

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G03C 1/10(45) 공고일자 1994년08월25일
(11) 공고번호 특 1994-0007775

(21) 출원번호	특 1986-0008921	(65) 공개번호	특 1987-0004331
(22) 출원일자	1986년10월24일	(43) 공개일자	1987년05월08일
(30) 우선권주장	791,252 1985년10월25일 미국(US)		
(71) 출원인	헥스트 셀라네세 코포레이션 헤르버트 에이치.프릭케 미합중국 뉴저지 08876 서머빌 루트 202-206 노오스		

(72) 발명자
토마스 알.팜팔론
미합중국 뉴저지 07945 멘드함 에섹스 드라이브 42
(74) 대리인
이병호

심사관 : 김성완 (책자공보 제3722호)**(54) 포지티브 감광성 내식막의 제조방법****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

포지티브 감광성 내식막의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 노불락 수지 및 폴리비닐페놀 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 0-퀴논디아지드 광증감제 및 용매로서 글리콜에테르 아세테이트를 함유하는 조성물을 기판에 피복하고, 건조시킨 다음, 영상 에너지에 노출시키고, 이어서 현상함으로써 감광속도 (photospeed)가 증가된 포지티브 감광성 내식막(positive photoresist)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

미합중국 특허 제3,666,473호, 제4,115,128호 및 제4,173,470호에 기술되어 있는 바와 같이, 포지티브 감광성 내식막 조성물의 제조방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 이러한 조성물은 알칼리 가용성 폐놀-포름알데하이드 노불락 수지와 감광성 물질인 치환된 나프토퀴논디아지드 화합물을 함께 함유한다. 수지와 광증감제는 유기용매 또는 용매 혼합물에 용해되며, 목적한 특정 용도에 적합한 기판에 얇은 필름 또는 피복물로서 처리한다.

이러한 감광성 내식막 조성물의 노불락 수지 성분은 알칼리성 수용액에 가용성이지만, 나프토퀴논 광증감제는 수지에 대하여 용해를 억제제로서 작용한다. 그러나, 피복된 기판의 선택부위를 화학선에 노출시키면, 광증감제는 조사에 의해 구조적으로 변형되며, 피복물의 노출부위는 노출되지 않은 부위보다 더 가용성으로 된다. 이러한 용해율의 차이로 인하여 기판이 알칼리성 현상액에 침지되는 경우 감광성 내식막 피복물의 노출부위는 용해되는 반면, 노출되지 않은 부위는 크게 영향을 받지 않으므로 기판에 양각 무늬가 형성된다.

대부분의 경우, 노출되고 현상된 기판을 기판 부식액이나 기체 플라즈마로 처리할 것이다. 감광성 내식막 피복물은 부식제로부터 기판의 피복부위를 보호하며, 따라서, 부식제는 포지티브 감광성 내식막의 경우 화학선에 노출된 부위에 해당하는 기판의 피복되지 않은 부위만을 부식시킬 수 있다. 따라서, 현상전에 피복된 기판에 선택된 노출무늬를 생성시키기 위해 사용되는 마스크(mask), 스텐실(stencil), 형판(template) 등의 무늬에 상응하는 부식무늬 형태를 기판에 형성할 수 있다.

상기한 방법에 의해 형성된 기판의 감광성 내식막의 양각무늬는, 예를 들면, 소형 직접 전자부품의 제조에 사용되는 것과 같은 노출 마스크 또는 무늬를 포함한 각종 용도에 유용하다.

실용적인 면에서 중요한 감광성 내식막 조성물의 특성은 내식막의 감광속도, 현상 콘트라스트 (development contrast), 내식막 해상도 및 내식막 접착력 등이 포함된다.

증가된 감광속도는 특히, 예를 들면, 반복공정에 의해 다중무늬를 생성시키기 위해 수회의 노출이 필요하거나, 빛이 일련의 렌즈와 단색 필터를 통과하는 투사노출기법과 같이 강도가 저하된 광을 사용하는 곳에 적용되는 감광성 내식막에 대해서 중요하다. 따라서 증가된 감광속도는 기판에 일련의 회로형태 또는 마스크를 제조하기 위해 여러번 다중 노출하여야 하는 방법에서 사용되는 내식막 조성물에서 특히 중요하다. 최적의 조건은 특정 현상방법에서의 일정한 현상온도 및 시간과 노출되지 않은 내식막 필름의 최대 두께 손실이 초기 두께의 약 10%를 초과하지 않으면서 노출된 내식막 부위를 완전히 현상시키기 위해 선택되는 현상제 시스템을 포함한다.

