

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ G03F 7/22	(45) 공고일자 1999년08월02일	(11) 등록번호 10-0214234
	(24) 등록일자 1999년05월18일	
(21) 출원번호 10-1992-0017336	(65) 공개번호 특1993-0006500	(43) 공개일자 1993년04월21일
(22) 출원일자 1992년09월23일	(30) 우선권주장 91-243818 1991년09월24일 일본(JP)	
(73) 특허권자 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤	(72) 발명자 니시 미네오	
	일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2초메 5방 2고	
	일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 야하따니시구 아사카와가쿠엔다이 2-14-10 나까노고지	
	일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 야하따니시구 와까바 3-20-42-611 다까다 요시히로	
(74) 대리인 박해선, 이준구	일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 야하따니시구 다까노스 1-15-11-207	

심사관 : 김현숙

(54) 감광성 수지 조성물 및 이를 사용한 패턴의 형성 방법

요약

본 발명은 주성분으로서, 알칼리가용성 수지, 퀴논디아지드계 감광성 화합물 및 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 알칼리가용성 수지는 (1) 하기 일반식 (A)의 적어도 하나의 페놀성 화합물 및 (2) (a) 포름알데히드 및 (b) 하기 일반식 (B)의 적어도 하나의 케톤 또는 알데히드와의 중축합물이면 서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비는 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우 1/99 내지 99/1의 범위 내에 있는 감광성 수지 조성물을 제공한다 :

[일반식 A]



[일반식 B]



상기 식에서, R¹은 식 R², OR³, COOR⁴ 또는 CH₂COOR⁵(여기서, R²는 C_{1~4} 알킬기이고, R³, R⁴ 및 R⁵ 각각은 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1~4} 알킬기이다)의 기이며, n은 0 내지 3의 정수이지만, n이 2 또는 3일 경우 대부분의 R¹이 동일하거나 상이할 수 있고, R⁶ 및 R⁷ 각각은 서로 독립적으로 수소원자, C_{1~4} 저급알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이지만, R⁶ 및 R⁷은 동시에 수소원자일 수는 없다.

명세서

[발명의 명칭]

감광성 수지조성물 및 이를 사용한 패턴의 형성 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칼리 가용성 수지, 퀴논디아지드계 감광성 화합물 및 용제를 주성분으로서 함유하면서, 자외선, 원자외선, 전자선 또는 X-선과 같은 방사선에 감응하는 감광성 수지조성물에 관한 것이다. 더욱

이, 본 발명은 이와 같은 감광성 수지조성물을 사용한 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

지금까지는, 알칼리가용성 노블락 수지 및 알칼리 분해 억제제로서 작용할 수 있는 퀴논디아지드계 감광성 화합물을 함유하는 포토레지스트가 알려져 있다. 이와 같은 포토레지스트의 경우에, 방사선 조사부에서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물(이후에는 감광제로 약칭한다)은 카르벤으로 분해된 다음 케톤으로 분해되고, 이는 계내외의 수분과 반응하여 인덴 카르복실산을 형성하고, 이는 알칼리 수용액에 쉽게 용해된다. 한편, 미방사선 조사부에서는, 감광제가 알칼리 현상액에 대한 알칼리가용성 노블락 수지의 용해성을 억제함으로써(이후에는 이러한 억제효과를 마스킹 효과라 한다), 미방사선 조사부는 알칼리 현상액에 용해되기 힘들며, 실질적인 팽창이 일어나지 않고 높은 막잔류비를 유지한다. 그 결과, 고해상성을 갖는 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

최근에는, 반도체 집적회로의 고밀도화가 진행되고 있으며, 이러한 제조방법에 대한 요구가 점차적으로 증대되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여, 포토레지스트 재료에 관하여 다양한 개선이 시도되었으며, 수지, 감광제, 현상액 및 첨가제를 포함하는 넓은 범위의 재료에서 상세한 연구가 행하여졌다. 따라서, 포토레지스트에 대한 요구도 점차적으로 높아지고 있다.

특히, 고해상도, 고감도, 패턴 프로파일의 높은 직사각형성, 높은 드라이 에칭 내성, 내열성 및 넓은 노광 마진이 강력히 요구되고 있다.

포토레지스트의 감도를 표현하는 데는, 2가지 형태, 즉 E_{th} 와 E_0 를 사용하며, 이들은 각각 다음과 같이 정의된다.

E_{th} : 기판상에 도포된 포토레지스트 막의 넓은 면적(예컨대, $2 \times 2\text{mm}$ 이상)의 노광부를 완전히 기판에 용해시키는데 필요한 최소노광량.

E_0 : 레티클상의 결정된 선폭(예컨대, $0.6\mu\text{m}$)의 패턴을, 노광후 알칼리 현상액에 의하여 현상시킬 때, 와퍼상에 목적하는 크기(예컨대, $0.6\mu\text{m}$)로 재생시키는데 필요한 노광량.

E_{th} 는 포토레지스트의 노광부를 현상으로 기판상에 용해시키는데 필요한 최소 노광량이므로, 포토레지스트에 의하여 화상을 형성시키기 위하여서는, E_{th} 이상의 노광량이 필요하다. 또한, 반도체를 제조하기 위한 실제적인 공정에서, E_{th} 보다 당연히 높은 노출량(E_0)을 사용하여 마스크상의 크기에 상응하는 목적하는 선폭을 얻는다. 이들 2종류의 노광량의 비, 즉 E_0/E_{th} 의 비를 증가시킴으로써, 노광마진을 넓힐 수 있다고 말한다. 다시 말하면, 노광량이 E_0 를 초과할 경우에는, 선폭이 원하는 크기보다 작아지고, 노광량이 E_0 미만일 경우에는, 선폭이 원하는 크기 보다 커질 것이다. 또한, 노광량이 E_{th} 보다 점점 작게 하여 노광량을 점차적으로 감소시킬 경우, 노광부를 기판상에 현상에 의하여 용해시키는 것이 불가능해진다. 즉, 화상을 형성시키는 것이 불가능해진다. E_0/E_{th} 의 비가 예를 들면 1일 경우, 실제로 사용되는 노광량이 E_0 보다 약간 작더라도, 노광량이 E_{th} 미만이므로, 화상을 형성하는 것이 불가능해지고, 따라서 반도체를 제조하기가 어려워질 것이다. 반대로 말하면, E_0/E_{th} 의 비가 클 경우, 화상을 형성하기 위한 노광량의 범위가 넓어질 것이다. 즉, 이로써 노광마진을 넓힐 수가 있다.

