

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.01.95.

③0 Priorité : 24.02.94 JP 2701394.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.08.95 Bulletin 95/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : FUJITSU LIMITED — JP.

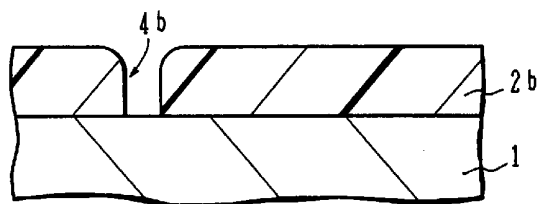
⑦2 Inventeur(s) : Nakagawa Kenji, Yano Ei, Oikawa Akira, Kanazawa Masao et KUDO Hiroshi — c/o FUJITSU LIMITED.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour former un motif de résist et pour fabriquer un dispositif à semi-conducteur.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour former un motif de résist, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à former une couche de résist (2b) par application d'un résist sur la surface d'un élément (1) qui doit être traité, le résist contenant un constituant A capable d'augmenter de volume par réaction chimique, exposer et développer la couche de résist pour former un motif ayant une ouverture et faire réagir chimiquement un fluide contenant un constituant B avec le constituant A par mise en contact du fluide avec le constituant A pour modifier la taille de l'ouverture (4b) de la couche de résist, le constituant B étant capable d'augmenter le volume du constituant A par réaction chimique avec le constituant A. Ce procédé peut être mis en œuvre pour fabriquer un dispositif à semi-conducteur.



La présente invention concerne un procédé pour former un motif de résist et plus particulièrement un procédé pour former un motif de résist par modification du motif de résist après le développement.

Le degré d'intégration et la taille des circuits intégrés à semi-conducteurs (CI) deviennent de plus en plus critiques. Les techniques de fabrication des circuits intégrés imposent des motifs de plus petite taille. Les mémoires RAM dynamiques de 64 Mb exigent une taille de motif de 0,3 à 0,4 μm .

En général, un motif de résist est obtenu par application sélective de rayons ultraviolets à une couche de résist en vue de son exposition et par développement et retrait sélectif des régions exposées ou non exposées de la couche de résist. L'exposition est accomplie en réduisant, par exemple à 1/5, la taille d'un motif sur un masque (réticule) au moyen d'une lentille de projection et en focalisant le motif réduit sur une couche de résist. La résolution est déterminée par la longueur d'onde de la lumière ultraviolette, par l'ouverture numérique de la lentille de projection et par d'autres paramètres.

Pour améliorer la résolution, on utilise une ouverture numérique élevée ou une courte longueur d'onde. Cependant, une ouverture numérique élevée réduit la profondeur de champ. Il est nécessaire que la profondeur de champ soit supérieure à une certaine valeur pour obtenir une exposition de haute précision sur un substrat comportant des échelons.

Une autre approche consiste à raccourcir la longueur d'onde de la lumière ultraviolette. La longueur d'onde de la lumière utilisée pour l'exposition a été raccourcie de la raie g (ou G) à la raie i (ou I) du mercure et des faisceaux laser à KrF aux faisceaux laser à ArF. Plus la longueur d'onde devient courte, plus les conditions qui doivent être satisfaites par les éléments optiques et autres dispositifs deviennent sévères.

Une autre approche encore pour améliorer la résolution consiste dans l'exposition à déphasage. Dans celle-ci, une lumière ayant une phase différente de celle du faisceau principal d'exposition est superposée sur une partie extrême du motif agrandi par diffraction du faisceau principal. L'interférence de la lumière avec le faisceau principal réduit l'intensité lumineuse ce qui permet d'éviter un motif manquant de netteté. Cependant, la structure du masque devient compliquée car il est nécessaire d'utiliser deux ou plusieurs faisceaux ayant des phases différentes.

Comme le montre ce qui précède, il n'est pas simple de réaliser les motifs de résist plus fins que l'on souhaite obtenir.

Pour y parvenir, la présente invention a pour but de proposer un procédé pour former un motif de résist fin de manière relativement simple.

Selon un aspect de la présente invention, il est proposé un procédé pour former un motif de résist qui comprend les étapes consistant à former une couche de résist par application d'un résist sur la surface d'un élément qui doit être traité, le résist contenant un constituant A capable d'augmenter de volume par une réaction chimique, à exposer et développer la couche de résist pour former un motif comportant une ouverture, et à faire réagir chimiquement un fluide contenant un constituant B avec le constituant A par mise en contact du fluide avec le constituant A pour modifier la taille de l'ouverture de la couche de résist, le constituant B étant capable d'augmenter le volume du constituant A par une réaction chimique avec le constituant A.

La couche de résist contenant le constituant A ayant été exposée et développée pour former une ouverture, un fluide contenant le constituant B est mis en contact avec la couche de résist pour réagir chimiquement avec le constituant A présent dans la couche de résist et pour augmenter le volume de la couche de résist. Lorsque le volume de la couche de résist augmente, la taille de l'ouverture diminue. De cette manière, il est donc possible de former une ouverture de plus petite taille que l'ouverture obtenue par exposition et développement et d'obtenir aisément un motif de résist fin.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux dans la description détaillée qui suit d'exemples de modes de réalisation et qui se réfère aux dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemple, et dans lesquels :

Les figures 1A à 1D sont des vues en coupe transversale illustrant un procédé pour former un motif de résist selon un mode de réalisation de l'invention ;

La figure 2 est un schéma montrant la structure d'un système d'exposition ;

La figure 3 est une vue en coupe transversale schématique d'un système de réaction ;

Les figures 4A et 4B sont des graphiques représentant des spectres d'absorption d'une couche de résist avant et après réaction ;

Les figures 5A1 à 5B3 sont des vues en coupe transversale schématiques montrant les modifications d'une couche de résist provoquées par une réaction ;

Les figures 6A et 6B sont des vues de dessus d'échantillons expérimentaux de motifs de résist ;

Les figures 7A à 18B sont des photographies au microscope de couches minces utilisées dans des expériences ;

Les figures 19A à 19C et 20A à 20C sont des vues en coupe schématique illustrant un procédé pour former un motif de résist selon un mode de réalisation de l'invention ;

Les figures 21 à 27 sont des photographies au microscope de couches minces utilisées dans des expériences ;

La figure 28 est un graphique représentant des spectres d'absorption infrarouge d'échantillons expérimentaux ;

La figure 29 est un graphique représentant la variation de l'intensité d'absorption en fonction du temps de réaction ;

Les figures 30A à 33 sont des photographies au microscope de couches minces utilisées dans des expériences ; et

La figure 34 est une vue en coupe transversale schématique montrant la structure d'un système de réaction à plasma.

On a constaté selon l'invention que le volume d'une couche de résist formée sur la surface d'un objet qui doit être traité peut être augmenté par une réaction chimique.

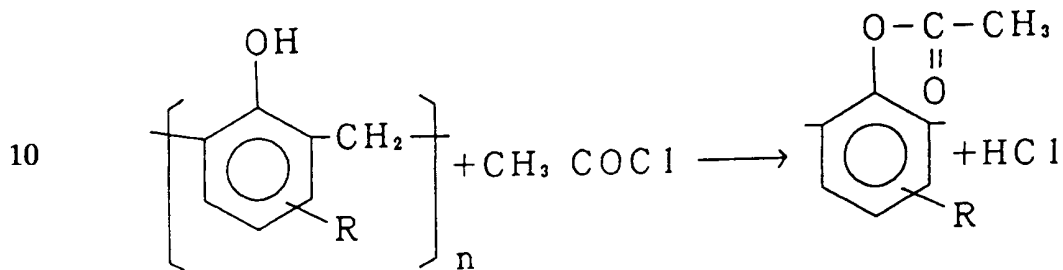
Parmi les couches de résist à hautes performances largement utilisées actuellement on connaît une couche de résist qui peut être développée au moyen d'une solution aqueuse alcaline. Un tel résist peut être par exemple un résist positif à base de résine novolaque. Un résist de ce type contient un grand nombre de groupes hydroxyles de composés phénoliques. Lorsque les groupes hydroxyles réagissent chimiquement avec un certain corps réagissant, la composition du résist change et son volume augmente.

Le constituant du résist qui participe à une telle réaction chimique n'est pas limité à un composé phénolique, le résist n'est pas limité à un résist à base de résine novolaque et le constituant participant à une telle réaction chimique peut être ajouté à la composition du résist.

L'estérification des groupes hydroxyles des composés phénoliques est une réaction typique entraînant une augmentation de volume. Les esters ainsi formés sont par exemple des esters d'acides carboxyliques, des esters d'acides sulfoniques et des esters d'acides thiocarboxyliques. Lorsque les groupes hydroxyles de composés phénoliques sont estérifiés, le volume du résist augmente.

Dans le cas d'un ester d'acide carboxylique, l'estérification des groupes hydroxyles est accomplie par acylation des groupes hydroxyles. Comme corps réagissant, on peut donc utiliser un réactif d'acylation.

La réaction entre un réactif d'acylation typique, le chlorure d'acétyle, et une résine entrant dans la composition des résists, à savoir une résine novolaque du crésol, est représentée par l'équation suivante :



De préférence, cette étape de réaction est suivie par une étape de chauffage de la couche de résist et par une étape d'écoulement du résist, ces deux dernières étapes pouvant être accomplies simultanément.

Exemple 1

Le mode de réalisation exposé dans cet exemple est illustré sur les figures 1A à 1D.

Comme le montre la figure 1A, une couche de résist 2 est formée sur la surface d'un substrat 1 et l'ensemble ainsi obtenu constitue une plaquette 16. La couche de résist 2 est constituée par un résist à base de résine novolaque sensible à la raie i (ou I) (nom de produit ZIR9000, Nippon Zeon Co., Ltd., Japon). Ce matériau pour résist peut être développé au moyen d'une solution aqueuse alcaline et contient des groupes hydroxyles de composés phénoliques.

Comme le montre la figure 1A, des rayons lumineux 3 sont appliqués sélectivement à la couche de résist 2 au moyen d'un système d'exposition tel que celui qui est représenté sur la figure 2, de manière à exposer à la couche de résist 2. Les rayons 3 sont par exemple des rayons ultraviolets de la raie i (ou I) du mercure produits par une lampe à mercure.

Dans le système d'exposition standard représenté sur la figure 2, des rayons lumineux 12 produits par une source lumineuse 11 comportant une lentille "oeil-de-mouche" sont concentrés par un système optique d'illumination 13 comportant une lentille d'illumination et sont appliqués à un masque 14. Des motifs formant écran à la lumière sont formés sélectivement sur la surface du

masque 14. Les rayons lumineux qui traversent le masque 14 sont concentrés par un système optique de projection 15 comportant une lentille de projection et sont focalisés sur la surface de la plaquette 16 comprenant le substrat 1 et la couche de résist 2.

5 La résolution du système d'exposition est déterminée par la longueur d'onde des rayons lumineux 12 produits par la source lumineuse 11, par l'ouverture numérique du système optique de projection 15 et par d'autres paramètres. Il en résulte que l'image latente formée par les rayons lumineux 3 tels que représentés sur la figure 1A a une taille supérieure à la taille normale.

10 Comme le montre la figure 1B, la couche de résist 2 exposée est développée au moyen d'un liquide de développement alcalin, et les régions développées sont retirées pour former des ouvertures 4. Comme on l'a indiqué ci-dessus, la taille minimale de cette ouverture 4 est limitée par la résolution du système d'exposition.

15 Ensuite, la plaquette 16 est placée dans un système de réaction tel que celui qui est représenté sur la figure 3 et le résist est mis à réagir avec du chlorure d'acétyle grâce à une circulation de chlorure d'acétyle gazeux.

Dans le système de réaction selon la figure 3, du chlorure d'acétyle liquide 22 est contenu dans un récipient à barbotage 23. Un gaz tel que l'azote ou l'air est introduit par un tube 27 plongeant dans le chlorure d'acétyle liquide 22. Ce gaz barbote dans le chlorure d'acétyle liquide 22 et est introduit dans une chambre de réaction 25 par une conduite 28 située à la partie supérieure du récipient 23.

20 Une plaquette 16 est placée sur une plaque chauffante 26 dans la chambre de réaction 25. Lorsque le chlorure d'acétyle gazeux passe sur la plaquette 16 chauffée, il se produit une réaction entre la couche de résist présente sur la plaquette 16 et le chlorure d'acétyle.

25 Le gaz utilisé pour la réaction est évacué par une conduite d'évacuation 24. Il est préférable de chauffer la plaquette à une température supérieure ou égale à 90°C pour que la réaction entre le résist à base de résine novolaque et le chlorure d'acétyle se déroule de manière satisfaisante.

30 La réaction représentée par l'équation ci-dessus fait augmenter la masse moléculaire et le volume du résist.

La figure 1C représente une couche de résist 2a dont le volume a augmenté du fait de la réaction avec le chlorure d'acétyle. Le volume de la couche de résist 2a augmente dans toutes les directions de sorte que, comme le montre la

figure 1C, l'ouverture 4a devient plus étroite que l'ouverture 4 représentée sur la figure 1B.

