



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

(45) 공고일자 2008년09월04일  
 (11) 등록번호 10-0856972  
 (24) 등록일자 2008년08월29일

(51) Int. Cl.  
*G03F 1/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2001-0081310  
 (22) 출원일자 2001년12월19일  
 심사청구일자 2006년12월19일  
 (65) 공개번호 10-2002-0052941  
 (43) 공개일자 2002년07월04일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2000-00391795 2000년12월25일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP08286384 A\*  
 JP09197669 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼  
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 6반 6  
 고  
 (72) 발명자  
 미기따까, 소노코  
 일본도쿄도고다이라시오누마쵸2-502-204  
 아라이, 다다시  
 일본사이타마켄구마가야시벳쵸3-90-103  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 구영창, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오세주

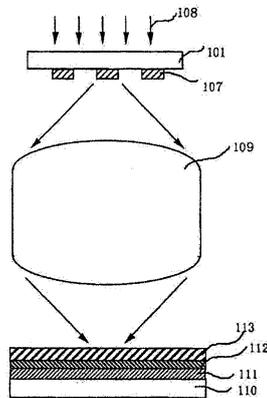
**(54) 감광성 수지 조성물**

**(57) 요약**

본 발명이 해결해야 할 과제는 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 짧은 제조 기간과 저렴한 비용으로 제조하고, 또한 반도체 집적 회로 장치의 제조 기간 및 비용을 절감하는 것이다.

본 발명의 포토마스크의 제조 공정에서는, 특정한 광흡수 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물을 사용하여 차광체 패턴을 직접 형성한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**아라끼, 쯔또무**

일본도쿄도고다이라시조쓰이신마찌2-12-29

**모모세, 사또시**

일본도쿄도히가시야미또시시미즈3-780-1

**야마구찌, 오사무**

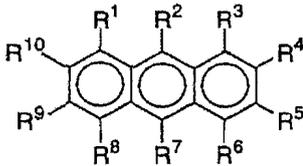
일본군마갱다까사끼시가이자와마찌1290-1

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

석영 유리 기관 상에 원하는 패턴이 형성된 감광성 수지 도포막으로 이루어지는 차광체를 갖고, 이 차광체부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 1 % 이하인 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 제작하기 위한 감광성 수지 조성물로서, 하기 화학식 1로 표시되고 분자 구조 중에 하나 이상의 카르비놀기를 갖는 광흡수 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

<화학식 1>



여기에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 수소, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알킬기, 할로젠, 수산기, 메틸올기, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알콕시기, 히드록실기, 페닐기, 메톡시기, 에톡시에틸기, 시클로프로필기, 아세탈기, 아세틸기 중에서 선택되는 원자 또는 원자단을 나타내고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

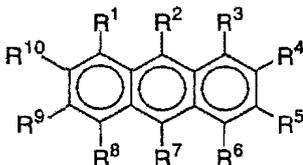
**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 차광체부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 0.5 % 이하인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

석영 유리 기관 상에 원하는 패턴이 형성된 감광성 수지 도포막으로 이루어지는 감광체를 갖고, 이 감광체부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 2 % 내지 16 %의 범위이며, KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 하프톤 포토마스크를 제작하기 위한 감광성 수지 조성물로서, 하기 화학식 1로 표시되고 분자 구조 중에 하나 이상의 카르비놀기를 갖는 광흡수 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

<화학식 1>



여기에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 수소, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알킬기, 할로젠, 수산기, 메틸올기, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알콕시기, 히드록실기, 페닐기, 메톡시기, 에톡시에틸기, 시클로프로필기, 아세탈기, 아세틸기 중에서 선택되는 원자 또는 원자단을 나타내고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 감광체부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 4 % 이상 9 % 이하인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 석영 유리 기관 상에 상기 감광성 수지 도포막을 형성하는 공정, 전

자선 또는 이 도포막에 대한 투과율이 40 % 이상이 되는 과장의 활성 화학선에 의해 원하는 패턴을 노광하는 공정, 및 현상 공정에 의해 네가티브형 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <19> 본 발명은 반도체 집적 회로 장치, 초전도 장치, 마이크로머신, TFT, 배선 기판 등의 전자 장치의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 반도체 집적 회로 장치 제조 공정에서의 리소그래피 기술에 적용하는데 유효한 기술에 관한 것이다.
- <20> 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서는, 미세 패턴을 반도체 웨이퍼 상에 전사하는 방법으로서 리소그래피 기술이 이용된다. 리소그래피 기술에 있어서는 주로 투영 노광 장치가 사용되며, 투영 노광 장치에 장착한 포토마스크의 패턴을 반도체 웨이퍼 상에 전사하여 디바이스 패턴을 형성한다.
- <21> 통상의 포토마스크는 투명한 석영 유리 기판 상에 형성된 크롬(Cr) 등의 차광재를 가공하여 제작된다. 즉, 석영 기판 상에 크롬 등으로 이루어지는 차광막이 원하는 형상으로 형성되어 구성되어 있다. 차광막의 가공은, 예를 들면 다음과 같다. 즉, 차광막 상에 전자선 감응 레지스트를 도포한 후, 그 전자선 감응 레지스트에 전자선 묘화(描畵) 장치로 원하는 패턴을 묘화한다. 이어서, 현상에 의해 원하는 형상의 레지스트 패턴을 형성한

후, 그 레지스트 패턴을 마스크로 하여 건식 에칭 및 습식 에칭으로 차광막을 가공한다. 그 후, 레지스트를 제거한 후, 세정 등을 행하여 원하는 형상의 차광 패턴을 석영 유리 기판 상에 형성하고 있다.

<22> 최근, 리소그래피의 해상도 향상을 목적으로, 상기와 같은 크롬 등으로 이루어지는 차광막이 원하는 형상으로 형성되어 구성되어 있는 통상의 포토마스크 외에 여러가지 마스크 구조가 제안되어 있다. 예를 들면 일본 특개평 4-136854호 공보에 있어서는, 포토마스크의 차광부를 반투명하게 하여 상기 반투명부를 통과하는 약간의 광과, 투명 패턴을 통과하는 광의 위상을 반전시키도록 하고 있다. 즉, 패턴을 전사하는 포토레지스트의 감도 이하의 광을 반투명막으로부터 통과시키고, 이 광과 투명 패턴을 통과해 온 광의 위상이 반전되도록 하였다. 반투명막을 통과한 광은 주패턴인 투명 패턴을 통과한 광에 대하여 위상이 반전되어 있기 때문에, 그 경계부에서 위상이 반전되어 경계부에서의 광강도가 0에 가깝다. 이에 따라, 상대적으로 투명 패턴을 통과한 광의 강도와, 패턴 경계부의 광 강도의 비율이 커져 반투명막을 사용하지 않은 기술과 비교하여 콘트라스트가 높은 광 강도 분포를 얻을 수 있다. 이것은 하프톤형 위상 시프트 마스크라고 불리운다. 하프톤형 위상 시프트 마스크의 제조 공정은, 상기 통상의 포토마스크의 차광막을 하프톤 위상 시프트막으로 변경하는 것으로서, 상기 통상의 포토마스크의 제조 공정과 거의 동일한 공정으로 제조된다.

<23> 또한, 노광 파장보다 훨씬 작은 패턴의 해상이 가능한 초해상이라고 불리우는 노광법이 있다. 이 초해상 중에서 가장 미세한 패턴 형성에 효과가 있는 것이 레벤슨형 위상 시프트 노광법이라고 불리우는 것이다. 레벤슨형 위상 시프트 노광법은 통상의 포토마스크의 노광광 투과부, 즉 유리면이 나와 있는 윈도우부 사이에 차광부를 끼워 노광광의 위상을 서로 반전시키는 위상 시프터 (phase shifter)라고 불리우는 구조물을 형성하고, 이 포토마스크를 사용하여 노광을 행하는 방법이다. 양쪽 투과부를 통과해 오는 광의 위상이 반전되어 있기 때문에, 사이에 들어 있는 차광부에서 광의 진폭이 0이 되는 부분이 발생한다. 진폭이 0이면 광강도도 0이 되며, 분해능이 비약적으로 향상되어 서로 배열된 차광부와 위상 시프터부의 주기가 노광 파장의 1/2되는 부근까지 해상할 수 있다. 이러한 차광부와 위상 시프터부를 갖는 포토마스크는 레벤슨형 위상 시프트 마스크라고 불리우고 있다.

