

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <i>G03F 7/004</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년10월11일 (11) 등록번호 10-0632196 (24) 등록일자 2006년09월28일
(21) 출원번호 10-1999-7011568	(65) 공개번호 10-2001-0013561
(22) 출원일자 1999년12월08일	(43) 공개일자 2001년02월26일
번역문 제출일자 1999년12월08일	
(86) 국제출원번호 PCT/JP1999/001792	(87) 국제공개번호 WO 1999/53378
국제출원일자 1999년04월05일	국제공개일자 1999년10월21일
(81) 지정국 국내특허 : 중국, 대한민국, 미국,	
	EP 유럽특허 : 독일, 프랑스, 영국, 이탈리아,
(30) 우선권주장 98-95681	1998년04월08일 일본(JP)
(73) 특허권자 에이제토 엘렉토로닉 마티리알즈 가부시키가이샤 일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄그린코트	
(72) 발명자 시모무라고지 일본오사카후다카쓰키시사이와이초1반1고	
	기노시타요시아키 일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810
	후나토사토루 일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810
	야마구치유코 일본가나가와켄이세하라시가사쿠보335노1베루니나니반칸203고
(74) 대리인 김영관 정상구 홍동오	

심사관 : 장정숙

---

**(54) 패턴 형성방법**

---

**요약**

본 발명은 유기 반사 방지막과 감광성 재료 막 사이의 경계면에서 반응 생성물의 형성을 억제하고 예칭 후에 예칭화 막의 잔사 수를 감소시킴으로써 고해상도 및 고정밀도의 예칭 패턴을 형성할 수 있는 패턴 형성방법에 관한 것이다. 폴리실리콘 막으로 이루어진 예칭화 막(11), 유기 반사 방지막(12), 및 산 발생제로서 오늄염 화합물(a)과 하나 이상의 설폰 화합물 및

설포네이트 화합물(b)을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료로 이루어진 감광성 재료 막(13)이 반도체 기판(10)에 설치되고, 마스크(14)를 통해 감광성 재료 막(13)이 노광된 다음, 현상하여 패턴화된 감광성 재료 막(13b)이 형성된다. 이 후에, 바람직하게는 반사 방지막을  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  혼합 가스로 드라이 에칭하고, 에칭화 막을 드라이 에칭하여 에칭화 막의 패턴을 형성한다.

## 대표도

도 1

## 색인어

유기 반사 방지막, 감광성 재료 막, 에칭화 막, 에칭 패턴, 드라이 에칭

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 패턴 형성방법, 특히, 반도체 기판상의 에칭화 막에 대해 당해 에칭화 막에 유기 재료로 이루어진 반사 방지막을 개재시켜 형성된 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로서 사용하여 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

복잡한 반도체 집적회로를 사용하는 시스템의 소형화에 따라 반도체 집적회로 패턴의 미세화가 보다 진전되고 있으며, 이에 수반하여 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로서 사용하는 패턴 석판인쇄법에서는 크기가 작은 칩 위에 복잡한 회로를 전사하는 것이 매우 곤란해지고 있다. 이러한 이유 중의 하나는, 노광용으로 조사되는 에너지 빔이 단파장화되어 기판 또는 에칭화 막으로부터 에너지 빔의 반사율이 높아지고 감광성 재료 막을 통과한 에너지 빔이 기판 또는 에칭화 막의 불균일한 단 차이 형상으로 인해 불균일한 방향으로 반사하여 감광성 재료 막에서의 미노광 영역을 감광시키는 것을 들 수 있다. 이것은 석판인쇄법에 의해 형성된 패턴에서 다수의 결함 및 치수 불균일을 발생시킨다. 이를 해결하기 위한 한가지 방법으로서, 감광성 재료 막 아래에 에너지 빔을 흡수하는 유기 반사 방지막을 설치하고, 이러한 반사 방지막에 의해 감광성 재료 막을 통과하는 에너지 빔을 흡수하여 에너지 빔이 감광성 재료 막을 통과한 후에 불균일한 방향으로 반사되는 것을 방지하는 방법이 제안되고 있다.

이러한 반사 방지막을 사용하는 종래의 패턴 형성방법은 도 3a 및 3b를 참조하면서 설명한다.

우선, 도 3a에 도시된 바와 같이, 반도체 기판(1)에 퇴적된 에칭화 막(2)에 유기 재료로 이루어지고 에너지 빔을 흡수하는 반사 방지막(3)을 형성하고 반사 방지막(3)에 다시 감광성 재료 막을 형성한다. 이어서, 감광성 재료 막에 마스크를 개재시켜 에너지 빔을 조사한 후에, 감광성 재료 막의 조사부 또는 비조사부를 현상액에 의해 제거하여 감광성 재료 막의 비조사부 또는 조사부로 이루어진 패턴화된 감광성 재료 막(4)을 형성한다. 이어서, 반사 방지막(3)에 대해 패턴화된 감광성 재료 막(4)을 마스크로서 사용하여 드라이 에칭을 실시하여, 반사 방지막(3)에서 패턴화된 감광성 재료 막(4)의 개구부와 대응하는 영역을 제거한다. 추가로, 패턴화된 감광성 재료 막(4)을 마스크로 하여 에칭화 막(2)을 드라이 에칭한 다음, 반사 방지막(3)과 감광성 재료 막(4)을 제거함으로써 도 3b에 도시된 바와 같은 반도체 기판(1)에 에칭화 막(2)으로 이루어진 패턴(2A)을 수득한다. 반사 방지막(3)을 설치함으로써 감광성 재료 막(4)을 통과하는 에너지 빔은 반사 방지막(3)에 흡수되며, 이에 따라 반도체 기판(1) 또는 에칭화 막(2)에 단 차이 형상이 존재해도 불균일한 반사가 없어지며 에너지 빔 비조사부가 감광되지 않으므로, 치수 정밀도가 양호한 에칭화 막 패턴(2A)이 형성된다.

그러나, 최근에 감광성 재료 막으로서 화학 증폭형 내식막 재료가 사용되는 경우가 많아지고 있지만, 감광성 재료 막으로서 화학 증폭형 내식막 재료를 사용하는 동시에 화학 증폭형 내식막 재료를 반사 방지막에 설치하는 경우, 도 3a에 도시된 바와 같이, 이러한 반사 방지막(3)과 감광성 재료 막(4)의 경계면에 반응 생성물(5)이 형성되는 것으로 판명되었다. 이러한 반응 생성물(5)은 종래의 현상 처리 조건 또는 에칭 조건에 따라 감광성 재료 막(4) 및 반사 방지막(3)을 처리하는 경우, 제거되지 않고 에칭화 막(2)에 잔류한다. 이러한 반응 생성물이 잔류한 채로 에칭화 막(2)에 대해 드라이 에칭을 실시하면 에칭화 막(2)에 잔류하는 반응 생성물(5)이 에칭 마스크로서 작용하여 도 3b에 도시된 바와 같이 원래부터 에칭 제거되어야 하는 영역(스페이스 영역)에 에칭화 막(2)으로 이루어진 잔사(6)가 형성되거나, 수직인 형상이 요구되는 에칭화 막(2)의

패턴 측벽(2a)이 불균일한 형상으로 되는 문제가 발생한다. 이러한 잔사(6)는 감광성 재료 막(4)의 패턴 개구율의 영향은 받지 않으며, 요컨대 패턴의 조밀에 관계없이 균일하게 발생한다. 따라서, 잔사(6)는 패턴이 밀집해 있는 영역에서 패턴 사이의 공간 부분에도 발생한다.

