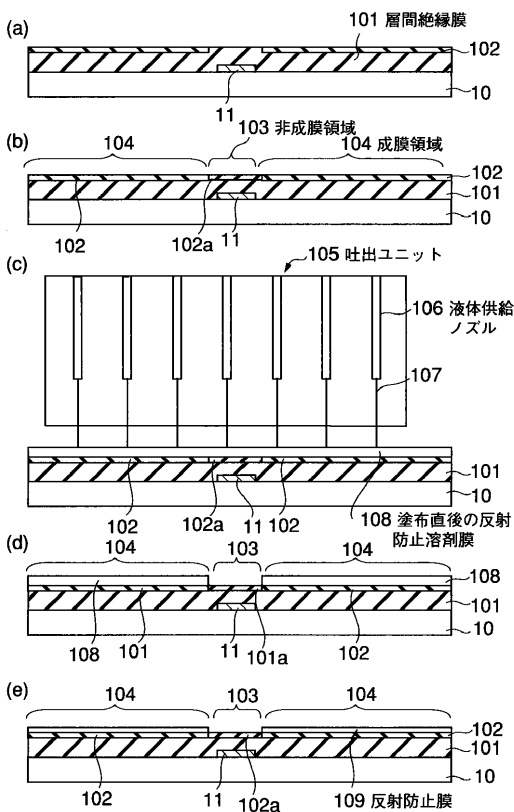
【 図 8 】



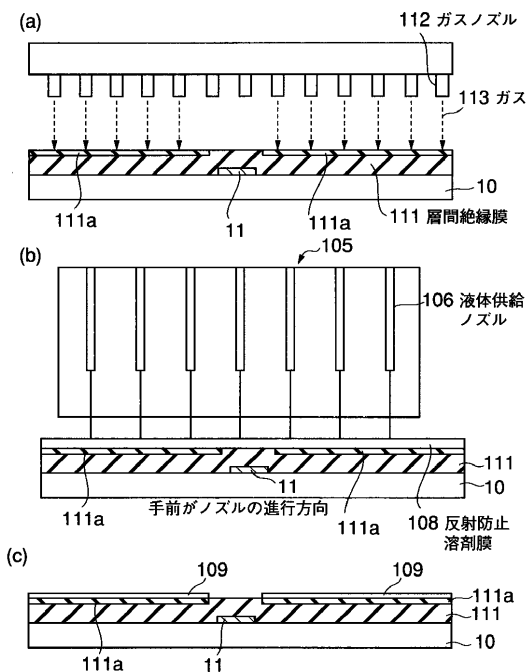
【 図 9 】



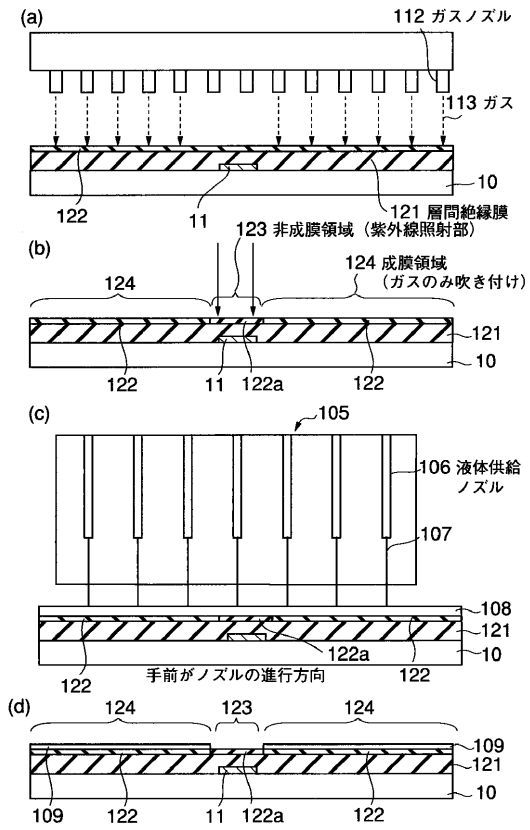
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100070437
弁理士 河井 将次
- (72)発明者 伊藤 信一
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 奥村 勝弥
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 庄 浩太郎
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

審査官 岩本 勉

- (56)参考文献 特開平07-326235(JP,A)
特開平05-315247(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027
H01L 21/316
H01L 21/3205
H01B 13/00