

(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2004-272049  
(P2004-272049A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/075	G03F 7/075 511	2H025
C23C 14/28	C23C 14/28	4K029
G03F 7/004	G03F 7/004 521	5F058
H01L 21/027	H01L 21/316 C	
H01L 21/316	H01L 21/30 502R	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)		

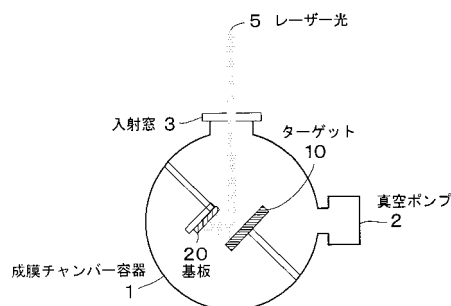
(21) 出願番号	特願2003-64586 (P2003-64586)	(71) 出願人	390014306 防衛庁技術研究本部長 東京都新宿区市谷本村町5番1号
(22) 出願日	平成15年3月11日(2003.3.11)	(74) 代理人	100079290 弁理士 村井 隆
特許法第30条第1項適用申請有り 2003年1月30日 社団法人レーザー学会発行の「レーザー学会学術講演会第23回年次大会講演予稿集」に発表		(72) 発明者	大越 昌幸 神奈川県横須賀市走水2-21-D-304
		(72) 発明者	井上 成美 神奈川県横須賀市浦賀町6-18-161
		(72) 発明者	高尾 寛弘 神奈川県横須賀市東浦賀町1-49-2-501
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 Si-O-Si 結合を含む固体化合物膜の形成方法、固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法、パターン形成方法及びリソグラフィー用レジスト

(57) 【要約】

【課題】 Si-O-Si 結合を含む固体化合物の薄膜化を図り、並びに薄膜化した Si-O-Si 結合を含む固体化合物の微細パターン形成を行う。

【解決手段】 成膜チャンパー容器 1 内に Si-O-Si 結合を含む化合物をターゲット 10 として設置し、その表面にレーザー光を低エネルギー密度で照射しアブレーションを行う。ターゲット 10 と対向した基板 20 上には、ターゲット組成と同一の膜が形成する。また、Si-O-Si 結合を含む固体化合物膜に真空紫外レーザー光を照射することにより、露光部分のみ酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) に改質される。したがって、化学薬品の種類を選択することにより、露光部あるいは未露光部のみを化学エッチングでき、Si-O-Si 結合を含む固体化合物膜あるいは酸化ケイ素膜の微細パターンが形成できる。



【選択図】 図 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

Si - O - Si 結合を含む固体化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に同一組成の膜を形成することを特徴とするレーザー光を用いた Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の形成方法。

**【請求項 2】**

Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜に波長 200 nm 以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質することを特徴とする真空紫外光を用いた Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法。

**【請求項 3】**

Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜に波長 200 nm 以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質し、前記 Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の光吸収係数に制限されずに当該酸化ケイ素への改質部を透過させて前記波長 200 nm 以下の光をより深く侵入させることを特徴とする真空紫外光を用いた Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法。

**【請求項 4】**

Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜に波長 200 nm 以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質した後、改質部あるいは未改質部いずれかを化学的あるいは物理的にエッチングして、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜あるいは酸化ケイ素膜のパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

**【請求項 5】**

Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜であって、波長 200 nm 以下の光照射で露光部分のみが酸化ケイ素に改質でき、改質部あるいは未改質部いずれかを化学的あるいは物理的にエッチングできることを特徴とする波長 200 nm 以下の露光光源を用いるリソグラフィ用レジスト。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の形成方法、固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法、パターン形成方法及びリソグラフィ用レジストに係り、とくに Si - O - Si 結合を含む固体化合物のレーザーアブレーションを利用した膜形成方法、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜への真空紫外光照射による酸化ケイ素への改質方法、その後のエッチングとを組み合わせたパターン形成方法及びリソグラフィ用レジストに関するものであり、従来困難とされてきた Si - O - Si 結合を含む固体化合物の薄膜化、並びに同化合物膜あるいは酸化ケイ素膜の微細パターン形成が可能となる。これらの結果は、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜が、次世代の F<sub>2</sub> レーザリソグラフィ用レジストとして適用可能になる等、その用途は電気、電子のみならずあらゆる分野で有用である。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜は、一部の種類において溶液のスピンコート法により形成されている。しかし、膜厚 1 μm 以下の薄膜領域では、膜厚の精密な制御が困難である。また、Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の微細パターン形成は、露光光源に合わせた新規の Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜を開発し、リソグラフィ技術を利用して行う必要がある。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

