

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3766235号  
(P3766235)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006.2.3)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

G O 3 F 7/038 5 O 5

H O 1 L 21/30 5 1 5 B

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-164807  
 (22) 出願日 平成11年6月11日(1999.6.11)  
 (65) 公開番号 特開2000-352821(P2000-352821A)  
 (43) 公開日 平成12年12月19日(2000.12.19)  
 審査請求日 平成15年8月6日(2003.8.6)

(73) 特許権者 503121103  
 株式会社ルネサステクノロジ  
 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
 (74) 代理人 100083552  
 弁理士 秋田 収喜  
 (74) 代理人 100075096  
 弁理士 作田 康夫  
 (72) 発明者 横山 義之  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 (72) 発明者 服部 孝司  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究  
 所内

最終頁に続く

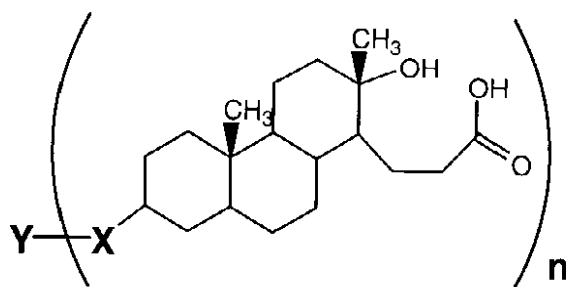
(54) 【発明の名称】 パタン形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定の基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜に所定パタン状に活性放射線を照射することで上記塗膜中に所望のパタンの潜像を形成する工程、水性アルカリ現像液を用いて上記塗膜中に所望のパタンを現像する工程、からなるパタン形成方法において、上記感放射線組成物が化学式(1)で示される - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物を含有することを特徴とするパタン形成方法。

【化1】



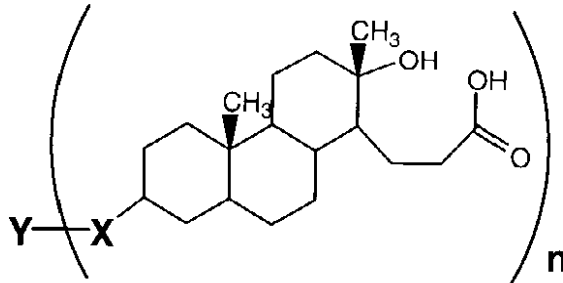
化学式1

(ここで、Xはエーテル結合またはエステル結合、Yは少なくとも共役した不飽和結合を持たない炭化水素構造、nは1以上の整数である)

## 【請求項 2】

半導体基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜に所定パターン状に活性放射線を照射することで上記塗膜中に所望のパターンの潜像を形成する工程、水性アルカリ現像液を用いて上記塗膜中に所望のパターンを現像する工程、からなる半導体装置の製造方法において、上記感放射線組成物が化学式(1)で示される - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物を含有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【化 1】



化学式1

10

(ここで、Xはエーテル結合またはエステル結合、Yは少なくとも共役した不飽和結合を持たない炭化水素構造、nは1以上の整数である)

## 【請求項 3】

上記化学式(1)のYが、少なくとも共役した不飽和結合を持たない環状炭化水素構造であることを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

20

## 【請求項 4】

上記活性放射線の照射部分の - ヒドロキシカルボン酸構造を - ラクトン構造に変化させる工程を有することを特徴とする請求項2又は3に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項2乃至4のいずれかに記載の半導体装置の製造方法において、上記活性放射線が波長250nm以下の遠紫外線光であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項2乃至5のいずれかに記載の半導体装置の製造方法において、上記活性放射線がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

## 【請求項 7】

請求項6記載の半導体装置の製造方法において、上記活性放射線は位相シフトマスクを介して照射されることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