<24> 반도체 집적 회로 장치의 고정밀도화, 다양화에 따라 리소그래피 기술에서 사용하는 포토마스크로서는, 통상의 포토마스크에서도 그 가공 정밀도가 보다 엄격해지고, 또한 상기와 같은 특수한 구조를 갖는 위상 시프트 마스크도 필요하게 된다. 따라서, 일반적으로 한 품종의 반도체 집적 회로 장치를 제조하기 위해 제작되는 20 내지 40매 정도의 포토마스크의 제조 비용이 매우 크며, 또한 포토마스크 제조에 필요한 시간도 장대해지고 있다.

<25> 한편, 일본 특개평 5-289307호 공보에 있어서는, 포토마스크에서의 차광막을 종래의 Cr 등의 금속막 대신에 레지스트막으로 형성하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 통상의 전자선 레지스트 및 광감응 레지스트 조성물 중의 주구성 요소인 벤젠환이 ArF 엑시머 레이저 광원의 파장 (대략 193 nm)에서 극단적으로 큰 광 흡수대를 갖는 성질을 이용한 것이다. 따라서, 이 방법에 따르면 차광막의 에칭 공정 및 레지스트의 제거 공정이 불필요하고, 포토마스크의 비용 절감, 치수 정밀도 향상, 결함 감소가 가능하다. 현행의 KrF 엑시머 레이저 리소그래피 및 전자선 리소그래피에서 사용되는 대부분의 고성능 레지스트는, 그 도포막성을 가져오는 고분자 수지 매트릭스에 페놀성 고분자 수지 및 그의 유도체를 사용하고 있다. 이러한 수지 중의 방향환 (벤젠환) 구조는 ArF 엑시머 레이저광의 파장 부근에서 흡수율이 극대이며, 이러한 수지 도포막에서는 불과 0.1 μm의 막두께에서도 파장 193 nm에서의 투과율은 1 % 이하가 된다. 따라서 이러한 수지를 매트릭스로 하는 레지스트 재료라면, 통상 자주 사용하는 막두께 0.3 μm 정도에서도 그 ArF 엑시머 레이저광에 대한 투과율은 0.01 % 이하가 되어 거의 이상적인 차광막으로 사용할 수 있다. 그러나, 이러한 수지도 현행의 KrF 엑시머 레이저광의 파장 (대략 248 nm) 부근에서는 투과율이 커져 미세 패턴을 형성하는 막두께 (통상 0.3 내지 1.0 μm 정도)에서도 투과율은 30 % 이상이 된다. 따라서, 이러한 레지스트를 그대로 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크의 차광막으로 사용할 수는 없다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<26> 포토마스크에서의 차광막을 종래의 Cr 등의 금속막 대신에 노광 파장에서의 광흡수성이 큰 레지스트막으로 형성하는 상기 기술에 있어서는, 현행의 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크에 적용하기 위한 문제점 및 그 대책이 개시되어 있지 않다. 본 발명의 과제는, 유기 수지 조성물이 갖는 광흡수 특성을 이용한 차광체 패턴을 사용하여 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 제공하고, 이것을 효과적으로 반도체 장치 제조에 적용하는 방법을 제공하는 것이다. KrF 엑시머 레이저 리소그래피는 반도체 장치의 볼륨 존에서 사용되고 있는 노광 방법이며, KrF 엑시머 레이저 리소그래피에서 저비용, 고정밀도, 저결함 밀도의 마스크를 사용하여 반도체 장치를 제조하는 것의 장점은 크다.

<27> 현행의 각종 고성능 레지스트는 미세 패턴을 형성하는 막두께 (통상 0.3 내지 1.0  $\mu\text{m}$  정도)에서도 KrF 엑시머 레이저광의 파장 (대략 248 nm) 부근에서 투과율은 30 % 이상이 된다. 따라서, 이러한 레지스트를 그대로 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크의 차광막으로 사용할 수는 없다. 쉽게 유추할 수 있는 대책으로서는, 해상 성능이 높은 현행의 레지스트 조성물 중에 KrF 엑시머 레이저광의 파장역에 흡수대를 갖는 화합물 또는 화학 구조를 삽입하는 것이다. 그러나, 현행의 레지스트가 갖는 해상 성능 등을 크게 손상하지 않고, 그 조성물 중에 삽입할 수 있는 광흡수 화합물은 명확하지 않다. 즉, 포토마스크용 석영 유리 기판 상에 직접 형성한 레지스트 패턴을 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크의 차광체로서 사용할 수 있는 레지스트 조성물 및 이것을 이용한 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 제작하는 것이 본 발명의 과제이다.

<28> 또한, 공지 기술에서는 Cr 등 금속 차광막과 거의 동등한, 매우 투과율이 낮은 레지스트 패턴을 차광막으로 하고 있지만, 이것은 확실히 하프톤막으로서 사용할 수는 없다. 즉, 현행 KrF 엑시머 레이저 리소그래피에서 사용되고 있는 하프톤형 위상 시프트 마스크 등의 위상 시프트 마스크에, 포토마스크용 석영 유리 기판상에 직접 형성한 레지스트 패턴을 감광체로서 사용하는 방법을 제공하는 것도 본 발명의 과제이다.

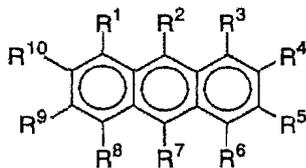
<29> 유기 수지 조성물이 갖는 광흡수 특성을 이용한 차광체는, 통상의 포토마스크에서 사용되고 있는 Cr 등 금속 무기막으로 이루어지는 차광체과 비교하여 내광성 등의 내구성에 제약이 있다. 공지 기술에서는 패턴 형성 후의 가열 처리에서 그 내구성을 향상시키는 방법이 설명되어 있다. 본 발명자는 광흡수 특성을 이용한 유기 수지 조성물 차광체의 KrF 엑시머 레이저 노광 장치에 의한 내광성을 예의 검토한 결과, 장시간에 걸친 노광 환경하에서 그 노광 파장의 광흡수대를 갖는 유기 수지 도포막은 예외 없이 광화학 반응적 변화를 피할 수 없는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 새로운 과제는, 광화학 반응적 변화를 피할 수 없는 유기 수지 조성물 차광체를 갖는 포토마스크를 효과적으로 이용하는 방법, 특히 이것을 반도체 집적 회로 장치의 제조에 효과적으로 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

<30> 본 발명은 유기 수지 조성물이 갖는 광흡수 특성을 이용한 차광체 패턴을 사용하여 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 제공하고, 이것을 효과적으로 반도체 장치의 제조에 적용하기 위한 각 과제를, 예를 들어 이하 항목의 수단에 의해 해결한다.

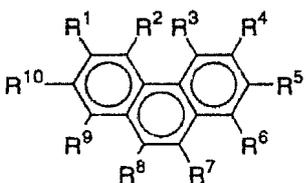
<31> (1) 통상의 포토마스크에서의 Cr 등 금속막으로 이루어지는 차광 내패턴 대신에 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크에 적용할 수 있는 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 감광성 수지 도포막으로는, 하기 화학식 1 내지 8로 표시되는 광흡수 화합물 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 사용할 수 있는 것을 발견하였다. 여기에서 "함유"란, 조성의 일성분으로서 배합시키는 것 외에, 다른 조성물에 미리 화학적으로 결합시키는 것도 의미한다.

**화학식 1**



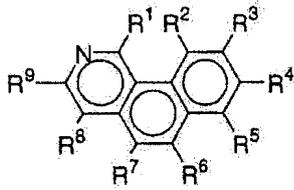
<32>

**화학식 2**



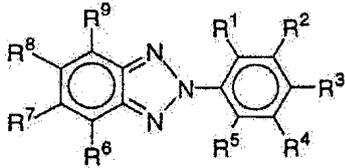
<33>

화학식 3



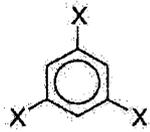
<34>

화학식 4



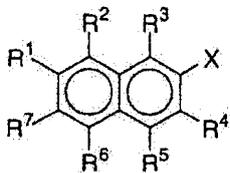
<35>

화학식 5



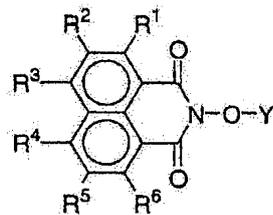
<36>

화학식 6



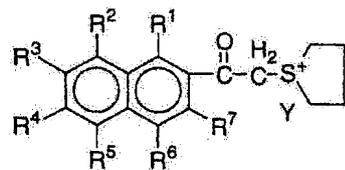
<37>

화학식 7



<38>

화학식 8



<39>

<40>

여기에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 수소, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알킬기, 할로젠, 수산기, 메틸올기, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환 알콕시기, 히드록실기, 페닐기, 메톡시기, 에톡시에틸기, 시클로프로필기, 아세탈

기, 아세틸기 중에서 선택되는 원자 또는 원자단을 나타내고,  $R^1$  내지  $R^{10}$ 은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있으며, 또한 X는 할로겐화 아세틸기, Y는 캄파솔포네이트, 트리플루오로솔포네이트, 메탄솔포네이트 등 중에서 선택되는 원자 또는 원자단을 나타낸다.