한편, 최근에 개발된 고해상도의 포토레지스트는 레지스트내의 감광제의 양을 증가시켜 마스킹 효과를 증가시킴으로써 해상도와 노광마진을 개선시키도록 설계되어 있다(예를 들면, 일본 공개 특허 공보 제136637/1987호, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 128, No. 10, October, 1989, p2110~2113). 그러나, 감광제의 양을 증가시킬 경우, 감도의 저하를 피할 수 없다. 특히, 최근에 반도체 리토그래피(lithography)용으로 일반적으로 사용되는 i-선(파장=365nm) 영역에서의 감광제의 흡수가 높다. 따라서, 와퍼상에 도포된 레지스트 막의 상하간에 투과광의 에너지 차이가 커짐으로써, 패턴 프로파일의 사다리꼴로 되는 경향이 있고 이상적인 직사각형으로 거의 될 수 없으며, 해상력도 거의 만족될 수 없다. 감광제의 양을 감소시켜 상기 문제를 감소시킨다면, 감도는 비록 개선될 수 있지만 적합한 마스킹 효과를 얻지 못하며, 패턴 프로파일, 해상력 및 노광마진의 악화가 현저해질 것이다. 따라서, 통상적인 기술로 고성능 레지스트를 개발할 수 없으며, 새로운 개념이 요구된다.

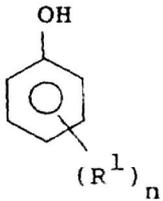
이와 같은 배경하에서, 본 발명의 목적은 종래의 제품과 비교하여 패턴 프로파일 및 현상성이 우수하며, 고해상도 및 넓은 노광마진을 갖는 감광성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 이와 같은 감광성 수지 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법을 제공하는데 있다.

상술한 문제점을 해결하기 위하여 방대한 연구를 행한 결과, 알칼리 가용성 수지로서 특정한 노블락 수지, 즉 하나 이상의 페놀계 화합물과 포름알데히드 및 특정 케톤이나 알데히드와의 중축합생성물을 사용하는 감광성 수지 조성물이, 알칼리 가용성 수지로서, 페놀계 화합물과 포름알데히드와의 중축합 생성물을 사용하는 통상의 감광성 수지 조성물과 비교할 때, 높은 해상도와 넓은 노광마진을 갖는다는 것을 밝혀내었다. 본 발명은 이러한 발견에 근거하여 달성한 것이다.

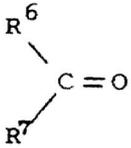
다시 말해, 본 발명은 주성분으로서, 알칼리가용성 수지, 퀴논디아지드계 감광제 및 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물을 제공하는데 있으며, 여기서 알칼리가용성 수지는 (1) 하기 일반식 (A)의 적어도 하나의 페놀성 화합물 및 (2) (a) 포름알데히드 및 (b) 하기 일반식 (B)의 적어도 하나의 케톤 또는 알데히드와의 중축합물이면서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비는 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우 1/99 내지 99/1의 범위내에 있다:

[일반식 A]



(A)

[일반식 B]



(B)

상기 식에서, R^1 은 식 R^2 , OR^3 , $COOR^4$ 또는 CH_2COOR^5 (여기서, R^2 는 C_{1-4} 알킬기이고, R^3 , R^4 및 R^5 각각은 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1-4} 알킬기이다)의 기이며, n 은 0 내지 3의 정수이지만, n 이 2 또는 3일 경우 대부분의 R^1 이 동일하거나 상이할 수 있고, R^6 및 R^7 각각은 서로 독립적으로 수소원자, C_{1-4} 저급알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이지만, R^6 및 R^7 은 동시에 수소원자일 수는 없다.

또한, 본 발명은 상기의 감광성 수지 조성물을 반도체기판상에 도포하고, 이를 노광시켜 패턴을 전사시킨 다음, 이를 현상시켜 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는, 반도체 기판상에 패턴을 형성시키는 방법을 제공한다.

본 발명을 하기에서 상세히 설명할 것이다.

본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지로서 특정한 노블락 수지를 사용함에 특징이 있다. 이러한 노블락 수지의 한 성분으로서 사용되는 페놀성 화합물은 상기 일반식 (A)로 나타내는 것이다. 일반식 (A)에서, R^1 은 R^2 , OR^3 , $COOR^4$ 또는 CH_2COOR^5 로 나타내는 기이며, 여기서 R^2 는 C_{1-4} 알킬기이고, R^3 , R^4 및 R^5 각각은 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1-4} 알킬기이다. R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 에 대한 C_{1-4} 알킬기는 예를 들면 메틸기, 에틸기, n -프로필기, i -프로필기 또는 n -부틸기일 수 있다. 일반식 (A)에서, n 은 0 내지 3의 정수인데, n 이 2 또는 3일 경우 대부분의 R^1 은 같거나 다르다.

상기 일반식 (A)의 화합물로는, 예를 들면 페놀, o -크레졸, m -크레졸, p -크레졸, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 4-에틸페놀, 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 2-프로필페놀, 3-프로필페놀, 4-프로필페놀, 2- t -부틸페놀, 3- t -부틸페놀, 4- t -부틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 2,3-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 2,3-디에틸페놀, 2,5-디에틸페놀, 3,4-디에틸페놀, 3,5-디에틸페놀, 2- t -부틸-5-메틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 레소르시놀, 2-메틸레소르시놀, 4-메틸레소르시놀, 5-메틸레소르시놀, 카테콜, 4- t -부틸카테콜, 피로갈롤, 2-메톡시페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀, 2-메틸레소르시놀, 2,3-디메톡시페놀, 2,5-디메톡시페놀, 3,5-디메톡시페놀, 2-메톡시-5-메틸페놀, 갈산, 메틸갈레이트, 에틸 갈레이트, 메틸 3-메톡시-4,5-디히드록시벤조에이트, 에틸 3-메톡시-4,5-디히드록시벤조에이트, 메틸 4-메톡시-3,5-디히드록시벤조에이트, 에틸 4-메톡시-3,5-디히드록시벤조에이트, 3,4-디메톡시-5-히드록시벤조산, 메틸 3,5-디메톡시-4-히드록시벤조에이트, 에틸 3,5-디메톡시-4-히드록시벤조에이트 및 4-히드록시페닐아세트산이 있다.

