



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월18일  
(11) 등록번호 10-0869085  
(24) 등록일자 2008년11월11일

(51) Int. Cl.  
G03F 7/023 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
G11B 7/24 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-7016107  
(22) 출원일자 2004년10월08일  
심사청구일자 2007년05월04일  
번역문제출일자 2004년10월08일  
(65) 공개번호 10-2004-0105238  
(43) 공개일자 2004년12월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/003255  
국제출원일자 2003년03월28일  
(87) 국제공개번호 WO 2003/085455  
국제공개일자 2003년10월16일  
(30) 우선권주장  
10/120,952 2002년04월11일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP0284868 A2\*  
JP02177031 A\*  
EP0273026 A  
US6238831 B1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시카이가이샤  
일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄  
그린코트  
(72) 발명자  
와넳 스탠리 에프  
미국 뉴저지주 07076 스카치 플레인즈 프랜시스  
레인 3  
플래스 로버트 알.  
미국 뉴저지주 07601 하켄색 아파트먼트 #218 폴  
리플라이로드 70  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김성기

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 오현식

(54) 용매로서 아세탈 및 케탈을 포함하는 포토레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명은 a) 노볼락 수지 및 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 막 형성 수지, b) 광활성 화합물 또는 광산 발생제 및 c) 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물을 포함하는 상기 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물과 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또, a) 임의의 상기 포토레지스트 조성물로 적당한 기판을 피복하는 단계, b) 상기 기판을 소성하여 실질적으로 용매를 제거하는 단계, c) 포토레지스트 막을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, 및 d) 상기 피복된 기판의 이미지 형성 방식으로 노광된 영역 또는 대안적으로 노광되지 않은 영역을 적당한 현상제로 제거하는 단계를 포함하는 포토레지스트 조성물의 이미지 형성 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**오버랜더 조셉 이.**

미국 뉴저지주 08865 필립스버그 웨스포드 코트 31

**맥켄지 더글라스**

미국 펜실베이니아주 18045 이스톤 덴베리 드라이브  
4003

---

**주앙 홍**

미국 뉴저지주 08869 래리탄 보운즈 레인 57

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

a) 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 막 형성 수지; b) 하나 이상의 광활성 화합물 또는 광산 발생제 및 c) 1, 3-디옥솔란, 디메톡시메탄 및 디에톡시메탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물을 포함하는 포토레지스트 조성물.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제1항에 있어서, 용매 조성물은 1,3-디옥솔란을 포함하는 것인 포토레지스트 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 용매 조성물은 1,3-디옥솔란과, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매의 혼합물인 것인 포토레지스트 조성물.

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

제1항에 있어서, 광활성 화합물은 디아조나프토퀸 설포네이트 에스테르인 것인 포토레지스트 조성물.

### 청구항 12

삭제

### 청구항 13

제1항에 있어서, 광산 발생제를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물인 것인 포토레지스트 조성물.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 레지스트 막 두께가 1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 인 포토레지스트를 형성할 수 있는 것인 포토레지스트 조성물.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 포토레지스트의 막 두께는 30  $\mu\text{m}$  이상인 것인 포토레지스트 조성물.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 포토레지스트의 막 두께는 50  $\mu\text{m}$  이상인 것인 포토레지스트 조성물.

#### 청구항 17

- a) 제1항의 포토레지스트 조성물의 막으로 기판을 피복하는 단계,
- b) 상기 기판을 소성하여 실질적으로 용매를 제거하는 단계,
- c) 상기 포토레지스트 막을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, 및
- d) 상기 피복된 기판의 이미지 형성 방식으로 노광된 영역 또는 대안적으로 노광되지 않은 영역을 적당한 현상제로 제거하는 단계

를 포함하는, 포토레지스트 조성물의 이미지 형성 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 포토레지스트 조성물 막의 막 두께는 단계(b) 후에 30  $\mu\text{m}$  이상인 것인 방법.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 포토레지스트 조성물 막의 막 두께는 단계(b) 후에 50  $\mu\text{m}$  이상인 것인 방법.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 기판은 반도체 웨이퍼인 것인 방법.

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

삭제

### 명세서

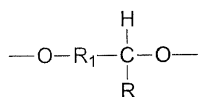
### 기술분야

<1> 본 발명은 포토레지스트 조성물 및 상기 포토레지스트 조성물을 사용하여 기판에 이미지를 형성하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

