



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월24일  
(11) 등록번호 10-0865104  
(24) 등록일자 2008년10월17일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>G03F 7/004 (2006.01) HO1L 21/027 (2006.01)<br/>G03F 7/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-0134386(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2007년12월20일<br/>심사청구일자 2008년01월21일</p> <p>(65) 공개번호 10-2008-0005475</p> <p>(43) 공개일자 2008년01월14일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2006-0006476<br/>원출원일자 2006년01월20일<br/>심사청구일자 2006년01월20일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2005-00042884 2005년02월18일 일본(JP)<br/>JP-P-2005-00366991 2005년12월20일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>JP 54126103 A<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>전체 청구항 수 : 총 7 항</p> | <p>(73) 특허권자<br/>후지쯔 가부시끼가이샤<br/>일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 가미고<br/>다나카 4초메 1-1</p> <p>(72) 발명자<br/>노자키 고지<br/>일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 가미코다<br/>나카 4-1-1후지쯔 가부시끼가이샤 나이<br/>고자와 미와<br/>일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 가미코다<br/>나카 4-1-1후지쯔 가부시끼가이샤 나이<br/>나미키 다카히사<br/>일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 가미코다<br/>나카 4-1-1후지쯔 가부시끼가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>강승욱, 김진희</p> |
|--|---|
- 심사관 : 오현식

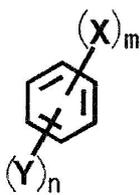
(54) 레지스트 패턴 후육화 재료, 및 레지스트 패턴의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 ArF 엑시머 레이저 레이저광을 이용할 수 있어, ArF 레지스트 등의 라인계 등의 레지스트 패턴 상에 도포 등을 하는 것만으로, 그 사이즈 의존성 없이 후육화(厚肉化)가 가능하고, 에칭 내성이 우수하며, 노광 한계를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴 등을 낮은 비용으로 간편하게 효율적으로 형성할 수 있는 레지스트 패턴 후육화 재료 등을 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 해결 수단은 수지와, 하기 일반식 1의 화합물을 포함하는 레지스트 패턴 후육화 재료에 있다.

일반식 1



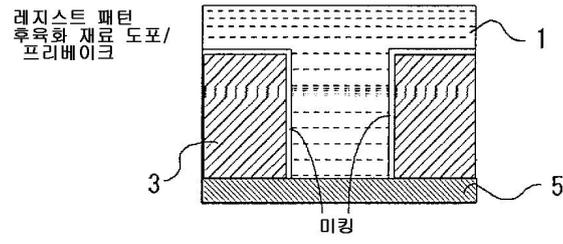
이 일반식 1에서 X는 하기 구조식 1로 나타내어지는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기 중 어느 하나를 나타내고, 치환수는 0~3의 정수(整數)이다. m은 1 이상의 정수를 나타내고 n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

구조식 1



이 구조식 1에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기 중 어느 것을 나타내고, 치환수는 0~3의 정수이다.

대표도 - 도1



- (56) 선행기술조사문헌  
JP 62020540 A  
US 5120531 A  
US 20040106737 A  
US 5858620 A  
US 20050175927 A  
US 6319853 A  
US 6579657 A  
US 20030157801 A

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

ArF 레지스트로 형성된 레지스트 패턴 상에 도포되는 레지스트 패턴 후육화 재료로서, 수지와, 벤질 알콜 화합물을 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 수용성 내지 알칼리 가용성인 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 벤질 알콜 화합물의 레지스트 패턴 후육화 재료에 있어서의 함유량이 그 레지스트 패턴 후육화 재료의 전량에 대하여 0.01~50 질량부인 것인 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지는 수용성 내지 알칼리 가용성인 것인 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈 및 폴리비닐아세테이트로부터 선택되는 적어도 1종인 것인 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 계면 활성제를 함유하는 레지스트 패턴 후육화 재료.

### 청구항 7

ArF 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 ArF 레지스트 패턴의 표면을 더도록 ArF 레지스트로 형성된 레지스트 패턴 상에 도포되는 레지스트 패턴 후육화 재료로서 수지와, 벤질 알콜 화합물을 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 후육화 재료를 도포하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

<1> 본 발명은, 반도체 장치를 제조할 때에 형성하는 레지스트 패턴을 후육화(厚肉化, thicken)시켜, 기존의 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 형성할 수 있는 레지스트 패턴 후육화 재료, 그것을 이용한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 반도체 장치와 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

<2> 현재는 반도체 집적 회로의 고집적화가 진행되어, LSI나 VLSI가 실용화되고 있으며, 그것에 따라 배선 패턴은 0.2  $\mu\text{m}$  이하의 사이즈로, 최소의 것은 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 사이즈까지 미세화되고 있다. 배선 패턴을 미세하게 형성하기 위해서는 피처리 기관 위를 레지스트막으로 피복하여, 그 레지스트막에 대하여 선택 노광을 한 후에 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하고, 그 레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 피처리 기관에 대하여 드라이(건식) 에칭을 실시하고, 그 후에 그 레지스트 패턴을 제거함으로써 원하는 패턴(예컨대 배선 패턴 등)을 얻는 리소그래피 기술이 매우 중요하다. 이 리소그래피 기술에 있어서는, 노광 광(노광에 이용하는 빛)의 단파장화와, 그 빛의 특성에 따른 고해상도를 갖는 레지스트 재료의 개발이라는 양쪽 모두가 필요하게 된다.

<3> 그러나, 상기 노광 광의 단파장화를 위해서는 노광 장치의 개량이 필요하게 되어, 막대한 비용이 필요하다. 한편, 단파장의 노광 광에 대응하는 레지스트 재료의 개발도 용이하지는 않다.

<4> 이 때문에, 기존의 레지스트 재료를 이용하여 형성한 레지스트 패턴을 후육화하여, 미세한 레지스트 제거 패턴

을 얻는 것을 가능하게 하는 레지스트 패턴 후유화 재료(「레지스트 팽윤제」라 부르는 경우가 있음)를 이용하여, 보다 미세한 패턴을 형성하는 기술이 제안되어 있다. 예컨대, 심자외선인 KrF(불화 크립톤) 엑시머 레이저 광(파장 248 nm)을 사용하여 KrF(불화 크립톤) 레지스트막을 노광함으로써 KrF 레지스트 패턴을 형성한 후, 수용성 수지 조성물을 이용하여 그 KrF 레지스트 패턴을 덮도록 도포막을 형성하고, 그 KrF 레지스트 패턴 재료 중의 잔류 산을 이용하여 상기 도포막과 상기 KrF 레지스트 패턴을 그 접촉 계면에 있어서 상호 작용시킴으로써, 상기 KrF 레지스트 패턴을 후유화(이하 「팽윤」이라고 부르는 경우가 있음)시킴으로써 그 KrF 레지스트 패턴 사이의 거리를 짧게 하여, 미세한 레지스트 제거 패턴을 형성하고, 그 후에 상기 레지스트 제거 패턴과 동일 형상의 원하는 패턴(예컨대 배선 패턴 등)을 형성하는, RELACS라 불리는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조).

<5> 그러나, 이 RELACS라 불리는 기술의 경우, 사용하는 상기 KrF(불화 크립톤) 레지스트는 노볼락 수지, 나프토퀴논 디아지드 등의 방향족계 수지 조성물이며, 이 방향족계 수지 조성물에 포함되는 방향환은 상기 KrF(불화 크립톤) 엑시머 레이저광(파장 248 nm)은 투과 가능하지만, 그것보다도 단파장의 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광(파장 193 nm)은 흡수해 버려, 투과 불능이기 때문에, 상기 KrF(불화 크립톤) 레지스트를 이용한 경우에는 노광 광으로서, 상기 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광을 사용할 수 없어, 보다 미세한 배선 패턴 등을 형성할 수 없다고 하는 문제가 있다. 또한, 상기 RELACS라 불리는 기술에서 이용하는 상기 레지스트 팽윤제는 상기 KrF 레지스트 패턴의 후유화(팽윤)에는 유효하지만, ArF 레지스트 패턴의 후유화(팽윤)에는 유효하지 않다고 하는 문제가 있다. 더욱이, 상기 레지스트 팽윤제는 그 레지스트 팽윤제 자체의 에칭 내성이 부족하기 때문에, 에칭 내성이 뒤떨어지는 ArF 레지스트 패턴을 팽윤화시키는 경우에는 팽윤화 패턴과 동일 형상의 패턴을 상기 피처리 기판에 형성할 수 없다. 또한, 만일 비교적 양호한 에칭 내성을 갖는 KrF 레지스트 패턴에 대하여 팽윤화를 실시하더라도, 에칭 조건이 엄격한 경우, 상기 피처리 기판이 두꺼운 경우, 상기 KrF 레지스트 패턴이 미세한 경우, 레지스트막이 얇은 경우 등에는 에칭을 정확하게 할 수 없어, 팽윤화 패턴과 동일 형상의 패턴을 얻을 수 없다고 하는 문제가 있다.

<6> 미세한 배선 패턴 등을 형성하는 관점에서는, 노광 광으로서, KrF(불화 크립톤) 엑시머 레이저광(파장 248 nm)보다도 단파장의 빛, 예컨대, ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광(파장 193 nm)등을 이용할 것이 요망된다. 한편, 상기 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광(파장 193 nm)보다도 더욱 단파장의 X선, 전자선 등을 이용한 패턴 형성의 경우에는 고비용으로 저생산성이 되기 때문에, 상기 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광(파장 193 nm)을 이용할 것이 요구된다.

<7> 그래서, 상기 RELACS라 불리는 기술에서는 상기 레지스트 팽윤제가 유효하게 기능하지 않은 ArF 레지스트 패턴에 대하여, 상기 ArF 레지스트 패턴과의 친화성을 계면 활성제에 의해 향상시켜 미소 패턴을 형성할 수 있는 레지스트 패턴 후유화 재료가 본 발명자들에 의해 제안되어 있다(특허문헌 2 참조). 그러나, 이 레지스트 패턴 후유화 재료의 조성에서는 후유화에 의한 패턴 사이즈의 축소량이, 후유화 전의 패턴 사이즈가 커지면, 이것에 비례하여 증대된다고 하는 사이즈 의존성이 관찰되는 경우가 있어, 여러 가지 사이즈의 패턴이 혼재하는 LOGIC LSI의 배선층에 이용되는 라인계 패턴에 있어서는 노광 마스크 설계에 주는 부담을 충분히 경감할 수 없다고 하는 문제가 있었다.

<8> 따라서, 패턴링할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광을 이용할 수 있어, 상기 RELACS라 불리는 기술에서 이용하는 상기 레지스트 팽윤제로는 충분히 후유화(팽윤)시킬 수 없는 ArF 레지스트 패턴 등을 충분히 후유화할 수 있어, 미세한 레지스트 제거 패턴의 형성 내지 배선 패턴 등의 형성을 낮은 비용으로 간편하게 형성할 수 있는 기술의 개발이 요망되고 있다.

<9> 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 평10-73927호 공보

<10> 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 2003-131400호 공보

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

<11> 본 발명은, 종래에 있어서의 문제를 해결하여, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉 본 발명은, 패턴링할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있어, ArF 레지스트 등으로 형성된 레지스트 패턴 상에 도포 등을 하는 것만으로, 라인형 패턴 등의 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고서 후유화할 수 있으며, 에칭 내성이 우수하고, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한

레지스트 제거 패턴을 낮은 비용으로 간편하게 효율적으로 형성할 수 있는 레지스트 패턴 후속화 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<12> 또한, 본 발명은, 패터닝할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있어, 라인형 패턴 등의 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고서 후속화할 수 있으며, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 낮은 비용으로 간편하게 효율적으로 형성할 수 있는 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<13> 또한, 본 발명은, 패터닝할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있어, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 형성할 수 있으며, 이 레지스트 제거 패턴을 이용하여 형성한 미세한 배선 패턴을 갖는 고성능의 반도체 장치를 효율적으로 양산할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법 및 그 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되어, 미세한 배선 패턴을 지니고, 고성능인 반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

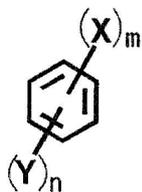
**과제 해결수단**

<14> 본 발명자들은 상기 과제에 감안하여, 예의 검토를 한 결과, 이하의 지식과 견식을 얻었다. 즉, 종래의 레지스트 팽윤제를 이용한 레지스트 패턴의 팽윤화에서는 잔류 산을 이용하지 않으면 후속화시킬 수 없었지만, 레지스트 패턴 후속화 재료로서, 수지와, 벤질 알콜, 벤질 아민 및 이들의 유도체 등을 적어도 이용하면, 가교 반응이 생기지 않기 때문에, 반응의 제어가 용이하게 되어, 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고 후속화할 수 있음을 알아냈다. 또한, 상기 벤질 알콜 등은 구조의 일부에 방향족환을 갖고 있기 때문에, 에칭 내성이 우수한 레지스트 패턴 후속화 재료를 얻을 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<15> 본 발명은 본 발명자들의 상기 지식과 견식에 기초한 것으로, 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 후술하는 부기에 열거한 것과 같다.

<16> 본 발명의 레지스트 패턴 후속화 재료는 수지와, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 적어도 포함하는 것을 특징으로 한다.

<17> 일반식 1



<18>  
<19> 다만, 상기 일반식(1)에서, X는 하기 구조식(1)로 나타내어지는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수(整數)이다. m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

<20> 구조식 1



<21>  
<22> 다만, 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하더라도 좋고 다르더라도 좋으며, 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.

<23> 상기 레지스트 패턴 후속화 재료가 레지스트 패턴 상에 도포되면, 상기 레지스트 패턴 후속화 재료 중, 상기 레지스트 패턴과의 계면 부근에 있는 것이 그 레지스트 패턴에 스며들어 그 레지스트 패턴의 재료와 상호 작용(믹싱)한다. 이 때, 상기 레지스트 패턴 후속화 재료와 상기 레지스트 패턴과의 친화성이 양호하기 때문에, 상기 레지스트 패턴을 내층으로 하여 그 표면 상에, 상기 레지스트 패턴 후속화 재료와 상기 레지스트 패턴이 상호 작용하여 이루어지는 표층(믹싱층)이 효율적으로 형성된다. 그 결과, 상기 레지스트 패턴이, 상기 레지스트 패

턴 후육화 재료에 의해 효율적으로 후육화된다. 이렇게 해서 후육화(「팽윤」이라고 부르는 경우도 있음)된 레지스트 패턴(이하 「후육화 레지스트 패턴」이라고 부르는 경우도 있음)은 상기 레지스트 패턴 후육화 재료에 의해 균일하게 후육화되고 있다. 이 때문에, 상기 후육화 레지스트 패턴에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴(이하 「제거 패턴」이라고 부르는 경우도 있음)은 노광 한계(해상 한계)를 넘어 보다 미세한 구조를 갖는다. 한편, 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하고 있기 때문에, 상기 레지스트 패턴 재료의 종류나 크기 등에 관계없이 양호하고 또 균일한 후육화 효과를 보이며, 상기 레지스트 패턴의 재료나 크기에 대한 의존성이 적다. 또한, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖고 있기 때문에, 에칭 내성이 우수하다. 이 때문에, 여러 사이즈의 레지스트 패턴이 혼재하는 LOGIC LSI의 배선층에 이용되는 라인형 패턴 등의 레지스트 패턴의 형성에도 적합하게 적용할 수 있다.

<24> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법은, 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후육화 재료를 도포하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<25> 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서는, 레지스트 패턴이 형성된 후, 그 레지스트 패턴 상에 상기 레지스트 패턴 후육화 재료가 도포되면, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료 중, 상기 레지스트 패턴과의 계면 부근에 있는 것이 상기 레지스트 패턴에 스며들어 그 레지스트 패턴의 재료와 상호 작용(믹싱)한다. 이 때문에, 상기 레지스트 패턴을 내층으로 하여 그 표면 상에, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료와 상기 레지스트 패턴에 의한 표층(믹싱층)이 형성된다. 이렇게 해서 후육화된 후육화 레지스트 패턴은 상기 레지스트 패턴 후육화 재료에 의해 균일하게 후육화되고 있다. 이 때문에, 상기 후육화 레지스트 패턴에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴은 노광 한계(해상 한계)를 넘어 보다 미세한 구조를 갖는다. 한편, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료가, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하고 있기 때문에, 상기 레지스트 패턴 재료의 종류나 크기 등에 관계없이 양호하고 또 균일한 후육화 효과를 보이며, 상기 레지스트 패턴의 재료나 크기에 대한 의존성이 적다. 또한, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖고 있기 때문에, 에칭 내성이 우수하다. 이 때문에, 상기 레지스트 패턴의 형성 방법은 컨택트 홀 패턴뿐만 아니라, 여러 사이즈의 레지스트 패턴이 혼재하는 LOGIC LSI의 배선층에 이용되는 라인형 패턴 등의 레지스트 패턴의 형성에도 적합하게 적용할 수 있다.

<26> 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은 피가공면 상에 본 발명의 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 즉 상기 피가공면 상에 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후육화 재료를 도포함으로써 상기 레지스트 패턴을 후육화하는 레지스트 패턴 형성 공정과, 상기 후육화한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭에 의해 상기 피가공면을 패턴닝하는 패턴닝 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<27> 상기 반도체 장치의 제조 방법에서는, 우선 상기 레지스트 패턴 형성 공정에 있어서, 배선 패턴 등의 패턴을 형성하는 대상인 상기 피가공면 상에 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후육화 재료가 도포된다. 그렇게 하면, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료 중, 상기 레지스트 패턴과의 계면 부근에 있는 것이 상기 레지스트 패턴에 스며들어 그 레지스트 패턴의 재료와 상호 작용(믹싱)한다. 이 때문에, 상기 레지스트 패턴을 내층으로 하여 그 표면 상에, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료와 상기 레지스트 패턴이 상호 작용하여 이루어지는 표층(믹싱층)이 형성된다. 이렇게 해서 후육화된 후육화 레지스트 패턴은 상기 레지스트 패턴 후육화 재료에 의해 균일하게 후육화되고 있다. 이 때문에, 상기 후육화 레지스트 패턴에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴은 노광 한계(해상 한계)를 넘어 보다 미세한 구조를 갖는다. 한편, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하고 있기 때문에, 상기 레지스트 패턴 재료의 종류나 크기 등에 관계없이 양호하고 또 균일한 후육화 효과를 보이며, 상기 레지스트 패턴의 재료나 크기에 대한 의존성이 적다. 또한, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖고 있기 때문에, 에칭 내성이 우수하다. 이 때문에, 컨택트 홀 패턴뿐만 아니라, 여러 사이즈의 레지스트 패턴이 혼재하는 반도체 장치인 LOGIC LSI의 배선층에 이용되는 라인형 패턴 등의 후육화 레지스트 패턴이 용이하게 또 고선명으로 형성된다.

<28> 이어서, 상기 패턴닝 공정에서는, 상기 레지스트 패턴 형성 공정에 있어서 후육화된 후육화 레지스트 패턴을 이용하여 에칭을 실시함으로써, 상기 피가공면이 미세하고 또 고선명도로 게다가 치수 정밀도도 좋게 패턴닝되어, 매우 미세하고 또한 고선명이며, 더구나 치수 정밀도가 우수한 배선 패턴 등의 패턴을 갖는 고품질이며 고성능인 반도체 장치가 효율적으로 제조된다.

<29> 본 발명의 반도체 장치는, 본 발명의 상기 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다. 상기 반도체 장치는 매우 미세하고 또 고선명이며, 더구나 치수 정밀도가 우수한 배선 패턴 등의 패턴을 지니고, 고

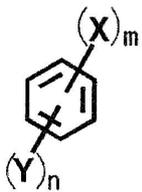
품질이며 고성능이다.

**효 과**

- <30> 본 발명에 의하면, 종래에 있어서의 문제를 해결할 수 있어, 상기 목적을 달성할 수 있다.
- <31> 또한, 본 발명에 의하면, 패터닝할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있으며, ArF 레지스트 등으로 형성된 레지스트 패턴 상에 도포 등을 하는 것만으로, 라인계 패턴 등의 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고서 후유화할 수 있으며, 예칭 내성이 우수하여, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 낮은 비용으로 간편하게 효율적으로 형성할 수 있는 레지스트 패턴 후유화 재료를 제공할 수 있다.
- <32> 또한, 본 발명에 의하면, 패터닝할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있으며, 라인계 패턴 등의 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고서 후유화할 수 있어, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 낮은 비용으로 간편하게 효율적으로 형성할 수 있는 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공할 수 있다.
- <33> 또한, 본 발명에 의하면, 패터닝할 때에 노광 광으로서 ArF(불화 아르곤) 엑시머 레이저광도 이용할 수 있으며, 노광 장치의 광원에 있어서의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 미세한 레지스트 제거 패턴을 형성할 수 있어, 상기 레지스트 제거 패턴을 이용하여 형성한 미세한 배선 패턴을 갖는 고성능의 반도체 장치를 효율적으로 양산할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법 및 그 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되어, 미세한 배선 패턴을 지니고, 고성능인 반도체 장치를 제공할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <34> (레지스트 패턴 후유화 재료)
- <35> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 수지와, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 적어도 함유하여 이루어지며, 추가로 필요에 따라서 적절하게 선택한, 계면 활성제, 상간 이동 촉매, 수용성 방향족 화합물, 방향족 화합물을 일부에 함유하여 이루어지는 수지, 유기 용제, 그 밖의 성분 등을 함유하여 이루어진다.
- <36> 일반식 1



- <37>
- <38> 다만, 상기 일반식(1)에서, X는 하기 구조식(1)로 나타내어지는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다. m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.
- <39> 구조식 1



- <40>
- <41> 다만, 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하더라도 좋고 다르더라도 좋으며, 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.
- <42> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 수용성 내지 알칼리 가용성이다.
- <43> 상기 수용성으로서는 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 25℃의 물 100 g에 대해, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료가 0.1 g 이상 용해되는 수용성이 바람직하다.

