

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

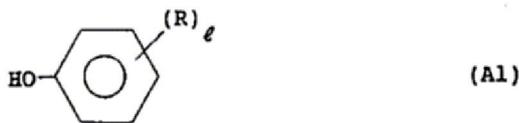
(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G03F 7/022	(45) 공고일자 2000년02월01일
	(11) 등록번호 10-0242148
	(24) 등록일자 1999년11월09일
(21) 출원번호 10-1991-0007121	(65) 공개번호 특1991-0020495
(22) 출원일자 1991년05월02일	(43) 공개일자 1991년12월20일
(30) 우선권주장 2-116476 1990년05월02일 일본(JP)	
(73) 특허권자 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 미우라 아끼라	
	일본국 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 5방 2고
(72) 발명자 니시 미네오	
	일본국 후쿠오카쵸 기따꾸슈시 야하따니시꾸 아사카와가쿠엔다이 2쵸메 14방 10고
	나카노 고지
	일본국 후쿠오카쵸 기따꾸슈시 야하따니시꾸 모리시타쵸 22-7-105
	구스모또 다다시
	일본국 후쿠오카쵸 기따꾸슈시 야하따니시꾸 아오야마 1쵸메 1방 1고
	나카노 게이스케
	일본국 후쿠오카쵸 기따꾸슈시 야하따니시꾸 아사카와 1쵸메 7방 27고
	다카다 요시히로
(74) 대리인 일본국 후쿠오카쵸 기따꾸슈시 야하따니시꾸 다카노스 1쵸메 15-11-207	
	박해선, 이준구

심사관 : 이처영

(54) 포토투레지스트 조성물

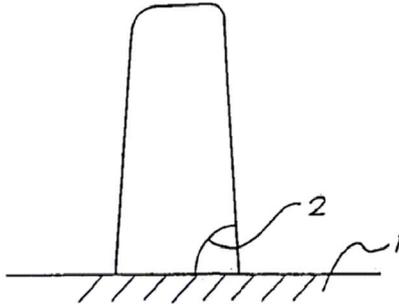
요약

(1) 알칼리-가용성 수지, (2) 퀴논-디아지드형 감광성 화합물 및 (3) 용매를 함유하며, (a) 상기 퀴논-디아지드형 감광성 화합물이 하기 식(A1) 또는 (A2)의 페놀 화합물 1종 이상 및 하기 식(B)의 케톤 또는 알데히드 유도체 1종 이상을 증축합하여 생성된 노블락 수지의 퀴논-디아지드 술포네이트로 주로 구성되고, (b) 상기 노블락 수지의 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치)이 하기 식(A1)의 페놀 화합물에서 유도된 노블락 수지의 경우 400~2,000이며, 하기 식(A2)의 페놀 화합물에서 유도된 노블락 수지의 경우 600~2,200이고, (c) 상기 퀴논-디아지드 술포네이트의 에스테르화율(퀴논-디아지드 술포네이트 분자당 퀴논-디아지드 술포닐기의 수 x 100 / 노블락 수지 분자당 히드록실기의 수)이 40~90% 임을 특징으로 하는, 반도체 제조에 유용하며 파장 330~450nm의 광에 의해 조사되는 포토투레지스트 조성물.



[상기 식중, R는 알킬기 또는 아릴기이며, 단, 복수의 R는 동일하거나 상이할 수 있고; R<sup>1</sup>는 알킬기이며, 단, 복수의 R<sup>1</sup>는 동일하거나 상이할 수 있고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 각각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기이며; l는 0~3의 정수이고; m는 0~2의 정수이며; n는 2~4의 정수이고; 단, m + n는 2~4이다].

대표도



명세서

[발명의 명칭]

포토레지스트 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 포토레지스트 조성물을 사용하여 패턴화함으로써 형성된 패턴의 횡단면 형태의 도식도를 나타낸다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

숫자 1 은 기관을 나타내고, 숫자 2는 패턴각을 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반도체 제조에 유용한 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 고 해상력을 가지며 현상후 우수한 패턴 프로필을 나타낼 수 있는 반도체 제조에 유용한 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

포토레지스트는 통상 (1) 알칼리-가용성 수지, (2) 감광성 화합물 및 (3) 용매를 함유한다. 현재 상용되는 반도체용 포토레지스트로는 노블락 수지가 알칼리-가용성 수지로 사용되고, 나프토퀴논디아지드 술폰닐 클로라이드와 히드록시벤조페논과의 에스테르가 감광제로 사용되며, 상기 알칼리-가용성 수지 및 감광제가 에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 용매에 용해되는 것이 있다(예. 일본국 특허 공개 공보 제 17112/1983 호 및 제 136637/1987 호). 각종 패턴 형성법은 상기 반도체용 포토레지스트를 사용하는 것으로 공지이다. 예를들면, 실리콘 또는 갈륨 비소 단결정의 웨이퍼 상에 도포된 반도체용 포토레지스트에 광을 조사(노출)하고, 용해시키고, 알칼리성 수용액을 현상제로 사용하여 노출 면적을 제거하는 방법이 공지이다. 이 방법의 기전은 주로 하기 2개 원리에 기초한다 :

(1) 감광제는 노블락 수지의 알칼리성 현상제에 대한 용해성을 억제한다(이하, 억제효과를 마스킹 효과라고 함). 이 마스킹 효과에 의해, 감광제 함유 노블락 수지의 비노출 면적의 알칼리성 현상제에 대한 용해성은 노블락 수지 단독의 경우와 비교시 실질상 감소된다. 각종 문헌에 의해, 감광제 분자중의 감광성 기(예. 나프토퀴논디아지드 술폰닐기)가 마스킹 효과와 관련이 있다는 것이 공지되었다[Polymer Engineering and Science, July 1989, Vol. 29, No. 14, J. Photopolymer Sci. Technol., Vol. 2, No. 3, 1989, p.401~407]. 동일 감광제 사용시 레지스터 내의 감광성 기의 양이 많을수록 마스킹 효과가 더 좋다.

(2) 200~500nm의 파장에서 광을 웨이퍼 상에 도포된 반도체용 포토레지스트에 조사시키면, 레지스터 중의 감광제는 광에 의해 분해되어 인덴 카르복실산을 형성하여 알칼리성 현상제에 대한 노출 면적의 용해성이 개선된다.