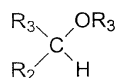
- <2> 포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작에서와 같이 소형화된 전자 부품을 제조하는 마이크로 리소그래피 방법에 사용된다. 일반적으로, 이들 방법에서는, 먼저 집적회로 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 재료에 포토레지스트 조성물의 얇은 피막을 도포한다. 이후 피복된 기판을 소성하여 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매를 증발시키고 피막을 기판에 고정시킨다. 다음에, 기판 상에 피복된 포토레지스트를 이미지 형성 방식으로 방사선에 노광시킨다.
- <3> 방사선 노광으로 피복된 표면의 노광 영역에서 화학적 변화가 일어난다. 가시광선, 자외선(UV), 전자 빔 및 X-선 방사 에너지가 오늘날 마이크로 리소그래피 공정에서 보편적으로 사용되는 유형의 방사선이다. 이러한 이미지 형성 방식의 노광 후, 피복된 기판을 현상제 용액으로 처리하여, 포토레지스트의 방사선 노광 또는 비노광 영역을 용해시켜 제거한다.
- <4> 반도체 장치의 소형화 경향으로 이러한 소형화와 관련된 난점들을 극복하기 위하여 점점 더 낮은 파장의 방사선을 감지하는 신규한 포토레지스트 및 복잡한 멀티레벨 시스템을 사용하게 되었다.
- <5> 포지티브-작용성 및 네가티브-작용성의 두가지 유형의 포토레지스트 조성물이 존재한다. 네가티브-작용성 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광시킬 경우, 방사선에 노광된 레지스트 조성물의 영역은 현상액 용액에 덜 가용성이 되는 반면(예를 들어, 가교결합 반응이 일어남), 포토레지스트 피막의 비노광 영역은 이러한 용액에 비교적 가용성으로 남아 있다. 따라서, 노광된 네가티브-작용성 레지스트를 현상액 용액으로 처리하면, 포토레지스트 피막의 비노광 영역이 제거되고 피막 중에 네거티브 이미지가 형성됨으로써, 포토레지스트 조성물을 증착시킨 아래의 기판 표면의 소정 부분이 노출되게 된다.
- <6> 다른 한편, 포지티브-작용성 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광시킬 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액 용액에 더 가용성이 되는 반면(예를 들어, 탈보호 반응이 일어남), 노광되지 않은 영역은 현상제 용액에 비교적 불용성으로 남아 있다. 따라서, 노광된 포지티브-작용성 포토레지스트를 현상액 용액으로 처리하면, 피막의 노광 영역이 제거되고 포토레지스트 피막 중에 포지티브 이미지가 형성된다. 마찬가지로, 아래 있는 기판의 소정 부분이 노출된다.
- <7> 일반적으로, 포지티브 작용성 포토레지스트 조성물이 해상력 및 패턴 전사 특성이 보다 양호하므로 네가티브-작용성 레지스트보다 현재 더 선호된다. 포토레지스트 해상도는 레지스트 조성물이 노광 및 현상 후 고도의 이미지가 선명도로 포토마스크로부터 기판으로 전사할 수 있는 최소의 특징으로서 정의된다. 오늘날, 다수의 제조 용도에서, 1 마이크로 미만의 레지스트 해상도가 필요하다. 또한, 현상된 포토레지스트 벽 프로파일은 기판에 대하여 수직에 가까울 것이 거의 항상 요구된다. 레지스트 피막의 현상 및 비현상 영역간의 이러한 경계가 기판 상에 마스크 이미지의 정확한 패턴 전사로 번역된다. 이것은 최소화에의 압력이 장치 상에서의 주요 치수를 감소시키므로 더 중요해진다.
- <8> 포토스피드 특성, 초점 깊이 및 측벽 프로파일 형상을 우수하게 하는 포토레지스트 조성물을 얻는 것이 바람직하며 유리하다. 특히 후막 레지스트(예를 들어, 20 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 초과)의 경우, 포토스피드가 빠를 것이 요구된다. 본 발명은 이러한 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <9> 각각 1981년 10월 13일 및 1982년 10월 26일 발행된 미국 특허 제4,294,909호 및 제4,356,252호(발명자 Lee)에는 1종 이상의 유기 중합체 결합체(a), 활성 방사선의 흡수시 산을 발생시키는 감광제(b) 및 상기 특허들에서 정의된 바와 같은 하기 화학식 c 및 d로 표시되는 기로부터 취한 1종 이상의 화합물을 포함하는 네가티브-작용성 광이미징 조성물 층이 포함된 지지체를 포함하는 감광성 성분이 개시되어 있다(상기 결합체(b)는 하기 화합물(c) 또는(d) 또는 이들의 조합물의 분해 생성물에 의하여 가소화됨).

<10> 화학식 c



<11>

<12> 화학식 d



<13>

- <14> 감광성 원소는 컬러 프루프를 제조하는 데 유용하다.
- <15> Sumitomo Chemical Co사의 일본 특허 출원 제JP9031044호(발명자, Atsushi)에는, 반응 용매로서 안정성에 임의의 문제가 없는 1,3-디옥솔란을 사용함으로써 높은 반응 속도로 과립 직경이 큰 결정에서 여과 시간을 단축시킬 수 있는 아지드계 감광제를 생성시키는 문제를 해결하기 위하여, 1,3-디옥솔란을 함유하는 용매 중에서 페놀계 히드록실기를 갖는 화합물(예를 들어, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논)을 2-나프토크논 디아지드-4- 또는 2-나프토크논 디아지드-5-설포닐 할라이드 (예를 들어, 1,2-나프토크논 디아지드-4- 또는 2-나프토크논 디아지드-5-설포닐 클로라이드)와 축합시켜 나프토크논 디아지드계 감광제를 얻는 것이 개시되어 있다. 반응은 바람직하게는 염기의 존재하에 실시되며, 트리에틸아민 등이 염기로서 사용된다. 염기는 바람직하게는 1,2-나프토크논 디아지드-4 또는 1,2-나프토크논 디아지드-5-설포닐 할라이드에 대하여 1.05~1.3의 몰비로 사용된다.
- <16> 본 발명의 개요
- <17> 본 발명은 a) 노볼락 수지 및 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 막 형성 수지, b) 하나 이상의 광활성 화합물 또는 광산 발생제 및 c) 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 함유하는 용매 조성물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <18> 본 발명은 또한, 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물과 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <19> 본 발명은 또한,
- <20> a) 임의의 상기 포토레지스트 조성물로 적당한 기판을 피복하는 단계,
- <21> b) 상기 기판을 소성하여 실질적으로 용매를 제거하는 단계,
- <22> c) 포토레지스트 막을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, 및
- <23> d) 상기 피복된 기판의 이미지 형성 방식으로 노광된 영역 또는 대안적으로 노광되지 않은 영역을 적당한 현상제로 제거하는 단계
- <24> 를 포함하는 포토레지스트 조성물의 이미지 형성 방법을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

