(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03F 7/004

(45) 공고일자 2000년03월02일
(11) 등록번호 10-0242920
(24) 등록일자 1999년11월15일

| | | | |
|---|---|---|---|
| (21) 출원번호 | 10-1994-0703112 | (65) 공개번호 | 특1995-0700560 |
| (22) 출원일자 | 1994년09월06일 | (43) 공개일자 | 1995년01월16일 |
| 번역문제출일자 | 1994년09월06일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US 93/01749 | (87) 국제공개번호 | WO 93/18437 |
| (86) 국제출원일자 | 1993년02월25일 | (87) 국제공개일자 | 1993년09월16일 |
| (81) 지정국 | EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴<br>국내특허 : 일본 대한민국 | | |
| (30) 우선권주장 | 7/847454 1992년03월06일 미국(US)<br>7/904229 1992년06월25일 미국(US) | | |

(73) 특허권자 클래리언트 파이낸스(비브이아이)리미티드 잰대머
영령버진군도토톨라로드타운피.오.박스662 윅햄즈캐이시트코빌딩
(72) 발명자 다릴엠.라만
미합중국 로드아일랜드 02886 워윅웰스프링드라이브 196
다나엘.더람
미합중국 로드아일랜드 02818 이스트그리니치 애플트리코트 3
(74) 대리인 나영환, 이상섭

*심사관 : 김현숙*

# (54) 저수준의 금속이온을 갖는 포토레지스트(RHOTORESISTS HAVING A LOW LEVEL OF METAL IONS)

## 요약

본 발명은 특별하게 처리된 이온 교환 수지를 이용하여, 매우 낮은 수준의 금속 이온을 갖는 포토레지스트 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 또한 상기 포토레지스트 조성물을 사용하여 반도체 장치를 제조하는 방법을 제공한다.

## 명세서

[발명의 명칭]

저 수준의 금속 이온을 갖는 포토레지스트

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 매우 낮은 수준의 금속 이온 특히, 나트륨 및 철을 갖는 포토레저스트의 제조 방법 및 반도체 장치 제조를 위한 상기 포토레지스트의 이용에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 매우 낮은 수준의 나트륨 및 철 같은 금속이온을 갖는 포토레지스트의 제조 방법에 관한 것이다

추가로, 본 발명은 이들 포토레지스트 조성물을 사용하여 기질을 피복하는 방법 뿐아니라 적당한 기질상에서 포토레지스트의 피복, 형상 및 전개 방법에 관한 것이다.

포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 조립에서와 같이 소형화된 전자 부품 제조를 위한 미소석판 인쇄 방법에 사용된다.

일반적으로, 이들 방법에서 포토레지스트 조성물 필름의 박막은 우선 집적회로 제조에 사용되는 규소 웨이퍼 같은 기질에 도포된다. 피복된 기질을 구워 포토레지스트 조성내대의 임의의 용매를 증발시키고 피막을 기질상에 고정시킨다. 기질의 구워진 피복된 표면을 방사선에 영상 방식으로 노출시킨다.

이 방사선 노출은 피복된 표면의 노출된 부위내에서 화학적 형질전환을 일으킨다. 가시광선, 자외선(UV), 전자빔 및 X-선 방사 에너지는 미소 석판인쇄 방법에서 현재 통상 사용되고 있는 방사선 유형이다. 이 형상방식 노출후, 피복된 기질을 전개제 용액으로 처리하여 용해시키고 기질의 피복된 표면의 방사선-노출된 부위나 비노출된 부위를 제거한다.

금속 오염은 오랜 시간동안 문제시 되어왔으며 고밀도 집적 회로 및 컴퓨터 칩의 조립에서 종종 결함 증가,-수율 감소, 성능 저하를 초래해왔다.

플라스마 방법에서, 나트륨 및 철 같은 금속이 포토레지스트내에 존재할 경우 특히, 플라스마 벗기기중 오염의 원인일 수 있다. 그러나, 이들 문제는 조립 과정중 본질적인 범위로 극복되어 왔다. 예를들어, 고

온 어닐 싸이클(annea1 cycle)중 HCL 을 이용한 오염 물질의 제거를 들 수 있다.

반도체 장치가 더 복잡해질 경우, 이들 문제는 극복하기 더욱 어려워진다.

산소 극초단파 플라스마를 사용한 것처럼, 규소 웨이퍼가 액체 양성포토레지스트로 피복되고 잇따라 벗겨질 경우, 상기 반도체 장치의 성능 및 안정성은 종종 감소됨을 볼 수 있다. 플라스마 벗기기 과정이 반복되는 경우 장치의 기능 저하는 더 자주 발생한다. 그런 문제의 근본적인 원인은 포토레지스트내에 특히 나트륨 및 철 이온 같은 금속 오염에 의한 것으로 밝혀졌다. 포토레지스트내 1.0 ppm 미만의 금슥 수준은 그런 반도체 장치의 특성에 역작용함을 밝혀냈다.

