

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-115171

(P2005-115171A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004</b>	G03F 7/004 504	2H025
<b>G03F 7/20</b>	G03F 7/20 521	2H096
<b>G03F 7/38</b>	G03F 7/38 511	
<b>H01L 21/027</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-351229 (P2003-351229)	(71) 出願人	597114926 株式会社半導体先端テクノロジーズ 茨城県つくば市小野川16番地1
(22) 出願日	平成15年10月9日 (2003.10.9)	(74) 代理人	100088487 弁理士 松山 允之
		(74) 代理人	100108062 弁理士 日向寺 雅彦
		(72) 発明者	渡辺 学 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会 社半導体先端テクノロジーズ内
		Fターム(参考)	2H025 AA03 AA04 AB16 AC01 AC05 AC06 AC08 AD01 AD03 BE00 BE10 BG00 CC04 FA12 FA17 2H096 AA25 BA01 BA09 EA02 EA06 EA07 FA01 GA08

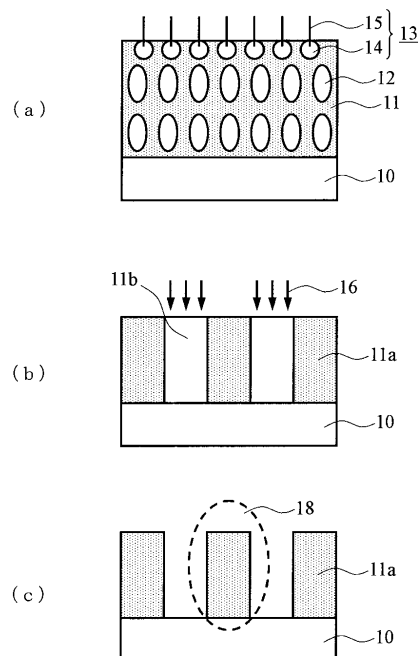
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子線露光または光露光によるライン形成単層レジストプロセスにおいて、レジスト内に界面活性剤を含有させる事で、界面活性剤の界面配列を利用してポリマー配向を均一にし、現像後に得られるパターンのラインエッジラフネスを低減させる。

【解決手段】 下地膜10上にレジスト11を塗布し、従来露光方法16（電子線または光）によりパターンを形成する。その際、レジスト11として、ポリマーに界面活性剤13を添加したレジストを用いる。界面活性剤13は疎水性基15及び親水性基14から構成されており、この界面活性剤入りレジストを下地層10上に塗布することで、レジスト11と空気界面では親水性基14がレジスト内部に向け配向する。露光及び現像することで得られるパターン11aは、界面活性剤の配向に依存してポリマーのミクロ構造体が均一になるため、ラインエッジラフネスを低減することができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

界面活性剤を含有するレジスト材料を、下地層表面に塗布・乾燥してレジスト層を形成する工程と、

前記レジスト層に、光、X線、もしくは電子線を照射してレジスト層を露光する工程と

、前記露光したレジスト層を熱処理する工程と、

前記熱処理したレジスト層をアルカリ現像して、端部に凹凸のないパターンを形成する工程を少なくとも備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 2】

前記レジスト材料が、化学増幅型レジスト材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 3】

前記界面活性剤が、前記露光光によって分解することのない界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 4】

前記界面活性剤が、前記熱処理によって揮発するものでない界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、改善したレジスト材料を用いた半導体装置の製造方法に関し、特に化学増幅型レジストを用いた半導体装置の製造方法である。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年半導体デバイスは益々高集積化し、それにつれパターンの微細化が急速に進行している。それに伴い要求されるCD制御範囲も、狭くなる傾向にあり、CD制御の1つとして、レジストパターン端部の乱れ、いわゆるラインエッジラフネス(LEER)も微細化を要求されるようになり、制御が困難を極める状況になっている。このLEERはレジストパターンニング後のエッチング工程での線幅ばらつきに影響を与えるため、製造管理の手法である3にて数nmレベルの値を要求されるようになってきている。

## 【0003】

現在レジストに使用されているポリマーは、分子量が100程度のポリマーであり、そのポリマー1つの大きさは数nmに相当する。更にこのポリマーは、数個のポリマー分子が凝集して、クラスター化するため、このレジストを用いてパターンニングしたパターンにおいては、LEERが大きくなる要因を持っている。このように、現状のレジストでは、LEERはポリマー種に依存してしまうため、ポリマーを最適化しても、必ずしもLEERを改善することができなかった。