- <25> 본 발명은 노볼락 수지 및 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 막 형성 수지, b) 하나 이상의 광활성 화합물 또는 광산 발생제 및 c) 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 함유하는 용매 조성물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <26> 본 발명의 노볼락 수지는 문헌["Chemistry and Application of Phenolic Resins", Knop A. and Scheib, W.; Springer Verlag, New York, 1979, 4장]에 예시된 바와 같은, 포토레지스트 업계에서 통상적으로 사용되는 것들이다.
- <27> 노볼락 수지는 일반적으로 하나 이상의 페놀계 화합물과 하나 이상의 알데히드 공급원의 첨가-축합 반응 생성물을 포함한다. 페놀계 화합물은 예를 들어 크레졸(모든 이성질체 포함), 크실레놀(예를 들어, 2,4- 및 2,5-크실레놀)을 포함한다.
- <28> 본 발명에 사용될 수 있는 알데히드 공급원에는 포름알데히드, 파라포름알데히드, 트리옥산, 아세트알데히드, 클로로아세트알데히드 및 이러한 알데히드 공급원의 반응성 등가물이 포함된다. 이들 중에서, 포름알데히드 및 파라포름알데히드가 바람직하다. 또한, 상이한 2 이상의 알데히드의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <29> 첨가-축합 반응에 사용되는 산 촉매에는 염산, 황산, 포름산, 아세트산, 옥살산, p-톨루엔설폰산 등이 포함된다.
- <30> 폴리히드록시스티렌은 비닐페놀의 단일 중합체; 비닐페놀 및 아크릴레이트 유도체, 아크릴로니트릴, 메타크릴레이트 유도체, 메타크릴로니트릴, 스티렌 또는 스티렌 유도체(예, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐페놀의 단일 중합체로부터 유도된 o-수소화 수지)의 공중합체; 및 비닐페놀 및 상기한 아크릴레이트 유도체, 메타크릴레이트 유도체 및 스티렌 유도체의 공중합체로부터 유도된 수소화 수지를 비롯한 임의의 폴리히드록시스티렌일 수 있다. 또한, 원래의 폴리히드록시스티렌 중의 몇몇 히드록실기의 수소 원자가 알카리-가용성-억제기로 치환된, 치환된 폴리히드록시스티렌을 적당히 사용할 수 있다. 이러한 알카리-가용성-억제기는 예를 들어 tert-부틸기,

tert-부톡시카르보닐기, tert-아미노옥시카르보닐기, 에톡시에틸기, 메톡시프로필기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 벤질기 또는 트리메틸실릴기일 수 있다.

- <31> 광산 성분(이하에서는 PAC라 함)은 포토레지스트 조성물용으로 유용하다고 공지된 임의의 화합물일 수 있다. 이것은 폴리히드록시 화합물의 디아조나프토퀸은 설포네이트 에스테르인 것이 바람직하다. 이것은 염기성 촉매의 존재하에 2~7개의 페놀계 성분을 갖는 폴리히드록시 화합물로 1,2-나프토퀸디아지드-5-설포닐 클로라이드 및 /또는 1,2-나프토퀸디아지드-4-설포닐 클로라이드를 에스테르화하여 제조할 수 있다.
- <32> PAC 주쇄로서 사용되는 폴리히드록시 화합물 한 분자당 페놀계 성분의 수는 바람직하게는 2~7, 더 바람직하게는 3~5이다.
- <33> 폴리히드록시 화합물의 대표적인 몇가지 예는 하기와 같다:
- <34> (a) 폴리히드록시벤조페논, 예를 들어 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,4,4'-트리히드록시벤조페논, 2,4,6-트리히드록시벤조페논, 2,3,4-트리히드록시-2'-메틸벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,4,6,3',4'-펜타히드록시벤조페논, 2,3,4,2',4'-펜타히드록시-벤조페논, 2,3,4,2',5'-펜타히드록시벤조페논, 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논 및 2,3,4,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논;
- <35> (b) 폴리히드록시페닐알킬케톤, 예를 들어 2,3,4-트리히드록시아세토펜, 2,3,4-트리히드록시페닐펜틸케톤 및 2,3,4-트리히드록시페닐헥실케톤;
- <36> (c) 비스(폴리히드록시페닐)알칸, 예를 들어 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄, 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄 및 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판;
- <37> (d) 폴리히드록시벤조에이트, 예를 들어 프로필 3,4,5-트리히드록시-벤조에이트, 페닐 2,3,4-트리히드록시벤조에이트 및 페닐 3,4,5-트리히드록시벤조에이트;
- <38> (e) 비스 (폴리히드록시벤조일)알칸 또는 비스(폴리히드록시벤조일)아릴, 예를 들어 비스(2,3,4-트리히드록시벤조일)메탄, 비스(3-아세틸-4,5,6-트리히드록시페닐)메탄, 비스(2,3,4-트리히드록시벤조일)벤젠 및 비스(2,4,6-트리히드록시벤조일)벤젠;
- <39> (f) 알킬렌 디(폴리히드록시벤조에이트), 예를 들어 에틸렌글리콜-디(3,5-디히드록시벤조에이트) 및 에틸렌 글리콜디(3,4,5-트리히드록시벤조에이트);
- <40> (g) 폴리히드록시비페닐, 예를 들어 2,3,4-비페닐트리올, 3,4,5-비페닐트리올, 3,5,3'5'-비페닐테트롤, 2,4,2',4'-비페닐테트롤, 2,4,6,3',5'-비페닐펜톨, 2,4,6,2',4',6'-비페닐헥솔 및 2,3,4,2',3',4'-비페닐헥솔;
- <41> (h) 비스(폴리히드록시)설파이드, 예를 들어 4,4'-티오비스(1,3-디히드록시)벤젠;
- <42> (i) 비스(폴리히드록시페닐)에테르, 예를 들어 2,2'4,4'-테트라히드록시디페닐 에테르;
- <43> (j) 비스(폴리히드록시페닐)설포사이드, 예를 들어 2,2'4,4'-테트라히드록시디페닐설포사이드;
- <44> (k) 비스(폴리히드록시페닐)설포, 예를 들어 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐설포;
- <45> (l) 폴리히드록시트리페닐메탄, 예를 들어 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4',4''-트리히드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트리페닐메탄, 4,4',3'',4''-테트라히드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트리페닐메탄, 4,4',2'',3'',4''-펜타히드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트리페닐메탄, 2,3,4,2',3',4'-헥사히드록시-5,5'-디아세틸트리페닐메탄, 2,3,4,2',3',4',3'',4''-옥타히드록시-5,5'-디아세틸트리페닐메탄 및 2,4,6,2',4',6'-헥사히드록시-5,5'-디프로피오닐트리페닐메탄;
- <46> (m) 폴리히드록시-스피로비-인단, 예를 들어 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비-인단-5,6,5',6'-테트롤, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비-인단-5,6,7,6',7'-헥솔 및 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비-인단-4,5,6,4',5',6'-헥솔;
- <47> (n) 폴리히드록시프탈라이드, 예를 들어 3,3-비스(3,4-디히드록시페닐)프탈라이드, 3,3-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프탈라이드 및 3',4',5',6'-테트라히드록시스피로(프탈라이드-3,9'-크산텐);
- <48> (o) 일본 제4-253058호에 개시된 폴리히드록시 화합물, 예를 들어  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스 (4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스 (3,5-디에틸-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스 (3,5-디-n-프로필-