이러한 반사 방지막(3)과 감광성 재료 막(4)의 경계면에 생성되는 반응 생성물(5)을 제거하는 방법으로서, 반응 생성물을 제거할 수 있는 조건에서 드라이 에칭을 실시하여 반사 방지막(3)과 함께 반응 생성물을 제거하는 것으로 생각되지만, 반응 생성물(5)을 반사 방지막(3)에 대한 드라이 에칭에 의해 반사 방지막(3)과 함께 제거하는 방법은 다음과 같은 이유 때문에 에칭화 막의 패턴 형성방법으로서 효과적인 수단이라고는 할 수 없다. 즉, 반응 생성물(5)을 제거하기 위해서는 반사 방지막(3)을 제거하는 경우보다 강한 에칭 조건이 필요하며 반응 생성물을 제거할 수 있는 에칭 조건을 선택하면, 반사 방지막(3)과 동일한 에칭 특성을 갖는 패턴화된 감광성 재료 막(4)도 동시에 에칭되어 치수 정밀도가 양호한 내식막 패턴이 잔존하지 않게 된다. 따라서, 패턴화된 감광성 재료 막(4)이 마스크로서 기능을 다하지 않게 된다. 한편, 패턴화된 감광성 재료 막(4)이 드라이 에칭에 의해 가능한 한 제거되지 않는 에칭 조건을 사용하여 반사 방지막(3)에 대해 드라이 에칭을 실시하면, 에칭화 막(2)에 반응 생성물(5) 및 반사 방지막(3)이 많이 잔류하게 된다. 또한, 반사 방지막(3)에 대한 치수 제어성을 향상시키기 위해, 반사 방지막(3)의 측벽에 퇴적물이 형성되는 드라이 에칭 공정을 사용하면 반사 방지막(3)의 측벽으로부터 박리되어 떨어진 퇴적물이 에칭화 막(2)에 부착되거나 쉬워지며, 당해 퇴적물이 마스크로 되어 에칭화 막으로 이루어진 잔사(6)가 형성된다는 문제점도 발생한다.

반도체 기판(1)에 에칭화 막(2)으로 이루어지는 잔사(6)가 존재하거나, 에칭화 막(2)의 패턴 측벽(2a)이 불균일한 형상으로 되는 경우의 문제점은 도 4를 참조하여 다시 설명한다.

도 4는 도 3b에서 일점 쇄선(—)으로 둘러싸인 영역의 확대도이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 반도체 기판(1)에는 에칭화 막인 폴리실리콘막으로 이루어진 게이트 전극(7)이 형성되는 동시에 반도체 기판에서 게이트 전극(7) 사이의 영역, 요컨대 소스·드레인 영역(source drain region)에는 폴리실리콘 막으로 이루어진 잔사(6)가 존재한다. 또한, 게이트 전극(7)의 측면에는  $Si_3N_4$ , TEOS 또는 HTO 등의 절연성 재료로 이루어진 측벽(8)이 형성되는 동시에 집적회로 소자의 저항화를 감소시키기 위해 게이트 전극(7) 및 소스·드레인 영역의 표면은  $TiSi_2$  등에 의해 규화되어 규화물 층(9)에 의해 피복된다. 그러나, 게이트 전극(7)의 측면 형상이 불균일하므로 게이트 전극(7)이 측벽(8)으로부터 노광되며 게이트 전극(7)에서 측벽(8)으로부터 노광되어 있는 영역에도 규화물 층(9)이 형성되는 동시에 폴리실리콘의 잔사(6) 표면에도 규화물 층(9)이 형성된다. 따라서, 게이트 전극(7)과 소스·드레인 영역은 게이트 전극(7) 표면의 규화물 층(9) 또는 잔사(6) 표면의 규화물 층(9)을 개재시켜 전기적으로 접속되며 게이트 전극(7)과 소스·드레인 영역 사이에 이상한 누설 전류가 흐르게 된다.

이와 같이, 에칭화 막(2)이 예를 들면, 폴리실리콘 등의 전기전도성 재료로 이루어지는 경우, 반도체 집적회로 장치에서 동일한 전기전도층에 형성되어 있는 배선 패턴끼리 전기전도성 잔사(6)를 개재시켜 전기적으로 접속되거나 또한 반도체 기판에 형성되어 있는 전기전도층과 당해 전기전도층에 층간 절연막을 개재시켜 형성되어 있는 배선 패턴이 전기전도성 잔사(6)를 개재시켜 전기적으로 접속되거나 접속하기 위해 배선 패턴 사이에 또는 전기전도층과 배선 패턴 사이에 누설 전류가 흘러 반도체 집적회로 장치의 특성이 약화되거나 수율이 저하되는 문제가 발생한다.

또한, 현재 화학 증폭형 내식막 조성물로서, 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물(a) 및 오늄염 화합물로 이루어지며 방사선을 조사함으로써 산을 발생하는 화합물(b)(산 발생제)을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료가 공지되어 있다. 오늄염 화합물은 내식막의 용해를 억제하는 효과가 강하며, 따라서 감광성 재료의 미노광부의 현상액 용해도가 저하되고, 또한 노광되면 비교적 강한 산을 발생하므로 치수 정밀도가 양호하며, 고해상도의 내식막 화상을 수득하기 쉬운 반면, 내식막 패턴에 정상파(定常波)를 발생시키기 쉬우며, 또한 공정의 분위기에 따라 내식막 패턴이 돌출 상태로 되는, 이른바 T-톱(T-top)이라고 칭명되는 불용해층을 표면에 형성하기 쉽다는 결점을 가지고 있다. 따라서, 오늄염 화합물을 함유하는 화학 증폭형 내식막를 사용하여 내식막 패턴 형성을 실시한 다음, 에칭화 막을 에칭하는 경우에, 바람직한 선폭 및 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 없는 경우도 있다.

본 발명은 상기와 동일한 결점이 없는 패턴의 형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

즉, 본 발명의 제1 목적은 에칭화 막과 감광성 재료 막 사이에 유기 재료로 이루어진 반사 방지막이 존재함에도 불구하고 반사 방지막과 감광성 재료 막의 계면에 반응 생성물이 생성되는 것을 방지하고, 이에 따라 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수가 감소되는 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 제2 목적은 정상파 또는 T-톱의 형성이 없으며 치수 정밀도가 양호하고 고해상도의 내식막 화상을 형성하여, 이에 따라 고품질의 에칭화 막 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 제3 목적은 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 반응 생성물이 생성되는 경우에도 패턴화된 감광성 재료 막에 영향을 미치지 않으며 반사 방지막의 에칭시 반사 방지막과 함께 반응 생성물을 제거하여, 이에 따라 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수가 감소된 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 개시

본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하려고 예의 검토하고 있는 과정에서 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 반응 생성물이 다음과 같은 메커니즘으로 생성됨을 밝혀냈다.