## 【0004】

従来のレジストを用いたパターン形成方法を、プロセスを示す概略断面図である図3を用いて説明する。まず、図3(a)に示すように、下地30にレジスト31を塗布する。次いで、図3(b)に示すように、このレジスト31に対して、図示しないマスクを用いて露光する。この露光によって非感光領域31aと、感光領域31bが形成される。次いで、図3(c)に示すように、これを現像すると、パターン31aが形成される。得られるパターン31aは、図4に示すように、パターン側壁及び上面に凹凸が生じてしまう。図4は図3のパターン部分38を拡大した模式図である。

## 【0005】

パターンを構成するレジストは、レジストポリマーのミクロ結晶ないしはポリマーの分子が集合したクラスター(以下「ポリマーミクロ構造体」という)が集合して形成されて

10

20

30

40

50

おり、このポリマーマイクロ構造体は、レジスト中においてランダムに位置している。

図4において、これはレジスト内を大きく占めているレジストを構成する材料であるポリマーのポリマーマイクロ構造体32が、レジストの4中でランダムに離散的に分散しており、このようにポリマーマイクロ構造体がレジストパターン中で分散していると、パターンニングされたレジスト界面は、ポリマーマイクロ構造体に対応して凹凸が形成されてしまう。

【0006】

このラインエッジラフネスを防止するために、最初に高温でPEBを施すことが知られている(特許文献1参照)。しかしながら、この方法によれば、耐熱性に劣るレジストを用いた場合、レジストに熱履歴が残留し、その特性に悪影響を及ぼすおそれがあった。

10

【特許文献1】特開2003-68602号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来のレジストを用いたリソグラフィにおいて、レジストパターンの端部に凹凸が発生するのを改善するものであり、レジストのマイクロ構造を改善することにより、パターンニング後のレジスト界面の凹凸(ラインエッジラフネス:LER)を減少させることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明はレジストに界面活性剤を配合することにより、レジスト中のポリマーマイクロ構造体を配向させることができることに着目してなされたものである。

【0009】

本発明は、界面活性剤を含有するレジスト材料を、下地層表面に塗布・乾燥してレジスト層を形成する工程と、

前記レジスト層に、光、X線、もしくは電子線を照射して前記レジスト層を露光する工程と、

前記露光したレジスト層を熱処理する工程と、

前記熱処理したレジスト層をアルカリ現像して、端部に凹凸のないパターンを形成する工程を少なくとも備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

30

【0010】

前記本発明において、前記レジスト材料が、化学増幅型レジスト材料であることが好ましい。また、前記界面活性剤としては、前記露光光によって分解することのない界面活性剤であり、また、前記熱処理によって揮発するものでないことが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

以上のように従来のレジストに、界面活性剤を加える事により、レジストパターンのラインエッジラフネスを効果的に低減できる。また本発明は特に特別なプロセスを経由しないため、スループットを落とすことなく良好なパターンを得る事を可能とする。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明で用いられるレジスト材料は、酸によって可溶化または架橋化するポリマーと、光酸発生剤と、界面活性剤と、有機溶剤を少なくとも含むものである。

【0013】

本実施の形態においては、レジストとしては、微細パターンのリソグラフィを高解像度で可能にする化学増幅型レジストが好ましい。

【0014】

本実施の形態の化学増幅型レジストは、レジストの本体となるポリマー、光酸発生剤(PAG)、界面活性剤及びそれらを溶解させる有機溶媒からなっている。

50

## 【0015】

このレジストを構成するポリマーとしては、酸の作用によって可溶化または架橋化するポリマーが用いられ、具体的には、ポリヒドロキシシスチレン(PHS)、またはPHSとメタクリレート共重合ポリマーとの混合材料(ESCAP)、アクリル系ポリマー、およびフッ素含有ポリマーなど、公知のポリマー材料を用いることができる。

これらのポリマーは側鎖に、ヒドロキシ基(-OH)、カルボキシル基(-COO<sup>-</sup>)などの極性基(親水性基)を有しており、また、主鎖は炭素と水素で構成されている非極性基(疎水性基)のアルキル鎖からなっている。

## 【0016】

また、光酸発生剤としては、ビススルホニウジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体、ポリヒドロキシ化合物と脂肪族または芳香族スルホン酸エステル類、オニウム塩、スルホニルカルボニルアルカン類、スルホニルカルボニルジアゾメタン類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、オキシムスルホネート系化合物類、フェニルスルホニルオキシフタルイミド類など公知の化合物を用いることができる。

