

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-3176

(P2001-3176A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C	18/14	C 2 3 C 18/14	4 K 0 2 2
C 2 3 F	4/00	C 2 3 F 4/00	A 4 K 0 5 7
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L 21/30	5 3 1 Z 5 F 0 0 4
	21/3065	21/302	J 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-159436

(22) 出願日 平成11年6月7日(1999.6.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-112799

(32) 優先日 平成11年4月20日(1999.4.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391012718

岡崎国立共同研究機構長

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

(72) 発明者 宇理須 恒雄

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地 岡

崎国立共同研究機構・分子科学研究所内

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

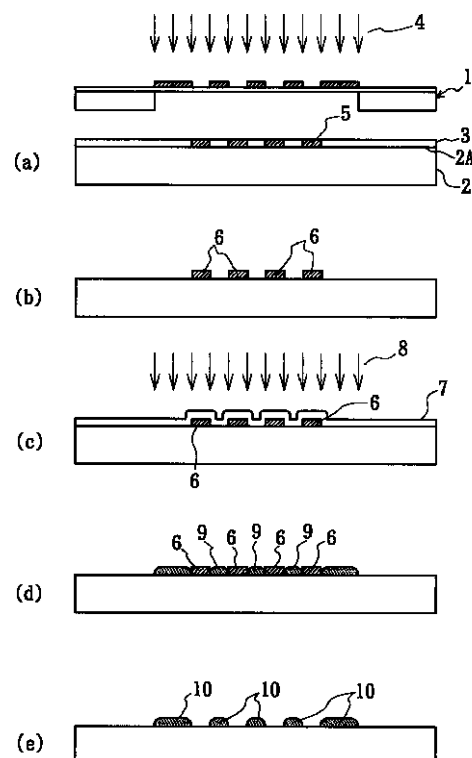
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 nmオーダの微細な構造パターンを再現性よく量産することが可能な新たな形成方法を提供する。

【解決手段】 基板2の一方の主面2A上にレジスト膜3を形成する。次いで、X線露光用マスク1を介してX線4をレジスト膜3に照射し、露光パターン5を形成する。次いで、レジスト膜3に現像処理を施すことにより、露光パターン5を選択的に除去してレジストパターン6を形成する。次いで、真空紫外線吸収材料からなる被処理部材7を、レジストパターン6を覆うようにして基板2の主面2A上に形成する。次いで、被処理部材7に真空紫外光領域に波長ピークを有する電子シンクロトロン放射光8を照射して、分解金属膜を析出させる。そして、レジストパターン6を除去することにより、析出した金属膜9がレジストパターン6のピッチの挟間に堆積してなる微細構造パターン10を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の主面上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対し所定のマスクパターンを介して X 線を照射し、現像処理を施すことにより、レジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターン上に真空紫外光吸収材料からなる被処理部材を形成する工程と、

前記被処理部材に真空紫外光を照射することにより前記被処理部材を分解して金属膜を析出させた後、前記レジストパターンを除去することにより、前記基板上に前記紫外線吸収材料からなる微細な構造パターンを形成する工程と、

を含むことを特徴とする、微細構造パターンの形成方法。

【請求項 2】 前記真空紫外線吸収材料は、有機金属化合物からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の微細構造パターンの形成方法。

【請求項 3】 前記真空紫外光の波長は、前記真空紫外線吸収材料の最大吸収波長に同調させたことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の微細構造パターンの形成方法。

【請求項 4】 前記真空紫外光は、電子シンクロトロン放射光であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一に記載の微細構造パターンの形成方法。

【請求項 5】 前記真空紫外光の偏光は、前記被処理部材の配向方向に対応させて選択したことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一に記載の微細構造パターンの形成方法。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の方法によって形成された微細構造パターンをマスクとして所定の部材にエッチング処理を施し、前記微細構造パターンに応じた微細構造を有する部材を形成することを特徴とする、微細構造部材の形成方法。

【請求項 7】 前記エッチング処理は、エッチングガスに真空紫外光を照射吸収させ、前記エッチングガスを分解又は励起させてなる活性分子を用いることを特徴とする、請求項 6 に記載の微細構造部材の形成方法。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の方法によって形成された微細構造パターンをマスクとして所定の部材にエッチング処理を施し、前記微細構造パターンに応じた微細構造を有する部材を形成するとともに、この部材を選択結晶成長のマスクとして用いることにより所定の基材上に単結晶をエピタキシャル成長させ、前記基材上に前記微細構造パターンに応じた微細構造を有する単結晶を形成することを特徴とする、単結晶微細構造の形成方法。

