

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G03F 7/022

G03F 7/16

H01L 21/027

(45) 공고일자 1995년02월06일

(11) 공고번호 특 1995-0001004

(21) 출원번호 특 1986-0008978

(22) 출원일자 1986년10월27일

(30) 우선권주장 791, 880 1985년10월28일 미국(US)

(71) 출원인 헥스트 셀라네세 코포레이션 헤르버트 에이치. 프릭케

미합중국 뉴저지 08876 서머빌 루트 202-206 노오스

(72) 발명자 다나 두람

미합중국 뉴저지 08804 블룸스버리 알디 #1 박스 372

(74) 대리인 이병호

심사관 : 박우근 (책자공보 제3864호)(54) 방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막 조성을 및 감광성 내식막을 제조하는 방법**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막 조성을 및 감광성 내식막을 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로 방사선 감응성 포지티브 감광성 내식막 조성을(radiation sensitive positive photoresist composition)에 관한 것으로서, 특히 노볼락수지와 나프토퀴논 디아지드 광증감제를 함께 함유하는 조성을에 관한 것이다.

문헌[참조 : 미합중국 특허 제 3,666,473 호, 제 4,115,128호 및 제4,173,470 호]에 기재된 바와 같은 포지티브 감광성 내식막 조성을 제조하는 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다.

이들 조성을은 알칼리 가용성 페놀-포름알데하이드 노볼락 수지와 감광성 물질인, 통상 치환된 나프토퀴논 디아지드 화합물을 함께 함유한다. 수지와 광증감제는 유기용매 또는 용매 혼합물에 용해되며, 특히 목적한 특정 용도에 적합한 기판에 대하여 얇은 필름 또는 피복물로서 사용한다.

이러한 감광성 내식막 조성을의 노볼락 수지 성분은 알칼리성 수용액에 용해될 수 있지만, 나프토퀴논 광증감제는 수지에 대하여 용해율 억제제로서 작용한다. 그러나, 피복된 기판의 선택 부위를 화학선에 노출시킬 경우, 광증감제는 방사선에 의해 구조적으로 변형되며, 피복물의 노출 부위는 노출되지 않은 부위보다도 더 가용성으로 된다. 이러한 용해율의 차이는 기판을 알칼리성 현상액중에 침지 시킬 때 감광성 내식막 피복물의 노출부위를 용해시키는 반면, 노출되지 않은 영역은 크게 변하지 않게 되므로, 기판상에 양각 패턴(positive relief pattern)을 생성시킨다.

대부분의 경우, 노출되고 현상된 기판은 기판 부식액 또는 개스 플라스마로 처리한다. 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 기판상에 선택된 노출패턴을 형성하기 위해, 마스크(mask), 스텐실(stencil), 형판(template)등의 패턴에 상응하는 기판상에 부식된 패턴을 형성할 수 있다.

상기한 방법에 의해 형성된 기판상의 감광성 내식막의 양각 패턴은, 예를들면, 소형 집적 전자부품을 제조하는데 사용되는 것과 같은 노출형 마스크 또는 패턴을 포함하는 각종 용도에 유용하다.

실용적인 중요한 감광성 내식막 조성을의 특성은 내식막의 감광속도, 현상 콘트라스트(development contrast), 내식막 해상도, 및 내식막의 점착력 등이 포함된다.

증가된 감광속도는 특히, 예를들면, 반복 공정에 의해 다중 패턴을 생성시키기 위해 다수의 노출이 필요하거나, 빛이 일련의 렌즈 및 단색필터(mono-chromatic filter)를 통과하는 투사노출 기법 등과 같이 강도가 감소된 빛을 사용하는 곳에 적용되는 감광성 내식막에 대해서 중요하다. 따라서, 증가된 감광속도는 기판상에 일련의 회로 패턴 또는 마스크를 제조하기 위하여 여러번 노출하여야 하는 공정에 사용되는 내식막 조성을에서 특히 중요하다. 이러한 최적 조건은 특정한 현상 방법시의 일정한 현상온도와 시간, 및 노출되지 않은 내식막 필름의 최대 두께 손실이 초기 두께의 약 10%를 초과하지 않도록 유지하면서 노출된 내식막 부위를 완전히 현상시키기 위해 선택되는 현상액 시스템을

포함한다.

