

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/23

(45) 공고일자 2000년06월01일
(11) 등록번호 10-0255880
(24) 등록일자 2000년02월17일

(21) 출원번호	10-1993-0007724	(65) 공개번호	특1993-0023769
(22) 출원일자	1993년05월06일	(43) 공개일자	1993년12월21일

(30) 우선권 주장 92-124536 1992년05월18일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미토모 가가꾸 고교 가부시기가이샤 고오사이 아끼오

(72) 발명자 일본 오사까후 오사까시 주오구 기따하마 4쵸메 5방 33고
우에다니 야스노리

일본국 오오사까후 도요나까시 소네히가시쵸 2-10-3-350

도미오까 준

일본국 효고켄 다카라즈까시 메후 2-14-7

나까니시 히로또시

일본국 오오사까후 미시마군 시마모토쵸 야마자끼 1-8-14

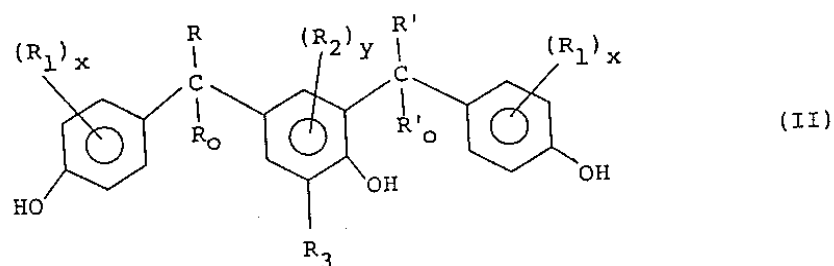
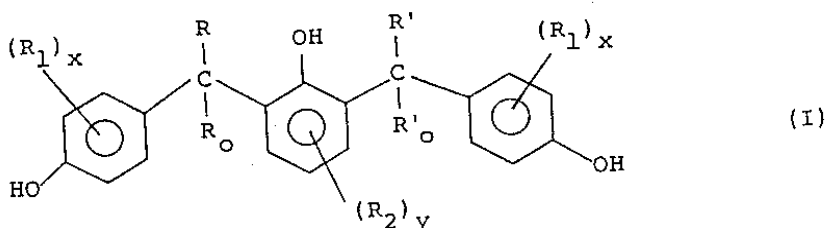
(74) 대리인 송재련, 한규환

심사관 : 김현숙

(54) 포지티브형 레지스트 조성물

요약

본 발명은 알칼리-용해성 수지와, 다음 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물중에서 선택되는 적어도 하나의 퀴논디아지드술폰산 디에스테르를 함유하는 감광성 퀴논디아지드 재료로 이루어지는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다.



단, 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 할로겐원자, $-OCOR_3$ 또는 임의로 치환된 알킬기 또는 알콕시기를 표시하며, 여기서 R_3 는 임의로 치환된 알킬기 또는 페닐기를 표시하며, x 및 y 는 상호 독립하여 각각 1, 2 또는 3의 정수를 표시하며, R , R_0 , R' 및 R'_0 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내며, 디에스테르의 함량이 감광성 퀴논디아지드 재료 전체량의 기준으로 50중량% 이상이다.

본 발명에 의한 포지티브형 레지스트 조성물은 해상력, 형상 및 초점 심도와 같은 성질들간에 균형이 잘 잡혀있다.

명세서

[발명의 명칭]

포지티브형 레지스트 조성물

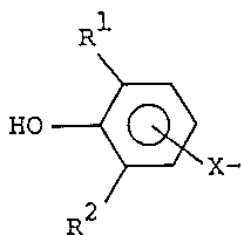
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자외선, 엑시머 레이저 등을 포함하는 원자외선, 전자선, 이온빔, X선 등의 방사선에 감응하는 포지티브형 레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근에는 집적 회로의 집적 수준의 향상과 함께, 마이크론 이하 수준의 패턴형성이 요구되며, 그리고 형상, 초점 심도 및 해상력과 같은 여러 특성이 우수한 포지티브형 레지스트 조성물의 제공이 요망되고 있다. 특히 16-64MD램의 생산을 위해, 양호한 형상 및 넓은 초점 심도를 가지는 선폭 $0.5\mu\text{m}$ 이하를 가진 패턴의 해상이 요구되고 있다.