상기 일반식 (A)에서, R^1 이 R^2 , OR^3 또는 CH_2COOR^5 이고, R^3 및 R^5 각각이 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1-4} 알킬기인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 o -크레졸, m -크레졸, p -크레졸, 3,5-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 2,3-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 레소르시놀, 2-메틸레소르시놀, 피로갈롤, 및 4-히드록시페닐아세트산이다.

일반식 (A)의 화합물 중에서 특히 바람직한 것은 R^1 이 R^2 또는 OR^3 이고 R^2 가 C_{1-2} 알킬기이며 R^3 이 수소원자인 것이다.

R^2 의 탄소수가 3 이상일 경우, 내열성 또는 감도에서 악화될 것이다. R^3 이 수소원자 이외의 것일 경우, 감도에서의 악화가 현저하다는 경향이 있다.

일반식 (A)의 화합물 중에서, m -크레졸, p -크레졸, 2,5-디메틸페놀, 2-메틸레소르시놀 및 레소르시놀이 특히 바람직하다. 가장 바람직한 것은 (1) m -크레졸, p -크레졸, 레소르시놀 및 2-메틸레소르시놀을 1-7/1-7/0-2/0-2의 몰비로 함유하는 혼합물과 (2) m -크레졸, p -크레졸, 2,5-크실레놀, 레소르시놀 및 2-메틸레소르시놀을 1-7/1-7/0.1-7/0-2/0-2의 몰비로 함유하는 혼합물이다. 이러한 페놀 화합물과 후술하는 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 및 포름알데히드와의 중축합에 의하여 얻어지는 알칼리가용성 노블락 수지를 사용하는 감광성 수지 조성물 중에서, 혼합물 (1)을 사용할 때가 내열성의 증진이 특히 현저하며, 혼합물 (1)을 사용할 때는 해상도의 증진이 특히 현저하였다.

한편, 노블락 수지의 다른 성분으로서 사용되는 케톤 또는 알데히드는 상기 일반식 (B)로 나타내는 것이

다. 일반식 (B)에서, R⁶ 및 R⁷ 각각은 서로 독립적으로 수소원자, C_{1~4} 저급알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이지만, R⁶ 및 R⁷은 동시에 수소원자일 수는 없다. R⁶ 및 R⁷의 C_{1~4} 저급알킬기는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 및 n-부틸기이며; 아릴기는 예를 들면 페닐기이고; 아르알킬기는 예컨대 벤질기이다. 상기 일반식 (B)의 화합물 중에서, 알데히드는 예를 들면 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 또는 부틸알데히드와 같은 알킬알데히드, 벤즈알데히드 및 페닐아세트알데히드가 있다. 케톤은, 예를 들면 아세톤, 에틸메틸케톤, 아세토페논 또는 벤조페논일 수 있다. 이들 화합물 중에서, 총탄소수가 2 내지 4인 알킬알데히드, 벤즈알데히드 및 아세톤이 바람직하다. 총탄소수가 5 이상인 알킬알데히드를 사용할 경우에는, 감도의 약화가 현저해질 수 있으므로, 만족스러운 알칼리 가용성 수지를 얻는데 어려움이 있다. 일반식 (B)로 나타내는 이러한 케톤 또는 알데히드 (b)는 단독으로나 임의의 비율로 이들을 혼합한 배합물로서 사용될 수 있다. 일반식 (B)의 화합물 중에서, 아세트알데히드 및 프로피온알데히드가 특히 바람직하다. 아세트알데히드가 특히 바람직한데, 그 이유는 이것이 실질적으로 고감도를 가지며, 이로써 넓은 노광마진을 얻을 수 있기 때문이다.

본 발명에서, 포름알데히드 (a)는 추가로 노볼락 수지의 한 성분으로서 사용된다. 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비의 경우, (a)/(b)의 몰비가 1/99 내지 99/1 범위내일 것이 요구된다. 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 (b)가 이 범위 미만일 경우, 해상도와 노광마진에서 실질적인 개선을 달성할 수 없을 것이다. 한편, 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 (b)가 상기 범위를 초과할 경우에는, 감도의 저하가 심해지며, 만족스러운 알칼리가용성 수지를 얻는데 어려움이 있게 된다. (b)에 대한 (a)의 몰비는 50/50 내지 95/5가 바람직하고, 70/30 내지 90/10이 더욱 바람직하며, 75/25 내지 85/15가 가장 바람직하다. 상기의 혼합비에서, 성분 (b)의 비율은 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 (b)의 총비율이다. 상술한 노볼락 수지를 제조하는 방법으로서, 상기의 일반식 (A)의 페놀성 화합물, 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드 및 포름알데히드를 원하는 노볼락 수지의 분자량에 알맞는 양으로 사용하여, 이들을 혼합하고, 가열한 다음, 예를 들면 통상적인 방법에 따른 산촉매의 존재하에 중축합하는 방법을 언급할 수 있다.