- <44> 상기 알칼리 가용성으로서는 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 25℃의 2.38 질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액 100 g에 대하여, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료가 0.1 g 이상 용해되는 알칼리 가용성이 바람직하다.
- <45> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료의 형태로서는 수용액, 콜로이드액, 에멀전액 등의 형태라도 좋지만, 수용액인 것이 바람직하다.
- <46> - 수지 -
- <47> 상기 수지로서는 특별히 제한은 없고 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 수용성 내지 알칼리 가용성인 것이 바람직하다.
- <48> 상기 수지로서는 양호한 수용성 내지 알칼리 가용성을 보인다는 관점에서는, 극성기를 2 이상 갖는 것이 바람직하다.
- <49> 상기 극성기로서는 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있고, 예컨대, 수산기, 아미노기, 술폰닐기, 카르보닐기, 카르복실기, 이들의 유도기 등을 적합하게 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 상기 수지에 포함되어 있더라도 좋고, 2종 이상의 조합으로 상기 수지에 포함되어 있더라도 좋다.
- <50> 상기 수지가 수용성 수지인 경우, 상기 수용성 수지로서는 25℃의 물 100 g에 대해 0.1 g 이상 용해되는 수용성을 보이는 것이 바람직하다.
- <51> 상기 수용성 수지로서는 예컨대, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌옥사이드, 스티렌-말레산 공중합체, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 옥사졸린기 함유 수용성 수지, 수용성 멜라민 수지, 수용성 요소 수지, 알키드 수지, 술폰아미드 수지 등을 들 수 있다.
- <52> 상기 수지가 알칼리 가용성 수지인 경우, 그 알칼리 가용성 수지로서는, 25℃의 2.38 질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액 100 g에 대하여, 0.1 g 이상 용해되는 알칼리 가용성을 보이는 것이 바람직하다.
- <53> 상기 알칼리 가용성 수지로서는 예컨대, 노볼락 수지, 비닐페놀 수지, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리 p-히드록시페닐아크릴레이트, 폴리 p-히드록시페닐메타크릴레이트, 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.
- <54> 상기 수지는 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다. 이들 중에서도, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐아세테이트 등이 바람직하며, 상기 폴리비닐아세탈을 5~40 질량% 함유하고 있는 것이 더욱 바람직하다.
- <55> 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 수지가 환상 구조를 적어도 일부에 갖고 있더라도 좋으며, 이러한 수지를 이용하면, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 양호한 에칭 내성을 부여할 수 있다는 점에서 유리하다.
- <56> 본 발명에 있어서는, 상기 환상 구조를 적어도 일부에 갖는 수지를 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋으며, 또한, 이것을 상기 수지와 병용하더라도 좋다.
- <57> 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지로서는 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 폴리비닐아릴아세탈 수지, 폴리비닐아릴에테르 수지, 폴리비닐아릴에스테르 수지, 이들의 유도체 등을 적합하게 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하며, 적절한 수용성 내지 알칼리 가용성을 보인다는 점에서 아세틸기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- <58> 상기 폴리비닐아릴아세탈 수지로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, β-레졸신아세탈 등을 들 수 있다.
- <59> 상기 폴리비닐아릴에테르 수지로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 4-히드록시벤질에테르 등을 들 수 있다.
- <60> 상기 폴리비닐아릴에스테르 수지로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 안식향산에스테르 등을 들 수 있다.
- <61> 상기 폴리비닐아릴아세탈 수지의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 공지의 폴리비닐아세탈 반응을 이용한 제조 방법 등을 적합하게 들 수 있다. 이 제조 방법은 예컨대, 산촉매하, 폴리비닐알콜과, 이 폴리비닐알콜과 화학양론적으로 필요하게 되는 양의 알데히드를 아세탈화 반응시

키는 방법이며, 구체적으로는 미국 특허 5,169,897호, 미국 특허 5,262,270호, 일본 특허 공개 평5-78414호 공보 등에 개시된 방법을 적합하게 들 수 있다.

- <62> 상기 폴리비닐아릴에테르 수지의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 대응하는 비닐아릴에테르 모노머와 비닐아세테이트의 공중합 반응, 염기성 촉매의 존재하에 폴리비닐알콜과 할로겐화알킬기를 갖는 방향족 화합물과의 에테르화 반응(Williamson의 에테르 합성 반응) 등을 들 수 있고, 구체적으로는 일본 특허 공개 2001-40086호 공보, 일본 특허 공개 2001-181383호, 일본 특허 공개 평6-116194호 공보 등에 개시된 방법 등을 적합하게 들 수 있다.
- <63> 상기 폴리비닐아릴에스테르 수지의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 대응하는 비닐아릴에스테르 모노머와 비닐아세테이트의 공중합 반응, 염기성 촉매의 존재하에 폴리비닐알콜과 방향족 카르복실산할라이드 화합물과의 에스테르화 반응 등을 들 수 있다.
- <64> 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지에 있어서의 환상 구조로서는 특히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 단환(벤젠 등), 다환(비스페놀 등), 축합환(나프탈렌 등) 등의 어느 것이라도 좋고, 구체적으로는, 방향족 화합물, 지환족 화합물, 헤테로환 화합물 등을 적합하게 들 수 있다. 이 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지는 이들 환상 구조를 1종 단독으로 갖고 있더라도 좋고, 2종 이상을 갖고 있더라도 좋다.
- <65> 상기 방향족 화합물로서는 예컨대, 다가페놀 화합물, 폴리페놀 화합물, 방향족 카르복실산 화합물, 나프탈렌다가알콜 화합물, 벤조페논 화합물, 후라보노이드 화합물, 포르핀, 수용성 페녹시 수지, 방향족 함유 수용성 색소, 이들의 유도체, 이들의 배당체 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다.
- <66> 상기 다가페놀 화합물로서는 예컨대, 레졸신, 레졸신[4]아렌, 피로갈롤, 몰식자산, 이들 유도체 또는 배당체 등을 들 수 있다.
- <67> 상기 폴리페놀 화합물로서는 예컨대, 카테킨, 안토시아딘(페랄고딘형(4'-히드록시), 시아닌딘형(3',4'-디히드록시), 델피닌딘형(3',4',5'-트리히드록시)), 플라반-3,4-디올, 프로안토시아닌딘 등을 들 수 있다.
- <68> 상기 방향족 카르복실산 화합물로서는 예컨대, 살리실산, 프탈산, 디히드록시안식향산, 탄닌 등을 들 수 있다.
- <69> 상기 나프탈렌 다가알콜 화합물로서는 예컨대, 나프탈렌디올, 나프탈렌트리올 등을 들 수 있다.
- <70> 상기 벤조페논 화합물로서는 예컨대, 알리자린엘로우 A 등을 들 수 있다.
- <71> 상기 후라보노이드 화합물로서는 예컨대, 플라본, 이소플라본, 플라바놀, 플라보논, 플라보놀, 플라반-3-올, 울론, 카르콘, 디히드로카르콘, 켈세틴 등을 들 수 있다.
- <72> 상기 지환족 화합물로서는 예컨대, 폴리시클로알칸류, 시클로알칸류, 축합환, 이들의 유도체, 이들의 배당체 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다.
- <73> 상기 폴리시클로알칸류로서는 예컨대, 노볼란, 아다만탄, 놀피난, 스테란 등을 들 수 있다.
- <74> 상기 시클로알칸류로서는 예컨대, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
- <75> 상기 축합환으로서의 예컨대, 스테로이드 등을 들 수 있다.
- <76> 상기 헤테로환상 화합물로서는 예컨대, 피롤리딘, 피리딘, 이미다졸, 옥사졸, 모르폴린, 피롤리돈 등의 함질소 환상 화합물, 푸란, 피란, 오탄당, 육탄당 등을 포함하는 다당류 등의 함산소 환상 화합물 등을 적합하게 들 수 있다.
- <77> 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지는 예컨대, 수산기, 시아노기, 알콕실기, 카르복실기, 아미노기, 아미드기, 알콕시카르보닐기, 히드록시알킬기, 술폰닐기, 산무수물기, 락톤기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 케톤기 등의 관능기나 당유도체를 적어도 하나 갖는 것이 적당한 수용성의 관점에서는 바람직하며, 수산기, 아미노기, 술폰닐기, 카르복실기 및 이들의 유도체에 의한 기로부터 선택되는 관능기를 적어도 하나 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- <78> 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지에 있어서의 상기 환상 구조의 몰 함유율은 예칭 내성에 영향이 없는 한 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 높은 예칭 내성을 필요로 하는

경우에는 5 mol% 이상인 것이 바람직하고, 10 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

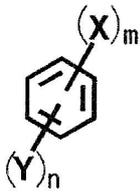
<79> 한편, 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지에 있어서의 상기 환상 구조의 몰 함유율은 예컨대, NMR 등을 이용하여 측정할 수 있다.

<80> 상기 수지(상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지를 포함함)의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의 함유량은 그 환상 구조를 갖고 있지 않은 상기 수지, 후술하는 일반식(1)로 나타내어지는 화합물, 계면 활성제 등의 종류나 함유량 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있다.

<81> - 일반식(1)로 나타내어지는 화합물 -

<82> 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물로서는 방향족환을 구조의 일부에 지니고, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 한 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 상기 방향족환을 지님으로써, 상기 수지가 환상 구조를 일부에 갖고 있지 않은 경우에도 우수한 에칭 내성을 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 부여할 수 있다는 점에서 유리하다.

<83> 일반식 1



<84>

<85> 다만, 상기 일반식(1)에서, X는 하기 구조식(1)로 나타내어지는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.

<86> m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다. 가교 반응의 발생을 방지하여 반응을 용이하게 제어할 수 있다는 점에서, m은 1인 것이 바람직하다.

<87> 구조식 1



<88>

<89> 다만, 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하더라도 좋고 다르더라도 좋으며, 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기의 적어도 어느 하나를 나타내며, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.

<90> 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 수소인 것이 바람직하다. 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 수소이면, 수용성의 면에서 유리한 경우가 많다.

<91> 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 상기 치환기인 경우, 상기 치환기로서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 케톤(알킬카르보닐)기, 알콕시카르보닐기, 알킬기 등을 들 수 있다.

<92> 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는 예컨대, 벤질 알콜 구조를 갖는 화합물, 벤질 아민 구조를 갖는 화합물 등을 적절하게 들 수 있다.

<93> 상기 벤질 알콜 구조를 갖는 화합물로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 벤질 알콜 및 그 유도체가 바람직하고, 구체적으로는 벤질 알콜, 2-히드록시벤질 알콜(살리틸알콜), 4-히드록시벤질 알콜, 2-아미노벤질 알콜, 4-아미노벤질 알콜, 2,4-히드록시벤질 알콜, 1,4-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1-페닐-1,2-에탄디올, 4-메톡시메틸페놀 등을 들 수 있다.

<94> 상기 벤질 아민 구조를 갖는 화합물로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대 벤질 아민 및 그 유도체가 바람직하며, 구체적으로는 벤질 아민, 2-메톡시벤질 아민 등을 들 수 있다.

- <95> 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다. 이들 중에서도 수용성이 높고 다량으로 용해시킬 수 있다는 점에서, 2-히드록시벤질 알콜, 4-아미노벤질 알콜 등이 바람직하다.
- <96> 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의 함유량은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 전량에 대해, 0.01~50 질량부가 바람직하고, 0.1~10 질량부가 더욱 바람직하다.
- <97> 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 함유량이 0.01 질량부 미만이면, 원하는 반응량을 얻기가 어려운 경우가 있고, 50 질량부를 넘으면, 도포시에 석출되거나, 패턴 위에서 결합으로 되거나 할 가능성이 높아지기 때문에 바람직하지 못하다.
- <98> - 계면 활성제 -
- <99> 상기 계면 활성제는 레지스트 패턴 후유화 재료와 레지스트 패턴과의 용합을 개선시키고 싶은 경우, 보다 큰 후유화량이 요구되는 경우, 레지스트 패턴 후유화 재료와 레지스트 패턴과의 계면에 있어서의 후유화 효과의 면내 균일성을 향상시키고 싶은 경우, 소포성이 필요한 경우 등에 첨가하면, 이들의 요구를 실현할 수 있다.
- <100> 상기 계면 활성제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 비이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 양성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다. 이들 중에서도, 나트륨염, 칼륨염 등의 금속 이온을 함유하지 않는 점에서 비이온성 계면 활성제가 바람직하다.
- <101> 상기 비이온성 계면 활성제로서는 알콕시레이트계 계면 활성제, 지방산에스테르계 계면 활성제, 아미드계 계면 활성제, 알콜계 계면 활성제 및 에틸렌디아민계 계면 활성제로부터 선택되는 것을 적절하게 들 수 있다. 한편, 이들의 구체예로서는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물 화합물, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌 유도체 화합물, 소르비탄지방산에스테르 화합물, 글리세린지방산에스테르 화합물, 제1급알콜에톡시레이트 화합물, 페놀에톡시레이트 화합물, 노닐페놀에톡시레이트계, 옥틸페놀에톡시레이트계, 라우릴알콜에톡시레이트계, 올레일알콜에톡시레이트계, 지방산에스테르계, 아미드계, 천연알콜계, 에틸렌디아민계, 제2급알콜에톡시레이트계 등을 들 수 있다.
- <102> 상기 양이온성 계면 활성제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 알킬 양이온계 계면 활성제, 아미드형 4급 양이온계 계면 활성제, 에스테르형 4급 양이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- <103> 상기 양성 계면 활성제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 아민옥사이드계 계면 활성제, 베타인계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- <104> 상기 계면 활성제의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의 함유량은 특별히 제한은 없고, 상기 수지, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물, 상기 상간 이동 촉매 등의 종류나 함유량 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 100 질량부에 대해, 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 반응량과 면내 균일성이 우수하다는 점에서, 0.05~2 질량부가 더욱 바람직하고, 0.08~0.5 질량부가 더욱 바람직하다.
- <105> 상기 함유량이 0.01 질량부 미만이면, 도포성의 향상에는 효과가 있지만, 레지스트 패턴과의 반응량은, 계면 활성제를 넣지 않는 경우와 큰 차가 없는 경우가 많다.
- <106> - 상간 이동 촉매 -
- <107> 상기 상간 이동 촉매는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 유기물 등을 들 수 있고, 그 중에서도 염기성인 것을 적절하게 들 수 있다.
- <108> 상기 상간 이동 촉매가 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 함유되어 있으면, 레지스트 패턴 재료의 종류에 관계없이 양호하고 또한 균일한 후유화 효과를 보여, 레지스트 패턴의 재료에 대한 의존성이 적어진다는 점에서 유리하다. 한편, 이러한 상기 상간 이동 촉매의 작용은 예컨대, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 후유화하는 대상인 레지스트 패턴이 산발생제를 함유하고 있더라도, 혹은 함유하지 않고 있더라도 해가 되는 일은 없다.
- <109> 상기 상간 이동 촉매는 수용성인 것이 바람직하며, 이 수용성으로서 25 ℃의 물 100 g에 대해 0.1 g 이상 용

해하는 것이 바람직하다.

- <110> 상기 상간 이동 촉매의 구체예로서는 크라운에테르, 아자크라운에테르, 오늄염 화합물 등을 들 수 있다.
- <111> 상기 상간 이동 촉매는 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋으며, 이들 중에서도, 물에 대한 용해성이 높다는 점에서, 오늄염 화합물이 바람직하다.
- <112> 상기 크라운에테르 또는 상기 아자크라운에테르로서는 예컨대, 18-크라운-6(18-Crown-6), 15-크라운-5(15-Crown-5), 1-아자-18-크라운-6(1-Aza-18-crown-6), 4,13-디아자-18-크라운-6(4,13-Diaza-18-crown-6), 1,4,7-트리아자시클로노난(1,4,7-Triazacyclononane) 등을 들 수 있다.
- <113> 상기 오늄염 화합물로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 4급 암모늄염, 피리디늄염, 티아졸륨염, 포스포늄염, 피페라지늄염, 에페드리늄염, 퀴니늄염, 신코니늄염 등을 적절하게 들 수 있다.
- <114> 상기 4급암모늄염으로서 예컨대, 유기 합성 시약으로서 많이 사용되는 테트라부틸암모늄 히드로젠설페이트(Tetrabutylammonium hydrogensulfate), 테트라메틸암모늄 아세테이트(Tetramethylammonium acetate), 테트라메틸암모늄 클로라이드(Tetramethylammonium chloride) 등을 들 수 있다.
- <115> 상기 피리디늄염으로서 예컨대, 헥사데실피리디늄 브로마이드(Hexadecylpyridinium bromide) 등을 들 수 있다.
- <116> 상기 티아졸륨염으로서 예컨대, 3-벤질-5-(2-히드록시에틸)-4-메틸티아졸륨 클로라이드(3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium chloride) 등을 들 수 있다.
- <117> 상기 포스포늄염으로서 예컨대, 테트라부틸포스포늄 클로라이드(Tetrabutylphosphonium chloride) 등을 들 수 있다.
- <118> 상기 피페라지늄염으로서, 예컨대, 1,1-디메틸-4-페닐피페라지늄 이오다이드(1,1-Dimethyl-4-phenylpiperazinium iodide) 등을 들 수 있다.
- <119> 상기 에페드리늄염으로서 예컨대, (-)-N,N-디메틸에페드리늄 브로마이드((-)-N,N-Dimethylephedrinium bromide) 등을 들 수 있다.
- <120> 상기 키니늄염으로서 예컨대, N-벤질퀴니늄 클로라이드(N-Benzylquininium chloride) 등을 들 수 있다.
- <121> 상기 신코니늄염으로서 예컨대, N-벤질신코니늄 클로라이드(N-Benzylcinchoninium chloride) 등을 들 수 있다.
- <122> 상기 상간 이동 촉매의 상기 레지스트 패턴 후속화 재료에 있어서의 함유량은, 상기 수지 등의 종류, 양 등에 의해 다르고 일률적으로 규정할 수는 없지만, 종류, 함유량 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 10,000 ppm 이하가 바람직하고, 10~10,000 ppm이 더욱 바람직하고, 10~5,000 ppm이 더욱 바람직하고, 10~3,000 ppm이 특히 바람직하다.
- <123> 상기 상간 이동 촉매의 함유량이 10,000 ppm 이하라면, 라인계 패턴 등의 레지스트 패턴을 그 사이즈에 의존하지 않고서 후속화할 수 있다는 점에서 유리하다.
- <124> 상기 상간 이동 촉매의 함유량은 예컨대, 액체크로마토그래피로 분석함으로써 측정할 수 있다.
- <125> - 수용성 방향족 화합물 -
- <126> 상기 수용성 방향족 화합물로서는 방향족 화합물이며 수용성을 보이는 것이라면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 25℃의 물 100 g에 대하여 1 g 이상 용해되는 수용성을 보이는 것이 바람직하고, 25℃의 물 100 g에 대하여 3 g 이상 용해되는 수용성을 보이는 것이 더욱 바람직하고, 25℃의 물 100 g에 대하여 5 g 이상 용해되는 수용성을 보이는 것이 특히 바람직하다.
- <127> 상기 레지스트 패턴 후속화 재료가 상기 수용성 방향족 화합물을 함유하고 있으면, 그 수용성 방향족 화합물에 포함되는 환상 구조에 의해, 얻어지는 레지스트 패턴의 에칭 내성을 현저히 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.
- <128> 상기 수용성 방향족 화합물로서는, 예컨대, 폴리페놀 화합물, 방향족 카르복실산 화합물, 벤조페논 화합물, 후라보노이드 화합물, 포르핀, 수용성 페녹시 수지, 방향족 함유 수용성 색소, 이들의 유도체, 이들의 배당체 등

을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다.