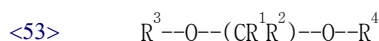
4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(3,5-디이소프로필-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(3,5-디-n-부틸-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(3-메톡시-4-히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -트리스(2,4-디히드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐티오메틸)메시틸렌, 1-[ $\alpha$ -메틸- $\alpha$ -(4'-히드록시페닐)에틸]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha'$ -비스(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[ $\alpha$ -메틸- $\alpha$ -(4'-히드록시페닐)에틸]-3-[ $\alpha$ ,  $\alpha'$ -비스(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[ $\alpha$ -메틸- $\alpha$ -(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[ $\alpha$ -메틸- $\alpha$ -(3'-메톡시-4'-히드록시페닐)에틸]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -비스(3'-메톡시-4'-히드록시페닐)에틸]벤젠 및 1-[ $\alpha$ -메틸- $\alpha$ -(2',4'-디히드록시페닐)에틸]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -비스(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠.

<49> o-퀴논디아지드 광활성 화합물에는 노블락 수지와 o-퀴논디아지드 설포닐 클로라이드의 축합 반응 생성물이 포함된다. 이들 축합 생성물(캐핑된 노블락으로도 불림)은 폴리히드록시 화합물의 o-퀴논디아지드 에스테르 대신 또는 폴리히드록시 화합물의 o-퀴논디아지드 에스테르와 함께 사용될 수 있다. 다수의 미국 특허에는 이러한 캐핑된 노블락이 개시되어 있다, 미국 특허 제5,225,311호는 이러한 한 예이다.

<50> 본 발명의 광산 발생제(PAG)는 포토레지스트 조성물에 유용한 당업자에 공지된 임의의 PAG일 수 있다. PAG는 산 형성의 양자 수율 또는 광흡수와 같은 광 반응 특성을 지배하고, 더 나아가 산 강도, 유동성 또는 휘발성과 같은 생성 산의 특성을 지배하므로, 포지티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트 및 네가티브-작용성의 화학적으로 증폭된 레지스트 둘다의 이미지 형성 방법에서 중요한 역할을 한다.

<51> 포지티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트 및 네가티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트 둘다에 대해 유용한 PAG에는 이온성 오염염, 특히 강한 비-친핵성 음이온을 갖는 설포늄염 또는 요오도늄염(미국 특허 제 4,058,400호 및 미국 특허 제4,933,377호), 예를 들어, 헥사플루오로안티모네이트 및 트리플루오로메탄 설포네이트(미국 특허 제 5,569,784) 또는 지방족/방향족 설포네이트(미국 특허 제 5,624,787)가 포함된다. 또한, 상기 언급한 설포산염을 생성시키는 다수의 비이온성 PAG는 포지티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트 및 네가티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트 재료 둘다에 대해 개시되어 있다(미국 특허 제5,286,867호 및 미국 특허 제5,338,641호). 또, PAG를 생성시키는 특정 할로겐화수소는 네가티브-작용성 화학적으로 증폭된 레지스트용으로 유용한 것으로 제안되었다(미국 특허 제5,599,949호). PAG는 일반적으로 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물에 사용된다. 이와 같이, 본 발명 포토레지스트 조성물은 PAG를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물일 수 있다.

<52> 본 발명 용매 조성물의 아세탈 및 케탈은 비환식 및 환식 화합물을 둘다 포함한다. 한 구체예에서, 비환식 아세탈 또는 케탈은 하기 화학식으로 나타내어진다:



<54> 상기 화학식에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_1 \sim$  약  $C_{10}$ , 한 구체예에서는  $C_{1-5}$ 의 히드로카빌기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1 \sim$  약  $C_{10}$ , 한 구체예에서는  $C_{1-5}$ 의 히드로카빌기이다.

<55> 본 발명에 유용한 비환식 화합물의 두 바람직한 예는 디메톡시메탄 및 디에톡시에탄이다.

<56> 본원에서 사용될 때, "히드로카빌 치환기" 또는 "히드로카빌기"는 당업자에 널리 공지된 통상적인 의미로 사용된다. 구체적으로는, 탄화수소 특성이 지배적이고 탄소 원자가 분자의 나머지에 직접 결합되어 있는 기를 말한다. 히드로카빌기의 예로는 하기와 같은 것이 포함된다:

<57> (1) 탄화수소 치환기, 즉, 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알케닐) 치환기, 지환족(예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환기 뿐만 아니라 환식 치환기(여기서, 고리는 분자의 또다른 부분을 통하여 완성됨. 예를 들어, 2개의 치환기가 함께 지환족 라디칼을 형성함);

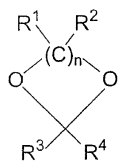
<58> (2) 치환된 탄화수소 치환기, 즉, 본 발명의 맥락에서는 탄화수소 치환기를 변화시키지 않는 비-탄화수소기(예를 들어, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시)를 함유하는 치환기;

<59> (3) 헤테로 치환기, 즉, 본 발명 문맥에서는 탄화수소의 특성이 우세하고 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소가 아닌 다른 것을 함유하는 치환기. 헤테로원자에는 황, 산소, 질소가 포함되고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환기가 포함된다. 일반적으로, 매 10개의 탄소 원자에 대하여 2 이하, 바람직하게는 1 이



하의 비-탄화수소 치환기가 히드로카빌기 중에 존재할 것이며, 일반적으로, 히드로카빌기 중에는 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.

<60> 한 구체예에서, 환식 아세탈 또는 케탈은 4~7원 고리 화합물이다. 한 구체예에서, 고리 화합물은 하기 화학식으로 나타내어진다:



<61>

<62> 상기 화학식에서,  $R^1 \sim R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_1 \sim$  약  $C_{10}$ 의 히드로카빌기이고, n은 1, 2, 3 또는 4이다.

<63> 특히 바람직한 구체예에서, 환식 아세탈 또는 케탈은 1,3-디옥솔란이다.