- <41> 보다 구체적으로는 예를 들면, 안트라센, 안트라로빈, 벤조퀴놀린, 페난톨, 1-메톡시-9,10-디브로모안트라센, 2-히드록시메틸안트라센, 9-히드록시메틸안트라센, 9-브로모안트라센, 9-클로로메틸안트라센, 메톡시메틸안트라센, 1-아미노안트라센, 아세톡시안트라센, 2-브로모아세틸나프탈렌, 2-브로모아세틸-6,7-디메톡시나프탈렌, 1-히드록시-4-브로모-2-브로모아세틸나프탈렌, 1,3,5-트리스(브로모아세틸)벤젠, 3-브로모아세틸쿠마린, 3-브로모메틸-7-메톡시-1,4-벤조퀴나딘-2-온 등을 들 수 있다.
- <42> 조성물 중의 광흡수 화합물의 함유량 및 막두께를 조절하고, 형성한 차광체 패턴부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 1 % 이하, 보다 바람직하게는 0.5 % 이하가 되도록 하여 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크로서 사용한다.
- <43> (2) 상기 광흡수 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물은, KrF 엑시머 레이저 리소그래피에서의 하프톤형 위상 시프트 마스크 제작에도 적용할 수 있다. 조성물 중의 광흡수 화합물의 함유량 및 막두께를 조절하고, 형성한 차광체 패턴부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 2 % 내지 16 %의 범위, 보다 바람직하게는 4 % 내지 9 %의 범위가 되도록 하고, 동시에 그 막을 투과하는 노광광의 투과부에 대한 위상차를  $\pi$ , 또는  $3\pi$  정도로 조정하여 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 하프톤형 위상 시프트 마스크로서 사용한다.
- <44> (3) 본 발명의 네가티브형 감광성 수지 조성물에는 공지된 화학 증폭계 네가티브형 레지스트의 조성을 이용할 수 있다. 대표적인 화학 증폭계 네가티브형 레지스트 조성은 수성 알칼리 가용성 수지, 산촉매 가교제, 산발생제로 이루어진다. 본 발명의 네가티브형 감광성 수지 조성물은, 이러한 조성에 상기 (1)에서 나타난 광흡수 화합물을 배합한 것이다. 수성 알칼리 가용성 수지로서는 노블락 수지 및 폴리히드록시스티렌 등의 페놀 수지류, 그 외 용제로부터의 회전 도포 제막성을 갖는 것이면 여러가지 다핵 페놀류도 사용할 수 있다. 산촉매 가교제로는 헥사메톡시메틸멜라민 (HMMM) 등이 알려져 있지만, 그 밖에 방향환에 직접 결합한 탄소 상에 수산기를 갖는 1급 내지 3급 알콜류, 예를 들면, m-크실렌글리콜, p-크실렌글리콜, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 2-히드록시-5-메틸-1,3-벤젠디메탄올, 3,5,3',5'-헥사히드록시메틸-4,4'-디히드록시디페닐, 비스(3',5'-디히드록시메틸-4'-히드록시페닐)메틸렌, 2,2-비스(3',5'-디히드록시메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스(2-(3',5'-디히드록시메틸-4'-히드록시페닐)프로판)벤젠, 1,3-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,3-비스(3-히드록시-3-펜틸)벤젠, 1,3-비스(2-히드록시-2-프로필)-5-메톡시벤젠, 5-클로로-1,3-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 5-브로모-1,3-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,4-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,4-비스(3-히드록시-3-펜틸)벤젠, 1,4-비스(2-히드록시-2-프로필)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2-클로로-1,4-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 2-브로모-1,4-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,3,5-트리스(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,3,5-트리스(3-히드록시-3-펜틸)벤젠, 1,5-비스(2-히드록시-2-프로필)나프탈렌, 1,4-비스(2-히드록시-2-프로필)나프탈렌, 9,10-비스(2-히드록시-2-프로필)안트라센 등을 사용할 수 있다. 산발생제로서는, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포산염, 디페닐요오드늄 트리플루오로메탄술포산염, 디-t-부틸페닐요오드늄 메탄술포산염 등의 비금속계 오늄염, p-톨루엔술포산-o-디니트로벤질, 트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 트리스(에탄술포닐옥시)벤젠 등의 술포산에스테르, 트리플루오로메탄술포산나프틸이미드 등의 술포산이미드, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 등의 할로겐화 유기 화합물 등을 들 수 있다.
- <45> (4) 본 발명의 감광성 수지 조성물에 KrF 엑시머 레이저광의 광흡수대를 부여하는 광흡수 화합물로서는 (1)항에 기술한 화합물을 들 수 있지만, 특히 안트라센 유도체 또는 페난트렌 유도체가 효과적이다. 안트라센 또는 페난트렌의 분자 구조가 KrF 엑시머 레이저광의 파장역에 특히 큰 흡수대를 갖기 때문이다.
- <46> (5) 그 중에서도 (3)항에서 설명한 네가티브형 감광성 수지 조성물에서는 분자 구조 중에 하나 이상의 카르비놀기, 예를 들면 메틸올기를 갖는 안트라센 유도체 또는 페난트렌 유도체를 사용하는 것이 효과적이다. 최근 개발된 각종 고성능 레지스트는 패턴 형성 반응에 산촉매 반응을 이용한 소위 화학 증폭계 레지스트가 대부분이지만, 그 중에서도 네가티브형 레지스트에서는 패턴 노광에 의해 조성물 중의 산발생제로부터 생성된 산을 촉매로 하는 가교 반응을 이용하는 것이 널리 알려져 있다. 이러한 네가티브형 수지 조성물 중에 카르비놀기를 갖는 안트라센 유도체 또는 페난트렌 유도체가 존재하면 카르비놀기 말단의 메틸올 구조부는 산촉매에 의해 효과적으로 그 안트라센 유도체 또는 페난트렌 유도체를 수지 매트릭스에 부가시킨다. 이에 따라 도포 및 베이킹 등의 공정시 흡광도 저하를 방지할 수 있다.
- <47> (6) 본 발명의 감광성 조성물 중, 형성된 차광체 패턴부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 1 % 이하, 보

다 바람직하게는 0.5 % 이하로 조정된 조성물은 레벤슨형 위상 시프트 마스크에서의 차광체 패턴 형성에도 사용할 수 있다.

<48> (7) 반도체 집적 회로 장치의 제조에 사용되는 투영 노광법에서, 포토마스크는 장시간에 걸쳐 노광 환경하에 놓여지며, 그 노광 파장의 광흡수대를 갖는 유기 수지 차광체 패턴은 광화학 반응적 변화를 피할 수 없다. 따라서, 유기 수지 조성물 차광체를 갖는 포토마스크를 반도체 제조에 효과적으로 이용하기 위해서는, 일반적으로 1 품종의 반도체 집적 회로 장치를 제조하기 위해 제작되는 20 내지 40매 정도의 포토마스크 중, 선택된 일부의 포토마스크에 적용하는 것이 제조 비용상 유효하다. 예를 들면, 시스템 LSI라고 불리는 반도체 집적 회로 장치에서는, 트랜지스터 소자 수준의 게이트 가공 공정은 미세성도 높고 정밀도도 높으며, 동시에 여러가지 고객용 품종에 공통이기 때문에 Cr 등 금속 차광체 패턴을 갖는 통상 포토마스크 및 고가의 내구성이 있는 위상 시프트 마스크를 사용할 수 있다. 이에 대하여 배선층의 가공에서는 고객별로 사양이 다르며, 나아가 가공에 사용하는 노광 횡수도 소수인 경우가 많다. 이러한 배선 공정에 본 발명의 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 적용하면, 시스템 LSI의 제조 비용을 효과적으로 낮출 수 있다. 마찬가지로 본 발명의 하프톤형 위상 시프트 마스크 또는 레벤슨형 위상 시프트 마스크도 적용 공정을 선택, 분류 사용함으로써 여러가지 반도체 장치의 제조 비용을 효과적으로 낮출 수 있게 된다.