현상 콘트라스트는 현상시에 노출된 부위에서 필름손실%와 노출되지 않은 부위에서의 필름손실율(%)을 비교한 것을 말한다. 통상적으로, 내식막이 피복된 노출기판은 노출부위의 피복물이 실제로 완전히 용해되어 없어질때까지 계속 현상하며, 따라서 현상 콘트라스트는 노출된 피복부위가 완전히 제거되었을 경우 노출되지 않은 부위에서 필름피복손실율(%)을 측정함으로써 간단히 측정할 수 있다.

내식막 해상도는 현상되는 노출 공간중에서 노출되는 동안 사용되는 마스크의 공간 간격과 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 선( $1\mu$  정도 또는 그이하) 및 공간넓이에 대해서 고도의 해상도를 제공하도록 요구되고 있다.

$1\mu$ 이하 정도의 매우 작은 칫수를 재생시키기 위한 내식막의 능력은 실리콘 칩(chip) 및 유사한 부품상에 대규모 집적 회로를 제조하는데 있어서 매우 중요하다. 또한 이러한 칩상의 회로밀도는 사진 평판기법(photolithography technique)이 이용된다면 내식막의 해상능력을 증가시켜야만 증가될 수 있다. 반도체 산업의 이러한 목적을 위해 비록 내식막 피복물의 노출부위가 불용성으로 되고 노출되지 않은 부위가 현상액에 의하여 분해되는 네가티브 감광성 내식막이 광범위하게 사용되어 왔지만, 포지티브 감광성 내식막이 본래 더 고도의 해상도를 가지며 네가티브 내식막 대신에 사용된다.

소형 집적회로 부품의 제조시에 통상적인 포지티브 감광성 내식막을 사용하는데 따른 문제는 일반적으로 포지티브 내식막이 네가티브 내식막보다도 감광속도가 더 느리다는 점이다.

선행기술에서 포지티브 감광성 내식막 조성물의 감광속도를 개선하려는 각종 시도가 있었다. 예를들어 미합중국 특허 제 3,666,473호에서는 두 개의 폐놀-포름알데하이드 노볼락 수지의 혼합물을 전형적인 광증감제와 함께 사용하였고, 노볼락 수지는 특정한 pH의 알칼리성 용액에서의 용해도 및 운점으로 정의되고 있다. 또한 미합중국 특허 제 4,115,128 호에서는, 유기산 사이클릭 무수물로 이루어진 제 3 의 성분을 폐놀수지 및 나프토퀴논 디아지드 광증감제에 가하여 감광속도를 증가시켰다.

본 발명은 내식막 감광속도, 부식율, 플라스마 부식율, 및 내식막 콘트라스트를 유지하거나 증가시키면서 냄새가 개선된 포지티브 작용성 감광성 내식막을 제조하는 방법을 제공한다. 놀랍게도, 노볼락 또는 폴리비닐 폐놀수지 및 퀴논 디아지드 광증감제를 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트와 프로필렌글리콜 알킬 에테르의 혼합물을 함유하는 용매 성분과 배합할때에 개선된 내식막을 제형화 할 수 있는 것으로 판명되었다. 또한, 이러한 성분은 기판에 대한 내식막의 적용이 용이하도록 수지 및 광증감제에 대한 용매로서 작용한다. 이러한 성분은 내식막의 형성에 유용한 기타의 용매에 비하여 낮은 독성을 나타낸다.