노보락(Novolak)수지는 액체 포토레지스트 조성물대에서 중합 결합제로 종종 사용된다. 이들 수지는 전형적으로 포름알데히드와 1 개이상의 다수-치완된 페놀을 옥살산 같은-산성 촉매 존재하에서 응축 반응을 수행함으로써 제조된다. 복잡한 반도체 장치를 제조함에 있어서, 금속 오염수준이 1.0ppm 이하로 낮은 포토레지스트를 제공하는 것은 더욱 중요해졌다.

포토레지스트 조성물은 음성 작용 및 양성 작용의 2 가지 유형이 있다.

음성 작용 포토레지스트 조성물이 방사선에 영상 방식으로 노출될 경우, 방사선에 노출된 레지스트 조성물의 부위는 전개 용액에 덜 가용(예를들어, 교차-결합 반응이 일어남)하게 되는 한편 포토레지스트 피막의 비노출된 부위는 전개용액에 상대적으로 가용하다. 이렇게, 전개 용액을 사용한 노출된 음성 작용 레지스터의 처리는 포토레지스터 피막의 비 노출된 부위의 제거 및 피막 내 음성 형상 생성의 원인이다. 그렇게 기초가되는 기질 표면상에 용착된 포토레지스트 조성물의 목적하는 부위를 노출시킨다.

한편, 양성 작용 포토레지스트 조성물이 방사선에 영상 방식으로 노출될 경우, 방사선에 노출된 포토레지스트 조성물의 부위는 전개용액에 더 가용(예를들어, 재배열 반응이 일어남)하게 되는 한면 비노출된 부위는 전개 용액에 상대적으로 불용성이다. 이렇게, 전개제를 사용한 노출된 양성 작용 포토레지스트의 처리는 피막의 노출된, 부위 제거 및 포토레지스트 피막 내에서 양성 형상의 생성을 초래한다. 역시, 기초가 되는 기질 표면의 목적하는 부위를 노출시킨다.

이 전개 조작후, 부분적으로 비보호된 기질은 기질-부식제 용액 또는 플라스마 가스등을 사용하여 처리할 수 있다. 부식제 용액 또는 플라즈마 가스는 전개중에 포토레지스트 피막이 제거뒨 기질부위를 부식시킨다.

포토레지스트 피막이 여전히 잔존하는 기질 부위는 보호되며, 부식된 패턴은 방사선의 형상 방식 노출을 위해 사용된 포토마스크와 상응하는 기질내에서 생성된다. 이후에, 포토레지스트 피막의 잔존부위는 벗기기 조작중에 제거될 수 있어서, 청결한 부식된 기질 표면이 남는다. 어떤 경우에서는, 전개 단계 후 및 부식 단계 전에 잔존하는 포토레지스트층을 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리는 포토레지스트 층의 기초가되는 기질에 대한 부착력과 부식용액에 대한 저항성을 증가시킨다.

양성 작용 포토레지스트 조성물은 일반적으로 더 양호한 분해능과 패턴 이전 특성 때문에 음성 작용 레지스트 보다 호의적이다. 포토레지스트 리솔루선은 상기 레지스트 조성물이 노출 및 전개후 고도의 영상 가장자리 첨예함으로 포토마스크로부터 기질에 이전될 수 있는 최소 특징으로 정의된다. 현재 많은 제조 적용에서, 1 미크론 미만과 유사한 레지스트 리솔루선이 필요하다. 추가로, 전개된 포토레지스트 벅은 기질에 대해 항상 거의 수직이 바람직하다. 레지스트 피막의 전개된 부위와 비전개뒨 부위 사이의 경계는 기질상에 마스크 영상의 정확한 패텬 이전으로 변형한다.

[발명의 요약]

본 발명은 매우 낮은 수준의 금속 이온 특히, 나트륨 및 철을 포함하는 포토레지스트 제조를 위한 방법에 관한 것이다. 추가로 본 발명은 상기 포토레지스트를 사용하여 반도체 장치를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법은 매우 낮은 수준의 금속 이온을 갖는 포토레지스트, 바람직하게는 액체 포토레지스트를 제공한다. 액체 포토레지스트는 양성포토레지스트가 바람직하지만, 양성 작용이거나 음성 작용 일수 있다.