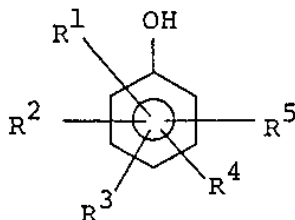
나프토퀴논-2-디아지드-5-술포산을 2, 3, 4-트리히드록시벤조페논, 2, 6-비스[(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-메틸]-4-메틸페놀 및 2,6-비스[(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)메틸]-4-메틸페놀과 각각 축합반응시켜 얻어지는 트리에스테르 및 크레솔/포름알데히드 노볼락 수지로 이루어지는 포지티브형 레지스트 조성물은 문헌(참조, SPIE Vol. 1086, Advances in Resist Technology and Processing VI(1989)/363~373면)에 기술되어 있다.

일본국 특허출원공개평 2-285351호(대응미합중국 특허 제5,173,389호)에는 알칼리-용해성 노볼락 수지와, 다음 일반식으로 표시되는 적어도 하나의 기를 가지는 폴리히드록시 화합물을 반응시켜서 얻은 감광 재료로 이루어지는 포지티브형 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

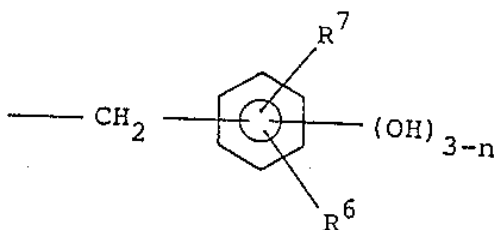


상기 식에서, R^1 그리고 R^2 는 각각 탄소수 1-4를 가지는 직쇄 또는 측쇄 알킬기 또는 알콕시기를 표시하고, 단, R^1 그리고 R^2 는 동시에 수소일수 없고, X는 1,2-나프토퀴논-5-(및/또는 -4-)술포닐클로라이드를 가지는 이가 유기기를 표시한다.

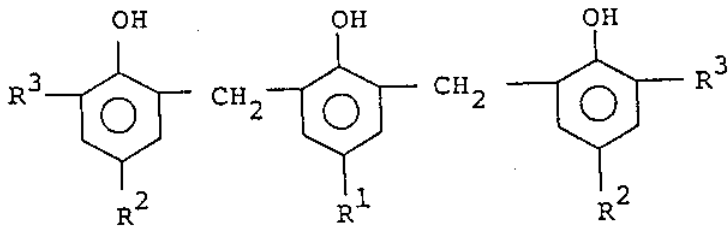
더욱이, 일본국 특허출원공개평 2-296249호에는 알칼리-용해성 페놀 수지와, 다음 일반식으로 표시되는 화합물의 퀴논디아지드 술포에이트를 함유하는 감광 재료로 이루어지는 포지티브형 레지스트 조성물이 개시되어 있다:



상기 식에서, R^1 내지 R^5 는 각각 수소, 할로겐, 탄소수 1-4를 가지는 알킬기, 알케닐기 또는 알콕시기, 또는 히드록시기이고, 단, R^1 내지 R^5 중의 적어도 하나의 다음 일반식으로 표시되는 기이다:



상기식에서, R^6 그리고 R^7 은 각각 수소, 알킬기 또는 알케닐기를 표시하고, n은 0, 1또는 2의 정수이다. 또한, 일본국 특허출원공개 소 62-10646호에는 알칼리-용해성 페놀수지와, 다음 일반식으로 표시되는 페놀 화합물의 축합 생성물을 함유하는 감광 재료로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트 조성물이 개시되어 있다:

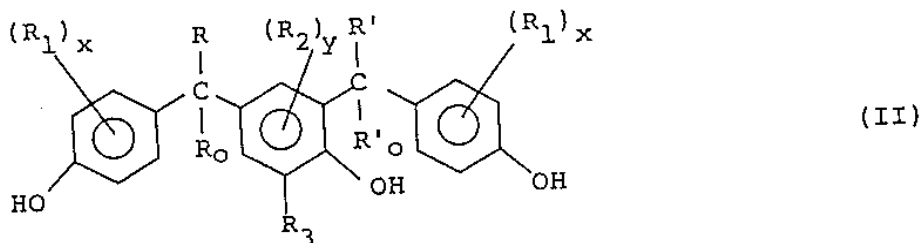
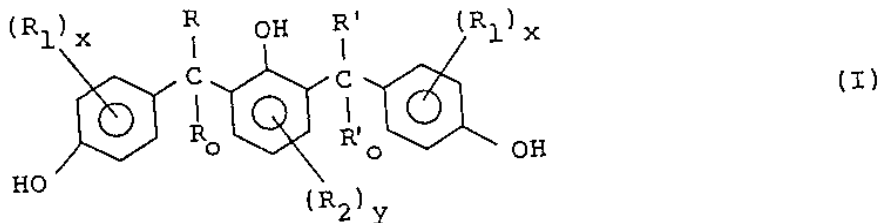