프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트를 함유하는 포지티브 작용성 감광성 내식막은 미합중국 특허원 제 619, 468호(1984.6.11)[미합중국 특허 제 4,550,069호]에 기재되어 있으며, 여기서는 참고문헌으로 인용한다.

1,2-프로판디올의 모노  $C_1-C_4$  알킬 글리콜 에테르를 함유하는 포지티브 작용성 감광성 조성물은 독일 연방공화국 공개 특허공보 제 3,421,160호에 기재되어 있으며, 여기서는 참조문헌으로 인용한다.

프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트중에서 하나만을 함유하는 감광성 조성물은 잇점이 없다. 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 접촉하는 사람들의 대략 반수는 불쾌한 냄새를 느끼며, 이들은 대부분 여성들이다. 또한 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르(PGME)를 접촉하는 사람들의 대략 반수는 불쾌한 냄새를 느끼며, 이들은 대부분 남성들이다. 그러나, PGMEA에 대해 불쾌감을 느끼는 사람은 PGME에 대해서는 거의 또는 전혀 냄새를 느끼지 않는다는 것을 알았다. 또한, 반대로 PGME에 대해 불쾌감을 느끼는 사람은 PGMEA에 대해서는 기분좋은 냄새 또는 불쾌하지 않은 냄새를 느낀다는 것을 알았다. 이들 용해 혼합물[예 : PGME/PGMEA(1 : 1)]은 불쾌하지 않거나, 적어도 이들 두 그룹의 각각에 대해 불쾌감이 보다 덜하다. 이러한 결과를 근거로하여, PGME/PGMEA 혼합물을 사용하는 내식막은 악취가 감소된 일종의 감광성 내식막을 형성한다.

본 발명은 방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막 조성물, 및 노볼락 및 폴리비닐 폐놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 o-퀴논 디아지드 광증감제, 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트의 혼합물을 함유하는 용매 조성물을 함유하는 조성물을 제조하고 ; 조성물을 기판에 피복한 다음, 실제로 비정착성이지만, 건조된 피복물 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30중량%의 잔류용매를 함유하도록 조성물을 건조시키고 ; 영상 에너지에 조성물을 영상노출시킨 다음, 수성 알칼리 현상액으로 노출된 부위를 제거함을 특징으로 하여 감광성 내식막을 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 노볼락 및 폴리비닐 폐놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 o-퀴논 디아지드 광증감제, 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트를 함유하여 균일한 용액을 형성하는 충분한 양의 용매 조성물을 함유하는, 감광성 내식막으로서 사용하기에 적합한 감광성 포지티브 작용성 조성물을 제공한다.

바람직한 양태에 있어서, 본 발명은 노볼락수지, 퀴논 디아지드 광증감제 및 충분한 양의 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트의 혼합물을 함유하는 포지티브 작용성 감광성 조성물을 사용한다. 가장 바람직하게는, 아세테이트는 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트이다. 가장 바람직한 에테르는 프로필렌글리콜 메틸 에테르이다. 이들 에테르와 아세테이트는  $C_1$  내지  $C_4$ 의 알킬단위를 함유하는 것이 바람직하다.

선행기술의 포지티브 감광성 내식막에 비하여 감광속도가 탁월한 본 발명의 감광성 내식막은 해상도

가 높으며 우수한 현상 콘트라스트와 접착성을 나타낸다. 이러한 특성은 해상도와 콘트라스트를 강화시키는 동시에 감광속도를 적당히 증진시키는 선행기술의 수지와는 뚜렷하게 비교된다. 또한, 본 발명의 조성물은 냄새가 개선된다.

앞에서 언급된 바와 같이, 본 발명은 노볼락 또는 폴리비닐 폐놀수지, 퀴논 디아지드 광증감제 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트의 혼합물을 함유하는 용매 조성물을 제공하는 것이다.

