

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G03F 7/22	(45) 공고일자 1999년08월16일 (11) 등록번호 10-0215529 (24) 등록일자 1999년05월24일
(21) 출원번호 10-1992-0006473 (22) 출원일자 1992년04월17일	(65) 공개번호 특 1992-0020275 (43) 공개일자 1992년11월20일
(30) 우선권주장 91-85147 1991년04월17일 일본(JP) (73) 특허권자 스미또모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이사 고사이 아끼오 일본국 오사까후 오사까시 주오꾸 기따하마 4쪼메 5-33 (72) 발명자 도미오까준 일본국 효오고겐 다까라즈까시 메후2-14-7 스미또모 가가꾸 메후료 410고 나이 구와나고지 일본국 오오사까후 후지이데라시 하야시 5-3-16-506 나까니시히로또시 일본국 오오사까후 미시아군 시마모또죠야마자끼1-8-14 다까가끼히로시 일본국 오오사까후 히가시오오 사까시 모리까와찌 히가시1-14-4 도이야스노리 일본국 오오사까후 다까쓰끼시 다마가와1-9-1-409 우에따니야스노리 일본국 오오사까후 도요나까시 소네히가시 노죠2-10-3-350 하나와료따로 일본국 오오사까 이바라끼 시구와따죠2-1-325 (74) 대리인 박해선, 이준구, 조영원	

**심사관 : 김현숙**

**(54) 방사선 감수성 화합물의 제조방법 및 양성 레지스트 조성물**

**요약**

비유전상수가 10보다 크지 않은 용매 및 비유전상수가 적어도 15이상인 용매 혼합물에서 페놀 화합물을 퀴논 디아지드 솔포닐 할라이드와 반응시켜 제조한 덜 착색되는 방사선 감수성 화합물 및 양성 레지스트 조성물을 제공한다.

**명세서**

**[발명의 명칭]**

방사선 감수성 화합물의 제조방법 및 양성 레지스트 조성물

**[발명의 상세한 설명]**

본 발명은 방사선 감수성 화합물의 제조방법 및 본 발명의 방법으로 제조되는 방사선 감수성 화합물을 포함하는 양성 레지스트 조성물에 관한 것이다.

여기서, 양성 레지스트 조성물의 방사선 감수성 성분으로 페놀 촉합물과 퀴논 디아지드 솔포닐 할라이드의 축합 생성물이 사용된다. 페놀 화합물의 히드록실기가 입체적 장애가 큰 기근처에 있거나, 퀴논디아지드솔포닐할라이드 대 페놀 화합물의 비가 증가하는 경우, 저-비유전 상수(low relative dielectric constant)를 갖는 용매에서 축합반응이 장시간 소요된다. 안정화제의 종류에 따라, 제조된 화합물은 저-비 유전 상수를 갖는 용매에 침전된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 트리에틸아민과 같은 염기성 촉매의 양을 증가시킴이 제안되었다. 촉매 양의 증가로 반응 시간을 단축하고, 침전의 문제점은 극복하였지만, 방사선 감수성 화합물이 심하게 착색되어, 상기화합물을 함유하는 레지스트 조성물의 해상도가 감소한다.

본발명의 목적은 반응시간을 현저히 줄이고 덜착색되는 방사선감수성 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 본 발명의 방법으로 제조한 덜 착색된 방사선 감수성 화합물 및 상기의 덜 착색된 방사선 감수성 촉합물을 포함하고 양호한 해상도를 획득한 추가의 양성 감수성 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 첫 번째 측면에 따르면, 비유전상수가 10이하인 용매 (이하 저 - 비유전 상수 용매 라함) 및 비유전 상수가 15 이상인 용매 (이하 고 - 비유전 상수 용매 라 함)의 혼합물에서 페놀 와함물을 퀴논 디아지드 술포닐 할라이드와 반응시킴을 특징으로 하는 방사선 감수성 화합물의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 두 번째 측면에 따르면, 방사선 감수성 화합물 및 알칼리 가용수지를 포함하는 양성 레지스트 조성물이 제공된다.

본 발명의 방법에 따르면, 방사선 감수성 화합물을 저 - 비유전 상수 용매 및 고-비유전 상수의 혼합물에서 페놀화합물을 퀴논디아지드술포닐 화합물과 반응시키고, 그반응생성물을 결정학하여, 물로 세척하고 건조하여 제조한다. 특히, 페놀 화합물 및 퀴논 디아지드 술포닐 할라이드를 혼합 용매에 완전히 용해시키고, 염기성 촉매를 이 용액에 적가한 다음, 그 반응 혼합물을 더운 상태로 유지한다. 반응이 종결된 다음, 염기성 촉매의 히드로클로라이드를 여과제거한다. 이어서, 이반응액을 이온교환수에 넣고 수시간 교반하여 생성물을 침전시킨다. 침전덩어리를 여과로 재수거하여 결정을 수득하고, 이를, 예컨대 수세(rinsing) 또는 재해리(repulping)로 세척한다. 수득한 습윤성 케이크(cake)를 감압하에 건조하여 목적하는 방사선 감수성 화합물을 수득한다.