현상 콘트라스트는 현상에서 노출된 부위에서의 필름손실 %와 노출되지 않은 부위에서의 필름손실%를 비교한 것을 말한다. 통상적으로, 내식막이 피복된 노출기판은 노출부위의 피복물이 거의 완전히 용해제거될 때까지 계속 현상하고, 따라서 현상 콘트라스트는 노출된 피복부위가 완전히 제거될 경우 노출되지 않은 부위에서 필름 피복손실 %를 측정하여 간단히 결정할 수 있다.

내식막 해상도는 현상된 노출부위에서 노출되는 동안 사용되는 마스크의 공간간격과 가장 작은 등간격의 선의 쌍들을 고도로 예민한 상이 나타나도록 재생시키는 내식막 시스템의 능력을 의미하는 것이다.

각종 산업적인 용도, 특히 소형 전자부품의 제조에 있어서, 감광성 내식막은 매우 가는 선과 공간넓이(1μ 정도 또는 그 이하)에 대해서 고도의 해상도를 제공하도록 요구되고 있다.

1μ 이하 정도의 매우 적은 칫수를 재생시키기 위한 내식막의 능력은 실리콘 칩 및 유사한 부품에 대규모 집적회로를 제조하는데 있어서 극히 중요하다. 그러한 칩의 회로 밀도는 사전평판기법 (photolithography techniques)이 사용된다면 내식막의 해상능력을 증가시켜야만 증가될 수 있다. 반도체산업의 이러한 목적을 위해서, 비록 내식막 피복물의 노출부위가 불용성이 되며 노출되지 않은 부위가 현상제에 의해 용해제거되는 네가티브 감광성 내식막이 널리 사용되어 왔지만, 포지티브 감광성 내식막이 본래 더 고도의 해상도를 가지며 네가티브 내식막 대신에 이용된다.

소형 집적회로 부품의 생산에서 통상적인 포지티브 감광성 내식막의 용도상 문제점은 포지티브 내식막이 일반적으로 네가티브 내식막보다 감광석도가 느리다는 점이다.

선행기술에서 포지티브 감광성 내식막 조성물의 감광속도를 개선하기 위한 많은 시도가 행해졌다. 예를 들면, 미합중국 특허 제3,666,473호에서는 두개의 폐놀포름알데하이드 노볼락 수지의 혼합물을 전형적인 광증감제와 함께 사용하였고, 이러한 노볼락 수지는 특정한 pH의 알칼리성 용액에서의 이들의 용해도와 운점(Cloud points)으로 정의하고 있다. 미합중국 특허 제4,115,128호에서는 감광속도를 증가시키기 위해 폐놀성 수지와 나프토퀴논디아지드 광증감제에 유기산 사이클릭 무수물로 구성된 세번째 성분을 가하였다.

본 발명은 내식막 침식율, 플라즈마 부식율 및 내식막 콘트라스트를 그대로 유지하거나 증가시키면서 실질적으로 증가된 감광속도를 나타내는 개선된 포지티브 작용성 감광성 내식막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 뜻밖에도, 이러한 개선된 내식막은 노볼락 수지와 퀴논디아지드 광증감제를 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트 성분과 혼합할 때 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이러한 성분은 수지와 광증감제에 대한 용매로서 작용하여 기판에 대한 내식막의 적용을 용이하게 한다. 이러한 성분은 감광성 내식막을 형성하는데 유용한 다른 용매에 비해 낮은 독성을 나타낸다.