감광성 조성물을 제조하기 위해 사용할 수 있는 노볼락 수지의 제조방법은 당해분야에서 널리 공지되어 있다. 이의 제조방법은 문헌[참조 : Chemistry and Application of Phnolic Resins, Knop, A. and Scheib, W. ; Springer Verlag, New York, 1979, Chapter 4]에 기재되어 있으며, 여기서는 참조문헌으로 인용한다. 폴리비닐 폐놀은 미합중국 특허 제 3,869,292 호 및 제 4,439,516호에 기재되어 있으며, 여기서는 참조문헌으로 인용한다. 이와 유사하게 o-퀴논 디아지드에 대해서도 문헌[참조 : Light Sensitive Systems, Kosar, J. ; John Wiley & Sons, New York, 1965, Chapter 7.4]에 기재되어 있으며, 또한 여기서는 참조문헌으로 인용한다. 본 발명의 제조성분을 이루는 이러한 광증감제는 통상적으로 당해분야에서 포지티브 감광성 내식막제형에 사용되는 치환된 나프토퀴논 디아지드 광증감제의 그룹으로부터 선택한다. 이러한 증감 화합물은, 예를들면 미합중국 특허 제 2,797,213 호 ; 제 3,106,465 호 ; 제 3,148,983 호 ; 제 3,130,047 호 ; 제 3,201,329 호 ; 제 3,785,825 호 ; 및 제 3,802,885 호에 기재되어 있다. 유용한 광증감제는 폐놀화합물(예 : 하이드록시 벤조페논 등)과 축합된 나프토퀴논-1,2)-디아지드-5-설포닐 클로라이드 및 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-4-설포닐 클로라이드를 포함한다.

바람직한 양태에 있어서, 감광성 내식막 조성물의 고체부분(solid part), 즉 수지와 디아지드의 범위는 바람직하게는 수지가 약 15 내지 약 99%이고, 퀴논디아지드가 약 1 내지 약 85%이다. 더욱 바람직한 수지의 범위는 고체 내식막 부분의 약 50 내지 약 90중량%이며, 가장 바람직하게는 약 65 내지 약 85중량%이다. 더 바람직한 디아지드의 범위는 고체 내식막 부분의 약 10 내지 약 50중량%, 가장 바람직하게는 약 15 내지 약 35중량%이다. 내식막 조성물을 제조하는 경우, 용매 조성물이 전체 내식막 조성물의 약 40 내지 약 90중량%의 양으로 존재하도록 수지 및 디아지드를 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트의 혼합물을 함유하는 용매조성물과 혼합한다. 더 바람직한 용매 조성물의 범위는 전체 내식막 조성물의 약 60 내지 약 83중량%이며, 가장 바람직하게는 약 65 내지 약 70중량%이다. 바람직한 양태에 있어서, PGME/PGMEA의 비율은 사용자의 원하는 바에 따라 넓은 범위내에서 변화할 수 있다. 이러한 비율의 하나의 적합한 범위는 약 1 : 20 내지 약 20 : 1이다. 바람직하게는 약 10 : 1 내지 약 1 : 10, 더욱 바람직하게는 약 6 : 4 내지 약 4 : 6이다. 가장 바람직한 양태에 있어서, PGME 및 PGMEA은 대략 1 : 1의 비율로 존재한다.

용액을 기판상에 피복하기 전에, 첨가제[예 : 착색제, 염료, 촬영방지제, 가소제, 접착촉진제, 속도증진제, 용매 및 계면활성제(예 : 비이온성 계면활성제)등]를 수지, 광증감제 및 용매조성물의 용액에 가할 수 있다.

본 발명의 감광성 내식막 조성물과 함께 사용할 수 있는 염료 첨가제의 예는 수지와 광증감제의 혼합중량을 기준으로 1 내지 10중량% 수준의 메틸 바이올렛 2B(C.I.No.42535), 크리스탈 바이올렛(C.I. 42555), 말라카이트 그린(C.I.No.42000), 빅토리아 블루우 B(C.I.No.44045) 및 뉴트럴 레드(C.I.No.50040)를 포함한다. 염료 첨가제는 기판상에서 빛의 후방 산란을 제거함으로써 해상도가 증가되도록 돋는다.