즉, 반사 방지막 및 감광성 재료 막은 모두 유기 재료로 이루어지므로 감광성 재료 막에 대해 자외선, 원자외선 등의 광선, 전자선 또는 X선으로 이루어진 에너지 빔을 조사하면, 반사 방지막 및 감광성 재료 막의 내부에서 라디칼이 발생하여 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 라디칼끼리 반응하여 방향족 반응 생성물이 생성된다. 특히, 감광성 재료 막 중에 오늄염계 산 발생제가 함유되어 있는 경우, 에너지 빔이 조사될 때에 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 방향족 반응 생성물이 보다 많이 생성되는 것으로 판명됐다.

또한, 이러한 반응 생성물의 생성이 적으며 또한 에칭화 막의 잔사의 수가 적은 패턴을 형성하는 방법 및 정상파나 T톱의 형성이 없는 치수 정밀도가 양호하고 고해상도의 내식막 화상을 형성하여 고품질의 에칭화 막 패턴을 형성하는 방법에 관해서 각종 검토를 한 바, 놀랍게도 감광성 재료 막의 소재로서 오늄염 화합물을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료를 사용하여 여기에 다시 산 발생제인 설폰 화합물 또는 설포네이트 화합물을 첨가 함유시킴으로써 상기 문제점이 모두 개선되며, 또한 반사 방지막의 드라이 에칭재로서 유황계 에칭 가스를 사용함으로써 감광성 재료 막에 영향을 미치지 않고 반응 생성물을 제거할 수 있으며 잔사의 수가 적은 에칭화 막 패턴을 형성할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명의 제1 방법의 패턴 형성방법은, 반도체 기판에 형성된 에칭화 막에 유기 재료로 이루어지고 에너지 빔을 흡수하는 반사 방지막을 형성하는 제1 공정, 이러한 반사 방지막에 감광성 재료 막을 형성하는 제2 공정, 감광성 재료 막에 에너지 빔을 조사한 다음, 감광성 재료 막의 조사부 또는 비조사부를 선택적으로 제거하여 패턴화된 감광성 재료 막을 형성하는 제3 공정 및 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로서 사용하여 에칭화 막에 대해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 제4 공정을 포함하는 패턴 형성방법에 있어서, 감광성 재료 막이 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물(a) 및 하나 이상의 오늄염 화합물과 설폰 화합물 및 설포네이트 화합물로부터 선택하는 1회 이상의 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(b)을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료로 이루어진다.

또한, 본 발명의 제2 방법의 패턴 형성방법은 상기 제1 발명에서 제4 공정이 반사 방지막에 대해 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로 하여 유황계 에칭 가스에 의해 드라이 에칭을 실시하여 반사 방지막을 패턴화한 다음, 패턴화된 감광성 재료 막 및 반사 방지막을 마스크로서 사용하여 에칭화 막에 대해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 공정을 포함한다.

우선, 본 발명의 제1 방법의 패턴 형성방법을 도 1을 참조하면서 구체적으로 설명하면, 실리콘으로 이루어지는 반도체 기판(10)에 에칭 스토퍼로 사용되는 예를 들면, 실리콘 산화막을 개재시켜, 예를 들면, 폴리실리콘막으로 이루어진 에칭화 막(11)을 퇴적한 다음, 당해 에칭화 막(11)에 유기 재료로 이루어지고 자외선, 원자외선 등의 광선, 전자선 또는 X선으로 이루어진 에너지 빔을 흡수하는 반사 방지막(12)을 도포하여, 형성한다. 이어서, 이러한 반사 방지막(12)에 화학 증폭형 내식막 재료를 도포하여 감광성 재료 막(13)을 형성한 다음, 마스크(14)를 개재시켜 광, 전자선 또는 X선으로 이루어진 에너지 빔(15)을 조사한다. 현상에 의해 감광성 재료 막(13)의 조사부(13a)를 용해 제거한 다음, 이러한 패턴화된 감광성 재료 막(13b)을 마스크로 하여 반사 방지막(12)에 대해 드라이 에칭을 실시하여, 반사 방지막(12)에 패턴을 전사하고 다시 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로 하여 에칭화 막(11)에 대해 드라이 에칭을 실시함으로써 에칭화 막(11)에 패턴을 전사한다. 또한, 감광성 재료로서, 에너지 빔 조사부가 현상에 의해 용해 제거되는, 소위 포지티브형을 대신하여, 현상에 의해 에너지 빔 미조사부가 용해 제거되는, 소위 네가티브형의 감광성 재료를 사용할 수 있다. 반사 방지막의 에칭 후에, 반도체 기판(10) 상의 패턴화된 감광성 재료 막 및 반사 방지막을 제거하면, 도 2에 도시된 바와 같이 반도체 기판(10)에 에칭화 막의 패턴이 수득된다.

또한, 도 2에서는 에칭화 막(11)인 폴리실리콘 막으로 이루어진 게이트 전극(16) 표면 및 반도체 기판(10)에서의 게이트 전극(16)사이의 소스·드레인 영역의 표면은  $TiSi_2$  등에 의해 규화되어 규화물 층(18)에 의해 피복되어 있다. 또한, 게이트 전극(16)의 측면에는  $Si_3N_4$ , TEOS 또는 HTO 등의 절연성 재료로 이루어진 측벽(17)이 형성되어 있다. 그리고, 소스·드레인 영역에는 잔사가 존재하지 않는 동시에 게이트 전극(16)의 측면 형상이 균일하므로 게이트 전극(16)이 측벽(17)으로 부

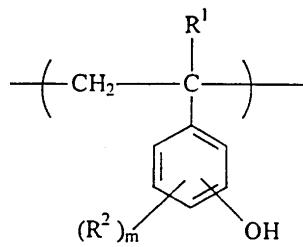
터 노광되지 않기 때문에 게이트 전극(16)의 측면에는 규화물 층(18)이 형성되어 있지 않다. 따라서, 게이트 전극(16)과 소스·드레인 영역이 게이트 전극(16)의 표면 규화물 층 또는 잔사 표면의 규화물 층을 개재시켜 전기적으로 접속되지 않으므로 게이트 전극(16)과 소스·드레인 영역 사이에 이상한 누설 전류가 흐르지 않아서 소자 특성의 약화를 방지할 수 있다.

한편, 본 발명의 제1 발명에서 감광성 재료 막은, 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물(a) 및 하나 이상의 오隳염 화합물과 살포화합물 및 살포네이트 화합물로부터 선택된 1회 이상의 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(b)을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료로 이루어지고, 이러한 화학 증폭형 내식막 재료에는 다시, 필요에 따라, 용해 억제제, 염기성 화합물, 기타 종래부터 공지된 첨가제가 함유된다. 또한, 이들 내식막 재료를 균일한 용액으로 하기 위해서 용제가 사용된다. 하기에 이들 내식막 재료의 구성 성분에 관해서 구체적으로 설명한다.