상기 식에서, R^1 내지 R^3 는 각각 수소 또는 α -퀴논디아지드술폰일 클로라이드를 가지는 저급 알킬기를 표시한다.

그러나, 이들 조성물중의 어느 것도 넓은 초점 심도와 양호한 형상을 가진 선폭 $0.5\mu\text{m}$ 이하를 가지는 패턴을 해상할 수가 없었다.

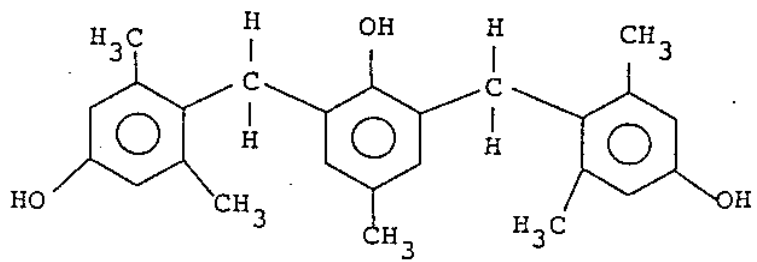
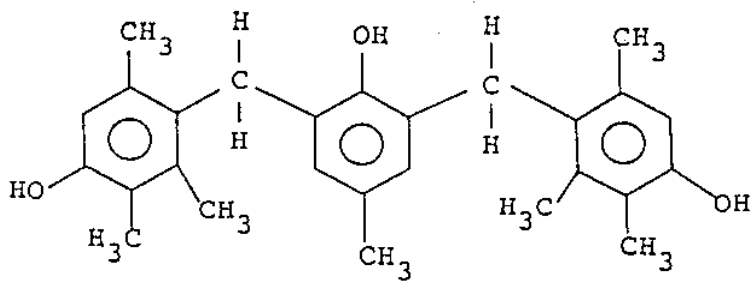
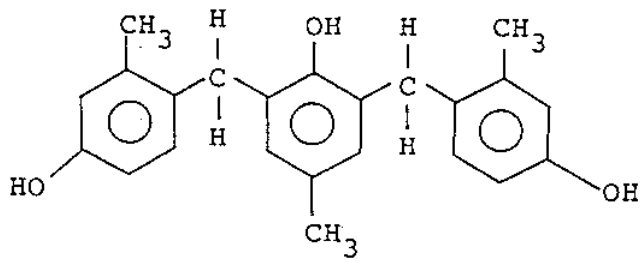
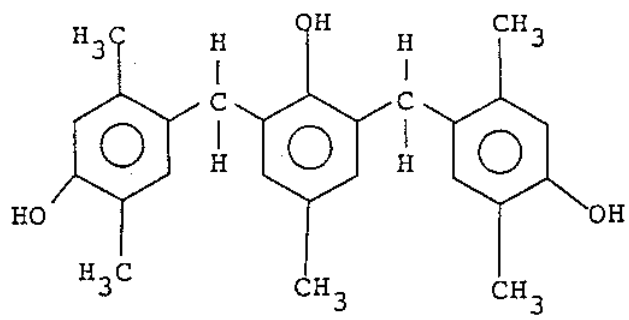
본 발명의 목적은 해상력, 형상, 초점 심도 등과 같은 성질들 사이에 균형이 잘 잡힌 포지티브형 레지스트 조성물을 제공함에 있다.