- <129> 상기 폴리페놀 화합물로서는 예컨대, 카테킨, 안토시아니딘(페달고딘형(4'-히드록시), 시아니딘형(3',4'-디히드록시), 델피니딘형(3',4',5'-트리히드록시)), 플라반-3,4-디올, 프로안토시아니딘, 레졸신, 레졸신[4]아렌, 피로갈롤, 몰식자산 등을 들 수 있다.
- <130> 상기 방향족 카르복실산 화합물로서는 예컨대, 살리실산, 프탈산, 디히드록시안식향산, 탄닌 등을 들 수 있다.
- <131> 상기 벤조페논 화합물로서는 예컨대, 알리자린 옐로우 A 등을 들 수 있다.
- <132> 상기 후라보노이드 화합물로서는 예컨대, 플라본, 이소플라본, 플라바놀, 플라보논, 플라보놀, 플라반-3-올, 올론, 카르콘, 디히드로카르콘, 켈세틴 등을 들 수 있다.
- <133> 이들은 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다. 이들 중에서도, 상기 폴리페놀 화합물이 바람직하며, 카테킨, 레졸신 등이 특히 바람직하다.
- <134> 상기 수용성 방향족 화합물 중에서도, 수용성이 우수하다는 점에서, 극성기를 2 이상 갖는 것이 바람직하며, 3개 이상 갖는 것이 더욱 바람직하고, 4개 이상 갖는 것이 특히 바람직하다.
- <135> 상기 극성기로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 수산기, 카르복실기, 카르보닐기, 술폰닐기 등을 들 수 있다.
- <136> 상기 수용성 방향족 화합물의 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료에 있어서의 함유량은 상기 수치, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물, 상기 상간 이동 촉매, 상기 계면 활성제 등의 종류나 함유량 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있다.
- <137> - 유기 용제 -
- <138> 상기 유기 용제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 알콜계 유기 용제, 쇠형 에스테르계 유기 용제, 환상 에스테르계 유기 용제, 케톤계 유기 용제, 쇠형 에테르계 유기 용제, 환상 에테르계 유기 용제 등을 들 수 있다.
- <139> 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료가 상기 유기 용제를 함유하고 있으면, 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료에 있어서의, 상기 수치, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물 등의 용해성을 향상시킬 수 있다는 점에서 유리하다.
- <140> 상기 유기 용제는 물과 혼합하여 사용할 수 있으며, 그 물로서는 순수(탈이온수) 등을 적절하게 들 수 있다.
- <141> 상기 알콜계 유기 용제로서는 예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜 등을 들 수 있다.
- <142> 상기 쇠형 에스테르계 유기 용제로서는 예컨대, 젯산에틸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등을 들 수 있다.
- <143> 상기 환상 에스테르계 유기 용제로서는 예컨대,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤계 유기 용제 등을 들 수 있다.
- <144> 상기 케톤계 유기 용제로서는 예컨대, 아세톤, 시클로헥사논, 헵타논 등의 케톤계 유기 용제 등을 들 수 있다.
- <145> 상기 쇠형 에테르계 유기 용제로서는 예컨대, 에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다.
- <146> 상기 환상 에테르계 유기 용제로서는 예컨대, 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다.
- <147> 이들 유기 용제는 1종 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다. 이들 중에서도, 레지스트 패턴의 후욕화를 정밀하게 행할 수 있다는 점에서, 80~200℃ 정도의 비점을 갖는 것이 바람직하다.
- <148> 상기 유기 용제의 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료에 있어서의 함유량은, 상기 수치, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물, 상기 상간 이동 촉매, 상기 계면 활성제 등의 종류나 함유량 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있다.
- <149> - 그 밖의 성분 -
- <150> 상기 그 밖의 성분으로서, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한 특별히 제한은 없으며, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있어, 공지의 각종 첨가제, 예컨대, 열산발생제, 아민계, 아미드계, 암모늄염소 등으로 대표되는 억제제(Quencher) 등을 들 수 있다.

- <151> 상기 그 밖의 성분의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의 함유량은, 상기 수지, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물, 상기 상간 이동 촉매, 상기 계면 활성제 등의 종류나 함유량 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있다.
- <152> - 사용 등 -
- <153> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 상기 레지스트 패턴 상에 도포하여 사용할 수 있다.
- <154> 한편, 상기 도포를 할 때, 상기 계면 활성제는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 함유시키지 않고서, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하기 전에 별도로 도포하더라도 좋다.
- <155> 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 상기 레지스트 패턴 상에 도포하여, 상기 레지스트 패턴과 상호 작용(믹싱)시키면, 상기 레지스트 패턴의 표면에, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료와 상기 레지스트 패턴이 상호 작용하여 이루어지는 층(믹싱층)이 형성된다. 그 결과, 상기 레지스트 패턴은 상기 믹싱층이 형성된 분만큼, 후유화되어, 후유화된 레지스트 패턴이 형성된다.
- <156> 이 때, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 중에 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 포함되어 있기 때문에, 상기 레지스트 패턴의 재료의 종류나 크기 등에 관계없이 양호하고 또 균일한 후유화 효과를 얻을 수 있어, 상기 레지스트 패턴의 재료나 크기에 대하여, 후유화량의 의존성이 적다.
- <157> 이렇게 해서 후유화된 상기 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 직경 내지 폭은 후유화하기 전의 상기 레지스트 패턴에 의해 형성되어 있던 상기 레지스트 제거 패턴의 직경 내지 폭보다도 작아진다. 그 결과, 상기 레지스트 패턴을 패터닝할 때에 이용한 노광 장치의 광원의 노광 한계(해상 한계)를 넘어(상기 광원에 이용되는 빛의 파장으로 패터닝 가능한 개구 내지 패턴 간격의 크기의 한계치보다도 작아), 보다 미세한 상기 레지스트 제거 패턴이 형성된다. 즉, 상기 레지스트 패턴을 패터닝할 때에 ArF 엑시머 레이저광을 이용하여 얻어진 레지스트 패턴에 대하여, 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 후유화하면, 후유화된 레지스트 패턴에 의해 형성된 레지스트 제거 패턴은 예컨대, 마치 전자선을 이용하여 패터닝한 것과 같은 미세하고 또 고선명인 것으로 된다.
- <158> 한편, 상기 레지스트 패턴의 후유화량은 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 점도, 도포 두께, 베이킹 온도, 베이킹 시간 등을 적절하게 조절함으로써, 원하는 범위로 제어할 수 있다.
- <159> - 레지스트 패턴의 재료 -
- <160> 상기 레지스트 패턴(본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료가 도포되는 레지스트 패턴)의 재료는 특별히 제한은 없고, 공지의 레지스트 재료 중에서 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 네가티브형, 포지티브형의 어느 것이라도 좋고, 예컨대, g선, i선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, EUV 레지스트, 전자선 등으로 패터닝 가능한 g선 레지스트, i선 레지스트, KrF 레지스트, ArF 레지스트, F<sub>2</sub> 레지스트, 전자선 레지스트 등을 적합하게 들 수 있다. 이들은 화학 증폭형이라도 좋고, 비화학 증폭형이라도 좋다. 이들 중에서도, KrF 레지스트, ArF 레지스트, 아크릴계 수지를 포함하여 이루어지는 레지스트 등이 바람직하며, 보다 미세한 패터닝, 작업 처리량의 향상 등의 관점에서는 해상 한계의 연신이 급선무로 되어 있는 ArF 레지스트 및 아크릴계 수지를 포함하여 이루어지는 레지스트의 적어도 어느 하나가 더욱 바람직하다.
- <161> 상기 레지스트 패턴 재료의 구체예로서는, 노볼락계 레지스트, PHS계 레지스트, 아크릴계 레지스트, 시클로올레핀-말레산무수물계(COMA계) 레지스트, 시클로올레핀계 레지스트, 하이브리드계(지환족 아크릴계-COMA계 공중합체) 레지스트 등을 들 수 있다. 이들은 불소 수식 등이 되어 있더라도 좋다.
- <162> 상기 레지스트 패턴의 형성 방법, 크기, 두께 등에 대해서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 특히 두께에 대해서는 가공 대상인 피가공면, 에칭 조건 등에 따라 적절하게 결정할 수 있는데, 일반적으로 0.1~500 μm 정도이다.
- <163> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용한 상기 레지스트 패턴의 후유화에 대해서 이하에 도면을 참조하면서 설명한다.
- <164> 도 1에 도시한 바와 같이, 피가공면(기재)(5) 상에 레지스트 패턴(3)을 형성한 후, 레지스트 패턴(3)의 표면에 레지스트 패턴 후유화 재료(1)를 부여(도포)하고, 베이킹(가온 및 건조)을 하여 도포막을 형성한다. 그렇게 하면, 레지스트 패턴(3)과 레지스트 패턴 후유화 재료(1)와의 계면에 있어서 레지스트 패턴 후유화 재료(1)의 레지스트 패턴(3)에의 믹싱(함침)이 발생하여, 도 2에 도시한 바와 같이, 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴

(3))과 레지스트 패턴 후유화 재료(1)와의 계면에 있어서 상기 믹싱(합침)한 부분이 반응하여 표층(믹싱층)(10a)이 형성된다. 이 때, 레지스트 패턴 후유화 재료(1) 중에 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 포함되어 있기 때문에, 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴(3))의 크기에 좌우되지 않고(의존하지 않고) 안정적으로 또한 균일하게 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴(3))이 후유화된다.

<165> 이 후, 도 3에 도시한 바와 같이, 현상 처리를 실시함으로써, 부여(도포)한 레지스트 패턴 후유화 재료(1) 중, 레지스트 패턴(3)과 상호 작용(믹싱)하지 않는 부분 내지 상호 작용(믹싱)이 약한 부분(수용성이 높은 부분)이 용해 제거되어, 균일하게 후유화된 후유화 레지스트 패턴(10)이 형성(현상)된다.

<166> 한편, 상기 현상 처리는 물 현상이라도 좋고, 알칼리 현상액에 의한 현상이라도 좋지만, 필요에 따라 계면 활성제를 물이나 알칼리 현상액에 함유시킨 것을 이용하는 것도 적절하게 가능하고, 그 설명에 대해서는 후술한다.

<167> 후유화 레지스트 패턴(10)은 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴(3))의 표면에, 레지스트 패턴 후유화 재료(1)가 반응하여 형성된 표층(믹싱층)(10a)을 보유하여 이루어진다. 후유화 레지스트 패턴(10)은 레지스트 패턴(3)에 비해서 표층(믹싱층)(10a)의 두께분만큼 후유화되어 있기 때문에, 후유화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴의 크기(인접하는 후유화 레지스트 패턴(10) 사이의 거리 또는 후유화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성된 홀 패턴의 개구경)는 후유화하기 전의 레지스트 패턴(3)에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴의 상기 크기보다도 작다. 이 때문에, 레지스트 패턴(3)을 형성할 시의 노광 장치에 있어서의 광원의 노광 한계(해상 한계)를 넘어 상기 레지스트 제거 패턴을 미세하게 형성할 수 있다. 즉, 예컨대, ArF 엑시머 레이저광을 이용하여 노광한 경우임에도 불구하고, 예컨대, 마치 전자선을 이용하여 노광한 것과 같은, 미세한 상기 레지스트 제거 패턴을 형성할 수 있다. 후유화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성되는 상기 레지스트 제거 패턴은 레지스트 패턴(3)에 의해 형성되는 상기 레지스트 제거 패턴보다도 미세하고 또 고선명이다.

<168> 후유화 레지스트 패턴(10)에 있어서의 표층(믹싱)(10a)은 레지스트 패턴 후유화 재료(1)에 의해 형성된다. 레지스트 패턴 후유화 재료(1)에 있어서의 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖기 때문에, 레지스트 패턴(3)(내층 레지스트 패턴(10b))이 에칭 내성이 뒤떨어지는 재료라도, 생성되는 후유화 레지스트 패턴(10)은 에칭 내성이 우수하며, 레지스트 패턴 후유화 재료(1)가 상기 환상 구조를 일부에 함유하는 수지 등의 상기 환상 구조를 포함하는 경우에는 에칭 내성이 더욱 향상된다.

<169> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 레지스트 패턴을 후유화하여, 노광 한계를 넘어 상기 레지스트 제거 패턴을 미세화하는 데 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법, 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법 등에 특히 적합하게 사용할 수 있다.

<170> 또한, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖기 때문에, 플라즈마 등에 노출되어, 표면의 에칭 내성을 향상시킬 필요가 있는 수지 등에 의해 형성된 레지스트 패턴의 피복화 내지 후유화에 적합하게 사용할 수 있다. 더욱이 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료가 상기 환상 구조를 일부에 함유하는 수지 등의 상기 환상 구조를 포함하는 경우에는, 상기 레지스트 패턴의 피복화 내지 후유화에 보다 적합하게 사용할 수 있다.

<171> 한편, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하면, 예컨대, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH를 10 이상의 알칼리성으로 하여 사용한 경우나, 노광후 1년간 클린룸 밖의 통상 분위기하에서 방치한 레지스트 패턴에 대하여 사용한 경우에도 이러한 조작을 했을 때와 같은 정도의 후유화가 가능하다. 또, 산이나 산발생제 등을 함유하지 않는, 예컨대, 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어지는 비화학 증폭형 레지스트를 이용하여, 전자선 노광에 의해 형성한 레지스트 패턴에 대하여 사용하더라도, 화학 증폭형 레지스트와 마찬가지로 후유화시킬 수 있다. 이들 사실로부터, 산을 이용하는 RELACS제와 다른 반응 형태를 취하고 있음을 용이하게 이해할 수 있다.

<172> (레지스트 패턴의 형성 방법)

<173> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서는, 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하는 것을 포함하며, 바람직하게는, 이 도포 전에, 상기 레지스트 패턴의 전체 면에 대해 자외선 광과 전리 방사선 중 하나를 조사하는 것을 포함하고, 추가로 필요에 따라서 적절하게 선택한 그 밖의 처리를 포함한다.

<174> 상기 레지스트 패턴의 재료로서는 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서 전술한 것을 적합하게 들 수 있다.

- <175> 상기 레지스트 패턴은 공지의 방법에 따라서 형성할 수 있다.
- <176> 상기 레지스트 패턴은 피가공면(기재) 상에 형성할 수 있으며, 이 피가공면(기재)으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 상기 레지스트 패턴이 반도체 장치에 형성되는 경우에는 그 피가공면(기재)으로서는, 반도체 기재 표면을 들 수 있고, 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼 등의 기관, 각종 산화막 등을 적합하게 들 수 있다.
- <177> 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 도포의 방법으로는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 공지의 도포 방법 중에서 적절하게 선택할 수 있으며, 예컨대, 스펀코트법 등을 적합하게 들 수 있다. 이 스펀코트법의 경우, 그 조건으로서는 예컨대, 회전수가 100~10,000 rpm 정도이며, 800~5,000 rpm이 바람직하고, 시간이 1초~10분 정도이며, 1초~90초가 바람직하다.
- <178> 상기 도포할 때의 도포 두께는 통상 100~10,000Å(10~1,000 nm) 정도이며, 1,000~5,000Å(100~500 nm)정도가 바람직하다.
- <179> 한편, 상기 도포를 할 때, 상기 계면 활성제는, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 함유시키지 않고서, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하기 전에 별도로 도포하더라도 좋다.
- <180> 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 도포 전에 필요에 따라 상기 레지스트 패턴의 전면에 대하여 자외선 광 및 전리 방사선 중 어느 하나를 조사하는 것(이하, "전(前)노광 처리"라고 약칭함)도 웨이퍼면 내의 상기 레지스트 패턴의 표면 상태를 가지런하게 하는 관점에서 바람직하다. 이 경우, 그 후에 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하면, 패턴의 소밀차(疏密差)에 따른 후유화량의 차를 저감할 수 있고, 원하는 사이즈의 레지스트 패턴을 안정적이면서 효율적으로 얻을 수 있다. 즉, 레지스트 패턴이 성긴 영역(레지스트 패턴의 간격이 긴 영역)과 레지스트 패턴이 조밀한 영역(레지스트 패턴의 간격이 짧은 영역)을 갖는 패턴 간격이 다른 레지스트 패턴이나 여러 가지 사이즈가 혼재한 레지스트 패턴을 후유화한 경우, 그 소밀차나 크기에 따라 후유화량이 다르다고 하는 문제가 있었다. 이것은 패턴마다 노광시의 광강도 분포가 다르고, 상기 레지스트 패턴의 현상에서는 표면화되지 않을 정도의 근소한 표면 상태의 차(포그 노광량의 차)가, 상기 레지스트 패턴과 상기 레지스트 패턴 후유화 재료가 상호 작용하여 형성되는 믹싱층의 형성 용이성에 영향을 주기 때문이며, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하기 전에 상기 레지스트 패턴의 전면에 대하여 상기 자외선 광 또는 상기 전리 방사선을 조사하면, 상기 레지스트 패턴의 표면 상태를 균일화할 수 있고, 상기 패턴의 소밀차나 크기 등에 의존하지 않고 상기 레지스트 패턴의 후유화량을 균일화할 수 있다.
- <181> 상기 자외선 광 및 상기 전리 방사선으로서는 특별히 제한은 없고, 조사하는 상기 레지스트 패턴 재료의 감도 파장에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 구체적으로는 고압 수는 램프 또는 저압 수는 램프로부터 발생하는 광대역의 자외선 광 이외에 g선(파장 436 nm), i선(파장 365 nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저 광(파장 193 nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저 광(파장 157 nm), EUV 광(파장 5~15 nm의 연(軟)X선 영역), 또는, 전자선, X선 등을 들 수 있다. 또한, 제조 장치의 구조상, 이들 중에서 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서 노광시에 사용하는 자외선 광 또는 전리 방사선과 동일한 것을 선택하는 것이 바람직하다.
- <182> 상기 자외선 광 및 상기 전리 방사선의 상기 레지스트 패턴으로의 조사량(노광량)으로서는 특별히 제한은 없고, 사용하는 상기 자외선 광 또는 상기 전리 방사선의 종류에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 상기 레지스트 패턴의 형성에 필요한 조사량(노광량)에 대하여 0.1~20%가 바람직하다.
- <183> 상기 조사량이 0.1% 미만이면, 상기 레지스트 패턴의 표면 상태의 균일화 효과가 생기기 어려운 경우가 있고, 20%를 초과하면, 필요 충분 이상으로 상기 레지스트 패턴에 광반응이 생기게 되어 상기 레지스트 패턴 상부의 형상 악화나 패턴의 부분 소실이 생기기 쉬워지는 경우가 있다.
- <184> 또한, 일정한 상기 조사량으로 상기 자외선 광 또는 상기 전리 방사선을 조사하는 한, 그 방법으로는 특별히 제한은 없고, 강한 광을 사용한 경우에는 단시간에, 약한 광을 사용한 경우에는 장시간에, 또한, 노광 감도가 높은 레지스트 재료를 이용한 경우에는 노광량(조사량)을 적게, 노광 감도가 낮은 레지스트 재료를 이용한 경우에는 노광량(조사량)을 많게 하는 등 적절하게 조절하여 각각 행할 수 있다.
- <185> 또한, 상기 도포할 때 내지 그 후에, 도포한 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 예비 베이킹(가온 및 건조)하여, 상기 레지스트 패턴과 상기 레지스트 패턴 후유화 재료와의 계면에 있어서 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 상기 레지스트 패턴에의 믹싱(함침)을 효율적으로 생기게 할 수 있다.
- <186> 한편, 상기 예비 베이킹(가온 및 건조)의 조건, 방법 등은 레지스트 패턴을 연화시키지 않는 한 특별히 제한은

없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 그 횡수는 1회라도 좋고, 2회 이상이라도 좋다. 2회 이상인 경우, 각 회에 있어서의 예비 베이킹의 온도는 일정하더라도 좋고, 다르더라도 좋으며, 상기 일정한 경우, 40~150℃ 정도가 바람직하고, 70~120℃가보다 바람직하게, 또한, 그 시간은 10초~5분 정도가 바람직하고, 40초~100초가 더욱 바람직하다.

