

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ G03F 7/00	(45) 공고일자 2000년06월01일
(21) 출원번호 10-1993-0007065	(11) 등록번호 10-0251441
(22) 출원일자 1993년04월27일	(24) 등록일자 2000년01월12일
(30) 우선권 주장 92-110285 1992년04월28일 일본(JP)	(65) 공개번호 특1993-0022147
	(43) 공개일자 1993년11월23일
(73) 특허권자 클래리언트 파이낸스(비브이아이)리미티드 영령 버진군도 토틀라로드타운 피.오.박스 662 워햄즈캐이스트코빌딩	젠대머
(72) 발명자 이가와 아카히코 일본국 시즈오카켄 가케가와시 나루타키 393-1 니시카와 마사토 일본국 시즈오카켄 하이바라군 오마에자키초 오마에자키 4394-1 게오르그 파블로브스키 독일연방공화국 6200 비스바덴 프리츠-칼레-스트라세 34 랄프 담멜 미합중국 로데 아일랜드 커벤티리 우드 에스테이츠 우드 코브 드라이브 70 이병호	
(74) 대리인	

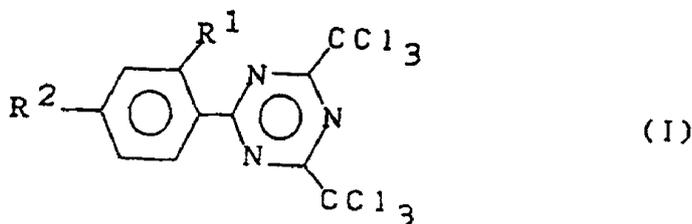
심사관 : 김현숙

(54) 네가티브형 감광성 내식막 조성물

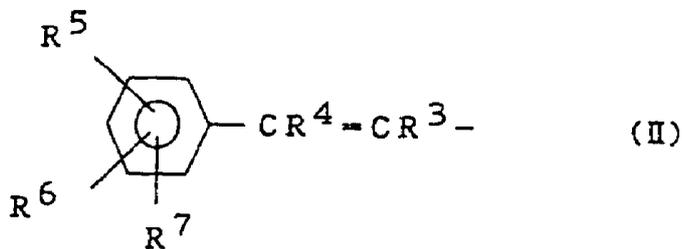
요약

서브 미크론 이하의 해상도를 갖는 동시에 이상적인 장방형의 내식막 패턴을 형성할 수 있는 네가티브형 감광성 내식막을 제공한다.

(A) 하기 일반식 (1)의 화합물, (B) 알콕시메틸화멜라민 및 (C) 노볼락 수지를 함유하는 네가티브형 감광성 내식막 조성물.



상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 상이하며 각각 수소원자 또는 하기 일반식(II)



의 기이다

명세서

[발명의 명칭]

네가티브형 감광성 내식막 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 감광성 수지 조성물에 관한 것이며, 보다 구체적으로 IC(집적회로)와 LSI(대규모 집적화) 등의

반도체의 제조 및 LCD(액정 디스플레이)의 제조에 사용되는 네가티브형 감광성 내식막 조성물에 관한 것이다.

IC 및 LSI 등의 반도체 디바이스 제조용 감광성 내식막으로는 당초에 페환고무와 감광성 비스아지드를 유기 용제에 용해시킨 페환 고무계 감광성 내식막을 사용했다. 이러한 페환 고무계 감광성 내식막에 광을 조사하면 니트렌이 발생하고 이것이 페환 고무의 이중 결합을 절단하여 중합시키고 가교결합된 망상 고분자를 형성시킨다. 그러나, 집적 회로의 집적화의 향상에 따라 감광성 내식막으로 형성시키지 않으면 안되는 내식막 패턴의 라인 및 스페이스의 폭이 매년 미세화되고 있다(본 명세서에서 라인 및 스페이스의 폭이란 등간격으로 늘어난 2개의 선의 폭을 말하며 이러한 내식막으로 재현할 수 있는 라인 및 스페이스의 폭이 작을수록 미세한 패턴을 형성시킬 수 있게 된다). 이와 같은 배경에서 당해 페환 고무계 감광성 내식막으로는 고무가 용액 속에서 팽창되기 때문에 현재의 미세화에는 대응할 수 없게 되었다.