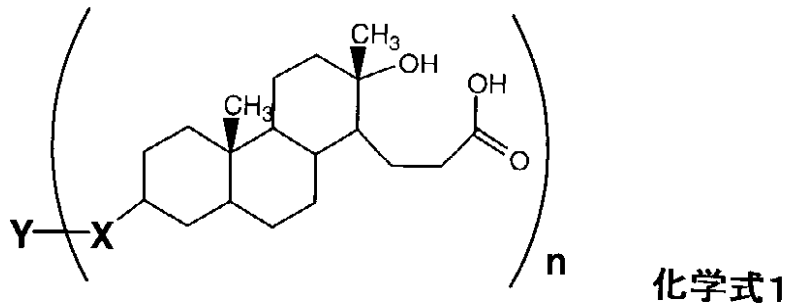
請求項2乃至7のいずれかに記載の半導体装置の製造方法において、上記水性アルカリ現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 9】

半導体基板上に下記化学式(1)で示される感放射線組成物を含む塗膜を形成する工程と、位相シフトマスクを介して活性放射線を上記塗膜に照射する工程と、水性アルカリ現像液を用いて現像する工程と、その後、前記塗膜が形成された前記半導体基板をドライエッチする工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

40

【化 1】



10

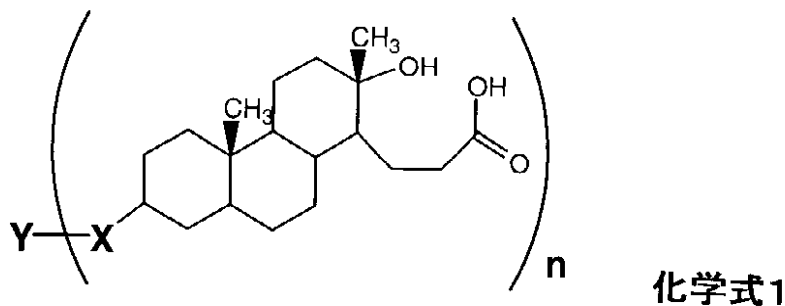
(ここで、Xはエーテル結合またはエステル結合、Yは少なくとも共役した不飽和結合を持たない炭化水素構造、nは1以上の整数である)

【請求項 10】

半導体基板上に下記化学式(1)で示される組成を有する感放射線組成物の塗膜を形成する工程と、上記塗膜に活性放射線を照射してライン状パターンを形成する工程と、上記感光性組成物とは異なる第2の感光性組成物の塗膜を形成する工程と、上記第2の感光性組成物の塗膜に活性放射線を照射して導通口用パターンを形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【化 1】

20



30

(ここで、Xはエーテル結合またはエステル結合、Yは少なくとも共役した不飽和結合を持たない炭化水素構造、nは1以上の整数である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロリソグラフィプロセスおよび上記プロセスを含む半導体装置等の製造方法ならびに上記プロセスに用いる感放射線組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンを作り込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプのg線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザ(248nm)と、より短い波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。

40

【0003】

これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール性水酸基を有する樹脂あるいは高分子材料の水性アルカリ可溶性を利用した、水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂ある

50

いは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパタン形成後のドライエッチング工程での、エッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【 0 0 0 4 】

近年、最小加工寸法が 0 . 2 5 ミクロンよりさらに小さい領域のフォトリソグラフィとして、A r F エキシマレーザ ( 1 9 3 nm ) を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、従来工業的に利用されてきた芳香環構造を主成分とするフォトレジスト材料では、露光潜像が形成できるのはフォトレジスト膜の極表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパタンを形成するのが困難であった。

【 0 0 0 5 】

A r F エキシマレーザの波長 1 9 3 nm で透過率の高いレジスト用高分子材料としてはポリメタクリル酸メチル ( P M M A ) などが知られているが、これには工業的に有利な水性アルカリ現像を適用できず、またドライエッチング耐性や感度も実用性からはるかに劣っている。

【 0 0 0 6 】

これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。A r F エキシマレーザの波長 1 9 3 nm を含む遠紫外線領域で透過性を有し、芳香環に代えてドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、アダマンタン骨格の利用が特開平 4 - 3 9 6 6 5、特開平 5 - 2 6 5 2 1 2 に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平 5 - 8 0 5 1 5、特開平 5 - 2 5 7 2 8 4 に