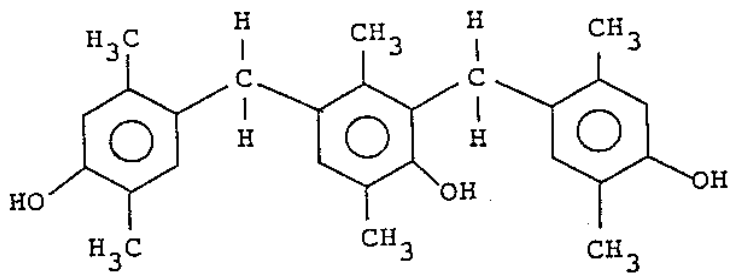
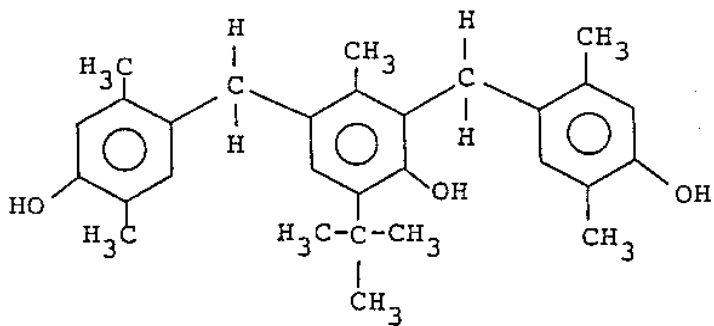
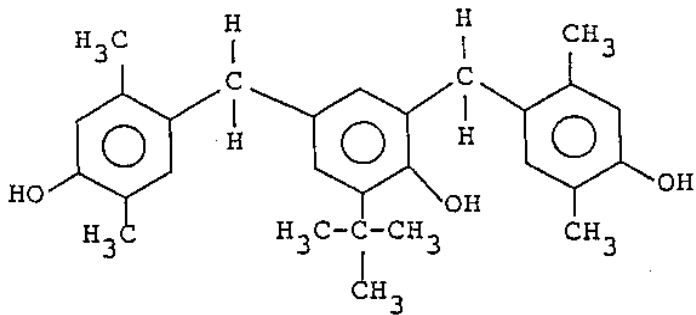
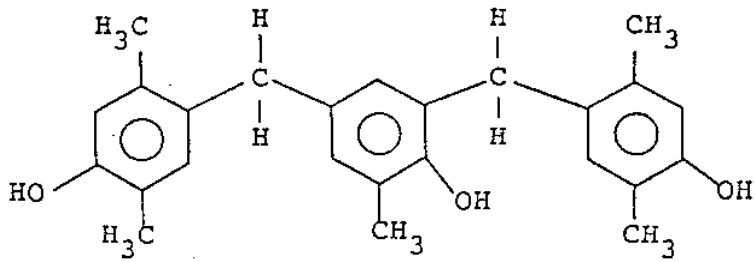
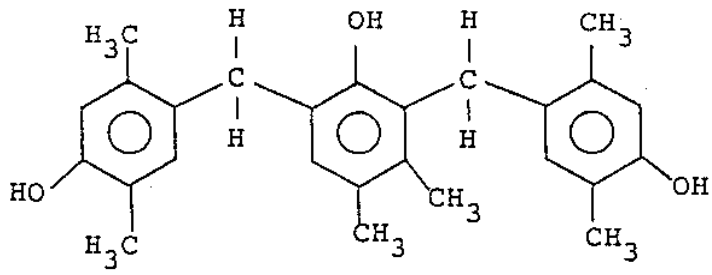
본 발명에 의해서, 알칼리-용해성 수지와, 다음 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 적어도 하나의 페놀 화합물의 퀴논디아지드술폰산 디에스테르를 함유하는 감광성 퀴논디아지드 재료로 이루어지는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다:



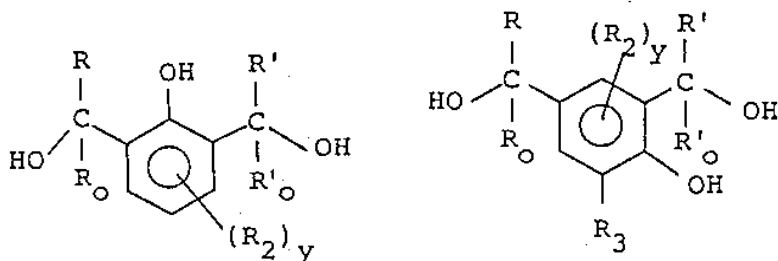
(상기 식에서, R_1 및 R_2 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 할로겐원자, $-\text{OCOR}_3$ 또는 임의로 치환된 알킬기 또는 알콕시기를 표시하며, 여기서 R_3 는 임의로 치환된 알킬기 또는 페닐기를 표시하고, x 및 y 는 상호 독립하여 각각 1, 2 또는 3의 정수를 표시하며, R , R_0 , R' 및 R'_0 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 알킬기 또는 페닐기를 표시한다.) 또한, 감광성 퀴논디아지드 재료의 총 패턴 부위에 대한 상기 퀴논디아지드 술폰산 디에스테르의 패턴 부위의 비율이 고속 액체 크로마토그래피로 측정하여 0.5/1 이상이였다.