다음에 용액 속에서 팽창이 전혀 일어나지 않는 노볼락 수지와 나프토퀴논아지드를 조합시킨 포지티브형 내식막이 사용되었다. 또한, 감광성 내식막 재료와 함께 노출시킬 때 사용되는 광에 대해서도 세분화를 실현하기 위해 g선으로 호칭되는 파장이 436nm인 광 내지 i선으로 호칭되는 파장이 365nm인 광으로 이행시킨다. 감광성 나프토퀴논디아지드도 이와 같은 파장에서 효과적으로 작용하는 것을 선택한다.

그러나, 이와 같은 노볼락 수지와 나프토퀴논디아지드로 이루어진 포지티브형 내식막의 사용과 i선의 노출을 조합해도 이의 라인 및 스페이스 폭은 0.5 μ m가 양산(量産) 수준의 한계, 즉 소위 서브미크론이 양산 수준의 한계이다.

이와 같은 소위 서브미크론 이하의 해상도를 달성하기 위해 쉬프트라고 호칭되는 층을 노출 마스크에 부분적으로 설치하고 위상을 이동시킴으로써 해상도를 향상시키는 위상 쉬프트법이 연구되고 있다. 본 방법으로는 현재의 i선 노출기가 그대로 사용되지만 감광성 내식막으로서는 네가티브형 감광성 내식막이 적당하며 네가티브형 감광성 내식막의 개발이 기대되고 있다.

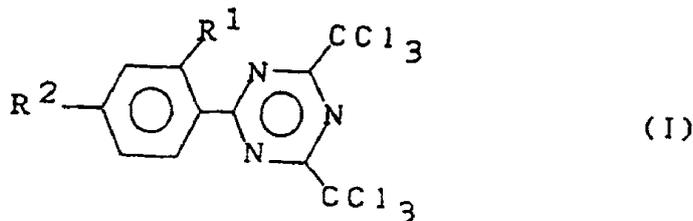
또한, LCD는 감광성 내식막을 사용하여 반도체와 동일한 방법으로 제조한다. 본 명세서에서 포지티브형 감광성 내식막을 감광성 내식막으로서 사용하면 내식막이 패널 외부 주변에 남게 된다. 이러한 외부 주변부에 남은 내식막은 경우에 따라 패널 제조중에 박리되어 떨어져 패널의 생산 수율 저하를 일으키는 경우가 있으므로 바람직하지 않다고 할 수 있다. 따라서, 패널을 제조할 때에 패널 외부 주변부에 내식막이 남지 않는 네가티브형 감광성 내식막이 LCD의 제조에는 바람직하다고 할 수 있으며 적절한 네가티브형 감광성 내식막의 개발이 기대되고 있다.

상기한 반도체 위상 쉬프트법 또는 LCD 제조에 적용할 수 있는 네가티브형 감광성 내식막이 몇가지 제안되어 있지만 이들은 유기 용제를 사용한 현상 공정이 필요하거나 감광도가 너무 낮아 극단적으로 긴 노광 시간이 필요하다는 등의 문제가 있다. 또한, 현상된 감광성 내식막은 장방형인 것이 바람직하나, 종래의 감광성 내식막에서는 이상적인 장방형을 수득하기가 어려우며 또한 경우에 따라 내식막이 완전하게 제거되어야 하는 부분에 수염 모양의 돌기가 발생하는 등의 문제가 있다.

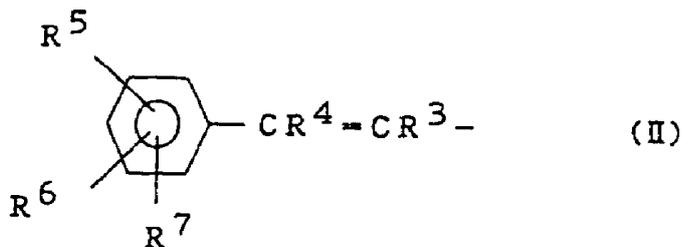
따라서 본 발명은 네가티브형 감광성 내식막에서 요망되는 각종 특성을 구비한 네가티브형 감광성 내식막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 서브미크론 이하의 해상도를 갖는 동시에 이상적인 장방형의 내식막 패턴을 형성할 수 있는 네가티브형 감광성 내식막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물은 일반식(I)의 화합물(A), 알콕시메틸화 멜라민(B) 및 노볼락 수지(C)를 함유한다.



상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 상이하며 각각 수소원자 또는 일반식(II)의 기이다.