염기성 촉매의 예로는 트리에틸아민과 같은 아민, 탄산수소나트륨같은 무기 알칼리 금속염 등이 있다.

저-비유전 상수 용매의 예로는 디옥산, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄,

클로로포름 등이 있다.

고-비유전 상수 용매의 예로는  $\gamma$  - 부티로락톤, N - 메틸 - 2 - 피롤리돈, 아세톤, N,N - 대메틸포름아이드, 푸르푸랄, 니트로벤젠, 술포란 및 적어도 15이상의 비유전 상수를 갖는 알코올 (예, 메탄올, 에탄올, 1 - 프로판올, 2 -프로판올, 1 - 부탄올, 2 - 부탄올 등)이 있다. 상기중에서, 알코올, 특히 메탄올이 바람직하다.

혼합용매중에서, 비유전상수가 50이하의 용매 및 비유전상수가 적어도 20이상의 용매혼합물, 예컨대 비유전상수 50이하의 용매 및  $\gamma$ -부티로락톤 또는 메탄올의 혼합물, 특히 디옥산 및  $\gamma$  - 부티로락톤 또는 메탄올의 혼합 용매가 바람직하다.

알코올을 제외한 고-비유전상수용매의 양은 혼합용매총중량을 기준으로 50 중량 % 이하, 바람직하게는 20 중량 % 이하이다. 고-비유전 상수 용매양의 하한은 0중량%초과, 바람직하게는 1중량% 이상이다.

알코올이 고-비유전상수용매로 사용되는 경우, 알코올의 양은 혼합용매총중량을 기준으로 1중량%이하, 특히 0.1중량%이하가 바람직하다. 알코올 양의 하한은 기타의 경우와 동일하다.

페놀 화합물의 특정한 예는 테트라하이드록시벤조페논 (예, 2, 3, 3', 4 - 테트라하이드록시벤조페논, 2, 3, 4, 4' - 테트라하이드록시벤조페논, 2, 2', 4, 4' - 테트라하이드록시벤조페논, 2, 2', 3, 4 - 테트라하이드록시벤조페논, 2, 2', 3, 4' - 테트라하이드록시벤조페논, 2,2',5,5' - 테트라하이드록시벤조페논, 2,3',4',5 - 테트라하이드록시벤조페논, 2,3',5,5' - 테트라하이드록시벤조페논 등) ; 덴타하이드록시벤조페논 (예, 2,2',3,4,4' - 펜타하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,5' - 펜타하이드록시벤조페논, 2, 2', 3, 3', 4 - 펜타하이드록시벤조페논, 2,3,3',4,5' - 펜타하이드록시벤조페논 등) ; 헥사하이드록시벤조페논 (예, 2,3,3',4,4',5' - 헥사하이드록시벤조페논, 2,2',3,3',4,5' - 헥사하이드록시벤조페논 등); 알킬 갈산염 · ; 하기식 (1) 의 옥시헵라반스:

15124545

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

비유전 상수가 10 이하인 용매 및 용매 혼합물의 총중량을 기준으로 20 중량 % 이하의 양으로 존재하는, 비유전 상수가 15 이상인 용매의 혼합물에서 페놀 화합물을 퀴논 디아지드 술포닐 할라이드와 반응시킴을 특징으로 하는 방사선 감수성 화합물의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항 있어서, 비유전상수가 10이하인 용매가 디옥산임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 비유전상수가 15이상인 용매가  $\gamma$  - 부티로락톤임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항 또는3 항에있어서, 비유전상수가 15이상인 용매가 알코올임을 특징으로하는 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 알코올의 양이 용매혼합물의 총중량을 기준으로 1중량%이하임을 특징으로하는 방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 알코올의 양이 용매혼합물의 총중량을 기준으로 0.1중량%이하임을 특징으로하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 기재한 방법으로 제조한 방사선 감수성 화합물 및 알칼리가용 수지를 포함하는 양성 레지스트 조성물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 알칼리가용수지가 노불락수지임을 특징으로하는 양성 레지스트 조성물.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서, 알칼리 가용 수지 대 방사선 감수성 화합물의 중량비가 1 : 1 내지 6 : 1 임을 특징으로 하는 양성 레지스트 조성물.