La couche de résist 2a se dilate moins dans la direction latérale au niveau de l'interface avec le substrat 1 car le substrat exerce une force de retenue sur la couche de résist 2a.

Cependant, la partie supérieure de la couche de résist 2a se dilate dans la direction latérale car l'ouverture 4a forme un espace libre, et la couche de résist au niveau de l'ouverture revêt une forme gonflée ou bombée en son milieu.

Les figures 4A et 4B représentent des spectres d'absorption infrarouges en spectroscopie Fourier d'une couche de résist avant et après la réaction entre le résist à base de résine novolaque et le chlorure d'acétyle. Les échantillons qui ont fait l'objet de la mesure étaient constitués par une couche de résist ZIR9100 épaisse de 1,12 μm formée sur une plaquette de Si. La couche de résist a été mise à réagir avec du chlorure d'acétyle.

L'absorption des groupes hydroxyles dans le domaine des nombres d'onde d'environ 3000 à 3600 cm^{-1} du spectre avant la réaction, représenté sur la figure 4A, a disparu sensiblement totalement dans le spectre après la réaction, représenté sur la figure 4B. On peut donc admettre que la couche de résist a réagi sensiblement totalement, sur toute son épaisseur. Sur le spectre représenté sur la figure 4B il apparaît nettement à environ 1200 cm^{-1} et 1763 cm^{-1} des absorptions d'esters qui n'étaient pas présentes avant la réaction.

La couche de résist 2a après la réaction, représentée sur la figure 1C, a une forme gonflée au milieu de l'ouverture 4a. Pour obtenir la formation d'un motif de grande précision, l'ouverture pratiquée dans le résist doit avoir des parois latérales verticales. Pour ce faire, comme le montre la figure 1D, la couche de résist a été chauffée, de préférence à une température de 130°C ou supérieure, après la réaction.

Ce traitement thermique augmente la fluidité de la couche de résist 2a et entraîne la formation dans l'ouverture de parois latérales verticales, comme le montre la figure 1D. Plus précisément, la couche de résist 2b s'est dilatée dans la direction latérale également à l'interface avec le substrat 1 ce qui a réduit encore la taille réelle de l'ouverture.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, après avoir été exposée et développée, la couche de résist à base de résine novolaque est mise à réagir avec le chlorure d'acétyle et est soumise à un processus d'écoulement de manière à obtenir une ouverture 4b de taille inférieure à l'ouverture 4 obtenue après le développe-

ment. Dans ce mode de réalisation, les étapes de réaction et d'écoulement sont accomplies séparément. Cependant, ces deux étapes peuvent être accomplies simultanément en augmentant la température de réaction à 130°C ou plus.

5 Les figures 5A1 à 5B3 représentent les modifications de la forme d'un motif de résist obtenues grâce au mode de réalisation décrit ci-dessus. Parmi les motifs de résist, on distingue les motifs indépendants tels que les lignes d'un motif à lignes et espaces, et les motifs traversants tels que les trous de contact entourés par une couche de résist.

10 Les figures 5A1 et 5B1 sont des schémas montrant un motif 2 indépendant et un motif 2 traversant (trou) sur un substrat 1, après exposition et développement.

Lorsque ces motifs de résist sont mis à réagir avec un certain composé (tel que le chlorure d'acétylène), la forme des motifs change comme le montrent les figures 5A2 et 5B2. Comme la résistance au niveau de la surface de contact avec le substrat 1 est importante, la dilatation latérale de la couche de résist est limitée à ce niveau. De ce fait, les motifs de résist se dilatent principalement au niveau de leur partie supérieure dans la direction latérale et dans la direction verticale. En particulier, le motif indépendant revêt une forme gonflée en son milieu comme le montre la figure 5A2.

20 Un motif traversant de petite taille est susceptible de présenter une ouverture à parois latérales plus ou moins obliques comme le montre la figure 5B1. Ces parois latérales sont difficilement rendues perpendiculaires au substrat, en particulier au fond de l'ouverture. Il en résulte que, bien que les parois latérales se dilatent après la réaction pour revêtir une forme gonflée au milieu de l'ouverture, cette dilatation est compensée par l'obliquité des parois latérales avant la réaction ce qui permet d'obtenir des parois latérales sensiblement verticales comme le montre la figure 5B2.

Lorsque le processus d'écoulement est mis en oeuvre après la réaction par chauffage des couches de résist, le motif indépendant et le motif traversant changent de forme comme le montrent les figures 5A3 et 5B3. Plus précisément, la couche de résist 2 du motif indépendant passe d'une forme gonflée à une forme présentant des parois latérales verticales. La taille de l'ouverture des motifs traversants diminue car le processus d'écoulement déplace les parois latérales vers l'intérieur.

35 Ainsi, la taille du motif indépendant augmente sous l'influence de la réaction et de l'écoulement tandis que celle du motif traversant diminue. Le mode

de réalisation décrit ci-dessus est particulièrement utile pour former un motif traversant de taille inférieure à la résolution du système optique.

On va maintenant décrire les résultats d'expériences menées avec un résist à base de résine novolaque sensible à la raie i (ou I) (nom de produit
5 ZIR9000, Nippon Zeon Co., Ltd., Japon).

Les figures 6A et 6B représentent des formes de motifs d'échantillons expérimentaux. La figure 6A représente la forme d'un motif à lignes et espaces. Une couche de résist a été formée sur un substrat de Si 5 puis exposée et développée pour former un motif à lignes 6a. Des ouvertures (espaces) 7a sont
10 formés entre les lignes 6a. La figure 6B représente la forme d'un motif à trous. Des ouvertures circulaires (trous) 7b sont formées dans une couche de résist 6b.

La largeur des lignes 6a et des ouvertures 7a du motif à lignes et espaces a été ajustée à $0,6\ \mu\text{m}$ de même que le diamètre des ouvertures circulaires 7b. Ces motifs de résist ayant été formés, ils ont été mis à réagir avec du
15 chlorure d'acétyle dans différentes conditions.

Les figures 7A et 7B sont des photographies de la section transversale d'un motif de résist de l'échantillon 1 exposé et développé. La figure 7A est une photographie d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 21000. La figure 7B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un
20 grossissement de 41900.

Les figures 8A et 8B sont des photographies de la section transversale d'un motif de résist de l'échantillon 2 chauffé à 150°C pendant 2 h dans une atmosphère d'azote après le développement. La figure 8A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de
25 19200. La figure 8B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 38300. Le chauffage à 150°C pendant 2 h modifie faiblement la taille du motif de résist. Les photographies des figures 7A, 7B, 8A et 8B sont destinées à permettre une comparaison avec les motifs de résist mis à réagir avec du chlorure d'acétyle qui seront décrits dans la suite.

Les figures 9A et 9B montrent des motifs de résist de l'échantillon 3 mis à réagir avec du chlorure d'acétyle à 90°C pendant 2 h, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 9A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 21900 et la figure 9B est une
30 photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de
35 43700.

La figure 9 révèle nettement une forme en tonneau avec une partie gonflée latéralement au milieu du motif à lignes.

Au contraire, bien que le motif à trous représenté sur la figure 9B ne revête pas une forme gonflée en son milieu, on voit qu'il a gonflé dans la direction latérale par dilatation de volume dans une plus grande mesure que les motifs de résist des figures 7B et 8B qui n'ont pas été mis à réagir avec le chlorure d'acétyle.

Les figures 10A et 10B montrent des motifs de résist de l'échantillon 4 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 110°C pendant 2 h, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 10A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 21200 et la figure 10B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 42400. On observe une modification de la forme semblable à celle des motifs de résist des figures 9A et 9B.

Les figures 11A et 11B sont des photographies de motifs du résist de l'échantillon 5 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 130°C pendant 2 h, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 11A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 20200 et la figure 11B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 40400.

Les lignes du motif de la figure 11A sont en forme de tonneau avec une partie gonflée plus fortement. La section transversale du motif à trous de la figure 11B a des parois latérales plus verticales et une partie relativement gonflée.

Les figures 12A et 12B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 6 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 130°C pendant 6 h, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 12A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 19100 et la figure 12B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 38100.

Ces photographies montrent que la partie gonflée au milieu du motif à lignes et du motif à trous était modérée. Elles révèlent également une largeur réduite des espaces, une dilatation latérale du résist et un écoulement du résist.

Les figures 13A et 13B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 7 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 140°C pendant 2 h, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 13A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 20100 et la figure 13B est

une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 40200.

La figure 13A révèle une dilatation plus importante de la couche de résist et une forme en tonneau avec une partie centrale gonflée. On suppose que les effets de l'écoulement du résist sont plus faibles à 140°C pendant 2 h qu'à 130°C pendant 6 h. Le motif à trous représenté sur la figure 13B a des parois latérales sensiblement verticales comme dans le cas de la figure 12, et la largeur de l'ouverture est plus faible.

Les figures 14A et 14B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 8 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 150°C pendant 15 min, le gaz vecteur étant l'azote. La figure 14A est une photographie de la section transversale d'un motif à lignes et espaces avec un grossissement de 18500 et la figure 14B est une photographie de la section transversale d'un motif à trous avec un grossissement de 36900.

La section transversale du motif à lignes de la figure 14A a des parois latérales plus verticales bien que l'on distingue une région relativement gonflée à la partie inférieure. On considère que les effets de l'écoulement du résist sont intermédiaires entre le cas du traitement à 140°C pendant 2 h et le cas du traitement à 130°C pendant 6 h. Bien que la section transversale du motif à trous de la figure 14B soit relativement asymétrique, la largeur du trou est réduite.

Les figures 15A et 15B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 9 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 150°C pendant une durée de réaction prolongée de 30 min, le gaz vecteur étant l'azote.

Les figures 16A et 16B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 10 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 150°C pendant une durée de réaction prolongée encore de 1 h.

Les figures 17A et 17B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 10 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 150°C pendant une durée de réaction prolongée encore de 1,5 h.

Les figures 18A et 18B sont des photographies de motifs de résist de l'échantillon 10 mis à réagir avec le chlorure d'acétyle à 150°C pendant une durée de réaction prolongée de 2 h.

Comme le montrent les photographies des figures 15A et 15B à 18A et 18B, lorsque la durée de la réaction à 150°C est prolongée, la dilatation latérale des motifs de résist augmente progressivement et la section transversale passe d'une forme gonflée au centre à des parois latérales sensiblement verticales, les parois

latérales qui forment un cône s'écartant en direction du fond. On a observé que la taille des ouvertures diminue progressivement lorsque le temps de réaction est prolongé.

- 5 Les résultats des expériences décrites ci-dessus sont résumés dans le tableau 1 suivant. Les épaisseurs mesurées des couches de résist sont également données dans le tableau 1. Les effets de réduction de la taille d'un trou sont représentés par les quatre stades suivants : faible (+), moyen (++), important (+++), très important (++++), et les détails concernant ces effets de réduction ont été donnés à propos de l'explication des photographies qui précède.

10

Tableau 1

N°	Condition de traitement	Temp.	Temps	Epaisseur de couche	Effet de réduction des trous
1	Non traité	---	---	1,1	
2	N ₂ seulement	150	2 h	1,1	
3	Chlorure d'acétylène + N ₂	90	2 h	1,3	+
4	"	110	2 h	1,3	+
5	"	130	2 h	1,3	++
6	"	130	6 h	---	+++
7	"	140	2 h	1,3	+++
8	"	140	15 min	1,3	++
9	"	140	30 min	1,3	++
10	"	140	1 h	1,3	+++ (1 ^{er} mode de réalisation)
11	"	140	1,5 h	1,3	++++
12	"	140	2 h	1,3	++++

- 15 Dans le tableau 1, la colonne de gauche indique le numéro de chaque échantillon, les conditions de traitement sont les conditions de la réaction après le développement, la température est la température de réaction et le temps est le temps de réaction. Le nombre de signes + représente l'intensité de l'effet de réduction de la taille des trous.

Comme le montrent les résultats des expériences ci-dessus, lorsqu'un résist à base de résine novolaque est mis à réagir avec le chlorure d'acétyle, le volume de la couche de résist augmente et le diamètre des trous diminue. Dans le cas des motifs à lignes et espaces, les lignes deviennent épaisses et la largeur des espaces diminue.

Dans le mode de réalisation ci-dessus, un résist à base de résine novolaque et le chlorure d'acétyle sont mis à réagir à une température de 90°C ou plus. Cette température n'est pas nécessairement limitative.

La forme gonflée au centre d'un motif de résist après la réaction est nette à une température relativement basse. Cette forme s'atténue progressivement lorsque la température est portée à 130°C ou à une valeur supérieure. On peut supposer que ceci est dû au fait que le résist est ramolli par la chaleur et qu'il s'écoule également dans la direction latérale (écoulement latéral).