상기 식에서, R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 수소원자 또는 알킬기이며, R⁵, R⁶ 및 R⁷는 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 수소원자, 할로겐 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기(여기서, 알킬쇄 내의 하나 이상의 메틸렌기는 산소원자 또는 황원자로 치환될 수 있다), 사이클로알킬기, 알케닐기,

아릴기 또는 아릴옥시기이거나, R^5 , R^6 및 R^7 중의 2개의 알킬기는 함께 5원 환 또는 6원 환을 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막을 사용하면 라인 및 스페이스 폭이 $0.5\mu\text{m}$ 보다 작으며 소위 서브하프미크론 수준 이하의 패턴을 기판 위에 형성시킬 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 라인 및 스페이스 폭이 $0.3\mu\text{m}$ 정도인 패턴을 형성시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 네가티브형 감광성 내식막을 사용하면 이상적인 사각형 패턴을 기판 위에 형성시킬 수 있다. 또한, 노출되지 않는 부분의 감광성 내식막은 알칼리 용액에 의해 완전하게 제거되어 내식막이 완전하게 제거되어야 하는 부분에 수염 모양의 돌기가 발생하지 않는다. 이와 같은 우수한 감광성 내식막 조성물의 특성이 특정의 감광성 화합물과 수지의 조합에 의해 달성될 수 있다는 것은 예상하지 못했다.

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물은 일반식(1)의 화합물 노볼락 수지 및 멜라민을 함유한다.

본 발명에 따른 조성물을 구성하는 화합물의 일반식(1)에서, R^1 및 R^2 중의 하나는 수소원자이고 다른 하나는 일반식(11)의 기이다.

이러한 일반식(11)에서, R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 수소원자이거나 직쇄 또는 측쇄 알킬기이며, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소원자이다.

또한, R^5 , R^6 또는 R^7 의 할로겐은 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬이며, 보다 바람직하게는 불소 또는 염소이다.

또한, R^5 , R^6 및 R^7 은 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 사이클로알킬기, 직쇄 또는 측쇄 알케닐기이거나, 페닐, 톨릴, 크실릴, 나프틸 등의 아릴기이거나, 페닐옥시, 톨릴옥시, 크실릴옥시, 나프틸옥시 등의 아릴옥시이고, R^5 , R^6 및 R^7 에 함유된 탄소원자의 최대 총수는 12이하가 바람직하다.

본 명세서에서 R^5 , R^6 및 R^7 의 알킬기 내에 함유된 하나 이상의 수소원자는 치환될 수 있으며, 바람직한 치환기로는 할로겐 원소(바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬이며, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬이다), 아릴기, 아릴옥시기 등을 열거할 수 있다.

또한, R^5 , R^6 또는 R^7 의 알킬기 직쇄 내에 함유된 하나 이상의 메틸렌기는 산소원자 또는 황원자로 치환될 수 있다. 즉, 알킬기 내의 메틸렌기 중에서 페닐기와 직접 결합된 메틸렌기가 산소원자 또는 황원자로 치환되는 경우에 알콕시기 또는 알킬티오기가 되며, 또한 알킬기의 직쇄 내의 메틸렌기가 산소원자 또는 황원자로 치환되는 경우에 알콕시알킬기 또는 알킬티오알킬기가 된다. 따라서, 본 발명에서 R^5 , R^6 또는 R^7 의 알킬기란 알콕시기, 알킬티오기, 알콕시알킬기 및 알킬티오알킬기를 포함하는 의미로 사용하는 것으로 한다.

또한, 이러한 R^5 , R^6 또는 R^7 의 알킬기의 2개가 함께 5원 환 또는 6원 환을 형성할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 일반식(11)의 벤젠환의 2위치 및 3위치 또는 3위치 및 4위치에 결합된 디옥시메틸렌기이거나 R^5 , R^6 및 R^7 이 결합된 벤젠환과 함께 형성된 α -나프틸 또는 β -나프틸을 열거할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물에서, 바람직한 일반식(1)의 화합물을 구성하는 일반식(11) 내에 함유된 치환되거나 치환되지 않은 페닐의 바람직한 구체적인 예로는 페닐; 2-, 3- 또는 4-플루오로페닐; 2-, 3- 또는 4-클로로페닐; 2-, 3- 또는 4-브로모페닐; 2-, 3- 또는 4-메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 이소부틸-, 헥실-, 노닐- 또는 도데실페닐; 2-, 3- 또는 4-메톡시-, 에톡시-, 이소프로폭시-, 부톡시-, 펜톡시-, 옥틸옥시- 또는 데실옥시페닐; 2,4-디클로로 또는 -디브로모페닐; 3,4-디클로로 또는 -디브로모페닐; 2,6-디클로로페닐; 3-브로모-4-플루오로페닐; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- 또는 3,5-디메톡시-, -디에톡시-, -디부톡시- 또는 -디헥소시페닐; 2-에톡시-5-메톡시페닐; 3-클로로-4-메틸페닐; 2,4-디메틸페닐; 2-, 3- 또는 4-메톡시에틸-, 에톡시에틸-, 부톡시에틸페닐; 2,4,6-트리메틸페닐; 3,4,5-트리메톡시- 또는 트리에톡시페닐; 또는 2,3- 또는 3,4-디옥시메틸렌페닐 등을 열거할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물에서 보다 바람직하다고 생각되는 일반식(1)의 화합물의 예로는 R^1 또는 R^2 가 일반식(11)의 기(여기서, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 수소원자이거나, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 수소원자이고 R^7 은 2위치의 염소원자이다)인 화합물을 열거할 수 있다.