<64> 본 발명에서 주장되는 아세탈 및 케탈 외에 용매 조성물은 하나 이상의 적당한 포토레지스트 용매를 더 포함할 수 있다. 유용한 포토레지스트 용매에는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트[예, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜 프로필 에테르 아세테이트], 메틸 벤젠, 디메틸벤젠, 메틸에틸 케톤, 2-헵타논, 아니솔, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 시클로헥사논, 에틸-2-히드록시 프로피오네이트[에틸 락테이트 (EL)], 에틸-2-히드록시-2-메틸 프로피오네이트, 에틸 히드록시아세테이트, 2-히드록시-3-메틸 부타노에이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시 프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-에톡시 프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 이들 유기 용매는 개별적으로 또는 조합하여(즉, 다른 것들과의 혼합물로서) 사용할 수 있다.

<65> 포토레지스트 조성물은, 레지스트막 두께가 한 구체예에서는 1~100 마이크로미터( $\mu m$ ), 한 구체예에서는 10~90  $\mu m$ , 한 구체예에서는 20~75  $\mu m$ , 한 구체예에서는 30  $\mu m$  이상, 한 구체예에서는 50  $\mu m$  이상인 포토레지스트를 형성할 수 있다. 즉, 본 발명 포토레지스트 조성물은 후막 포토레지스트를 형성하는 데 유용하다.

<66> 본 발명은 또한, 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물과 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<67> 폴리카르보네이트 수지는 미국 특허 제6,359,028 B1호에 개시된 바와 같이 방향족 디히드록시 화합물 또는 방향족 디히드록시 화합물의 혼합물 및 소량의 폴리히드록시 화합물을 포스겐 또는 탄산의 디에스테르와 반응시켜 제조한 선형 또는 분지형 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 단독중합체 또는 공중합체를 비롯한 임의의 폴리카르보네이트 수지일 수 있다.

<68> 방향족 디히드록시 화합물로서, 비스(히드록시아릴)알칸, 예를 들어 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(=비스페놀 A), 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판(=테트라브로모-비스페놀 A), 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(3-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄 또는 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄; 비스(히드록시아릴)시클로알칸, 예를 들어 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로펜탄 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산; 디히드록시-디아릴 에테르, 예를 들어 4,4'-디히드록시-디페닐 에테르 또는 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 에테르; 디히드록시-디아릴 설파이드, 예를 들어 4,4'-디히드록시-디페닐 설파이드 또는 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 설파이드; 디히드록시-디아릴 설폰사이드, 예를 들어 4,4'-디히드록시-디페닐 설폰사이드 또는 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 설폰사이드; 디히드록시-디아릴 설폰, 예를 들어 4,4'-디히드록시-디페닐 설폰 또는 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 설폰; 히드로퀴논; 레소르신; 4,4'-디히드록시-디페닐 등을 예시할 수 있다. 이들 방향족 디히드록시 화합물은 단독으로 또는 임의의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 이 중에서, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판이 바람직하다.

<69> 또한, 플루오로글루신, 2,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-3-헵텐, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-2-헵텐, 1,3,5-트리(2-히드록시페닐)벤졸, 1,1,1-트리(4-히드록시페

닐)에탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀 또는 a,a',a''-트리(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠; 3,3-비스(4-히드록시아틸)-옥신돌 (=이사틴-비스페놀); 5-클로로이사틴-비스페놀; 5,7-디클로로이사틴-비스페놀; 5-브로모이사틴-비스페놀 등과 같은 폴리히드록시 화합물을 사용하여 분지형 폴리카르보네이트 수지를 얻을 수 있다.

<70> 바람직한 구체예에서, 폴리카르보네이트 수지는 Bayer Corporation사가 "Makrolon(등록상표) 2608"로서 시판하고 있는 비스페놀 A를 주성분으로 하는 호모폴리카르보네이트이다. 폴리카르보네이트 수지의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 한 구체예에서는 2000~100,000, 한 구체예에서는 10,000~60,000이다.

<71> 본 발명 포토레지스트 조성물의 임의의 성분에는 착색제, 염료, 찰흔방지제, 평활제, 가소제, 접착 촉진제, 속도 개선제, 용매 및 기관에 포토레지스트 조성물을 피복시키기 전에 막 형성 수지, 감작제 및 용매의 용액에 첨가할 수 있는 비이온성 계면활성제와 같은 계면활성제가 포함된다. 본 발명 포토레지스트 조성물과 함께 사용할 수 있는 염료 첨가제의 예는 Methyl Violet 2B (C.I. No. 42535), Crystal Violet (C.I. 42555), Malachite Green (C.I. No. 42000), Victoria Blue B (C.I. No. 44045) 및 Neutral Red (C.I. No. 50040)가 포함되는데, 이것은 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 1~10 중량%의 농도이다. 염료 첨가제는 기관으로부터 광의 후방 산란을 억제함으로써 증대된 해상도를 제공하는 것을 돕는다.

<72> 찰흔방지제는 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 5 중량% 농도 이하로 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 가소제는 예를 들어 인산 트리-(베타-클로로에틸)-에스테르, 스테아르산, 디캄포르, 폴리프로필렌, 아세탈 수지, 페녹시 수지 및 알킬 수지가 포함되는데, 이것은 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 1~10 중량%의 농도이다. 가소제 첨가제는 재료의 피복 특성을 개선시키며, 부드럽고 기관에 대해 균일한 두께를 형성하는 막의 도포를 가능하게 한다.

<73> 사용될 수 있는 접착 촉진제에는, 예를 들어 베타-(3,4-에폭시-시클로헥실)-에틸트리메톡시실란, p-메틸-디실란-메틸 메타크릴레이트, 비닐 트리클로로실란 및 감마-아미노-프로필 트리에톡시실란이 포함되는데, 이것은 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이하의 농도이다. 사용될 수 있는 현상 속도 증대제에는, 예를 들어 피크르산, 니코틴산 또는 니트로신남산이 포함되는데, 이것은 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하의 농도이다. 이들 증대제는 노광 영역 및 비노광 영역 둘다에서 포토레지스트 피막의 가용성을 증대시키는 경향이 있으므로, 현상 속도가 가장 중요한 사안인 경우에는 어느 정도의 콘트라스트가 손실될 수 있을지라도(즉, 포토레지스트 피막의 노광 영역은 현상제에 의하여 더 빠르게 용해될 것이나, 속도 증대로 비노광 영역으로부터 포토레지스트 피막의 손실이 더 커질 것임) 사용된다.