Si les parois latérales d'un motif de résist exposé et développé sont sensiblement verticales, bien que le motif de résist revête après la réaction une forme gonflée au centre, cette forme peut être modifiée pour obtenir des parois latérales plus verticales grâce à l'écoulement latéral.

Si les parois latérales d'un motif de résist développé sont inclinées, elles peuvent être rendues plus verticales grâce à la réaction avec le chlorure d'acétyle. Si le motif de résist est chauffé encore, l'ouverture du motif de résist peut être rendue plus étroite. Pour obtenir un écoulement du résist, il est préférable de chauffer le résist à 130°C ou plus.

Exemple 2

Les figures 19A à 19C et 20A à 20C illustrent un procédé pour former un motif de résist selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention.

Comme le montre la figure 19A, une couche d'oxyde épais 32 est formée sélectivement sur la surface d'un substrat en silicium 31. Au niveau d'une région active entourée par la couche d'oxyde épais 32, on forme une structure de grille isolante qui comporte une couche isolante de grille 33 et une électrode de grille 34. Puis, on réalise un dopage par des ions pour former des régions de source/drain légèrement dopées 37.

Des régions d'oxyde 35 constituant des parois latérales sont formées des deux côtés de la structure de grille isolante pour former une structure d'électrode de grille isolante 36. En utilisant comme masque cette structure d'électrode de grille isolante 36, on réalise un dopage par des ions pour former des

régions de source/drain très dopées 38. Puis, une couche d'oxyde de silicium 39 est formée sur la surface de la plaquette pour isoler l'électrode de grille. Une couche de résist 42 est formée sur la couche d'oxyde de silicium 39 et exposée pour former des ouvertures pour les contacts avec les régions de source/drain 38.

5 La figure 19B représente le motif de résist après le développement. Après développement et retrait des régions développées, il reste les régions non développées 42A de la couche de résist 42. De cette manière, un motif à trous 43a est formé sur les régions de source/drain.

10 Comme le montre la figure 19C, du chlorure d'acétylène gazeux est amené à circuler sur la couche de résist 42a comportant le motif à trous 43a pour acétyler les groupes hydroxyles de la couche de résist. La couche de résist 42a acétylée avec le chlorure d'acétylène se dilate et change de forme pour devenir la couche de résist 42b. La taille des ouvertures 43b de la couche de résist devient inférieure à celle des ouvertures 43a après le développement.

15 En utilisant comme masque d'attaque le masque de résist dilaté 42b on forme un motif sur la couche d'oxyde de silicium 39 sous-jacente.

20 La figure 20A représente un procédé pour former des ouvertures 43c par attaque anisotrope de la couche d'oxyde de silicium sous-jacente 39 en utilisant le masque de résist 42b comme masque d'attaque. La couche d'oxyde de silicium 39a est attaquée conformément à la taille réduite des ouvertures 43b du motif de résist 42b dont le volume a augmenté. Après l'attaque, le masque de résist résiduel 42b est retiré.

25 Comme le montre la figure 20B, une couche d'électrode 44, par exemple en silicium polycristallin, en métal réfractaire ou en aluminium, est déposée sur la surface de la plaquette par les ouvertures 43c. La couche d'électrode 44 entre en contact ohmique avec les régions de source/drain 38a et 38b. Puis, un motif de résist est formé sur la couche d'électrode 44 pour conférer un motif à la couche d'électrode 44.

30 La figure 20C représente une couche d'électrode munie d'un motif. En retirant les régions superflues de la couche d'électrode 44, il est possible d'obtenir une électrode 44a reliée à la région de source/drain 38a et une électrode 44b reliée à la région de source/drain 38b.

35 Dans ce mode de réalisation, les couches de résist étaient constituées par un résist à base de résine novolaque. Après la formation de la couche de résist, l'échantillon a été précuit, exposé et développé pour obtenir un motif de résist. La figure 21 montre un exemple de motif de résist à ce stade.

Le motif de résist a été mis en contact avec du chlorure d'acétyle gazeux à 90°C pendant 30 min, le gaz vecteur étant l'azote. Après cette réaction, le motif de résist a été soumis à un traitement thermique pendant 2 h à 170°C.

5 La figure 22 montre un exemple de section transversale du motif de résist à ce stade. On observe nettement que chaque trou présente un diamètre réduit.

Exemple 3

10 Des rayons ultraviolets provenant d'une lampe UV ont été appliqués sur toute la surface d'un motif de résist formé par le procédé du mode de réalisation précédent. Puis, le motif de résist a été mis en contact avec du chlorure d'acétyle gazeux à 90°C pendant environ 30 min, le gaz vecteur étant l'azote. Après cette réaction, le motif de résist a été soumis à un traitement thermique à une température de 150 à 170°C.

15 La figure 23 représente un exemple de motif de résist soumis à un traitement thermique à 150°C pendant 2 h. On observe nettement que les trous ont un diamètre réduit.

20 Un motif de résist soumis à un traitement thermique à 170°C pendant environ 30 min a subi la modification de la taille des trous représentée sur la figure 24. Du fait que la fluidité du résist est devenue excessive les trous ont été comblés totalement.

D'après les résultats des expériences ci-dessus, on peut voir que les résists sont susceptibles de s'écouler si des rayons ultraviolets leurs sont appliqués, du fait que les rayons ultraviolets augmentent leur fluidité.

25

Exemple comparatif

Des rayons ultraviolets provenant d'une lampe UV ont été appliqués sur toute la surface d'un motif de résist formé par le procédé du mode de réalisation ci-dessus et soumis à un traitement thermique à 170°C pendant environ 30 min sans traitement d'acétylation. La figure 25 montre un exemple de motif de résist à ce stade. On peut voir que, bien que le diamètre des trous soit réduit, l'épaisseur de la couche de résist est très réduite.

35 Bien que l'on ait décrit l'estérification avec le chlorure d'acétyle, on peut utiliser également d'autres réactions d'estérification. Par exemple on peut utiliser une estérification avec un acide sulfonique.

On peut utiliser une lampe à mercure comme source de lumière ultraviolette.

Le masque de résist représenté sur la figure 21 a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle gazeux à 150°C pendant environ 2 h, le gaz vecteur étant l'azote. A des fins de comparaison, des plaquettes non exposées aux rayons ultraviolets ont été chauffées et mises à réagir.

La figure 26 est une photographie de la section transversale d'un motif de résist auquel ont été appliqués des rayons ultraviolets sur toute la surface et qui a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle, le gaz vecteur étant l'azote. On peut observer que la taille des trous est susceptible d'être réduite si des rayons ultraviolets sont appliqués à la couche de résist. Dans ce mode de réalisation, le traitement au chlorure d'acétyle est accompli après l'application des rayons ultraviolets. Des effets semblables peuvent être obtenus si le traitement au chlorure d'acétyle est accompli tandis que des rayons ultraviolets sont appliqués.

La figure 27 est une photographie de la section transversale d'un motif de résist non exposé aux rayons ultraviolets.

Des échantillons de résist à base de résine novolaque après exposition ont été mis en contact avec du chlorure d'acétyle gazeux, le gaz vecteur étant l'azote, à 180°C pendant 2, 5, 10, 20 et 60 min, et les spectres d'absorption des échantillons ont été mesurés.

La figure 28 montre les résultats des mesures.

L'absorption à 1763 cm^{-1} est l'absorption par un sous-produit de la réaction entre la résine novolaque présente dans chaque échantillon de résist et le chlorure d'acétyle. La relation entre l'intensité des pics d'absorption et le temps de réaction est représentée sur la figure 29. On voit que l'absorption parvient sensiblement à saturation en 15 min environ et que la réaction est achevée en environ 15 min.

Exemple 4

Un masque de photorésist est formé, exposé et développé pour former un motif de résist de la même manière que dans le mode de réalisation décrit ci-dessus.

Les figures 30A et 30B montrent un motif de résist formé comme ci-dessus. La figure 30A est une vue en coupe transversale du motif de résist et la figure 30B est une vue de dessus du motif de résist.

Ce motif de résist a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle gazeux à 150°C pendant 15 min, le gaz vecteur étant l'azote.

Les figures 31A et 31B représentent le motif de résist après la réaction. La figure 31A est une vue en coupe transversale du motif de résist et la figure 31B est une vue de dessus du motif de résist.

Un autre motif de résist a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle gazeux à 150°C pendant 30 min, le gaz vecteur étant l'azote. Le motif de résist après la réaction est représenté sur les figures 32A et 32B.

En outre, un autre motif de résist a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle gazeux à 150°C pendant 15 min. Après interruption du passage du gaz, le motif a été chauffé à 170°C pendant 15 min à l'air. La figure 33 montre ce motif de résist après le traitement thermique.

Dans le cas de la réaction à 150°C pendant 15 min, le motif de résist s'est dilaté pour revêtir une forme gonflée au centre.

Dans le cas de la réaction à 150°C pendant 30 min, le motif de résist s'est dilaté au niveau de sa partie inférieure et a formé des parois latérales sensiblement verticales.

On a obtenu une forme semblable dans le cas de la réaction à 150°C pendant 15 min suivie par un traitement thermique à 170°C pendant 15 min.

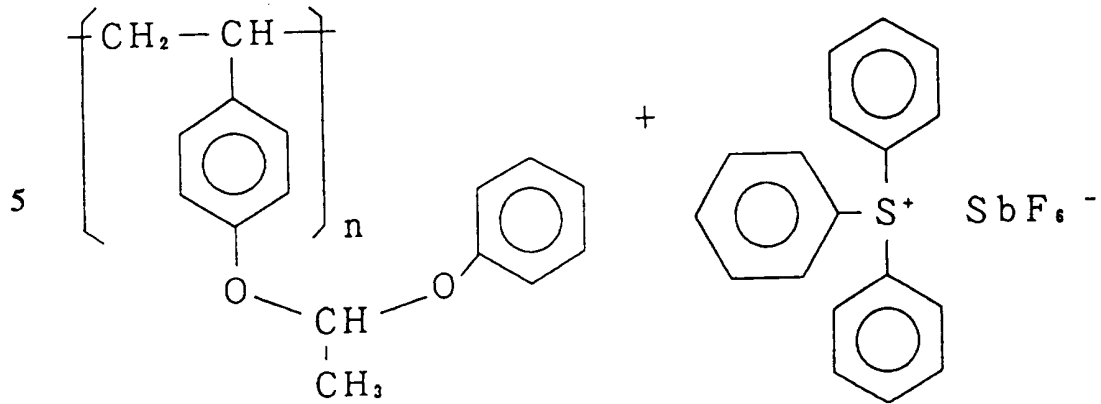
Bien que l'on ait utilisé un résist à base de résine novolaque, le matériau constituant le résist n'est pas limité aux résines novolaques.

Exemple 5

On a formé une couche de résist en utilisant un matériau qui est une résine à base d'acétal de polyvinylphénol combinée à un générateur d'acide photoactivé. Le motif de résist exposé et développé a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle et soumis à un traitement thermique.

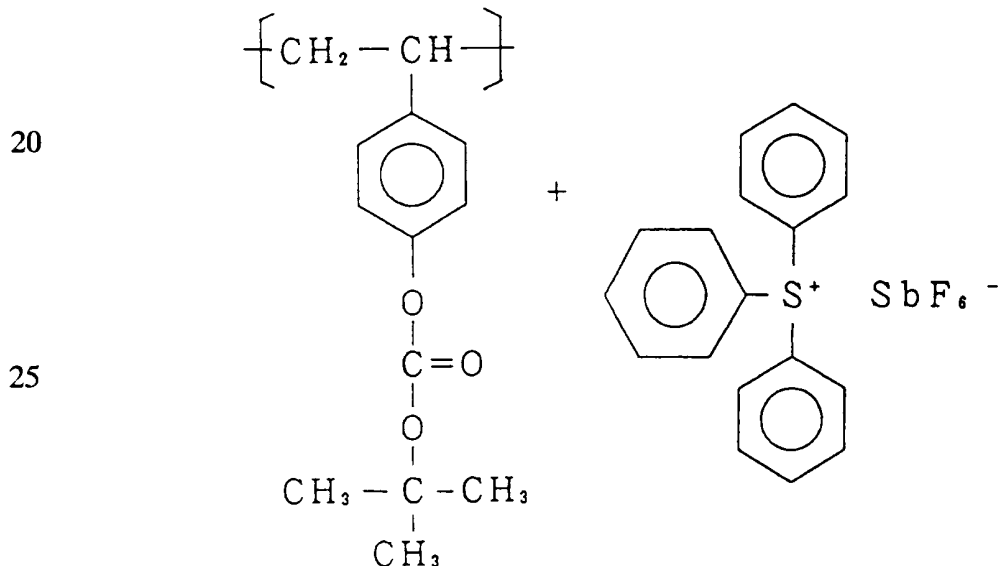
Le volume du motif de résist a augmenté de 0 à 20 %. On a observé également une réduction du diamètre des trous et une dilatation des lignes d'un motif à lignes et espaces.