일반식(1)의 화합물은, 예를 들면, 일본국 공개특허공보 제(소) 60-105667호에 기재된 방법 또는 이와 유사한 방법에 따라 제조할 수 있다.

[알콕시메틸화 멜라민]

본 발명에 따른 조성물을 구성하는 알콕시메틸화 멜라민은 멜라민의 아미노기의 수소원자가 알콕시메틸기, 바람직하게는 C_1 내지 C_{10} 알콕시메틸기, 보다 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알콕시메틸기로 전부 또는 부분적으로, 바람직하게는 전부 치환된 구조를 갖는다. 이러한 알콕시메틸화도는 특별히 한정되지 않지만 30% 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 70% 이상이다. 또한, 상이한 탄소수의 둘 이상의 알콕시메틸로 알콕시메틸화된 멜라민이 가능하다.

또한, 알콕시메틸화 멜라민은 통상적으로 멜라민과 알데히드를 산성 조건하에서 반응시켜 수득하며 중합도가 2 내지 5인 저급 중합체가 단량체와 함께 또한 수득된다. 본 발명에 따른 조성물에서, 알콕시메틸화 멜라민의 단량체 비율은 60% 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 80% 이상이다.

알콕시메틸화 멜라민의 구체적인 예로는 메톡시메틸화 멜라민, 에톡시메틸화 멜라민, 프로폭시메틸화 멜

라민, 부톡시메틸화 멜라민 등을 열거할 수 있다. 또한, 시판되는 알콕시메틸화 멜라민을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 사이멜(Cymel; 등록상표) 300(미쓰이사이아나미드사제, 메톡시메틸화 멜라민, 단량체 비율 85%), "사이멜 303"(미쓰이사이아나미드사제, 메톡시메틸화 멜라민, 단량체 비율 60%), "니카락 MW-30HM"(산와케미컬사제, 메톡시메틸화 멜라민, 단량체 비율 95%), "니카락 MW-40"(산와케미컬사제 메톡시 및 부톡시 혼합 메틸화 멜라민) 등을 열거할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물에는 이들 멜라민을 단독으로 또는 둘 이상을 배합하여 사용할 수 있다.

[노볼락 수지]

본 발명에 따른 조성물을 구성하는 노볼락 수지는 m-크레졸과 알데히드류(예: 포름알데히드)를 축합시켜 수득한 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에 따르면 m-크레졸에 추가하여 p-크레졸, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올 및 3,5-크실렌올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 페놀류를 함유하는 혼합물과 알데히드류를 축합시켜 수득한 노볼락 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

m-크레졸과 페놀류와의 혼합물을 사용하는 경우, m-크레졸을 바람직하게는 85 내지 35중량%, 보다 바람직하게는 75 내지 45중량%, 및 p-크레졸, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올 및 3,5-크실렌올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 페놀류를 바람직하게는 15 내지 65중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 55중량%를 혼합한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 m-크레졸 75 내지 45중량%, p-크레졸 45 내지 15중량%, 2,4-크실렌올 8 내지 2중량% 및 2,5-크실렌올 18 내지 12중량%의 혼합물; 또는 m-크레졸 75 내지 45중량% 및 3,5-크실렌올 25 내지 55중량%의 혼합물을 사용한다.

본 발명에 따른 조성물에서는 m-크레졸에 추가하여 상기한 페놀류를 상기한 양으로 혼합함으로써 내식막 표면이 견고해지고 잔막을 향상시킬 수 있는 동시에 동그스름하지 않은 각을 갖는 예리한 형상의 내식막을 수득할 수 있다.