촬영방지제는 수지와 광증감제의 혼합중량을 기준으로 5중량% 이하로 사용할 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 가소제는, 예를들면, 수지와 광증감제의 혼합 중량을 기준으로 1 내지 10중량% 수준의 인산트리-( $\beta$ -클로로에틸)-에스테르 ; 스테아린산 ; 디캄포 ; 폴리프로필렌 ; 아세탈수지 ; 폐녹시수지 ; 및 알킬수지를 포함한다. 가소제 첨가제는 재료의 피복특성을 증진시키며, 기판에 두께가 균일하고 유연한 필름을 적용 가능하게 한다.

본 발명에 사용할 수 있는 접착촉진제는, 예를들면, 수지와 광증감제의 혼합중량을 기준으로 4중량% 수준 이하로  $\beta$ -(3,4-에폭시-사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란 ; p-메틸-디실란-메틸 메타크릴레이트 ; 비닐 트리클로로실란 ; 및  $\gamma$ -아미노프로필 트리에톡시실란을 포함한다.

사용할 수 있는 속도증진제는, 예를들면, 노볼락 및 광증감제의 혼합중량을 기준으로 20중량% 수준 이하로 피크린산, 니코틴산, 또는 니트로신남산을 포함한다. 이들 속도 증진제는 노출 부위와 노출되지 않은 부위에서 감광성 내식막 피복물의 용해도를 증가시키는 경향이 있으며, 따라서 이들 증진제는 얼마간의 콘트라스트가 저할될지라도 현상속도를 우선적으로 고려할 때 사용된다. 즉, 감광성 내식막 피복물의 노출부위가 현상액에 의해 더 빨리 용해되는 반면, 속도증진제는 노출되지 않은 부위에서의 감광성 내식막 피복물의 더 많은 손실을 야기시킬 것이다.

용매는 크실렌, 부틸 아세테이트 및 셀로솔브(Cellosolve<sup>®</sup>) 아세테이트를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 조성물중에 전혀 추가의 용매가 사용되지 않는다 할지라도 전체 조성물에 95중량%이하의 양으로 존재할 수 있다.

사용할 수 있는 비이온성 계면활성제는, 예를들면, 수지 및 광증감제의 혼합중량을 기준으로 10중량% 수준 이하로 노닐페녹시 폴리(에틸렌옥시)에탄올 ; 옥틸페녹시(에틸렌옥시)에탄올 ; 및 디노닐 폐녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올을 포함한다.

제조된 내식막 용액은 침지, 분무, 회전 및 스피피복을 포함하여 감광성 내식막 분야에서 사용되는 통상적인 방법으로 기판에 사용할 수 있다. 예로서, 스피피복을 할 때, 내식막 용액을 고체 함량%에 대하여 조절하여 사용되는 스피닝 장치의 형태와 스피닝 방법에 소요되는 시간에 따라 목적하는 두께의 피복물을 제공할 수 있다. 적합한 기판은 규소, 알루미늄 또는 중합체 수지, 이산화규소, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄탈, 구리, 폴리규소, 세라믹 및 알루미늄/구리혼합물을 포함한다.

상기에 기재된 방법에 따라 제조된 감광성 내식막 피복물은 예로서 마이크로프로세서 및 기타의 소형 집적회로 부품의 생산에 사용되는 열적 성장형 규소/이산화규소-피복된 웨이퍼(wafer)용으로 특히 적합하다. 뿐만 아니라 알루미늄/산화알루미늄 웨이퍼에도 사용될 수 있다. 또한 기판은 각종 중합체 수지, 특히 폴리에스테르와 같은 투명한 중합체를 함유할 수 있다.