수득된 포토레지스트는 매우 낮은 수준의 철, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 구리 및 아연 같은 금속 이온을 갖는다. 총 금속 이온 수준은 바람직하게는 500ppb 이하이고 더 바람직하게는 200ppb 이하이다. 나트륨 및 철은 가장 흔한 금속 이온 오염제이고 검출하기도 가장 용이하다. 이들 금속 이온의 수준은 기타 금속 이온 수준의 척도로서 기여한다. 나트륨 및 철의 수준은 각각 200ppb 이하이며, 바람직하게는 100ppb 이하, 더 바람직하게는 50ppb 이하, 더욱 바랍직하게는 20ppb 이하, 및 가장 바람직하게는 10ppb 이하이다.

[바람직한 양태의 상세한 설명]

본 발명은 매우 낮은 수준의 금속이온 특히, 나트륨 및 철을 갖는 포토레지스트를 제조하기 위한 방법을 제공한다. 바람직한 양태에 있어서, 상기 방법은 포토레지스트를 정제하기 위해 특별히 처리된 산 이온 교환수지를 이용한다. 상기 방법은 하기하는 단계를 포함한다:

a) 산 이온 교환 수지를 물, 바람직하게는 탈 이온수로 세척하고 잇따라 무기산 용액(예를들어, 5 내지 98% 의 땅산, 질산 또는 염산)으로 세척하여, 이온 교환 수지내 총 나트륨 및 철 이온의 수준을 500ppb 이하, 바람직하게는 200ppb 이하, 더 바람직하게는 100ppb 이하, 및 가장 바람직하게는 단지 40ppb 로 감소시키고;

b) 1) 포토레지스트를 감광시키기에 충분한 양의 감광성 성분,

2) 필름 형성 수지 ; 및 3) 적당한 용매의 흔합물욜 제공함으로써 포토레지스트 조성물 용액을 제형화하고;

c) 포토레지스트 조성물 용액을 이온 교환 수지를 통해 통과시켜 용액내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 200ppb 이하, 바람직하게는 100ppb 이하, 더 바람직하게는 50ppb 이하, 더욱 바람직하게는 20ppb 이하, 및 가장 바랍직하게는 10ppb 이하로 감소시킨다. 추가로, 본 발명은 하기하는 과정에 의해 포토레지스트 조성물 용액으르 적당한 기질을 피복시켜 기질상에 광-영상을 제조함으로써 반도체장치 제조를 위한 방법을 제공한다:

a) 산 이온 교환 수지를 물, 바람직하게는 탈이온수로 세척하고, 무기산 용액(예를들어, 황산, 질산 또는 염산)으로 세척하여 이온 교환 수지 내의 총 나트륨 및 철이온 수준을 500ppb 이하, 바람직하게는 200ppb 이하, 더 바람직하게는 100ppb 이하 및 가장 바람직하게는 단지 40ppb 로 감소시키고;

b) 산 이온 교환 수지를 포토레지스트 용매와 동일한 또는 상용하는 용매로 처리하고; 바람직하게는 수지를 포토레지스트 조성물 용매와 동일한 또는 적어도 상용하는 용매의 충분한 양으로 치리하여 대다수의 물을 제거하고, 가장 바람직하게는 본질적으로 모든 믈을 제거하며;

c) 1) 포토레지스트 조성물을 감광시키기에 충분한 양의 감광성 성분,

2) 필름을 형성하는 적당한 수지, 및

3) 적당한 용매의 혼합물을 제공함으로써 포토레지스트 조성물을 제형화하고;

d) 포토레지스트 조성물을 이온 교환 수지를 통해 통과시켜 나트륨 및 철 이온 수준을 200ppb 이하, 바람직하게는 100ppb 이하, 더 바람직하게는 50ppb 이하, 더욱 바람직하게는 20ppb 이하, 및 가장 바람직하게는 10ppb 이하로 감소시키고;

e) 포토레지스트 조성물 용액으로 적당한 기질을 피복하고;

f) 용매가 본질적으로 모두 제거될때까지 피복된 기질을 열처리하고; 광감성 조성물을 영상 방식으로 노출시키고 수성 알칼리성 전개제 같은 적당한 전개재로 조성물의 영상 방식으로 노출된 부위를 제거한다. 임위로 제거 단계 전 또는 후에 기질의 구움을 수행할 수 있다.