또한, 이러한 노볼락 수지의 분자량은 폴리스티렌으로 환산하여 중량 평균 분자량이 2,000 내지 100,000이며, 바람직하게는 2,000 내지 50,000이고, 보다 바람직하게는 3,000 내지 20,000의 범위에 있다. 분자량이 2,000 미만이면 충분한 가교결합도를 수득하기가 곤란하며 그 결과, 잔막율이 극단적으로 저하되고 최악의 경우에는 상이 모두 흘러버리는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. 또한, 분자량이 100,000을 초과하면 가교결합도가 너무 높아지고 그 결과, 열에 의해서도 가교결합을 일으키기 쉬우며 본래의 알칼리 현상액으로 인해 응출되어야 할 장소에서 용출되지 않고 잔류하므로 바람직하지 않다.

m-크레졸, 또한 경우에 따라 이와 상기한 페놀류와의 혼합물과 알데히드류와의 축합은 통상적인 방법에 따라, 예를 들면, 목적하는 페놀류와 산 촉매(예: 옥살산)를 반응 용기에 넣고 가열하고, 교반하면서 알데히드를 적가하고 다시 가열함으로써 실시할 수 있다.

[네가티브형 감광성 내식막 조성물]

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물은 다음과 같은 관계를 만족시키는 조성이 되도록 상기한 일반식(1)의 화합물, 알콕시메틸화 멜라민 및 노볼락 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

우선 일반식(1)의 화합물의 양은 멜라민에 대해 중량비로 1/30 내지 1/3의 범위에 있는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1/20 내지 1/5의 범위이다. 멜라민에 대한 일반식(1)의 화합물의 양이 상기한 범위의 미만이면 경우에 따라 노출량이 비교적 많을 것이 요구되는 동시에 해상 가능한 최소의 라인 및 스페이스 폭도 커지므로 바람직하지 않으며, 또한 상기한 범위를 초과하면 경우에 따라 가교결합 반응속도가 너무 빨라지며 시판되는 가장 정밀도가 높은 노출 장치인 스테퍼(stepper)를 사용해도 제어할 수 없을 정도로 고감도로 되어 버려 바람직하지 않다.

또한, 일반식(1)의 화합물과 멜라민의 합계량은 노볼락 수지에 대해 중량비로 1/20 내지 1/2의 범위에 있는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1/10 내지 1/3의 범위이다. 노볼락 수지에 대한 일반식(1)의 화합물과 멜라민의 합계량이 상기한 범위 미만이면 경우에 따라 잔막율이 90% 미만이어서 바람직하지 않으며, 또한 상기한 범위를 초과하면 경우에 따라 내식막 패턴의 단면 형상이 장방형이 아닌 경우가 되므로(상부가 넓고 하부가 좁은 역 테이퍼형으로 된다) 바람직하지 않다.

또한, 본 발명의 보다 바람직한 양태에 따르면 노볼락 수지의 분자량이 작은 경우에는 일반식(1)의 화합물의 양을 많게 하고 노볼락 수지의 분자량이 큰 경우에는 일반식(1)의 화합물의 양을 적게 하는 것이 양호하다. 가장 바람직하다고 생각되는 노볼락 수지의 분자량과 일반식(1)의 화합물의 양과의 관계를 나타내면 다음 표 1과 같다.

[표 1]

노볼락 수지의 중량 평균 분자량	일반식(1)의 화합물(중량)/ 노볼락 수지(중량)
3,000	1/16
5,000	1/44
10,000	1/84
20,000	1/124

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물은 상기한 성분을 유기 용제에 용해시켜 사용한다. 용제로서 유기 용제는 상기한 성분을 용해시킬 수 있는 동시에 감광성 내식막으로서 이러한 내식막을 사용할 수 있는 한, 한정되지 않으며 바람직한 유기 용제의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류, 에틸렌글리콜모노에틸에테르

르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 글리콜 에테르 아세테이트류, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 락테이트 등의 에스테르류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논 등의 케톤류 및 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 또한 경우에 따라 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디옥산 등도 사용할 수 있으며, 이들 용제는 단독으로 사용하거나 혼합해서 사용할 수 있다.

일반적으로, 상기한 바와 같은 용매에 대해 상기의 성분을 이의 합계량으로 약 10 내지 40중량%, 바람직하게는 15 내지 30중량%로 첨가하여 본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 제조한다.