따라서, 포토레지스트의 조사 부분과 비조사 부분 사이의 알칼리성 현상제에 대한 용해성에 실질상 차이가 있다. 이 차이는 현상 후 양호한 패턴 프로필을 수득하는데 중요하다.

반도체용 포토레지스트의 노출은 g-라인(파장 : 436nm) 스테퍼에 의해 수행되었다. 그러나, 최근에는 i-라인(파장 : 365nm)에 의한 노출이 주로 이용되었는데, 이것은 해상도가 개선되어 초점 깊이가 길어질 수 있기 때문이다.

최근에 고 해상도를 갖는 반도체용 포토레지스트가 개발되면서 레지스터내의 감광성 기의 양이 증가되어 마스킹 효과가 증가됨으로써 해상도가 개선된다[일본국 특허 공개 공보 제 136637/1987 호; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 28, No. 10, October, 1989, p 2110~2113]. 그러나, 감광성 기의 양이 증가되면 감광도의 감소 현상을 피할 수 없다. 특히, 최근 반도체 석판인쇄에 상용된 i-라인(파장 : 365nm) 영역에서 감광제에 의한 광 흡수가 많아 감광도의 감소가 보다 현저해진다. 또한, i-라인 사용시 웨이퍼 상에 도포된 레지스트 층의 윗부분과 밑바닥부분 사이의 투과된 광 에너지에 차이가 많아 패턴

프로필은 사다리꼴이 되는 경향이 있으며 전형적인 직사각형일 수 없다. 감광성 기의 양이 감소되면 감광도는 개선될 수 있으나 적당한 마스크링 효과는 수득될 수 없어 패턴 프로필이 많이 악화된다.

한편, 반도체용 포토레지스트는 감광성 성분인 나프토퀴논디아지드 화합물이 히드록시벤조페논에 결합되는 대신에 알칼리-가용성 수지로 사용되는 노블락 수지에 결합되며 결합된 나프토퀴논디아지드 화합물이 감광제로 사용되는 것으로 알려져 있다(미합중국 특허 3,046,120 및 일본국 특허 공개 공보 제 160444/1987 호). 즉, 알칼리-가용성 수지 자체인 노블락 수지는 히드록실기를 가지므로 나프토퀴논디아지드 술포닐 클로라이드와 반응하여 감광제로 유용한 생성물을 형성한다.

그러나, 이 포토레지스트는 해상도가 매우 조악하다. 특히, 여기에 결합되는 감광성 성분을 갖는 노블락 수지는 알칼리-가용성 수지로도 작용하므로 분자량이 커서 고 집적회로 제조용으로 적합한 고 해상도를 수득할 수 없다.

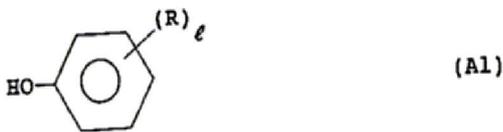
또한, 석판인쇄 분야에서 나프토퀴논디아지드 술포닐 클로라이드에 의한 노블락 수지의 에스테르화 생성물은 특히 상기 개념에 의거한 감광제로 사용된다(일본국 특허 공개 공보 제28403/1968 호 및 일본국 특허 공개 공보 제 1044/1981 호). 그러나, 이들 공보에서는 인쇄 조작중 인쇄 내성 또는 처리 화학 시약에 대한 내성에 대한 진보가 있으나 반도체 석판인쇄에 중요한 해상도에 관한 실질적인 연구가 없다.

근년, 나프토퀴논디아지드 술포닐 클로라이드에 의한 노블락 수지의 에스테르화 생성물은 마스크링 효과가 크다는 것이 보고되었다[SPIE, Vol. 1086, Advances in Resist Technology and Processing VI (1989) / 363~373]. 그러나, 이 보고는 반도체용 포토레지스트로서의 성능 또는 실제적 응용에 관한 것은 아니다.

이런 상황 하에서, 본 발명의 목적은 종래품보다 더 해상도가 크고, 실용적 감광도를 가지며, 양호한 패턴 프로필을 제공할 수 있는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 포토레지스트의 주성분 중의 하나인 알칼리-가용성 수지와는 별개인, 특정 페놀 화합물 및 케톤 또는 알데히드 유도체에서 합성된 저분자량 노블락 수지에 감광성 성분인 퀴논-디아지드 화합물을 결합시킴으로써 수득된 감광성 화합물을 함유하는 포토레지스트는 종래품보다 해상도가 크고 실용적 감광도를 가지며 양호한 패턴 프로필을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이 발견에 의거하여 완성되었다.

즉, 본 발명은 반도체 제조에 유용하고, 파장 330~450nm의 광에 의해 조사되며, (1) 알칼리-가용성 수지, (2) 퀴논-디아지드형 감광성 화합물, 및 (3) 용매를 함유하고, 여기서 (a) 퀴논-디아지드형 감광성 화합물은 하기 식 (A1) 또는 (A2)의 페놀 화합물 1종 이상 및 하기 식 (B)의 케톤 또는 알데히드 유도체 1종 이상의 증축합에 의해 생성된 노블락 수지의 퀴논-디아지드 술포네이트로 주로 구성되고; (b) 상기 노블락 수지의 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치)은 하기 식(A1)의 페놀 화합물에서 유도된 노블락 수지의 경우 400~2,000이고 하기 식 (A2)의 페놀 화합물에서 유도된 노블락 수지의 경우 600~2,200이며; (c) 상기 퀴논-디아지드 술포네이트의 에스테르화율(퀴논-디아지드 술포네이트 분자당 퀴논-디아지드 술포닐기의 수 x 100/노블락 수지 분자당 히드록실기의 수)은 40~90%인 포토레지스트 조성물을 제공한다.



[상기 식중, R는 알킬기 또는 아릴기이며, 단, 복수의 R는 동일하거나 상이할 수 있고; R¹는 알킬기이며, 단, 복수의 R¹는 동일하거나 상이할 수 있고; R² 및 R³는 각각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기이며; 1은 0~3의 정수이고; m는 0~2의 정수이며; n는 2~4의 정수이고; 단, m + n는 2~4이다].