従来の方法で困難とされてきた、Si - O - Si 結合を含む固体化合物の薄膜化を、膜厚を精密に制御しながら行うこと、並びに Si - O - Si 結合を含む固体化合物膜の真空紫外光源による汎用的な改質方法及びその改質方法を利用した同化合物膜の微細パターン形

10

20

30

40

50

成方法の確立を課題とする。

【0004】

本発明は、上記の点に鑑み、膜厚を精密に制御可能なレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

また、本発明は、真空紫外光によるSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法及びその改質方法を利用した前記化合物膜あるいは酸化ケイ素膜のパターン形成方法を提供することをもう一つの目的とする。

【0006】

さらに、本発明は、前記固体化合物膜が真空紫外光で改質でき、改質部あるいは未改質部がエッチングできる性質を利用したリソグラフィ用レジストを提供することをさらにもう一つの目的とする。

【0007】

本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本願請求項1の発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の形成方法は、Si-O-Si結合を含む固体化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に同一組成の膜を形成することを特徴としている。

【0009】

本願請求項2の発明に係る真空紫外光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法は、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜に波長200nm以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質することを特徴としている。

【0010】

本願請求項3の発明に係る真空紫外光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法は、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜に波長200nm以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質し、前記Si-O-Si結合を含む固体化合物膜の光吸収係数に制限されずに当該酸化ケイ素への改質部を透過させて前記波長200nm以下の光をより深く侵入させることを特徴としている。

【0011】

請求項3の発明では、改質層(酸化ケイ素)の光の吸収係数が低いことを利用して真空紫外光をより深部へ侵入させ、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜の光吸収係数に制限されずに、1μm以上の膜厚を有する厚膜にも適用可能である。

【0012】

本願請求項4の発明に係るパターン形成方法は、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜に波長200nm以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質した後、改質部あるいは未改質部いずれかを化学的あるいは物理的にエッチングして、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜あるいは酸化ケイ素膜のパターンを形成することを特徴としている。

【0013】

本願請求項5の発明に係る波長200nm以下の露光光源を用いるリソグラフィ用レジストは、Si-O-Si結合を含む固体化合物膜であって、波長200nm以下の光照射で露光部分のみが酸化ケイ素に改質でき、改質部あるいは未改質部いずれかを化学的あるいは物理的にエッチングできることを特徴としている。

【0014】

請求項5の発明は、大規模集積回路製作のためのリソグラフィ用レジストとして好適に利用できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の形成方

10

20

30

40

50

法、真空紫外光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物膜の酸化ケイ素への改質方法、パターン形成方法及びリソグラフィ用レジストの実施の形態を図面に従って説明する。

【0016】

図1は本発明の実施の形態で用いる成膜装置の例であり、1は成膜チャンバー容器であり、真空ポンプ(例えば、ターボ分子ポンプ)2で真空排気されている。この成膜チャンバー容器1内にSi-O-Si結合を含む固体化合物としてのシリコン(有機ポリシロキサン)ターゲット10が配置され、またこれに対向してシリコン(Si)基板20が配置されている。そして、合成石英製の入射窓3が成膜チャンバー容器1に設けられており、その入射窓3を通して外部のレーザー光源よりレーザー光5が前記シリコンターゲット10に照射されるように設定されている。

10

【0017】

図1の構成において、成膜チャンバー容器1内を真空ポンプ2により $4.4 \times 10^{-5}$  Torr以下に真空排気した後、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)を、入射窓3を通して、シリコンターゲット10に照射し、ターゲット10と対向した位置に設置されたシリコン基板20に対して、基板温度を室温(常温)としてアブレーション(パルスレーザーデポジション)による成膜を行う。

【0018】

ターゲット10上でのレーザー光の照射エネルギー密度を、 $50 \sim 90 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲で変化させて成膜を行った。レーザー光の繰り返し周波数は5Hzとし、形成膜の膜厚が120~150nmとなるようにレーザー光照射時間を変化させた。