R_1 및 R_3 로 표시되는 임의로 치환된 알킬기와, R_1 및 R_2 로 표시되는 임의로 치환된 알콕시기의 바람직한 예로서는, 탄소수 1~4를 가지는 직쇄 또는 측쇄의 것이 될 수 있다. R , R_0 , R' 및 R'_0 로 표시되는 알킬기의 바람직한 예로서는 탄소수 1~4를 가지는 직쇄 또는 측쇄 알킬기를 포함한다. R_1 , 내지 R_3 의 바람직한 예로서는 수소원자, 메틸기 등이 포함된다. 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 바람직한 예는 다음과 같다:



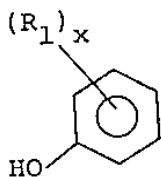


일반식(I) 및 (II)로 표시되는 페놀 화합물은, 예를 들면, 다음의 일반식으로 표시되는 화합물과,



또는

(상기 식에서, R, R₀, R', R₂, R₃ 및 y는 상기한 바와 같다), 다음 일반식에 의해 표시되는 화합물을 p-톨루엔술포산, 황산 등과 같은 산 촉매 존재하에 메탄올 등과 같은 용매중에서 반응시켜 제조할 수 있다:



상기 식에서, R₁ 및 x는 상기한 바와 같다.

감광성 퀴논디아지드 재료의 전체량에 대한 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드 술포산 디에스테르의 비율이, 254nm 자외선 검출기를 사용한 고속 액체 크로마토그래피로 측정한 패턴 부위 비율로 표시하여 0.5/1 이상이고, 패턴 부위 비율이 크면 클수록 높은 해상력과 높은 γ치와 같은 더욱 우수한 성질들을 가진 포지티브형 레지스트를 제공한다. 예를 들면, 만약 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 트리에스테르의 양이 증가하면, 비록 막두께 보존은 개선되나 스컴의 증가로 인해 양호한 결과를 얻지 못한다. 만약 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 모노에스테르의 양이 증가하면, 막 두께 보존 및 스컴의 관점에서 양호한 결과를 얻지 못한다.

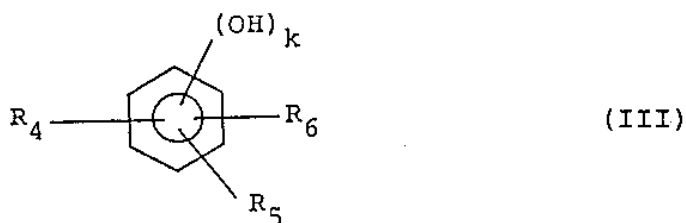
감광성 퀴논디아지드 재료로서, 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 에스테르가 바람직하다. 상기 에스테르가 사용될 경우에, 총 세 개의 벤젠 환중 두개의 말단 벤젠 환에 부착된 두 개의 히드록시기가 모두 에스테르화된 퀴논디아지드 술포산 디에스테르의 비율이 증대될수록 해상력 및 초점 심도에 대해 양호한 결과를 제공한다.

일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 에스테르 전체량에 대한 상기 디에스테르의 비율이, 254nm 자외선 검출기를 사용한 고속 액체 크로마토그래피로 측정한 패턴 부위 비율로 표시하여 0.4/1 이상인 것이 바람직하다.

일반식(I) 및 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 에스테르는 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물과, 1,2-나프토퀴논디아지드술포닐할라이드 또는 1,2-벤조퀴논디아지드술포닐 할라이드를 약 알칼리 존재하에 반응시켜서 제조할 수 있다. 페놀 화합물과 할라이드 간의 몰비 등과 같은 반응 조건을 적절히 선택함으로써, 일반식(I) 또는 (II)의 페놀 화합물의 퀴논디아지드술포산 디에스테르를 높은 선택성을 가지고 얻을 수 있다.

감광성 퀴논디아지드 재료는 보통 포지티브형 레지스트 조성물내의 고체 성분 전체량의 5~50중량%, 바람직하기는 10~40중량으로 사용된다.