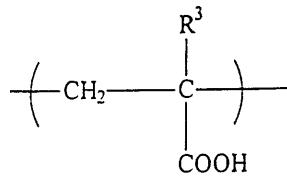
#### 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물

산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물로서는 폐놀성 하이드록실 그룹, 카복실 그룹 등으로 대표되는 알칼리 현상액과 친화성을 나타내는 작용기를 갖는 알칼리 가용성 중합체에 산의 존재하에 유리되는 치환기(이하, 「산 분해성 그룹」라고 칭함)를 부가함으로써 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성의 성질을 갖게 하는 수지(이하, 「산 분해성 그룹 함유 수지」라고 칭함)가 바람직하다. 산 분해성 그룹 함유 수지를 구성하는 알칼리 가용성 중합체의 예로서는 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 반복 단위를 갖는 비닐중합체, 노볼락 수지로 대표되는 폐놀 수지 등을 들 수 있다. 하기 화학식 1의 반복 단위를 함유하는 중합체의 예로는 폴리하이드록시스티렌, 폴리하이드록시- $\alpha$ -메틸스티렌, 폴리하이드록시메틸스티렌 등, 하기 화학식 2의 단위를 함유하는 중합체의 예로는 아크릴산 또는 메타크릴산의 단독중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 부가되는 산 분해성 그룹의 예로는 비닐 에테르 화합물, 디알킬 카보네이트를 들 수 있다. 비닐 에테르 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 3의 화합물을 예시할 수 있으며, 보다 상세하게는 이소프로페닐 메틸 에테르, 3,4-디하이드로-2H-페란, 부탄디올-1,4-디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 또는 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 등이 바람직하다. 또한, 디알킬 카보네이트의 구체적인 예로서는 디-3급-부틸 카보네이트 등을 들 수 있다. 알칼리 가용성 중합체, 산 분해성 그룹은 단독으로 또는 둘 이상 조합할 수 있다.

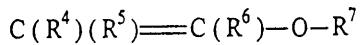
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기식에서,

$R^1$ 은 수소원자 또는 알킬 그룹이고,

$R^2$ 는 알킬 그룹이고,

$R^3$ 은 수소원자 또는 알킬 그룹이고,

$R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 측쇄, 사이클릭 또는 헤테로 원자 함유 사이클릭 알킬 그룹이고,

$R^7$ 은 할로겐 원자, 알콕시 그룹, 아르알킬옥시카보닐 그룹, 알킬카보닐아미노 그룹으로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 측쇄, 사이클릭 또는 헤�테로 원자 함유 사이클릭 알킬 그룹 또는 아르알킬 그룹이고,

$m$ 은 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

### 산 발생제

#### (오늄염 화합물)

본 발명에서 산 발생제로서 사용되는 오늄염 화합물은 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 것으로서 공지되어 있는 어떤 것도 사용할 수 있으며 예를 들면, 트리페닐설포늄 메탄 등의 설포늄염 화합물, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트 등의 요오도늄염 화합물, 포스포늄염 화합물, 디아조늄염 화합물, 괴리디늄염 화합물 등을 들 수 있다. 이들 오늄염 화합물 중에서는 설포늄염 화합물 및 요오도늄염 화합물이 바람직하며, 설포늄염 화합물이 특히 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 설포늄염 화합물 및 요오도늄염 화합물로서 특히 바람직한 것은 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 프로피오네이트, 트리페닐설포늄 헥사플레이트, 디페닐요오도늄 트리플레이트이다.

#### (설폰 화합물)

설폰 화합물로서 예를 들면,  $\beta$ -케토설폰,  $\beta$ -설포닐설폰 및 이의  $\alpha$ -디아조 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 디설폰 화합물도 포함한다. 이들 설폰 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다:

(가) 메틸설포닐-p-톨루엔설포닐메탄, 비스(페닐설포닐)메탄, 비스(4-메틸페닐설포닐)메탄, 비스(3-메틸페닐설포닐)메탄, 비스(4-에틸페닐설포닐)메탄, 비스(2,4-디메틸페닐설포닐)메탄, 비스(4-t-부틸페닐설포닐)메탄, 비스(4-메톡시페닐설포닐)메탄, 비스(4-플루오로페닐설포닐)메탄, 비스(4-클로로페닐설포닐)메탄, 비스(4-브로모페닐설포닐)메탄, 비스사이클로헥실설포닐메탄과 같은 비스설포닐메탄류;

(나) 비스(이소프로필설포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸설포닐)디아조메탄, 비스(2급-부틸설포닐)디아조메탄, 비스(사이클로펜틸설포닐)디아조메탄, 비스(사이클로헥실설포닐)디아조메탄, 사이클로헥실설포닐-t-부틸설포닐디아조메탄, 메틸설포닐-p-톨루엔설포닐디아조메탄, 비스(페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-메틸페닐설포닐)디아조메탄, 비스(3-메틸페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-에틸페닐설포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-t-부틸페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-메톡시페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-플루오로페닐설포닐)디아조메탄, 비스(4-브로모페닐설포닐)디아조메탄과 같은 비스설포닐디아조메탄류;

(다) 사이클로헥실설포닐사이클로헥실카보닐디아조메탄, 1-디아조-1-사이클로헥실설포닐-3,3-디메틸-2-부타논, 1-디아조-1-(1,1-디메틸에틸설포닐)-3,3-디메틸부타논, 1-아세틸-1-(1-메틸에틸설포닐)디아조메탄, 1-디아조-1-메틸설포닐-4-페닐-2-부타논, p-톨루엔설포닐사이클로헥실카보닐디아조메탄, 1-디아조-1-(4-메틸페닐설포닐)-3,3-디메틸-2-부타논, 페닐설포닐페닐카보닐디아조메탄, 1-디아조-1-페닐설포닐-3,3-디메틸-2-부타논, 1-디아조-(4-메틸페닐설포닐)-3-메틸-2-부타논, 2-디아조-2-(4-메틸페닐설포닐)사이클로헥실 아세테이트, 2-디아조-2-페닐설포닐 t-부틸 아세테이트, 2-디아조-2-메틸설포닐 이소프로필 아세테이트, 2-디아조-2-페닐설포닐 t-부틸 아세테이트, 2-디아조-2-(4-메틸페닐설포닐) t-부틸 아세테이트와 같은 설포닐카보닐디아조메탄류 및

(라) 2-메틸-2-(4-메틸페닐설포닐)프로피오페논, 2-사이클로헥실카보닐-2-(4-메틸페닐설포닐)프로판, 2-메탄설포닐-2-메틸-4-메틸티오프로피오페논, 2,4-디메틸-2-(4-메틸페닐설포닐)펜탄-3-온과 같은 설포닐카보닐알칸류 등이다.

이들 예시된 화합물 중에서 특히 바람직한 것은 비스사이클로헥실설포닐디아조메탄, 비스페닐설포닐디아조메탄, 비스(4-클로로페닐설포닐)디아조메탄, 비스사이클로헥실설포닐메탄, 비스페닐설포닐메탄, 비스(4-메틸페닐설포닐)메탄 등이다.

#### (설포네이트 화합물)

설포네이트 화합물로서 알킬설폰산 에스테르, 할로알킬설폰산 에스테르, 아릴설폰산 에스테르, 이미노설포네이트 등을 들 수 있다. 설포네이트 화합물의 예는 다음과 같다.