20

【0019】

図2は、前記レーザー光のエネルギー密度を $65 \text{ mJ/cm}^2$ 及び $90 \text{ mJ/cm}^2$ としたときの、シリコン基板20上の形成膜のフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトルを示している。比較のため、シリコンターゲットのスペクトルも併せて示してある。レーザーエネルギー密度が $65 \text{ mJ/cm}^2$ の場合、前記形成膜のFT-IRスペクトルには $2900 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{CH}_3$ 基のピーク及び $1260 \text{ cm}^{-1}$ のSi- $\text{CH}_3$ 結合のピークが見られた。前記形成膜のスペクトルはターゲットとほぼ同じであり、形成膜とターゲットとの組成はほぼ同一であることがわかった。

【0020】

しかし、レーザー光の照射エネルギー密度を $90 \text{ mJ/cm}^2$ まで高くすると、 $\text{CH}_3$ 基やSi- $\text{CH}_3$ 結合のピークはほとんど見られなくなり、また形成膜中のSi-O-Si結合を示す $1000 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク形状も変化した(ターゲット10と同一組成の膜ではないことを示す)。

30

【0021】

なお、図示していないが、レーザー光の照射エネルギー密度が $50 \text{ mJ/cm}^2$ の場合は、前記ターゲット組成と同一の形成膜が形成できたが、形成膜の堆積速度は減少した。

【0022】

従って、ArFレーザー光を用いる場合、ターゲットのアブレーションしきい値以上で $90 \text{ mJ/cm}^2$ 未満の低い照射エネルギー密度のレーザー光照射により、シリコン膜が形成できることが判明した。また、その膜厚はレーザーのパルス数で制御可能であり、その膜厚制御はナノメートルオーダーであること、つまり高精度の膜厚制御が可能であることがわかった。

40

【0023】

なお、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)を使用した場合を説明したが、使用するレーザー光はこれに限定されず(波長200nm以下に限定されない)、Si-O-Si結合を含む固体化合物ターゲットと同一組成の形成膜が得られるものを選択する。

【0024】

図3は、図2のシリコンターゲットと同一組成の形成膜(レーザー光の照射エネルギー密度 $65 \text{ mJ/cm}^2$ )に、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光(波長157nm)を照射したとき

50

のFT-IRスペクトルである。レーザー光の照射エネルギー密度は $21\text{ mJ/cm}^2$ 、パルス繰り返し周波数 $10\text{ Hz}$ 、照射時間5分とした。 $\text{F}_2$ レーザー光照射後、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{CH}_3$ 基のピーク及び $1260\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si-CH}_3$ 結合のピークは全く見られなくなり、さらに $\text{Si-O-Si}$ 結合を示すピークの形状変化とともに、そのピーク位置が $1060\text{ cm}^{-1}$ にシフトした。この新たなピーク位置は、熱酸化ケイ素膜の場合と一致することが判明した。従って、シリコン膜への $\text{F}_2$ レーザー光の照射により、露光部分のみが酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )に改質されることが明らかとなった。

#### 【0025】

なお、酸化ケイ素への改質のために使用する光は $\text{F}_2$ レーザー光に限定されず、波長 $200\text{ nm}$ 以下の真空紫外光を使用できる。

10

#### 【0026】

図2のシリコンターゲットと同一組成の形成膜(すなわちシリコン薄膜)上に金属マスク(貫通穴の直径約 $1\text{ mm}$ )を予め密着させ、 $\text{F}_2$ レーザー光を照射した。その後、露光された試料を $1\text{ wt}\%$ のフッ酸に30秒間浸漬し光学顕微鏡により観察した。その結果を図4に示す。表面粗さ計を用いた計測からも、露光部分のみが完全に化学エッチングされ、シリコン薄膜のパターン形成が可能となることが判明した。フッ酸の代わりに、シリコンを溶かす有機溶媒を用いれば、酸化ケイ素膜の微細パターン形成が可能となることもわかった。

#### 【0027】

このことから、 $\text{Si-O-Si}$ 結合を含む固体化合物膜であって、波長 $200\text{ nm}$ 以下の光照射で露光部分のみが酸化ケイ素に改質でき、改質部あるいは未改質部いずれかを化学的にエッチングできる波長 $200\text{ nm}$ 以下の露光光源を用いるリソグラフィ用レジストを実現できていることがわかる。なお、上記例では化学的エッチングであるが、改質部又は未改質部の物理的エッチング処理も可能である。