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물에는 이의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 제3 성분을 가할 수 있다. 이와 같은 제3 성분의 예로는 감광성 내식막을 피복시키는 경우에 방사선 모양으로 발생하는 스트라이에이션(striation)을 방지하기 위한 계면활성제, 기판에서 반사를 감소시키기 위한 염료, 적당하게 노출광을 흡수하기 위한 자외선 흡수제, 감도를 높이기 위한 증감제, 기판과의 접착성을 향상시키기 위한 접착 증감제 및 발포를 억제하기 위한 소포제 등을 열거할 수 있다.

다음에 이와 같이 수득된 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 미세한 패턴을 형성시키는 방법에 관해서 설명한다. 우선 미세한 패턴을 형성시키려는 기판 위에 본 발명에 따른 감광성 내식막을 스핀 피복 및 롤 피복 등의 방법에 따라 균일한 막 두께(바람직하게는 0.5 내지 3.0 μm , 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0 μm 정도이다)로 도포한 다음에 열판, 열풍 순환식 오븐으로 건조시킨다. 이어서, 감광성 내식막 층이 형성된 기판을 목적하는 패턴의 마스크로 피복하고 여기에 파장 200 내지 500nm의 광, 바람직하게는 g선 또는 i선을 조사한다. 본 발명에 따른 조성물은 그대로는 알칼리 용액에 가용성이지만 노광되면 알칼리 용액에 불용성이 된다. 따라서, 노광된 다음에 알칼리 용액으로 노광되지 않은 부분의 감광성 내식막 층을 제거하면 마스크에 형성된 패턴의 반전 패턴을 기판 위에 형성, 즉 현상시킬 수 있다. 다음에 기판은 IC 또는 LSI 등의 제조용으로 새로운 공정으로 처리된다. 상기한 조작을 반복함으로써 최종 제품인 IC 또는 LSI가 제조된다.

알칼리 현상용 알칼리 용액으로는 NaOH, KOH 등의 무기 알칼리 0.3 내지 3% 수용액 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 등의 유기 알칼리 2 내지 4% 수용액 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[실시예]

본 발명에 따른 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 다음 실시예에 따라 보다 상세하게 설명하며 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 다음 실시예에서 일반식(1)의 화합물인 화합물(1) 내지 화합물(3)은 다음 화합물이다.

즉, 화합물(1)은 R^1 이 수소원자이고 R^2 가 일반식(11)의 기(여기서, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 은 모두 수소원자이다)인 일반식(1)의 화합물이며, 화합물(2)는 R^2 가 수소원자이고 R^1 이 일반식(11)의 기(여기서, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 은 모두 수소원자이다)인 일반식(1)의 화합물이며, 화합물(3)은 R^1 이 수소원자이고 R^2 가 일반식(11)의 기(여기서, R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 수소원자이고 R^7 은 2위치의 염소원자이다)인 일반식(1)의 화합물이다.

[실시예 1]

3,5-크실렌올과 m-크레졸을 중량비 3:7로 투입하고 포름알데히드와 통상적인 방법에 따라 축중합시키고 폴리스티렌으로 환산하여 중량 평균 분자량이 5,000이며 유리 전이점이 105 $^{\circ}\text{C}$ 인 노블락 수지를 수득한다. 또한, 화합물(1)과 헥사메틸올멜라민[미쓰이사이아나미드사제, "사이멜(등록상표) 300"]을 준비한다.

상기한 노블락 수지, 화합물(1) 및 헥사메틸올멜라민을 용매인 폴리프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해시켜 감광성 내식막 조성물을 수득한다. 여기서, 화합물(1)의 양이 헥사메틸올멜라민에 대해 중량비로 1/10이 되도록 투입하고, 화합물(1)과 헥사메틸올멜라민의 합계량이 노블락 수지에 대해 중량비로 1/4가 되도록 투입한다.

이러한 감광성 내식막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복함으로써 도포한 다음, 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 열판 위에서 건조시킨다. 이와 같이 실리콘 웨이퍼에 막 두께 1.0 μm 의 내식막 층을 형성시킨다.

이러한 실리콘 웨이퍼를 i-라인 스테퍼 NSR 1755i 7A(니콘가부시키가이샤제)를 사용하여 마스크를 통하여 노광시킨 다음, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 열판 위에서 소성시킨다. 이러한 웨이퍼를 테트라메틸암모늄하이드록사이드 2.38% 수용액으로 현상한다. 그 결과, 웨이퍼 위에 마스크에 형성된 패턴의 반전 패턴이 내식막에 의해 형성된다. 이러한 내식막의 패턴을 전자 현미경으로 관찰한 바, 0.3 μm 의 라인 및 스페이스 폭까지 해상 가능하며, 또한 내식막의 형상은 이상적인 장방형이며 수영 모양의 돌기 등도 관찰되지 않았다. 또한, 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량은 70mJ/cm²이며 이때의 잔막율은 97%이다. 또한, 해상된 최소의 내식막 라인의 단면을 전자 현미경으로 관찰하고 내식막 라인의 최하부의 길이(a)와 최상부의 길이(b)와의 비(b/a)를 취하여 내식막 형상의 장방형도를 평가한다. 그 결과, 이의 값은 1.00이며 이상적인 장방형을 이루고 있는 것을 알 수 있다.