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 포토레지스트 조성물에 있어서, 알칼리-가용성 수지로는 노블락 수지, 레졸 수지, 폴리비닐페놀 수지 또는 폴리아크릴레이트 수지를 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 노블락 수지이다. 그러나, 이 알칼리-가용성 수지의 분자량은 후술될 감광성 화합물을 구성하는 노블락 수지의 분자량보다 더 크며 명확히 구별된다. 즉, 본 발명의 포토레지스트 조성물 내의 알칼리-가용성 수지의 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치)은 통상 3,000~20,000 이다.

알칼리-가용성 수지로 사용되는 노블락 수지에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 페놀, o-크레

졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올, 3,5-크실렌올 등의 페놀류 또는 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀, 피로갈롤 등의 폴리히드록시벤젠류에서 선택된 2종 이상의 페놀유도체 또는 폴리히드록시벤젠 유도체를 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드 및 아세톤에서 선택된 1종 이상의 알데히드 또는 케톤과 증축합함으로써 수득된 노볼락 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

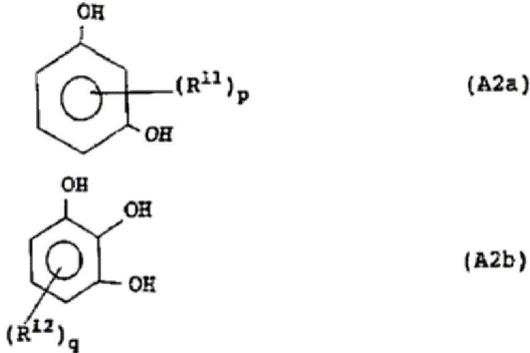
보다 바람직한 것은, m-크레졸, p-크레졸 및 2,5-크실렌올의 혼합물을 포름알데히드와 증축합하여 수득된 노볼락 수지, 또는 m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올 및 레조르시놀의 혼합물을 포름알데히드와 증축합하여 수득된 노볼락 수지이다. m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올 및 레조르시놀의 혼합비(몰비)는 통상 1~7 : 3~7 : 0.5~5 : 0~1 이다.

본 발명에 있어서, 퀴논-디아지드형 감광성 화합물로 저분자량의 노볼락 수지의 퀴논-디아지드 술포네이트를 사용하는 것이 중요하다. 퀴논-디아지드 술포네이트를 구성하는 노볼락 수지는 식 (A1) 및/또는 식 (A2)의 페놀 화합물의 식 (B) 의 케톤 또는 알데히드 유도체와의 축합물이다. 퀴논-디아지드형 감광성 화합물이 본 발명의 요구를 만족시키는한, 페놀 화합물이 식 (A1) 또는 (A2) 의 어느 경우이든지 양호한 해상도를 갖는 포토레지스트가 수득될 수 있다. 그러나, 식 (A2) 의 페놀 화합물이 사용되면 특히 내열성에 대해 우수한 효과를 수득할 수 있다.

식 (A1) 에서 R에 대한 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기를 들 수 있고, 아릴기의 예로는 페닐기를 들 수 있으며, 1 는 0~3의 정수이며, 1가 2또는 3일 경우 복수의 R는 상이할 수 있으나 동일한 것이 바람직하다.

식 (A1) 의 페놀 화합물의 구체예로는 페놀; o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3-에틸페놀, p-t-부틸페놀, 2,5-크실렌올, 3,5-크실렌올, 2,3,5-트리메틸페놀, 2,3,6-트리메틸페놀 또는 2,4,6-트리메틸페놀 등의 알킬페놀; 및 o-히드록시디페닐 또는 p-히드록시디페닐 등의 아릴페놀이 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 식중 R가 알킬기이고, 1가 0~3의 정수인 식 (A1) 의 화합물(예. 페놀 또는 알킬페놀) 이다. 보다 바람직한 것은 식중 R가 알킬기이고, 1가 1~3의 정수인 알킬 페놀이 있다. R에 대한 알킬기의 탄소원자 수에는 특별한 제한이 없으나, 탄소수가 1~4인 것이 바람직하다. 탄소수가 4를 초과하면 내열성이 저하되는 경향이 있다. 특히 바람직한 것은 R가 C<sub>1~4</sub> 알킬기이고, 1가 1 또는 2인 식 (A1) 의 화합물이다. 식 (A1) 의 페놀 화합물로 특히 바람직한 것은 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올 또는 3,5-크실렌올이다.

식 (A2) 에서 m가 2일때 복수의 R<sup>1</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으나 동일한 것이 바람직하다. 식 (A2) 의 페놀 화합물의 경우에도 R<sup>1</sup>에 대한 알킬기로 바람직한 것은 내열성의 견지에서 탄소수 1~4인 것이다. 식 (A2) 의 페놀 화합물로는 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀, 2-에틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀 등의 레조르시놀류; 카테콜, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜 및 3,5-디메틸카테콜 등의 카테콜류; 및 피로갈롤 및 5-메틸피로갈롤 등의 피로갈롤류가 있다. 바람직한 것은 하기 식 (A2a) 의 레조르시놀 또는 하기 식 (A2b) 의 피로갈롤이다.



[상기 식중, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 C<sub>1~4</sub> 알킬기이고; p는 0~2의 정수이며; q는 0 또는 1 이다].

식 (A2a) 에서 p 가 2 일 경우, 복수의 R<sup>11</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으나 동일한 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 2-메틸레조르시놀 및 피로갈롤이다.

식 (B) 의 케톤 또는 알데히드 유도체의 구체예로는 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 및 벤즈알데히드 등의 알데히드류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 아세틸벤젠 및 벤조페논 등의 케톤류가 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 포름알데히드, 탄소수 1~3의 알킬알데히드, 벤즈알데히드 및 아세톤이다. 알킬기에 3개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬알데히드 또는 알킬케톤을 사용하면 내열성이 저하되는 경향이 있다. 식 (B) 의 케톤 또는 알데히드 유도체 중에서 특히 바람직한 것은 포름알데히드, 아세트알데히드 및 아세톤이다.