스티렌/디비닐벤젠 양이온 교환 수지 같은 산 이온 교환 수지가 본 공정에 이용된다. 그런 이온 교환 수지는 롬 앤드 하스 컴퍼니로부터 예를들어 앰버리스트 15(AMBERLYST 15)수지로 시판된다. 이러한 수지물은 일반적으르 80,000 내지 200,000ppb 정도의 많은 나트륨 및 철을 함유한다. 본 발명의 방법에 이용하기 전에, 이온 교환 수지는 물 또는 무기산 용액으로 처리하여 금속 이온 수준을 감소시켜야 한다. 바람직하게는, 이온 교환 수지는 최초에 탈이온수로 세척하고, 잇따라 10% 황산 용액같은 무기산 용액으로 세척하고, 다시 틸이온수로 세척하고 다시한번 무기산 용액으로 처리한 후, 탈이온수로 세척한다. 포토레지스트 조성물 용액을 정제하기 전에 포토레지스트 조성물 용매와 동일한 또는 적어도 상용하는 용매로 이온 교환 수지를 우선 세척하는 것이 중요하다.

포토레지스트 조성물 용액이 산 이온 교환 수지와 화학적으로 반응하는 1개 이상의 성분을 포함할 경우, 포토레지스트 조성물은 우선 그런 성분이 존재하지 않도록 제형화되어야만 한다. 이것은 산 이온 교환 수지와 반응하는 임의의 성분이 본질적으로 존재하지 않는 포토레지스트 조성물을 제공할 것이다. 정제후, 그런 성분을 포토레지스트 조성물 용액에 첨가한다.

포토레지스트 조성물 용액을 바람직하게는 이온 교환 수지 예를들어, 적당한 용매내에 약 10 내지 40 중량% 의 용액을 포함한 컬럼을 통해 통과시킨다. 상기 용액은 전형적으로 각각 나트륨 및 철 이온을 500 내지 20,000ppb 포함한다. 본발명의 방법중, 이 수준은 각각 10ppb 와 같은 낮은 수준으로 감소된다.

본 발명은 포토레지스트 조성물 용액을 제조하기 위한 방법 및 상기 포토레지스트 조성물 용액을 사용하여 반도체 장치를 제조하기 위한 방법을 제공한다. 포토레지스트 조성물 용액은 감광제, 필름 형성 수지 및 적당한 용매의 혼합물을 제공하으로써 형성된다.

적당한 필름 형성 수지는 치완된 나프토퀴논 디아지드, 트리히드록시페닐 에탄수지 같은 노보락(NOVOLAK)수지 또는 폴리(피-히드록시스티렌) 같은 히드록시스티렌 중합체, 또는 상기 노보락 수지 또는 히드록시스티렌 중합체의 히드록시 카르보닐 유도체를 포함한다.

상기 포토레지스트를 위한 적당한 용매는 프로필렌 글리클 모노-알킬 에테르, 프로필렌 글리클 알킬(예를들어, 메틸)에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 에틸 락테이트, 에틸-3-에톡시 프로피오네이트와 에틸 락데이트의 혼합물, 부틸아세테이트, 크실렌, 디글림(diglyme), 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트를 포함할 수 있다. 바람직한 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 에틸-3-에톡시프로피오네이트(EEP)이다.

착색제, 안료, 항-광조제, 평준화제, 가소제, 부착 촉진제, 속도 증강제, 용매 및 비-이온 계면 활성제 같은 기타 임의의 성분은 포토레지스트 조성물이 기질상에 피복되기 전에 노보락 수지 용액, 증감제 및 용매에 첨가될 수 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물과 함께 사용될 수 있는 안료 첨가물의 예는 노보락 및 증감제의 조합중량을 기주하여 1 내지 10중량% 수준으로 메틸 바이올렛 2 비(씨.아이. 제 42535호), 크리스탈 바이올렛(씨.아이. 제 42555호), 말라카이트 그린(씨.아이. 제 42000호), 빅토리아 블로 비(씨.아이. 제 44045호) 및 뉴우트럴 레드(씨.아이. 제 50040호)를 포함한다. 안료 첨가물은 기질의 역산란을 저해함으로써 증가된 리솔루션을 제공하는데 도움을 준다.

항-광조제는 필름 형성 수지와 증감제의 조합 중량을 기준하여 약 5 중량% 수준까지 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 가소제는 예를들어, 필름형성수지 및 증감제의 조합 중량을 기준하여 약 1 내지 10중량% 수준으로 인산트리-(베타-클로로에틸)-에스테르 ; 스테아르산 ; 디캄포르 ; 폴리프로필렌 ; 아세탈 수지 ; 페녹시 수지 ; 및 알킬 수지를 포함한다. 가소화제 첨가물은 재료의 피복 특성을 개선하고 기질에 부드러운 수지 및 균일한 두께를 갖는 필름의 도포를 가능하게 한다.