<74> 용매는 조성물 중 고체 중량이 95 중량% 이하인 양으로 전체 조성물 중에 존재할 수 있다. 물론 용매는 기관 상에 포토레지스트 용액의 피복 및 후속되는 건조 후에 실질적으로 제거된다. 사용될 수 있는 비이온성 계면활성제에는 예를 들어 노닐페녹시 폴리(에틸렌옥시) 에탄올, 옥틸페녹시 에탄올이 포함되는데, 이것은 막 형성 수지 및 감작제의 합산 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하의 농도이다.

<75> 본 발명은 또한

<76> a) 노볼락 수지 및 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 막 형성 수지, 광활성 화합물 또는 광산 발생제 및 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물을 포함하는 상기 포토레지스트 조성물로 적당한 기관을 피복하는 단계,

<77> b) 상기 기관을 소성하여 실질적으로 용매를 제거하는 단계,

<78> c) 포토레지스트 막을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, 및

<79> d) 상기 피복된 기관의 이미지 형성 방식으로 노광된 영역 또는 대안적으로 노광되지 않은 영역을 적당한 현상제로 제거하는 단계

<80> 를 포함하는 포토레지스트 조성물의 이미지 형성 방법을 제공한다.

<81> 본 발명은 또한

<82> a) 아세탈 및 케탈로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 조성물과 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 상기 포토레지스트 조성물로 적당한 기관을 피복하는 단계,

<83> b) 상기 기관을 소성하여 실질적으로 용매를 제거하는 단계,

- <84> c) 포토레지스트 막을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, 및
- <85> d) 상기 피복된 기판의 이미지 형성 방식으로 노광된 영역 또는 대안적으로 노광되지 않은 영역을 적당한 현상제로 제거하는 단계
- <86> 를 포함하는 포토레지스트 조성물의 이미지 형성 방법을 제공한다.
- <87> 포토레지스트 조성물은 침지, 분무, 선회 및 스핀 피복을 비롯한 포토레지스트 업계에 사용된 임의의 종래 방법에 의하여 기판에 도포될 수 있다. 예를 들어, 스핀 피복의 경우, 사용되는 스핀 장치의 유형 및 스핀 공정에 허용되는 시간이 주어지면 의도하는 두께의 피막을 제공하기 위하여 고체 함량 백분율에 관하여 레지스트 용액을 조절할 수 있다. 적당한 기판에는 규소, 알루미늄, 중합체 수지, 산화규소, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄탈륨, 구리, 폴리규소, 도자기, 알루미늄/구리 혼합물, 비소화 갈륨 및 기타 이러한 III/V족 화합물이 포함된다. 포토레지스트 조성물은 또한 반사 방지 피막 상에 피복될 수 있다.
- <88> 개시된 절차에 의하여 제조된 포토레지스트 조성물은 열적으로 성장된 규소/이산화규소-피복된 웨이퍼에 적용하기에 특히 적합하며, 마찬가지로 마이크로프로세서 및 기타 소형화된 집적 회로 부품의 제조에 사용된다. 알루미늄/산화알루미늄 웨이퍼도 사용될 수 있다. 기판은 또한 여러가지 중합체 수지, 특히 폴리에스테르와 같은 투명 중합체를 포함할 수 있다. 기판은 알킬 디실라잔, 바람직하게는 헥사메틸 디실라잔(HMDS)을 함유하는 것과 같은, 접착 촉진된 적당한 조성물층을 가질 수 있다.
- <89> 포토레지스트 조성물은 기판 상에 피복되고, 피복된 기판은 실질적으로 용매가 모두 제거될 때까지 열처리된다. 한 구체예에서, 피복된 기판의 열 처리는 70~150℃의 온도에서, 고온 플레이트 상에서 30~180초간, 대류 오븐에서 15~90분간 피복된 기판을 가열하는 과정을 포함한다. 이러한 온도 처리는 포토레지스트 조성물 중 잔류 용매의 농도를 감소시키기 위하여 선택되나, 감광제의 실질적인 열적 분해를 야기하지 않는다. 일반적으로, 용매의 농도를 최소화시키는 것이 바람직하며, 용매가 실질적으로 모두 제거되고 두께가 1 마이크로론 차원의 포토레지스트 조성물의 박막이 기판상에 남을 때까지 제1 온도 처리를 실시한다. 바람직한 구체예에서, 온도는 95~120℃이다. 상기 처리는 용매 제거 변화율이 비교적 비유의적이 될때까지 실시한다. 온도 및 시간 선택은 사용자가 의도하는 포토레지스트 특성 뿐만 아니라 사용되는 장치 및 상업적으로 의도되는 피복 시간에 의존한다.
- <90> 이후, 피복된 기판을 활성 방사선, 예를 들어 100 nm ~ 450 nm 파장에서의 방사선(i-라인(365 nm), g-라인(436 nm), 원자외선(248 nm), ArF(193 nm) 및 F<sub>2</sub>(157 nm) 방사선 포함), x-레이, 전자 빔, 이온 빔 또는 레이저 방사선에 노광시켜, 적당한 마스크, 네거티브, 스텐실, 형판 등의 사용으로 임의의 소정 패턴으로 생성될 수 있다.
- <91> 이후, 포토레지스트 조성물로 피복된 기판은 임의로 현상 전 또는 후에 노광후 2차 소성 처리되거나 또는 열처리된다. 가열 온도는 90~150℃, 더 바람직하게는 100~130℃ 범위일 수 있다. 가열은 30초 내지 2분, 더 바람직하게는 고온 플레이트 상에서 60~90초 또는 대류 오븐에 의하여 30~45분 동안 실시될 수 있다.
- <92> 분무 현상 방법으로 현상하거나 또는 알칼리성 현상 용액에 침지함으로써, 노광된 포토레지스트-피복된 기판을 현상하여 이미지 형성 방식으로 노광된 영역(포지티브 포토레지스트) 또는 비노광 영역(네거티브 포토레지스트)을 제거한다. 용액은 예를 들어 질소 분출 교반에 의하여 교반시키는 것이 바람직하다. 기판은, 노광 또는 비노광 영역으로부터 포토레지스트 피막이 전부 또는 실질적으로 전부 용해될 때까지 현상제 중에 남아 있을 수 있다. 현상제는 암모늄 수용액 또는 알칼리 금속 수산화물을 포함할 수 있다. 현상 용액으로부터 피복된 웨이퍼를 제거한 후에, 임의의 현상후 열처리를 실시하거나 소성하여 피막의 접착성 및 에칭 용액과 기타 용액에 대한 화학적 내성을 증대시킬 수 있다. 현상후 열처리는 피막의 연화점 이하에서 기판 및 피막을 오븐 소성시키는 것을 포함할 수 있다. 공업적 적용에서, 특히 규소/이산화규소형 기판 상의 마이크로회로 유니트의 제조에서, 현상된 기판을 완충된 플루오르산계 에칭 용액으로 처리시킬 수 있다. 본 발명 포토레지스트 조성물은 산계 에칭 용액에 대해 내성을 가져, 기판의 비노광 포토레지스트-피복 영역이 효과적으로 보호된다.