본 발명은 노볼락 및 폴리비닐페놀 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 0-퀴논디아지드 광증감제 및 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트로 이루어진 용매 조성물을 함유하는 조성물을 제조하고, 당해 조성물을 기판에 피복하여 조성물이 충분히 비점착성이지만 건조된 피복물의 중량을 기준으로 하여 약 1 내지 30%의 잔여 용매를 함유하도록 건조시키고, 조성물을 영상 에너지에 노출시킨 다음, 알칼리성 현상 수용액을 사용하여 노출부위의 조성물을 제거함을 특징으로 하여 감광성 내식막을 제조하는 방법을 제공한다.

잔여 용매 함량은 건조된 피복물의 중량을 기준으로 약 5 내지 20%가 바람직하다. 이러한 함량은, 예를 들면, 카보닐의 용매 흡수를 IR로 감지하거나 중량법으로 측정할 수 있다.

바람직한 태양에 있어서, 본 발명은 노볼락 수지, 퀴논디아지드 광증감제 및 조성물의 감광속도를 증가시키기에 충분한 양의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트로 구성된 포지티브 작용성 감광성 조성물을 사용한다. 아세테이트는 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트가 가장 바람직하다.

본 발명이 감광성 내식막은 선행기술의 포지티브 감광성 내식막에 비하여 증가된 감광속도를 나타내는 이외에 고도의 해상도와 우수한 현상 콘트라스트 및 접착성을 나타낸다. 이러한 감광속도를 적당하게 증가시킨 반면, 동시에 해상도와 콘트라스트를 감소시킨 몇몇 선행기술의 수지와 현저하게 대조된다.

상술한 바와 같이, 본 발명은 노볼락 또는 폴리비닐페놀 수지, 퀴논디아지드 광증감제 및 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트를 함유하는 조성물을 제공한다. 바람직한 아세테이트 화합물은 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트이다.

감광성 조성물을 제조하기 위해 사용할 수 있는 노볼락 수지의 제조방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 노볼락 수지의 제조방법은 문헌[참조 : Chemistry and Application of Phenolic Resins, Knop A. and Scheib, W. : Springer Verlag, New York, 1979 in chapter 4]에 기술되어 있다. 파라비닐페놀과 폴리비닐페놀은 미합중국 특허 제3,869,292호 및 제4,439,516호에 기술되어 있다. 마찬가지로 0-퀴논디아지드의 용도는, 문헌[참조 : Light Sensitive Systems, Kosar, J. : John Wiley & Sons, New York, 1965 in Chapter 7. 4]에 설명되어 있는 바와 같이, 속련인에게 널리 공지되어 있다. 본 발명의 제조방법의 성분인 이러한 광증감제는 포지티브 감광성 내식막 조성물의 경우 당해 분야에서 통상적으로 사용하는 치환된 나프토퀴논디아지드 중감제의 그룹중에서 선택한다. 이러한 중감제는, 예를 들면, 미합중국 특허 제2,797,213호, 제3,106,465호, 제3,148,983호, 제3,130,047호, 제3,201,329호, 제3,785,825호 및 제3,802,885호에 기술되어 있다. 유용한 감광제에는 하이드록시 벤조페논 등의 폐놀성 화합물과 축합된 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-5-솔포닐 클로라이드 및 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-4-솔포닐 클로라이드가 포함된다.

바람직한 태양에 있어서, 감광성 내식막 조성물의 고체, 즉 수지와 퀴논디아지드의 비율은 바람직하게는 수지가 약 15 내지 약 99%이고, 퀴논디아지드가 약 1 내지 약 85%이다. 더욱 바람직한 수지의 범위는 고체 내식막 부분의 중량을 기준으로 약 50 내지 약 90%이며, 가장 바람직한 범위는 약 65 내지 85%이다. 더 바람직한 디아지드의 범위는 조성물의 고체 부분의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 50%이며, 가장 바람직한 범위는 약 15 내지 약 35%이다. 내식막 조성물의 제조에 있어서, 아세테

이트가 전체 내식막 조성물의 중량을 기준으로 약 40 내지 약 90% 존재하도록 수지와 디아지드를 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트와 혼합한다. 아세테이트의 더 바람직한 범위는 전체 내식막 조성물의 중량을 기준으로 약 60 내지 약 83%이며, 가장 바람직한 범위는 약 65 내지 약 70%이다.