상기 페놀 화합물 및 케톤 또는 알데히드 유도체에서 저분자량을 갖는 노볼락 수지 (C) 를 제조하는 방법으로는, 공지 방법에 따라 산 촉매 존재하에 상기 원료를 증축합하는 방법을 사용할 수 있다. 증축합 반응 온도는 50~100℃이다. 노볼락 수지의 분자량은 케톤을 원료로 사용하는 경우에 촉매량을 조정하거나 알데히드를 원료로 사용하는 경우에 알데히드 양을 조절함으로써 조절될 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 저분자량 노볼락 수지 (C) 로는 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치)이 소정의 범위내인 것을 사용해야 한다. 이러한 중량 평균 분자량의 범위는 노볼락 수지를 구성하는 페놀 화합물이 식 (A1) 인 경우와 식 (A2) 인 경우 사이로 어느정도 차

이가 있다. 이것은 식 (A2) 의 페놀 화합물은 식 (A1) 의 화합물보다 더 분자량이 크다는 사실에 기인한다.

즉, 식 (A1) 의 페놀 화합물이 사용될 경우, 노블락 수지 (C) 의 증량 평균 분자량은 400~2,000, 바람직하게는 450~1,800 일 필요가 있다. 식 (A2) 의 페놀 화합물이 사용될 경우는, 노블락 수지 (C) 의 증량 평균 분자량은 600~2,200, 바람직하게는 700~2,000일 필요가 있다. 이 노블락 수지의 분자량이 작으면 적당한 마스크링 효과가 수득될 수 없어 만족할만한 패턴 프로필이 수득되지 않는다. 한편, 분자량이 크면 감광도가 저하되는 경향이 있다.

본 발명에 의해 구체화되는 저분자량 노블락 수지는 분자량 분포가 비교적 예리한 생성물로 제조될 수 있으며, 수평균 분자량의 값과 실질상 차이가 없다. 수평균 분자량에 대한 증량 평균 분자량의 비는 분자량이 증가할수록 증가하며, 본 발명에 있어서 비는 통상 1.0~2.0 배이다.

저분자량 노블락 수지 (C) 의 히드록실기를 에스테르화하는 퀴논-디아지드 술폰닐기로는 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술폰닐기, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰닐기, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐기, 2,1-나프토퀴논디아지드-4-술폰닐기, 2,1-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐기, 2,1-나프토퀴논디아지드-6-술폰닐기, 2,1-나프토퀴논디아지드-7-술폰닐기 및 2,1-나프토퀴논디아지드-8-술폰닐기가 있다. 이들 기는 단독으로 또는 혼합물로 조합되어 사용될 수 있다. 이들 기 중 특히 바람직한 것은 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰닐기 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐기이다. 본 발명의 노블락 수지 (C) 의 퀴논-디아지드 술폰네이트는 그의 50중량% 이상이 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰네이트 및/또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트로 구성되는 것이 바람직하다. 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰네이트가 사용되면, 특히 파장 330~420nm의 자외선으로 조사시킴으로써 고 감광도 및 고 해상도를 수득할 수 있다. 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트가 사용되면, 파장 330~450nm의 자외선으로 조사시킴으로써 고 해상도의 양호한 패턴 프로필을 수득할 수 있다.

노블락 수지 (C) 의 퀴논-디아지드 술폰네이트의 에스테르화율, 즉 퀴논-디아지드 술폰닐기에 의해 노블락 수지 (C) 에 함유된 히드록실기의 에스테르화율[노블락 수지 (C) 의 히드록실기의 수소원자에 대한 퀴논-디아지드 술폰닐기의 치환율, (노블락 수지 (C) 의 퀴논-디아지드 술폰네이트 (D) 분자당 퀴논-디아지드 술폰닐기의 수) x 100 / (노블락 수지 (C) 분자당 히드록실기의 수)로 계산됨]은 40~90%이다. 이 에스테르화율은 포토레지스트의 특성에 영향을 미친다. 바람직한 에스테르화율은 식 (A1) 의 화합물이 노블락 수지 (C) 용 출발물질인 페놀 화합물로 사용될 때 45~80% 이거나 식 (A2) 의 화합물이 페놀 화합물로 사용될 때 40~70%이다.

저분자량 노블락 수지 (C) 의 에스테르화율은 통상 노블락 수지를 실온에서 유기용매 중에서 소정량의 퀴논-디아지드 술폰산 클로라이드와 반응시킴으로써 수행된다.

본 발명에 있어서, 상기 특정 출발물질에서 합성된 저분자량 노블락 수지에 결합된 소정량의 퀴논-디아지드형 감광성 성분을 갖는 생성물은 감광성 화합물로 사용된다. 본 발명에 있어서는, 2개 이상의 감광성 화합물이 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 본 발명의 기술적 개념을 손상시키지 않는 소정량의 기타 감광성 화합물을 혼합할 수 있다.

본 발명에 사용되는 용매로는 상기 퀴논-디아지드형 감광성 화합물 및 알칼리-가용성 수지를 용해시킬 수 있는 한 어떤 용매라도 사용가능하다. 작업율의 견지에서 비점 100~180℃의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 용매로는 에테르 에스테르류(예. 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트); 에테르 알콜류(예. 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르); 카르복실레이트류(예. 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트); 케톤류(예. r-부티로락톤); 환상 케톤류(예. 시클로헥산온); 이염기산 카르복실레이트류(예. 디에틸 옥살레이트, 디에틸 말로네이트); 글리콜 디카르복실레이트류(예. 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트); 및 옥시카르복실레이트류(예. 에틸 2-옥시프로피오네이트, 에틸 3-옥시프로피오네이트)가 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

본 발명의 포토레지스트 조성물에서, 알칼리-가용성 수지의 농도는 통상 1~30중량%이다. 퀴논-디아지드형 감광성 화합물의 농도는 통상 0.1~15중량%이다. 알칼리-가용성 수지에 대한 퀴논-디아지드형 감광성 화합물의 비율은 통상 0.1~0.5 중량배이다.