사용될 수 있는 부착 촉진제는 예를들어, 필름 형성 수지와 증감제의 조합중량을 기준하여 약 4 중량% 수준까지의 베타-(3,4-에폭시-시클로헥실)-에틸트리메톡시 실란 ; 피-메틸-디실란-메틸 메트아크릴레이트 ;

비닐트리클로로 실란 ; 및 감마-아미노-프로필 트리에톡시 실란을 포함한다.

사용될 수 있는 전개 속도 증강제는 예를들어, 필름 형성 수지와 증감제의 조합 중량을 기준하여 약 20 중량% 수준까지의 피크르산, 니코틴산 또는 니트로시남산을 포함한다. 이들 증강제는 노출 및 비노출부위 둘 다에서 포토레지스트 피막의 용해도를 증가시키는 경향이 있으며, 전개 속도가 대조의 일부가 희생될 수 있음을 무시하는 경우 증강제는 도포에 사용되며 ; 즉, 포토레지스트 피막의 노출된 부위가 전개제에 의해 더 빠르게 용해되는 동안 속도 증강제는 비노출된 부위로부터 포토레지스트 피막의 더 큰 손실을 초래한다.

용매는 총 조성물내에 조성물내 고체의 95중량% 까지의 양으로 존재할 수 있다. 물론 용매는 기질상에 포토레지스트 용액을 피복하고 건조시킨후 본질적으로 제거된다. 사용될 수 있는 비-이온 계면 활성제는 필름 형성 수지와 증감제의 조합 중량을 기준하여 약 10중량% 수준까지의 노닐페녹시폴리(예틸렌옥시)에탄올 ; 옥틸페녹시 에탄올을 포함한다.

제조된 포토제지스트 조성물 용액은 침지 피복, 분무 피복, 휘둘림 피복 및 회전 피복을 포함하는 포토레지스트 업계에 사용되는 임의의 종래 방법에 의해 기질에 도포될 수 있다. 예를들어, 회전 피복의 경우 상기 레지스트 용액은 이용하는 회전 장치의 유형과 회전 과정을 위해 허용된 시간에서 목적하는 두께의 피막을 제공하기 위해 고체의 함량 %에 대해 조정될 수 있다. 적당한 기질은 규소, 알루미늄, 중합체 수지, 이산화 규소, 도프트(doped) 이산화규소, 질화규소, 탄탈륨, 구리, 폴리실리콘, 세라믹, 알루미늄/구리 혼합물을 포함하여 ; 비소화 갈륨 및 기타 III/V 그룹 화합물을 포함한다.

상기한 공정에 의해 제조된 포토레지스트 피막은 특히 마이크로 프로쎄서 및 기타 소형화된 집적 회로 부품 제조에 이용되는 열성장한 규소/이산화 규소-피복된 웨이퍼에 도포하기 적합하다. 알루미늄/산화 알루미늄 웨이퍼 역시 사용될 수 있다. 또한 기질은 다양한 중합체 수지, 특히 예를들어, 폴리에스테르 같은 투명한 중합체일 수 있다. 기질은 헥사-알킬 디실라잔을 포함하는 것 같은 적당한 조성물의 접착 촉진된 층을 포함할 수 있다.

포토레지스트 조성물 용액을 기질상에 피복시키고, 기질은 고온 평판에서 약 30초 내지 약 180초 동안 약 70℃ 내지 약 110℃의 온도로 처리하거나 대류 오븐에서 약 15 내지 90분동안 처리한다. 이 온도치리는 포토레지스트 내에서 잔류 용매의 농도를 감소키기-위함이며, 광증감제의 본질적인 열분해를 초래해서는 안된다. 일반적으로, 용매의 농도를 최소화하기 위해서 이 최초 온도 처리는 본질적으로 또는 용매가 증발하고, 포토레지스트 조성물 박막의 두께가 1 미크론으로 기질상에 잔존할때까지 수행한다. 바람직한 양태에 있어서, 온도는 약 85 내지 95℃이다. 상기 처리는 용매 제거 변화율이 상대적으로 무시될때까지 수행한다. 온도 및 시간 선택은 사용자 뿐아니라 사용된 장비 및 상업적으로 바람직한 피복시간에 의존한다. 피복되는 기질은 적당한 마스크, 원판, 스텐실, 주형등의 사용으로 제조된 임의의 원하는 형태로 화학 방사선 예를들어, 파장이 약 300 내지 450nm인 자외선 방사, X-선, 전자 빔, 이온 빔 또는 레이저 방사선에 노출시킬 수 있다.

포토레지스트는 임의로 노출후 2차로 굽거나 전개 전 또는 후에 열처리시킨다. 가열 온도는 약 90 내지 약 120℃이며, 더 바람직하게는 약 100 내지 110℃일 수 있다. 가열은 약 30 초 대저 약 2 분동안 수행할 수 있고, 더 바람직하게는 고온 평판 상에서 약 60초 내지 90초 또는 대류 오븐에서 약 30 내지 약 45 분동안 수행할 수 있다.