착색제, 염료, 칠흔방지제, 가소제, 접착촉진제, 속도증진제, 용매 및 계면활성제(예를 들면, 비이온성 계면활성제) 등의 첨가제를 용액이 기판에 피복되기 전에 수지, 광증감제 및 아세테이트의 용액에 가할 수 있다.

본 발명의 감광성 내식막 조성물과 함께 사용할 수 있는 염료 첨가제의 예에는 노볼락과 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 1 내지 10중량%의 메틸 바이올렛 2B(Methyl Violet 2B)(C.I. No. 42535), 크리스탈 바이올렛(Crystal Violet)(C.I. 42555), 말라카이트 그린(Malachite Green)(C.I. No 42000), 빅토리아 블루B(Victoria Blue B) (C.I. No 44045) 및 뉴트럴 레드(Neutral red) (C.I. No 50040) 등이 포함된다. 염료 첨가제는 기판을 벗어난 빛의 후방 산란을 억제하여 해상도가 증가되도록 돋는다.

찰흔방지제는 수지와 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 5중량% 이하로 사용할 수 있다.

사용할 수 있는 가소제의 예에는 노볼락과 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 1 내지 10중량%의 인산트리(β -클로로에틸)에스테르, 스테아르산, 다카포, 폴리프로필렌, 아세틸 수지, 페녹시 수지 및 알킬 수지 등이 포함된다. 가소제 첨가제는 재료의 피복특성을 향상시키고 기판에 두께가 균일하고 유연한 필름을 적용가능하게 한다.

사용할 수 있는 접착 촉진제의 예에는 노볼락과 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 4중량% 이하의 β -(3,4-에폭시-사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, p -메틸-디실란-메틸메타크릴레이트, 비닐트리클로로실란 및 r -아미노프로필 트리에톡시실란이 포함된다.

사용할 수 있는 속도증진제의 예에는 노볼락과 증감제의 혼합 중량을 기준으로 20중량% 이하의 피크르산, 니코틴산 또는 니트로신남산 등이 포함된다. 이들 증진제는 노출부위와 노출되지 않은 부위에서 감광성 내식막 피복물의 용해성을 증가시키는 경향이 있으며, 따라서 이들은 어느 정도의 콘트라스트가 저하될지라도 현상속도가 우선하는 경우의 용도에 사용할 수 있다 : 즉, 감광성 내식막 피복물의 노출부위가 현상제에 의해 더 신속히 용해될 수 있으나, 속도증진제는 노출되지 않은 부위에서의 감광성 내식막 피복물의 더 큰 손실을 초래할 것이다.

용매는 크실렌, 부틸 아세테이트 및 셀로솔브[®](Cellosolve[®]) 아세테이트를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 조성물에 추가의 용매가 사용되지 않는다면 전체 조성물에서 95중량% 이하로 존재할 수 있다. 따라서 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트는 바람직하게 조성물의 용매부분의 중량을 기준으로 5 내지 100%로 함유된다. 가장 바람직하게는 용매 조성물에 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트가 조성물의 용매부분의 중량을 기준으로 50% 이상 함유된다.

사용할 수 있는 비이온성 계면활성제의 예에는 노볼락과 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 10중량% 이하의 노닐페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올, 옥틸페녹시(에틸렌옥시)에탄올 및 디노닐페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올이 포함된다.

제조된 내식막 용액은 침지, 분무, 회전 및 스판 피복을 포함하여 감광성 내식막 분야에서 사용되는 통상적인 방법으로 기판에 적용할 수 있다. 예를 들면, 스판 피복이 이용되는 경우, 내식막 용액을 고체 함량%에 대해 조절하여 사용되는 스판장치의 형태와 스판 방법에 소용되는 시간에 따라 목적하는 두께의 피복물을 제공할 수 있다. 적합한 기판에는 실리콘, 알루미늄, 또는 중합성 수지, 이산화실리콘, 도핑(dopping)된 이산화실리콘, 질화실리콘, 탄탈륨, 구리, 폴리실리콘, 세라믹 및 알루미늄/구리 혼합물이 포함된다.