또한, 필요에 따라 폴리옥시에틸렌 에테르 또는 불소계 알킬 에스테르와 같은 계면활성제가 본 발명의 포토레지스트 조성물에 배합되어 줄무늬 등의 도포 결점을 극복할 수 있다. 이 계면활성제의 양은 통상 2중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하이다. 또, 염료 등을 배합하여 상 전이시 기관에서 불규칙적으로 반사되는 광의 영향을 최소화할 수 있으며, 감작제 등을 배합하여 감광도를 향상시킬 수 있다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 기관상의 도포, 노출 및 현상 공정을 포함한 공지 방법에 따라 사용된다. 포토레지스트 조성물이 도포되는 기관은 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기관이다. 이런 기관상에 포토레지스트 조성물을 도포하는 공정은 통상 스�핀 코우터에 의해 수행되며, 포토레지스트 조성물은 통상 층 두께 0.3~5μm로 도포된다. 포토레지스트 조성물이 도포된 후, 기관은 통상 열판 상에서 가열되어 용매를 제거한 후 마스크를 통해 노출되어 기관상에 목적 패턴을 고정화한다. 노출용으로는 g-라인(436nm) 또는 i-라인(365nm)과 같은 파장 330~450nm 의 광이 바람직하다. 노출후, 기관은 90~120℃에서 약 60~120 초간 가열된 후, 필요에 따라 알칼리 수용액으로 현상된다. 알칼리 수용액으로는 무기 알칼리 수용액(예. 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 또는 수성 암모니아), 1차 아민(예. 에틸아민 또는 n-프로필아민), 2차 아민(예. 디에틸아민 또는 디-n-프로필아민), 3차 아민(예. 트리메틸아민 또는 트리메틸아민), 또는 4차 암모늄염(예. 테트라메틸 암모늄 히드록시드 또는 트리메틸 히드록시 에틸 암모늄 히드록시드)이 바람직하게 사용된다. 필요에 따라서는 현상제에 알콜, 계면활성제 등을 배할 수 있다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 감광성 화합물인 퀴논-디아지드 화합물을, 특정 페놀 화합물 및 케톤 또는 알데히드 유도체에서 합성되고 포토레지스트의 주성분 중 하나인 알칼리-가용성 수지와는 별개인

저분자량 노볼락 수지와 반응시켜 수득된 감광성 화합물을 함유하며, 특히 i-라인에 대한 노출시 고 해상도를 가지고, 우수한 패턴 프로필을 제공할 수 있다. 즉, 반도체 제조용 포토레지스트로 매우 유용하다.

이하에, 본 발명을 실시예로 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 결코 아니다.

하기 실시예에서, 노볼락 수지 제조에 1~11 및 13~17에서 수득된 노볼락 수지의 분자량은 겔 침투 크로마토그래피 분석의 결과로 부터 폴리스티렌으로 계산된 중량 평균 분자량으로 표시된다. 또한, 감광제 제조에 1~20에서 수득된 감광제의 에스테르화율은 충전량으로 부터 계산된다.

#### [노볼락 수지 제조에 1]

분리 플라스크에 m-크레졸 29.6g, p-크레졸 148.4g, 2,5-크실렌올 133.9g, 37%포름알데히드 수용액 193.2g 및 옥살산 이수화물 9.53g을 넣는다. 반응 혼합물을 유욕에 침액시키고, 95℃로 가열하고, 동일 온도에서 5시간동안 교반한다. 이어서, 내부 온도를 1.5 시간에 걸쳐 180℃로 승온시키며 반응계에서 물을 증류제거한다. 이어서, 내부 온도를 195℃로 더 승온시키고, 미반응 단량체를 15 토르의 감압하에 제거하여 노볼락 수지(a)를 수득한다. 수지의 분자량은 3,100이다.

#### [노볼락 수지 제조에 2]

분리 플라스크에 m-크레졸 203.5g, p-크레졸 271.4g, 37% 포름알데히드 수용액 249.6g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (b) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 10,000 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 3]

분리 플라스크에 m-크레졸 190.0g, p-크레졸 237.5g, 2,5-크실렌올 53.7g, 37% 포름알데히드 수용액 254.9g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1 과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (c) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 9,000 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 4]

분리 플라스크에 m-크레졸 190.0g, p-크레졸 237.5g, 2,5-크실렌올 53.7g, 37% 포름알데히드 수용액 246.0g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (d) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 6,500 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 5]

분리 플라스크에 m-크레졸 190.0g, p-크레졸 237.5g, 2,5-크실렌올 53.7g, 레조르시놀 9.5g, 37% 포름알데히드 수용액 254.9g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (e) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 8,100 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 6]

분리 플라스크에 m-크레졸 475.0g, 37% 포름알데히드 수용액 196.1g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (f) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 986 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 7]

분리 플라스크에 p-크레졸 475.0g, 37% 포름알데히드 수용액 356.5g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (g) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 500 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 8]

분리 플라스크에 m-크레졸 203.5g, p-크레졸 271.4g, 37% 포름알데히드 수용액 213.9g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (h) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 2,300 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 9]

분리 플라스크에 m-크레졸 203.5g, p-크레졸 271.4g, 37% 포름알데히드 수용액 223.20g 및 옥살산 이수화물 15.00g을 넣는 것 이외는 노볼락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노볼락 수지 (i) 를 수득한다. 이 수지의 분자량은 4,000 이다.

#### [노볼락 수지 제조에 10]

문헌 [Journal of Polymer Science, Vol., IV, p. 689~702, 1949]의 방법에 따라, m-크레졸 및 아세트알데히드에서 노볼락 수지 (j) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 856 이다.

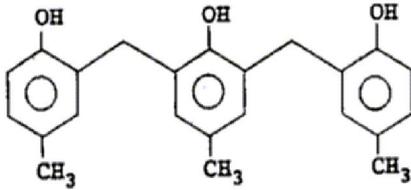
#### [노볼락 수지 제조에 11]

문헌 [Journal of Polymer Science, Vol., IV, p. 689~702, 1949]의 방법에 따라, m-크레졸 및 아세트알데히드에서 노볼락 수지 (k) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 1,011 이다.

#### [노볼락 수지 (p-크레졸의 삼량체) 제조에 12]

문헌 [ANGEWANDTE CHEMIE 46. JAHRGANG. S. 251~262]의 방법에 따라, p-크레졸 및 포름알데히드에서 하

기 구조식을 갖는 p-크레졸의 삼량체 (1) 를 제조한다.



이 생성물의 분자량은 348 이다.

[노불락 수지 제조에 13]

UK 특허 제 1113759 호의 방법에 따라, 피로갈롤 및 아세톤에서 노불락 수지(m) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 550 이다.

[노불락 수지 제조에 14]

UK 특허 제 1113759 호의 방법에 따라, 피로갈롤 및 아세톤에서 노불락 수지(n) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 1,250 이다.