- <187> 또한, 필요에 따라서, 상기 예비 베이킹(가온 및 건조)한 후에, 도포한 상기 레지스트 패턴 후유화 재료의 반응을 촉진하는 반응 베이킹을 하는 것도, 상기 레지스트 패턴과 레지스트 패턴 후유화 재료와의 계면에 있어서 상기 믹싱(함침)한 부분의 반응을 효율적으로 진행시킬 수도 있다는 등의 점에서 바람직하다.
- <188> 한편, 상기 반응 베이킹의 조건, 방법 등은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 상기 예비 베이킹(가온 및 건조)보다도 통상 높은 온도 조건이 채용된다. 상기 반응 베이킹의 조건으로는 예컨대, 온도가 70~150℃ 정도이며, 90~130℃가 바람직하고, 시간이 10초~5분 정도이며, 40초~100초가 바람직하다.
- <189> 더욱이, 상기 반응 베이킹 후에, 도포한 상기 레지스트 패턴 후유화 재료에 대하여, 현상 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 도포한 레지스트 패턴 후유화 재료 중, 상기 레지스트 패턴과 상호 작용(믹싱) 및 반응하지 않는 부분 내지 상호 작용(믹싱)이 약한 부분(수용성이 높은 부분)을 용해 제거하여, 후유화 레지스트 패턴을 현상할(얻을) 수 있다는 점에서 바람직하다.
- <190> 상기 현상 처리로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 물 현상이어도 좋고, 알칼리 현상이어도 좋으며, 계면 활성제를 함유하는 물이나 계면 활성제를 함유하는 알칼리 현상액을 이용하여 행하는 것도 바람직하다. 이 경우, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료와 상기 레지스트 패턴의 계면에 있어서의 후유화 효과의 면내 균일성 향상을 도모하고, 잔류물이나 결함의 발생을 저감할 수 있다.
- <191> 상기 계면 활성제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 나트륨염, 칼륨염 등의 금속 이온을 함유하지 않는 점에서 비이온성 계면 활성제를 적합하게 들 수 있다.
- <192> 상기 비이온성 계면 활성제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 구체적으로는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물 화합물, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌 유도체 화합물, 실리콘 화합물, 소르비탄 지방산 에스테르 화합물, 글리세린 지방산 에스테르 화합물, 알콜에톡시레이트 화합물, 페놀에톡시레이트 화합물 등을 적합하게 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 또한, 이온성 계면 활성제라도 비금속염계의 것이라면 사용하는 것은 가능하다.
- <193> 상기 계면 활성제의 물(현상 원액)에 있어서의 함유량으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 0.001~1 질량%가 바람직하고, 0.05~0.5 질량%가 바람직하다.
- <194> 상기 함유량이 0.001 질량% 미만이면, 상기 계면 활성제에 의한 효과가 적고, 1 질량%를 초과하면, 현상액의 용해력이 지나치게 커지기 때문에 스페이스가 넓어져 버리거나 패턴 에지가 둥글게 되는 등의 형상 및 상기 레지스트 제거 패턴의 축소량에 부여하는 영향도 커지는 것 이외에 거품의 발생에 따른 잔류물이나 결함이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.
- <195> 상기 알칼리 현상액으로서는 특별히 제한은 없고, 반도체 장치의 제조에 이용되는 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있지만, 4급 수산화암모늄 수용액, 콜린 수용액 등을 적합하게 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 이들 중에서도 저비용이면서 범용성이 높은 점에서 수산화테트라메틸암모늄 수용액이 바람직하다.
- <196> 또한, 상기 알칼리 현상액에 필요에 따라 상기 계면 활성제를 첨가하여도 좋다. 이 경우, 상기 계면 활성제의 상기 알칼리 현상액에 있어서의 함유량으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 상기와 마찬가지로 0.001~1 질량%가 바람직하며, 0.05~0.5 질량%가 더욱 바람직하다.
- <197> 여기서, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 관해서 이하에 도면을 참조하면서 설명한다.
- <198> 도 4에 도시한 바와 같이, 피가공면(기재)(5) 상에 레지스트재(3a)를 도포한 후, 도 5에 도시한 바와 같이, 이것을 패터닝하여 레지스트 패턴(3)을 형성한다. 그 후, 도 5b에 도시한 바와 같이, 얻어진 레지스터 패턴(2)의 전체 면에 대해 노광 광을 조사하는 것이 바람직하다. 다음에, 도 6에 도시한 바와 같이, 레지스트 패턴(3)의 표면에 레지스트 패턴 후유화 재료(1)를 도포하고, 베이킹(가온 및 건조)하여 도포막을 형성한다. 그렇게 하면, 레지스트 패턴(3)과 레지스트 패턴 후유화 재료(1)와의 계면에 있어서 레지스트 패턴 후유화 재료(1)의 레지스트 패턴(3)에의 상호 작용(믹싱(함침))이 발생하여, 도 7에 도시한 바와 같이, 레지스트 패턴(3)과 레지스트 패

턴 후욕화 재료(1)와의 계면에 있어서 상기 상호 작용(믹싱(합침))한 부분이 반응 등의 상호 작용을 한다. 이후, 도 8에 도시한 바와 같이, 현상 처리를 하면, 도포한 레지스트 패턴 후욕화 재료(1) 중, 레지스트 패턴(3)과 반응하지 않는 부분 내지 상호 작용(믹싱)이 약한 부분(수용성이 높은 부분)이 용해 제거되어, 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴(3)) 상에 표층(10a)를 보유하여 이루어지는 후욕화 레지스트 패턴(10)이 형성(현상)된다.

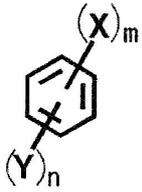
- <199> 한편, 상기 현상 처리는 물 현상이라도 좋고, 알칼리 수용액에 의한 현상이라도 좋으며, 상기 계면 활성제를 포함하는 물이나, 상기 계면 활성제를 포함하는 알칼리 현상액을 이용하여 행하는 것도 바람직하다.
- <200> 후욕화 레지스트 패턴(10)은 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)에 의해 후욕화되어, 내층 레지스트 패턴(10b)(레지스트 패턴(3))의 표면에, 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)가 반응하여 형성된 표층(10a)을 보유하여 이루어진다. 이 때, 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하고 있기 때문에, 레지스트 패턴(3)의 크기나 재료의 종류에 관계없이 양호하고 또 균일하게 후욕화 레지스트 패턴(10)은 후욕화된다. 레지스트 패턴(10)은 레지스트 패턴(3)(내층 레지스트 패턴(10b))에 비해서 표층(10a)의 두께 분만큼 후욕화되고 있기 때문에, 후욕화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴의 폭은 레지스트 패턴(3)(내층 레지스트 패턴(10b))에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴의 폭보다도 작고, 후욕화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성되는 상기 레지스트 제거 패턴은 미세하다.
- <201> 후욕화 레지스트 패턴(10)에 있어서의 표층(10a)은 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)에 의해 형성되며, 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)에 있어서의, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 방향족환을 갖기 때문에, 레지스트 패턴(3)(내층 레지스트 패턴(10b))이 에칭 내성이 뒤떨어지는 재료라도, 그 표면에 에칭 내성이 우수한 표층(믹싱층)(10a)을 갖는 후욕화 레지스트 패턴(10)을 형성할 수 있다. 또한, 레지스트 패턴 후욕화 재료(1)가 상기 환상 구조를 일부에 함유하는 수지 등의 상기 환상 구조를 포함하는 경우에는, 표층(믹싱층)(10a)의 에칭 내성이 더욱 향상된다.
- <202> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 제조된 레지스트 패턴(「후욕화 레지스트 패턴」이라고 부르는 경우도 있음)은 상기 레지스트 패턴의 표면에 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료가 상호 작용(믹싱)하여 형성된 표층을 보유하여 이루어진다. 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료는 방향족환을 갖는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 포함하기 때문에, 상기 레지스트 패턴이 에칭 내성이 뒤떨어지는 재료였다고 해도, 상기 레지스트 패턴의 표면에 에칭 내성이 우수한 표층(믹싱층)을 갖는 후욕화 레지스트 패턴을 효율적으로 제조할 수 있어, 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료가 상기 환상 구조를 일부에 함유하는 수지 등의 상기 환상 구조를 포함하는 경우에는 에칭 내성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 제조된 후욕화 레지스트 패턴은 상기 레지스트 패턴에 비해서 상기 표층(믹싱층)의 두께 분만큼 후욕화되고 있기 때문에, 제조된 후욕화 레지스트 패턴(10)에 의해 형성되는 상기 레지스트 제거 패턴의 크기(직경, 폭 등)는 상기 레지스트 패턴에 의해 형성되는 레지스트 제거 패턴의 크기(직경, 폭 등)보다도 작기 때문에, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 따르면, 미세한 상기 레지스트 제거 패턴을 효율적으로 제조할 수 있다.
- <203> 상기 후욕화 레지스트 패턴은 에칭 내성이 우수한 것이 바람직하며, 상기 레지스트 패턴에 비해 에칭 속도(nm/min)가 동등 이상인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 동일 조건하에서 측정된 경우에 있어서의, 상기 표층(믹싱층)의 에칭 속도(nm/min)와 상기 레지스트 패턴의 에칭 속도(nm/min)의 비(레지스트 패턴/표층(믹싱층))가 1.1 이상인 것이 바람직하며, 1.2 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.3 이상인 것이 특히 바람직하다.
- <204> 한편, 상기 에칭 속도(nm/min)는 예컨대, 공지의 에칭 장치를 이용하여 소정 시간 에칭 처리를 실시하여 시료의 감막량(減膜量)을 측정하여, 단위시간당 감막량을 산출함으로써 측정할 수 있다.
- <205> 상기 표층(믹싱층)은 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후욕화 재료를 이용하여 적합하게 형성할 수 있으며, 에칭 내성을 보다 더 향상시킨다는 관점에서는 상기 환상 구조를 일부에 보유하여 이루어지는 수지 등의 상기 환상 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- <206> 상기 표층(믹싱층)이 상기 환상 구조를 포함하는지의 여부에 대해서는 예컨대, 상기 표층(믹싱층)에 대해 IR 흡수 스펙트럼을 분석하거나 함으로써 확인할 수 있다.
- <207> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법은 각종 레지스트 제거 패턴, 예컨대, 라인&스페이스 패턴, 홀 패턴(컨택트 홀용 등), 트랜치(홈) 패턴 등의 형성에 적합하며, 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 형성된 후욕화 레지스트 패턴은 예컨대, 마스크 패턴, 레티클 패턴 등으로서 사용할 수 있고, 금속 플러그, 각종 배선, 자기 헤드, LCD(액정 모니터), PDP(플라즈마 디스플레이 패널), SAW 필터(탄성 표면파 필터) 등의 기능 부품, 광 배

선의 접속에 이용되는 광 부품, 마이크로 액츄에이터 등의 미세 부품, 반도체 장치의 제조에 적합하게 사용할 수 있으며, 후술하는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 적합하게 사용할 수 있다.

- <208> (반도체 장치의 제조 방법)
- <209> 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은 레지스트 패턴 형성 공정과, 패터닝 공정을 포함하고, 또한 필요에 따라서 적절하게 선택한 그 밖의 공정을 포함한다.
- <210> 상기 레지스트 패턴 형성 공정은 피가공면 상에 본 발명의 상기 레지스터 패턴의 형성 방법을 이용하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정이고, 상기 피가공면 상에 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 본 발명의 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포함으로써 상기 레지스트 패턴을 후유화하는 공정이다. 상기 레지스트 패턴 형성 공정에 의해, 후유화된 후유화 레지스트 패턴이 상기 피가공면 상에 형성된다.
- <211> 상기 레지스트 패턴 형성 공정에 있어서의 상세한 것은 본 발명의 상기 레지스트 패턴의 형성 방법과 마찬가지로 다.
- <212> 한편, 상기 피가공면으로서는 반도체 장치에 있어서의 각종 부재의 표면층을 들 수 있는데, 실리콘 웨이퍼 등의 기판 내지 그 표면, 각종 산화막 등을 적합하게 들 수 있다. 상기 레지스트 패턴은 상술한 것과 같다. 상기 도포 방법은 상술한 것과 같다. 또한, 상기 도포한 후에는 전술한 예비 베이킹, 반응 베이킹 등을 실시하는 것이 바람직하다.
- <213> 상기 패터닝 공정은 상기 레지스트 패턴 형성 공정에 의해 형성한 상기 후유화 레지스트 패턴을 마스크 등으로서 이용하여(마스크 패턴 등으로서 이용하여) 에칭을 실시함으로써, 상기 피가공면을 패터닝하는 공정이다.
- <214> 상기 에칭 방법은 특별히 제한은 없고, 공지의 방법 중에서 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 드라이 에칭을 적합하게 들 수 있다. 이 에칭의 조건은 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.
- <215> 상기 그 밖의 공정으로서는 예컨대, 계면 활성제 도포 공정, 현상 처리 공정 등을 적합하게 들 수 있다.
- <216> 상기 계면 활성제 도포 공정은 상기 후유화 레지스트 패턴 형성 공정을 하기 전에, 상기 레지스트 패턴의 표면에 상기 계면 활성제를 도포하는 공정이다.
- <217> 상기 계면 활성제로서는, 특별히 제한은 없으며 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있는데, 예컨대, 상술한 것을 적합하게 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물 화합물, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌 유도체 화합물, 소르비탄지방산에스테르 화합물, 글리세린지방산에스테르 화합물, 제1급알콜에톡시레이트 화합물, 페놀에톡시레이트 화합물, 노닐페놀에톡시레이트계, 옥틸페놀에톡시레이트계, 라우릴알콜에톡시레이트계, 올레일알콜에톡시레이트계, 지방산에스테르계, 아미드계, 천연알콜계, 에틸렌디아민계, 제2급알콜에톡시레이트계, 알킬 양이온계, 아미드형 4급 양이온계, 에스테르형 4급 양이온계, 아민옥사이드계, 베타인계 등을 들 수 있다.
- <218> 상기 현상 처리 공정은 상기 레지스트 패턴 형성 공정을 한 후이며 상기 패터닝 공정을 하기 전에, 도포한 레지스트 패턴 후유화 재료의 현상 처리를 하는 공정이다. 한편, 상기 현상 처리는 상술한 것과 같다.
- <219> 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의하면, 예컨대, 플래시 메모리, DRAM, FRAM 등을 비롯한 각종 반도체 장치를 효율적으로 제조할 수 있다.
- <220> 이하, 본 발명의 실시예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 하등 한정되는 것이 아니다.
- <221> (실시예 1)
- <222> - 레지스트 패턴 후유화 재료의 조제 -
- <223> 표 1에 나타내는 조성을 갖는 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T를 조제했다.
- <224> 한편, 표 1에서, 「후유화 재료」는 레지스트 패턴 후유화 재료를 의미하며, 「A」~「T」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T에 대응하고 있다. 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T 중, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 A, B 및 P는 비교예에 상당하고, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 C~O 및 Q~T는 실시예(본 발명)에 상당한다. 표 1 중의 괄호 안의 수치의 단위는 「질량(g)」을 나타낸다.
- <225> 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 C~O 및 Q~T의 「일반식(1)로 나타내어지는 화합물」의 란에 있어서의, 벤질

알콜, 벤질 아민 및 이들의 유도체는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이다.

<226> 일반식 1



<227> <228> 다만, 상기 일반식(1)에서, X는 하기 구조식(1)로 나타내어지는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다. m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

<229> 구조식 1



<230> <231> 상기 구조식(1)에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하더라도 좋고 다르더라도 좋으며, 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기의 적어도 어느 하나를 나타내고, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.

<232> 또한, 「수지」의 란에 있어서의 「PVA」는 폴리비닐알콜 수지(「PVA-205 C」; 쿠라레 제조)를 나타내고, 「KW-3」은 폴리비닐알세탈 수지(세키스이가가쿠사 제조)를 나타낸다. 「계면 활성제」의 란에 있어서의, 「PC-6」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴카 제조, 다핵페놀계 계면 활성제)를 나타내고, 「SO-145」는 비이온성 계면 활성제(아사히덴카 제조, 제2급알콜에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타낸다.

<233> 또한, 용제 성분으로서, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 A~K, M 및 Q~S에서는 순수(탈이온수) 96 g을 사용하여, 순수(탈이온수)와, 상기 유기 용제로서의 화 재료 L, N 및 O에서는 순수(탈이온수):이소프로필알콜 =95.5(g):0.5(g)을 사용했다.

**표 1**

후유화 재료	수지 (질량부)	일반식(1)로 나타내어지는 화합물 (질량부)	용제(질량부)	계면 활성제(질량부)
A	PVA(4)	-	순수(96)	-
B	PVA(4)	-	순수(96)	SO-145(0.05)
C	PVA(4)	벤질 알콜(1)	순수(96)	-
D	PVA(4)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	-
E	PVA(4)	2-히드록시벤질 알콜(2)	순수(96)	-
F	PVA(4)	4-히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	-
G	PVA(4)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	PC-6(0.08)
H	PVA(4)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	SO-145(0.05)
I	PVA(4)	2-아미노벤질 알콜(1)	순수(96)	-
J	PVA(4)	4-아미노벤질 알콜(1)	순수(96)	-
K	PVA(4)	2,4-디히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	PC-6(0.25)
L	PVA(4)	2-메톡시벤질 아민(1)	순수(95.5)+ IPA(0.5)	-
M	KW-3(16)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(96)	-
N	KW-3(16)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(95.5)+ IPA(0.5)	PC-6(0.08)

O	KW-3(16)	2-히드록시벤질 알콜(1)	순수(95.5)+ IPA(0.5)	SO-145(0.25)
P	KW-3(16)	*1	순수(98.6)+ IPA(0.4)	PC-6(0.25)
Q	PVA(4)	1,4-벤젠디메탄올(1)	순수(96)	-
R	PVA(4)	1-페닐-1,2-에탄디올(1)	순수(96)	-
S	PVA(4)	4-메톡시메틸페놀(1)	순수(96)	-
T	KW-3(16)	2-히드록시벤질 알콜(1.35)	순수(98.6)+ IPA(0.4)	PC-6(0.25)

<235> 표 1에서, 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 P에 있어서의, 「일반식(1)로 나타내어지는 화합물」의 란의 \*1에서 는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물 대신에, 가교제로서의 테트라메톡시메틸글리콜우릴 1.35 질량부 첨가 했다.

<236> - 레지스트 패턴의 형성 -

<237> 이상에 의해 조제한 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T를, 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한 홀 패턴(표 2에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」에서 나타내어지는 개구경을 갖는다) 상에, 스피노트법에 의해, 처음에 1000 rpm/5 s의 조건으로, 이어서 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포한 후, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 한 후, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T를 60초간 린스하고, 상호 작용(믹싱)하고 있지 않는 미반응부를 제거하여, 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T에 의해 후유화한 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성했다.

<238> 얻어진 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈(표 2에 있어서의 「후유화한 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」)에 대해서, 초기 패턴 사이즈(후유화하기 전의 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈를 의미하며, 표 2에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴사이즈」에 관한 것)와 함께 표 2에 나타냈다. 한편, 표 2에서, 「A」~「T」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 A~T에 대응한다.

**표 2**

<239>

후유화 재료	후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)	후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)
A	108.5	105.2
B	112.3	114.1
C	106.8	96.6
D	109.7	87.7
E	106.6	78.4
F	109.5	99.3
G	108.2	78.8
H	107.0	84.0
I	106.2	85.4
J	107.0	86.2
K	108.5	75.3
L	106.9	88.9
M	105.5	82.5
N	109.1	78.9
O	110.3	80.8
P	107.5	74.2
Q	110.5	74.6
R	107.1	92.0
S	108.2	90.1
T	106.0	76.0

<240> 이상에 의해 조제한 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를, 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한, 여러 가지 사이즈(표 3에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」의 란에 기재한 사이즈, 즉 110 nm, 200 nm, 300 nm 및 500 nm)를 갖는 스페이스(홈) 패턴 상에, 스피코트법에 의해, 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 이어서 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포하고, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 한 후, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를 60초간 린스하고, 상호 작용(믹싱)하지 않은 미반응부를 제거하여, 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 의해 후유화한 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성했다.

<241> 생성된 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈의 축소량(nm)(표 3에 있어서의 「후유화한 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와의 차)에 관해서, 초기 패턴 사이즈(후유화하기 전의 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈를 의미하며, 표 3에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」에 관한 것)와 함께 표 3에 나타났다. 한편, 표 3에서, 「T」 및 「P」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 대응한다.

**표 3**

<242>

후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)	후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량(nm)	
	후유화 재료 T	후유화 재료 P
110	22.5	22.3
200	22.7	30.5
300	23.5	45.2
500	26.3	56.5

<243> 다음에, 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한 여러 가지 사이즈(표 4에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」의 란에 기재한 사이즈, 즉 110 nm, 200 nm 및 300 nm)를 갖는 홈 패턴 상에 스피코트법에 의해 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 이어서 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포하고, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 한 후, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를 60초간 린스하여, 상호 작용(믹싱)하지 않은 미반응부를 제거하고, 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 의해 후유화된 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성했다.

<244> 생성된 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈의 축소량(nm)(표 4에 있어서의 「후유화한 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와의 차)에 대해서, 초기 패턴 사이즈(후유화하기 전의 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈를 의미하며, 표 4에 있어서의 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴」에 관한 것)와 함께 표 4에 나타났다. 한편, 표 4에 있어서, 「T」 및 「P」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 대응한다.

**표 4**

<245>

후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)	후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량(nm)	
	후유화 재료 T	후유화 재료 P
110	30.0	33.3
200	30.7	45.8
300	28.5	65.2

<246> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 홈 패턴의 형성에 이용하면, 홈 패턴 내경을 좁게 할 수 있다는 것을 알수 있었다. 한편, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 포함하지 않는 비교예의 레지스트 패턴 후유화 재료 A 및 B를 홈 패턴의 형성에 이용하면, 그 홈 패턴의 내경은 거의 변화가 없고, 좁게 할 수 없다는 것을 알수 있었다(표 2 참조).

<247> 또한, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료 T를 라인&스페이스 패턴의 형성에 이용하면, 이 라인&스페이스 패

턴의 사이즈에 대한 의존성이 없는 상태에서, 그 스페이스 패턴을 좁고 균일하게 미세하게 할 수 있어, 홀 패턴의 형성에 이용하면, 그 홀 패턴의 사이즈에 대한 의존성이 없는 상태에서 그 홀 패턴을 후유화하여, 홀 패턴 내경을 축소시킬 수 있음을 알 수 있었다(표 3 및 표 4 참조).

<248> 한편, 우릴계 가교제를 포함하는 종래의 레지스트 패턴 후유화 재료인 비교예의 레지스트 패턴 후유화 재료 P를 라인&스페이스 패턴 및 홀 패턴의 형성에 이용하면, 이 라인&스페이스 패턴 및 홀 패턴의 사이즈에 대한 의존성이 있어, 상기 초기의 레지스트 제거 패턴 사이즈가 커질수록 상기 후유화한 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량이 증대되어, 이 라인&스페이스 패턴 및 홀 패턴을 균일하게 후유화할 수 없음을 알 수 있었다(표 3 및 표 4 참조).