상기한 방법에 의해 제조된 감광성 내식막 피복물은 마이크로프로세서(microprocessor) 및 다른 소형 집적회로 부품의 제조에 사용되는, 열성장형 실리콘/이산화실리콘-피복된 웨이퍼용으로 특히 적합하다. 알루미늄/산화알루미늄 웨이퍼도 또한 사용할 수 있다. 또한, 기판은 각종 중합성 수지, 특히 폴리에스테르와 같은 투명한 중합체로 이루어질 수 있다.

내식막 조성물을 기판에 피복한 후, 기판을 대략 20 내지 105°C에서 처리한다. 이러한 처리는 광증감제의 주요한 열분해를 야기하지 않으면서 증발을 통해 감광성 내식막에서의 잔여 용매의 농도를 감소시키고 조절하기 위해 행한다. 일반적으로 용매의 농도를 최소화하는 것이 바람직하며, 따라서 이러한 처리는 대부분의 용매가 증발되어 두께가 1 μ 정도인 감광성 내식막 조성물의 얇은 피복물이 기판에 남을 때까지 수행된다. 이러한 처리는 보통 약 20 내지 약 105°C의 온도 범위에서 수행된다. 바람직한 태양에 있어서, 처리는 약 50 내지 105°C에서 수행된다. 더 바람직한 범위는 약 80 내지 약 105°C이다. 이러한 처리는 용매 제거의 변화속도가 상대적으로 적어질 때까지 수행된다. 온도와 시간은 사용되는 장치뿐만 아니라 사용자가 목적하는 내식막 특성 및 통상적으로 필요한 피복시간에 따라 선정한다. 열판처리에 대해 통상적으로 허용되는 처리시간은 약 3분 이하, 더 바람직하게는 약 1분 이하이다. 한 예로 90°C에서 30초의 처리가 유용하다. 대류 오븐에서는 15분 내지 1시간 또는 그 이상 증발시킬 수 있다. 피복물은 비점착성이 되며 본 발명의 범주내에서, 건조된 피복물은 건조된 피복물의 중량을 기준으로 잔여 용매를 약 1 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 20%, 보다 바람직하게는 8 내지 12% 함유한다. 이어서, 피복된 기판을 적당한 마스크, 네가티브(negatives), 스텐실, 형판 등을 사용하여 제조된 목적하는 노출형태로 숙련인에게 널리 공지된 방법으로 화학선, 특히 자외선에 노출시킬 수 있다.

이어서, 노출된 내식막 피복 기판은 알칼리성 현상 수용액에 충분히 침지시킨다. 용액은, 예를 들면, 질소 분출진탕으로 진탕시키는 것이 바람직하다. 적합한 현상제에는 비독점적으로 알칼리 수산화물, 수산화암모늄 또는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 함유하는 수용액이 포함된다. 그러나 숙련인에게 공지되어 있는 적합한 기타의 현상제를 사용할 수 있다. 노출된 부위로부터 내식막 피복물이 전부 또는 거의 대부분 용해될 때까지 기판을 현상제 속에 놓아둔다.

피복된 웨이퍼가 현상액으로부터 제거된 후, 후-현상 열처리하거나 가열건조시켜 피복물의 접착성 및 부식용액과 다른 물질에 대한 내화성을 증가시킬 수 있다. 후-현상 열처리는 피복물의 연화점 이하에서 피복물과 기판을 오븐 가열건조시켜 이루어진다. 이러한 후 노출 가열건조 또는 열처리는 약 95 내지 약 160°C, 바람직하게는 95 내지 150°C, 보다 바람직하게는 112 내지 약 120°C에서 행할 수 있다. 이러한 가열처리는 열판 시스템을 사용하여 약 10초 내지 수지를 가교결합시키기에 필요한 시간동안 행할 수 있다. 이러한 시간은 보통 약 10 내지 90초, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 90초이며, 가장 바람직하게는 15 내지 45초이다. 90초보다 장시간이 가능하지만 일반적으로 특별한 이점은 없다. 대류 오븐 가열건조에는 더 긴 시간이 필요하다. 시간은 조성물 성분과 사용하는 기판의 선택에 따라 선정한다. 산업적인 측면에서, 특히 실리콘/이산화실리콘형 기판에 초소형 전자회로 유니트(microcircuitry unit)의 제조시에 현상된 기판은 완충된 하이드로플루오르산 염기의 부식용액 또는 기체 플라즈마로 처리할 수 있다. 본 발명의 내식막 조성물은 산-염기의 부식용액과 기체 플라즈마 부식에 대해 저항성이 있으며, 기판의 노출되지 않은 내식막 피복 부위에 대해서 효과적인 보호작용을 한다.