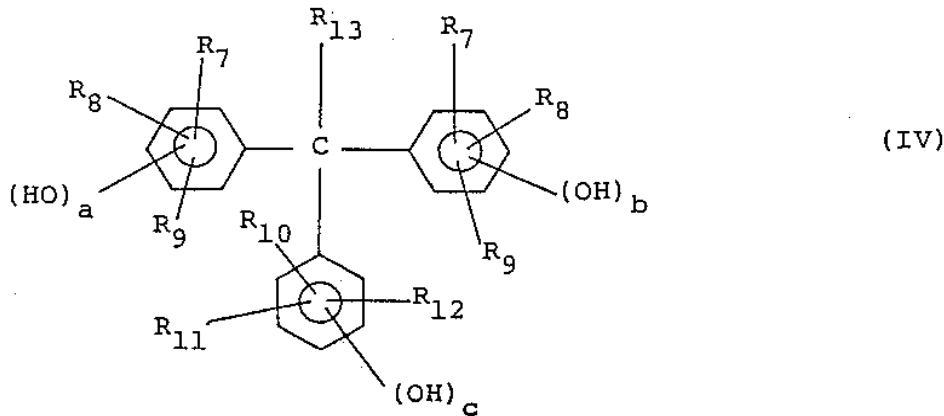
알칼리-용해성 수지는 페놀 화합물과 알데히드 화합물을 부가-축합반응시켜 얻어진다. 상기 페놀 화합물의 예로서는 페놀, o-, m- 및 p-크레솔, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 4-t-부틸페놀, 2-t-부틸페놀, 3-t-부틸페놀, 3-에틸페놀, 2-에틸페놀, 4-에틸페놀, 3-메틸-6-t-부틸페놀, 4-메틸-2-t-부틸페놀, 2-나프톨, 1,3-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌 중에서 선택된 1종 또는 둘 이상의 혼합물과, 다음 일반식(III)으로 표시되는 1종 이상의 페놀 화합물



(III)

(상기 식에서, R₄ 내지 R₆은 상호 독립하여 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4를 가지는 알킬기 또는 알콕시

기를 표시하여, k는 1 또는 2를 표시한다.), 및 다음 일반식(IV)으로 표시되는 화합물중에서 선택되는 1종 또는 둘 이상의 혼합물 등을 포함한다.



(상기 식에서, R₇ 내지 R₁₂는, 상호 독립하여 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4를 가지는 알킬기 또는 알콕시기를 표시하며, R₁₃은 수소원자, 탄소수 1~4를 가지는 알킬기 또는 아릴기를 표시하며, a, b 및 c는 각각 0, 1 또는 2를 표시하고 단, a+b+c > 2 이다.). 이러한 페놀 화합물은 단독으로 사용하거나 둘 이상의 혼합물 형태로 사용한다.

알데히드 화합물의 예로서는 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 벤즈알데히드, 페닐알데히드, α- 및 β-페닐프로필 알데히드, o-, m- 및 p-히드록시벤즈알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살, o- 및 p-메틸벤즈알데히드 등을 포함한다.

페놀 화합물과 알데히드 화합물간의 부가-축합 반응은 산 촉매 존재하에 통상의 방법으로 실시된다. 반응 조건으로서는 온도는 대개 60~250℃이고, 반응시간은 대개 2~30 시간이다. 산 촉매의 예로서는, 옥살산, 포름산, 트리클로로아세트산, p-톨루엔술폰산 등과 같은 유기산; 염산, 황산, 과염소산, 인산 등과 같은 무기산; 그리고 아세트산아연, 아세트 산마그네슘등과 같은 이가 금속염을 포함한다. 부가-축합 반응은 적합한 용매중에서 또는 벌크상에서 수행된다. 부가-축합 반응으로 생성된 알칼리-용해성 수지는 폴리스티렌으로 환산한 중량 평균 분자량 2,000~50,000을 가지는 것이 바람직하다.

해상력 및 스크의 관점에서, 부가-축합 반응에 의해서 수득된 알칼리-용해성 수지는 예를 들면, 폴리스티렌으로 환산한 분자량이 1,000이하인 범위의 GPC 패턴(254nm의 UV 검출기 사용; 이하 동일내의 부위가 미 반응 페놀 화합물을 제외한 전체 패턴중의 바람직하기는 25%, 더욱 바람직하기는 20%, 특히 바람직하기는 15%를 초과하지 않게하기 위해 분별증류한다.