노출된 포토레지스트-피복된 가질을 알칼리 전개 용액에 침지하여 전개시킴으로써 영상 방식으로 노출된 부위를 제거한다. 바람직하게는 용액을 예를들어, 질소 분출 교반에 의해 교반한다. 기질은 포토레지스트 피막의 전부 또는 본질적으로 전부가 노출된 부위로 부터 용해될때까지 전개제 내에 잔존하도록 한다. 전개제는 암모늄 또는 알칼리 금속 수산화물 수용액을 포함할 수 있다. 한가지 바람직한 수산화물은 테트라메틸 암모늄 수산화물이다. 전개 용액으로 부터 피복된 웨이퍼의 제거후, 피막의 부착력과 부식 용액 및 기타 물질에 대한 화학적 적합성을 증가시키기 위해 전개후 열처리 또는 구움을 수행할 수 있다. 전개후 열처리는 피막의 연화점 이하에서 피막과 기질의 오븐 굽기를 포함할 수 있다. 산업적 적용, 특히 규소/이산호규소-유형의 기질상에서 집적 회로 유니트의 제조에서, 전개된 기질은 완충처리된, 히드로플루오르산 염기 부식 용액으로 처리할 수 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 산-염기 부식 용액에 저항성이 있으며, 기질의 비노출된 포토레지시트-피복된 부위를 위한 효과적인 방어를 ㅈ공한다.

하기하는 특정 실시예들은 본 발명의 조성물을 제조 및 이용하는 방법의 상세한 예시를 제공할 것이다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니며, 전적으로 본 발명을 실행하기 위한 조건, 매개변수 또는 값을 제공하는 것으로 이해되어서는 안되다.

[실시예 1]

포토레지시트 조성물의 제조 :

19.58g의 m-크레졸, 3,5-크실레놀, 포름알데히드 노보락 수지(m-크레졸 3부 및 3,5-크실레놀 1부의 크레졸 혼합물 ; 크레졸 혼합물 대 포름알데히드의 몰 비는 1.0/0.7)를 PGMEA 73.88g에 첨가한다. 광증감제 혼합물을 하기와 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논의 2,1,5-디아조 나프토퀴논 술폰산 40 내지 80% 에테르 3.26g 2,3,4-트리히드록시벤조페놀의 2,1,5-디아조나프토퀴논 술폰산 40 내지 80% 에스테르 2.61g 및 2,3,4-트리히드록시 벤조페논의 2,1,5-디아조나프토퀴논 술폰산(82 내지 91%) 0.651g과 FC-430계면활성제(플루오르지방족 중합 에스테르)0.020g을 용해시키고 막여과기(공극 크기 0.2㎛)로 여과시킨다.

[실시예 2]

습식 앰버리스트(AMBERLYST)15이온 교환 수지 비드를 삼각 플라스크에 위치시키고 탈이온수로 첨가하여 수지 비드 전부를 첨지시킨다. 플라스크를 봉인하고 수지 비드가 팽창하도록 밤새 위치시킨다. 다음날 아침에 물을 경사 분리시키고, 탈이온수를 첨가하여 수지 비드를 침지시키고 플라스크를 천천히 흔든다.

다시 물을 경사 분리시킨다. 탈이온수로 세척하고 물 제거 단계를 3회 이상 반복한다. 이렇게하여 생성된 이온 교환 수지의 슬러리를 다공성 원판이 장치된 유리 컬럼에 쏟아붓고 스톱콕으로 막는다. 수지가 바닥

에 내려가도록 장치된 유리 컬럼에 쏟아붓고 스톱콕으로 막는다. 수지가 바닥에 내려가도록 두고 컬럼을 거꾸로 하여 25 분동안 탈이온수가 흘러나오도록 한다. 다시 수지는 컬럼의 바닥에 내려가도록 한다.

베드 부피는 45㎖로 측정되었다. 10% 황산 용액을 약 16 ㎖/min (14.1 베드부피/시간)의 속도로 수지 베드를 통해 통과시킨다. 산 용액 6 베드 부피를 수지 베드를 통해 통과시킨다. 탈이온수 60 베드 부피를 동일한 유속으로 수지 베드를 통해 통과시킨다. 용출수의 pH 는 새로운 탈이온수를 위한 pH 6에 열적한도록 하기 위해 측정되었다. 더글림(diglyme) 1 베드 부피를 컬럼을 통해 통과시켜 물을 제거하고, 이어서 PGMEA 1 베드 부피를 통과시켜 포토레지스트 용매와 동일한 용매로 컬럼을 포화시킨다.