다음 실시예는 본 발명의 조성물을 제조하고 사용하는 방법을 상세히 설명한다. 그러나, 이들 실시예가 어떠한 방법으로든 본 발명의 영역을 한정하려는 것은 아니며, 나타낸 조건, 계수 또는 값들은 단지 본 발명을 실시하기 위해 사용되었다.

[실시예 1]

감광성 내식막 조성을 두가지를 다음과 같이 제조한다 :

내식막 A	내식막 B
노불락 수지 23.8%	노불락 수지 23.8%
광활성 성분(Lot A) 7.0%	광활성 성분(Lot A) 7.0%
크실린 10%, 부틸 아세테이트 10% 및 셀	프로필렌 글리콜 매틸에테르 아세테이트
로솔브 아세테이트 80%로 구성된 대조용	69.2%
용매 조성을 69.2%	

광활성 성분은 나프토퀴논-(1,2)-디아지도-(2)5-솔포닐 클로라이드와 트리하이드록시벤조페논과의 축합 생성물이다. 내식막 A의 흡광도는 1.31이며 내식막 B의 흡광도는 1.33이므로 각 경우에 광활성 성분의 양은 같다는 것이 확인된다. 각 경우에서 사용되는 노불락 수지와 광활성 성분은 같다. 수지를 밤새 교반하면서 용매에 용해시키고 광활성 성분이 용해된 후, 용액을 0.2 μ m 밀리포어 테프론 필터(Millipore Teflon filter)에 통과시킨다.

[감광성에 대한 평가]

몇개의 웨이퍼에 감광성 내식막을 예정된 일정한 회전속도로 스핀 피복시킨 다음, 웨이퍼를 90°C에서 30분동안 가열건조시킨다. 피복된 내식막의 초기 필름 두께로 루돌프 리서ച 코포레이션 필름 두께 측정기(Rudolf Research Corporation film thickness monitor)로 측정한다. 감광성은 문헌[참조 : G.C. Willson, "Introduction to Microlithography", Chapter 3, p. 105, American Chemical Society Washington D.C. 1983]에 기술되어 있는 바와 같이 콘트라스트 커브를 발생시켜 측정한다. 1분 현상후 필름 두께 손실 대 UV 조사량의 대수를 플로트한다. 필름 두께는 상기한 방법을 사용하여 레이저 간섭계로 탐지한다. 이어서 내식막을 25.0±0.5°C에서 탈이온수로 1:1로 희석한 AZ 현상제(뉴저지주 서머빌 소재의 아메리칸 퀄리티 코포레이션 제품)를 사용하여 현상한다. 총 필름 두께 손실에 대한 점을 외삽하여 감광치(mJ/cm²)를 얻으며, 플로트의 기울기가 콘트라스트이다. 다음의 결과는 내식막 A 및 B에 대해 얻어진 것이다.

	내식막 A	내식막 B
감광성(mJ/cm ²)	111.6	97.2
콘트라스트	1.52	1.54
초기 필름 두께	1.811	1.797

결과는 필름 두께의 비교에 의해 내식막 B의 조성물에서의 감광속도가 15% 더 빠르고, 콘트라스트에서의 명백한 손실은 없는 것으로 나타난다.

침식율(Erosion Rate)

현상에 의한 비노출 부위의 내식막 필름 손실율(침식율)은 예리한 상을 보유하기 위해 낮게 유지시켜야 한다. 침식율이 낮을수록 노출에 필요한 빛의 양은 적어진다. 침식율은 노출되지 않은, 가열건조(90°C에서 30분동안)시킨 내식막 필름을 탈이온수로 1:1로 희석시킨 현상제에서 10분동안 현상시키고 매분당 필름 두께 손실을 계산하여 측정한다. 다음의 결과는 내식막 A 및 B에 대한 결과이다.