산촉매는 예컨대 염산, 질산 또는 황산과 같은 무기산, 또는 포름산, 옥살산, 또는 아세트산과 같은 유기산을 들 수 있다. 이들 산은 단독으로나 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 중축합 반응에서, 반응용 용제는 보통 필요하지만, 용제를 사용할 수 있다. 이러한 용제로는, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올과 같은 알콜, 또는 에틸렌글리콜 디메틸에테르 또는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르와 같은 에테르가 가능할 것이다. 반응 온도는 일반식 (A)의 페놀성 화합물에 따라 변할 것이지만, 보통 10 내지 200°C 범위내에서, 바람직하게는 20 내지 150°C 범위내에서 변할 것이다. 반응 완결 후에, 내부온도를 150 내지 250°C 수준까지 증가시키고 미반응물, 산촉매 및 물을 감압하에 증류제거한 다음, 용융된 노볼락 수지를 회수하고 원하는 노볼락 수지를 얻는 것이 보통이다.

반응 용제를 사용할 경우에는, 반응 완결 후에, 반응 혼합물을 물과 같은 용제에 첨가하여 노볼락 수지를 침전시키고, 침전물을 여과로 수집하여 건조한 다음 원하는 노볼락 수지를 얻는다.

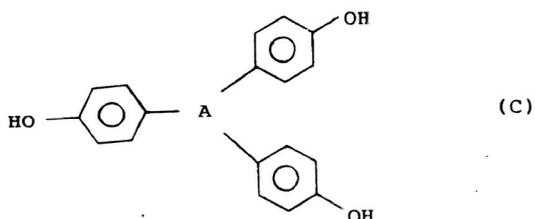
본 발명에서, 이러한 노볼락 수지는 알칼리 가용성 수지로서는 단독으로나 2개 이상의 이들 혼합물형태로 사용될 수 있다. 본 발명의 알칼리 가용성 수지의 폴리스티렌으로서 계산할 경우 중량 평균 분자량(이후에는 MW로 약칭함)은 2,500 내지 30,000이 바람직하다. 만일 MW가 2,500 미만일 경우, 감광성 수지 조성물의 내열성은 빈약해질 것이다. 다른 한편, 30,000를 초과할 경우에는, 감도가 현저하게 빈약해질 것이다. 특히 바람직한 MW는 3,000 내지 20,000 범위내일 것이다.

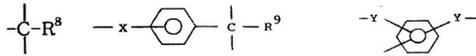
본 발명에서 사용될 수 있는 퀴논디아지드계 감광성 화합물로서는, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 또는 1,2-나프톤퀴논디아지드-5-술폰산과 같은 퀴논디아지드 술폰산의 에스테르화 생성물, 특히 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산의 에스테르화 화합물이거나 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산의 에스테르화 화합물이 바람직하다. 상기의 4-술폰산 화합물의 에스테르화 생성물은 노광을 330 내지 420nm의 파장을 갖는 광으로 수행할 경우에 바람직하다.

한편, 상술한 5-술폰산 화합물의 에스테르화 생성물은 노광을 330 내지 450nm 파장의 광을 사용하여 수행하는 경우에 바람직하다. 특히, 다음 (1) 내지 (3)에서 특정한 바와 같은 화합물 또는 수지의 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르가 바람직하게 사용된다 :

- (1) 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과 같은 폴리히드록시지방족 화합물,
- (2) 비스페놀 A, 갈산(gallic acid) 에스테르, 케르세틴, 모린, 폴리히드록시벤조페논 또는 하기 일반식 (C):

[일반식 C]





(여기서 A는 $\text{---} \text{C}(\text{R}^8) \text{---}$, 또는 $\text{---} \text{C}(\text{R}^9) \text{---}$ 이고, R^8 및 R^9 각각은 수소원자 또는 C_{1-4} 알킬기이며, ---X--- 및 ---Y--- 각각은 C_{1-4} 알킬렌기이다)과 같은 폴리히드록시방향족 화합물,

(3) 페놀과 알데히드 및/또는 케톤의 탈수 축합에 의하여 얻어진 페놀수지(이후에는 발라스트 수지라 칭한다).

상술한 퀴논디아지드 술폰산의 에스테르화 생성물 중에서 상기 (1) 내지 (3)의 화합물 또는 수지 중의 히드록실기의, 퀴논디아지드 술폰산에 의한, 에스테르화 비율은 보통 30 내지 100%, 바람직하게는 40 내지 100%이다.

상술한 감광성 화합물 중에서, 폴리히드록시방향족 화합물 또는 발라스트 수지의 퀴논디아지드 술폰산 에스테르가 바람직하다. 특히 바람직한 것은 폴리히드록시벤조페논, 상기 일반식 (C)의 트리스페놀 또는 발라스트 수지의 퀴논디아지드 술폰산 에스테르이다.

폴리히드록시벤조페논은 예컨대, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타히드록시벤조페논, 또는 2,3,3',4,4',5'-헥사히드록시벤조페논을 들 수 있다.

발라스트 수지를 예컨대, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3-에틸페놀, p-t-부틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀 및 2,3,5-트리메틸페놀과 같은 알킬페놀류; o-히드록시디페닐 및 p-히드록시디페닐과 같은 아릴페놀류; 레소르시놀, 2-메틸레소르시놀, 4-메틸레소르시놀, 5-메틸레소르시놀, 2-에틸레소르시놀 및 2,5-디메틸레소르시놀과 같은 레소르시놀류; 카테콜, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜 및 3,5-디메틸카테콜과 같은 카테콜류; 및 피로갈롤과 5-메틸피로갈롤과 같은 피로갈롤류류 구성원 군으로부터 선택된 하나 이상의 페놀성 화합물을, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 및 벤즈알데히드와 같은 알데히드류 및 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 아세틸벤젠 및 벤조페논과 같은 케톤류로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 케톤류 또는 알데히드류와 축중합하여 얻어지는 수지를 들 수 있다.

발라스트 수지로서 사용되는 수지의 중량평균 분자량은 400 내지 2,200 범위 내가 바람직하다. 이러한 발라스트 수지의 분자량이 작을 때에는 적당한 마스킹 효과를 얻을 수 없으므로, 만족스러운 패턴 프로파일을 얻기가 어렵다. 다른 한편, 분자량이 클 때는, 감도가 현저히 빈약해지는 경향이 있다. 발라스트 수지의 분자량 450 내지 1800 범위 내에 특히 바람직하다.