나트륨 약 400ppb 와 철 약 800ppb 를 포함하는 실시예 1의 포토레지스트 용액 342g을 동일한 유속으로 수지 베드를 롱해 통과시킨다.

수득된 세정된 포토레지스트는 하기와 같이 매우 낮은 수준의 금속 이온을 포함한다 : 나트륨 - < 10ppb ; 철 - < 10ppb.

[실시예 3]

비처리된 실시예 1의 포토레지스트와 처리된 실시예 2의 포토레지시트를 포토스피트, 대조, 암 필름 손실, 열안정성 및 시효에 대해 비교한다.

실시예 2의 포토레지스트 비교결과는 하기와 같다 : 포토스피트 - +1.2% ; 대조 -3% 더 낮음 ; 암 필름 손실 -4% 더 빠름 ; 열 안정성 - 차이없음 ; 시효(50℃에서 3일)-차이없음.

포트스피트는 퍼킨 엘머(Perkin Elmer)법을 사용하여 계산한다. 그것은 필름의 대조양을 제거하는데 필요한 에너지를 사용하여 계산한다. 두께 손실 대 에너지의 로그(log)값은 선형이다. 샘플의 % 포토스피드는 하기와 같이 결정된다 :

$$\% \text{ 차이} = \frac{\text{샘플의 에너지/기준에너지}}{\text{기준에너지}} \times 100$$

대조는 포토스피드 검사로부터 생성된다. 이것은 '표준화된 잔존 두께' 대 '로그 에너지'의 음기울기로 문헌에 정의된다. 내부 및 외부자료와 문헌은 포토스피드 방법을 사용하여 이들 특성이 선형임을 보여준다. 대조는 필름의 과소노출된 및 과다노출된 부위에서 변화하는 감도를 나타낸다. 더 높은 대조는 석판 인쇄 과정이 이들 부위를 더 잘 구별하며, 석판 패터닝 과정의 개선된 수행능을 암시한다.

암 필름 손실은 본질적으로 비노출된 부위에서 포토레지스트의 두께손실률이다. 노출된 부위(즉, 포토스미드)에서의 용해율 및 대조와 관련하여, 그 값은 노출된 부위와 비노출된 부위의 차이를 예시하며, 패터닝능을 암시한다.

열 안정성은 본질적으로 다른 구움 조건에서 포토레지스트 패턴의 흐름 특성이다. 석판 인쇄에서 통상 실행되는 패터닝 후 구움은 온도에 대해 약간의 저항력이 있는 물질이 필요하다.

시효검사는 일정 기간동안 50℃에서 포토레지스트 샘플을 가열하거나 가열하지 않으면서 점도, 흡수율, 포토스피드 등을 비교하면서 수행한다.

흡수율은 미반응된 증감제의 척도이다. 이 증감제 수준은 빛, 열 및 기타 화학 제품과의 반응에 의해 성취된다. 증감제 수준 및 반응된 생성물은 저장 수명 및 상기한 모든 특성을 포함하는 많은 포토레지스트 특성을 초래한다.

[실시예 4]

포토레지시트 조성물의 제조 :

23.18g의 m-크레졸, 3,5-크실레놀, 포름알데히드 노보락 수지(m-크레졸 3부 및 3,5-크실레놀 1부의 크레졸 혼합물 ; 크레졸 혼합물 대 포름알데히드의 몰 비는 1.0/0.7)를 PGMEA 69.07g에 첨가한다. 광증감제 혼합물을 하기와 같이 첨가한다 :

2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논의 2,1,5-디아조 나프토퀴논 술폰산 40 내지 80% 에테르 3.86g, 2,3,4-트리히드록시벤조페놀의 2,1,5-디아조나프토퀴논 술폰산 40 내지 80% 에스테르 3.09g 및 2,3,4-트리히드록시 벤조페논의 2,1,5-디아조나프토퀴논 술폰산(82 내지 91%) 0.771g과 FC-430계면 활성제(플루오르지방족 중합 에스테르)0.24g을 용해시키고 막여과기(공극 크기 0.2㎛)로 여과 시킨다.

[실시예 5]

습식 앰버리스트(AMBERLYST)15이온 교환 수지 비드를 삼각 플라스크에 위치시키고 탈이온수를 첨가하여 수지 비드 전부를 침지시킨다. 플라스크를 봉인하고 수지 비드가 팽창하도록 밤새 위치시킨다. 다음날 아침에 물을 천친히 제거하고, 탈이온수를 첨가하여 수지 비드를 침지시키고 플라스크를 천천히 흔든다.