내식막 조성물 용액을 기판상에 피복한 후, 대략 20 내지 105°C에서 처리한다. 이러한 처리는 광증감제의 실제적인 열분해를 야기시키지 않으면서 증발을 통하여 감광성 내식막중의 잔류 용매의 농도를 감소시키고 조절하기 위하여 행한다. 일반적으로 용매의 농도를 최소화 하는 것이 바람직하므로, 이러한 처리는 대부분의 용매가 증발되어 두께가 1  $\mu$  정도인 감광성 내식막 조성물의 박층 피복물이 기판에 잔존할때까지 행한다. 정상적으로 이러한 처리는 약 20 내지 약 105°C의 온도범위에서 행한다. 바람직한 양태에 있어서는 약 50 내지 약 105°C에서 행하며, 가장 바람직하게는 약 80 내지 약 105°C에서 행한다. 이러한 처리는 용매 제거 변화 속도가 비교적 미미해질때까지 행한다. 온도 및 시간의 선택은 사용자 뿐만 아니라 사용된 장치 및 통상적으로 바람직한 피복시간에 의해 요구되는 내식막 특성에 의존한다. 통상적으로 하용가능한 열판처리를 위한 처리 시간은 약 3 분, 더욱 바람직하게는 약 1분 이하이다. 실례로서, 90°C에서 30초 동안 처리하는 것이 유용하다. 대류 건조기중에서는 15분 내지 1시간 이상 증발을 행할 수 있다. 피복물은 비점착이며 건조된 피복물은 건조된 피복물의 중량을 기준으로 본 발명의 범주내인 약 1 내지 30중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 12중량%를 함유한다. 피복된 기판은 숙련가에게 널리 공지된 방법으로 적합한 마스크, 네가티브, 스텐실, 형판 등을 이용하여 제조된 어떠한 바람직한 노출 패턴중에서 화학선 특히 자외선에 대해 노출시킬 수 있다.

이어서, 노출된 내식막-피복된 기판을 수성 알칼리성 현상액속에 충분히 담근다. 바람직하게는, 용액을 예를들면 질소 분출 진탕으로 교반한다. 적합한 현상액은 비독점적으로 알칼리 수산화물, 수산화암모늄 또는 테트라메틸 수산화암모늄을 함유하는 수용액을 포함한다. 그러나, 전문가에게 공지된 적합한 기타의 현상액을 사용할 수 있다. 노출된 부위로부터 내식막 피복물이 전부 또는 거의 대부분 용해될때까지 기판을 현상액속에 방지한다.

피복된 웨이퍼를 현상액으로부터 제거한 후, 부식용액 및 다른 기판에 대한 피복물의 접착성 및 내화학성을 증가시키기 위하여 현상후 열처리하거나 베이킹(baking)방법을 사용할 수 있다. 현상후 열처리는 피복물의 연화점 이하로 피복물과 기판을 오븐 베이킹하여 이루어진다. 이러한 노출후 베이킹 또는 열처리는 약 95 내지 약 160°C, 바람직하게는 95 내지 150°C, 더욱 바람직하게는 112 내지 120°C에서 행할 수 있다. 이러한 가열 처리는 열판 시스템을 사용하여 약 10초 내지 수지를 가교결합시키는데 필요한 시간동안 행할 수 있다. 통상적으로는 약 10 내지 90초, 바람직하게는 약 30 내지 약 90초이며, 가장 바람직하게는 15 내지 45초이다. 90초 이상인 경우도 가능하지만 보통 다른 부수적인 이익을 제공하지 않는다. 대류 오븐 베이킹을 위해서는 더 오랜 시간이 필요하다. 시간은 조성물 성분과 사용하는 기판의 선택에 따라 선정한다. 산업적인 용도, 특히 규소/이산화규소형 기판상에 초소형 회로 단위를 제조하는 경우, 현상된 기판은 완충된 불화수소산 염기 부식액 또는 개스 플라스마로 처리할 수 있다. 본 발명의 내식막 조성물은 산-염기 부식액 및 개스 플라스마 부식에 대한 내성이 있으며 기판의 노출되지 않은 내식막-피복 부위를 효과적으로 보호 해준다.