발라스트 수지가 m-크레졸과 포름알데히드 및/또는 아세트알데히드의 축중합물일 경우에, 특히 해상도 및 패턴 프로파일에서 우수한 효과를 얻게 된다.

이러한 발라스트 수지를 제조하는 방법으로는, 페놀성 화합물 및 케톤 또는 알데히드를 통상적인 방법에 따라 가열하고 50 내지 100℃ 온도에서 산촉매의 존재하에 축중합하는 방법을 사용할 수 있다.

본 발명에서, 상술한 감광성 화합물은 단독으로나 이들 중의 2 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 용제로서는, 상기의 퀴논디아지드계 감광성 화합물 및 알칼리가용성 수지를 용해시킬 수만 있다면 어떤 용제도 사용할 수 있다. 보통, 비점이 100 내지 180℃인 것이 실질적인 조작성의 편리성 때문에 바람직하다. 용제의 예로는 에틸셀로솔브 아세테이트, 메틸셀로솔브 아세테이트 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트와 같은 에테르에스테르, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르와 같은 에테르알콜, 에틸아세테이트 또는 부틸 아세테이트와 같은 카르복실산 에스테르, γ -부티롤락톤과 같은 락톤, 시클로헥산과 같은 환식케톤, 디에틸옥살레이트 또는 디에틸말로네이트와 같은 이염기산의 카르복실산 에스테르, 에틸렌글리콜 디아세테이트 또는 프로필렌 글리콜 디아세테이트와 같은 디카르복실산 에스테르, 또는 에틸 2-옥시 프로피오네이트, 에틸 3-옥시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트 또는 에틸 3-메톡시프로피오네이트와 같은 옥시카르복실산 에스테르가 있다. 이들 용제는 단독으로나 2 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

본 발명의 감광성 수지 조성물에서 알칼리 가용성 수지의 농도는 보통 1 내지 30 중량%이다. 퀴논디아지드계 감광성 화합물의 농도는 보통 0.1 내지 15 중량% 이다. 알칼리 가용성 수지에 대한 퀴논디아지드계 감광성 화합물의 비율은 보통 0.1 내지 0.5 중량배이다.

또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 폴리옥시에틸렌에테르 또는 불소화 알킬 에스테르와 같은 계면활성제를 혼합하여, 필요에 따라, 줄무늬와 같은 도포성 불량을 방지할 수 있다. 이러한 계면활성제의 양은 보통 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 더욱이, 상 전사의 경우에 기판으로부터 난반사광의 영향을 최소화하기 위하여 염료 등을 첨가할 수 있으며, 감도를 향상시키기 위하여 증감제를 첨가할 수도 있다.

본 발명의 감광성 수지 조성물은, 공지의 방법에 따라, 기판상에 도포하고, 노광하여 패턴을 전사하고 현상 등의 각 공정을 통해 사용된다. 포토레지스트 조성물을 도포할 기판은 규소 와퍼와 같은 반도체 기판이다.

이러한 기판상에 감광성 수지 조성물의 도포는 스프인 방식으로 보통 수행되며, 감광성 수지 조성물의 막 두께는 보통 0.3 내지 5 μm 이다. 보통, 감광성 수지 조성물을 도포한 후, 기판을 예컨대 핫 플레이트 상에서 가열하여 용매를 제거한 다음, 마스크를 통해 노광을 행하고 기판상에 원하는 패턴을 형성한다. 노광을 위해서는, g-라인(436nm) 또는 i-라인(365nm)과 같은 330 내지 450nm의 파장광을 사용하는 것이 바람직하다. 노광 후에, 기판을 필요에 따라 60 내지 120초 동안 90 내지 120℃의 온도에서 가열한 다음, 알칼리 수용액으로 현상시킨다. 알칼리 수용액으로는, 수산화 칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 또는 수성 암모니아와 같은 무기 알칼리, 에틸아민 또는 n-프로필아민과 같은 1차 아민, 디에틸

아민 또는 디-n-프로필아민과 같은 2차 아민, 또는 트리에틸아민이나 트리메틸아민과 같은 3차 아민, 또는 테트라메틸암모늄 히드록사이드 또는 트리에틸히드록시에틸암모늄 히드록사이드와 같은 4차 암모늄염의 수용액 등과 같은 알칼리수용액이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 필요에 따라 현상액에 알콜, 계면활성제 등을 혼합시킬 수 있다.

본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리가용성 수지로서 사용되는 특정한 노블락 수지에 의하여 높은 수준의 해상도 및 넓은 노광마진을 갖기 때문에, 이는 포토레지스트로서 특히 유용하다.

이하에서, 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 기술할 것이다. 그러나, 본 발명을 이러한 특정 예로 한정시키려는 의도는 없다는 것을 이해해야만 한다. 하기 실시예에서, 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 분석한 결과로부터 폴리스티렌으로서 계산된 중량평균 분자량이며, 에스테르화율은 주입된 출발물질의 몰비로부터 얻어진 값이다.

[노블락 수지 제조에 1]

2ℓ의 분리형 플라스크내에 237.91g의 m-크레졸, 190.33g의 p-크레졸, 53.75g의 2,5-크실레놀, 15g의 옥살산이수화물 및 1ml의 35% 염산을 도입하여, 실온에서 교반하에 90% 아세트알데히드 31.8g을 적가한다. 그런 다음, 실온에서 30분 동안 교반을 계속한 후, 내부 온도를 95℃로 올리고, 여기에 37% 포르말린 수용액 211.4g을 적가한다. 온도를 유지하면서 혼합물을 5시간 동안 반응시킨다. 이어서, 내부 온도를 1.5시간에 걸쳐 180℃로 올린 다음 물을 증류제거하면서 반응을 수행한다. 물을 증류제거 후에, 내부온도를 추가로 195℃로 올리고, 미반응 단량체들을 20토르 감압하에 증류제거하여 노블락 수지(a)를 얻는다. 노블락 수지(a)의 분자량은 8,000이다. 포르말데히드/아세트알데히드의 비(도입된 몰비)는 8/2이다.