[노불락 수지 제조에 15]

UK 특허 제 1113759 호의 방법에 따라, 피로갈롤 및 아세톤에서 노불락 수지(o) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 1,630 이다.

[노불락 수지 제조에 16]

UK 특허 제 1113759 호의 방법에 따라, 피로갈롤 및 아세톤에서 노불락 수지(p) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 4,500 이다.

[노불락 수지 제조에 17]

일본국 특허 공개 공보 제 1045/1981 호의 방법에 따라, 2-메틸레조르시놀 및 아세트알데히드에서 노불락 수지(q) 를 제조한다. 이 수지의 분자량은 820 이다.

상기 노불락 수지 제조에 1~17에서 노불락 수지용 출발물질 및 수득된 노불락 수지의 분자량을 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

노불락 수지 제조에 번호	노불락 수지 번호	노불락 수지용 출발물질	분자량 (폴리스티렌으로 계산시)
1	(a)	m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올, 포름알데히드	3100
2	(b)	m-크레졸, p-크레졸, 포름알데히드	10000
3	(c)	m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올, 포름알데히드	9000
4	(d)	m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올, 포름알데히드	6500
5	(e)	m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실렌올, 포름알데히드	8100
6	(f)	m-크레졸, 포름알데히드	986
7	(g)	p-크레졸, 포름알데히드	500
8	(h)	m-크레졸, p-크레졸, 포름알데히드	2300
9	(i)	m-크레졸, p-크레졸, 포름알데히드	4000
10	(j)	m-크레졸, 아세트알데히드	856
11	(k)	m-크레졸, 아세트알데히드	1011
12	(l)	p-크레졸, 포름알데히드	348
13	(m)	피로갈롤, 아세톤	550
14	(n)	피로갈롤, 아세톤	1250
15	(o)	피로갈롤, 아세톤	1630
16	(p)	피로갈롤, 아세톤	4500
17	(q)	2-메틸레조르시놀, 아세트알데히드	820

[감광제 제조에 1]

1,4-디옥산 190.0g 및 N-메틸피롤리돈 50.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (f) 29.6g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 33.0g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 12.5g을 적가한다. 이 혼합물을 실온에서 2 시간동안 반응시킨다. 이어서, 반응액을 여과하여 트리에틸아민 히드로클로라이드를 제거한다. 여액을 물 1,000g 에 가하고, 침전 감광제 (p-1) 를 물로 세척후 건조시킨다. 감광제 (p-1)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 2]

1,4-디옥산 190.0g 및 N-메틸피롤리돈 50.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (f) 29.6g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포닐 클로라이드 33.0g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 12.5g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-2) 를 수득한다. 감광제 (p-2)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 3]

1,4-디옥산 240.0g 및 N-메틸피롤리돈 65.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (f) 39.4g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 58.0g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 22.1g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-3) 를 수득한다. 감광제 (p-3)의 에스테르화율은 65% 이다.

[감광제 제조예 4]

1,4-디옥산 220.0g 및 N-메틸피롤리돈 60.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (g) 34.0g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 38.7g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 14.7g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-4) 를 수득한다. 감광제 (p-4)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 5]

1,4-디옥산 220.0g 및 N-메틸피롤리돈 60.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (g) 34.0g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포닐 클로라이드 38.7g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 14.7g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-5) 를 수득한다. 감광제 (p-5)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 6]

1,4-디옥산 179.0g 및 N-메틸피롤리돈 48.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (j) 25.7g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 40.9g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 17.7g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-6) 를 수득한다. 감광제 (p-6)의 에스테르화율은 78% 이다.

[감광제 제조예 7]

1,4-디옥산 106.0g 및 N-메틸피롤리돈 29.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (k) 20.2g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 20.7g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 7.87g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-7) 를 수득한다. 감광제 (p-7)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 8]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (n) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 18.7g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 8.3g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-8) 를 수득한다. 감광제 (p-8)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 9]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (o) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 16.0g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 7.3g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-9) 를 수득한다. 감광제 (p-9)의 에스테르화율은 43% 이다.

[감광제 제조예 10]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (q) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 13.90g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 5.3g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-10) 를 수득한다. 감광제 (p-10)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 11]

1,4-디옥산 190.0g 및 N-메틸피롤리돈 50.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (h) 30.0g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 33.5g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 12.7g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-11) 를 수득한다. 감광제 (p-11)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조예 12]

1,4-디옥산 60.0g 및 N-메틸피롤리돈 15.0g을 함유하는 용매 혼합물에 p-크레졸의 삼량체 (1) 8.0g 및

1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 5.5g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 2.2g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-12) 를 수득한다. 감광제 (p-12)의 에스테르화율은 30% 이다.

[감광제 제조에 13]

2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드에서 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-13) 을 제조한다. 감광제 (p-13)의 에스테르화율은 85% 이다.

[감광제 제조에 14]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (o) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 14.5g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 6.6g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-14) 를 수득한다. 감광제 (p-14)의 에스테르화율은 39% 이다.

[감광제 제조에 15]

1,4-디옥산 50.0g 및 N-메틸피롤리돈 12.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (i) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 8.33g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 3.24g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-15) 를 수득한다. 감광제 (p-15)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조에 16]

1,4-디옥산 50.0g 및 N-메틸피롤리돈 12.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (b) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 8.33g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 3.23g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-16) 를 수득한다. 감광제 (p-16)의 에스테르화율은 50% 이다.

[감광제 제조에 17]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (p) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 9.13g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 4.1g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-17) 를 수득한다. 감광제 (p-17)의 에스테르화율은 25% 이다.

[감광제 제조에 18]

1,4-디옥산 120.0g 및 N-메틸피롤리돈 30.0g을 함유하는 용매 혼합물에 디-2,3,4-트리히드록시페닐 케톤 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 26.09g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 11.9g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-18) 를 수득한다. 감광제 (p-18)의 에스테르화율은 63% 이다.

[감광제 제조에 19]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (o) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 11.2g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 5.1g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-19) 를 수득한다. 감광제 (p-19)의 에스테르화율은 30% 이다.

[감광제 제조에 20]

1,4-디옥산 100.0g 및 N-메틸피롤리돈 25.0g을 함유하는 용매 혼합물에 노볼락 수지 (m) 7.5g 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 클로라이드 25.3g을 용해시킨 후, 트리에틸아민 11.5g을 적가하는 것 이외는 감광제 제조에 1과 동일한 방법으로 감광제 (p-20) 를 수득한다. 감광제 (p-20)의 에스테르화율은 65% 이다.