하기의 특정 실시예들은 본 발명을 더욱 상세히 설명해 줄 것이다. 그러나, 이러한 방법으로 본 발명의 범위를 제한하거나 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 실시를 위하여 독립적으로 사용되어야만 하는 조건, 변수 또는 수치를 제공하는 것으로 간주되어서는 안된다.

#### [실시예]

바람직한 내식막 제형은 아래와 같다.

결합제 수지 : 23.8%

광활성 화합물 : 7.0%

용매 조성물 : 69.2%

결합제 수지는 크레졸-포름알데히드 노불락이다.

광활성 화합물은 2,1-디아조나프트퀴논-5-설포닐 클로라이드와 2,3,4-트리하이드록시벤조페논의 축합생성물이다.

용매는 표 1에 기재한 바와같이 PGME/PGMEA의 혼합물을 함유한다.

내식막 흡광계수는 모든 경우  $1.33 \pm 0.031/g \text{ cm}$ 이다.

스핀속도를 조절하여 90°C/30분 동안 소프트 베이크(soft bake)한 후, 내식막을 스핀 피복하여 두께가 2.0  $\mu\text{m}$ 인 필름을 수득하며, 루돌프 필름 두께 모니터(Rudolph Film Thickness Monitor)상에서 측정한다.

감광속도 및 콘트라스트 숫자는 레이저 간섭계(interferometry)를 거쳐서 생기며, 8개의 데이터 포인트를 선형 회귀 처리한 결과이다. 모든 경우의 현상은 AZ 감광성 내식막 현상액[미합중국 뉴저지 서머빌 소재 American Hoechst Corporation의 제품]의 1 : 1 물 희석액을 사용한다. 이들 실시예들로부터, PGME/PGMEA의 혼합물이 냄새가 덜 불쾌한 감광성 내식막을 만드는 한편, 감광속도 및 콘트라스트 자료는 단일용매(PGMEA) 내식막에 필적할만하다고 결론지을 수 있다.

[표 1]

| 용매<br>PGME/PGMEA | 수지  | 필름두께(μm)<br>(스핀속도, RPM) | 콘트라스트 | 감광속도의 변화율(%)<br>PS(1)% |
|------------------|-----|-------------------------|-------|------------------------|
| A. 9:1           | 노블락 | 2.073(6K)               | 3.5   | +3.9                   |
| 9:1              | 노블락 | 2.073(6K)               | 3.5   | -3.0                   |
| B. 1:1           | 노블락 | 2.067(5K)               | 3.5   | +1.3                   |
| 1:1              | 노블락 | 2.095(5K)               | 3.5   | -4.5                   |
| C. 1:9           | 노블락 | 1.999(4.25K)            | 2.9   | +8.2                   |
| 1:9              | 노블락 | 2.062(4.25K)            | 2.9   | +1.5                   |
| D. 0:1           | 노블락 | 2.055(3.75K)            | 3.7   |                        |

(1) PGMEA 용매 내식막 : 참조물질로서 사용됨

$$PS = \frac{PS_{시료} - PS_{참조물질}}{PS_{참조물질}} \times 100\%$$

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

노블락 및 폴리비닐 폐놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 o-퀴논 디아지드 광증감제, 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트를 함유하여 균일한 용액을 형성하는 충분한 양의 용매 조성물을 함유하는 방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 아세테이트 성분이 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트인 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 착색제, 칠诨방지제, 가소제, 접착촉진제, 속도증진제, 용매 및 계면활성제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 함유하는 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 아세테이트/에테르 혼합물이 조성물의 용매 부분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 100중량%의 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 5