<249> 이어서, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료 E를, 비화학 증폭형 전자선 레지스트(「Nano495PMMA」; 미국 MicroChem사 제조)를 이용하여, 전자선 노광에 의해 형성한, 개구경 580 nm의 개구(홀)를 갖는 홀 패턴 상에 스핀코트법에 의해 처음에 1000 rpm/5 s의 조건으로, 이어서 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포한 후, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 한 후, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료 E를 60초간 린스하여, 상호 작용(믹싱)하지 않는 미반응부를 제거하고, 레지스트 패턴 후유화 재료 E에 의해 후유화된 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성했다. 생성된 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈는 400 nm이었다.

<250> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 비화학 증폭형 전자선 레지스트에 대하여도 후유화가 가능하며, 이 점에서, 레지스트 패턴 내의 산을 이용하여 후유화를 하는 것이 아니며, 상기 상호 작용(믹싱)은 산의 확산에 의한 가교 반응이 아님을 알 수 있었다.

<251> 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를, 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한, 개구경 110 nm의 개구(홀)를 갖는 홀 패턴 상에, 스핀코트법에 의해, 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 이어서 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포하여, 여러 가지 온도(표 5에 있어서의 「베이킹 온도」의 란에 기재한 온도, 즉, 90℃, 110℃, 130℃ 및 150℃)의 조건으로, 60초간에 걸쳐 베이킹을 한 후, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P를 60초간 린스하여, 상호 작용(믹싱)하고 있지 않은 미반응부를 제거하여, 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 의해 후유화된 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성했다.

<252> 생성된 얻어진 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈의 축소량(nm)(표 5에 있어서의 「후유화한 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와 「후유화하기 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와의 차)에 관해서, 상기 베이킹 온도와 함께 표 5에 나타났다. 한편, 표 5에서, 「T」 및 「P」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료 T 및 P에 대응한다.

**표 5**

<253>

베이킹 온도 (℃)	후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량(nm)	
	후유화 재료 T	후유화 재료 P
90	21.0	18.5
110	30.0	33.3
130	35.5	58.2 <sup>*2</sup>
150	43.3	- <sup>*3</sup>

<254> 표 5에서, \*2에서는 상기 레지스트 제거 패턴에 잔류물이 생기고, \*3에서는 가교 반응에 의해 미개구로 되어 있었다.

<255> 표 5의 결과로부터, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료 T는 가교 반응에 의해 후유화를 하지 않기 때문에, 베이킹 온도의 허용 폭이 크고, 넓은 온도 범위에서 유효하게 사용 가능하다는 것을 알 수 있었다. 한편, 우릴계 가교제를 포함하는 종래의 레지스트 패턴 후유화 재료인, 비교예의 레지스트 패턴 후유화 재료 P를, 홀 패턴의 형성에 이용하면, 130℃에서는 잔류물이 생기고, 150℃에서는 가교 반응에 의해 개구(홀)가 막혀 버리는 것을 알 수 있었다.

<256> 다음에, 실리콘 기판 상에 형성한 레지스트의 표면에, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료 C, I 및 K를 도포하여 두께가 0.5 μm인 표층을 형성했다. 이들의 표층과, 비교를 위한 상기 KrF 레지스트(시플레이사 제조, UV-

6)와, 비교를 위한 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 대하여, 에칭 장치(평행 평판형 RIE 장치, 후지쓰(주) 제조)를 이용하여, P<sub>μ</sub>=200 W, 압력=0.02 Torr, CF<sub>4</sub> 가스=100 sccm의 조건하에서 3분간 에칭을 하여, 샘플의 감막량을 측정하고, 에칭 레이트를 산출하여, 상기 KrF 레지스트의 에칭 레이트를 기준으로 하여 상대 평가를 했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

<257>

재료	에칭 레이트 (nm/min)	레이트비
UV-6	630	1.00
PMMA	781	1.24
C	624	0.99
I	618	0.98
K	617	0.98

<258>

표 6에 나타내어지는 결과로부터, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료로서는 방향족환을 지니고 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물을 함유하기 때문에, 상기 KrF 레지스트에 가깝고, 상기 PMMA보다 현저히 우수한 에칭 내성을 갖는 것을 알수 있었다.

<259>

(실시예 2)

<260>

-레지스트 패턴 후유화 재료의 조제-

<261>

표 7에 나타내는 조성을 갖는 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)를 조제하였다.

<262>

또한, 표 7에 있어서, 「후유화 재료」는 레지스트 패턴 후유화 재료를 의미하며, 「2A」~「2D」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)에 대응하고 있다. 표 7 중에서 괄호 안의 수치의 단위는 「질량(g)」을 나타낸다.

<263>

상기 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)의 「일반식 1로 표시되는 화합물」란에서의 벤질알콜 유도체는 상기 일반식 1로 표시되는 화합물이다.

<264>

또한, 「수지」란에서의 「PVA」는 폴리비닐알콜수지(「PVA-205C」; 쿠라레사에서 제조)를 나타낸다. 「계면 활성제」란에서의 「TN-80」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 제1급 알콜에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타내고, 「PC-6」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 다핵 페놀에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타낸다.

<265>

또한, 용제 성분으로서 순수(탈이온수) 96 g을 사용하였다.

표 7

<266>

후유화 재료	수지 (질량부)	일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 (질량부)	용제 (질량부)	계면 활성제 (질량부)
2A	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(1)	순수(96)	TN-80(0.06)
2B	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(1)	순수(96)	PC-6(0.06)
2C	PVA(4)	2,4-디히드록시벤질알콜(1)	순수(96)	-
2D	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(1)	순수(96)	-

<267>

-현상액의 조제-

<268>

표 8에 나타내는 조성을 갖는 현상액(1~13)을 조제하였다.

<269>

또한, 표 8 중에서 「기본액」란에서의 「TMAH」는 알칼리 현상액의 2.38 질량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액(니혼제온에서 제조, ZTMA-100)을 나타내고, 「콜린」은 4 질량%의 콜린(다마카가꾸고교에서 제조, CHOLINE, 수산화2-히드록시에틸트리메틸암모늄) 수용액을 나타낸다. 「계면 활성제」란에서의 「TN-100」, 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 제1급 알콜에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타내고, 「KF-642」는 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 실리콘계 계면 활성제)를 나타내며, 「PC-10」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴

카에서 제조, 다핵 페놀에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타내고, 「L-44」는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물계 계면 활성제(아사히덴카에서 제조)를 나타내며, 「GH-200」은 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 계면 활성제(아사히덴카에서 제조)를 나타내고, 「T-81」은 소르비탄 지방산 에스테르계 계면 활성제(아사히덴카에서 제조)를 나타내며, 「LA-675」는 폴리옥시에틸렌 유도체계 계면 활성제(아사히덴카에서 제조)를 나타내고, 「NK-7」은 글리세린 지방산 에스테르계 계면 활성제(아사히덴카에서 제조)를 나타내며, 「TN-80」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 제1급 알콜에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타내고, 「PC-8」은 비이온성 계면 활성제(아사히덴카에서 제조, 다핵 페놀에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타낸다. 또한, 「질량%」는 기본액에 대한 계면 활성제의 함유량을 나타낸다.

표 8

<270>

현상액 번호	기본액	계면 활성제 (질량%)
1	순수	-
2	순수	TN-100(0.01)
3	순수	KF-642(0.005)
4	순수	PC-10(0.02)
5	순수	L-44(0.01)
6	순수	GH-200(0.005)
7	순수	T-81(0.02)
8	순수	LA-675(0.01)
9	순수	NK-7(0.004)
10	TMAH	-
11	TMAH	TN-80(0.01)
12	콜린	-
13	콜린	PC-8(0.01)

<271>

-레지스트 패턴의 형성-

<272>

이상에 의해 조제한 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)를 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한 홀 패턴(표 9에 있어서의 「후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」로 표시되는 개구 직경을 갖는) 상에 스핀 코팅법에 의해 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 다음에 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포한 후, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 행하였다.

<273>

계속해서, 이상에 의해 조제한 현상액(1~13)을 이용하여 상기 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)를 60초간 린스하여 상호 작용(믹싱)하지 않는 미반응부를 제거하고, 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)에 의해 후유화한 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성하였다.

<274>

얻어진 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈(표 9에 있어서의 「후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」)에 대해서 초기 패턴 사이즈(후유화 전의 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈를 의미하며, 표 9에 있어서의 「후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」인 것)와 함께 표 9에 나타내었다. 또한, 표 9에 있어서, 「2A」~「2D」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료(2A~2D)에 대응한다. 또한, 「후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」 및 「후유화후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」란에서의 괄호 안의 수치는 3σ(표준 편차의 3배)를 나타내고, 수치가 작을수록 제거 패턴 사이즈의 편차가 작은 것을 의미한다.

표 9

<275>

후유화 재료	후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈 (nm)(3σ)	현상액 번호	후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈 (nm)(3σ)
2A	85.5(13.2)	1	71.2(9.3)
2A	87.3(13.0)	2	70.2(6.5)
2A	86.0(12.5)	10	72.5(7.9)

2A	89.2(12.7)	11	73.9(5.3)
2A	91.5(11.2)	5	73.2(6.5)
2A	89.3(13.0)	6	74.2(6.1)
2A	09.0(12.5)	7	73.5(7.0)
2B	86.0(12.5)	1	71.0(9.5)
2B	87.2(12.5)	3	71.9(7.2)
2B	86.6(12.6)	12	74.0(7.0)
2B	87.0(12.4)	13	74.3(5.2)
2B	89.2(12.7)	8	71.9(5.9)
2B	90.8(12.0)	9	72.3(7.2)
2C	85.6(13.4)	1	77.5(10.8)
2C	86.1(12.2)	4	77.6(9.0)
2C	87.2(12.4)	10	79.5(6.6)
2C	86.8(13.0)	11	80.0(5.2)
2D	88.3(12.0)	1	82.0(10.8)
2D	87.1(12.3)	2	81.3(9.2)
2D	85.9(12.8)	12	80.8(8.6)
2D	86.4(12.3)	13	81.1(7.2)

<276> 표 9에 나타내는 결과로부터, 현상액으로서 순수만을 사용한 경우에 비하여 계면 활성제를 함유한 순수를 사용한 경우 및 알칼리 현상액을 사용한 경우에는 후육화 후의 레지스트 제거 패턴의 사이즈 편차(3σ)가 작고, 레지스트 패턴을 균일하게 후육화할 수 있어 사이즈가 균일한 레지스트 제거 패턴을 안정되게 얻을 수 있는 것을 알았다.

<277> (실시예 3)

<278> -레지스트 패턴 후육화 재료의 조제-

<279> 표 10에 나타내는 조성을 갖는 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)를 조제하였다.

<280> 또한, 표 10에 있어서, 「후육화 재료」는 레지스트 패턴 후육화 재료를 의미하며, 「3A」~「3E」는 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)에 대응하고 있다. 표 10 중의 괄호 안의 수치의 단위는 「질량(g)」을 나타낸다.

<281> 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)의 「일반식 1로 표시되는 화합물」란에서의 벤질알콜 유도체는 상기 일반식 1로 표시되는 화합물이다.

<282> 또한, 「수지」란에서의 「PVA」는 폴리비닐알콜수지(「PVA-205C」; 쿠라레에서 제조)를 나타내고, 「KW-3」은 폴리비닐아세탈수지(세키스이카가꾸사에서 제조)를 나타낸다. 「계면 활성제」란에서의 「PC-6」은 비이온성 계면 활성제(아사히텐카에서 제조, 다핵 페놀에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타내고, 「TN-80」은 비이온성 계면 활성제(아사히텐카에서 제조, 제1급 알콜에톡시레이트계 계면 활성제)를 나타낸다.

<283> 또한, 용제 성분으로서, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3D)에서는, 순수(탈이온수) 95 g을 사용하고, 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3E)에서는, 순수(탈이온수)와, 상기 유기 용제로서의 이소프로필알콜과의 혼합액 [질량(g)비가 순수(탈이온수):이소프로필알콜=98.6(g):0.4(g)]을 사용하였다.

**표 10**

후육화 재료	수지 (질량부)	일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 (질량부)	용제 (질량부)	계면 활성제 (질량부)
3A	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(2)	순수(96)	-
3B	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(2)	순수(96)	PC-6(0.05)
3C	PVA(4)	2,4-디히드록시벤질알콜(2)	순수(96)	-
3D	PVA(4)	2-히드록시벤질알콜(2)	순수(96)	-
3E	KW-3(16)	2-히드록시벤질알콜(1.5)	순수(98.6)+IPA(0.4)	TN-80(0.1)

<285> -레지스트 패턴의 후육화 실험-

<286> 이상에 의해 조제한 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)를 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사 제조)에 의해 형성한 홀 패턴(표 11에 있어서의 「후육화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」로 표시되는 개구 직경을 갖는) 상에 스핀 코트법에 의해 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 다음에 3,500 rpm/40 s의 조건으로 도포한 후, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 행한 후, 순수로 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)를 60초간 린스하여 상호 작용(믹싱)하지 않는 미반응부를 제거하고, 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)에 의해 후육화한 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후육화 레지스트 패턴을 형성하였다.

<287> 얻어진 후육화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈(표 11에 있어서의 「후육화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」)에 대해서 초기 패턴 사이즈(후육화 전의 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈를 의미하며, 표 11에 있어서의 「후육화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」인 것)와 함께 표 11에 나타내었다. 또한, 표 11에 있어서, 「3A」~「3E」는 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)에 대응한다.

표 11

<288>

후육화 재료	후육화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)	후육화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈(nm)
3A	109.3	87.4
3B	108.0	79.3
3C	109.0	99.1
3D	106.5	88.0
3E	108.4	78.7

<289> 표 11의 결과로부터, 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3D)는 모두 레지스트 패턴을 후육화하여 홀 패턴의 내경을 좁힐 수 있는 것을 알았다.

<290> -레지스트 패턴의 형성-

<291> 도 46에 도시된 패턴이 성긴 영역(패턴의 간격이 긴 영역)과 패턴 간격이 조밀한 영역(패턴의 간격이 짧은 영역)을 갖는 패턴 간격이 다른 레티클을 이용하여 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사에서 제조)에 ArF 엑시머 레이저 광을 조사한 후, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

<292> 여기서, 도 46에 도시된 레티클(200)은 패턴의 소밀(疏密)차가 크고, 밀(密)패턴부(200A)에는 레티클 사이즈 120 nm의 스페이스(홈; 210)와 120 nm의 라인(산; 220)이 50회 반복하여 존재하는 패턴(라인 & 스페이스 패턴)을 가지며, 소(疏)패턴부(200B)에는 레티클 사이즈 12,000 nm(12 μm)의 라인(산; 230)과, 120 nm의 스페이스(홈; 240)가 50회 반복하여 존재하는 패턴(트렌치 패턴)을 갖고 있다. 이들 패턴은 노광광의 1샷 조사에 의해 동시에 노광하는 패턴 레이아웃이다.

<293> 계속해서, 얻어진 레지스트 패턴을 이용하여 상기 레지스트 패턴의 후육화 실험과 동일한 방법에 의해 후육화 레지스트 패턴을 형성하였다. 또한, 여기서는 상기 레지스트 패턴에 상기 레지스트 패턴 후육화 재료를 도포하기 전에 상기 레지스트 패턴의 전면에 대하여 노광광을 조사하는 전노광 처리를 행하지 않았다.

<294> 얻어진 후육화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈 변화량[축소량(nm); 「후육화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와 「후육화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」의 차]를 상기 밀패턴부 및 상기 소패턴부에 대해서 표 12에 나타내었다. 또한, 표 12에 있어서, 「3A」~「3E」는 상기 레지스트 패턴 후육화 재료(3A~3E)에 대응한다.

표 12

<295>

후육화 재료	전(前)노광 처리를 행하지 않은 경우의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 변화량(nm)	
	밀패턴부에서의 레지스트 제거 패턴의 축소량(nm)	소패턴부에서의 레지스트 제거 패턴의 축소량(nm)

3A	20.0	12.4
3B	27.5	17.0
3C	8.6	6.6
3D	18.0	11.9
3E	28.9	16.4

<296> 표 12의 결과로부터, 어느 쪽 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하더라도 밀패턴부에 위치하는 120 nm의 라인 & 스페이스 패턴에 있어서의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량에 대하여 소패턴부에 위치하는 120 nm의 트렌치 패턴에 있어서의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량이 감소하고 있고, 상기 전노광 처리를 행하지 않는 경우, 레지스트 패턴의 소밀차에 의해 레지스트 패턴의 후유화량에 1.3~1.8배의 차가 생기는 것을 알았다.

<297> 또한, 도 46에 도시된 레티클을 이용하여 상기 ArF 레지스트(「AR1244J」; JSR사에서 제조)에 ArF 엑시머 레이저 광을 노광량이 42.0 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사한 후, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

<298> 계속해서, 얻어진 레지스트 패턴의 전면에 대하여 ArF 엑시머 레이저 광을 노광량이 2.5 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사하였다(상기 「전노광 처리」에 해당). 그 후, 즉시, 표 10에 도시된 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료(3A~3E)를 스핀 코트법에 의해 처음에 1,000 rpm/5 s의 조건으로, 다음에 3,500 rpm/40 s의 조건으로 레지스트 패턴 상에 도포한 후, 110℃/60 s의 조건으로 베이킹을 행하고, 순수로 레지스트 패턴 후유화 재료(3A~3E)를 60초간 더 린스하여 상호 작용(믹싱)하지 않는 미반응부를 제거하고, 레지스트 패턴 후유화 재료(3A~3E)에 의해 후유화한 레지스트 패턴을 현상시킴으로써, 후유화 레지스트 패턴을 형성하였다.

<299> 얻어진 후유화 레지스트 패턴에 의해 형성된 상기 레지스트 제거 패턴의 사이즈 변화량[축소량(nm)]; 「후유화 후의 레지스트 제거 패턴 사이즈」와 「후유화 전의 레지스트 제거 패턴 사이즈」의 차]를 상기 밀패턴부 및 상기 소패턴부에 대해서 표 13에 나타내었다. 또한, 표 13에 있어서, 「3A」~「3E」는 상기 레지스트 패턴 후유화 재료(3A~3E)에 대응한다.

표 13

후유화 재료	전(前)노광 처리를 행한 경우의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 변화량(nm)	
	밀패턴부에서의 레지스트 제거 패턴의 축소량(nm)	소패턴부에서의 레지스트 제거 패턴의 축소량(nm)
3A	22.0	19.0
3B	29.5	26.8
3C	10.9	9.6
3D	21.1	19.3
3E	20.0	26.4

<301> 표 13의 결과로부터, 어느 쪽 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하더라도 밀패턴부에 위치하는 120 nm의 라인 & 스페이스 패턴에 있어서의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량과, 소패턴부에 위치하는 120 nm의 트렌치 패턴에 있어서의 레지스트 제거 패턴 사이즈의 축소량은 거의 차가 없게 상기 전노광 처리를 행함으로써, 레지스트 패턴의 소밀차에 의존하지 않고 레지스트 패턴을 균일하게 후유화할 수 있는 것을 알았다.

<302> 또한, 동일한 방법에 의해 도 46에 도시된 레티클을 이용하여 상기 지환족계 작용기를 측쇄에 갖는 아크릴계 레지스트로서의 ArF 레지스트(「AX5910」; 스미토모카가꾸에서 제조)에, ArF 엑시머 레이저 광을 노광량이 39.5 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사한 후, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

<303> 계속해서, 얻어진 레지스트 패턴에 대하여 표 11에 도시된 레지스트 패턴 후유화 재료(3A, 3B 및 3D)를 도포하여 후유화 레지스트 패턴을 각각 형성하였다. 여기서, 그 후유화 레지스트 패턴은 상기 레지스트 패턴에 상기 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하기 전에 상기 전노광 처리를 행하지 않는 형태와, 상기 전노광 처리를 행하는 형태(상기 전노광 처리에 있어서의 노광량은 2.3 mJ/cm<sup>2</sup>임)의 2가지 형태로 형성하였다. 각각 결과를 표 14 및 표 15에 나타낸다.

표 14

<304>

후유화 재료	전(前)노광 처리를 행하지 않은 경우의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 변화량(nm)	
	밀패턴부에서의 레지스터 제거 패턴의 축소량(nm)	소패턴부에서의 레지스터 제거 패턴의 축소량(nm)
3A	15.1	9.2
3B	20.8	13.6
3E	13.9	7.6

<305>

표 14의 결과로부터, 어느 쪽 레지스터 패턴 후유화 재료를 이용하더라도 밀패턴부에 위치하는 120 nm의 라인 & 스페이스 패턴에 있어서의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 축소량에 대하여 소패턴부에 위치하는 120 nm의 트렌치 패턴에 있어서의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 축소량이 감소하고 있고, 상기 전노광 처리를 행하지 않는 경우, 레지스터 패턴의 소밀차에 의해 레지스터 패턴의 후유화량에 1.5~1.8배의 차가 생기는 것을 알았다.