(가) 2-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-트리플루오로메틸페닐설포네이트와 동일한 니트로벤질 설포네이트류;

(나) 피로갈롤 트리스메탄 설포네이트, 피로갈롤 트리스트리플루오로메탄설포네이트, 피로갈롤 트리스페닐 설포네이트, 피로갈롤 트리스-4-메틸페닐 설포네이트, 피로갈롤 트리스-4-메톡시페닐 설포네이트, 피로갈롤 트리스-2,4,6-트리메틸페닐 설포네이트, 피로갈롤 트리스벤질 설포네이트 및 피로갈롤산 에스테르류, 카테콜, 레조르시놀또는 하이드로퀴논으로부터 유도되는 동일한 화합물의 알킬 및 아릴설포네이트류;

(다) 벤조인토실레이트, 벤조인메실레이트와 동일한 벤조인 설포네이트류;

(라) 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(3-비닐페닐)-에틸-4-클로로벤젠설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-p-톨릴-1-트리플루오로메틸에틸-4-클로로벤젠설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-p-톨릴-1-트리플루오로메틸에틸-4-(2-페녹시에톡시)-벤젠설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(4-비닐페닐)-에틸나프타렌-2-설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-페닐-트리플루오로메틸프로판설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(3-비닐페닐)-에틸-4-부톡시벤젠설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-1-p-톨릴-1-트리플루오로메틸에틸-3,5-디클로로벤젠설포네이트, 1,3-비스-(2,2,2-트리플루오로-1-메탄설포닐옥시-1-트리플루오로메틸에틸)벤젠, 1,4-비스-(2,2,2-트리플루오로-1-메탄설포닐옥시-1-트리플루오로메틸에틸)벤젠과 같은 설폰산 에스테르류 등이다.

이들 예시된 화합물 중에서 특히 바람직한 것은 피로갈롤 트리스메탄설포네이트, 피로갈롤 트리스트리플레이트, 벤조인토실레이트 등이다.

상기 오늄염 화합물, 설폰 화합물 및 설포네이트 화합물의 화학 증폭형 내식막 재료 중의 함유량은 본 발명의 목적을 달성 할 수 있는 범위의 양이면 모두 양호하다. 일반적으로, 화학 증폭형 내식막 재료 중의 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물 100중량부를 기준으로 하여, 오늄염 화합물은 0.5 내지 10중량부, 설폰 화합물은 1 내지 10중량부, 설포네이트 화합물은 1 내지 10중량부의 양으로 사용된다. 오늄염 화합물과 설폰 화합물, 설포네이트 화합물의 혼합비는, 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물 100중량부를 기준으로 하여, 오늄염 화합물 0.1 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2중량부 및 설폰 화합물 및 설포네이트 화합물은 양쪽의 합계 총량으로서 0.5 내지 10중량부인 것이 바람직하다. 또한, 예를 들면, 설폰 화합물의 1종류의 화합물만을 사용하는 경우, 양쪽의 합계 총량은 당해 1종류의 화합물의 양을 의미한다. 상기 함유량에서 오늄염 화합물의 함유량이 0.1중량부 미만인 경우, 고립 패턴과 밀집 패턴의 선폭의 치수 차이가 커지는 등의 오늄염 화합물과 설폰 화합물 및/또는 설포네이트 화합물의 병용에 의한 효과가 별로 보이지 않으며, 또한 오늄염 화합물의 양이 5중량부를 초과하는 경우, 형성된 패턴의 단면이 T-톱 형상을 나타내며 테이퍼형으로 되는 등의 병용 효과가 거의 나타나지 않거나 병용의 효과가 보인다고 해도 현상시에 부유물이 발생하는 등의 다른 결점이 발생한다. 또한, 설폰 화합물 및 설포네이트 화합물의 양이 0.5중량부 미만인 경우, 반사 방지막과 감광성 재료 막과의 경계면에서 반응 생성물의 형성을 억제하는 효과를 충분하게 기대할 수 없는 경우가 있는 동시에 현저한 정상파가 형성되는 등의 오늄염 화합물과의 병용에 따른 효과가 거의 나타나지 않으며, 또한 10중량부를 초과하는 경우, 고립 패턴과 밀집 패턴의 선폭의 치수 차이가 커지거나 패턴의 단면 형상이 테이퍼상을 나타내는 등의 결점이 발생하거나, 또한 오늄염 화합물과 설폰 화합물 및/또는 설포네이트 화합물과의 병용 효과가 나타난다고 해도 현상시에 부유물이 발생하는 등의 다른 결점이 발생한다. 또한, 설폰 화합물 및 설포네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 이의 혼합 비(중량)는 1:0.5 내지 1:10이 바람직하다. 또한, 산 발생제 총량으로서, 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물 100중량부를 기준으로 하여, 1 내지 10중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 오늄염 화합물과 함께 설폰 화합물 또는 설포네이트 화합물을 사용함으로써 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 반응 생성물의 생성을 억제할 수 있으며, 또한 오늄염 화합물과 설폰 화합물 및/또는 설포네이트 화합물과의 혼합량을 최적화함으로써 미노광부에서는 현상 억제효과가 강하며 노광부에서는 현상제에 대한 용해성이 높은 패턴 화상이 형성되어 고해상도의 현상 패턴을 형성할 수 있다.

#### 용해 억제제

용해 억제제는 그 자신이 산 분해성 보호 그룹을 함유하여 산 분해성 그룹 함유 수지의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 제어하며 산의 존재하에 분해된 다음에는 함께 분해되어 알칼리 가용성으로 변하는 산 분해성 그룹 함유 수지의 용해성을 촉진시키는 효과를 갖는 물질이며, 예를 들면, 디부톡시카보닐비스페놀 A, 디부톡시카보닐비스페놀 F, 4-t-부톡시카보닐페닐, t-부틸 콜레이트, t-부틸 데옥시콜레이트, 디페놀산 3급-부틸 에스테르 유도체, 트리(하이드록시페닐)메탄 유도체 등의 화합물을 들 수 있다. 대표적인 것으로서는 비스(4-t-부톡시카보닐메틸옥시-2,5-디메틸페닐)메틸-4-t-부톡시카보닐메틸옥시벤젠 등을 들 수 있다.

### 염기성 화합물

염기성 화합물로서 방사선 조사에 의해 분해되는 방사선 감응성 염기성 화합물 및 방사선 비감응성의 염기성 화합물 중의 하나를 사용할 수 있다. 염기성 화합물을 첨가함으로써 패턴을 형성할 때에 여러가지 자연시간 간격으로 처리공정을 실시하더라도 패턴 특성의 악화를 억제할 수 있으며, 또한 노광부에서 생성되는 산이 미노광부로 확산하는 것에 따른 콘트라스트의 저하를 방지할 수 있으므로, 이의 첨가가 바람직하다. 염기성 화합물은 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물 100중량부를 기준으로 하여, 0.05 내지 10중량부 첨가하는 것이 바람직하다. 방사선 감응성 염기성 화합물로서 셀포늄 화합물, 요오도늄 화합물 등이 사용되는 것이 바람직하다.

### 기타 첨가제

기타 첨가제로서 예를 들면, 계면활성제, 중감제, 광흡수제, 염료, 안료, 유기 카복실산, 균전제, 안정화제, 저분자량 화합물, 가소제 등을 들 수 있다.

### 용제

용제는 화학 증폭형 내식막 재료중의 각 성분을 용해하여 균일한 감광성 재료 막을 형성할 수 있는 것이면 모두 사용할 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르류, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)와 같은 글리콜 에테르 아세테이트류, 에틸락테이트와 같은 에스테르류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논 및 사이클로헵타논과 같은 케톤류를 일반적으로 들 수 있다. 또한, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소류, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디옥산 등도 필요에 따라 사용할 수 있다.