10

## 【0017】

本実施の形態で用いる界面活性剤は、その分子中に極性の高い基(親水性基)と極性の低い基(疎水性基)を有するものである。

## 【0018】

この界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、および両性イオン界面活性剤のいずれも用いることができる。

20

陰イオン界面活性剤としては、脂肪酸ナトリウム塩、アルファスルホ脂肪酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキル硫酸トリエタノールアミンなどが挙げられる。陽イオン界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリドなどが挙げられる。非イオン界面活性剤としては、脂肪酸ジエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが挙げられる。また、両性イオン界面活性剤としては、アルキルカルボキシベタインなどが挙げられる。

## 【0019】

本実施の形態において用いられる界面活性剤としては、レジストの露光工程において、露光光によって分解されるものでないことが必要であり、また、熱処理工程で、揮散することのないものであることが必要である。このような要件を備えた界面活性剤としては、分子量が、230以上の界面活性剤を挙げることができる。

30

また、これらの界面活性剤としては、半導体装置を汚染することの無いよう、金属不純物元素を含まない材料が好ましい。

## 【0020】

レジストに配合する界面活性剤の量としては、1~10重量%程度添加することが好ましい。この配合量が、上記範囲を下回った場合には、界面活性剤添加の効果を発揮せず、一方、上記範囲を上回った場合には、パターンの機械的強度が低下して好ましくない。

## 【0021】

以下、上記レジスト材料を用いた場合のパターン形成の原理について説明する。混合材料である化学増幅型レジストには、一般にポリマー、酸発生剤(PAG)、及びそれらを溶解させる有機溶媒から形成され、さらにクエンチャー(塩基性物質)と呼ばれる成分を添加することもある。本発明においては、上記したようにこれにさらに、分子内に親水基と疎水基を有する界面活性剤を配合することを特徴としている。

40

このような配合のレジストを用いたパターン形成について、そのプロセスの概略断面図である図1および図1のプロセスで形成したパターン付近18の拡大断面図である図2を用いて説明する。図1(a)に示すように、下地10上に塗布したレジスト11では、ポテンシャルエネルギーの高い界面活性剤13がレジストと空気の界面に配列する。このレジスト11を図1(b)および図1(c)に示す露光及び現像することで得られるパター

50

ン 1 1 a においても、界面活性剤が配向し、これに伴って、レジストを構成するポリマーミクロ構造体も配向し、その結果、レジストパターンのラインエッジラフネスも改善されることになる。すなわち、パターンの拡大図である図 2 に示すように、界面活性剤 1 3 の界面配列に伴って、ポリマーミクロ構造体 1 2 が配向する。このレジストを構成するポリマー配向により、レジストパターン界面でのポリマー位置が整列するため、結果として界面の凹凸（ラインエッジラフネス：LER）を減少させることができる。

【0022】

以下、本発明のプロセスを示す概略断面図である図 1 を用いて本実施の形態の半導体製造方法を工程順に説明する。

【0023】

まず、図 1 ( a ) に示すように、シリコンウェハ半導体基板上に各種薄膜を形成した下地層 1 0 上に膜厚 2 0 0 ~ 3 0 0 nm にレジスト 1 1 を塗布する。本実施の形態においては、このレジスト材料に、界面活性剤を添加して用いることを特徴としている。

【0024】

この工程で、レジスト 1 1 を塗布した後、レジスト 1 1 が乾燥するまでの時点で、この界面活性剤 1 3 は、レジスト 1 1 中を移動し、図 1 ( a ) に示すように、レジスト 1 1 と空気の界面に配列する。上記したように、レジスト 1 1 のポリマーの側鎖には、親水性基が存在しており、この親水性基と、界面活性剤 1 3 の親水性基 1 4 が近接するように、界面活性剤 1 3 が配向することになる。

【0025】

次いで、レジストを乾燥し、100 以下の温度で15分程度プリベーク処理を行った後、図 1 ( b ) に示すように、図示しないマスクを用いて、光、X線または電子線にて露光する。

【0026】

次いで、図 1 ( c ) に示すように、露光後の熱処理を経て、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドのようなアルカリ現像剤によって現像し、パターンを得る。