【請求項 9】 前記エッチング処理は、エッチングガスに真空紫外光を照射吸収させ、前記エッチングガスを分解又は励起させてなる活性分子を用いることを特徴とす

る、請求項 8 に記載の単結晶微細構造の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細構造パターンの形成方法に関し、さらに詳しくは、半導体材料、高分子材料、セラミックス材料、有機材料などの表面あるいは表面層に数 nm から数十 nm の寸法の極めて微細構造パターンを形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ナノメータの寸法の微細パターンを形成する従来の方法としては、①微細なスポットに絞った電子ビームを利用して基板表面の酸化膜の膜質を微細な領域だけ改質する方法、②基板表面の微細な領域だけ膜を形成する方法、③走査型トンネル電子顕微鏡 (SYM) により同様に微細な構造を形成する方法、又は④放電プラズマを用いたエッチングを用いた方法、⑤放電プラズマを用いた膜形成の方法などがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記①~③の方法によれば、ある程度微細な構造パターンを形成することはできるが、それらを量産することができないという問題があった。一方、上記④及び⑤の方法によれば、ある程度微細な構造パターンを量産することはできるが、加工表面にナノメータ以上の深さの致命的な損傷を与える場合があった。また、上記いずれの方法においても nm オーダの微細な構造パターンを再現性良く得ることは困難であった。

【0004】本発明は、nm オーダの微細な構造パターンを再現性よくかつ損傷なく量産することが可能な新たな形成方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板の主面上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対し所定のマスクパターンを介して X 線を照射し、現像処理を施すことにより、レジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターン上に真空紫外光吸収材料からなる被処理部材を形成する工程と、前記被処理部材に真空紫外光を照射することにより前記被処理部材を分解して金属膜を析出させた後、前記レジストパターンを除去することにより、前記基板の上に前記真空紫外線吸収材料からなる微細な構造パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする、微細構造パターンの形成方法である。

【0006】本発明は、nm オーダの解像力を有する X 線を用いて露光現像処理を行っているので、極めて微細なピッチを有するレジストパターンを大量に生産することができる。また、微細構造パターンを形成する被処理部材を紫外線吸収材料から構成するとともに、前記被処理部材に一括して真空紫外光を照射し、前記被処理部材を分解させるようにしている。すると、前記被処理部材

が分解して生成する金属膜が前記レジストパターンのピッチの挟間に堆積する。したがって、前記レジストパターンを除去することによって、前記のように堆積した真空紫外線吸収材料である金属膜からなる微細な構造パターンを形成することができる。

【0007】本発明は、X線による露光現像処理を用いてレジストパターンを形成するとともに、真空紫外光の一括照射によって微細な構造パターンを形成するようにしている。したがって、nmオーダの微細な構造パターンを大量に生産することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に則して詳細に説明する。図1は、本発明の微細構造パターンの形成方法の一例を示す工程図である。最初に、図1(a)に示すように、基板2の一方の主面2A上にスピンコート法などによりレジスト膜3を形成する。次いで、X線露光用マスク1を介してX線4をレジスト膜3に照射する。すると、レジスト膜3に露光パターン5が形成される。次いで、図1(b)に示すように、レジスト膜3に現像処理を施すことにより、露光パターン5を選択的に除去してレジストパターン6を形成する。

【0009】次いで、図1(c)に示すように、蒸着法などによって真空紫外線吸収材料からなる被処理部材7を、レジストパターン6を覆うようにして基板2の主面2A上に形成する。次いで、被処理部材7に真空紫外光領域に波長ピークを有する電子シンクロトン放射光8を照射する。すると、図1(d)に示すように、被処理部材7は電子シンクロトン放射光の真空紫外光領域にある光を吸収することによって分解し、金属膜9を析出し、レジストパターン6のピッチの挟間に堆積する。次いで、図1(e)に示すように、レジストパターン6を溶剤を用いて除去することにより、前記金属膜からなる微細構造パターン10を基板2の主面2A上に形成することができる。

【0010】X線露光用マスク1としては、X線露光用のメンブレンマスクなどを用いることができる。基板2は、半導体単結晶材料、絶縁体単結晶材料、高分子材料などから構成することができる。

【0011】被処理部材7を構成する紫外線吸収材料としては、ジメチルアルミニウムハイドライド、トリメチルアルミニウムハイドライド、アリルシクロペンタジエニルパラジウム、及びデカボランなどのハイドライド系の有機金属化合物の他、モリブデン、タングステンなどのヘキサカルボニル、又はニッケルテトラカルボニル、鉄ペンタカルボニルなどのカルボニル系の有機金属化合物を使用することができる。