분별증류는 부가-축합 반응에 의해 형성된 알칼리-용해성 수지를 알코올(메탄올, 에탄올등), 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤등), 에틸렌글리콜 또는 이들의 에테르, 에테르-에스테르(에틸 셀로솔브아세테이트 등) 테트라히드로푸란 등과 같은 양호한 용매에 용해시키고, 생성된 용액을 물에 부어서 수지를 침전시키거나 또는 생성된 용액을 펜탄, 헥산, 헵탄 또는 시클로헥산과 같은 용매에 부어서 이것을 분리하여 이루어지는 방법으로 수행된다. 분별증류후에는, 알칼리-용해성 수지는 중량 평균 분자량이 3,000~20,000인 것이 바람직하다.

알칼리-용해성 수지는 포지티브형 레지스트 조성물의 고체성분 전체량의 50~95중량%, 바람직하기는 60~90 중량%의 양으로 사용된다. 필요시, 포지티브형 레지스트 조성물은 감광제(sensitizer), 상기한 일반식(IV)로 표시되는 화합물, 기타 수지, 계면활성제, 안정화제, 형성된 화상을 더욱 선명히 보이게 하는 염료들과 같은 각종 첨가제를 함유할 수 있다.

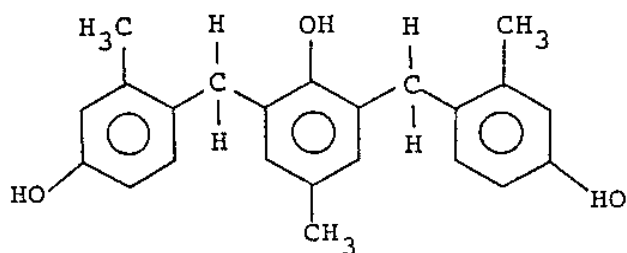
성분이 용해된 용매는 적합한 건조 속도로 증발하여 균일하고 평탄한 도포막을 만들 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 용매의 예로서는 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 등과 같은 글리콜에테르-에스테르; 일본국 특허출원공개 평 2-220056호에 개시된 용매; 에틸피루베이트, n-아밀아세테이트, 에틸락테이트 등과 같은 에스테르; 2-헵탄온, γ-부티로락톤 등과 같은 케톤이 포함된다. 이들 용매는 1종 또는 둘 이상의 혼합물 형태로 사용된다.

용매의 양은 조성물이 핀홀 및 도포막 불균일성 없이 웨이퍼 상에 균일한 막을 형성할 수 있는 한, 특별히 제한받지는 않는다. 통상적으로는, 감광성 퀴논디아지드 재료, 알칼리-용해성 수지 및 각종 첨가제를 포함한 고체성분의 함량이 3 내지 50중량%가 되게 용매의 양을 조절한다.

하기한 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 실시예에서 모든 “부”는 중량부를 의미한다.

[합성 실시예 1]

다음 화학식으로 표시되는 화합물 6.96g,



나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)-5-술포닐클로라이드 10.75g(몰비 2:1) 및 디옥산 168g의 혼합물에 트리에틸아민 4.45g을 20~25℃에서 30분에 걸쳐 적가했다. 적가 후에, 생성된 혼합물을 동일 온도에서 추가로 4시간 교반했다. 이같이 얻은 반응 혼합물은 탈이온화 수에 붓고, 생성된 결정 생성물을 여과하여 취하고, 탈이온화 수로 세척하고, 건조시켜 감광성 퀴논디아지드 재료 A를 얻었다.

[실시에 1~3 및 비교예 1~4]

알칼리-용해성 수지(표에서 “수지”라고 언급함), 감광성 퀴논디아지드재료(표에서 “감광제”라고 언급함) 및 첨가제를 표 1에 표시한 양으로 2-헵탄온(50부)와 함께 혼합하고, 공극크기가 0.2 μ m인 폴리테트라플루오로에틸렌 여과기를 통해 여과하여 레지스트액을 얻었다.