【 0 0 0 7 】

また、これらの構造に加え、トリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平 7 - 2 8 2 3 7、特開平 8 - 2 5 9 6 2 6 に開示されている。特開平 8 - 8 2 9 2 5 にはメンチル基等のテルペノイド骨格を有する化合物が波長 1 9 3 nm を含む遠紫外線領域において透明で、ドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できると述べられている。特開平 8 - 1 5 8 6 5 には同様の目的で置換アンドロスタン化合物を必ずしもドライエッチング耐性の高くない高分子マトリックスを用いた組成物に混合することでドライエッチング耐性を高めうることが示されている。

【 0 0 0 8 】

A r F エキシマレーザの波長 1 9 3 nm を含む遠紫外線領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像を可能にしたレジスト材料に関しては、特開平 4 - 3 9 6 6 5、特開平 4 - 1 8 4 3 4 5、特開平 4 - 2 2 6 4 6 1、特開平 5 - 8 0 5 1 5 等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。

【 0 0 0 9 】

また、特開平 8 - 2 5 9 6 2 6 には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。これらは、いずれもアクリル酸またはメタクリル酸エステル等のビニル重合性ポリマの側鎖部にあるカルボン酸構造を利用して、水性アルカリ現像を可能としている。

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のようなカルボン酸を有する樹脂をネガ型レジストに用いた場合、特開昭 6 2 - 1 6 4 0 4 5 に見られるような架橋剤を用いると、架橋部分に酸性度が高いカルボン酸が残存するため、そこにアルカリ現像液が浸潤し、レジスト膜が膨潤して解像性能が劣化する問題があった。また、特開平 4 - 1 6 5 3 5 9 に見られるような、露光で発生した酸によって溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では、溶解のコントラストがつかず、ネガ型のレジストにならないという問題があった。

【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

発明の第 1 の目的は、A r F エキシマレーザの波長 1 9 3 nm を含む遠紫外線領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パターンが膨潤することなく現像でき、解像性能の優れたネガ型のパターン形成方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の目的は、上記パターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

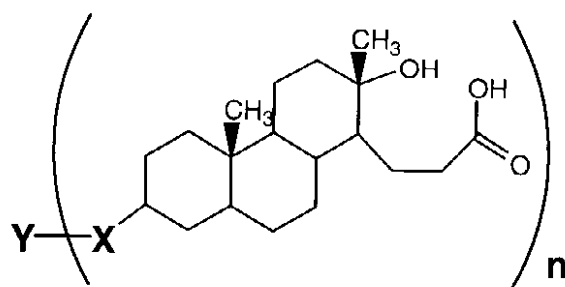
【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

上記第 1 の目的は、所定の基板上に感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜に所定パターン状に活性放射線を照射することで上記塗膜中に所望のパターンの潜像を形成する工程、水性アルカリ現像液を用いて上記塗膜中に所望のパターンを現像する工程、からなるパターン形成方法において、上記感放射線組成物が、化学式 ( 1 ) で示される - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物を少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【 0 0 1 4 】

【化 2 】



化学式 1

【 0 0 1 5 】

上記化学式 ( 1 ) 中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物の構造は、3 個の環構造を有しており、また、上記活性放射線の照射部においては、- ヒドロキシカルボン酸構造のラクトン化によってさらに 6 員環が生成することから、形成されたパターンに必要な高いドライエッチング耐性を有している。また、Y が環状炭化水素構造であれば、更なるドライエッチング耐性の向上が可能となる。

【 0 0 1 6 】

また、上記化学式 ( 1 ) 中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物、あるいは Y で示される炭化水素構造は、2 個以上共役した不飽和結合を有しておらず、1 9 3 nm を含む遠紫外領域で透明である。また、上記化学式 ( 1 ) 中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物は、アンドロステロンから容易に誘導することができ、また、合成上の制御性にも優れている。このため、従来の交互共重合系ベース樹脂の合成において問題となっていた副反応起因の吸収の増加を抑制することができる。