[포토레지스트 조성물 제조에 1]

알칼리-가용성 수지로 노볼락 수지 (a) 1.92g, 및 감광제 (p-1) 0.58g을 에틸 셀로솔브 아세테이트 7g에 용해시키고, 용액을 공극 크기 0.2 $\mu$ m의 막 필터로 여과하여 포토레지스트 조성물 (PR-1) 을 수득한다.

[포토레지스트 조성물 제조에 2~28]

알칼리-가용성 수지 및 감광제를 하기 표 2 에 명시한 비율로 합하는 것 이외는 포토레지스트 조성물 제조에 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물 (PR-2)~(PR-28) 을 수득한다.

[표 2]

포토레지스트 조성물 번호	알칼리 - 가용성수지	감 광 계			에스테르화율 (%)	감광계 / 알칼리 - 가용성 수지 (충전량 비)
		번호	담 체			
			노블락수지 번호	분 자 량		
PR-1	노블락 수지 (a)	P-1	(f)	986	50	0.302
PR-2	노블락 수지 (a)	P-1	(f)	986	50	0.393
PR-3	노블락 수지 (c)	P-1	(f)	986	50	0.302
PR-4	노블락 수지 (c)	P-1	(f)	986	50	0.393
PR-5	노블락 수지 (e)	P-1	(f)	986	50	0.302
PR-6	노블락 수지 (c)	P-2	(f)	986	50	0.302
PR-7	노블락 수지 (d)	P-3	(f)	986	65	0.262
PR-8	노블락 수지 (c)	P-4	(g)	500	50	0.309
PR-9	노블락 수지 (c)	P-5	(g)	500	50	0.309
PR-10	노블락 수지 (d)	P-6	(j)	856	78	0.248
PR-11	노블락 수지 (d)	P-7	(k)	1011	50	0.328
PR-12	노블락 수지 (d)	P-7	(k)	1011	50	0.271
		P-8	(n)	1250	50	0.093
PR-13	노블락 수지 (c)	P-8	(n)	1250	50	0.256

[표 2a]

포토레지스트 조성물 번호	알칼리 - 가용성수지	감 광 계			에스테르화율 (%)	감광계 / 알칼리 - 가용성 수지 (충전량 비)
		번호	담 체			
			노블락수지 번호	분 자 량		
PR-14	노블락 수지 (a)	P-9	(o)	1630	43	0.274
PR-15	노블락 수지 (c)	P-9	(o)	1630	43	0.274
PR-16	노블락 수지 (c)	P-10	(q)	820	50	0.294
PR-17	노블락 수지 (b)	P-11	(h)	2300	50	0.309
PR-18	노블락 수지 (c)	P-12	(e)	348	30	0.453
PR-19	노블락 수지 (c)	P-13	*1	246	85	0.179
PR-20	노블락 수지 (c)	P-13	*1	246	85	0.269
PR-21	노블락 수지 (c)	P-14	(o)	1630	39	0.232
PR-22	노블락 수지 (d)	P-15	(i)	4000	50	0.310
PR-23	노블락 수지 (d)	P-16	(b)	10000	50	0.311
PR-24	노블락 수지 (c)	P-17	(p)	4500	25	0.373
PR-25	노블락 수지 (c)	P-18	*2	292	63	0.228
PR-26	노블락 수지 (c)	P-13	*1	246	85	0.224
PR-27	노블락 수지 (c)	P-19	(o)	1630	30	0.329
PR-28	노블락 수지 (c)	P-20	(m)	550	65	0.230

\* 1 : 2, 3, 4, 4' - 테트라히드록시벤조계는  
 \* 2 : 디 - 2, 3, 4 - 트리히드록시페닐 케톤

[실시예, 비교예 및 참고예]

포토레지스트 조성물 (PR-1)~(PR-28) 을 하기 패턴법 1, 2 및 3 중 어느 하나에 의해 패턴화함으로써 감광도, 제한 해상도, 패턴 프로파일 및 내열성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[패턴법 1]

포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 상의 스�핀 코우터로 도포한 후, 95°C의 열판 상에서 60초간 가열하여 용매를 제거하고 두께 1.17 $\mu$ m의 포토레지스트 도포층을 형성한다. 도포 웨이퍼를 i-라인 스테퍼(NA=0.45, Nikon 제)로 노출시킨 후, 2.38% 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액에 60초간 침액시켜 현상한다.

[패턴법 2]

포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 상의 스�핀 코우터로 도포한 후, 80°C의 열판 상에서 90초간 가열하여 용매를 제거하고 두께 1.17 $\mu$ m의 포토레지스트 도포층을 형성한다. 이 도포 웨이퍼를 i-라인 스테퍼(NA=0.45, Nikon 제)로 노출시킨 후, 110°C의 열판 상에서 90초간 가열하고, 2.38% 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액에 60초간 침액시켜 현상한다.

[패턴법 3]

포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 상의 스�핀 코우터로 도포한 후, 70°C의 열판 상에서 90초간 가열하여 용매를 제거하고 두께 1.17 $\mu$ m의 포토레지스트 도포층을 형성한다. 이 도포 웨이퍼를 i-라인 스테퍼(NA=0.43, Hitachi Co. 제)로 노출시킨 후, 110°C의 열판 상에서 90초간 가열하고, 2.38% 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액에 60초간 침액시켜 현상한다.