Ce matériau pour résist est représenté ci-dessous :



Exemple 6

On a formé une couche de résist en utilisant un matériau qui contient comme polyvinylphénol une résine munie de groupes t-BOC (tertiobutyloxy-carbonyl) et qui est mélangée avec un générateur d'acide photoactivé. Le motif de résist exposé et développé a été mis à réagir avec du chlorure d'acétyle et soumis à un traitement thermique. Le volume du motif de résist a augmenté de 2 à 3 %. Ce matériau est représenté par la formule ci-dessous :



Dans la description ci-dessus, bien que les couches de résist soient chauffées et mises à réagir avec un corps réagissant, les réactions ne sont pas limitées à ce type. Par exemple, une réaction chimique peut être provoquée par un plasma.

La figure 34 est un schéma montrant la structure d'un système de réaction à plasma. Une plaquette 51 sur la surface de laquelle est formé un masque de résist exposé et développé est placée sur un support 55. Une plaque formant

écran 54 est disposée au-dessus du support 55 pour protéger électriquement la plaquette 51. La plaque formant écran 54, qui peut être constituée par une toile métallique, laisser passer librement les gaz.

Une chambre à plasma 52 est formée au-dessus de la plaque formant écran 54 et un plasma produit par un magnétron 53 est introduit dans cette chambre par l'intermédiaire d'un dispositif de réglage 58. Un gaz réactif tel que le chlorure d'acétylène est introduit par un orifice d'entrée de gaz réactif 56.

Dans la chambre à plasma 52, le gaz introduit est excité par les micro-ondes produites par le magnétron 53 pour former un plasma. Le plasma formé est amené à la plaquette 51 par l'intermédiaire de la plaque formant écran 54. Puis, le plasma est évacué par un orifice d'évacuation 57.

Un plasma à base de F est produit tandis que le substrat 51 est chauffé à 70°C et que NF₃ est fourni par l'orifice d'entrée de gaz réactif 56. La plaquette 51 est exposée au plasma à base de F pendant 5 min de manière à faire réagir le plasma avec la couche de résist située sur la plaquette 51.

On observe nettement une augmentation du volume de la couche de résist après la réaction. On admet que les groupes hydroxyles contenus dans la couche de résist ont réagi avec le plasma. La taille d'un trou formé dans le motif de résist est réduite.

Comme corps réagissant, on peut utiliser un halogénure d'acide carboxylique qui est représenté par R-CO-X (où R est un groupe organique ayant 1 à 20 atomes de carbone et X est un atome d'halogène). Le chlorure d'acétylène est un exemple typique d'un tel halogénure. On peut également utiliser un halogénure d'acide sulfonique qui est représenté par R-SO₂-X (où R est un groupe organique de 1 à 20 atomes de carbone et X est un atome d'halogène) ou encore un anhydride d'acide carboxylique représenté par R₁-CO-O-CO-R₂ ou R-CO (où R, OC-O

R₁ et R₂ sont des groupes organiques de 1 à 20 atomes de carbone). On peut utiliser aussi un ou plusieurs des composés suivants : NF₃, CF₄, F₂, ClF₃ et SF₆.

Un motif à trous de 0,2 à 0,25 μm peut être formé par exposition à la raie i d'une longueur d'onde de 0,365 μm. Si on utilise un laser excimère à KrF ayant une longueur d'onde de 0,248 μm, il est possible de former un motif à trous plus fin ou un motif de plus grande taille. Comme on peut utiliser un motif de résist de plus grande taille après l'exposition et le développement, la finesse d'un masque et la précision d'exposition deviennent élevées.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour former un motif de résist, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à former une couche de résist (2) par application
5 d'un résist sur la surface d'un élément (1) qui doit être traité, le résist contenant un constituant A capable d'augmenter de volume par réaction chimique, exposer et développer la couche de résist pour former un motif ayant une ouverture (4) et faire réagir chimiquement avec le constituant A un fluide contenant un constituant B par
10 mise en contact du fluide avec le constituant A pour modifier la taille de l'ouverture de la couche de résist, le constituant B étant capable d'augmenter le volume du constituant A par réaction chimique avec le constituant A.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à chauffer la couche de résist et à produire un écoulement de résist après ladite étape de réaction.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite étape de chauffage/écoulement et ladite étape de réaction sont réalisées en même temps.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de réaction comprend une réaction d'estérification.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant A est un groupe hydroxyle d'un composé phénolique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant B est un halogénure d'acide carboxylique représenté par $R-CO-X$ où R est un groupe organique de 1 à 20 atomes de carbone.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit halogénure d'acide carboxylique est le chlorure d'acétyle.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant B est le chlorure d'acétyle et ladite étape de réaction est accomplie à une température de 90°C ou supérieure.
- 30 9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit constituant B est le chlorure d'acétyle et ladite étape de chauffage/écoulement est accomplie à une température de 130°C ou supérieure.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit résist est un résist à base de résine novolaque.
- 35 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant B est un halogénure d'acide sulfonique représenté par $R-SO_2-X$ où R

est un groupe organique ayant 1 à 20 atomes de carbone et X est un atome d'halogène.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant B est un anhydride d'acide carboxylique représenté par $R_1-CO-O-$
 5 $CO-R_2$ ou $R-CO$ où R, R_1 et R_2 sont des groupes organiques de 1 à 20 atomes de

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ R-CO \\ | \quad | \\ OC-O \end{array}$$

 carbone.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit constituant B est au moins un composé choisi dans le groupe formé par NF_3 , CF_4 ,
 10 F_2 , ClF_3 et SF_6 .

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite étape de réaction est accomplie dans une atmosphère de plasma.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à appliquer des rayons ultraviolets à la couche de résist après ladite étape de formation d'un motif, ladite étape de réaction par mise en contact avec un fluide contenant le constituant B étant accomplie pendant ou après ladite étape d'application de rayons ultraviolets.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit fluide est un gaz.

20 17. Procédé de fabrication d'un dispositif à semi-conducteur caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à former une structure de dispositif à semi-conducteur sur un substrat semi-conducteur (39), à former une couche de résist (42), par application d'un résist sur une surface du substrat semi-conducteur, le résist contenant un constituant A capable d'augmenter de volume
 25 par réaction chimique, à exposer et développer la couche de résist pour former un motif ayant une ouverture (43a), à faire réagir chimiquement un fluide contenant un constituant B avec le constituant A par mise en contact du fluide avec le constituant A pour modifier la taille de l'ouverture de la couche de résist, le constituant B étant capable d'augmenter le volume du constituant A par réaction
 30 chimique avec le constituant A, et à traiter le substrat semi-conducteur à l'aide de ladite couche de résist.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à chauffer la couche de résist et à produire un écoulement de résist après ladite étape de réaction.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ladite structure de dispositif semi-conducteur comporte un élément conducteur et une couche isolante recouvrant ledit élément conducteur.

- 5 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit élément conducteur est une électrode de grille isolée (34) et ledit substrat semi-conducteur comprend deux régions source/drain (38a, 38b) disposées de manière à enserrer ladite électrode de grille.

FIG.1A

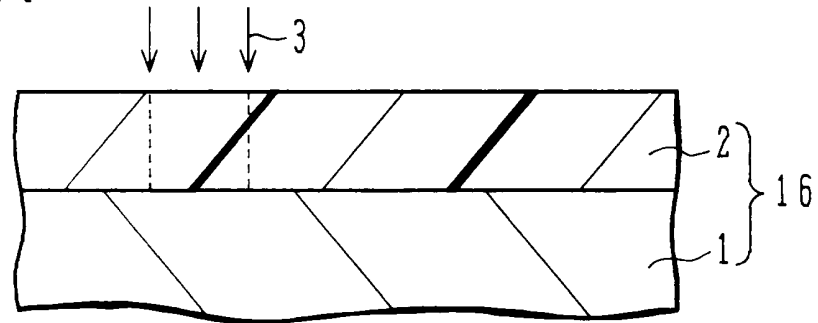


FIG.1B

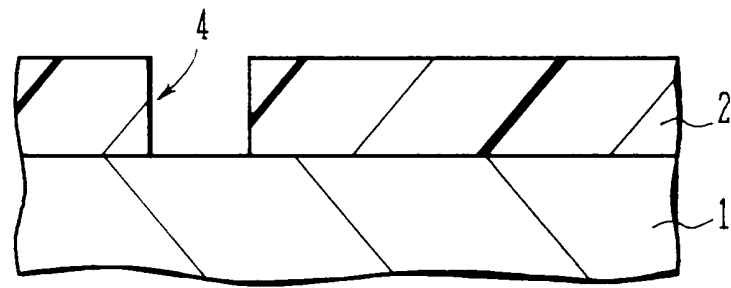


FIG.1C

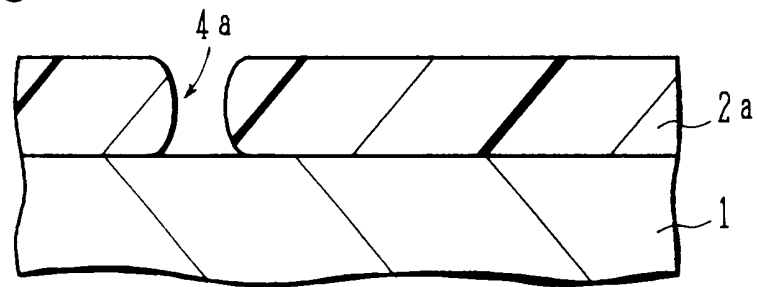


FIG.1D

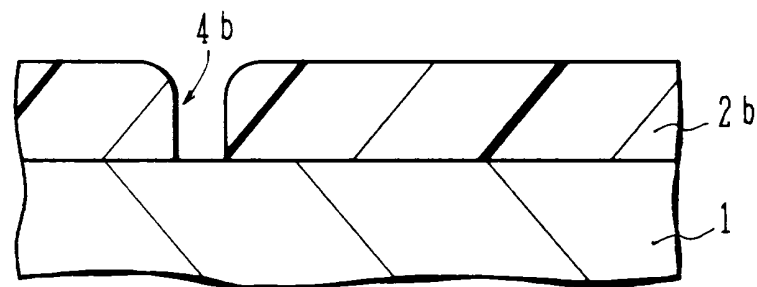


FIG.2

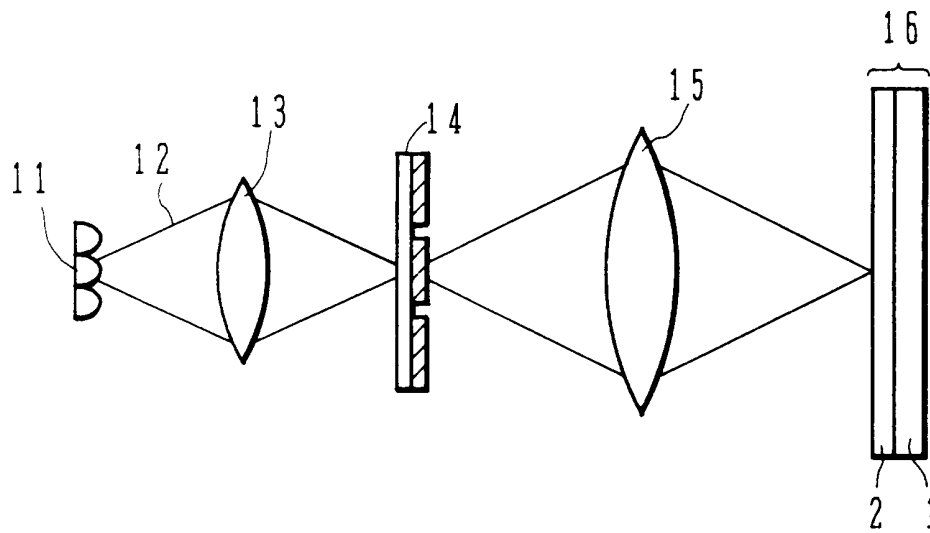
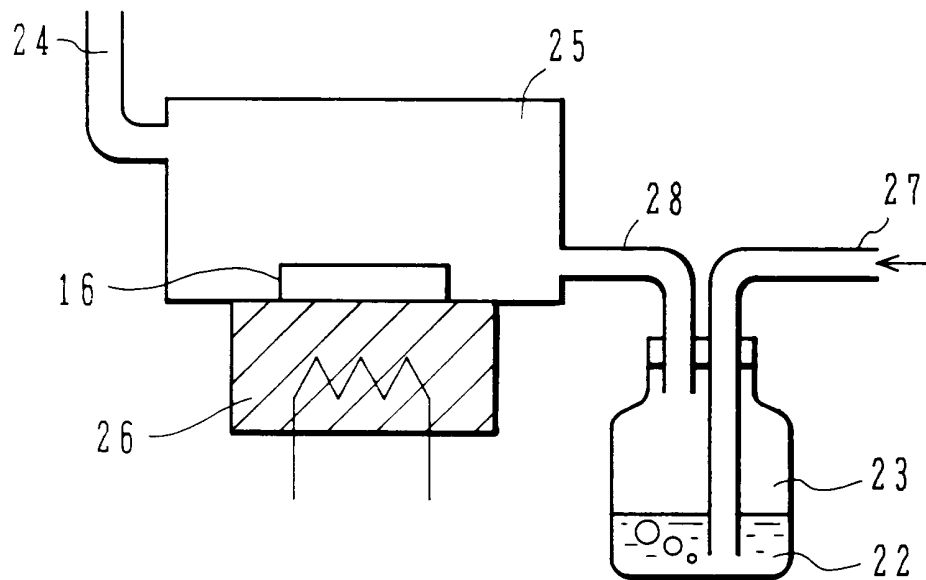