[노블락 수지 제조에 2]

아세트알데히드 및 포르말린의 양을 15.6g의 90% 아세트알데히드 및 223.0g의 37% 포르말린 수용액으로 변경한 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노블락 수지 (b)를 제조한다. 노블락 수지 (b)의 분자량은 5,000이다. 포르말데히드/아세트알데히드의 비(도입된 몰비)는 9/1이다.

[노블락 수지 제조에 3]

아세트알데히드 대신에, 38.3g의 프로피온알데히드를 사용하고, 214.3g의 37% 포르말린 수용액을 사용한 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 노블락 수지 (c)를 제조한다. 노블락 수지 (c)의 분자량은 5,000이다. 포르말데히드/프로피온알데히드의 비(도입된 몰비)는 8/2이다.

[노블락 수지 제조에 4]

2ℓ의 분리형 플라스크 내에, 237.91g의 m-크레졸, 190.33g의 p-크레졸, 53.75g의 2,5-크실레놀 및 15g의 옥살산 이수화물을 도입하고, 내부온도를 교반하에 95℃로 올린다. 이어서, 여기에 249.3g의 37% 포르말린 수용액을 적가하고, 이 온도를 유지하면서 혼합물을 5시간 동안 반응시킨다. 이어서, 내부온도를 1.5시간에 걸쳐 180℃로 올리고 물을 증류제거하면서 반응을 행한다. 물을 증류제거한 후, 내부 온도를 추가로 195℃로 올린 후, 미반응 단량체를 20 토르의 감압하에 증류제거하여, 노블락 수지 (d)를 얻는다. 노블락 수지 (d)의 분자량은 5,000이다.

[노블락 수지 제조에 5]

아세트알데히드 및 포르말린의 양을 각각 46.8g의 90% 아세트알데히드 및 181.2g의 37% 포르말린 수용액으로 변화시키는 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1에서와 동일한 방법으로 노블락 수지 (e)를 제조한다.

노블락 수지 (e)의 분자량은 4,000이다. 포르말데히드/아세트알데히드의 비(도입된 몰비)는 7/3이다.

[노블락 수지 제조에 6]

아세트알데히드 및 포르말린의 양을 각각 85.1g의 90% 아세트알데히드 및 141.1g의 37% 포르말린 수용액으로 변화시키는 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1에서와 동일한 방법으로 노블락 수지 (f)를 제조한다.

노블락 수지 (f)의 분자량은 3,500이다. 포르말데히드/아세트알데히드의 비(도입된 몰비)는 5/5이다.

[노블락 수지 제조에 7]

아세트알데히드 및 포르말린의 양을 각각 7.69g의 90% 아세트알데히드 및 242.2g의 37% 포르말린 수용액으로 변화시키는 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1에서와 동일한 방법으로 노블락 수지(g)를 제조한다.

노블락 수지(g)의 분자량은 5,500이다. 포르말데히드/아세트알데히드의 비(도입된 몰비)는 95/5이다.

[발라스트 수지 제조에 1]

475.2g의 m-크레졸, 15g의 옥살산 이수화물, 1ml의 35% 염산, 26.2g의 90% 아세트알데히드 및 174.3g의 37% 포르말린 수용액을 사용하는 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 1과 동일한 방법으로, 발라스트 수지 (a)를 제조한다. 발라스트 수지 (a)의 분자량은 8000이다.

[발라스트수지 제조에 2]

475.2g의 m-크레졸, 15g의 옥살산이수화물, 196.4g의 37% 포르말린 수용액을 사용하는 것만 제외하고, 노블락 수지 제조에 4와 동일한 방법으로, 발라스트 수지 (b)를 제조한다. 발라스트 수지 (b)의 분자량은 986이다.

[발라스트 수지 제조예 3]

1ℓ의 가지형(eggplant-type) 플라스크내에, 324g의 m-크레졸, 30g의 옥살산 이수화물, 3ml의 35% 염산 및 300ml의 에탄올을 도입하고, 여기에 실온에서 교반하면서 117.5g의 90% 아세트알데히드를 적가한다. 이어서, 100℃ 정도의 오일욕 온도를 유지하면서 5시간 동안 환류하에 혼합물을 교반한다. 반응 종결후에, 반응액을 300ml의 에탄올로 희석한 다음, 3ℓ의 물에 적가하여 결정을 침전시킨다. 얻어진 결정을 여과에 의하여 수거하고, 3ℓ의 물로 3회 세척한 후 발라스트 수지 (c)를 얻는다. 발라스트 수지 (c)의 분자량은 1,058이다.

[감광제 제조예 1]

39.4g의 발라스트 수지 (b) 및 58.0g의 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐 클로라이드를 240ml의 아세톤 및 65ml의 N-메틸피롤리돈을 함유하는 용매 혼합물에 용해시키고, 여기에 22.1g의 트리에틸아민을 적가한다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 반응시킨다. 이어서, 반응액을 여과하여 트리에틸아민 히드로클로라이드를 제거한다. 여액을 1ℓ의 물에 가하여 침전된 결정을 여과에 의하여 수거하고 물로 세척한 후 건조시켜 감광제(P-1)를 얻는다. 감광제(P-1)의 에스테르화율은 65%이다.

[감광제 제조예 2]

32.3g의 발라스트 수지 (a) 및 35.0g의 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰닐클로라이드를 180ml의 아세톤 및 50ml의 N-메틸피롤리돈을 함유하는 용매 혼합물에 용해시키고, 여기에 13.4g의 트리에틸아민을 적가하는 것만 제외하고, 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제(P-2)를 제조한다. 감광제(P-2)의 에스테르화율은 50%이다.

[감광제 제조예 3]

31.7g의 발라스트 수지 (c) 및 29.0g의 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰닐클로라이드를 160ml의 아세톤 및 44ml의 N-메틸피롤리돈을 함유하는 용매 혼합물에 용해시키고, 여기에 11.7g의 트리에틸아민을 적가하는 것만 제외하고, 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제(P-3)를 제조한다. 감광제(P-3)의 에스테르화율은 45%이다.