## 실시예

- <93> 하기 특정 실시예들은 본 발명 조성물을 제조 및 이용하는 방법의 상세한 예시를 제공할 것이다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명 범위를 어떤 식으로든 제한 또는 한정하려는 의도가 아니며, 본 발명을 실시하기 위하여 배타적으로 이용되어야 하는 조건, 매개변수 또는 수치를 제공하는 것으로 해석되어서는 안된다. 다른 지시가 없는 한, 모든 부 및 백분율은 중량에 의한 것이며, 온도는 섭씨 온도이고, 모든 분자량은 중량 평균 분자량이다.

<94> 실시예 1

<95> 두꺼운 레지스트의 두 샘플을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 제조하였다. 샘플 A에서, 레지스트는 일반적인 레지스트 용매를 사용하여 제조하였으나, 샘플 B에서는 용매의 일부를 1,3-디옥솔란(포름알데히드와 1,2-에틸렌디올의 축합에 의하여 제조할 수 있는 환식 아세탈)으로 대체하였다.

표 1

성분	샘플 A	샘플 B
노볼락 수지*	42.17 g	42.17 g
광활성 화합물**	5.42 g	5.42 g
PGMEA	52.41 g	36.17 g
1,3-디옥솔란	---	14.24 g
계	100 g	100 g

<97> \* 산 조건하에 포름알데히드와 47.8% p-크레졸, 42% m-크레졸, 5.6% 2,4-크실레놀 및 4.6% 2,5-크실레놀과의 축합 생성물(AZ Electronic Materials, Clariant Corporation사가 "Alnovol SPN 400"으로 시판)

<98> \*\* 2,3,4-트리히드록시 벤조페논과 2,1,5 퀴논 디아지드 설폰일 클로라이드의 95% 트리스 설폰네이트 에스테르(Clariant Corporation사가 "PW 2484"로 시판)

<99> PGMEA = 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트.

<100> 규소 웨이퍼는 65  $\mu\text{m}$ 의 동일한 공칭 피복 두께로 피복되었고, 포지티브 포토마스크를 통하여 365 nm에서 노광되었다. 이후, 웨이퍼를 수산화테트라메틸암모늄 현상제로 현상하고 이미지를 분석하였다. 샘플 A는 최적 해상에 4000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 필요한 반면 샘플 B는 단지 1500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에 노광되어 포토스피드가 거의 2.5배 증가된 것을 보여 주었다. 양 레지스트는 동일한 조건하에서 50  $\mu\text{m}$  점촉홀을 해상할 수 있다.

<101> 실시예 2

<102> 네거티브 활성 포토레지스트를 제조하여 하기 표 2에 나타난 바와 같이 1,3-디옥솔란으로 일부가 대체된 용매를 함유하는 테스트 샘플 B에 대하여 표준 용매를 사용하는 상기 표 1의 대조구 샘플 A를 비교하였다.

표 2

성분	샘플 A	샘플 B
노볼락 수지 (실시예 1과 동일)	39.7 g	39.7 g
DML-POP*	1.3 g	1.3 g
Cymel 303**	6.2 g	6.2 g
DR-249***	0.8 g	0.8 g
PGMEA	50.8 g	35.8 g
1,3-디옥솔란	---	15.0 g
Megafac R-08(10%)****	1.2 g	1.2 g
계	100 g	100 g

<104> \* 2,6 디메틸올-4-(1,1,3,3-테트라메틸 부틸) 페놀 (가교결합제; Honshu Chem. Ind.사 제품)

<105> \*\* 헥사메톡시 메틸 멜라민 (가교결합제; Cytec Industries사 제품)

<106> \*\*\* 옥심 설폰네이트염 (광산 발생제; Clariant GmbH사 제품)

<107> \*\*\*\* 플르오르화된 표면활성제 (Dainippon Ink Corp.사 제품)

<108> 웨이퍼를 규소 웨이퍼 상에 건 피막 중량 30  $\mu\text{m}$ 로 피복하였다. 광역 노광 유닛을 사용하여 네거티브 마스크를 통하여 웨이퍼를 노광시켰다. 샘플 B는 샘플 A에 비하여 포토스피드가 약 15% 빨랐다. 샘플 B에 대하여 이미징된 라인의 측벽 프로파일은 샘플 A의 선명한 라인에 비하여 더 곧고 더 수직에 가까웠다.

<109> 실시예 3

<110> 포토레지스트 샘플을 혼합된 용매계로 제조하였다. 샘플 A에서는, 대조군 샘플을 표준 레지스트 용매 혼합물로 제조한 반면, 샘플 B는 하기 표 3에 나타난 바와 같이 용매계의 일부로서 1,3-디옥솔란을 함유하였다.