	내식막 A	내식막 B
침식율('A/min.)	17	10

내식막 B는 최소한 내식막 A에 필적하는 침식율을 갖는다.

잔여 용매 함량의 측정

내식막 B

스핀 피복한 후, 대류 오븐에서 가열건조시키며, 온도는 90°C이다.

처리시간(분)	잔여 용매 함량(%)
0	34
2	19
5	14
8	13
13	11
23	10
43	8
78	8

[실시예 2]

동일한 광활성 성분(Lot B)을 다수 사용하여 실시예 1을 반복한다.

내식막 C	내식막 D
노볼락 수지 23.3%	노볼락 수지 23.3%
광활성 성분(Lot B) 6.9%	광활성 성분(Lot B) 6.9%
크실렌 10%, 부틸 아세테이트 10% 및 셀	프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트
로솔보 아세테이트 80%로 구성된 대조용	69.8%
용매 조성물 69.8%	

스핀-피복후 웨이퍼의 가열건조시간을 변화시키며 실시예 1에서와 같이 감광성과 콘트라스트를 측정한다.

가열건조시간 90°C(분)	내식막 C		내식막 D	
	감광성(mJ/cm ²)	콘트라스트	감광성(mJ/cm ²)	콘트라스트
10	92	1.72	84	1.74
25	-	-	92	1.63
30	103	1.66	93	1.64
30	103	1.59	89	1.65

내식막 D의 감광속도는 위의 경우에 9 내지 16% 증가한다.

내식막의 인화점(Flash Points)

높은 인화점은 안전을 위해 바람직한 특성이다. 내식막 C 및 D의 인화점을 ASTM 시험(D 93, 방법

A)으로 비교한다.

인화점	
내식막 C	106°F
내식막 D	118°F

내식막 D는 인화점에서 상당한 증가를 나타낸다.

플라즈마 부식율(Plasma Etch Rate)

내식막 필름의 플라즈마 부식율은 건조공정을 위해 가능한한 낮게 유지시켜야 한다. 플라즈마 부식을 시험에 있어서, 피복된 내식막 샘플을 140°C에서 30분동안 가열건조[전형적으로 "하드 가열건조(hard bake)"로 불린다]시킨다. 다음은 내식막 C와 D를 비교한 플라즈마 부식율이다. 조건은 다음과 같다 : 전력 150W, 압력 0.6torr, CF₄/O₂ 비 95/5, O₂ 유속 60 SCCM.

	부식율(Å/min.)
내식막 C	334
내식막 D	313

내식막 D의 플라즈마 부식율은 최소한 내식막 C에 필적한다.

침투 깊이 시험(Depth of Penetration Test)

포지티브 내식막의 감광성을 측정하는 다른 방법은 문헌[참조 : D.J. Elliot, "Integrated Circuit Fabrication Technology", Chapter 13, p. 325. McGraw Hill Book Company, New York(1982)]에 기술된 침투 깊이(DOP)시험이다. 이러한 시험은 측정된 조사량의 UV 광을 사용하여 현상한 후 제거된 내식막 필름의 두께를 측정한다. UV의 조사량에 대한 제거된 내식막 필름의 두께가 클수록 감광성이 더 커진다. 다음은 탈이온수로 1:1로 희석한 AZ 현상제를 사용한 결과이다.

조사량(mJ/cm ²)	내식막 A(μm)	내식막 B(μm)
15.0	0.45	0.53
22.0	0.75	0.80
26.0	0.95	1.07
31.0	0.10	1.44
36.5	1.35	1.58

이러한 시험으로 내식막 B가 감광성이 더 큰것으로 나타난다.

스핀 커브 특성(Spin Curve Characteristics)

스핀 커브는 적용시 회전속도로부터 가열건조된 내식막 필름의 두께를 예측하는데 사용된다.