【 0 0 1 7 】

化学式 ( 1 ) で示される化合物を有する感放射線組成物は、その塗膜に所定のパターン状に活性放射線を照射することで、上記塗膜中に所望のパターンの潜像を形成できる。さらに上記活性放射線照射後の膜を加熱して反応を進行させ、その後、水性アルカリ現像液を用いて上記塗膜中に所望のパターンを現像するパターン形成方法において、活性放射線の照射部分の - ヒドロキシカルボン酸構造の一部または全てがカルボン酸エステル構造である - ラクトン構造に変わるようにしたものである。

【 0 0 1 8 】

生成したエステルは、通常用いられているテトラヒドロキシアニモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。また、上記化学式 ( 1 ) 中の - ヒドロ

10

20

30

40

50

キシカルボン酸構造は、カルボン酸のエステル化の相手となるアルコールが、分子内のカルボン酸の位に存在することから、酸触媒反応によるエステル化が通常よりも容易に起こりやすい。また、カルボン酸と水酸基が同一の環構造に含まれることから、両者は立体的に近づきやすく、エステル化が起こりやすい。

【0019】

上述した理由から、上記化学式(1)中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物を用いることにより、高感度でパタン形成ができる可能性がある。同様の反応機構を有する化合物として、 - ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物が挙げられるが、 - ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物の方が保存安定性の点で優れている。

【0020】

なお、上記感放射線組成物中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物は、単体あるいは化学式(1)中のYを介して複数個結合していてもよいが、 - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物単体、もしくは2~6個程度結合したオリゴマーであることが望ましい。

【0021】

- ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物単体、もしくは2~6個程度結合したオリゴマーは、低分子量体かつ極めて狭い分子量分布を有することから、水性アルカリ現像過程でのパタンの膨潤を防ぎ、かつパタン形成後のエッジラフネスの低減を可能にする。

【0022】

上記のような構造を有する樹脂は、活性放射線の照射により酸を発生する化合物を、上記樹脂に対して0.1から30重量部組み合わせることによりパタン形成材料となる。ここで活性放射線の照射により酸を発生する化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのオニウム塩、トリフルオロメタンスルホニルオキシイミドなどのイミドスルホン酸エステル等が挙げられるが、活性放射線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発生するものであればよい。また、塩基性化合物および塩等の種々の添加剤を加えてもよい。

【0023】

本発明で用いる活性放射線は250nm以下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エックス線等も用いることができる。

【0024】

本発明で所定のパタンの活性放射線を照射する際、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光を通常マスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際のマスクは、位相シフトマスクであることが、高解像性のパタンが得られるのでより望ましい。位相シフトマスクとしては、レベンソン型、アウトリガー形、ハーフトーン型、シフトエッジ利用型などがあるが、いずれの位相シフトマスクを用いてもよい。

【0025】

本発明で用いるアルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。

【0026】

上記第2の目的を達成するための本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれかのパタン形成方法によりレジストパタンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含む。

【0027】

上記本発明の半導体装置の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。また本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

なお、ここで用いる感放射性組成物は、前記化学式（１）で示される - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物を含有するようにしたものである。化学式（１）中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物は、高いドライエッチング耐性を有しており、１９３ nmを含む遠紫外領域で透明である。また、化学式（１）中の - ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも含む化合物は、アンドロステロンから容易に誘導することができ、また、合成上の制御性にも優れている。