[감광제 제조예 4]

12.3g의 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 및 53.7g의 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰닐클로라이드를 200ml의 1,4-디옥산 및 50ml의 N-메틸피롤리돈을 함유하는 용매 혼합물에 용해시키고, 여기에 20.2g의 트리에틸아민을 적가하는 것만 제외하고, 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제(P-4)를 제조한다. 감광제(P-4)의 에스테르화율은 100%이다.

[감광제 제조예 5]

12.1g의 2,2',3,4,4'-펜타히드록시벤조페논 및 56.4g의 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰닐클로라이드를 200ml의 1,4-디옥산 및 50ml의 N-메틸피롤리돈을 함유하는 용매 혼합물에 용해시키고, 여기에 23.2g의 트리에틸아민을 적가하는 것만 제외하고, 감광제 제조예 1과 동일한 방법으로 감광제(P-5)를 제조한다. 감광제(P-5)의 에스테르화율은 84%이다.

[감광성 수지 조성물의 제조예 1]

알칼리가용성 수지로서 9.708g의 노볼락 수지 (a) 및 2.542g의 감광제(P-1)을 37.25g의 메틸 3-메톡시프로피오네이트에 용해시키고, 0.2μm의 세공크기를 갖는 막여과지를 통해 용액을 여과하여 감광성 수지 조성물(PR-1)을 수득한다.

[감광성 수지 조성물의 제조예 2~11]

표 1에 명시한 노볼락 수지 및 감광제를 표 1에 명시한 비율로 합성시킨 것만 제외하고, 감광성 수지 조성물의 제조예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물(PR-2)~(PR-14)를 제조한다.

[실시예 1~7 및 비교예 1~4]

감광성 수지 조성물(PR-1)~(PR-14)를 상술한 패터닝 방법에 따라 패터닝(patterning)시켜, 감도, 해상도, 노광마진을 평가한다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표2에 사용된 기호 및 용어는 각각 다음과 같은 의미이다.

Eth : 2×2mm의 노광부를 기관상에 완전하게 알칼리 현상액으로 용해시키는데 필요한 최소노출량을 노광시간으로 표시한 값이다.

E₀ : 0.6μm의 마스크상에 라인 및 스페이스 패턴이 1:1일 경우 노광후 알칼리 현상액으로서 현상하므로써, 노광부 및 미노광부의 선폭이 0.6μm의 크기로 1:1에서 얻어지는 노광량을 노광시간으로 표시한 값이다.

해상도 : E₀의 노광량으로 해상시킬 수 있는 최소의 라인 및 스페이스 패턴

노광마진 : E₀/Eth의 값

[패터닝 방법]

감광성 수지 조성물을 규소 와퍼상에 방사 피복기로 도포하고 90초 동안 80℃의 핫 플레이트(hot plate) 상에서 가열하여 용매를 제거하고 두께가 1.22μm인 포토레지스트 도포막을 형성한다. 이 도포된 와퍼를 니콘(Nikon)에서 제조된 i-라인 스텝퍼(NA=0.5)로 노광시킨 후에 90초 동안 110℃의 핫 플레이트 상에서 가열시킨다. 그런 다음, 이를 23℃의 2.38% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 60초 동안 침수시

켜 현상한다.

[표 1]

	감광성 수지 조성물 번호	감 광 제		노블락 수지		노블락 수지에 대한 감광제의 중량비
		번호	에스테르화율 (%)	번호	알데히드와 케톤성분의 조성비	
실시예 1	PR-1	P-1	65	a	8/2	0.262
실시예 2	PR-2	P-3	45	b	9/1	0.461
실시예 3	PR-3	P-3	45	a	8/2	0.461
실시예 4	PR-4	P-3	45	c	8/2	0.461
실시예 5	PR-5	P-2	50	a	8/2	0.394
실시예 6	PR-6	P-4	100	a	8/2	0.214
실시예 7	PR-7	P-5	84	a	8/2	0.215
실시예 8	PR-8	P-3	45	e	7/3	0.461
실시예 9	PR-9	P-3	45	f	5/5	0.461
실시예 10	PR-10	P-3	45	g	95/5	0.461
비교예 1	PR-11	P-1	65	d	1/0	0.262
비교예 2	PR-12	P-3	45	d	1/0	0.461
비교예 3	PR-13	P-4	100	d	1/0	0.214
비교예 4	PR-14	P-5	84	d	1/0	0.215

* 알데히드와 케톤성분의 조성비 : 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드에 대한 포름알데히드의 몰비

[표 2]

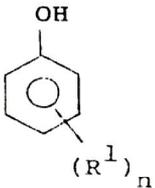
	감광성 수지 조성물 번호	Eth (msec)	Eo (msec)	해상도 (μm)	Eo/Eth
실시예 1	PR-1	170	328	0.38	1.93
실시예 2	PR-2	230	460	0.40	2.00
실시예 3	PR-3	250	575	0.38	2.30
실시예 4	PR-4	260	629	0.38	2.42
실시예 5	PR-5	185	374	0.38	2.02
실시예 6	PR-6	130	280	0.38	2.15
실시예 7	PR-7	90	181	0.38	2.01
실시예 8	PR-8	255	615	0.38	2.41
실시예 9	PR-9	300	786	0.38	2.62
실시예 10	PR-10	200	370	0.40	1.85
비교예 1	PR-11	110	140	0.55	1.27
비교예 2	PR-12	168	291	0.45	1.70
비교예 3	PR-13	73	117	0.50	1.60
비교예 4	PR-14	66	111	0.50	1.68

(57) 청구의 범위

청구항 1

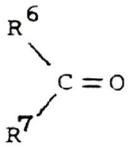
주성분으로서, 알칼리가용성 수지, 퀴논디아지드계 감광성 화합물 및 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 알칼리가용성 수지는 (1) 하기 일반식 (A)의 적어도 하나의 페놀성 화합물 및 (2) (a) 포름알데히드 및 (b) 하기 일반식 (B)의 적어도 하나의 케톤 또는 알데히드와의 중축합물이면서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비는 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우 1/99 내지 99/1의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[일반식 A]



(A)

[일반식 B]



(B)

상기 식에서, R¹은 식 R², OR³, COOR⁴ 또는 CH₂COOR⁵(여기서, R²는 C_{1~4} 알킬기이고, R³, R⁴ 및 R⁵ 각각은 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1~4} 알킬기이다)의 기이며, n은 0 내지 3의 정수이지만, n이 2 또는 3일 경우 대부분의 R¹이 동일하거나 상이할 수 있고, R⁶ 및 R⁷ 각각은 서로 독립적으로 수소원자, C_{1~4} 저급 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이지만, R⁶ 및 R⁷은 동시에 수소원자일 수는 없다.