표 15

<306>

후유화 재료	전(前)노광 처리를 행한 경우의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 변화량(nm)	
	밀패턴부에서의 레지스터 제거 패턴의 축소량(nm)	소패턴부에서의 레지스터 제거 패턴의 축소량(nm)
3A	18.3	16.9
3B	23.9	21.3
3E	16.6	14.4

<307>

표 15의 결과로부터, 어느 쪽 레지스터 패턴 후유화 재료를 이용하더라도 밀패턴부에 위치하는 120 nm의 라인 & 스페이스 패턴에 있어서의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 축소량과, 소패턴부에 위치하는 120 nm의 트렌치 패턴에 있어서의 레지스터 제거 패턴 사이즈의 축소량은 거의 차가 없게 상기 전노광 처리를 행함으로써, 레지스터 패턴의 소밀차에 의존하지 않고 레지스터 패턴을 균일하게 후유화할 수 있는 것을 알았다.

<308>

(실시예 4)

<309>

도 9에 도시한 바와 같이, 실리콘 기판(11) 상에 층간 절연막(12)을 형성하고, 도 10에 도시한 바와 같이, 층간 절연막(12) 상에 스퍼터링법에 의해 티탄막(13)을 형성했다. 다음에, 도 11에 도시한 바와 같이, 공지의 포토리소그래피 기술에 의해 레지스터 패턴(14)을 형성하고, 이것을 마스크로서 이용하여, 반응성 이온 에칭에 의해 티탄막(13)을 패터닝하여 개구부(15a)를 형성했다. 계속해서, 반응성 이온 에칭에 의해 레지스터 패턴(14)을 제거하는 동시에, 도 12에 도시한 바와 같이, 티탄막(13)을 마스크로 하여 층간 절연막(12)에 개구부(15b)를 형성했다.

<310>

이어서, 티탄막(13)을 웨트(습식) 처리에 의해 제거하여, 도 13에 도시한 바와 같이 층간 절연막(12) 상에 TiN막(16)을 스퍼터링법에 의해 형성하고, 계속해서, TiN막(16) 상에 Cu막(17)을 전해 도금법으로 성막했다. 이어서, 도 14에 도시한 바와 같이, CMP로 개구부(15b)(도 12)에 상당하는 홈부에만 배리어 메탈과 Cu막(제1 금속막)을 남기고 평탄화하여, 제1 층의 배선(17a)을 형성했다.

<311>

계속해서, 도 15에 도시한 바와 같이, 제1 층의 배선(17a)의 위에 층간 절연막(18)을 형성한 후, 도 9~도 14와 같은 식으로 하여, 도 16에 도시한 바와 같이, 제1 층의 배선(17a)을 나중에 형성하는 상층 배선과 접속하는 Cu 플러그(제2 금속막)(19) 및 TiN막(16a)을 형성했다.

<312>

전술한 각 공정을 반복함으로써, 도 17에 도시한 바와 같이, 실리콘 기판(11) 상에 제1 층의 배선(17a), 제2 층의 배선(20) 및 제3 층의 배선(21)을 포함하는 다층 배선 구조를 갖춘 반도체 장치를 제조했다. 한편, 도 17에 서는 각 층의 배선의 하층에 형성한 배리어 메탈층은 도시하지 않았다.

<313>

이 실시예 4에서는, 레지스터 패턴(14)이, 본 발명의 레지스터 패턴 후유화 재료를 이용하여, 실시예 1~3에 있어서의 경우와 같은 식으로 제조한 후유화 레지스터 패턴이다.

- <314> (실시예 5)
- <315> - 플래시 메모리 및 그 제조 -
- <316> 실시예 5는 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용한 본 발명의 반도체 장치 및 그 제조 방법의 일례이다. 한편, 이 실시예 5에서는 이하의 레지스트막(26, 27, 29 및 32)이 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 실시예 1~3에 있어서의 것과 같은 방법에 의해 후유화된 것이다.
- <317> 도 18 및 도 19는 FLOTOX형 또는 ETOX형이라고 불리는 FLOTOX형 또는 ETOX형이라고 불리는 FLASH EPROM의 평면도(평면도)이며, 도 20~도 28은 그 FLASH EPROM의 제조 방법에 관한 일례를 설명하기 위한 단면 개략도로써, 이들에 있어서의, 좌측도는 메모리셀부(제1 소자 영역)로서, 플로우팅 게이트 전극을 갖는 MOS 트랜지스터의 형성되는 부분의 게이트 폭 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 X 방향)의 단면(A 방향 단면) 개략도이며, 중앙도는 상기 좌측도와 동일 부분인 메모리셀부로서, 상기 X 방향과 직교하는 게이트 길이 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 Y 방향)의 단면(B 방향 단면) 개략도이며, 우측도는 주변 회로부(제2 소자 영역)의 MOS 트랜지스터의 형성되는 부분의 단면(도 18 및 도 19에 있어서의 A 방향 단면) 개략도이다.
- <318> 우선, 도 20에 도시한 바와 같이, p형의 Si 기판(22) 상의 소자 분리 영역에 선택적으로 SiO<sub>2</sub>막에 의한 필드 산화막(23)을 형성했다. 그 후, 메모리셀부(제1 소자 영역)의 MOS 트랜지스터에 있어서의 제1 게이트 절연막(24a)을 두께가 100~300Å(10~30 nm)가 되도록 열산화로 SiO<sub>2</sub>막에 의해 형성하고, 또한 별도의 공정에서, 주변 회로부(제2 소자 영역)의 MOS 트랜지스터에 있어서의 제2 게이트 절연막(24b)을 두께가 100~500Å(10~50 nm)가 되도록 열산화로 SiO<sub>2</sub>막에 의해 형성했다. 한편, 제1 게이트 절연막(24a) 및 제2 게이트 절연막(24b)을 동일 두께로 하는 경우에는, 동일한 공정에서 동시에 산화막을 형성하더라도 좋다.
- <319> 이어서, 상기 메모리셀부(도 20의 좌측도 및 중앙도)에 n형 디플리션 타입(공핍형)의 채널을 갖는 MOS 트랜지스터를 형성하기 위해서, 임계치 전압을 제어할 목적으로 상기 주변 회로부(도 20의 우측도)를 레지스트막(26)에 의해 마스크했다. 그리고, 플로우팅 게이트 전극 바로 아래의 채널 영역이 되는 영역에, n형 불순물로서 도우즈량  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 의 인(P) 또는 비소(As)를 이온 주입법에 의해 도입하여, 제1 임계치 제어층(25a)을 형성했다. 한편, 이 때의 도우즈량 및 불순물의 도전형은 디플리션 타입으로 하는지 어쿠물레이션 타입으로 하는지에 따라 적절하게 선택할 수 있다.
- <320> 다음에, 상기 주변 회로부(도 21의 우측도)에 n형 디플리션 타입의 채널을 갖는 MOS 트랜지스터를 형성하기 위해서, 임계치 전압을 제어할 목적으로 메모리셀부(도 21의 좌측도 및 중앙도)를 레지스트막(27)에 의해 마스크했다. 그리고, 게이트 전극 바로 아래의 채널 영역이 되는 영역에, n형 불순물로서 도우즈량  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 의 인(P) 또는 비소(As)를 이온 주입법에 의해 도입하여, 제2 임계치 제어층(25b)을 형성했다.
- <321> 다음에, 상기 메모리셀부(도 22의 좌측도 및 중앙도)의 MOS 트랜지스터의 플로우팅 게이트 전극 및 상기 주변 회로부(도 22의 우측도)의 MOS 트랜지스터의 게이트 전극으로서, 두께가 500~2,000Å(50~200 nm)인 제1 폴리실리콘막(제1 도전체막)(28)을 전면에서 형성했다.
- <322> 그 후, 도 23에 도시한 바와 같이, 마스크로서 형성한 레지스트막(29)에 의해 제1 폴리실리콘막(28)을 패터닝하여 상기 메모리셀부(도 23의 좌측도 및 중앙도)의 MOS 트랜지스터에 있어서의 플로우팅 게이트 전극(28a)을 형성했다. 이 때, 도 23에 도시한 바와 같이, X 방향은 최종적인 치수 폭이 되도록 패터닝하고, Y 방향은 패터닝하지 않고서 S/D 영역층이 되는 영역은 레지스트막(29)에 의해 피복된 채 그대로 했다.
- <323> 이어서 (도 24의 좌측도 및 중앙도)에 도시한 바와 같이, 레지스트막(29)을 제거한 후, 플로우팅 게이트 전극(28a)을 피복하도록 하여, SiO<sub>2</sub>막으로 이루어지는 커패시터 절연막(30a)을 두께가 약 200~500Å(20~50 nm)가 되도록 열산화로 형성했다. 이 때, 상기 주변 회로부(도 24의 우측도)의 제1 폴리실리콘막(28) 상에도 SiO<sub>2</sub>막으로 이루어지는 커패시터 절연막(30b)이 형성된다. 한편, 여기서는, 커패시터 절연막(30a 및 30b)은 SiO<sub>2</sub>막만으로 형성되고 있지만, SiO<sub>2</sub>막 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>막이 2~3 적층된 복합막으로 형성되어 있더라도 좋다.
- <324> 다음에, 도 24에 도시한 바와 같이, 플로우팅 게이트 전극(28a) 및 커패시터 절연막(30a)을 피복하도록 하여, 컨트롤 게이트 전극이 되는 제2 폴리실리콘막(제2 도전체막)(31)을 두께가 500~2,000Å(50~200 nm)가 되도록 형성했다.

- <325> 다음에, 도 25에 도시한 바와 같이, 상기 메모리셀부(도 25의 좌측도 및 중앙도)를 레지스트막(32)에 의해 마스크하여, 상기 주변 회로부(도 25의 우측도)의 제2 폴리실리콘막(31) 및 커패시터 절연막(30b)을 순차적으로 에칭에 의해 제거하여, 제1 폴리실리콘막(28)을 표출시켰다.
- <326> 이어서, 도 26에 도시한 바와 같이, 상기 메모리셀부(도 26의 좌측도 및 중앙도)의 제2 폴리실리콘막(31), 커패시터 절연막(30a) 및 X 방향만 패터닝되어 있는 제1 폴리실리콘막(28a)에 대하여, 레지스트막(32)을 마스크로 하여, 제1 게이트부(33a)의 최종적인 치수가 되도록 Y 방향의 패터닝을 하여, Y 방향으로 폭 약 1 μm의 컨트롤 게이트 전극(31a)/커패시터 절연막(30c)/플로우팅 게이트 전극(28c)에 의한 적층을 형성하는 동시에, 상기 주변 회로부(도 26의 우측도)의 제1 폴리실리콘막(28)에 대하여, 레지스트막(32)을 마스크로 하여, 제2 게이트부(33b)의 최종적인 치수가 되도록 패터닝을 하여, 폭 약 1 μm의 게이트 전극(28b)을 형성했다.
- <327> 이어서, 상기 메모리셀부(도 27의 좌측도 및 중앙도)의 컨트롤 게이트 전극(31a)/커패시터 절연막(30c)/플로우팅 게이트 전극(28c)에 의한 적층을 마스크로 하여, 소자 형성 영역의 Si 기판(22)에 도우즈량  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 의 인(p) 또는 비소(As)를 이온 주입법에 의해 도입하여, n형의 S/D 영역층(35a 및 35b)을 형성하는 동시에, 상기 주변 회로부(도 27의 우측도)의 게이트 전극(28b)을 마스크로 하여, 소자 형성 영역의 Si 기판(22)에 n형 불순물로서 도우즈량  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 의 인(P) 또는 비소(As)를 이온 주입법에 의해 도입하여, S/D 영역층(36a 및 36b)을 형성했다.
- <328> 이어서, 상기 메모리셀부(도 28의 좌측도 및 중앙도)의 제1 게이트부(33a) 및 상기 주변 회로부(도 28의 우측도)의 제2 게이트부(33b)를, PSG막에 의한 층간 절연막(37)을 두께가 약 5,000 Å(500 nm)가 되도록 하여 피복 형성했다.
- <329> 그 후, S/D 영역층(35a와 35b) 및 S/D 영역층(36a와 36b) 상에 형성한 층간 절연막(37)에, 콘택트 홀(38a와 38b) 및 콘택트 홀(39a와 39b)을 형성한 후, S/D 전극(40a와 40b) 및 S/D 전극(41a와 41b)을 형성했다. 한편, 콘택트 홀(38a와 38b) 및 콘택트 홀(39a와 39b)의 형성은 레지스트 재료에 의한 홀 패턴을 형성하고, 그 홀 패턴을 형성하는 레지스트 패턴을 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 후유화하여, 미세한 레지스트 제거 패턴(홀 패턴)을 형성하고 나서, 통상의 방법에 따라서 행했다.
- <330> 이상에 의해, 도 28에 도시한 바와 같이, 반도체 장치로서 FLASH EPROM을 제조했다.
- <331> 이 FLASH EPROM에 있어서는, 상기 주변 회로부(도 20~도 28에 있어서의 우측도)의 제2 게이트 절연막(24b)이 형성된 후부터 시종, 제1 폴리실리콘막(28) 또는 게이트 전극(28b)에 의해 피복되어 있기(도 20~도 28에 있어서의 우측도) 때문에, 제2 게이트 절연막(24b)은 맨 처음에 형성되었을 때의 두께를 유지하고 있다. 이 때문에, 제2 게이트 절연막(24b)의 두께를 용이하게 제어할 수 있는 동시에, 임계치 전압의 제어를 위한 도전형 불순물 농도의 조정도 용이하게 할 수 있다.
- <332> 한편, 상기 실시예에서는, 제1 게이트부(33a)를 형성하는 데에, 우선 게이트 폭 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 X 방향)으로 소정 폭으로 패터닝한 후, 게이트 길이 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 Y 방향)으로 패터닝하여 최종적인 소정 폭으로 하고 있지만, 반대로, 게이트 길이 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 Y 방향)으로 소정 폭으로 패터닝한 후, 게이트 폭 방향(도 18 및 도 19에 있어서의 X 방향)으로 패터닝하여 최종적인 소정 폭으로 하여도 좋다.
- <333> 도 29~도 31에 나타내는 FLASHE PROM의 제조에는 상기 실시예에 있어서 도 28에 나타낸 공정을 한 후가 도 29~도 31에 도시한 바와 같이 변경된 것 이외에는 상기 실시예와 마찬가지로이다. 즉, 도 29에 도시한 바와 같이, 상기 메모리셀부(도 29에 있어서의 좌측도 및 중앙도)의 제2 폴리실리콘막(31) 및 상기 주변 회로부(도 29의 우측도)의 제1 폴리실리콘막(28) 상에, 텅스텐(W)막 또는 티탄(Ti)막으로 이루어지는 고용점 금속막(제4 도전체막)(42)을 두께가 약 2,000 Å(200 nm)가 되도록 하여 형성하여 폴리사이드막을 마련했다는 점에서만 상기 실시예와 다르다. 도 29의 후공정, 즉 도 30~도 31에 나타내는 공정은 도 26~도 28과 같은 식으로 행했다. 도 26~도 28과 같은 공정에 대해서는 설명을 생략하고, 도 29~도 31에서는 도 26~도 28과 같은 것은 같은 기호로 표시했다.
- <334> 이상에 의해, 도 31에 도시한 바와 같이, 반도체 장치로서 FLASH EPROM을 제조했다.
- <335> 이 FLASH EPROM에서는 컨트롤 게이트 전극(31a) 및 게이트 전극(28b) 상에 고용점 금속막(제4 도전체막)(42a 및 42b)을 갖기 때문에, 전기 저항치를 한층 더 저감할 수 있다.

- <336> 한편, 여기서는 고용점 금속막(제4 도전체막)으로서 고용점 금속막(제4 도전체막)(42a 및 42b)을 이용하고 있지만, 티탄실리사이드(TiSi)막 등의 고용점 금속실리사이드막을 이용하더라도 좋다.
- <337> 도 32~도 34에 나타내는 FLASH EPROM의 제조에는 상기 실시예에 있어서, 상기 주변 회로부(제2 소자 영역)(도 32에 있어서의 우측도)의 제2 게이트부(33c)도 상기 메모리셀부(제1 소자 영역)(도 32에 있어서의 좌측도 및 중앙도)의 제1 게이트부(33a)와 마찬가지로, 제1 폴리실리콘막(28b)(제1 도전체막)/SiO<sub>2</sub>막(30d)(커패시터 절연막)/제2 폴리실리콘막(31b)(제2 도전체막)이라는 구성으로 하고, 도 33 또는 도 34에 도시한 바와 같이, 제1 폴리실리콘막(28b) 및 제2 폴리실리콘막(31b)을 쇼트시켜 게이트 전극을 형성하고 있다는 점에서 다른 것 이외는 상기 실시예와 마찬가지이다.
- <338> 여기서는, 도 33에 도시한 바와 같이, 제1 폴리실리콘막(28b)(제1 도전체막)/SiO<sub>2</sub>막(30d)(커패시터 절연막)/제2 폴리실리콘막(31b)(제2 도전체막)을 관통하는 개구부(52a)를, 예컨대 도 32에 나타내는 제2 게이트부(33c)와는 별개의 곳, 예컨대 절연막(54) 상에 형성하고, 개구부(52a) 내에 제3 도전체막, 예컨대 W막 또는 Ti막 등의 고용점 금속막(53a)을 매립함으로써, 제1 폴리실리콘막(28b) 및 제2 폴리실리콘막(31b)을 쇼트시키고 있다. 또한, 도 34에 도시한 바와 같이, 제1 폴리실리콘막(28b)(제1 도전체막)/SiO<sub>2</sub>막(30d)(커패시터 절연막)을 관통하는 개구부(52b)를 형성하여 개구부(52b)의 바닥부에 하층의 제1 폴리실리콘막(28b)을 표출시킨 후, 개구부(52b) 내에 제3 도전체막, 예컨대 W막 또는 Ti막 등의 고용점 금속막(53b)을 매립함으로써, 제1 폴리실리콘막(28b) 및 제2 폴리실리콘막(31b)을 쇼트시키고 있다.
- <339> 이 FLASH EPROM에 있어서는, 상기 주변 회로부의 제2 게이트부(33c)는 상기 메모리셀부의 제1 게이트부(33a)와 동일 구조이기 때문에, 상기 메모리셀부를 형성할 때에 동시에 상기 주변 회로부를 형성할 수 있어, 제조 공정을 간단하게 할 수 있어 효율적이다.
- <340> 한편, 여기서는, 제3 도전체막(53a 또는 53b)과, 고용점 금속막(제4 도전체막)(42)을 각각 따로따로 형성하고 있지만, 공통의 고용점 금속막으로서 동시에 형성하더라도 좋다.
- <341> (실시예 6)
- <342> - 자기 헤드의 제조 -
- <343> 실시예 6은 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용한 본 발명의 레지스트 패턴의 응용예로서의 자기 헤드의 제조에 관한 것이다. 한편, 이 실시예 6에서는 이하의 레지스트 패턴(102 및 126)이, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 실시예 1~3에 있어서의 것과 같은 방법에 의해 후유화된 것이다.
- <344> 도 35~도 38은 자기 헤드의 제조를 설명하기 위한 공정도이다.
- <345> 우선, 도 35에 도시한 바와 같이, 층간절연층(100) 상에, 두께가 6 μm가 되도록 레지스트막을 형성하고, 노광, 현상을 실시하여, 소용돌이형의 박막 자기 코일 형성용의 개구 패턴을 갖는 레지스트 패턴(102)을 형성했다.
- <346> 다음에, 도 36에 도시한 바와 같이, 층간절연층(100) 상에 있어서의, 레지스트 패턴(102) 상 및 레지스트 패턴(102)이 형성되어 있지 않은 부위, 즉 개구부(104)의 노출면 상에, 두께가 0.01 μm인 Ti 밀착막과 두께가 0.05 μm인 Cu 밀착막이 적층되어 이루어지는 도금 피가공면(106)을 증착법에 의해 형성했다.
- <347> 이어서, 도 37에 도시한 바와 같이, 층간절연층(100) 상에 있어서의, 레지스트 패턴(102)이 형성되어 있지 않은 부위, 즉 개구부(104)의 노출면 상에 형성된 도금 피가공면(106)의 표면에, 두께가 3 μm인 Cu 도금막으로 이루어지는 박막 도체(108)를 형성했다.
- <348> 다음에, 도 38에 도시한 바와 같이, 레지스트 패턴(102)을 용해 제거하여 층간절연층(100) 상에서부터 리프트오프하면, 박막 도체(108)의 소용돌이형 패턴에 의한 박막 자기 코일(110)이 형성된다.
- <349> 이상에 의해 자기 헤드를 제조했다.
- <350> 여기서 얻어진 자기 헤드는, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료를 이용하여 후유화된 레지스트 패턴(102)에 의해 소용돌이형 패턴이 미세하게 형성되어 있기 때문에, 박막 자기 코일(110)은 미세하고 또한 정밀하며, 더구나 양산성이 우수하다.
- <351> 도 39~도 44는 다른 자기 헤드의 제조를 설명하기 위한 공정도이다.
- <352> 도 39에 도시한 바와 같이, 세라믹제의 비자성 기판(112) 상에 스퍼터링법에 의해 갭층(114)을 피복 형성했다.