## 【 0 0 2 9 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。はじめに、本発明で用いた材料の合成例を示す。

10

## 【 0 0 3 0 】

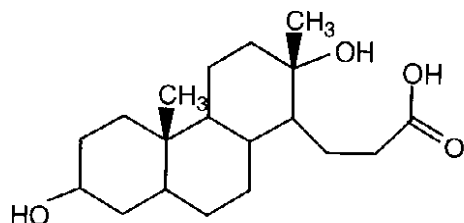
## （合成例１）

アンドロステロン ５．００ g を酢酸 １００ ml に溶解し、そこに過酸化水素水 ５０ ml を加え、５０ で数時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、０．１ N 水酸化ナトリウム水溶液 ５０ ml とテトラヒドロフラン ５ ml を加え、４時間加熱還流した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 １５０ ml を加えて抽出を２回行い、得られた有機層を １００ ml の水で２回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して白色の化合物 ４ g を得た。得られた化合物の構造は、種々の分析法から化学式（２）の構造であることがわかった。

20

## 【 0 0 3 1 】

## 【 化 3 】



化学式2

30

## 【 0 0 3 2 】

得られた化学式（２）の化合物 １００ 重量部をジアセトンアルコール １２００ 重量部に溶解し、孔系 ０．２ μm のフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、９０ で２分間ベークして薄膜を得た。上記塗膜（２００ nm）をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（濃度 ０．１１３ 重量％）に浸したところ干渉色が変化しながら、５秒で溶解、残膜が ０ になった。フッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置（ARC 社製）で測定したところ、１９３ nm の吸光度が、膜厚 １．０ μm で ０．１８ であり、吸収が小さいことがわかった。

## 【 0 0 3 3 】

40

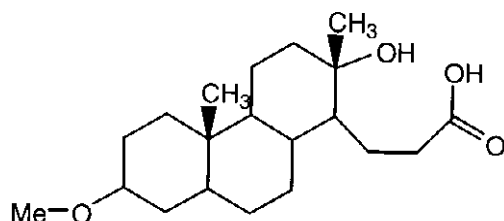
## （合成例２）

アンドロステロン ５．００ g と、ヨードメタン ２．５ g をテトラヒドロフラン １５０ ml に溶解し、攪拌しながら、水素化ナトリウムの粉末を ０．７ g 加えた。５時間加熱還流し、溶媒を減圧留去して濃縮し ５００ ml の水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して白色の化合物を得た。上記のように合成した化合物を、合成例１と同じように、過酸化水素により５員環ケトンに酸化、さらに水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、- ヒドロキシカルボン酸を有するアンドロステロン誘導体を得た。得られた化合物の構造は、種々の分析方法から化学式（３）の構造を有していることがわかった。

## 【 0 0 3 4 】

## 【 化 4 】

50



化学式3

## 【0035】

ここでは、エーテル結合を形成するために、ハロゲン化物としてヨードメタンを用いたが、それ以外に1、2ジヨードエタン、ペンタエリスリットヨードメタンなどを用いることができる。この場合、分子内に複数個のハロゲンを有するので、アンドロステロンが複数個結合した化合物を得ることができる。

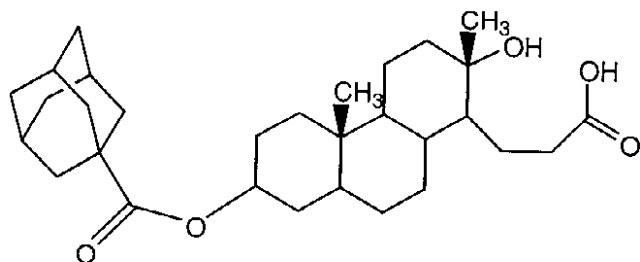
## 【0036】

(合成例3)

アンドロステロン5.00g、ピリジン1.5gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、そこにアダマンタンカルボニルクロリド3.2gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌後、沈殿しているトリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、さらに減圧蒸留で濃縮した。濃縮溶液を大量のn-ヘキサン中へ注ぎ、沈殿物を濾別、乾燥して白色の化合物を得た。上記のように合成した化合物を、合成例1と同じように過酸化水素により5員環ケトン进行酸化、さらに水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、-ヒドロキシカルボン酸を有するアンドロステロン誘導体を得た。得られた化合物の構造は、種々の分析方法から化学式(4)の構造を有していることがわかった。