표 3

<111>

성분	샘플 A	샘플 B
노볼락 수지(실시예 1과 동일)	21.0 g	21.0 g
4,4' 디히드록시의 10% 용액	9.5 g	9.5 g
벤조페논* 광산화합물(실시예 1과 동일)	4.2 g	4.2 g
PGMEA	20.3 g	20.3 g
에틸 락테이트	24.0 g	---
1,3-디옥솔란	---	24.0 g

<112> \* 감작화 염료

<113> 샘플을 헥사메틸 디실라잔으로 처리한 규소 웨이퍼 상에 약 1  $\mu\text{m}$ 의 두께로 스핀 피복하고 365 nm에서 포지티브 포토마스크를 통하여 노광시켰다. 샘플 B에 대한 최적 노광은 샘플 A보다 5% 더 빨랐다. 또한, 샘플 B 이미지는 초점 약 0.3  $\mu\text{m}$ 의 개선된 깊이를 가졌다.

<114> 실시예 4

<115> 폴리카르보네이트 수지는 다수의 일반적인 유기 용매 중 가용성이 제한적이다. 이들 수지에 대한 피막 도포에서, 유일한 다른 용매는 n-메틸 피롤리돈(NMP)이었다. 시판되는 폴리카르보네이트 수지(Makrolon 2608, Bayer Corporation사 제품)의 용액(0.7% 고체 함유)을 각각 NMP 및 1,3-디옥솔란 중에서 제조하였다. 용액의 밀봉된 바이알을 50°C에서 저장하고 점도 대 시간에 대하여 샘플을 채취하였다. NMP로 제조된 용액은 약 1 주일 후 약 60 cst(mm/초) 내지 40 cst 미만의 점도 변화를 보인 반면, 1,3-디옥솔란 중에서 제조한 샘플은 불변인 채로 남아있었다.

<116> 실시예 5

<117> 상기 실시예 4에서 얻은 폴리카르보네이트 조성물(1,3-디옥솔란 또는 NMP 중 Makrolon(등록상표) 2608의 용액)을 유리 기판 상에 피복하고 스크린을 통한 고에너지 이온 방사선으로 이미징하였다[예를 들어, 1) "Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires", Toimil Molares, M.E.; Brotz, J.; Buschmann, V.; Dobrev, D.; Neumann, R.; Scholz, R.; Schuchert, I. U.; Trautmann, C.; Vetter, J. Gesellschaft für Schwerionenforschung-GSI, Darmstadt, Germany. Nuclear Instruments & Methods in physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2001), 185, 192-197; 2) "Scanning force microscopy of heavy-ion tracks", Ackermann, J.; Grafstroem, S.; Neitzert, M.; Neumann, R.; Trautmann, C.; Vetter, J.; Angert, N. Ges. Schwerionenforsch., Darmstadt, Germany. Radiat. Eff. Defects Solids (1993), 126(1-4), 213-16; 3) "Heavy-ion tracks in polycarbonate", Ferain, E.; Legras, R. Unite Chim. Phys. Hauts Polym., UCL, Louvain-la-Neuve, Belg. Radiat. Eff. Defects Solids (1993), 126(1-4), 243-6에 개시된 바와 같이]. 이미징된 영역은 중합체쇄 분리 생성물을 함유하고 현상될 수 있었던 반면 이미지가 없는 영역은 불변으로 남아있었다. 1,3-디옥솔란 중의 조성물은 주위 환경에 6개월 이상 저장하여도 소정 두께로 피복될 수 있는 반면 동일한 피복 조건하에서 NMP 중의 조성물로 가능한 피막 두께는 용액 중 중합체의 때 이른 분리로 인하여 점점 더 얇아진다. 1주일도 지나기 전에 조성물의 NMP 용액을 사용할 수 없게 되었다. NMP 용액의 이미징 성능은 이미지 영역 및 이미지가 없는 영역 간의 콘트라스트가 열화되므로 동시에 열화되었다.



실시예 6

두 포지티브 활성 레지스트를 제조하였다. 대조군 샘플 A는 표준 용매를 함유한 반면 샘플 B는 하기 표 4에 나타난 바와 같이 환식 아세탈 용매의 일부를 함유하였다.

표 4

성분	샘플 A	샘플 B
노볼락 수지	41.9%	41.9%
속도 증대 수지**	2.9%	2.9%
디아조나프토크논	4.2%	4.2%
감각화제***		
PGME	40.9%	35.7%
PGMEA	10.1%	8.9%
디에톡시메탄	---	6.4%

\* 페놀-포름알데히드 수지 (Meiwa Corp.사(일본)가 "MER-7930"로 시판)

\*\* 저 Mw의 페놀-포름알데히드 수지 (Showa Kobunshi Co., Ltd.사(일본) "Shonol CRG-951"로 시판)

\*\*\* 2,1,5-디아조나프토크논 설포닐 클로라이드로 부분 에스테르화된 올리고머 페놀-포름알데히드 수지 (Clariant사가 "PW 798"로 및 Nippon Zeon Corp.사(일본)가 "NK-280"으로 시판)

양 레지스트는 65  $\mu\text{m}$ 까지 용이하게 피복할 수 있었다. 포지티브 마스크를 통하여 이미징될 경우 둘다 회석 테트라메틸 암모늄 히드록사이드 현상제(0.26 N; AZ Electronic Materials, Clariant Corporation사가 AZ(등록상표) MIF 300으로 시판) 중에서 용이하게 현상할 수 있었다.

상기 언급된 각 문헌은 본원에 그 전체가 참고로 인용되어 있다. 실시예를 제외하고 또는 명백히 달리 지시되어 있지 않는 한 본 명세서 중에서 물질의 농도 및 양, 반응 및 공정 조건(예, 온도, 시간) 등을 구체화하는 모든 수치적인 양은 "약"이란 단어에 의하여 변형되는 것으로 이해되어야 한다.

본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용될 경우 단수 형태는 문맥상 다른 뜻임이 분명한 경우가 아니라면 복수의 의미이다. 달리 정의되지 않는 한 본원에서 사용된 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자가 통상적으로 이해하는 바와 동일한 의미를 가진다.

본 발명은 바람직한 구체예와 관련하여 설명되었으나 이의 여러가지 변형도 본 명세서를 읽는 당업자에 명백할 것으로 이해된다. 따라서, 본원에 개시된 본 발명은 첨부된 청구의 범위의 범위내에 속하는 이러한 변형을 커버하는 것으로 의도됨을 이해하여야 한다.