[실시예 2 내지 13]

네가티브형 감광성 내식막 조성물의 성분을 다음 표 2에 기재된 바와 같이 변경시킨 이외에는 실시예 1과 동일하게 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이러한 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 이러한 내식막 패턴의 최소 라인 및 스페이스 폭 그리고 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량 및 이때의 잔막율, 및 내식막 형상(b/a)은 표 2에 기재된 바와 같다.

[실시예 14]

m-크레졸과 포름알데히드를 통상적인 방법으로 축중합시켜 폴리스티렌으로 환산하여 중량 평균 분자량이 3,000인 노볼락 수지를 수득한다. 이러한 노볼락 수지를 사용하는 점 이외에는 실시예 6과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이러한 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 6과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 이러한 내식막 패턴의 최소 라인 및 스페이스 폭 그리고 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량 및 이때의 잔막율, 및 내식막 형상(b/a)은 표 2에 기재된 바와 같다.

[실시예 15]

m-크레졸, p-크레졸, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올을 중량비 50:30:5:15로 투입하고 이들과 포름알데히드를 통상적인 방법에 따라 축중합시키고, 폴리스티렌으로 환산하여 중량 평균 분자량이 10,000인 노볼락 수지를 수득한다. 이 노볼락 수지를 사용하는 점 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 이러한 내식막 패턴의 최소 라인 및 스페이스 폭 그리고 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량 및 이때의 잔막율, 및 내식막 형상(b/a)은 표 2에 기재된 바와 같다.

[실시예 16]

화합물(1) 대신에 화합물(2)를 사용하는 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 이러한 내식막 패턴의 최소 라인 및 스페이스 폭 그리고 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량 및 이때의 잔막율, 및 내식막 형상(b/a)은 표 2에 기재된 바와 같다.

[실시예 17]

화합물(1) 대신에 화합물(3)을 사용하는 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 이러한 내식막 패턴의 최소 라인 및 스페이스 폭 그리고 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량 및 이때의 잔막율, 및 내식막 형상(b/a)은 표 2에 기재된 바와 같다.

[표 2]

실시예	(A)/(B)	[(A)+(B)]/(C)	라인 및 스페이스 폭(μm)	노광량 (mJ/cm^2)	잔막율(%)	내식막 형상 (b/a)
1	1/10	1/4	0.30	70	97	1.0
2	1/20	1/4	0.35	83	97	1.0
3	1/30	1/4	0.40	95	96	1.0
4	1/40	1/4	0.45	110	96	1.1
5	1/5	1/4	0.30	62	97	1.0
6	1/3	1/4	0.32	54	97	1.0
7	1/2	1/4	0.35	20	97	1.1
8	1/10	1/10	0.30	82	96	1.0
9	1/10	1/20	0.32	105	90	1.0
10	1/10	1/30	0.35	120	85	1.1
11	1/10	1/3	0.32	65	97	1.1
12	1/10	1/2	0.35	62	96	1.2
13	1/10	1/1.5	0.35	56	96	1.3
14	1/3	1/4	0.30	80	95	1.0
15	1/20	1/4	0.30	75	97	1.0
16	1/10	1/4	0.30	63	97	1.0
17	1/10	1/4	0.30	72	97	1.0

표에서 (A)는 일반식(1)의 화합물의 중량을 나타내고 (B)는 알콕시메틸화 멜라민의 중량을 나타내며 (C)는 노볼락 수지의 중량을 나타낸다.

[비교실시예 1]

화합물(1) 대신에 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진을 사용하는 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 최소 라인 및 스페이스 폭은 $0.3\mu\text{m}$ 이지만 노광량을 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 까지 부여해도 라인 폭이 스페이스 폭보다 가늘고 라인 폭과 스페이스 폭이 1:1이 되는 노광량은 수득할 수 없다. 잔막율 및 내식막 형상(b/a)은 표 3에 기재된 바와 같다.