FIG.3



4/30

FIG.4A

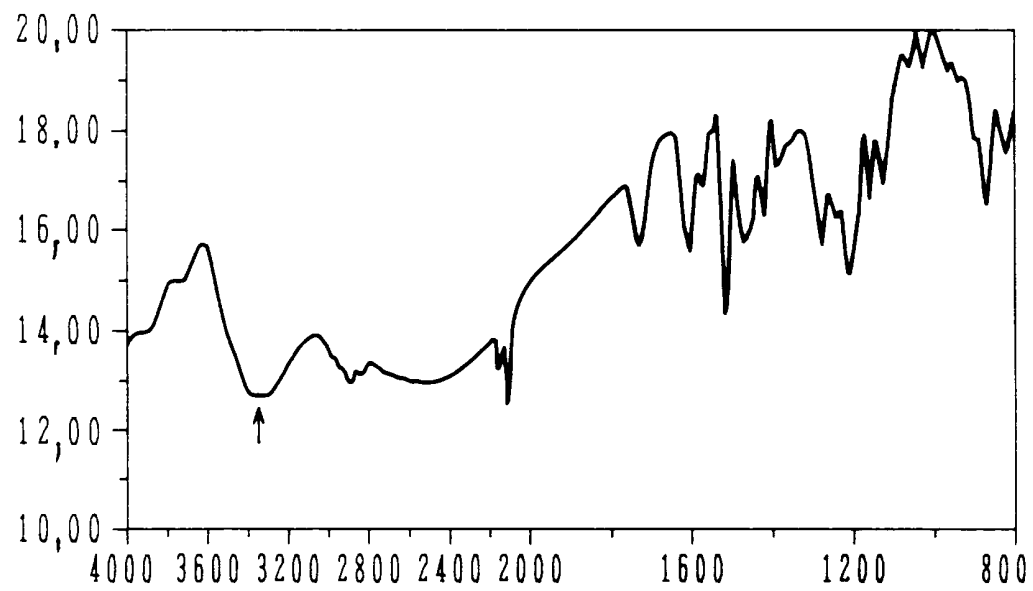


FIG.4B

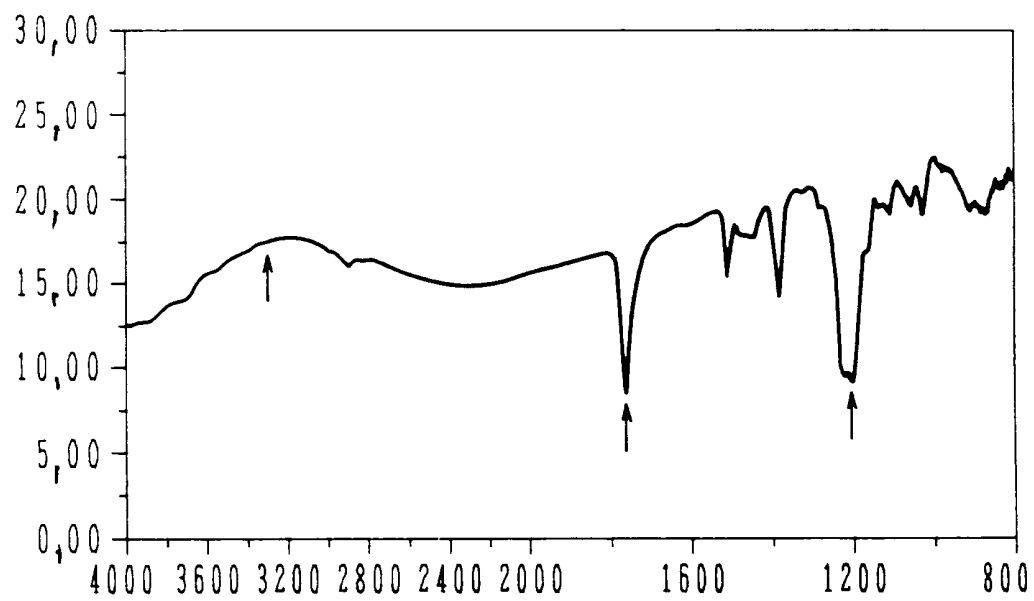


FIG.5A1

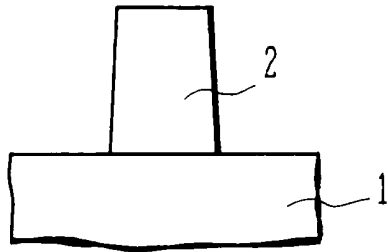


FIG.5B1

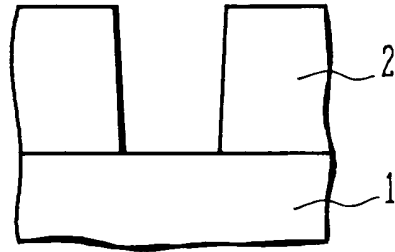


FIG.5A2

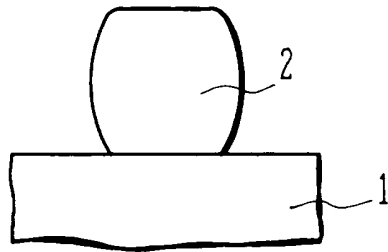


FIG.5B2

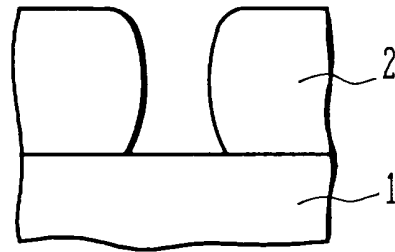


FIG.5A3

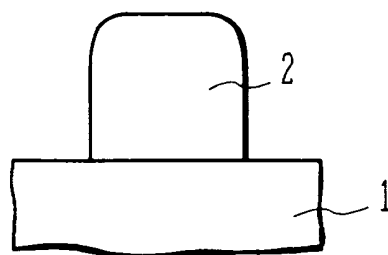


FIG.5B3

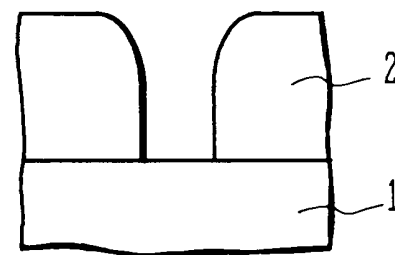


FIG.6A

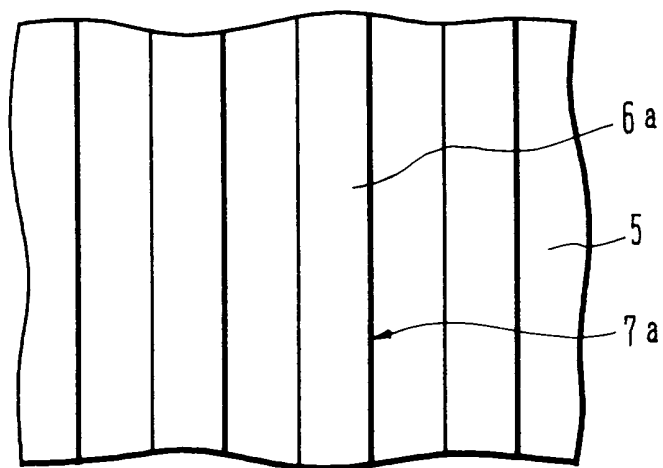
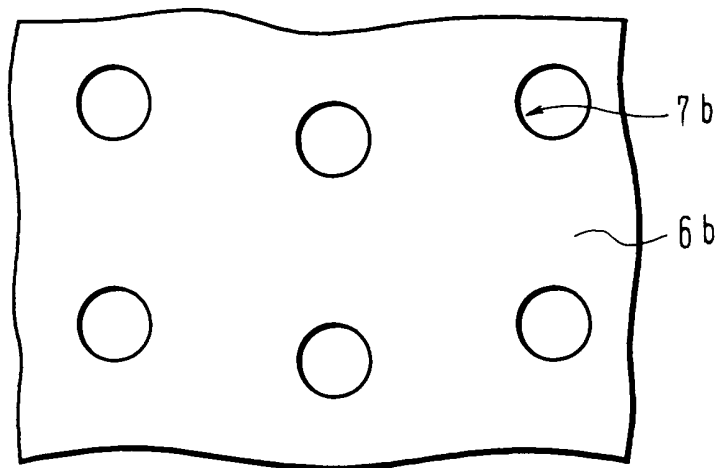


FIG.6B



7/30

FIG.7A

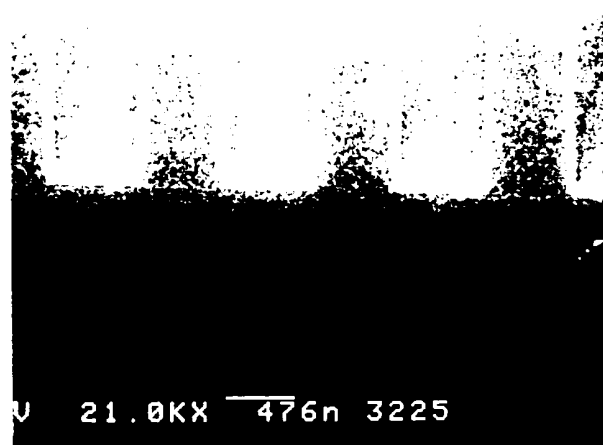
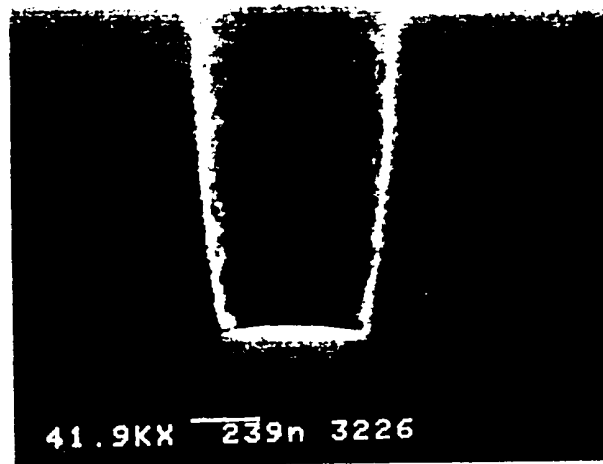


FIG.7B



8/30
FIG.8A

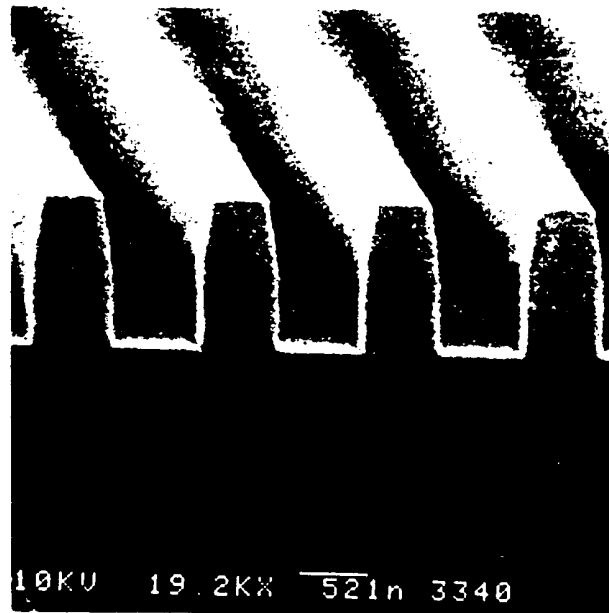
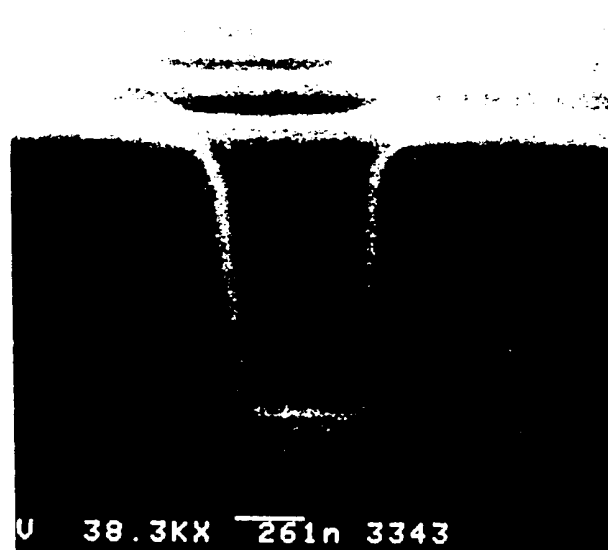