## 【0037】

【化5】



化学式4

## 【0038】

ここでは、エステル結合を形成するために、アダマンタンカルボニルクロリドを用いたが、それ以外にシクロヘキシルカルボニルクロリド、アビエチン酸クロリドなどを用いることができる。また、分子内に複数のカルボン酸クロリドを有する分子として、こはく酸クロリド、マロン酸クロリド、1,3シクロヘキシルジカルボニルクロリドなどを用いることができる。この場合、分子内に複数個のカルボン酸クロリドを有するので、アンドロステロンが複数個結合した化合物を得ることができる。

## 【0039】

次に、上記合成した化合物を用いた実施例を用いて、本発明をさらに詳しく述べる。

## 【0040】

(実施例1)



合成例 1 で合成した化合物 100 重量部、トリフェニルスルホニウムトリフレート 5 重量部をジアセトンアルコール 1200 重量部に溶解し、孔径 0.20  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0041】

ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 90 で 2 分間加熱処理して、膜厚 0.30  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。露光実験装置に、上記のレジストを塗布した基板をセットし、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じて ArF エキシマレーザ光を照射し、その後 90 で 2 分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.113 重量%) で、30 秒間行い、続けて 60 秒間純水でリンスした。

10

【0042】

その結果、露光量 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で、露光部は不溶化したが、未露光部は現像液に溶解し、ネガ型のラインアンドスペースパターンが得られた。この際、微細パターンが膨潤することなく、エッジラフネスの小さなパターンが得られた。また、上記レジスト溶液を室温で 1 週間保存した後も、パターン形成特性に変化がほとんど見られないことから、保存安定性に優れていることがわかった。

【0043】

(実施例 2)

合成例 2 で合成した化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。この際、微細パターンが膨潤することなく、またエッジラフネスの小さなパターンが得られた。

20

【0044】

(実施例 3)

合成例 3 で合成した化合物を用い、塗布溶媒としてテトラヒドロフランを用いた以外は実施例 1 と同様にして、ネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。この際、微細パターンが膨潤することなく、またエッジラフネスの小さなパターンが得られた。

【0045】

さらにシリコン基板上に塗布した膜 (870 nm) について ECR 方式のドライエッチング装置で、表 1 の条件でエッチングを行った。その結果、このレジストのエッチレートは、同条件で比較したポリ (p - ヒドロキシスチレン) のエッチレートと同程度であった。

30

【0046】

【表 1】

表 1

C I <sub>2</sub> 流量	900sccm
B C I <sub>3</sub> 流量	60sccm
ガス圧	1.3Pa
R F バイアスパワー	140W

40

【0047】

(実施例 4)

実施例 1 と同様に、合成例 1 で合成した化合物 100 重量部、トリフェニルスルホニウムトリフレート 5 重量部をジアセトンアルコール 1200 重量部に溶解し、孔径 0.20  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0048】

実施例 1 と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 90 で 2 分間加熱処理して、膜厚 0.30  $\mu\text{m}$  のレジスト

50

膜を形成した。

【0049】

これを加速電圧50kVの電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパタンの露光を行った。露光後ベークを90で2分間行い、現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)で、30秒間行い、続けて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ネガ型のラインアンドスペースパターンが得られた。この際、微細パターンが膨潤することなく、またエッジラフネスの小さなパターンが得られた。

【0050】

(実施例5)

図1に公知のMOS(金属-酸化物-半導体)型トランジスタの断面図を示す。同図において、12はフィールド酸化膜、13はソースコンタクト、14はドレインコンタクト、15は多結晶シリコン、16はソース電極、17はドレイン電極、18はゲート電極、19は保護膜である。同トランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16およびドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0051】

このような半導体装置の構造を作る工程は、十数工程からなるが、それらを大きく分けるとフィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループ分けすることができる。