<49> (8) 당연한 일이겠지만, 가공층에 의해 분류 사용하는 것은 본 발명의 각종 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크 뿐만아니라, 통상의 마스크 제조 방법으로 만들어진 ArF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크와의 사이에서도 가능하다. 예를 들어, 게이트 전극 형성 공정까지의 노광에는 차광체 패턴이 금속막 또는 통상의 전자선 레지스트로 이루어지는 ArF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 사용하고, 그보다 상층의 가공에서는 적절하게 본 발명의 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크를 사용하여 다품종에 걸친 시스템 LSI를 저비용으로 효과적으로 제조할 수 있다.

<50> (9) 고가의 차광체 패턴이 금속막으로 이루어지는 ArF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크 대신에 트랜지스터의 게이트 전극 공정용 포토마스크로서 본 발명 중의 하나인 차광체에 유기 수지막을 이용한 레벤슨형 위상 시프트 마스크를 사용할 수도 있다.

<51> <발명의 실시 형태>

<52> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<53> (감광성 수지 조성물에 1)

<54> 수성 알칼리 가용성 수지 매트릭스로서 다핵 페놀 화합물 TPPA1100-3C (혼슈 가가꾸 고교 가부시키 가이샤 제조): 100 중량부, 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민(HMMM): 10 중량부, 산발생제로서 캄파솔폰산나프틸이미드: 10 중량부, 광흡수 화합물로서 9-안트라센메탄올: 30 중량부를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르에 용해시키고, 이것을 공경 0.2 μm의 테플론 멤브레인 필터로 여과하여 네가티브형 감광성 수지 조성물의 용액을 조합하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 이 용액을 적하, 회전 도포한 후 100 °C에서 2분간 열처리하여 두께 0.32 μm의 도포막을 얻었다. 전자선 묘화 장치(전자선의 가속 전압은 30 kV)로 테스트 패턴을 묘화한 후, 수산화테트라메틸암모늄(2.38 %) 수용액을 현상액에 사용하여 40초간 현상했다니 전자선 조사량 6.0 μC/cm<sup>2</sup>에서 양호한 네가티브형 패턴을 얻었다. 또한, 두께 1 mm의 석영 유리판 상에 회전 도포법에 의해 도포막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 100 °C로 10분간 가열한 후, 그 파장 248 nm에서의 흡광도를 측정했다니 감쇠 계수 κ는 0.28이었다. 여기에서 감쇠 계수 κ란, 막두께 d의 막에 파장 λ의 광을 조사했을 때의 투과율을 T라고 했을 때,

<55> 
$$k = -\lambda \cdot \ln(T)/(4\pi \cdot d)$$

<56> 로 정의되는 값이며, 광의 흡수를 나타내는 물리량이다. 복소 굴절율의 허부와 동일한 것이다.

<57> (감광성 수지 조성물에 2)

<58> 감광성 수지 조성물에 1에서 9-안트라센메탄올의 배합량을 30 중량부에서 15 중량부로 했더니, 얻어진 네가티브형 패턴부의 파장 248 nm에서의 감쇠 계수 κ는 0.12였다.

<59> (감광성 수지 조성물에 3)

<60> 다핵 페놀 화합물 TPPA-1000-P (혼슈 가가꾸 고교 가부시키 가이샤 제조)와 9-클로로메틸안트라센을 디메틸술폴

시드 중에서 가성 칼리하에 반응시켜, 안트라센메틸 구조를 부가한 수성 알칼리 가용성 다핵 페놀 화합물을 얻었다. 이 도포막의 수산화테트라메틸암모늄 (2.38 %) 수용액에 대한 용해 속도는 82 nm/s였다. 또한, 트리스 (4-히드록시페닐)메탄과 2-클로로에틸비닐에테르를 디메틸술폰에서 수소화나트륨하에 반응시켜, 트리스 (4-히드록시페닐)메탄이 갖는 3개의 수산기의 수소 원자 모두가 에틸비닐에테르기로 치환된 3관능 비닐에테르 화합물을 얻었다. 상기 안트라센메틸 구조를 부가한 다핵 페놀 화합물과 상기 3관능 비닐에테르 화합물을 피리딘 p-톨루엔술포네이트를 촉매로서 1,4-디옥산 중에 반응시켜 백색 고체 수지를 얻었다. 이 백색 고체 수지: 100 중량부, 산발생제로서 피로갈롤과 에탄술폰산의 3치환체 에스테르: 4 중량부를 2-헥타논에 용해하여 용액을 조합하고, 공경 0.2 μm의 테플론 멤브레인 필터를 사용해서 여과하고 포지티브형 감광성 수지 용액을 얻었다. 실리콘 웨이퍼 상에 이 용액을 적하, 회전 도포한 후 100 °C에서 5분간 가열 처리하여 전자선 묘화 장치 (전자선의 가속 전압은 30 kV)로 테스트 패턴을 묘화한 후, 100 °C에서 2분간 열처리하였다. 수산화테트라메틸암모늄 (2.38 %) 수용액을 현상액으로 사용하여 30초간 현상했다니 미노광부의 막 감소는 전혀 보이지 않았고, 전자선 조사량 7.0 μC/cm<sup>2</sup>에서 양호한 포지티브형 패턴을 얻었다. 또한, 석영 유리판 상에 도포한 이 포지티브형 감광성 수지 도포막의 파장 248 nm에서의 감쇠 계수 κ를 측정했다니 0.26이었다.

<61> (실시 형태 1)

<62> 감광성 수지 조성물에 1에서 조합된 네가티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크의 제조 방법 중 일례를 도면에 기초하여 설명한다. 도 2(a) 내지 (e)는 본 발명의 KrF 엑시머 레이저 리소그래피용 포토마스크 제조의 공정 단면도를 모식적으로 나타낸 것이다. 도 2(a)는 본 발명에서 사용하는 포토마스크 기판의 단면도를 나타낸다. 여기에서, (101)은 석영 유리 기판이고, (102)는 미리 설치된 Cr 등 금속막으로 이루어지는 기판 주변 영역 차광체이다. 이 부분은 리소그래피 공정에서의 회로 패턴 전사 영역으로는 되지 않는다. 이와 같이 회로 패턴 형성전 상태의 포토마스크 기판을 블랭크 (blank)라고 칭한다. 도 2(b)는 블랭크 상에 감광성 수지 조성물에 1에서 조합된 네가티브형 감광성 수지 조성물을 도포한 단면을 나타낸다. 여기에서는, 해당 네가티브형 감광성 수지 조성물을 회전 도포법으로 도포하고, 100 °C로 온도 조정된 핫 플레이트에서 10분간 가열하여 0.5 μm 막두께의 감광성 수지 조성물층 (103)을 형성하였다. 이어서 도 2(c)에 나타낸 바와 같이 전자선 묘화시의 차지 업 (charge up)에 의해 패턴 시프트를 방지하는 수용성 도전막 (104)를 도포하였다. 도 2(d)는 전자선 묘화 장치로 원하는 패턴 형상으로 전자선 (105)을 조사하고, 감광성 수지층 (103)에 원하는 패턴의 잠상 (106)을 형성한 단면 모식도이다. 이 때 전자선의 가속 전압은 50 kV, 조사량은 6 μC/cm<sup>2</sup>였다. 전자선 조사 장치로부터 꺼낸 기판을 100 °C로 온도 조정된 핫 플레이트에서 10분간 가열한 후, 수산화테트라메틸암모늄 2.38 % 수용액을 현상액에 사용하여 40초간 현상하고, 또한 이온 정제수로 세정한 후, 건조시켜 도 2(e)에 나타낸 바와 같이 원하는 네가티브형 패턴 (107)을 얻었다. 블랭크 상에 0.8 μm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 양호하게 해상할 수 있었다. 이것은 5:1 축소 투영 노광 방식의 KrF 스테퍼에서는, 반도체 기판 상에서 0.16 μm의 미세 가공 치수에 상당한다. 형성된 네가티브형 패턴부의 파장 248 nm에서의 투과율은 0.3 %였다. 얻어진 포토마스크는 통상의 Cr 등 금속 차광체를 이용한 KrF 리소그래피용 포토마스크와 동등한 전사 성능을 가지고 있었다.