[표 3]

	포토레지스트 조성물 번호	$E_0^{*1}$ (msec)	제한 해상력 ( $\mu\text{m}$ )*2	내 열 성 ( $^{\circ}\text{C}$ )*3	패턴각 1 (각도)*4	패턴각 2 (각도)*5	패턴 법
실시예	PR-1	700	0.45	110		89	1
	PR-3	500	0.45	110		88	1
	PR-5	250	0.45	115		88	1
	PR-6	380	0.45	110		85	1
	PR-7	270	0.45	110		89	1
	PR-8	1050	0.45	110		89	1
	PR-9	420	0.45	110		88	1
	PR-10	680	0.40	120	88		2
	PR-11	550	0.40	120	88		2
	PR-12	450	0.40	125	88		2
	PR-13	490	0.45	140	89		3
	PR-14	500	0.45	140	88		3
	PR-15	620	0.45	140	89		3
	PR-16	470	0.50	135	88		3
	PR-2	1140	0.50	120	89		3
	PR-4	1158	0.55	120	89		3

[표 3a]

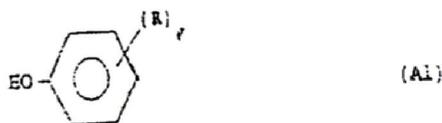
	포토레지스트 조성물 번호	$E_0^{*1}$ (msec)	제한 해상력 ( $\mu\text{m}$ )*2	내 열 성 ( $^{\circ}\text{C}$ )*3	패턴각 1 (각도)*4	패턴각 2 (각도)*5	패턴 법
비교예	PR-17	1700	0.80	115		89	1
	PR-18	800	0.55	110		85	1
	PR-19	200	0.70	120		70	1
	PR-20	380	0.60	130		77	1
	PR-21	250	0.70	120		65	1
	PR-22	$\geq 2000$	-	-		-	2
	PR-23	$\geq 2000$	-	-		-	2
	PR-24	350	0.70	130	해상되지 않음		2
	PR-25	250	0.80	120	해상되지 않음		2
	PR-26	450	0.60	125	85		3
	PR-27	250	0.70	125	해상되지 않음		3
	PR-28	640	0.60	140	85		3

- \* 1 : 0.8  $\mu\text{m}$  선 및 공간을 1 : 1 비로 현상하는데 필요한 노출 에너지. 노출시간 (msec) 으로 표시됨.
- \* 2 :  $E_0$  양으로 해상가능한 최소 선 및 공간.
- \* 3 : 웨이퍼가 열판 상에서 5 분간 가열될 때 5  $\mu\text{m}$  선 및 공간 패턴이 변형되지 않는 최대 온도 (단, 5 $^{\circ}\text{C}$  마다 평가).
- \* 4 : 0.6  $\mu\text{m}$  선 및 공간을 1 : 1 비로 현상하는데 필요한 노출량으로 해상가능한 최소 선 및 공간에서 선의 횡단면과 기판 사이의 각.
- \* 5 :  $E_0$  노출량으로 해상가능한 최소 선 및 공간에서 선의 횡단면과 기판사이의 각.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 알칼리-가용성 수지, (2) 퀴논-디아지드형 감광성 화합물 및 (3) 용매를 함유하며, (a) 상기 퀴논-디아지드형 감광성 화합물이 하기식 (A1) 의 페놀 화합물 1종 이상 및 아세트알데히드 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 중축합하여 생성된 노블락 수지의 퀴논-디아지드 술포네이트로 구성되고, (b) 알칼리 가용성 수지의 농도는 1 내지 30 중량% 이며, (c) 감광성 화합물의 농도는 0.1 내지 15 중량% 이고, (d) 상기 퀴논-디아지드 술포네이트의 에스테르화율(퀴논-디아지드 술포네이트 분자당 퀴논-디아지드 술포닐기의 수 x 100/노블락 수지 분자당 히드록실기의 수) 이 40-90% 이며, (e) 퀴논-디아지드 술포네이트가 적어도 50중량%의 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포네이트로 구성되고, (f) 상기 노블락 수지의 중량 평균 분자량 (겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치) 이 하기식 (A1) 의 페놀 화합물에서 유도된 노블락 수지의 경우 400 내지 2,000 임을 특징으로 하는, 반도체 제조에 유용하며 파장 330 - 450nm의 광에 의해 조사되는 포토레지스트 조성물 :



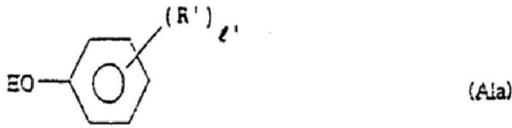
[상기 식중, R은 알킬기 또는 아릴기이며, 단, 복수의 R는 동일하거나 상이할 수 있고; 1은 0-3의 정수이다].

청구항 2

제1항에 있어서, 감광성 화합물로서 퀴논-디아지드 술포네이트를 구성하는 노블락 수지가 식 (A1) 의 페놀 화합물과 아세트알데히드 및 아세톤으로 구성되는 균으로 부터 선택되는 1 종 이상의 중축합 생성물인 포토레지스트 조성물.

**청구항 3**

(1) 알칼리-가용성 수지, (2) 퀴논-디아지드형 감광성 화합물 및 (3) 용매를 함유하며, (a) 상기 퀴논-디아지드형 감광성 화합물이 하기식 (A1a) 의 페놀 화합물 1 종이상 및 아세트알데히드 및 아세톤으로 구성된 균에서 선택된 1 종이상을 중축합하여 생성된 노블락 수지의 퀴논-디아지드 술포네이트로 구성된 균, (b) 상기 노블락 수지의 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치) 이 450-1,800 이며, (c) 퀴논-디아지드 술포네이트가 적어도 50 중량% 의 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포네이트로 구성됨을 특징으로 하는, 반도체 제조에 유용하며 파장 330-450nm 의 광에 의해 조사되는 포토레지스트 조성물 :



[상기 식중, R' 는 C<sub>1-4</sub> 알킬기이고, 1' 는 1 또는 2 이다].

**청구항 4**

제2항에 있어서, 식 (A1) 에서, R이 C<sub>1-4</sub> 알킬기이며, 1이 1 또는 2 인 포토레지스트 조성물.

**청구항 5**

제1항, 제2항 및 제4항중 어느 한 항에 있어서, 알칼리-가용성 수지가 중량 평균 분자량 (겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치) 3,000-20,000 의 노블락 수지인 포토레지스트 조성물.

**청구항 6**

제1항, 제2항 및 제4항중 어느 한 항에 정의된 포토레지스트 조성물을 사용함을 특징으로 하는 반도체의 패턴 형성방법.

**청구항 7**

제3항에 있어서, 알칼리-가용성 수지가 중량 평균 분자량 (겔 침투 크로마토그래피에 의해 폴리스티렌으로 계산된 분석치) 3,000-20,000 의 노블락 수지인 포토레지스트 조성물.

**청구항 8**

제3항에 정의된 포토레지스트 조성물을 사용함을 특징으로 하는 반도체의 형성방법.

**도면**

도면1