【0052】

図2は上記フィールド酸化膜形成までの工程を示している。図において、21は基板、22は酸化膜、23は窒化シリコン膜、24はレジストパターン、25はフィールド酸化膜、26は多結晶シリコン膜、27はレジストパターン、28は多結晶シリコンゲートである。この工程では、窒化シリコン膜23上でレジストパターン24を形成する工程が含まれる。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例のようにして行った。

【0053】

公知の方法により、図2(a)のようにp型シリコンウェハ21上に50nmの酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより、200nmの窒化シリコン膜23を形成した。この基板に実施例1に示した材料、方法により0.50 $\mu\text{m}$ ラインのレジストパターン24の形成を行い(図2(b))、このレジストパターン24をマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜23をエッチングした後(図2(c))、このレジスト24を再びマスクにして、チャンネルストッパのためのホウ素をイオン打ち込みした。

【0054】

レジスト24を剥離した後(図2(d))、窒化シリコン膜23をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に1.2 $\mu\text{m}$ のフィールド酸化膜25を形成した(図2(e))。この後公知の方法に従い、ゲート形成工程と、最終工程を行った。すなわち窒化シリコン膜23をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコン26の成長を行った(図2(f))。

【0055】

この基板に、実施例1に示したパターン形成法方を用いて、0.2 $\mu\text{m}$ ラインのレジストパターン27の形成を行う(図2(g))。このレジストパターン27をマスクとして、公知の方法で多結晶シリコン26のエッチングを行い、ゲート28を形成した(図2(h))。

【0056】

この後の工程は図示しないが、ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲートとソース、ドレインにヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開口し、アルミニウム蒸着とパタニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開口する。このようにして図1のようなMOS型トランジスタを形成できる。

【0057】

10

20

30

40

50

ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できることは無論である。

#### 【0058】

##### 実施例6

本発明の実施例1から3に示したパタン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図3は素子の製造の主な工程を示す断面図である。図において、31はP型Si半導体基板、32は素子分離領域、33はワード線、34はサイドスペーサ、35はn拡散層、36はデータ線、38は蓄積電極、39はキャパシタ用絶縁膜、40はプレート電極、41は配線である。

10

#### 【0059】

図3(a)に示すように、P型のSi半導体31を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術で素子分離領域32を形成した。次に、例えば厚さ150nmの多結晶Siと厚さ200nmのSiO<sub>2</sub>を積層した構造のワード線33を形成し、さらに化学気相成長法を用いて例えば150nmのSiO<sub>2</sub>を被着し、異方的に加工してワード線の側壁にSiO<sub>2</sub>のサイドスペーサ34を形成する。次に、通常の方法でn拡散層35を形成した。

#### 【0060】

次に図3(b)に示すように、通常の工程を経て多結晶Siまたは高融点金属金属シリサイド、あるいはこれらの積層膜からなるデータ線36を形成した。次に図3(c)に示すように、通常の工程を経て多結晶Siからなる蓄積電極38を形成した。その後、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、BST、PZT、強誘電体、あるいはこれらの複合膜などを被着し、キャパシタ用絶縁膜39を形成した。引き続き多結晶Si、高融点金属、高融点金属シリサイド、あるいはAl、Cu等の低抵抗な導体を被着しプレート電極40を形成した。

20

#### 【0061】

次に図3(d)に示すように、通常の工程を経て配線41を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。また、各工程の順番が前後しても本発明は適用できる。上記素子製造工程におけるリソグラフィ工程ではほとんどの工程に本発明の実施例1から3に示した方法を適用したが、ネガ型レジストでパタン形成するのが不向きな工程やパタンの寸法が大きい工程には必ずしも本発明を適用する必要はない。例えばパッシベーション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成工程のパタン形成には本発明は適用しなかった。

30

#### 【0062】

次に、リソグラフィで形成したパタンについて説明する。図4は製造したメモリ素子を構成する代表的なパタンのメモリ部のパタン配置を示す。42がワード線、43がデータ線、44がアクティブ領域、45が蓄積電極、46が電極取り出し孔のパタンである。この例においても、ここに示した46の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施例1から3のパタン形成を用いた。ここに示したパタン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いた。