<63> 본 마스크에서는 정밀도가 높은 에칭이 요구되는 회로 패턴의 Cr 에칭 가공 공정이 없기 때문에 마스크 제조 시간이 짧고 결함 발생도 적었다. 에칭에 의한 치수 정밀도 열화도 적기 때문에 마스크면 내의 정밀도가 높고, 치수의 패턴 소멸 및 패턴 치수 의존성도 작아 설계에 충실한 마스크를 제조할 수 있었다.

<64> 또한, 본 실시 형태에서는 전자선 묘화를 사용했지만, 이것으로 한정되지 않고 통상의 포토마스크 제조에 사용되는 파장 363.8 nm의 Ar 이온 레이저를 광원으로 하는 레이저 묘화 기술을 사용할 수도 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광흡수 화합물을 함유함으로써 KrF 엑시머 레이저광의 파장역에 광흡수대를 갖는다. 따라서, 이 영역에서의 패턴 노광에 의해 미세 패턴의 해상에 적합하지 않다. 본 발명의 조성물에서는 레지스트막 두께에 대하여 40 % 이상의 투과율을 나타내는 자외선 등을 패턴 노광에 사용함으로써 양호한 차광체 패턴을 해상·형성할 수 있다. 레이저 묘화는 차지 업의 문제를 일으키지 않으며, 또한 묘화시의 축열 문제가 발생하지 않는다는 장점이 있다. 따라서, 레이저 묘화의 경우에는 특별히 도전막을 형성할 필요가 없다.

<65> 본 실시 형태는 네가티브형 패턴형으로 되어 있는데, 네가티브형 패턴 형성은 하기의 점에서 유리하다. 포토마스크 기판 상에 형성된 포지티브형 감광성 수지 (레지스트) 패턴을 그대로 차광체 패턴으로 사용하는 경우, 원하는 패턴을 형성하는 기판 중앙부에 대하여 기판 주변부에는 미노광의 수지 도포막이 그대로 잔류한다. 석영 유리 기판의 재질과 비교하여 취약한 수지층이 기판 주변부에 그대로 남아 있으면, 검사 장치 및 노광 장치 등에 장착했을 때 기계적 충격에 기인하는 박리 및 각임 등에 의한 이물질의 발생 원인이 된다. 네가티브형이면

주변부의 패턴 미노광부의 수지층은 현상과 함께 자동적으로 제거되기 때문에 그러한 문제는 없어진다.

<66> 또한, 본 실시 형태에서는 기관 주변 영역 차광체를 석영 유리 기관에 미리 항구적인 Cr 등의 금속막으로 형성하고 있다. 이러한 마스크 기관은 용도를 다한 후, 유기 수지 차광체 패턴부를 제거·재생 이용할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 이 Cr 프레임(기관 주변 영역 차광체) 중에는 노광 장치의 얼라이먼트 마크 등이 형성되어 있는데, 일부 노광 장치에서는 이 마크 검출광에 660 nm 등의 장파장광을 사용하고 있다. Cr과 같은 금속으로 마크를 형성해 둠으로써 마크를 충분한 콘트라스트로 검출할 수 있게 된다. 또한, 일부 노광 장치에서는 노광광, 즉 KrF 엑시머 레이저광을 이용하여 마크 검출을 행하고 있다. 이러한 노광 장치를 사용하는 경우에는, 본 실시 형태의 레지스트를 사용하여 기관 주변 영역 차광체를 형성할 수 있다. 이 경우에는 블랭크가 석영 유리 기관 단일체로 충분하여 비용을 절감할 수 있게 된다.

<67> 또한, 본 실시 형태에서는 차광부의 KrF 엑시머 레이저광에 대한 투과율을 0.3 %로 했지만, 레지스트막 두께를 바꾸어 평가했다니 투과율이 1 %를 초과하면 위상이 제어되지 않은 상태에서 하프톤 효과가 나와 설계 치수에 대한 웨이퍼 상에서의 패턴 치수 충실도가 저하된다는 문제가 발생하였다. 1 % 이하에서는 배선 등 특히 높은 치수 정밀도가 요구되지 않는 경우는 문제가 없었다. 게이트와 같이 높은 치수 정밀도가 요구되는 경우에는 0.5 % 이하로 하면 좋다는 것을 알았다.

<68> (실시 형태 2)

<69> 감광성 수지 조성물에 2를 사용하고, 실시 형태 1에서 설명한 공정에 따라 소정의 네가티브형 패턴을 블랭크 상에 형성했다니 형성된 막두께 0.41 μm의 네가티브형 패턴부의 파장 248 nm에서의 투과율은 8.5 %였다. 블랭크 상에 형성된 패턴의 해상 성능은 실시 형태 1과 동등하였다. 이 재료의 248 nm의 광에 대한 굴절율은 1.9였으며, 이 막두께 조건은 위상차를 3π 제공하는 조건이 된다. 따라서, 하프톤 위상 시프트 마스크로서 기능한다. 실제, 얻어진 포토마스크는 KrF 리소그래피용 하프톤형 위상 시프트 마스크와 동등한 전사 성능을 갖고 있었다. 하프톤형 위상 시프트 마스크에서는 사용 중인 차광부의 투과율이 변화하는 상태에서는 그 효과에 문제가 있다. 그러나, 본 실시 형태의 포토마스크는 KrF 엑시머 레이저광을 약 100 J/cm<sup>2</sup> 조사해도 그 투과율에는 거의 변화가 없었다. 노광 파장역에 흡수대를 갖는 유기 수지막에 장시간의 노광을 행하면, 광화학 변화를 일으켜 그 흡수 스펙트럼에 변화를 일으킨다. 본 실시 형태에서 사용한 수지 조성물에서는 노광 파장이 그 흡수 스펙트럼 변화의 "등흡수점"에 매우 가까운 파장이기 때문에 투과율의 변동이 거의 없었다. 도 3에, 노광 전후의 흡수 스펙트럼 변화의 모식도를 나타낸다. 광화학 변화에 의한 흡수 스펙트럼의 변화에서는, 출발 물질의 흡수 스펙트럼과 생성물의 흡수 스펙트럼이 중첩되는 점이 있다. 이것을 등흡수점이라고 부르며, 이 파장에서는 노광량에 의해 흡광도가 변화하지 않는다. 본 발명 중 하나인 안트라센 유도체를 광흡수 화합물에 사용한 감광성 수지 조성물에서는, KrF 엑시머 레이저광의 파장 부근에 이 등흡수점이 있으며, 하프톤형 위상 시프트 마스크 제작에 효과적이었다. 또한, 통상의 Cr 등의 금속막 차광체의 대체 차광체로 사용하는 경우에는, 노광 전후에서 흡광도가 크게 감소하는 파장역을 피하여 도 2에 나타난 바와 같이 오히려 흡광도가 증가하는 파장역을 노광 파장 영역으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 여기에서는 위상차가 3π가 되는 막두께로 설정했지만, 이러한 위상 반전에 대한 위상차의 범위를 ±10° 로 하면 하프톤 위상 시프트 효과를 얻을 수 있다는 것이 막두께와 9-안트라센메탄올의 배합량을 바꾼 실험으로부터 명확해졌다.

<70> 또한, 본 실시 형태에서는 파장 248 nm에서의 투과율이 8.5 %인 경우를 설명했지만, 위상 반전이 되는 막두께로 설정하여 9-안트라센메탄올의 배합량을 바꿔 투과율과 전사 패턴 효과와의 관계를 조사하였다. 그 결과, 투과율이 2 % 내지 16 %의 범위에서 하프톤 위상 시프트 효과를 얻을 수 있었다. 2 % 미만에서는 충분한 해상도 향상 효과는 확인되지 않았다. 16 %를 초과하면 서브피크의 악영향이 나타나 차광해야 할 곳의 일부가 노광된다는 문제가 발생하였다. 이 서브피크의 문제는 해상도 이하의 미세한 보조 패턴을 차광부에 배치함으로써 방지할 수 있게 되지만, 16 %를 초과하면 그 보조 패턴 매우 여러개를 다양하게 배치하여야 하므로 실용적이지 못했다. 4 %에서 9 %의 범위에서는 보조 패턴을 사용하지 않아도, 또는 사용하더라도 패턴폭이 1 종류의 보조 패턴으로 충분하여 패턴 레이어아웃이 용이하였다.