또한, 반사 방지막의 드라이 에칭시 사용되는 에칭 가스로서 종래부터 유기막의 제거에 사용되는 것이면 어떠한 것도 사용할 수 있다. 에칭 가스로서 염소 가스( $Cl_2$ )와 산소 가스( $O_2$ )와의 혼합 가스(이하, 「염소계 에칭 가스」라고 칭함), 질소 가스( $N_2$ )와 산소 가스( $O_2$ )와의 혼합 가스(이하, 「질소계 에칭 가스」라고 칭함), 이산화황 가스( $SO_2$ )와 산소 가스( $O_2$ )와의 혼합 가스(이하, 「유황계 에칭 가스」라고 칭함) 등이 일반적으로 사용된다. 이들 각 에칭 가스의 에칭 특성을 하기에 설명하며 유황계 에칭 가스는 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막(2)이 에칭되는 문제, 에칭화 막 패턴의 치수 변동 및 치수 불균일이 커진다는 문제가 없어 에칭 가스로서 바람직하다.

### (염소계 에칭 가스)

염소계 에칭 가스는 유황계 에칭 가스와 비교하여 이온성, 요컨대 스피터링성이 강하므로 반사 방지막(12)에 대한 드라이 에칭 공정에서 에칭 가스에 의해 생성되는 퇴적물이 반사 방지막(12)의 측벽에 부착된 후에 박리되어 반사 방지막(12)의 상면에 부착되는 정도가 낮은 동시에 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에 발생하는 반응 생성물을 에칭에 의해 제거하는 작용이 크기 때문에, 퇴적물 또는 반응 생성물이 마스크로 되어 발생하는 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수는 적다. 예를 들면, 산소 가스 등의 유량비를 하기 실시에 1과 동일한 조건으로 설정한 염소계 에칭 가스를 사용하여 반사 방지막(12)에 대해 패턴화된 감광성 재료 막(13b)을 마스크를 통해 드라이 에칭을 실시한 다음, 실시에 1과 동일한 방식으로 잔사의 수를 측정하면, 약 5000개/웨이퍼로, 실시에 1보다 적다.

그러나, 염소계 에칭 가스는 반사 방지막(12)에 대한 드라이 에칭에 계속해서 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막(11)도 에칭하여 버리는 현상을 볼 수 있다. 이러한 점은 에칭화 막(11)의 폴리실리콘 중의 실리콘(Si)과 염소( $Cl_2$ )가 반응하여  $SiCl_4$ 가 생성되는 반응성의 드라이 에칭이 진행하기 때문이다. 따라서, 에칭화 막(11)에 대해 드라이 에칭을 실시하는 공

정에서 에칭화 막(11)에서 염소계 가스에 의한 드라이 에칭이 실시되는 부위에 오버에칭이 발생하며 원래 에칭을 실시해서는 안되는 반도체 기판(10)까지도 에칭된다. 따라서, 염소계의 에칭 가스는 유황계 에칭 가스와 비교하여 잔사의 수를 감소시킬 수 있지만, 반도체 기판(10)이 에칭되어 반도체 집적회로 장치의 제품 비율이 저하된다는 문제가 있다.

#### (질소계 에칭 가스)

질소계 에칭 가스도 유황계 에칭 가스와 비교하여 이온성, 요컨대 스퍼터링성이 강하므로 반사 방지막(12)에 대한 드라이 에칭 공정에서 에칭되는 반사 방지막으로 이루어진 퇴적물이 반사 방지막의 측벽에 부착하는 정도가 낮은 동시에 반사 방지막과 감광성 재료 막의 경계면에서 발생하는 반응 생성물을 에칭에 의해 제거하는 작용이 크기 때문에 퇴적물 또는 반응 생성물이 마스크로 되어 발생하는 잔사의 수는 적다. 예를 들면, 산소 가스 등의 유량비를 하기 실시예 1과 동일한 조건으로 설정하는 질소계 에칭 가스를 사용하여 반사 방지막(12)에 대해 패턴화된 감광성 재료 막(13b)을 마스크를 통해 드라이 에칭한 다음, 실시예 1과 동일하게 잔사의 수를 측정하면 약 5000개/웨이퍼로, 실시예 1보다도 적다. 또한, 염소계 에칭 가스를 사용하면 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막(11)이 에칭되는 현상도 나타나지 않는다.

그러나, 반사 방지막(12)에 대한 드라이 에칭 공정에서, 패턴화된 감광성 재료 막(13b)도 크게 에칭되므로, 패턴화된 반사 방지막의 치수 변동 및 치수 변동이 커진다는 문제가 생긴다. 이것은 에칭 가스에 의해 생성되는 퇴적물이 감광성 재료 막(13b) 및 반사 방지막의 측벽에 부착하는 정도가 염소계 에칭 가스의 경우와 비교하여 적기 때문이다. 따라서,  $0.25\mu\text{m}$ 의 디자인 룰을 갖는 라인 패턴을 형성하는 에칭 공정에서, 유황계 에칭 가스로는 패턴 폭이  $0.23\mu\text{m}$ 이고 디자인 룰에 대해  $0.02\mu\text{m}$  정도 세밀한 정도인 동시에 패턴이 분리된 영역 및 조밀한 영역에서 치수 변동이 동등한 반면, 질소계 에칭 가스를 사용하면 고립 패턴에서는 패턴폭이  $0.18\mu\text{m}$ 이고 라인 폭:스페이스 폭이 1:1인 영역에서는 패턴 폭이  $0.20\mu\text{m}$ 이고 디자인 룰에 대한 치수 변동이 큰 동시에 패턴이 분리된 영역 및 조밀한 영역에서 치수 변동도 크다.

따라서, 질소계 에칭 가스는 유황계 에칭 가스와 비교하여 잔사의 수를 감소시킬 수 있지만, 에칭화 막(11)으로 이루어진 패턴의 치수 변동 및 치수 불균일이 크기 때문에, 반도체 집적회로 장치의 제품 수율이 저하된다는 문제가 있다.

#### (유황계 에칭 가스)

유황계 에칭 가스를 사용하면 염소계 또는 질소계 에칭 가스를 사용하는 경우와 비교하여 반응 생성물이 마스크로 되어 발생하는 에칭화 막(11)으로 이루어진 잔사가 반도체 기판(10)에 많이 존재한다는 문제는 있지만, 염소계 에칭 가스와 같이 반도체 기판(10)이 에칭된다는 문제 및 질소계 에칭 가스와 같이 에칭화 막 패턴의 치수 변동 및 치수 불균일이 커진다는 문제는 발생하지 않는다.

또한, 감광성 재료에 설폰 화합물 또는 설포네이트 화합물을 함유하는 경우, 상기한 바와 같이 반사 방지막(12)과 감광성 재료 막(13)의 경계면에서 방향족 반응 생성물의 생성을 방지할 수 있으므로 에칭화 막(11)으로 이루어진 패턴 형성시 반도체 기판(10)에 형성되는 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수를 감소시킬 수 있다.