この工程における熱処理は、PEBと呼ばれている「露光後やきしめ」であり、露光時の定在波の影響によるパターンエッジの凹凸を減少させたり、あるいは、化学増幅型レジストの触媒作用による酸の発生を加速させたりするために行われるものであり、慣用されている条件を採用することができる。

【0027】

図 1 ( c ) におけるパターン部分 1 8 の拡大図を、図 2 に示す。

アルカリ現像工程を経てパターンを構成する際、界面活性剤 1 3 はレジスト 1 1 上部だけで無く、パターン側壁部にも移動して界面に配列する。界面活性剤 1 3 は低分子で極性の高い種類では、分子エネルギーが高いために、即座にレジスト 1 1 中を移動して界面に配列し易いと考えられる。パターン界面へ界面活性剤 1 3 が配列することにより、界面活性剤 1 3 の極性部位（親水性基）1 4 がレジスト 1 1 内部に向き、ポリマーミクロ構造体の極性と相互作用することでポリマーのミクロ結晶構造自体の配向が起きる。

【0028】

以上のプロセスにより、パターン界面にポリマーが均一に存在し、レジストポリマーのミクロ構造を適正化することで、ラインエッジラフネスを低減させることができる。そして、このように、ラインエッジラフネスが低減されたパターンを下地層の各種加工に適用した場合、微細パターンの半導体装置を高い製造歩留まりで、製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図 1】本発明のレジストを用いた場合のパターン形成方法を工程順に示す概略断面図。

【図 2】本発明の原理を説明するためのパターンの拡大模式図。

【図 3】従来のレジストによるパターン形成方法を工程順に示す概略断面図。

【図 4】本発明が克服する現象の要因を示す図（パターン断面図）。

【符号の説明】

10

20

30

40

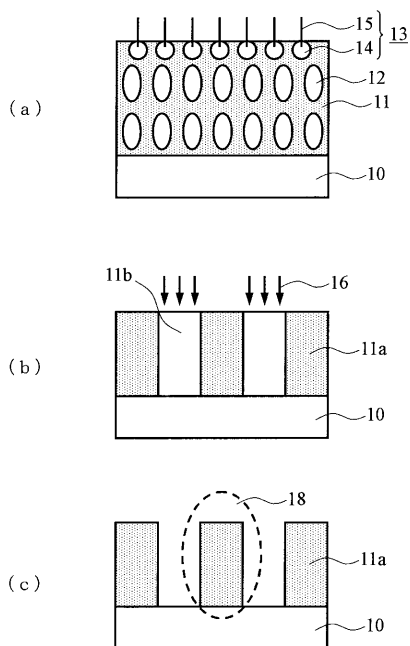
50

## 【 0 0 3 0 】

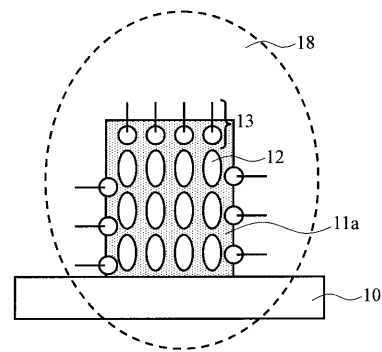
- 1 0、3 0 : 下地層
- 1 1、3 1 : 塗布レジスト
- 1 1 a、3 1 a : レジストの非露光領域
- 1 1 b、3 1 b : レジストの露光領域
- 1 2、3 2 : ポリマーのミクロ構造体
- 1 3 : 界面活性剤
- 1 4 : 親水性基
- 1 5 : 疎水性基
- 1 6、3 6 : 露光におけるエネルギー照射部分を示す矢印
- 1 8、3 8 : パターン部分

10

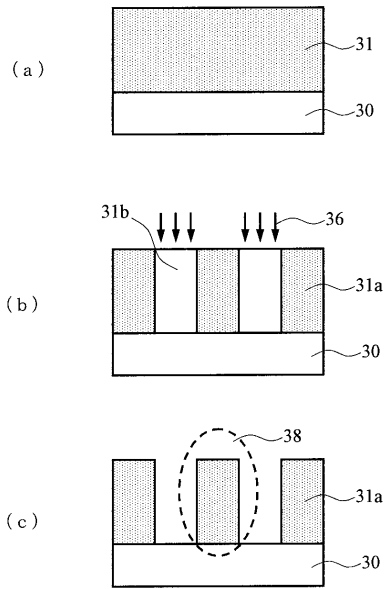
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