20

#### 【0028】

なお、 $\text{Si-O-Si}$ 結合を含む固体化合物膜に波長 $200\text{ nm}$ 以下の光を照射し、露光部分のみを酸化ケイ素に改質し、その後、さらに当該酸化ケイ素への改質部を透過させて前記波長 $200\text{ nm}$ 以下の光を照射する方法をとれば、改質層(酸化ケイ素)の光の吸収係数が低いことを利用して真空紫外光をより深部へ侵入させ、 $\text{Si-O-Si}$ 結合を含む固体化合物膜の光吸収係数に制限されずに、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する厚膜にも適用できる。

30

#### 【0029】

以上本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なのは当業者には自明であろう。

#### 【0030】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来困難とされてきた $\text{Si-O-Si}$ 結合を含む固体化合物の薄膜化を、膜厚を精密に制御しながら行うことができ、また $\text{Si-O-Si}$ 結合を含む固体化合物膜の真空紫外光源による汎用的な改質方法及びその改質方法を利用した同化合物膜の微細パターン形成方法が確立でき、次世代の $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィ用レジストとしても利用可能である等、大規模集積回路製作のための必要不可欠な技術となる。また本発明は、これらエレクトロニクス分野にとどまらず、マイクロマシーニングやマイクロ化学分析システム等、今後微細加工を利用して発展するデバイス製作分野に多大に利用可能である。

40

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態で用いる成膜のための装置を示す模式的な構成図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る膜形成方法において、シリコンの $\text{ArF}$ エキシマレーザーアブレーションにより堆積した形成膜について、レーザー光の照射エネルギー密度を変化させて形成した場合の、波数と透過率との関係を示すフーリエ変換赤外吸収スペクトル図である。

50

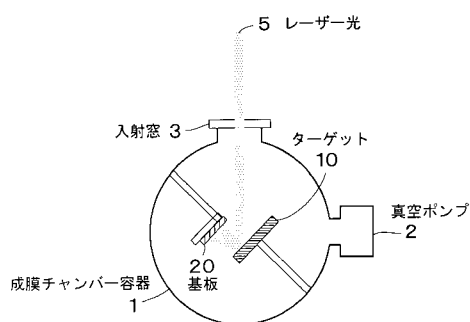
【図3】本発明の実施の形態に係る改質方法において、図2において形成したシリコーン膜（エネルギー密度約  $65 \text{ mJ/cm}^2$ ）と、その膜に  $\text{F}_2$  エキシマレーザーを照射して酸化ケイ素に改質した膜の、波数と透過率との関係を示すフーリエ変換赤外吸収スペクトル図である。

【図4】本発明の実施の形態に係るパターン形成について、シリコーン膜上に金属マスク（直径約  $1 \text{ mm}$ ）を密着させ、 $\text{F}_2$  レーザーを照射した後、 $1 \text{ wt} \%$  のフッ酸で  $30$  秒間化学エッチングしたときの光学顕微鏡写真図である。

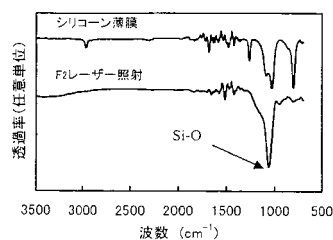
【符号の説明】

- 1 成膜チャンパー容器
- 2 真空ポンプ
- 3 入射窓
- 5 レーザー光
- 10 シリコーンターゲット
- 20 シリコン基板

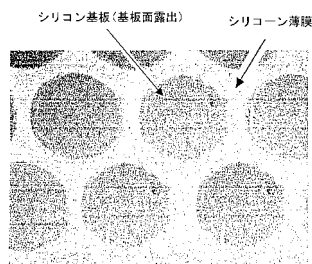
【図1】



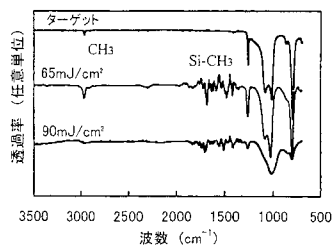
【図3】



【図4】



【図2】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AB16 AB20 AC08 AD01 AD03 BB10 BH00 BH01  
BJ10 CB33 FA10 FA39 FA40  
4K029 AA06 BA46 CA01 DB20 GA00  
5F058 BC02 BF11 BF78