[비교실시예 2]

화합물(1) 대신에 2-나프토퀴논디아지드-4-설포닐클로라이드와 2,3,4-트리하이드록시벤조페논을 3:1의 몰비로 에스테르화시킨 화합물을 사용하는 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨 후, 노광량을 300mJ/cm²까지 부여해도 상이 흘러서 충분한 패턴 형성이 이루어질 수 없다.

[비교실시예 3]

노볼락 수지 대신에 중량 평균 분자량이 6,000인 폴리(p-하이드록시스티렌)을 사용하는 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 수득한다.

이러한 네가티브형 감광성 내식막 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 내식막 패턴을 형성시킨다. 내식막의 라인 폭과 스페이스 폭을 1:1로 해상하기 위한 노광량은 75mJ/cm²로 실용 범위에 있지만, 전자 현미경으로 내식막의 단면 현상을 관찰한 바, 내식막 측면에 수염 모양의 돌기가 관찰되어 실용에 제공할 수 있는 내식막 패턴이라고는 하기 어려운 것이다.

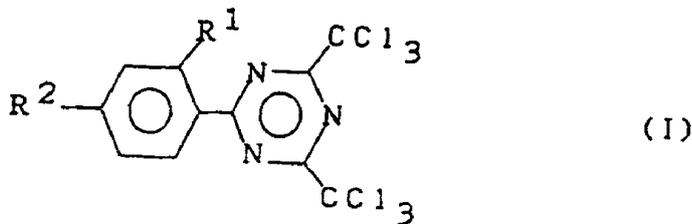
[표 3]

비교 실시예	(A)/(B)	[(A)+(B)]/(C)	라인 및 스페이스 폭(μm)	노광량 (mJ/cm ²)	잔막율(%)	내식막 형상 (b/a)
1	1/10	1/4	0.35	-	30	정삼각형
2	1/10	1/4	-	(300mJ/cm ² 이상일지라도 라인 폭 및 스페이스 폭은 1:1이 되지 않는다.)	-	-
3	1/10	1/4	0.35	75	96	내식막 측면에 수염 모양 돌기 있음

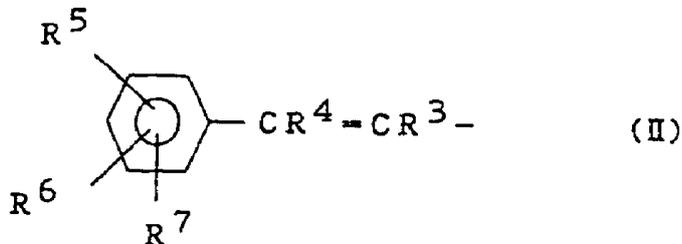
(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(I)의 화합물(A), 알콕시메틸화 멜라민(B) 및 노볼락 수지(C)를 함유하는 네가티브형 감광성 내식막 조성물.



상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 상이하며 각각 수소원자 또는 일반식(II)의 기이다.



상기 식에서, R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 수소원자 또는 알킬기이며, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 수소원자, 할로겐 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기(여기서, 알킬쇄 내의 하나 이상의 메틸렌기는 산소원자 또는 황원자로 치환될 수 있다), 사이클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아릴옥시기이거나, R⁵, R⁶ 및 R⁷ 중의 2개의 알킬기는 함께 5원 환 또는 6원 환을 형성할 수

있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(1)의 화합물이, R^1 또는 R^2 가 일반식(11)의 기(여기서, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 수소원자이거나, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 수소원자이고, R^7 은 2위치의 염소원자이다)인 화합물인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 알콕시메틸화 멜라민이 헥사메틸을 멜라민인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 노볼락 수지가 m-크레졸과 알데히드를 축합시킴으로써 수득된 노볼락 수지인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 노볼락 수지가 p-크레졸, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올 및 3,5-크실렌올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 페놀류와 m-크레졸을 함유하는 페놀 혼합물과 알데히드를 축합시킴으로써 수득된 노볼락 수지인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 페놀 혼합물이 m-크레졸 85 내지 35중량%와 p-크레졸, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올 및 3,5-크실렌올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 페놀류 15 내지 65중량%를 함유하는 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 노볼락 수지의 중량 평균 분자량이 폴리스티렌으로 환산하여 2,000 내지 100,000인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 멜라민에 대한 일반식(1)의 화합물의 중량비가 1/30 이상 1/3 이하이고, 노볼락 수지에 대한 일반식(1)의 화합물과 멜라민의 중량비가 1/20 이상 1/2 이하인 네가티브형 감광성 내식막 조성물.