다시 물을 천천히 제거한다. 탈이온수로 세척하고 물 제거 단계를 3회이상 반복한다. 이렇게하여 생성된 이온 교환 수지의 슬러리를 다공성 원판이 장치된 유리 컬럼에 쏟아붓고 스롭콕으로 막는다. 수지가 바닥에 내려가도록 두고 컬렴을 거꾸로 하여 25 분동안 탈이온수가 흘러나오도록 한다. 다시 수지는 컬럼의 바닥에 내려가도록 한다.

베드 부피는 45㎖ 로 측정되었다. 10% 황산 용액을 약 16㎖/min (14.1 베드부피/시간)의 속도로 수지 베드를 통해 통과시킨다. 산 용액 6 베드 부피를 수지 베드를 통해 통과시킨다. 탈이온수 60 베드 부피를 동일한 유속으로 수지 베드를 통해 통과시킨다. 용출수의 pH 는 새로운 탈이온수를 위한 pH 6 에 필적하도록 하기 위해 측정되었다. 디글림 I 베드 부피를 컬럼을 통해 통과시켜 물을 제거하고, 이어서 PGMEA 1 베드 부피를 통과시켜 포토레지스트 용매와 동일한 용매로 컬럼을 포화시킨다.

나트륨 약 400ppb와 철 약 S00ppb를 포함하는 실시예 1의 포토레지스트 용액 342g을 동일한 유속으로 수지 베드를 통해 통과시킨다.

수득된 세정된 포토레지스트는 하기와 같이 매우 낮은 수준의 금속 이온을 포함한다 : 나트륨 - < 10ppb; 철 - < 10ppb.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

a) 산 이온 교환 수지를 물로 세척하고, 상기 이온 교환 수지를 무기산용액으로 세척하여 이온 교환 수지내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 500ppb이하로 감소시키고 ;

b) 1) 포토레지스트 조성물을 광감시키기에 충분한 양의 광증감성 성분,

2) 필름 형성 수지, 및

3) 적당한 용매의 혼합물을 제공함으로써 포토레지스트 조성물을 제조하고 ;

c) 상기 포트레지시트 조성물 용액을 상기 이온 교환 수지를 통해 통과시켜 용액의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 200ppb이하로 감소시키는 단계를 포함하는 매우 낮은 수준의 금속 이온을 갖는 포토레지스트를 제조하는 방법

### 청구항 2

제1항에 있어서, 이온 교환 수지내의 총 나트륨 및 철 이온 수준을 200ppb이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 이온 교환 수지내의 총 나트름 및 철 이온 수준을 200ppb 이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 포토레지스트 조성물내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 100ppb 이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 포토레지스트 조성물내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 50ppb 이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 이온 교환 수지는 나트륨 및 철 이온 수준이 각각 100ppb 이하이며 이어서 생성되는 포토레지스트 조성물은 나트륨 및 철이온 수준이 각각 50ppb이하인 방법.

### 청구항 7

a) 산 이온 교환 수지를 물로 세척하고, 상기 이온 교환 수지를 무기산 용액으로 세척하여 이온 교환 수지내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 500ppb 이하로 감소시키고 ;

b) 1) 포토레지스트 조성물을 광감시키기에 층분한 양의 광증감성 성분,

2) 필름 형성 수지, 및

3) 적당한 용매를 제공하여 양성 작용 포토레지스트 조성물 용액을 제조하고;

c) 포토레지스트 조성물 용액을 상기 이온 교환 수지를 통해 통과시켜 용액내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 200ppb 이하로 감소시키고 ;

d) 상기 포토레지스트 조성물로 적당한 기질을 피복하고 ;

e) 본질적으로 모든 용매가 제거될때까지 피복된 기질을 열처리하고 ;

f) 상기 포토레지스트 조성을을 영상 방식으로 노출시키고 ; 및

g) 적당한 전개제를 사용하여 상기 포토레지스트 조성물의 영상 방식으로 노출된 부위를 제거시키는 단계를 포함하여 적당한 기질상에 광-영상을 제조함으로써 반도체 장치를 제조하는 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 포토레지스트 조성물 내의 나트륨 및 철 이온 수준을 각각 100ppb이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 이온 교환 수지를 세척하여 나트륨 및 철 이온 수준을 200ppb 이하로 감소시키는 방법.

### 청구항 10

제7항에 있어서, 이온 교환 수지는 나트륨 및 철 이온 수준이 각각 100ppb 이하이고 이어서 생성되는 포토레지스트 조성물 용액은 나트륨 및 철 이온 수준이 각각 50ppb 이하인 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 아세데이트, 에틸 락테이트 및 에틸-3-에톡시 프로피오네이트로 구성되는 군에서 선택된 방법.