FIG.8B



9/30
FIG.9A

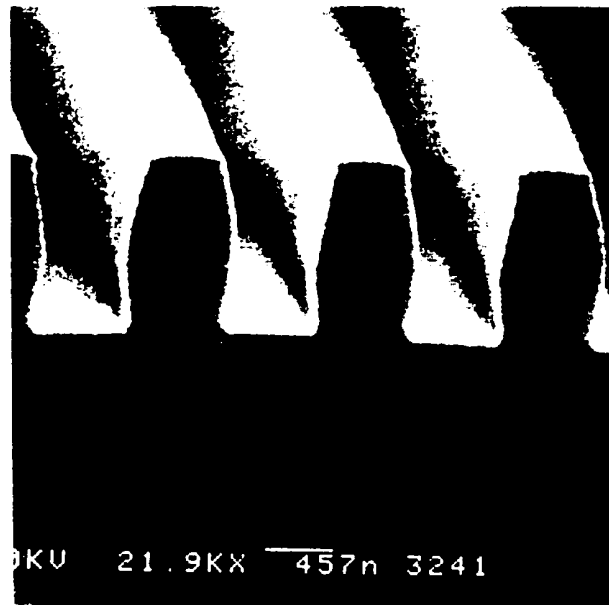
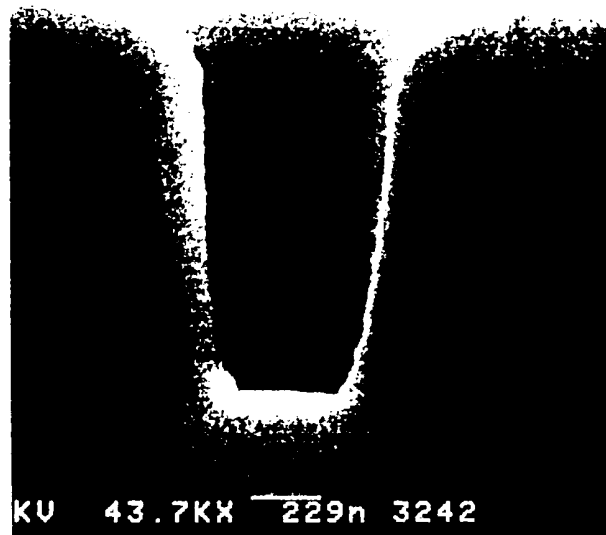


FIG.9B



10/30
FIG.10A

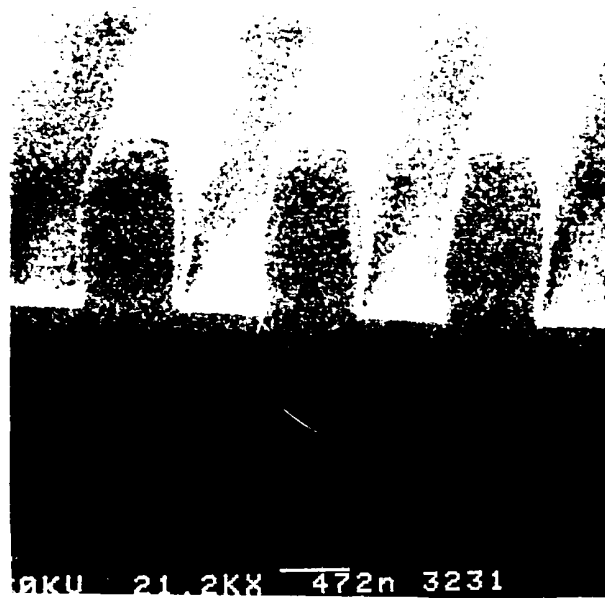
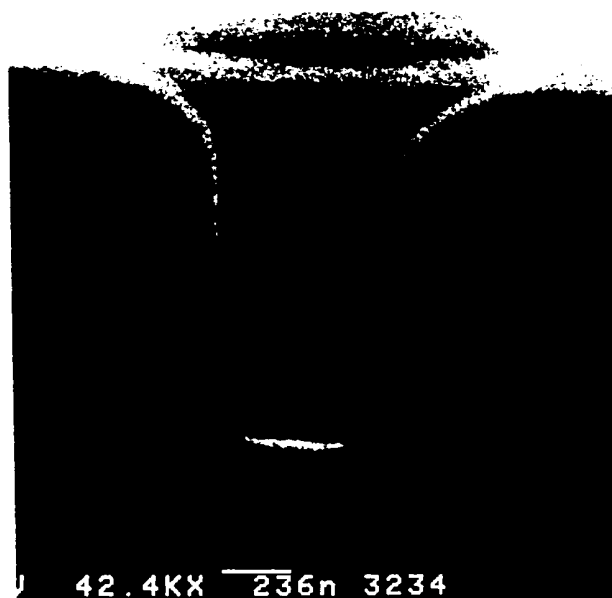


FIG.10B



11/30
FIG.11A

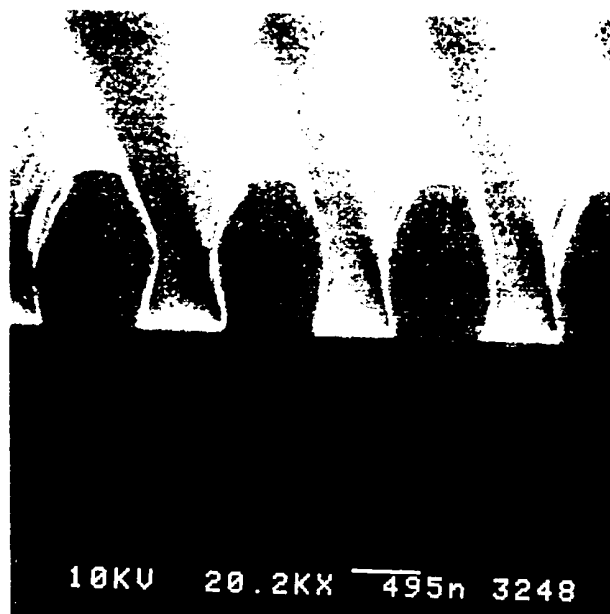
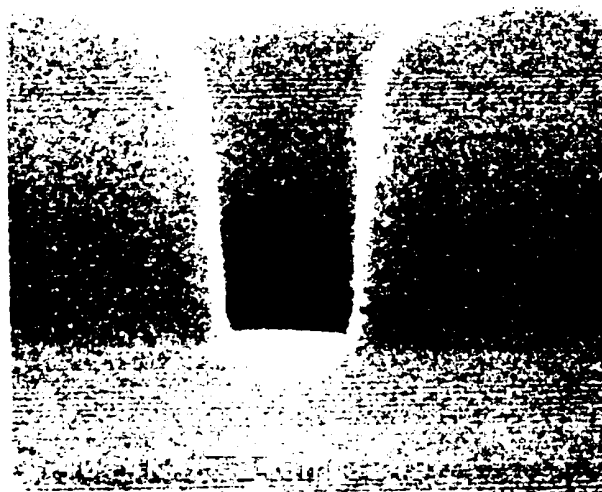


FIG.11B



12/30

FIG.12A

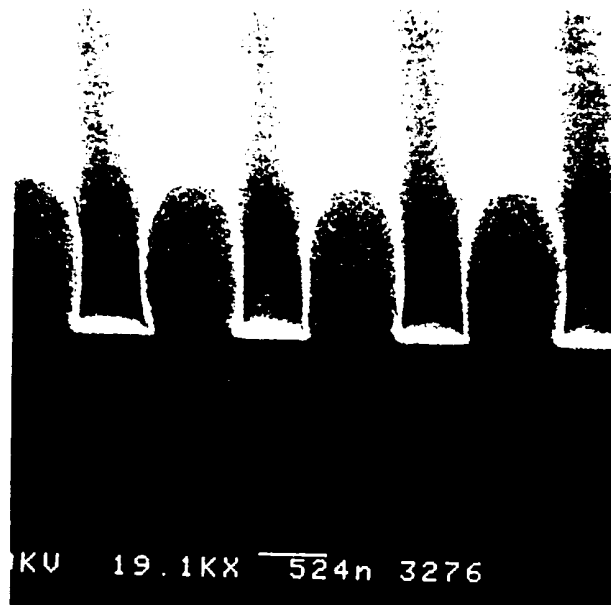


FIG.12B



13/30
FIG.13A

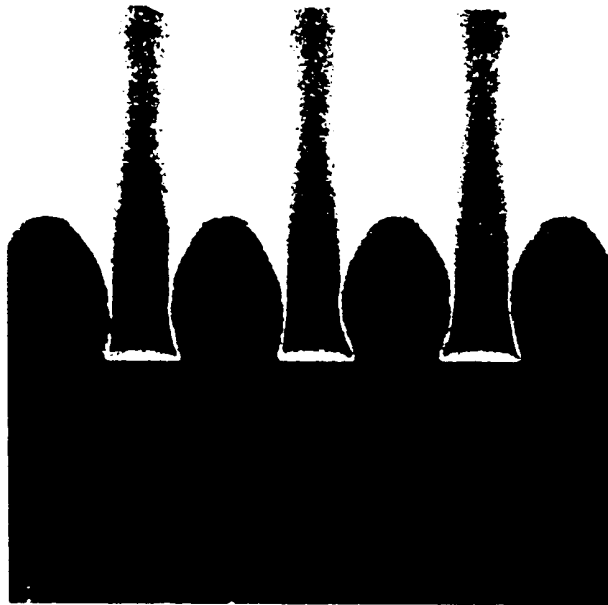


FIG.13B



14/30
FIG.14A

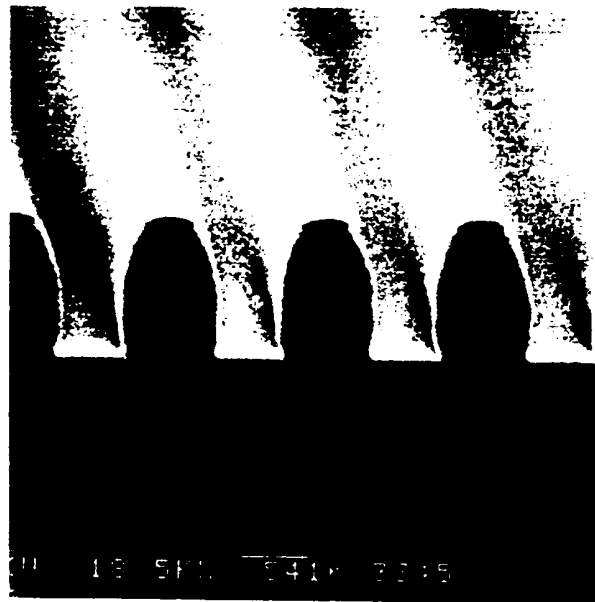
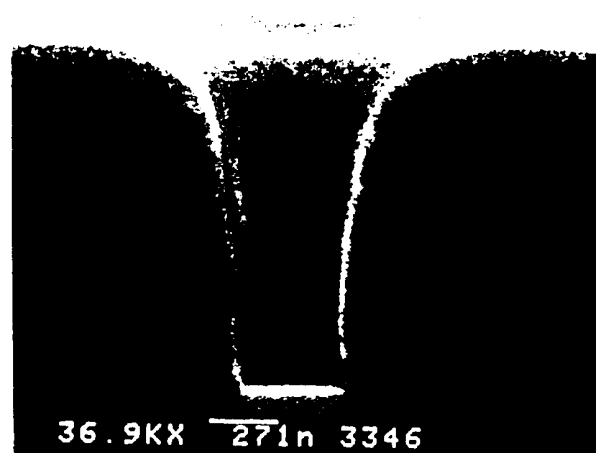