40

#### 【0063】

本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較するとパタン間の寸法を小さくできた、そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に1枚のウェハから製造できる個数が増えて、歩留まりが向上した。

#### 【0064】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、解像性能の優れたネガ型のパタン形成方法を得ることができる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】MOS（金属 - 酸化物 - 半導体）型トランジスタの断面図。

【図 2】本発明の一実施例のパタン形成工程を示す断面図。

【図 3】本発明の一実施例のパタン形成工程を示す断面図。

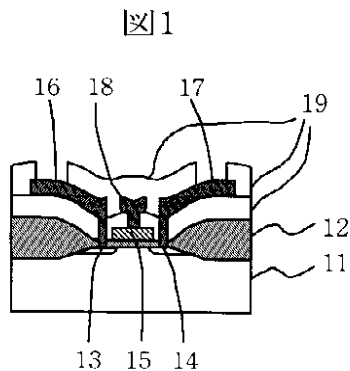
【図 4】本発明の一実施例により形成したパタンの平面図。

## 【符号の説明】

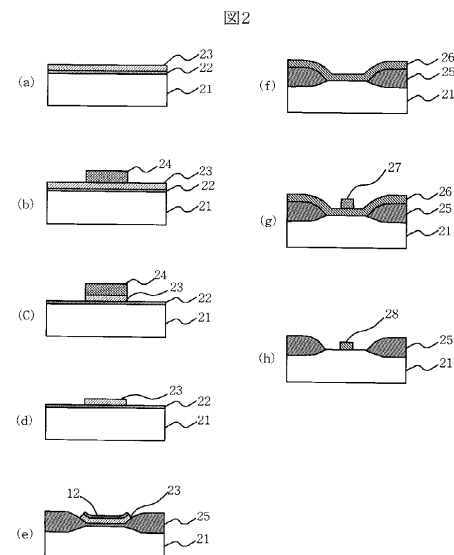
11...基板、12...フィールド酸化膜、13...ソースコンタクト、14...ドレインコンタクト、15...多結晶シリコン、16...ソース電極、17...ドレイン電極、18...ゲート電極、19...保護膜、21...基板、22...酸化膜、24...レジストパタン、25...フィールド酸化膜、26...多結晶シリコン膜、27...レジストパタン、28...多結晶シリコンゲート、31...P型Si半導体基板、32...素子分離領域、33、42...ワード線、34...サイドスペーサ、35...n拡散層、36、43...データ線、38、45...蓄積電極、39...キャパシタ用絶縁膜、40...プレート電極、41...配線、44...アクティブ領域、46...電極取り出し孔。

10

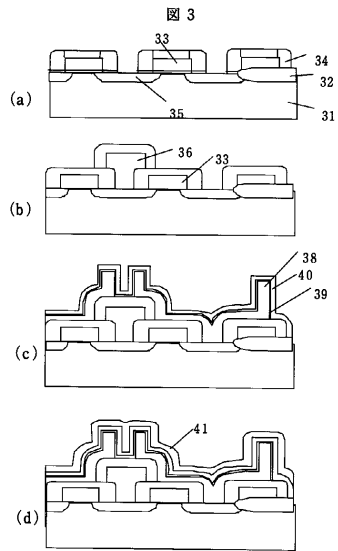
【図 1】



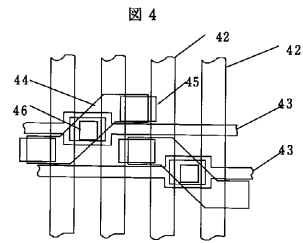
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 老泉 博昭  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
- (72)発明者 土屋 裕子  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
- (72)発明者 白石 洋  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開平11-109627(JP,A)  
特開2000-56459(JP,A)  
特開2000-206694(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18  
H01L 21/027