청구항 2

제1항에 있어서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비가 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우, 50/50 내지 95/5인 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비가 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우, 70/30 내지 90/10인 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비가 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우, 75/25 내지 85/15인 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 일반식 (A)에서, R¹이 R², OR³ 또는 CH₂COOR⁵인 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 일반식 (A)에서, R¹이 R² 또는 OR³이며, 여기서 R²가 C_{1~2} 알킬기이고 R³이 수소원자인 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드가 아세트알데히드 또는 프로피온알데히드인 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 일반식 (B)의 케톤 또는 알데히드가 아세트알데히드인 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 일반식 (A)의 페놀성 화합물이 m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 레소르시놀 및 2-메틸레소르시놀의 혼합물이고 이들 혼합비가 이들 몰비로 나타낼 경우, 1-7/1-7/0.1-7/0-2/0-2인 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 일반식 (A)의 페놀성 화합물이 m-크레졸, p-크레졸, 레소르시놀 및 2-메틸레소르시놀의 혼합물이고 이들 혼합비가 이들 몰비로 나타낼 경우 1-7/1-7/0-2/0-2인 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리스티렌으로 계산된 알칼리 가용성 수지의 중량평균분자량이 2,500 내지 30,000인 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 폴리스티렌으로 계산된 알칼리 가용성 수지의 중량평균분자량이 3,000 내지 20,000인 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 에스테르인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산의 에스테르인 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산의 에스테르인 감광성 수지 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 폴리히드록시알킬화합물, 폴리히드록시방향족 화합물 및 페놀 수지로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 퀴논디아지드 술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

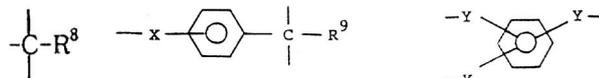
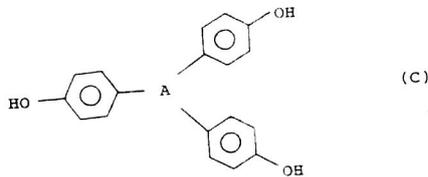
청구항 17

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 폴리히드록시방향족 화합물 또는 페놀수지, 또는 폴리히드록시방향족 화합물 및 페놀수지의 퀴논디아지드 술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 폴리히드록시벤조페논, 하기 식(C)의 트리스페놀 및 페놀 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물의 퀴논디아지드 술폰네이트인 감광성 수지 조성물 :

[일반식 C]



상기식에서, A는 수소원자 또는 C₁₋₄ 알킬기이며, -X- 및 -Y- 각각은 C₁₋₄ 알킬렌기이다. 인데, 여기서 R⁸ 및 R⁹ 각각은

청구항 19

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 폴리히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 폴리히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 페놀 수지의 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 퀴논디아지드계 감광성 화합물이 페놀 수지의 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰네이트인 감광성 수지 조성물.

청구항 23

제21항에 있어서, 폴리스티렌으로 계산한 페놀 수지의 중량 평균분자량이 400 내지 2,200인 감광성 수지 조성물.

청구항 24

제22항에 있어서, 폴리스티렌으로 계산한 페놀 수지의 중량 평균분자량이 400 내지 2,200인 감광성 수지 조성물.

청구항 25

제21항에 있어서, 페놀 수지가 m-크레졸과 포름알데히드 또는 아세트알데히드, 또는 포름알데히드 및 아세트알데히드와의 축합물인 감광성 수지 조성물.

청구항 26

제22항에 있어서, 페놀 수지가 m-크레졸과 포름알데히드 또는 아세트알데히드, 또는 포름알데히드 및 아세트알데히드와의 축합물인 감광성 수지 조성물.

청구항 27

제9항에 있어서, 퀴논디아지드 술포네이트의 에스테르화율이 30 내지 100%인 감광성 수지 조성물.

청구항 28

주성분으로서, 알칼리가용성 수지, 퀴논디아지드계 감광성 화합물 및 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물에 있어서, 알칼리가용성 수지는 (1) 하기 일반식 (A)의 적어도 하나의 페놀성 화합물 및 (2) (a) 포름알데히드 및 (b) 하기 일반식 (B)의 적어도 하나의 케톤 또는 알데히드와의 중축합물이면서, 케톤 또는 알데히드 (b)에 대한 포름알데히드 (a)의 혼합비는 (a)/(b)의 몰비로 나타낼 경우 1/99 내지 99/1의 범위 내에 있는 감광성 수지 조성물을 반도체 기판상에 도포하고, 이를 노광시켜 패턴을 전사하고 이를 현상하여 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는, 반도체 기판상에 패턴을 형성시키는 방법.



상기 식에서, R¹은 식 R², OR³, COOR⁴ 또는 CH₂COOR⁵(여기서, R²는 C_{1~4} 알킬기이고, R³, R⁴ 및 R⁵ 각각은 서로 독립적으로 수소원자 또는 C_{1~4} 알킬기이다)의 기이며, n은 0 내지 3의 정수이지만, n이 2 또는 3일 경우 대부분의 R¹이 동일하거나 상이할 수 있고, R⁶ 및 R⁷ 각각은 서로 독립적으로 수소원자, C_{1~4} 저급알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기이지만, R⁶ 및 R⁷은 동시에 수소원자일 수는 없다.

청구항 29

제28항에 있어서, 노광을 330 내지 450nm의 파장을 갖는 광으로 수행하는 방법.