<71> (실시 형태 3)

<72> 감광성 수지 조성물에 1 대신에 감광성 수지 조성물에 3에서 조합된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하고, 실시 형태 1에서 설명한 공정에 따라 소정의 홀 패턴용 포토마스크를 제작하였다. 이 공정에서는 감광성 수지층(103)을 형성한 후, 주변 영역 차광체 상의 기관 단부의 수지층을 미리 용제로 제거하는 공정을 추가하였다. 이에 따라, 그 후의 노광 장치 등에 장착했을 때 기계적 충격에 기인하는 박리 및 각임 등에 의한 이물질 발생을 방지할 수 있었다. 가속 전압 50 kV의 마스크 묘화용 전자선 묘화 장치에서, 조사량 12 μ

$C/cm^2$ , 노광 후 베이킹 100 °C에서 10분, 현상은 수산화테트라메틸암모늄 2.38 % 수용액으로 60초간 현상하여 이온 정제수로 세정, 건조한 후의 블랭크 상에서의 감광성 수지층 (103)의 막두께가 0.5  $\mu m$ 이고, 1.0  $\mu m$ 각인 홀 패턴을 양호하게 얻을 수 있었다. 이것은 5:1 축소 투영 노광 방식의 KrF 스테퍼에서는, 반도체 기관 상에서 0.2  $\mu m$ 의 미세 가공 치수에 상당한다. 이 때 미노광부의 막 감소는 관측되지 않았다. 또한, 잔막 부분의 파장 248 nm에서의 투과율은 0.4 %였다.

<73> 포지티브형은 홀 패턴과 같이 다크 필드 영역이 대부분을 차지하는 경우 결함의 관점으로부터 특히 유효하다. 즉, 이물질이 마스크 상에 남아도 다크 필드 상에 남아 있는 한은 마스크 결함이 되지 않기 때문이다.

<74> (실시 형태 4)

<75> 미리 블랭크 상에 기관 오목형의 소정의 위상 시프트 패턴을 통상의 전자선 리소그래피 기술과 건식 에칭 기술을 사용하여 형성한 것 이외는, 실시 형태 1의 공정에 따라 소정의 차광체 패턴을 형성하였다. 얻어진 포토마스크는 KrF 리소그래피용 레벤슨형 위상 시프트 마스크와 동등한 전사 성능을 갖고 있었다.

<76> (실시 형태 5)

<77> 반도체 집적 회로 장치의 게이트 가공 공정까지는 통상의 Cr 등 금속 차광체 패턴을 갖는 포토마스크를 사용한 KrF 리소그래피 기술을 적용하여 가공하고, 그보다 상층의 배선층 가공에는 실시 형태 1에 따라 제작한 포토마스크를 적용하였다. 또한, 배선층간의 관통 구멍층의 가공에는 실시 형태 3에 따라 제작한 홀 패턴용 포토마스크를 적용하였다. 제작한 포토마스크는 모두 통상의 포토마스크와 마찬가지로 차광체 패턴 형성면을 보호하는 펠리클(pellicle)을 장착하고, 개구수 (NA 0.6), 축소율이 1/5인 KrF 엑시머 레이저 스테퍼에 장착하여 포토마스크 상에 형성된 소정의 배선 패턴을 반도체 웨이퍼 상에 도포된 KrF용 포지티브형 레지스트에 전사하였다. 현상 후의 웨이퍼 상의 포지티브형 레지스트 패턴은 통상의 포토마스크를 사용한 것과 비교하여 손색이 없는 품질이었다. 게이트층까지 공통으로, 배선층의 사양이 다른 복수의 품종에 대하여 그 배선층의 포토마스크에 실시 형태 1에 의해 제작한 포토마스크를 적용함으로써, 이들 모두에 통상의 Cr 등 금속 차광체 패턴을 갖는 포토마스크를 제작한 경우와 비교하여 1 품종 당 제조 비용을 대폭 인하할 수 있었다.

<78> (실시 형태 6)

<79> 반도체 집적 회로 장치의 게이트 가공 공정까지는 통상의 Cr 등 금속 차광체 패턴을 갖는 포토마스크 및 레벤슨형 위상 시프트를 사용한 KrF 리소그래피 기술을 적용하여 가공하고, 그보다 상층에 있는 배선층 가공의 일부에는 실시 형태 2에 따라 제작한 하프톤형 위상 마스크를 적용하였다. 제작한 하프톤형 위상 마스크는 종래의 하프톤형 위상 마스크와 마찬가지로 차광체 패턴 형성면을 보호하는 펠리클을 장착하고, 개구수 (NA 0.6), 축소율이 1/5인 KrF 엑시머 레이저 스테퍼에 장착하여 포토마스크 상에 형성된 소정의 배선 패턴을 반도체 웨이퍼 상에 도포된 KrF용 포지티브형 레지스트에 전사하였다. 그 결과, 현상 후의 웨이퍼 상의 포지티브형 레지스트 패턴은 서브피크에 의한 전사 결함의 발생도 없이 0.2  $\mu m$ 의 미세 배선 패턴을 전사할 수 있었고, 종래의 하프톤형 위상 마스크를 사용한 것과 비교하여 손색이 없는 품질이었다. 게이트층까지 공통으로, 배선층의 사양이 다른 복수의 품종에 대하여 그 배선층의 포토마스크에 실시 형태 1에 의해 제작한 포토마스크 및 실시 형태 2에 의해 제작한 하프톤형 위상 마스크를 적용함으로써, 이들 모두에 통상의 Cr 등 금속 차광체 패턴을 갖는 포토마스크를 제작한 경우와 비교하여 1 품종 당 제조 비용을 대폭 인하할 수 있었다.

<80> (실시 형태 7)

<81> 기억용 반도체 집적 회로 장치의 게이트 가공 공정에 실시 형태 4에 따라 형성한 레벤슨형 위상 시프트 마스크를 사용한 KrF 리소그래피 기술을 적용하여 가공하였다. 메모리 매트부에 상당하는 영역의 반복 패턴부의 위상 시프터 패턴을 미리 포토마스크 기관에 가공해 두고, 이 영역의 차광 패턴부 및 주변 회로 영역의 소정 패턴에 대응하는 차광체 패턴을 본 발명의 감광성 유기 수지 조성물로 형성하였다. 따라서, 주변 회로의 설계 변경에 대하여, 수지 차광체 패턴의 박리로 고가의 위상 시프트 패턴을 재이용할 수 있었기 때문에, 개발에 관한 비용 및 시간을 대폭 감소시킬 수 있었다.

<82> (실시 형태 8)

<83> 감광성 수지 조성물에 1을 사용하고, 실시 형태 1에서 설명한 공정에 따라 소정의 네가티브형 패턴을 블랭크 상에 형성했다. 형성된 막두께 0.14  $\mu m$ 의 네가티브형 패턴부의 파장 248 nm에서의 투과율은 14 %였다. 이 재료의 248 nm의 광에 대한 굴절율은 1.9였으며, 이 막두께 조건은 위상차를  $\pi$  제공하는 조건이 된다. 따라서, 하프톤 위상 시프트 마스크로서 기능한다. 서브피크가 발생하는 부분을 미리 광학 시뮬레이션에 의해 구하고, 그

부분에 보조 패턴 (해상 한계 이하의 미세한 개구 패턴)을 마스크 상에 레이아웃해 두었다. 그 결과 높은 해상도 향상 효과를 얻을 수 있었다.