한편, 비자성 기판(112) 상에는 도시하지 않지만 미리 산화규소에 의한 절연체층 및 Ni-Fe 퍼멀로이로 이루어지는 도전성 피가공면이 스퍼터링법에 의해 피복 형성되고, 또한 Ni-Fe 퍼멀로이로 이루어지는 하부 자성층이 형성되어 있다. 그리고, 도시하지 않는 상기 하부 자성층의 자성 선단부가 되는 부분을 제외한 겹층(114) 상의 소정 영역에 열경화 수지에 의해 수지 절연막(116)을 형성했다. 이어서, 수지 절연막(116) 상에 레지스트재를 도포하여 레지스트막(118)을 형성했다.

<353> 다음에, 도 40에 도시한 바와 같이, 레지스트막(118)에 노광, 현상을 실시하여, 소용돌이형 패턴을 형성했다. 그리고, 도 41에 도시한 바와 같이, 이 소용돌이형 패턴의 레지스트막(118)을 수백℃에서 1시간 정도 열경화 처리를 하여, 돌기형의 제1 소용돌이형 패턴(120)을 형성했다. 또한, 그 표면에 Cu로 이루어지는 도전성 피가공면(122)을 피복형성했다.

<354> 이어서, 도 42에 도시한 바와 같이, 도전성 피가공면(122) 상에 레지스트재를 스핀코트법에 의해 도포하여 레지스트막(124)을 형성한 후, 레지스트막(124)을 제1 소용돌이형 패턴(120) 상에 패터닝하여 레지스트 패턴(126)을 형성했다.

<355> 이어서, 도 43에 도시한 바와 같이, 도전성 피가공면(122)의 노출면 상에, 즉 레지스트 패턴(126)이 형성되어 있지 않은 부위 위에, Cu 도체층(128)을 도금법에 의해 형성했다. 그 후, 도 44에 도시한 바와 같이, 레지스트 패턴(126)을 용해 제거함으로써, 도전성 피가공면(122) 상에서부터 리프트오프하여, Cu 도체층(128)에 의한 소용돌이형의 박막 자기 코일(130)을 형성했다.

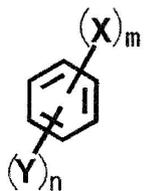
<356> 이상에 의해, 도 45의 평면도에 도시한 바와 같은, 수지 절연막(116) 상에 자성층(132)을 지니고, 표면에 박막 자기 코일(130)이 형성된 자기 헤드를 제조했다.

<357> 여기서 얻어진 자기 헤드는 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화된 레지스트 패턴(126)에 의해 소용돌이형 패턴이 미세하게 형성되고 있기 때문에, 박막 자기 코일(130)은 미세하고 또한 정밀하며, 더구나 양산성이 우수하다.

<358> 여기서, 본 발명의 바람직한 형태를 부기하면, 다음과 같다.

<359> (부기 1) 수지와, 하기 일반식 1로 표시되는 화합물을 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 후육화 재료:

<360> 일반식 1



<361>

<362> 상기 일반식 1에서, X는 하기 구조식 1로 표시되는 관능기를 나타낸다. Y는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬기 중 적어도 어느 하나를 나타내며, 상기 치환의 수는 0~3의 정수(整數)이다. m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

<363> 구조식 1



<364>

<365> 상기 구조식 1에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하여도 좋고 다르더라도 좋으며, 수소 또는 치환기를 나타낸다. Z는 수산기, 아미노기, 알킬기 치환 아미노기 및 알콕시기 중 적어도 어느 하나를 나타내며, 상기 치환의 수는 0~3의 정수이다.

<366> (부기 2) 수용성 내지 알칼리 가용성인 부기 1에 기재한 레지스트 패턴 후육화 재료.

<367> (부기 3) 일반식 1 중에서 m은 1인 부기 1 또는 2에 기재된 레지스트 패턴 후육화 재료.

- <368> (부기 4) 구조식 1 중에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 수소인 부기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <369> (부기 5) 일반식 1로 표시되는 화합물은 벤질알콜 구조 및 벤질아민 구조 중 어느 하나를 갖는 부기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <370> (부기 6) 일반식 1로 표시되는 화합물의 레지스트 패턴 후유화 재료에 있어서의 함유량이 그 레지스트 패턴 후유화 재료의 전량에 대하여 0.01~50 질량부인 부기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <371> (부기 7) 상기 수지는 수용성 내지 알칼리 가용성인 부기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <372> (부기 8) 상기 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈 및 폴리비닐아세테이트로부터 선택되는 적어도 1종인 부기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <373> (부기 9) 계면 활성제를 함유하는 하는 부기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료.
- <374> (부기 10) 레지스트 패턴을 형성한 후, 그 레지스트 패턴의 표면을 덮도록 부기 1 내지 9 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <375> (부기 11) 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포하기 전에 레지스트 패턴의 전면에 대하여 자외선광 및 전리 방사선 중 어느 하나를 조사하는 단계를 더 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <376> (부기 12) 자외선광 및 전리 방사선은 g선, i선, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광, EUV광, 전자선 및 X선으로부터 선택되는 적어도 1종인 부기 11에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <377> (부기 13) 레지스트 패턴은 ArF 레지스트 및 아크릴계 수지를 함유하여 이루어지는 레지스트 중 적어도 어느 하나로 형성된 부기 10 내지 12 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <378> (부기 14) ArF 레지스트는 지환족계 관능기를 측쇄에 갖는 아크릴계 레지스트, 시클로올레핀-말레산 무수물계 레지스트 및 시클로올레핀계 레지스트로부터 선택되는 적어도 1종인 부기 13에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <379> (부기 15) 레지스트 패턴 후유화 재료를 도포한 후, 그 레지스트 패턴 후유화 재료의 현상 처리를 행하는 단계를 더 포함하는 부기 10 내지 14 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <380> (부기 16) 현상 처리는 물, 알칼리 현상액, 계면 활성제를 함유하는 물 및 계면 활성제를 함유하는 알칼리 현상액 중 적어도 어느 하나를 이용하여 행해지는 부기 15에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <381> (부기 17) 상기 계면 활성제는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물 화합물, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 화합물, 폴리옥시에틸렌 유도체 화합물, 실리콘 화합물, 소르비탄 지방산 에스테르 화합물, 글리세린 지방산 에스테르 화합물, 알콜에톡시레이트 화합물 및 페놀에톡시레이트 화합물로부터 선택되는 부기 16에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법.
- <382> (부기 18) 계면 활성제의 물 및 알칼리 현상액 중 어느 하나에 대한 함유량은 0.001~1 질량%인 부기 16 또는 17에 기재된 패턴의 형성 방법.
- <383> (부기 19) 피가공면 상에 부기 10 내지 18 중 어느 하나에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법을 이용하여 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 패턴 형성 공정과, 그 후유화한 레지스트 패턴을 마스크로서 에칭에 의해 상기 피가공면을 패터닝하는 패터닝 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.
- <384> (부기 20) 부기 19에 기재된 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.
- <385> 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 ArF 레지스트 등에 의한 레지스트 패턴을 후유화하고, 패터닝의 노광시에는 빛을 사용하면서도, 그 광의 노광 한계를 넘어 레지스트 제거 패턴 내지 배선 패턴 등의 패턴을 미세하게 형성하는 데에 적합하게 이용할 수 있어, 각종 패터닝 방법, 반도체의 제조 방법 등에 적합하게 적용할 수 있으며, 본 발명의 레지스트 패턴 후유화 재료는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법, 본 발명의 반도체 장치의

제조 방법에 특히 적합하게 이용할 수 있다.

- <386> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법은 예컨대, 마스크 패턴, 레티클 패턴, 자기 헤드, LCD(액정 모니터), PDP(플라즈마 디스플레이 패널), SAW 필터(탄성 표면파 필터) 등의 기능 부품, 광 배선의 접속에 이용되는 광 부품, 마이크로 액츄에이터 등의 미세 부품, 반도체 장치의 제조에 적합하게 적용할 수 있으며, 후술하는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 적합하게 이용할 수 있다.
- <387> 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은 플래시 메모리, DRAM, FRAM 등을 비롯한 각종 반도체 장치의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- <388> 도 1은 레지스트 패턴을 본 발명의 레지스트 패턴 후육화(厚肉化) 재료를 이용하여 후육화하는 메카니즘의 설명도로서, 레지스트 패턴 후육화 재료를 레지스트 패턴의 표면에 부여한 상태를 나타낸다.
- <389> 도 2는 레지스트 패턴을 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화하는 메카니즘의 설명도로서, 레지스트 패턴 후육화 재료가 레지스트 패턴 표면에 스며든 상태를 나타낸다.
- <390> 도 3은 레지스트 패턴을 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화하는 메카니즘의 설명도로서, 레지스트 패턴 후육화 재료에 의해 레지스트 패턴 표면이 후육화된 상태를 나타낸다.
- <391> 도 4는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 레지스트막을 형성한 상태를 나타낸다.
- <392> 도 5a는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 레지스트막을 패턴화하여 레지스트 패턴을 형성한 상태를 나타낸다.
- <393> 도 5b는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 레지스트 패턴의 전체 면에 대해 노광 광을 조사한 상태를 나타낸다.
- <394> 도 6은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 레지스트 패턴 표면에 레지스트 패턴 후육화 재료를 부여한 상태를 나타낸다.
- <395> 도 7은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 레지스트 패턴 후육화 재료가 레지스트 패턴 표면에 미싱하여, 스며든 상태를 나타낸다.
- <396> 도 8은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 후육화 레지스트 패턴을 현상한 상태를 나타낸다.
- <397> 도 9는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 실리콘 기판 상에 층간 절연막을 형성한 상태를 나타낸다.
- <398> 도 10은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 도 9에 나타내는 층간 절연막 상에 티탄막을 형성한 상태를 나타낸다.
- <399> 도 11은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 티탄막 상에 레지스트막을 형성하고, 티탄층에 홀 패턴을 형성한 상태를 나타낸다.
- <400> 도 12는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 홀 패턴을 층간 절연막에도 형성한 상태를 나타낸다.
- <401> 도 13은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 홀 패턴을 형성한 층간 절연막 상에 Cu막을 형성한 상태를 나타낸다.
- <402> 도 14는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 홀 패턴 위 이외의 층간 절연막 상에 퇴적된 Cu를 제거한 상태를 나타낸다.
- <403> 도 15는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 홀 패턴 내에 형성된 Cu 플러그 위 및 층간 절연막 위에 층간 절연막을 형성한 상태를 나타낸다.
- <404> 도 16은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 표층으로서의 층간 절연막에 홀 패턴을 형성하고, Cu 플러그를 형성한 상태를 나타낸다.

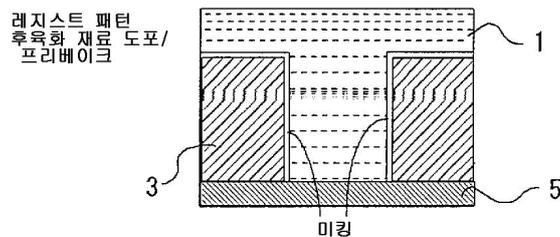
- <405> 도 17은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일례를 설명하기 위한 개략도로서, 삼층 구조의 배선을 형성한 상태를 나타낸다.
- <406> 도 18은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되는 FLASH EPROM의 제1예를 나타내는 평면도이다.
- <407> 도 19는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의해 제조되는 FLASH EPROM의 제1예를 나타내는 평면도이다.
- <408> 도 20은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이다.
- <409> 도 21은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 20의 다음 단계를 나타낸다.
- <410> 도 22는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 21의 다음 단계를 나타낸다.
- <411> 도 23은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 22의 다음 단계를 나타낸다.
- <412> 도 24는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 23의 다음 단계를 나타낸다.
- <413> 도 25는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 24의 다음 단계를 나타낸다.
- <414> 도 26은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 25의 다음 단계를 나타낸다.
- <415> 도 27은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 26의 다음 단계를 나타낸다.
- <416> 도 28은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제1예의 개략 설명도이며, 도 27의 다음 단계를 나타낸다.
- <417> 도 29는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제2예의 개략 설명도이다.
- <418> 도 30은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제2예의 개략 설명도이며, 도 29의 다음 단계를 나타낸다.
- <419> 도 31은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제2예의 개략 설명도이며, 도 30의 다음 단계를 나타낸다.
- <420> 도 32는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제3예의 개략 설명도이다.
- <421> 도 33은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제3예의 개략 설명도이며, 도 32의 다음 단계를 나타낸다.
- <422> 도 34는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의한 FLASH EPROM의 제조의 제3예의 개략 설명도이며, 도 33의 다음 단계를 나타낸다.
- <423> 도 35는 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화한 레지스트 패턴을 자기 헤드의 제조에 응용한 일례의 단면 개략 설명도이다.
- <424> 도 36은 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화한 레지스트 패턴을 자기 헤드의 제조에 응용한 일례의 단면 개략 설명도이며, 도 35의 다음 단계를 나타낸다.
- <425> 도 37은 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화한 레지스트 패턴을 자기 헤드의 제조에 응용한 일례의 단면 개략 설명도이며, 도 36의 다음 단계를 나타낸다.
- <426> 도 38은 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화한 레지스트 패턴을 자기 헤드의 제조에 응용한 일례의 단면 개략 설명도이며, 도 37의 다음 단계를 나타낸다.
- <427> 도 39는 본 발명의 레지스트 패턴 후육화 재료를 이용하여 후육화한 레지스트 패턴을 자기 헤드의 제조에 응용한 일례의 단면 개략 설명도이며, 도 38의 다음 단계를 나타낸다.



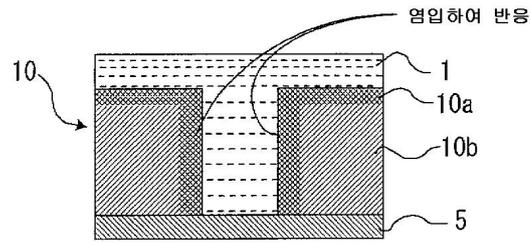
- <460> 37 : 층간 절연막 38a : 콘택트 홀
- <461> 38b : 콘택트 홀 39a : 콘택트 홀
- <462> 39b : 콘택트 홀 40a : S/D(소스 드레인) 전극
- <463> 40b : S/D(소스 드레인)전극 41a : S/D(소스 드레인) 전극
- <464> 41b : S/D(소스 드레인) 전극 42 : 고용점 금속막(제4 도전체막)
- <465> 42a : 고용점 금속막(제4 도전체막) 42b : 고용점 금속막(제4 도전체막)
- <466> 44a : 제1 게이트부 44b : 제2 게이트부
- <467> 45a : S/D(소스 드레인) 영역층 45b : S/D(소스 드레인) 영역층
- <468> 46a : S/D(소스 드레인) 영역층 46b : S/D(소스 드레인) 영역층
- <469> 47 : 층간 절연막 48a : 콘택트 홀
- <470> 48b : 콘택트 홀 49a : 콘택트 홀
- <471> 49b : 콘택트 홀 50a : S/D(소스 드레인) 전극
- <472> 50b : S/D(소스 드레인) 전극 51a : S/D(소스 드레인) 전극
- <473> 51b : S/D(소스 드레인) 전극 52a : 개구부
- <474> 52b : 개구부 53a : 고용점 금속막(제3 도전체막)
- <475> 53b : 고용점 금속막(제3 도전체막) 54 : 절연막
- <476> 100 : 층간절연층 102 : 레지스트 패턴
- <477> 104 : 개구부 106 : 도금 피가공면
- <478> 108 : 박막 도체(Cu 도금막) 110 : 박막 자기 코일
- <479> 112 : 비자성 기판 114 : 갭층
- <480> 116 : 수지 절연층 118 : 레지스트막
- <481> 118a : 레지스트 패턴 120 : 제1 소용돌이형 패턴
- <482> 122 : 도전성 피가공면 124 : 레지스트막
- <483> 126 : 레지스트 패턴 128 : Cu 도체막
- <484> 130 : 박막 자기 코일 132 : 자성층