【0012】また、上記においては真空紫外線吸収材料からなる被処理部材7に電子シンクロトン放射光を照射している。しかしながら、被処理部材に照射する真空紫外線は、前記電子シンクロトン放射光に限定されるも

のではない。但し、前記真空紫外線吸収材料の吸収波長に同調したピーク波長を有するものが好ましい。これによって、真空紫外線強度が比較的小さい場合においても、前記真空紫外線吸収材料をより効率的に分解することができる。さらに、真空紫外線吸収材料が複数の吸収波長を有する場合は、前記同様の理由から最大吸収波長に同調したピーク波長を有する真空紫外線を用いることが好ましい。

【0013】具体的には、前記電子シンクロトン放射光の他に、放電プラズマ線源、レーザー線源などを使用することができる。しかしながら、電子シンクロトン放射光は、5~100nmの真空紫外光領域に大きな波長ピークを有する。したがって、真空紫外線吸収材料、特に有機金属材料の分解を簡易に行うことができる。

【0014】また、被処理部材7の形成は、上記蒸着法の他にスパッタリング法、MOCVD法、及び低温凝集法など公知の技術を用いて形成することができる。この被処理部材の形成方法及びこの被処理部材を構成する真空紫外線吸収材料の種類によって、形成された被処理部材は異方性を有し、被処理部材を構成する粒子が特定方向に配向してなる場合がある。この場合においては、被処理部材に照射する真空紫外線の偏光方向を、前記被処理部材の配向方向と一致させることが好ましい。これによって、被処理部材の分解を簡易かつ効率的に行うことができる。真空紫外線の偏光方向は、多層膜ミラーや多層膜偏光子などの光学部品を用いることによって、被処理部材の配向方向と一致させる。

【0015】図2は本発明の形成方法によって形成された微細構造パターンを利用して、微細構造を有する部材を形成する場合の一例を示した工程図である。図2においては、図1に示す微細構造パターン10を用いて基板2を加工し、基板2自体に微細構造パターンを形成する場合を示している。最初に、図2(a)に示すように、基板2を例えば所定のチャンパーに設置した後、チャンパー内を紫外光領域に光の吸収波長を有するエッチングガス11で充填する。次いで、このエッチングガス11に前記同様に電子シンクロトン放射光8を照射する。

【0016】すると、エッチングガスは気相あるいは表面に吸着した状態で、電子シンクロトン放射光8の紫外光領域に存在する光を吸収して分解あるいは励起され、活性なエッチングガスとなる。この活性エッチングガスは、基板2の微細構造パターン10から露出した部分と反応する。その結果、図2(b)に示すように、基板2の表面部分がエッチングされ、微細構造パターン10を有機溶剤などによって除去することによって、微細構造12を有する基板2を得ることができる。

【0017】図2に示す方法では、図1における工程において微細構造パターン10をエッチング耐性の高い材料から形成しておくことにより、エッチング耐性の低い

レジストを使用する場合に比べて、使用可能なエッチング技術の範囲を広げることができる。例えば、微細構造パターン10をジメチルアルミニウムの分解より形成したAl金属膜から形成することによって、以下に示すようなエッチングガスを用いた場合においても、上記エッチング処理に十分耐え得る微細構造パターンを形成することができる。

【0018】また、図2に示す方法では、エッチングガスに光を照射吸収させることによって前記エッチングガスを分解又は励起させる、いわゆる光化学反応を用いている。したがって、従来のようなリアクティブイオンエッチング法などのプラズマエッチング法などと比較して、非加工部分などの基板の損傷を著しく低減することができる。

【0019】上記紫外光領域に光の吸収波長を有するエッチングガスとしては、 $SF_6$ 、 $XeF_2$ 、 $CF_4$ 、 $Cl_2$ 、 $H_2$ 、及びこれらのガスの放電生成物などを例示することができる。また、エッチング速度を調節する目的で、前記ガス中に $O_2$ ガスや $H_2$ ガスを混合させることもできる。

【0020】図3は、図2同様に、本発明の形成方法によって形成された微細構造パターンを利用して、単結晶からなる微細構造を形成する場合の例を示した工程図である。最初に、図1に示す工程によって基板2上に微細構造パターン10を形成しておく。但し、この場合においては、基板2上にシリコン酸化膜21を予め形成しておき、このシリコン酸化膜21上に微細構造パターン10を形成した。