따라서, 이 커브는 필름 두께의 로그(log) 대 회전속도의 로그(log)를 플로트하는 경우, 직선이 되는 규칙적인 것이어야 한다. 두 내식막 C와 D는 다음과 같이 여러 회전속도로 회전시키며, 90°C에서 30분동안 가열건조시키고, 내식막 필름의 두께를 측정한다.

RPM	내식막 C(um)	내식막 D(um)
2,000	2.47	2.79
3,000	1.99	2.28
4,000	1.77	1.95
5,000	1.51	1.74
6,000	1.38	1.60
7,000	1.28	1.47

상기한 바와 같이 플로트할 경우, 각 내식막은 높은 상관관계를 갖는 직선 커브를 만든다. 내식막 D가 내식막 C보다 점성도가 크기(37.8cst 대 29.6cst)때문에, 두개의 커브는 서로 변환된다. 그러나 각각의 내식막은 피복 두께를 예전하는데 필요한 잘 맞는 스판 커브를 만든다.

[실시예 3]

내식막 B에 대해 혼합된 용매 시스템을 사용하여 실시예 1을 반복한다.

내식막 A	내식막 B
노불락 수지 23.8%	노불락 수지 23.8%
광활성 성분 7.0%	광활성 성분 7.0%
크실렌 10%, 부틸 아세테이트 10% 및 셀	크실렌 10%, 부틸 아세테이트 10% 및 프
로솔브 아세테이트 80%로 구성된 대조용	로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트
용매 조성물 69.2%	80%로 구성된 용매 조성물 69.2%

	내식막 A	내식막 B
감광성(mJ/cm ²)	111.6	98.2
콘트라스트	1.52	1.54
초기 필름 두께	1.811	2.170

결과는 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트를 다른 용매와 함께 사용하는 경우에도 조성물에서 감광속도가 12% 증가하는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 내식막 B가 충분히 더 큰 필름 두께를 갖기 때문에 특별하게 예기치 않은 바이다.

[실시예 4]

추가로 가소제를 사용하는 이외에는 실시예 1을 반복한다.

내식막 A	내식막 B	
폴리메틸 비닐 에테르 15.43%	폴리메틸 비닐 에테르 15.43%	
노볼락 수지 20.12%	노볼락 수지 20.12%	
광활성 성분 5.96%	광활성 성분 5.96%	
크실렌 10%, 부틸 아세테이트 10% 및 셀	프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트	
로솔보 에테르 아세테이트 80%로 구성된	58.5%	
대조용 용매 58.5%		
	내식막 A	내식막 B
초기 필름 두께	6.05 μ m	6.74 μ m
감광성(mJ/cm ²)	114.85	100.0

결과는 가소제(폴리메틸 비닐 에테르)를 함유하는 비교할만한 조성물들에서 내식막 B의 감광속도가 14.85% 증가함을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

노볼락 및 폴리비닐 폐놀 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 0-퀴논디아지드 광중감제 및 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트를 포함하는 용매 조성물을 함유하는 조성물을 제조하고, 조성물을 기판에 피복하여 조성물이 충분히 비점착성이지만 건조된 피복물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30%의 잔여 용매를 함유하도록 건조시키고, 조성물을 영상 에너지에 노출시키고, 알칼리성 현상 수용액을 사용하여 노출부위의 조성물을 제거함을 포함하여, 감광성 내식막을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아세테이트 성분이 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 착색제, 촉탁방지제, 가소제, 접착촉진제, 속도증진제, 용매 및 계면활성제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 아세테이트가 조성물의 용매부분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 100%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 수지가 조성물의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 40%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 디아지드가 조성물의 고체부분의 중량을 기준으로 약 15 내지 35%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 디아지드 성분이 디아조솔포닐-클로라이드와 하이드록시 또는 폴리하이드록시 아릴 화합물, 아릴 아민 또는 폴리아민과의 반응 생성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 수지가 노볼락 수지인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 기판이 실리콘, 알루미늄, 중합성 수지, 이산화실리콘, 도핑된 이산화실리콘, 질화실리콘, 탄탈륨, 구리, 폴리실리콘, 세라믹 및 알루미늄/구리 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 광증감제가 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)5-솔포닐 클로라이드와 트리하이드록시 벤조페논과의 축합 생성물인 방법.