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

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 디아지드가 조성물 고체부분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 35중량%의 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 디아지드 성분이 하이드록시 또는 폴리하이드록시 아릴 화합물, 아릴 아민 또는 폴리아민과 디아조설포닐-클로라이드와의 반응 생성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 하나 이상 함유하는 조성물.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 광증감제가 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)5-설포닐 클로라이드와 트리하이드록시벤조페논과의 축합 생성물인 조성물.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 아세테이트/에테르 혼합물이 조성물의 용매부분의 중량을 기준으로 약 100중량%의 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 수지가 노블락인 조성물.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 수지가 크레졸-포름알데히드 노볼락인 조성물.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 에테르가 프로필렌글리콜 메틸 에테르인 조성물.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 에테르 및 아세테이트가 약 1 : 10 내지 약 10 : 1의 비율로 존재하는 조성물.

**청구항 14**

기판, 및 기판에 피복된 노볼락 및 폴리비닐페놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 o-퀴논 디아지드 광증감제, 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트를 함유하여 균일한 용액을 형성하는 충분한 양의 용매 조성물을 함유하는 방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막 조성물을 포함하는 방사선 감응성 포지티브 작용성 감광성 내식막.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 기판이 규소, 알루미늄, 중합체성 수지, 이산화규소, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 구리, 탄탈, 폴리규소, 세라믹 및 알루미늄/구리 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 감광성 내식막.

**청구항 16**

노볼락 및 폴리비닐 폐놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지, 하나 이상의 o-퀴논 디아지드 광증감제 및 프로필렌글리콜 알킬 에테르와 프로필렌글리콜 알킬 에테르 아세테이트의 혼합물을 함유하는 용매 조성물을 함유하는 조성물을 제조하고 ; 조성물을 기판에 피복한 다음, 실제로 비점착성이지만 건조된 피복물 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30중량%의 잔류 용매를 함유하도록 조성물을 건조시키고 ; 영상 에너지에 조성물을 영상 노출시킨 다음, 수성 알칼리 현상액으로 노출된 부위를 제거함을 특징으로 하여 감광성 내식막을 제조하는 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 아세테이트 성분이 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트인 방법.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서, 에테르 성분이 프로필렌글리콜 메틸 에테르인 방법.

**청구항 19**

제 16 항에 있어서, 조성물이 착색제, 칠훈방지제, 가소제, 접착촉진제, 속도증진제, 용매 및 계면활성제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 함유하는 방법.

**청구항 20**

제 16 항에 있어서, 아세테이트/에테르 혼합물이 조성물의 용매 부분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 100중량%의 양으로 존재하는 방법.

**청구항 21**

제 16 항에 있어서, 수지가 조성물의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 40중량%의 양으로 존재하는 방법.

**청구항 22**

제 16 항에 있어서, 디아지드가 조성물의 고체부분의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 35중량%의 양으로 존재하는 방법.

**청구항 23**

제 16 항에 있어서, 디아지드 성분이 하이드록시 또는 폴리하이드록시 아릴 화합물, 아릴 아민 또는 폴리아민과 디아조설포닐-클로라이드의 반응 생성물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 하나 이상 함유하는 방법.

**청구항 24**

제 16 항에 있어서, 수지가 노볼락 수지인 방법.

**청구항 25**

제 16 항에 있어서, 기판이 규소, 알루미늄, 중합체성 수지, 이산화규소, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄탈, 구리, 폴리규소, 세라믹 및 알루미늄/구리 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 방법.

**청구항 26**

제 16 항에 있어서, 광증감제가 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)5-설포닐 클로라이드와 트리하이드록시벤조페논과의 축합 생성물인 방법.

**청구항 27**

제 16 항에 있어서, 아세테이트/에테르 혼합물이 조성물의 용매 부분의 중량을 기준으로 약 50중량% 이상의 양으로 용매 조성물에 존재하는 방법.

**청구항 28**

제 16 항에 있어서, 조성물에 에테르 및 아세테이트가 약 1 : 10 내지 약 10 : 1의 비율로 존재하는 방법.