【0021】次いで、図2(a)の場合と同様に、例えば、基板2を所定のチャンパー内に設置する。そして、このチャンパー内を前記同様の紫外光領域に吸収波長を有するエッチングガス11で充填する。次いで、図3(a)に示すように、前記エッチングガスに電子シンクロトロン放射光8を照射することによって、シリコン酸化膜21の露出部分をエッチングする。すると、図3(b)に示すような酸化物微細構造パターン22を得ることができる。

【0022】次いで、図3(c)に示すように、有機溶剤で微細構造パターン10を除去した後、この酸化物微細構造パターン22をマスクとしてガスソース分子線エピタキシー法などを用いることにより、基板2を構成する材料と同じ又は異なる材料からなる単結晶23を選択的に成長させることができる。そして、酸化物微細構造パターン22を溶剤などによって除去することにより、図3(d)に示すような単結晶微細構造24を形成することができる。

【0023】図3に示す方法を用いることによって、単結晶からなる微細構造パターンを簡易かつ量産的に形成することができる。さらに、図2の場合と同様にプラズマエッチングの問題やエッチング耐性の問題をも回避す

ることができる。また、従来のリフト・オフ法を用いる場合に比較して、微細構造の基板上への密着性が向上する。

#### 【0024】

##### 【実施例】実施例1

本実施例では、図1に示す工程に基づいて微細構造パターンを形成した。基板2には、大きさ15mm×15mmの単結晶Siからなる基板を用いた。この基板2上にスピコートによってレジスト膜3を厚さ0.05 $\mu$ mに形成した。次いで、X線露光用のメンブレンマスクを介してX線をレジスト膜3に照射し、露光パターン5を形成した。次いで、レジスト膜3に現像処理を施すことによってレジストパターン6を形成した。次いで、基板を約-173 $^{\circ}$ Cに冷却し、ジメチルアルミニウムガスに $5 \times 10^{-8}$ Torrの圧力下で約400秒間露出し、これにより被処理部材7を、レジストパターン6を覆うようにして厚さ100~1000 $\text{nm}$ に形成した。次いで、ピークエネルギー約77eVの単色化した、約0.01W/cm<sup>2</sup>強度の電子シンクロトロン放射光8を被処理部材7に照射した。すると、被処理部材7は分解して金属Alを析出し、レジストパターン6のピッチの挟間に金属Alを堆積した。その後、レジストパターン6を溶剤によって除去することにより、ピッチ100nm、幅50nmの微細構造パターン10を得た。

##### 【0025】実施例2

本実施例では、図3に示す工程に基づいて単結晶微細構造を形成した。基板2には、実施例1と同様のものを用いた。そして、この基板2の主面上に厚さ0.05 $\mu$ mのシリコン酸化膜21を形成した。次いで、実施例1と同様にしてピッチ100nm、幅50nmの微細構造パターン10を形成した。このアセンブリを真空紫外光導入窓を有するチャンパー内に設置するとともに、このチャンパー内にエッチングガスとして $SF_6$ ガスを導入した。なお、このときのチャンパー内の圧力は0.02Torrであった。次いで、真空紫外光導入窓から約1W/cm<sup>2</sup>の強度の電子シンクロトロン放射光8をチャンパー内に導入し、 $SF_6$ ガスに照射した。照射時間は約50分とした。そして、シリコン酸化膜21の露出部分をエッチングすることによって、酸化物微細構造パターン22を得た。

【0026】次いで、この酸化物微細構造パターン22をマスクとして、基板2上にSi単結晶23を分子線エピタキシー法によって厚さ0.1 $\mu$ mに形成した。なお、ガスソースとしては、ジシランを用いた。またエピタキシー時の基板2の温度は700 $^{\circ}$ Cに保持した。さらに成膜時間は約10分間であった。次いで、シリコン酸化膜21及び微細構造パターン22を希フッ酸によって除去することにより、ピッチ100nm、幅40~50nmのSiからなる単結晶微細構造24を得た。なお、本実施例ではSiを基板とするものであるが、これ以外に

GaAs、InGaAs、InPなどを基板として同様な結晶成長を行い、良好な結果が得られることを確認した。

【0027】以上、発明の実施の形態に則して本発明を説明してきたが、本発明の内容は上記に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいて、あらゆる変形や変更が可能である。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の微細構造パターン形成方法によれば、nmオーダの微細構造パターンを量産することができる。また、このようにして形成した微細構造パターンをマスクとして用いることにより、エッチング耐性を問題とすることなく、基板自体に微細構造を形成することができ、また、分子線エビタキシー法などを併用することにより、単結晶からなる微細構造を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の微細構造パターンの形成方法の一例を示す工程図である。