FIG.14B



15/30

FIG.15A

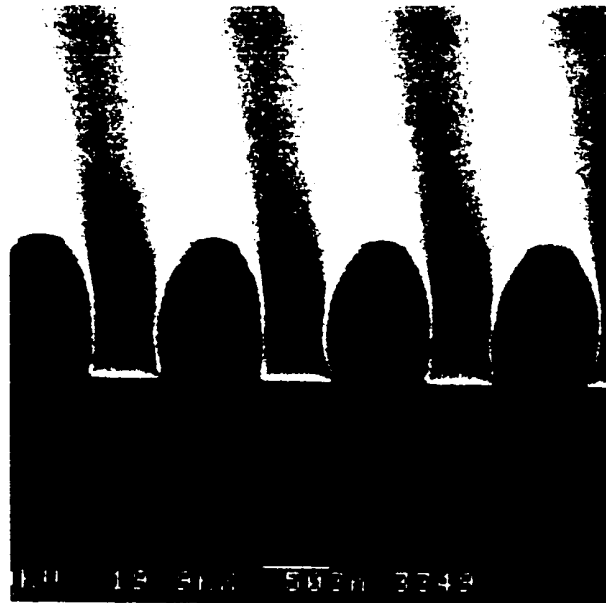
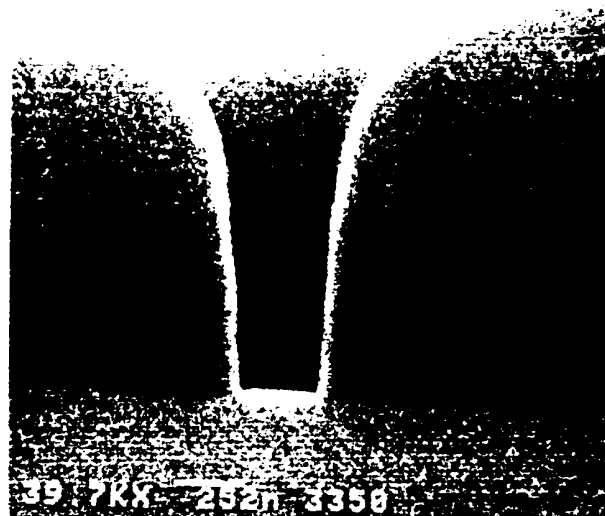


FIG.15B



16/30

FIG.16A

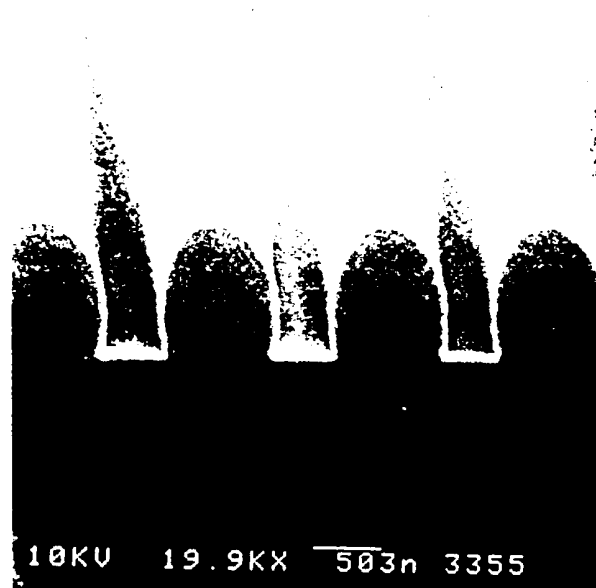


FIG.16B



17/30
FIG.17A

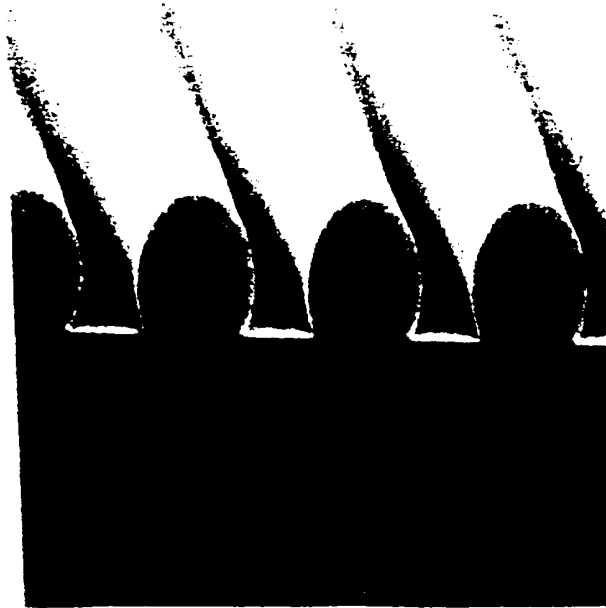
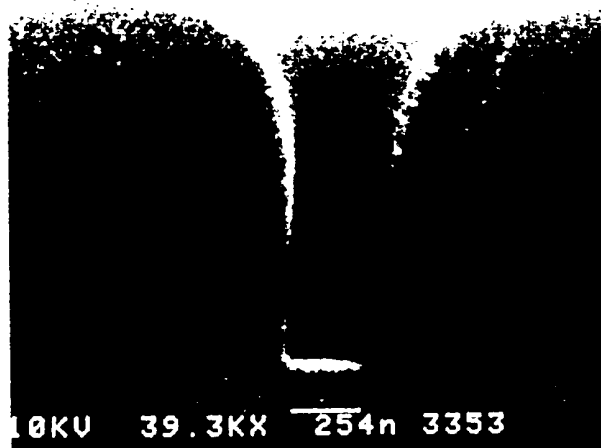


FIG.17B



18/30

FIG.18A

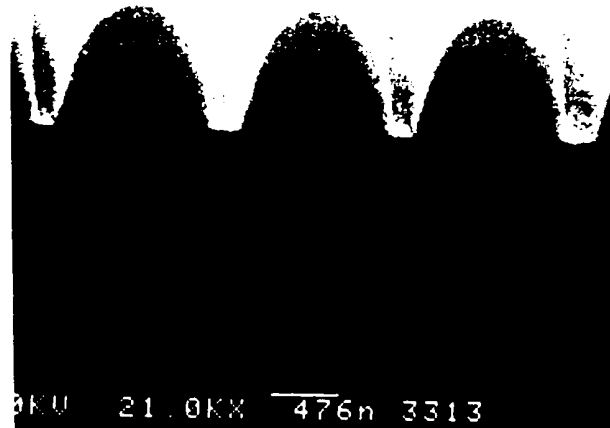


FIG.18B

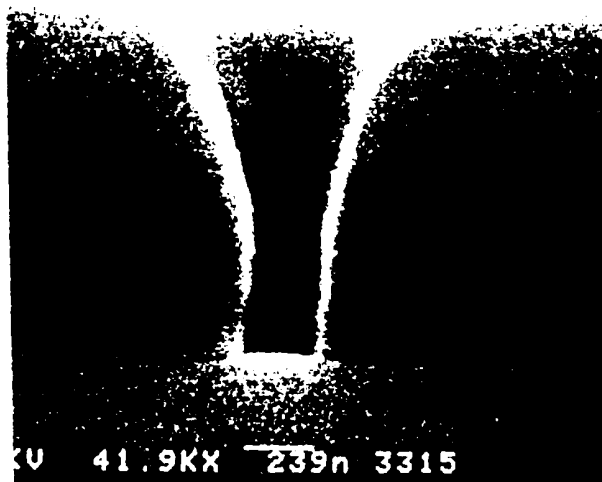


FIG.19A

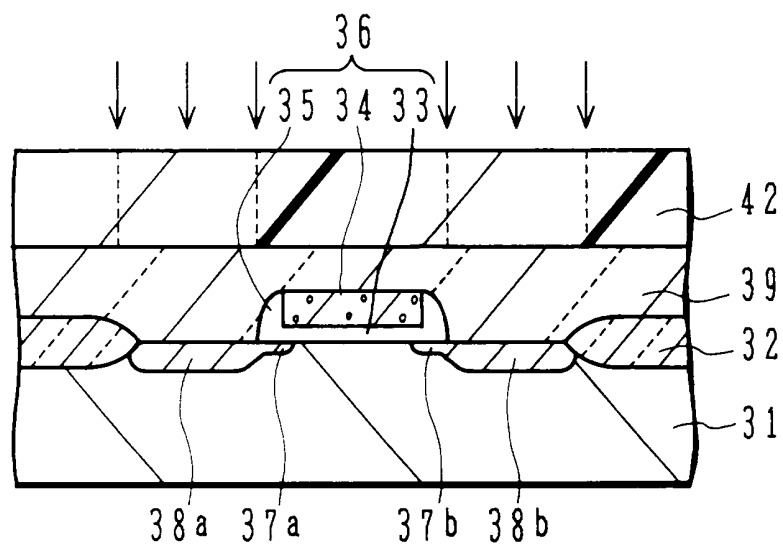


FIG.19B

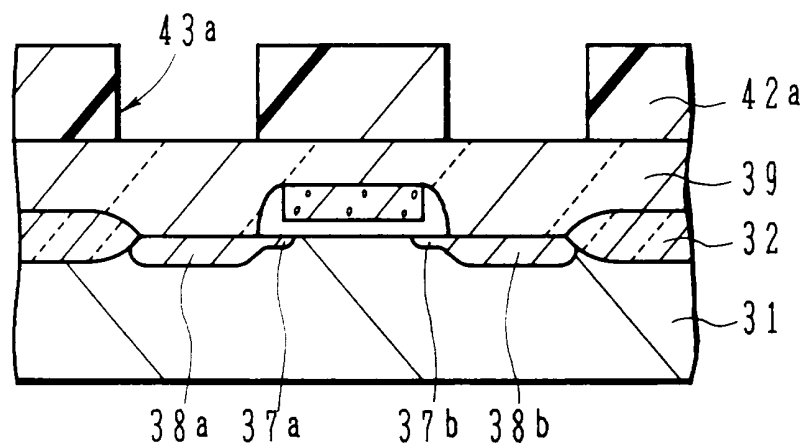
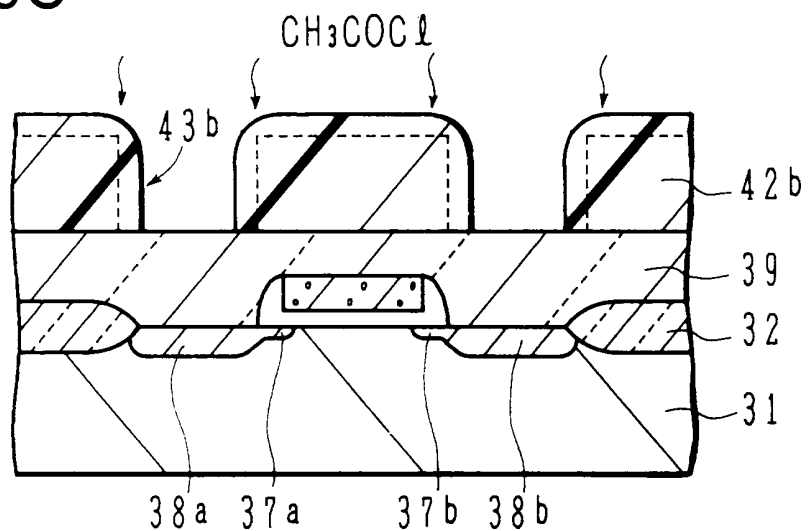


FIG.19C



20 / 30

FIG.20A

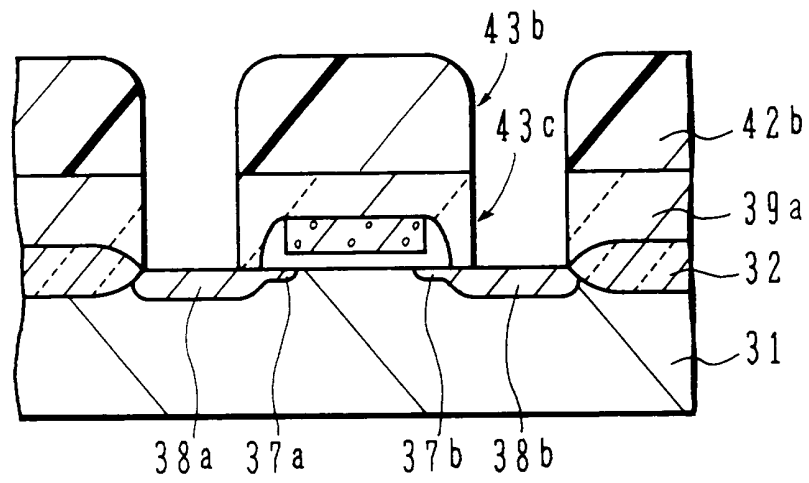


FIG.20B

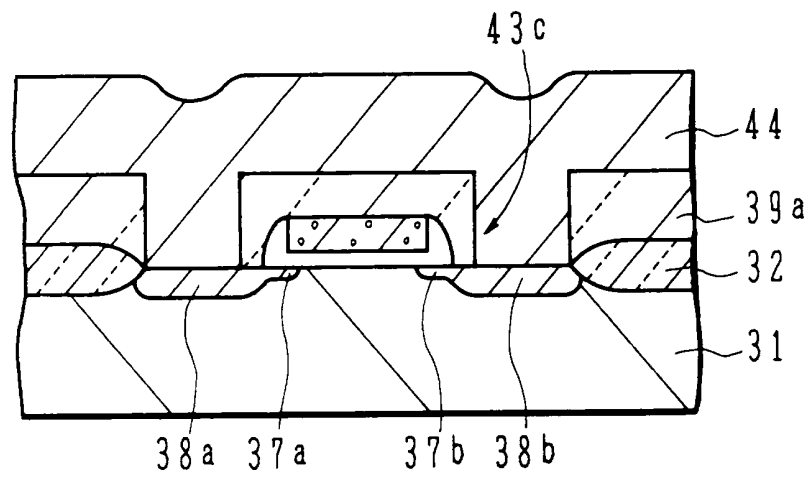
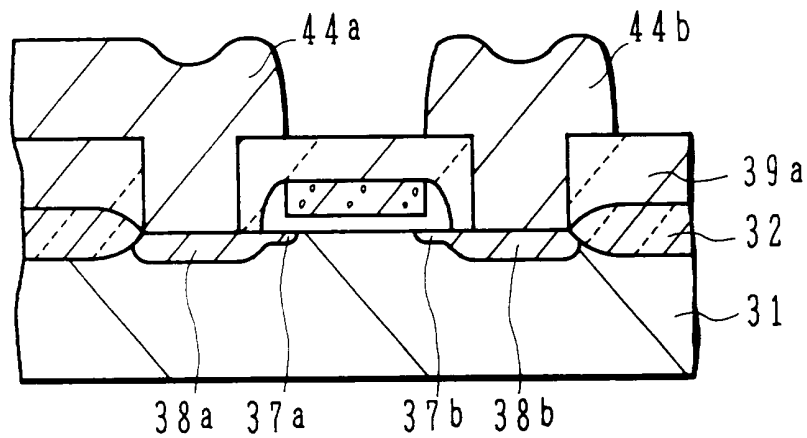