<84> (실시 형태 9)

<85> 제9의 실시 형태를 도 1을 사용하여 설명한다. 도 1의 (101)은 석영 유리, (107)은 레지스트, (108)은 노광광 (KrF 엑시머 레이저광), (109)는 투영 렌즈, (110)은 웨이퍼, (111)은 피가공막, (112)는 반사 방지막, 그리고 (113)은 레지스트이다. 여기에서는 실시 형태 1에서 설명한 포토마스크를 사용했지만, 그것으로 한정되지 않으며 실시 형태 2, 3 또는 4의 포토마스크를 사용할 수도 있다. 피가공막 (111)로서는 산화막을 예로 사용했지만, 이것으로 한정되지 않으며 W 및 Al 등의 금속막, 폴리실리콘막, 질화막, 탄화막 등일 수도 있다. 반사 방지막 (112)로서는 여기에서는 도포형 유기막을 사용했지만, 이것으로 한정되지 않으며 SiON과 같은 무기막일 수도 있다. 또한, 전사 치수 정밀도는 떨어지지만, 반사 방지막을 생략할 수도 있다. 웨이퍼 상의 레지스트 (113)에는 페놀 수지를 베이스 수지로 한 화학 증폭계 레지스트를 사용하였다. 이 실시 형태에서 특징적인 것은 레지스트 (107), (113) 모두 벤젠환을 포함한 레지스트라는 것과, 노광광에 KrF 엑시머 레이저광을 사용한 것이다. 포토마스크 상의 레지스트는 KrF 엑시머 레이저광을 충분히 차광하며 내광성도 있다. 벤젠환을 포함한 페놀 수지 베이스의 레지스트이기 때문에 현상 팽윤도 없고 현상 콘트라스트도 높은 해상도가 양호한 감광성 조성물이다. 한편, 웨이퍼 상의 레지스트도 벤젠환을 포함한 페놀 수지 베이스의 레지스트이기 때문에, 건식 에칭 내성이 높다는 장점이 있다. 실제, 노광을 행한 후 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고, 건식 에칭에 의해 반사 방지막 (112) 및 피가공막 (111)에 패턴 전사를 행했다니 표면 및 측면의 거칠음없이 피가공막에 대하여 고정밀도의 패턴 전사를 행할 수 있었다.

<86> 일본 특개평 5-289307호 공보에서는, 본 실시 형태와 동일하게 포토마스크의 차광체에 벤젠환을 함유하는 레지스트를 사용하고 있지만, 그 차광 특성으로부터 ArF 엑시머 레이저광, 또는 그보다 파장이 짧은 노광을 대상으로 하고 있으며, 또한 그 노광 파장의 관계로부터 웨이퍼 상 피가공막의 레지스트로서는 아크릴계 및 지환계 레지스트가 사용된다. 이들 레지스트는 에칭 내성이 벤젠환계 레지스트와 비교하여 떨어지고, 또한 특히 산화막에 대한 에칭 표면, 측면의 거칠음이 심하다는 문제가 있다. 본 발명의 형태로 제조함으로써 이러한 문제가 해결되었다.

<87> (실시 형태 10)

<88> 제10의 실시 형태는 트윈·웰 방식의 CMIS (Complementary MIS) 회로를 갖는 반도체 집적 회로 장치의 제조에 관한 것으로, 도 4를 사용하여 설명한다.

<89> 도 4는, 그 제조 공정 중의 반도체 웨이퍼의 주요부 단면도이다. 반도체 웨이퍼를 구성하는 반도체 기판 (3s)는, 예를 들면 n-형 평면이 원형상인 Si 단결정으로 이루어진다. 그 상부에는 예를 들면 n웰 6n 및 p웰 6p가 형성되어 있다. n웰 6n에는, 예를 들면 n형 불순물의 인 또는 As가 도입되어 있다. 또한, p웰 6p에는, 예를 들면 p형 불순물의 붕소가 도입되어 있다. n웰 및 p웰은 이하와 같이 형성한다. 우선, 반도체 기판 (3s) 상에 마스크 맞춤형 웨이퍼 얼라이먼트 마크를 형성한다 (도시하지 않음). 이 웨이퍼 얼라이먼트 마크는 선택 산화 공정을 부가하여 웰 형성시에 제작할 수도 있다. 그 후, 도 4(a)에 나타난 바와 같이 반도체 기판 (3s) 상에 산화막 (17)을 형성하고, 이어서 인프라 마스크용 레지스트 패턴 (18)을 산화막 (17) 상에 형성한다. 그 후 인을 인프라하였다. 이 인프라 마스크용 레지스트 패턴 (18)의 형성에는, KrF 축소 투영 노광 장치 및 실시 형태 1에 기재된 레지스트 패턴을 차광체로 하는 KrF용 포토마스크를 사용하였다.

<90> 여기에서는, 본 공정의 경우 최소 패턴폭이 2 μm로 크기 때문에 통상은 i선 리소그래피를 사용하지만, 여기에서는 KrF를 사용하였다. 아이솔레이션 및 게이트 형성을 할 때와 동일한 KrF 노광 장치를 사용함으로써 맞춤 정밀도를 높일 수 있다는 장점이 있었다. 또한, 제조하는 소자의 수가 소량의 디버그 용도인 경우, 사용 노광 장치를 KrF 노광 장치 1대로 한정함으로써 장치 상각 부담이 감소된다는 효과도 있었다. 웨이퍼 상의 레지스트로서는, KrF에 감도를 갖는 페놀 수지와 감광제로 이루어지는 비화학 증폭계 포지티브형 레지스트를 사용하였다. 페놀 수지에는 벤젠환이 포함되어 있다. 페놀 수지의 레지스트는 인프라 저지 효율이 높아 인프라용 레지스트로서 적합하다. 또한, 막두께는 1 μm로 하였다.

<91> 그 후, 애싱 (ashing)을 행하여 레지스트 (18)을 제거하고 산화막 (17)을 제거한 후, 도 4(b)에 나타난 바와 같이 반도체 기판 (3s) 상에 산화막 (19)을 형성하고, 이어서 인프라 마스크용 레지스트 패턴 (20)을 산화막 (19) 상에 형성한다. 그 후, 인을 인프라하였다. 이 인프라 마스크용 레지스트 패턴 (20)의 형성에도 상기와 동일하게 KrF 축소 투영 노광 장치 및 실시 형태 1에 기재된 레지스트 패턴을 차광체로 하는 KrF용 포토마스크를 사

용하였다. 여기에서도 이 공정의 경우 최소 패턴폭은 2  $\mu\text{m}$ 로 컸다.