따라서, 설폰 화합물 또는 설포네이트 화합물을 함유하는 패턴화된 감광성 재료 막(13b)을 마스크로서 사용하고 또한 유황계 에칭 가스를 사용하여 에칭화 막(11)에 대해 드라이 에칭을 수행하는 경우, 에칭화 막(11)에 대한 선택성을 향상시킬 수 있는 동시에 에칭화 막 패턴의 치수 변동 및 치수 불균일을 감소시킬 수 있어서, 반도체 기판(10)에 형성되는 에칭화 막의 잔사의 수를 감소시킬 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 있어서 감광성 재료 막이 설치된 반도체 기판의 노광 상태를 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 제1의 실시형태에 따른 패턴 형성방법의 효과를 설명하는 확대 단면도이다.

도 3은 종래의 패턴 형성방법에서의 문제점을 도시하는 단면도이다.

도 4는 종래의 패턴 형성방법으로 형성된 패턴화된 에칭화 막의 단면도이다.

#### 발명을 실시하기 위한 최적 형태

하기에 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 기재된 것으로 한정되지 않는다.

### 실시예 1

실리콘으로 이루어진 200mm의 반도체 기판(10)에 에칭 스토퍼로서 실리콘 산화막을 개재시켜 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막(11)을 퇴적시킨 다음, 폴리설휠 공중합체를 용매로서 사이클로헥사논에 용해시킨 유기 재료를 에칭화 막(11)에 도포시켜 막 두께가 150nm인 반사 방지막(12)을 형성한다.

이어서, 폴리[p-(1-에톡시에톡시)스티렌-p-하이드록시스티렌] 100g을 기준으로 하여, 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.567g, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 3.0g, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 중의 0.1mmol/g의 트리페닐설포늄 아세테이트(TPSA) 용액 7.9g 및 메가파(다이닛론잉크가가쿠고교사제의 계면활성제:내식막 도포시의 형성막, 기판과의 친화성 개량제) 0.06g을 PGMEA에 의해 고형분의 비가 15.5중량%로 되도록 조정하여 제조된 내식막 용액을 반사 방지막에 도포한 다음, 90°C에서 60초간 직접 가열판에서 베이킹하여 막 두께가 0.690μm인 감광성 재료 막을 형성한다. 이러한 감광성 재료 막을 마스크를 개재시켜 248.4nm KrF 액시머 레이저광에 의해 선택적으로 노광하여 110°C에서 90초간 직접 가열판에서 노광후 베이킹(PEB)한 다음, 알칼리 현상액[테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액 2.38중량%]으로 60초간 패들 현상함으로써 포지티브형의 라인·앤드·스페이스 패턴(line-and-space pattern)을 수득한다. 수득된 포지티브형 패턴을 주사형 전자현미경으로 이의 선 폭과 단면 형상을 관측하면, 36.0mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량에서 0.18μm 이하의 장방형성이 우수한 패턴이다.

이어서, 반사 방지막(12)에 대해 패턴화된 감광성 재료 막(13b)을 마스크로 하여 이산화황 가스(SO<sub>2</sub>)와 산소 가스(O<sub>2</sub>)와의 혼합 가스로 이루어진 에칭 가스에 의해 드라이 에칭을 실시하여 패턴화된 반사 방지막을 형성한다. 또한 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막(11)에 대해 이들 패턴화된 감광성 재료 막(13b) 및 반사 방지막을 마스크로서 사용하여 브롬화수소 가스(HBr)와 산소 가스(O<sub>2</sub>)와의 혼합 가스로 이루어진 에칭 가스에 의해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막(11)으로 이루어진 패턴을 형성한다. 이 경우, 패턴으로서 0.25μm의 디자인 룰을 갖는 배선 패턴이 조밀을 변화시켜 형성되고 패턴 점유율은 약 5%이다. 크기가 약 50nm 이상인 잔사의 수를 측정한 바, 약 6000개/웨이퍼이다.

### 비교예 1

반도체 기판에 퇴적된 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막에 실시예 1과 동일한 반사 방지막을 형성하여 당해 반사 방지막에 비스사이클로헥실설포닐디아조메탄을 함유하지 않는 또 다른 실시예 1과 동일한 감광성 재료 막을 형성하여 실시예 1과 동일한 조건하에 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는데, 잔사의 수는 약 10000개/웨이퍼이다.

실시예 1과 비교예 1을 비교하여 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에 따르면 잔사의 수를 약 40% 감소시킬 수 있다. 이 결과, 반도체 집적회로 장치에서 배선 패턴 사이 또는 전기전도층과 배선 패턴 사이의 누설 전류의 발생을 약 40% 감소시킬 수 있다.

### 비교예 2

반도체 기판에 퇴적된 폴리실리콘으로 이루어진 에칭화 막에 반사 방지막을 형성하지 않고 실시예 1과 동일한 감광성 재료 막을 형성하여 실시예 1과 동일한 조건하에 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는데, 잔사의 수는 약 500개/웨이퍼이다.

또한, 비교예 1에서 반사 방지막을 형성하기 위한 유기 재료로서 DUV-18, CD9, CD11(전부, 블류와·사이언스사제), AR2(시플레이사제), SWK-EX2(도쿄오카고교사제), KrF-2A(클라리언트산제) 등의 재료를 사용하여 실시예 1과 동일한 평가시험을 하는 경우에도 잔사의 수는 비교예 2와 비교하여 상당히 많다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, 에칭화 막과 감광성 재료 막 사이에 반사 방지막을 개재시키는 경우에는 반사 방지막을 개재시키지 않는 경우와 비교하여 잔사 수의 증가를 피할 수 없다.

### 실시예 2

실시예 1과 동일하게 에칭 패턴을 형성하되, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 대신에 비스사이클로헥실설포닐 메탄을 사용한다. 잔사의 수는 약 8400개/웨이퍼이고, 잔사의 수를 비교예 1과 비교하여 약 16% 감소시킬 수 있다.

#### 실시예 3

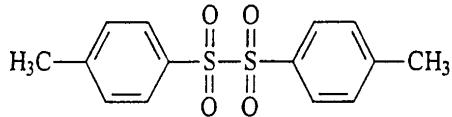
실시예 1과 동일하게 에칭 패턴을 형성하되, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 대신에 비스(3-메틸페닐설포닐)메탄을 사용한다. 잔사의 수는 약 6000개/웨이퍼이고, 잔사의 수를 비교예 1과 비교하여 약 40% 감소시킬 수 있다.

#### 실시예 4

실시예 1과 동일하게 에칭 패턴을 형성하되, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 대신에 비스(3-메틸페닐설포닐)디아조메탄 1.0g을 사용한다. 잔사의 수는 약 4600개/웨이퍼이고, 잔사의 수를 비교예 1과 비교하여 약 64% 감소시킬 수 있다.

#### 실시예 5

실시예 1과 동일하게 에칭 패턴을 형성하되, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 대신에 하기 화학식의 화합물 1.0g을 사용한다. 잔사의 수는 약 6000개/웨이퍼이고, 잔사의 수를 비교예 1과 비교하여 약 40% 감소시킬 수 있다.



#### 실시예 6

실시예 1과 동일하게 에칭 패턴을 형성하되, 비스사이클로헥실설포닐 디아조메탄 대신에 피로갈를 트리스메탄설포네이트 1.0g을 사용한다. 잔사의 수는 약 4500개/웨이퍼이고, 잔사의 수를 비교예 1과 비교하여 약 55% 감소시킬 수 있다.