FIG.20C



21/30

FIG.21



FIG.22



22/30

FIG.23



FIG.24



23/30

FIG.25

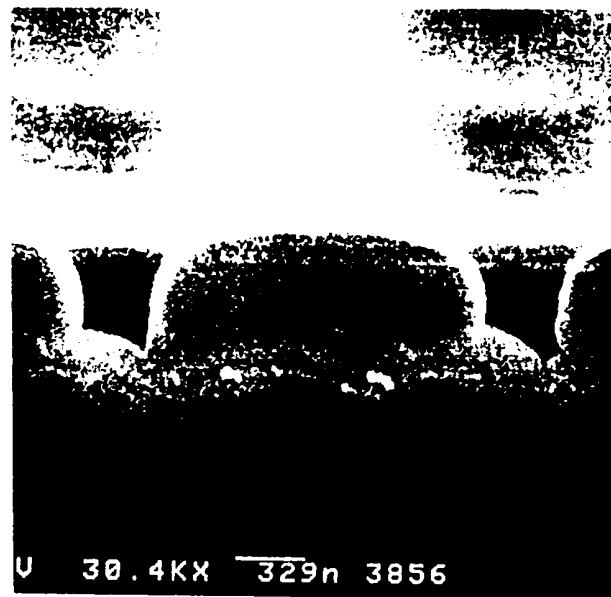
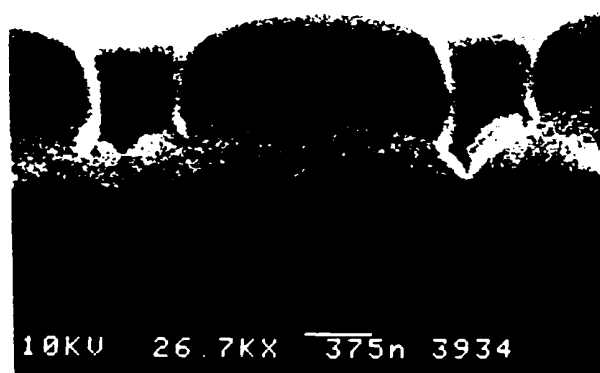


FIG.26



24/30

FIG.27



25 / 30

FIG.28

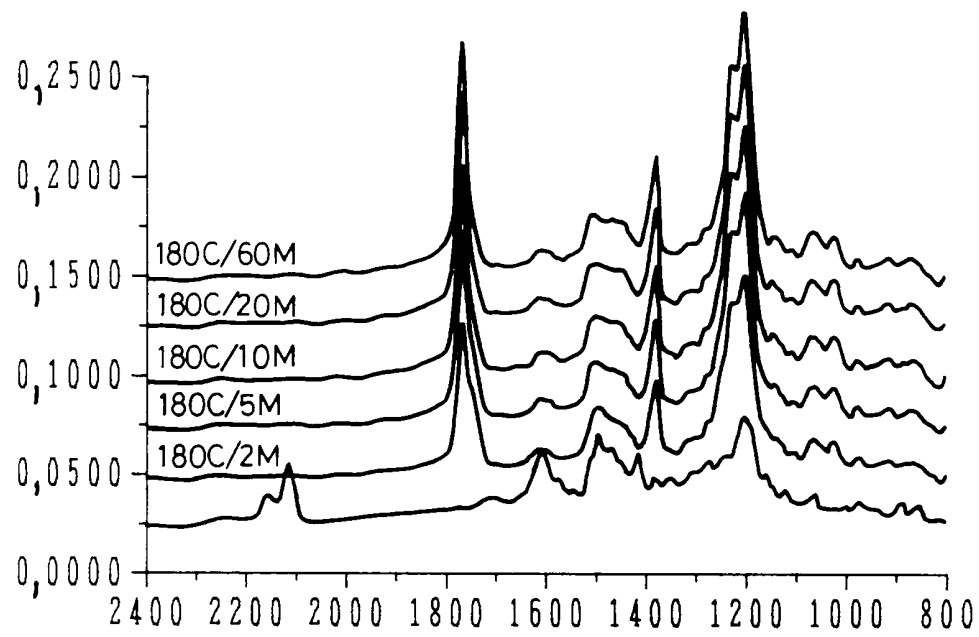
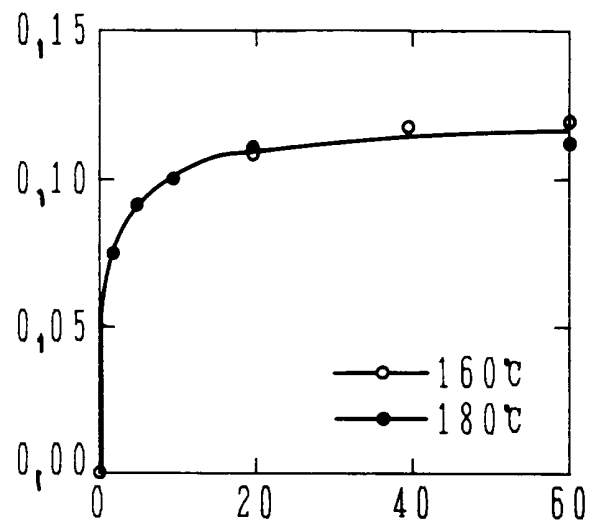


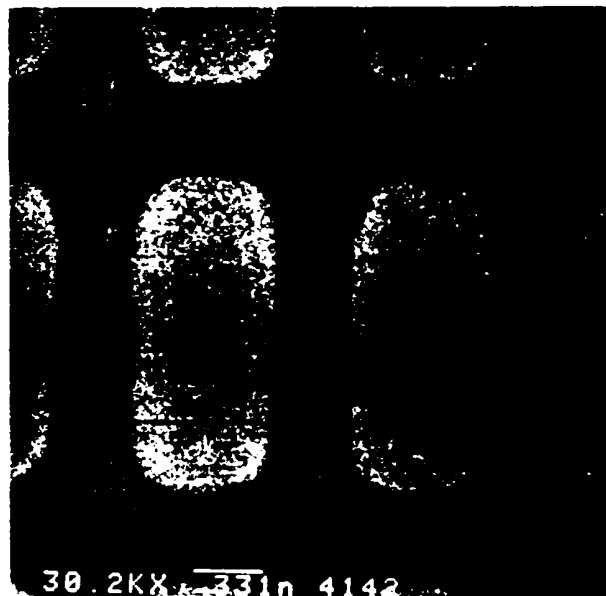
FIG.29



26 / 30
FIG.30A



FIG.30B



27/30

FIG.31A

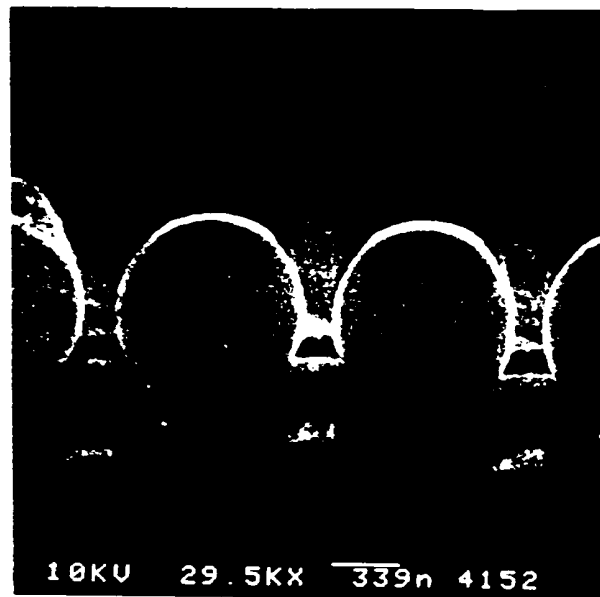
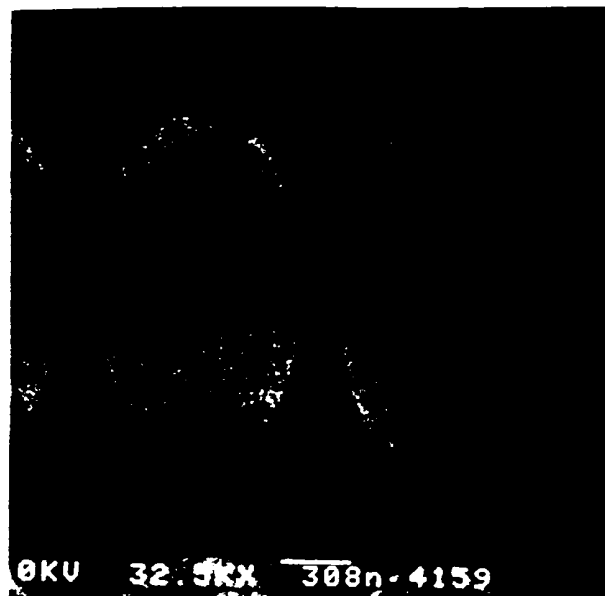


FIG.31B



28/30

FIG.32A

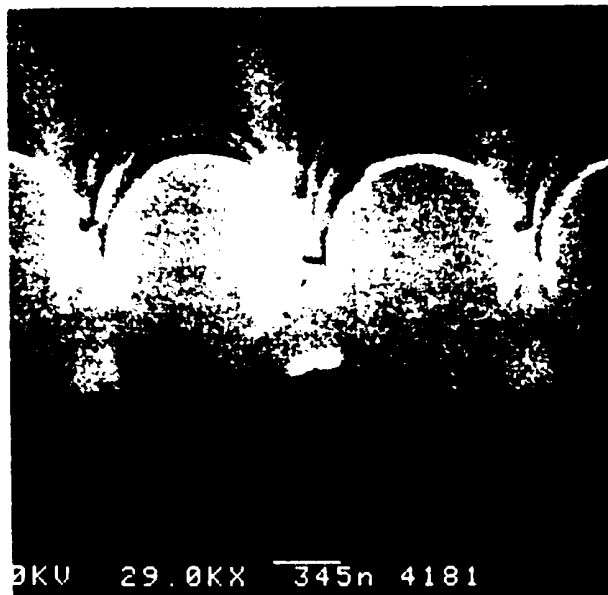
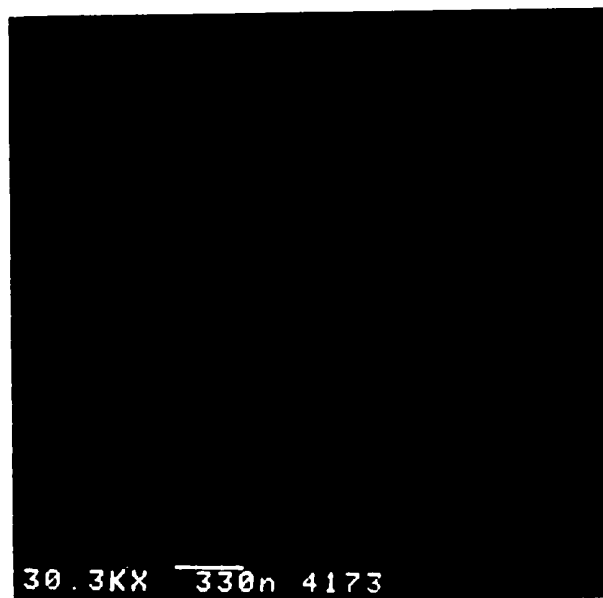


FIG.32B



29/30

FIG.33



30/30

FIG.34