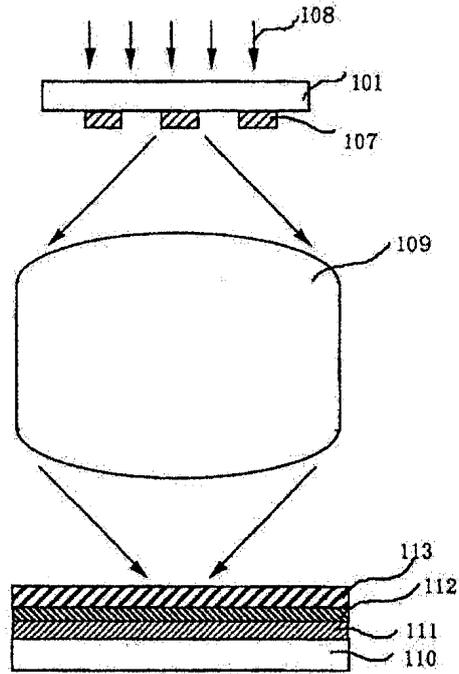
- <92> 그 후, 레지스트 (20)과 산화막 (19)을 제거하고, 반도체 기판 (3s)의 주요면 (제1 주요면)에, 예를 들면 산화실리콘막으로 이루어지는 분리용 필드 절연막 (7)을 홈이 있는 아이솔레이션 형태로 형성하였다 (도 4(c)). 또한, 아이솔레이션 방법으로는 LOCOS (Local Oxidization of Silicon)법을 사용할 수도 있다. 단, LOCOS 법에서는 버즈 비크 (bird's beak)가 신장되는 등의 이유에 의해 레이아웃 치수가 커진다는 문제가 있다. 이러한 아이솔레이션 제작시 리소그래피에는 KrF 엑시머 레이저 축소 투영 노광 장치 및 실시예 1에 기재된 레지스트 패턴을 차광체로 하는 KrF 엑시머 레이저용 포토마스크를 사용하였다.
- <93> 이 필드 절연막 (7)에 의해 둘러싸인 활성 영역에는 nMIS Qn 및 pMIS Qp가 형성되어 있다. nMIS Qn 및 pMIS Qp의 게이트 절연막 (8)은 예를 들면 산화실리콘막으로 이루어지며, 열산화법 등에 의해 형성되어 있다. 또한, nMIS Qn 및 pMIS Qp의 게이트 전극 (9)는, 예를 들면 저저항 폴리실리콘으로 이루어지는 게이트 형성막을 CVD법 등에 의해 퇴적한 후, 그 막을 KrF 엑시머 레이저 축소 투영 노광 장치 및 실시예 1에 기재된 레지스트 패턴을 차광체로 한 KrF 엑시머 레이저용 포토마스크를 사용하여 리소그래피하고, 그 후 에칭하여 형성되어 있다. 또한, 이 게이트 전극 (9)는, KrF 엑시머 레이저 축소 투영 노광 장치 및 실시예 2, 3, 4, 8 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴을 차광체로 한 KrF 엑시머 레이저용 위상 시프트형 포토마스크를 사용하여 리소그래피를 행해도 형성할 수 있었다.
- <94> nMIS Qn의 반도체 영역 (10)은, 예를 들면 게이트 전극 (9)를 마스크로서 반도체 기판 (3s)에 인 또는 비소를 이온 주입법 등에 의해 도입함으로써, 게이트 전극 (9)에 대하여 자기 정합적으로 형성되어 있다. 또한, pMIS Qp의 반도체 영역 (11)은, 예를 들면 게이트 전극 (9)를 마스크로서 반도체 기판 (3s)에 붕소를 이온 주입법 등에 의해 도입함으로써, 게이트 전극 (9)에 대하여 자기 정합적으로 형성되어 있다. 단, 상기 게이트 전극 (9)는, 예를 들면 저저항 폴리실리콘의 단층막으로 형성되는 것에 한정되는 것은 아니며 여러가지 변경이 가능하고, 예를 들면 저저항 폴리실리콘막 상에 텅스텐 실리사이드 및 코발트 실리사이드 등과 같은 실리사이드 층을 설치하여 이루어지는 이른바 폴리사이드 구조로 제조할 수도 있고, 예를 들면 저저항 폴리실리콘막 상에 질화티탄 및 질화텅스텐 등과 같은 배리어 도체막을 통하여 텅스텐 등과 같은 금속막을 설치하여 이루어지는 이른바 폴리메탈 구조로 제조할 수도 있다.
- <95> 우선, 이러한 반도체 기판 (3s) 상에 도 4(d)에 나타난 바와 같이, 예를 들면 산화실리콘막으로 이루어지는 층간 절연막 (12)를 CVD법 등에 의해 퇴적한 후, 그 윗면에 폴리실리콘막을 CVD법 등에 의해 퇴적한다. 이어서, 이 폴리실리콘막을 KrF 엑시머 레이저 축소 투영 노광 장치 및 상술한 레지스트 패턴을 차광체로 하는 KrF 엑시머 레이저용 포토마스크를 사용하여 리소그래피하고, 에칭하여 패턴링 (patterning)한 후, 그 패턴링된 폴리실리콘막의 소정 영역에 불순물을 도입함으로써 폴리실리콘막으로 이루어지는 배선 (13L) 및 저항 (13R)을 형성한다. 웨이퍼 상의 레지스트에는 KrF 엑시머 레이저광에 감도를 갖는 페놀 수지를 베이스 수지로 한 화학 증폭계 레지스트를 사용하였다. 페놀 수지를 베이스 수지로 하는 레지스트는 에칭 내성이 높고, 높은 가공 정밀도를 얻을 수 있었다. 요구되는 패턴 치수와 치수 정밀도가 게이트의 그것보다 엄격하지 않기 때문에 ArF 엑시머 레이저 노광보다 노광 비용이 저렴한 KrF 엑시머 레이저 노광을 사용하여 비용을 삭감하였다. ArF 엑시머 레이저 노광을 사용할지, KrF 엑시머 레이저 노광을 사용할지의 판단은 필요한 최소 치수와 요구 치수 정밀도 및 그 공정에 드는 비용 균형으로 결정한다. ArF 엑시머 레이저를 사용하여 패턴을 형성하는 경우에는 범용적으로 판매되고 있는 노블락 수지, 또는 페놀 수지를 이용한 화학 증폭계 전자선 레지스트를 차광체로 한 포토마스크를 사용하였다. 범용적인 레지스트를 사용함으로써 레지스트 비용을 낮출 수 있다는 장점이 있다. ArF 노광을 행할 때에는 웨이퍼 상의 레지스트에는 아크릴계 화학 증폭형 레지스트 내지 지환계 화학 증폭계 레지스트를 사용하였다. 벤젠환을 포함한 레지스트는 광의 투과율이 낮아 웨이퍼용 레지스트로서는 사용할 수 없었다.
- <96> 그 후, 도 4(e)에 나타난 바와 같이 반도체 기판 (3s) 상에, 예를 들면 산화실리콘막 (14)를 CVD법 등에 의해 퇴적한 후, 층간 절연막 (12) 및 산화실리콘막 (14)에 반도체 영역 (10), (11) 및 배선 (13L)의 일부가 노출되는 접속 구멍 (15)를 KrF 엑시머 레이저 축소 투영 노광 장치 및 상술한 실시예 8의 레지스트 패턴을 감광체로 하는 KrF 엑시머 레이저용 하프톤형 위상 시프트 마스크를 사용하여 리소그래피하고, 에칭하여 천공한다. 웨이퍼 상의 레지스트에는, KrF 엑시머 레이저광에 감도를 갖는 페놀 수지를 베이스 수지로 한 화학 증폭계 레지스트를 사용하였다.
- <97> 여기에서는 접속 구멍의 공경이 0.18  $\mu\text{m}$ 였기 때문에 KrF 엑시머 레이저 노광을 사용했지만, 0.15  $\mu\text{m}$ 보다 작은 공경이 필요한 경우에는 ArF 엑시머 레이저 노광을 사용할 수 있다. KrF 엑시머 레이저 노광에서는 0.15  $\mu\text{m}$ 보다 작은 공경을 안정하게 해상하기가 곤란하기 때문이다. 여기에서 사용하는 포토마스크의 차광체에는 범용적



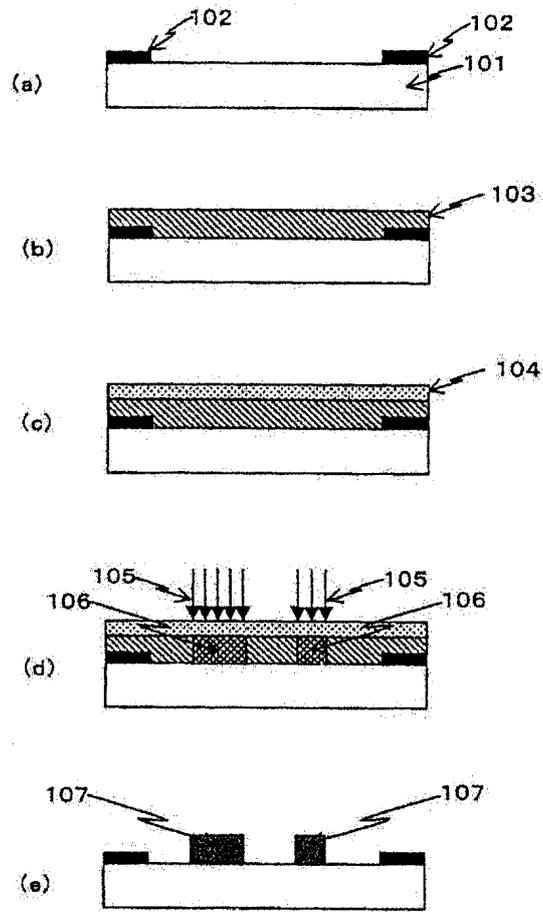
- <15> 106: 잠상
- <16> 108: 노광광
- <17> 110: 웨이퍼
- <18> 112: 반사 방지막
- 107: 차광체 패턴
- 109: 투영 렌즈
- 11: 피가공막
- 113: 레지스트

도면

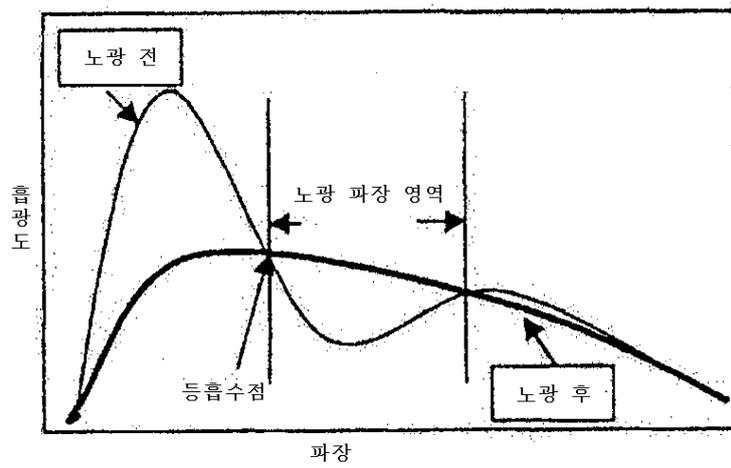
도면1



도면2



도면3



도면4