**도면**

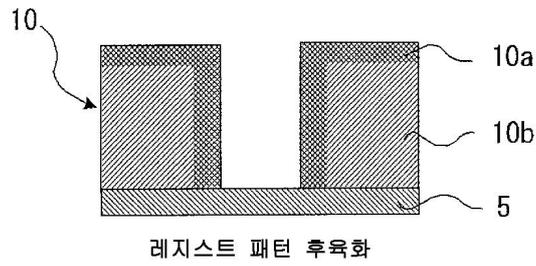
**도면1**



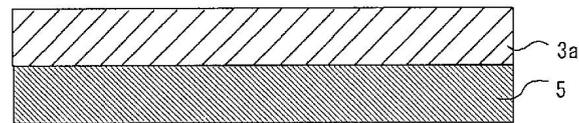
도면2



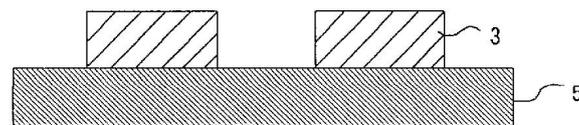
도면3



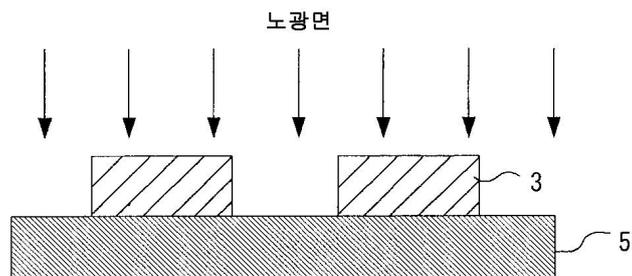
도면4



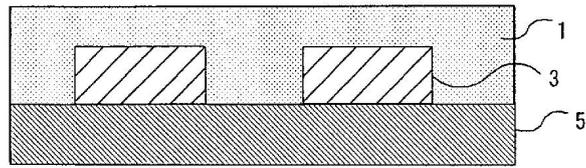
도면5a



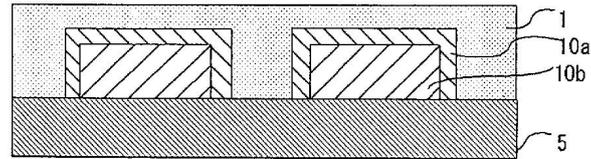
도면5b



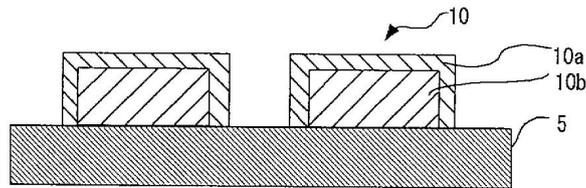
도면6



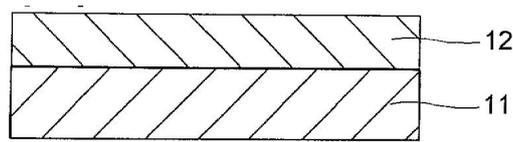
도면7



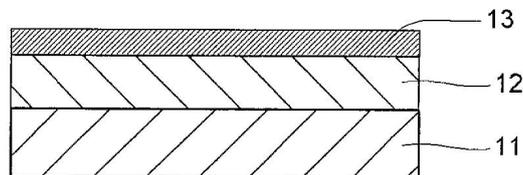
도면8



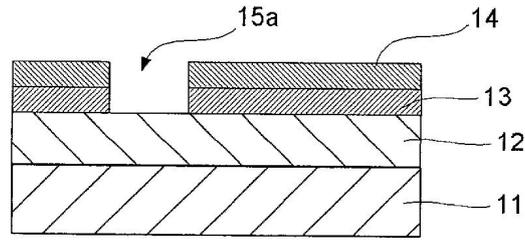
도면9



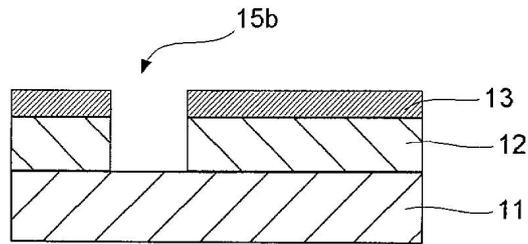
도면10



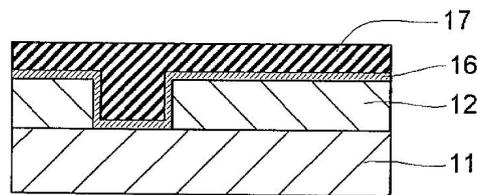
도면11



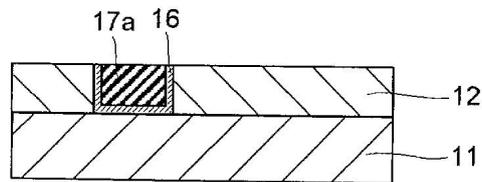
도면12



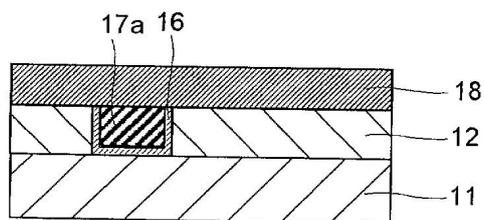
도면13



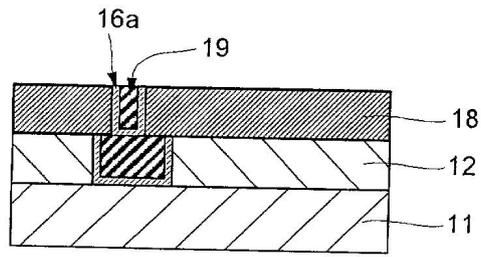
도면14



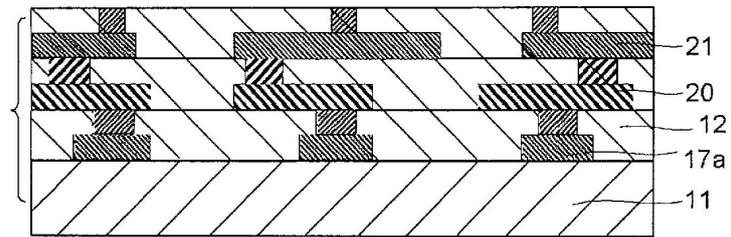
도면15



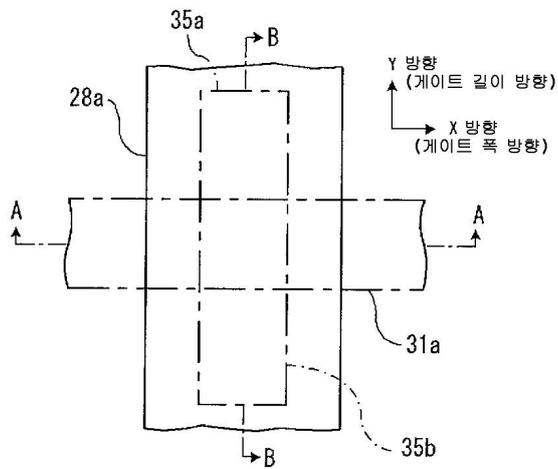
도면16



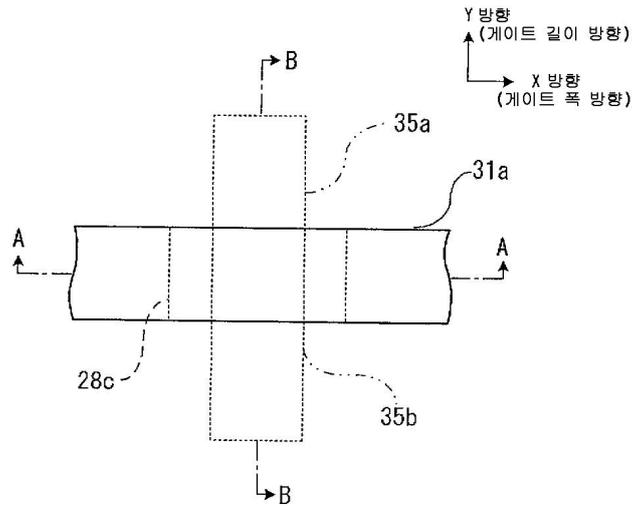
도면17



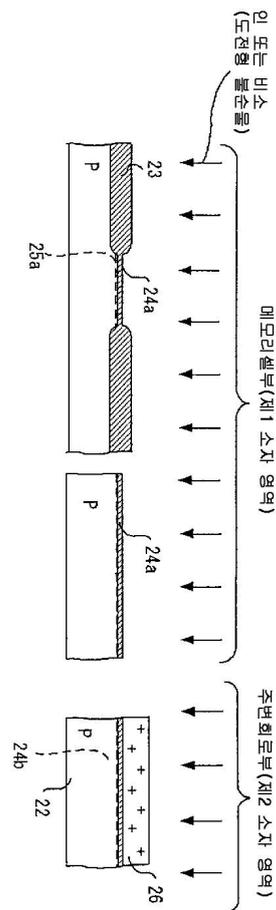
도면18



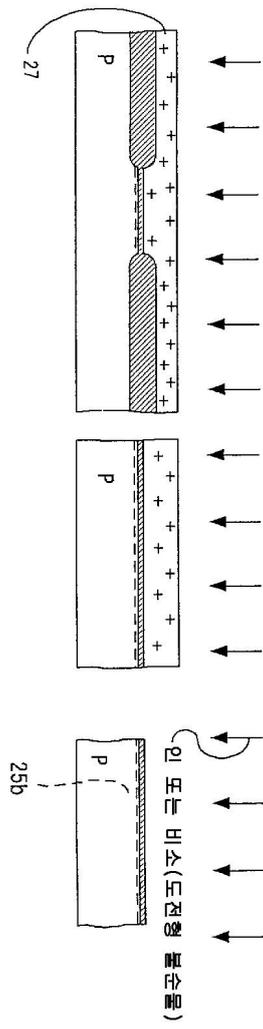
도면19



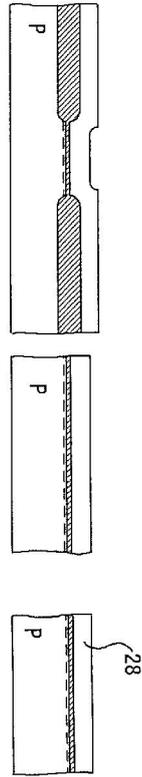
도면20



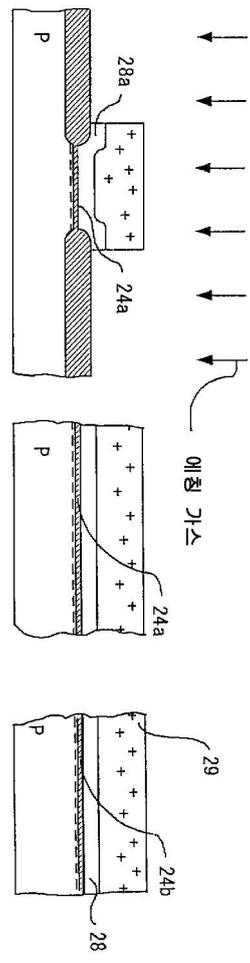
도면21



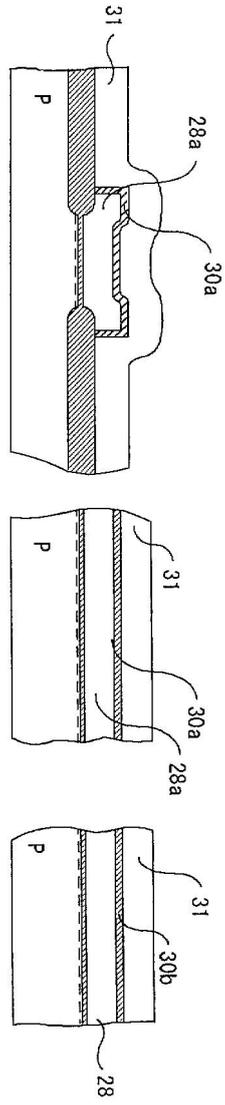
도면22



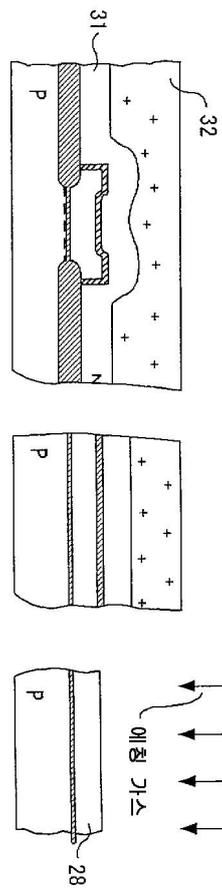
도면23



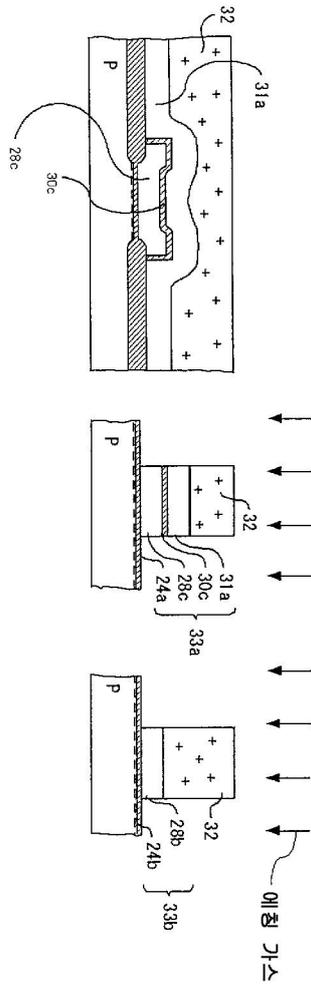
도면24



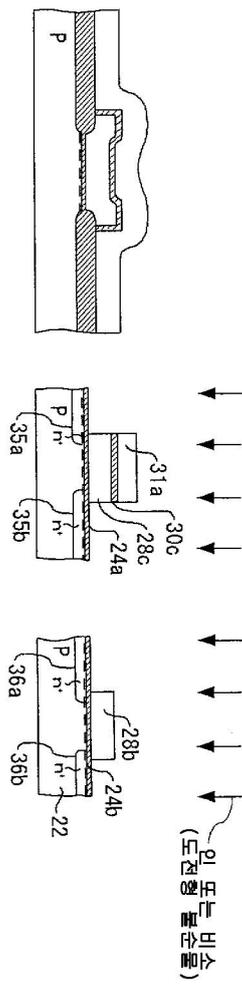
도면25



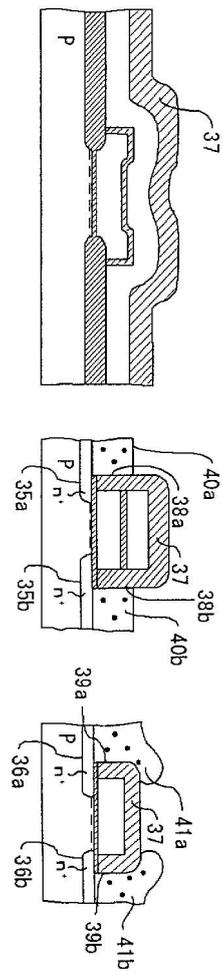
도면26



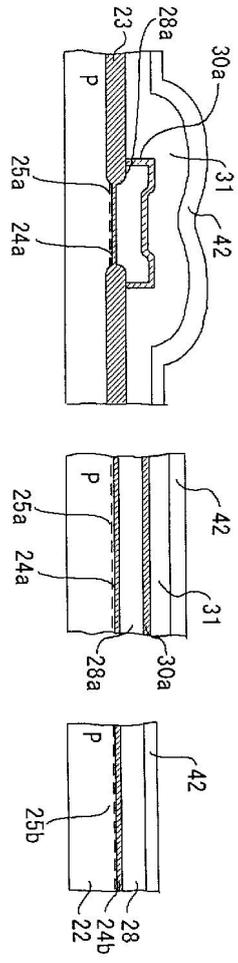
도면27



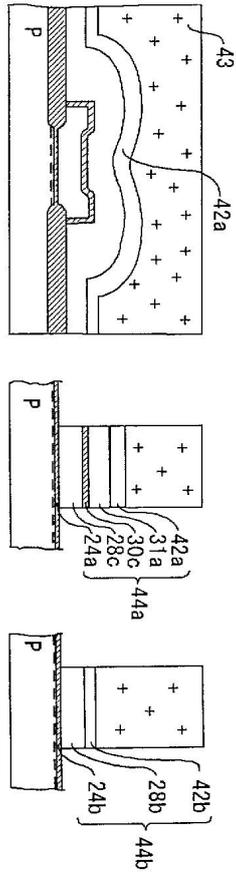
도면28



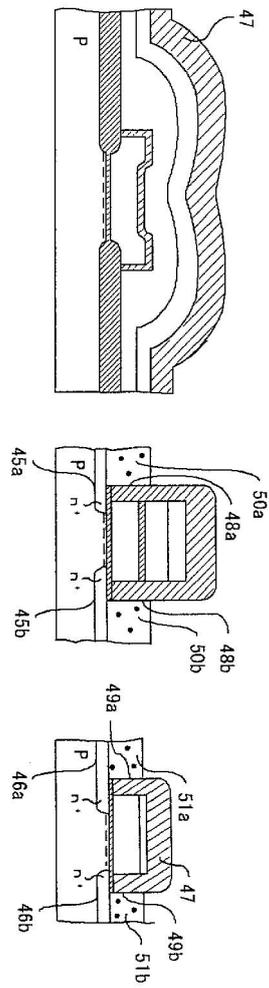
도면29



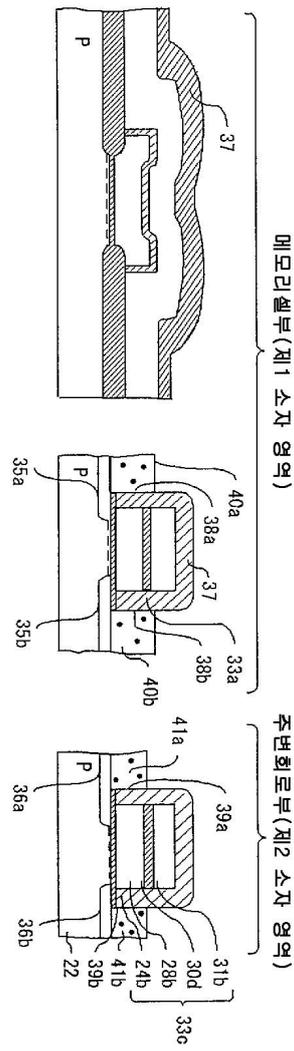
도면30



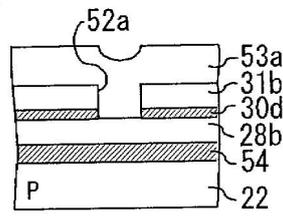
도면31



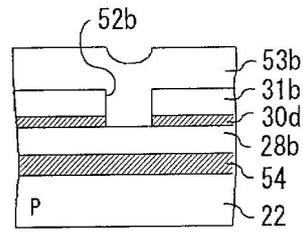
도면32



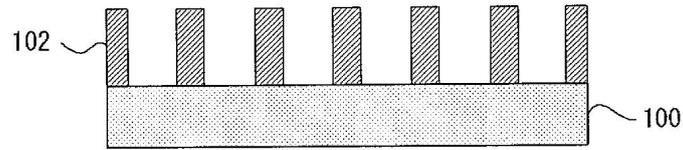
도면33



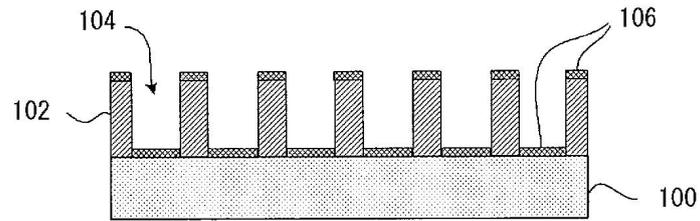
도면34



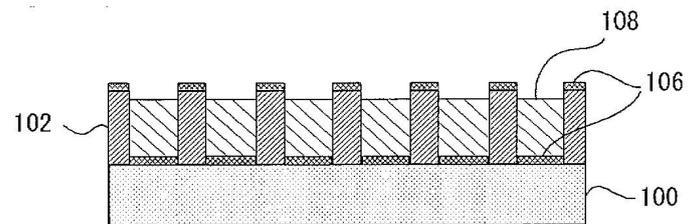
도면35



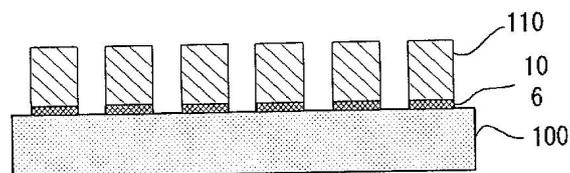
도면36



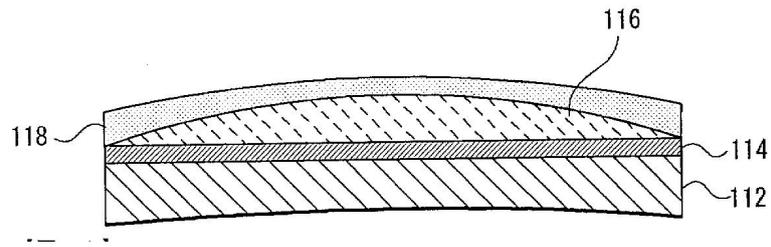
도면37



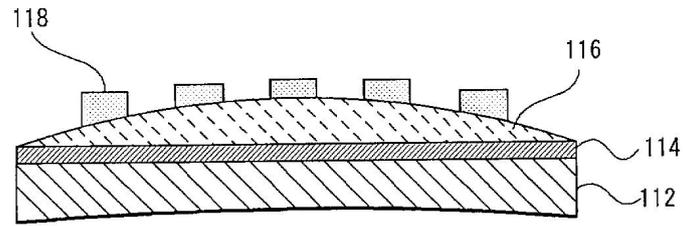
도면38



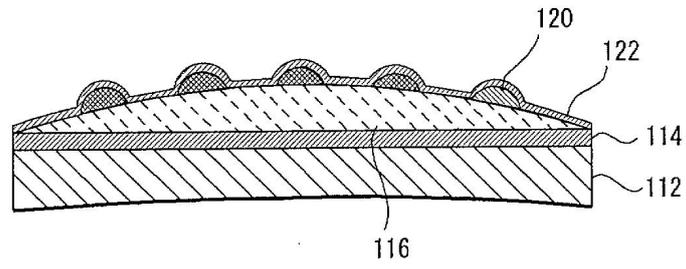
도면39



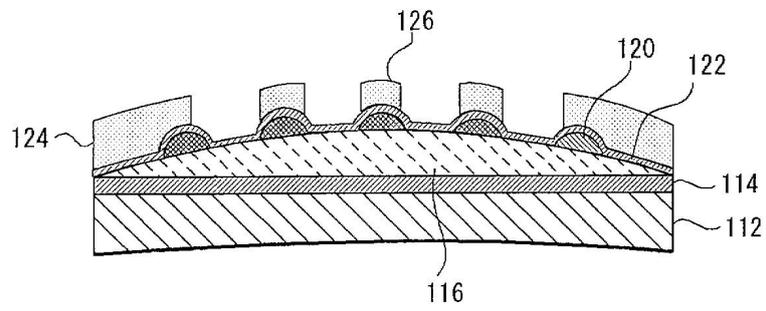
도면40



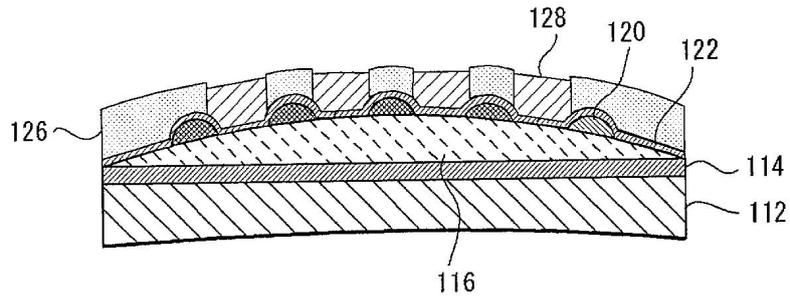
도면41



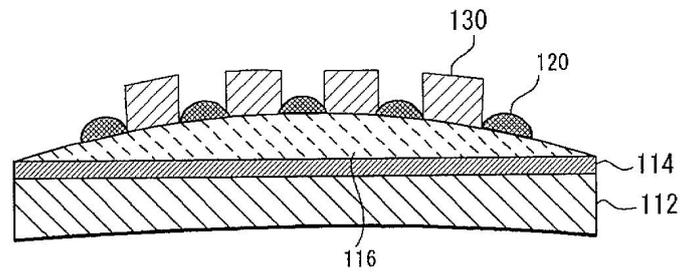
도면42



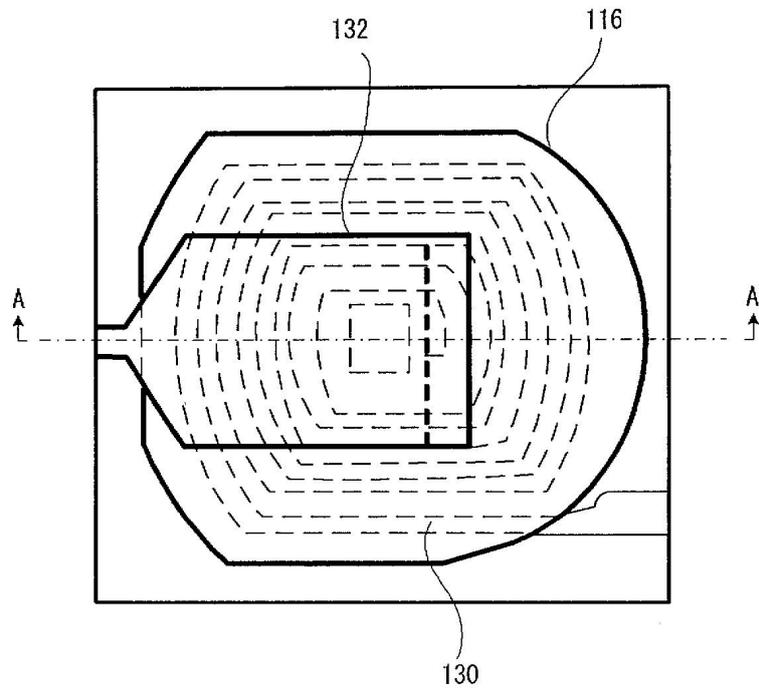
도면43



도면44



도면45



도면46