【図2】 本発明の形成方法によって形成された微細構造パターンを利用して、微細構造を有する部材を形成する

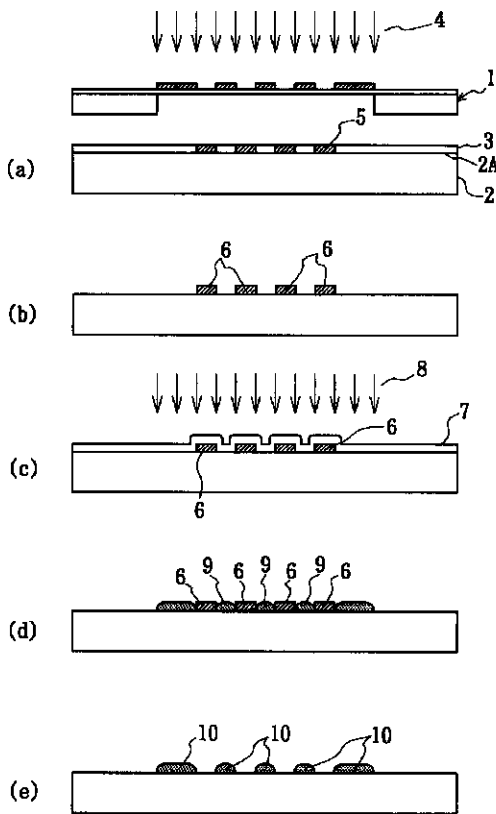
場合の一例を示した工程図である。

【図3】 本発明の形成方法によって形成された微細構造パターンを利用して、微細構造を有する部材を形成する場合の他の例を示した工程図である。

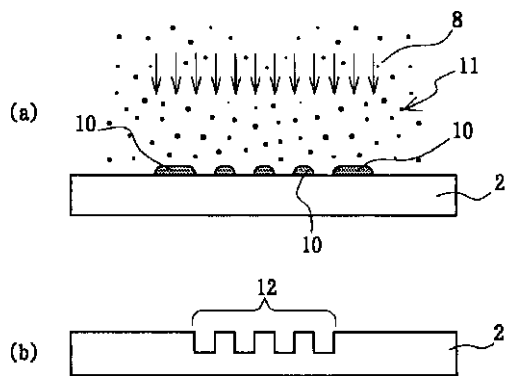
【符号の説明】

- 1 X線露光用マスク
- 2 基板
- 3 レジスト膜
- 4 X線
- 5 露光パターン
- 6 レジストパターン
- 7 被処理部材
- 8 電子シンクロトロン放射光
- 9 析出した金属膜の一部
- 10 微細構造パターン
- 11 エッチングガス
- 12 微細構造
- 21 シリコン酸化膜
- 22 酸化物微細構造パターン
- 23 単結晶
- 24 単結晶微細構造

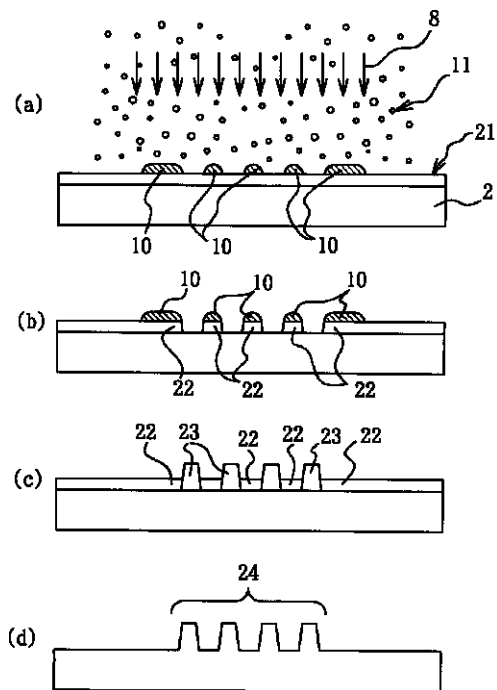
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- Fターム(参考) 4K022 AA01 AA05 AA41 BA02 BA35
- CA08 CA26 DA08 EA03
- 4K057 DA11 DB06 DB20 DC10 DD06
- DD10 DE01 DE06 DE08 DE20
- DK03 DK10 DN01
- 5F004 AA04 BB02 BB03 BD01 BD02
- DA01 DA04 DA18 DA19 DA24
- DB03 EA01 EA02 EB02
- 5F046 AA20 GC04