또한, 상기 발명의 실시 형태 및 실시예에서 반사 방지막(12)을 드라이 에칭하는 경우, 반사 방지막(12)만을 드라이 에칭하고 하층인 에칭화 막(11)을 동시에 드라이 에칭하지 않는다. 당해 방법에서, 가령 반사 방지막(12)의 드라이 에칭 공정의 결점에 따른 치수의 변동 또는 잔류물이나 이물질의 증가 등이 확인되는 경우, 감광성 재료(13)와 반사 방지막(12)을 제거하여 다시 반사 방지막의 도포 공정으로부터 새롭게 고쳐서 할 수 있다. 따라서, 공정간에 웨이퍼 특성의 상황을 확인하면서 패턴 형성을 실시하면 특성이 불량한 웨이퍼의 발생을 미연에 방지할 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 본 발명에서 드라이 에칭 공정은 상기 반사 방지막(12)만을 드라이 에칭하는 방법에 한정되지 않으며, 예를 들면, 반사 방지막(12)과 에칭화 막(11)을 동일한 드라이 에칭으로 실시하는 방법을 포함한다. 반사 방지막(12)과 에칭화 막(11)을 동일한 드라이 에칭으로 실시하는 방법에서는 공정을 단축시킬 수 있다는 큰 이점이 있으며, 당해 방법도 본 발명의 패턴 형성방법의 유용한 방법 중의 하나이다.

#### 발명의 효과

본 발명의 패턴 형성방법에 따르면 감광성 재료 막은 설폰 화합물 및/또는 설포네이트 화합물을 함유하고 있으므로, 감광성 재료 막에 에너지 빔이 조사되는 경우, 이들 화합물로부터 발생하는 아릴계 산으로 인해 반사 방지막과 감광성 재료 막 사이의 경계면에서 라디칼 반응이 억제되어 반사 방지막과 감광성 재료 막 사이의 경계면에서 방향족 반응 생성물의 형성을 방지할 수 있다. 따라서, 패턴화된 감광성 재료 막 및 반사 방지막을 마스크로서 사용하여 에칭막에 대해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 경우, 반도체 기판에 형성되는 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수를 감소시킬 수 있다.

따라서, 본 발명의 패턴 형성방법에 따르면 에칭화 막이 전기전도성막인 경우, 반도체 집적회로 장치에서 동일한 전기전도층에 형성되어 있는 배선 패턴 사이 또는 전기전도성의 잔사를 개재시켜 전기적으로 접속되거나 반도체 기판에 형성되어 있는 전기전도층과 배선 패턴이 전기전도성의 잔사를 개재시켜 전기적으로 접속되어 배선 패턴 사이 또는 전기전도층과 배선 패턴 사이에 누설 전류가 흐르고 반도체 집적회로 장치의 특성이 약화되는 사태를 확실하게 방지할 수 있다.

또한, 감광성 재료에 산 발생제로서 오隳염 화합물과 셀폰 화합물 및/또는 설포네이트 화합물이 함유되어 있으므로, 고해상도이며 정상파, T-톱의 형성, 고립 패턴과 밀집 패턴의 선 폭의 차이가 없는 고해상도의 내식막 패턴을 형성할 수 있으며, 나아가서는 선폭이 설계대로인 고해상도의 에칭 패턴을 형성할 수 있다.

또한, 본 발명의 패턴 형성방법에서, 제4 공정이 반사 방지막에 대해 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로 하여 유황계 에칭 가스에 의해 드라이 에칭을 실시하여 반사 방지막을 패턴화하는 공정을 포함하면, 에칭화 막에 대한 선택성을 향상시킬 수 있는 동시에 에칭화 막으로 이루어진 패턴의 치수 변동 및 치수 불균일을 감소시킬 수 있으며, 반도체 기판에 형성되는 에칭화 막으로 이루어진 잔사의 수를 감소시킬 수 있다.

### 산업상 이용 가능성

상기와 같이, 본 발명의 패턴 형성방법은 반도체 집적회로 장치 등의 제조시 미세 패턴 형성법으로서 유용하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

반도체 기판에 형성되는 에칭화 막에 유기 재료로 이루어지고 에너지 빔을 흡수하는 반사 방지막을 형성하는 제1 공정, 이러한 반사 방지막에 감광성 재료 막을 형성하는 제2 공정, 감광성 재료 막에 에너지 빔을 선택적으로 조사한 다음, 감광성 재료 막의 조사부 또는 비조사부를 제거하여 패턴화된 감광성 재료 막을 형성하는 제3 공정 및 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로서 사용하여 에칭화 막에 대해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 제4 공정을 포함하는 패턴 형성방법에 있어서,

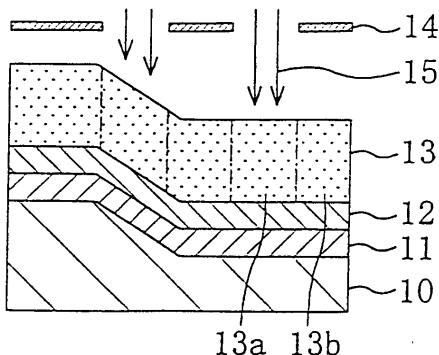
감광성 재료 막이 산에 의해 유리될 수 있는 치환기를 함유하는 유기물(a) 및 하나 이상의 오隳염 화합물과 셀폰 화합물 및 설포네이트 화합물로부터 선택된 1회 이상의 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(b)을 함유하는 화학 증폭형 내식막 재료로 이루어짐을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

##### 청구항 2.

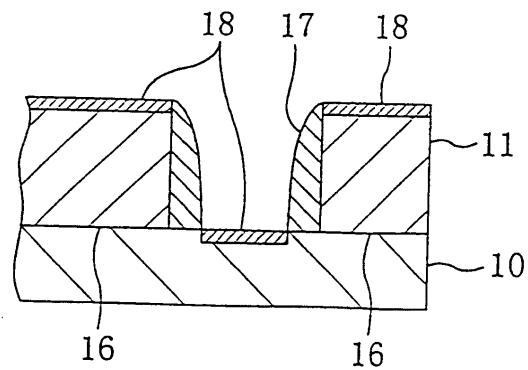
제1항에 있어서, 제4 공정이, 반사 방지막에 대해 패턴화된 감광성 재료 막을 마스크로서 유황계 에칭 가스에 의해 드라이 에칭을 실시하여 반사 방지막을 패턴화한 다음, 패턴화된 감광성 재료 막 및 반사 방지막을 마스크로서 사용하여 에칭화 막에 대해 드라이 에칭을 실시하여 에칭화 막으로 이루어진 패턴을 형성하는 공정을 포함함을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

#### 도면

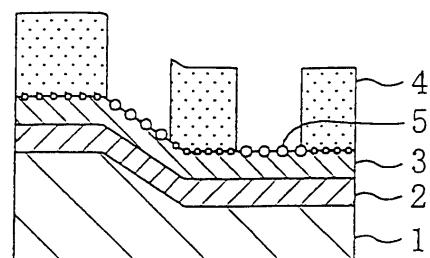
도면1



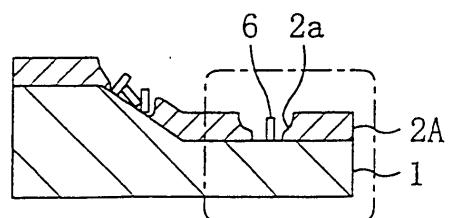
도면2



도면3a



도면3b



도면4