스피너를 사용하여, 통상의 방법으로 린스한 실리콘 웨이퍼상에 레지스트액을 도포하여 1.1 μ m 두께의 레지스트를 제조하였다. 이어서, 실리콘 웨이퍼를 90℃에서 1분간 핫 플레이트로 베이킹하고, 축소 투영 노광장치(Nicon사 제품, NSR1755i7A, NA=0.5)를 사용하여 단계적으로 노광 시간을 변경하면서 365nm(i-line) 파장의 빛에 노광하였다. 이어서, 웨이퍼를 110℃에서 1분간 핫플레이트로 베이킹하고, SOPD(현상액, 스미토모사 제품)를 사용하여 1분간 현상함으로써 포지티브형 패턴을 얻었다.

해상력은 주사형 전자 현미경으로 노광량에서 막 두께의 감소없이 분리된(유효 감도) 0.5 μ m의 라인 앤드 스페이스 패턴이 1:1 인대의 라인 앤드 스페이스 패턴의 폭을 관찰하여 평가했다.

형상은 주사형 전자 현미경으로 유효 감도에서 0.5 μ m의 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면을 관찰하여 평가했다.

초점 심도는 주사형 전자 현미경으로 0.4 μ m의 라인 앤드 스페이스 패턴이 막 두께의 감소없이 유효 감도에서 해상될 수 있는 초점 이동의 정도를 측정하여 결정했다.

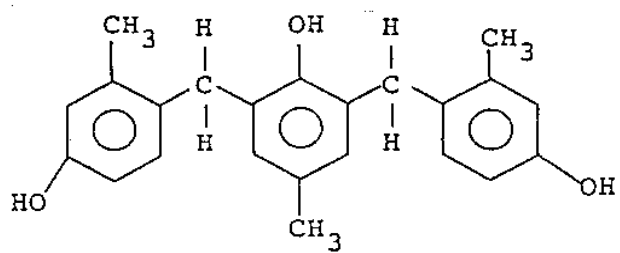
이 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

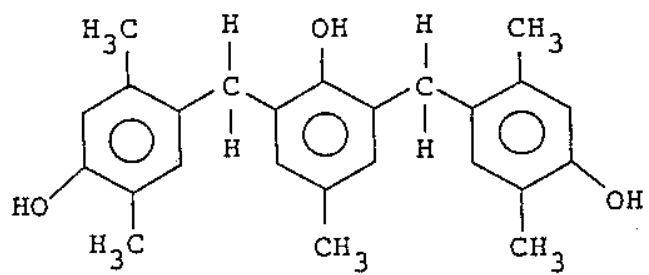
실시에 번호	레지스트 조성			레지스트의 성질				
	수지 (부)	첨가제 (부)	감광제 (부)	유효 감도 (mesc)	해상력 (μ m)	형상	초점심도 (μ m)	스 컵
실시에 1	15	4.5	A 4.5	500	0.35		1.5	불수 없음
실시에 2	15	4.5	B 4.5	520	0.35		1.5	불수 없음
실시에 3	15	4.5	C 4.5	520	0.35		1.5	불수 없음
비교예 1	15	4.5	D 4.5	500	0.375		1.0	불수 있음
비교예 2	15	4.5	E 4.5	500	0.375		0.8	불수 없음
비교예 3	15	4.5	F 4.5	520	0.375		1.0	불수 없음
비교예 4	15	4.5	G 4.5	480	0.40		0.5	불수 있음

상기의 표의 감광제 A 내지 G는 합성 실시에 1과 같은 방법으로 다음에 표시한 페놀 화합물 A' 내지 G'의 각각을 나프토퀴논-(1,2)디아지드-(2)-5-술포닐클로라이드와 반응시켜 합성하였다. 이 반응에서, 반응물의 몰비, 즉, 페놀화합물/나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)-5-술포닐클로라이드는 모든 경우에 1:2.0 이었다.

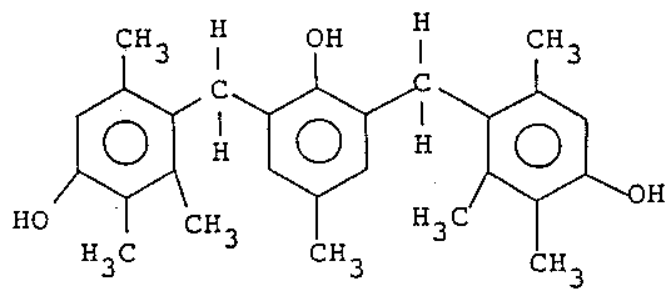
A'



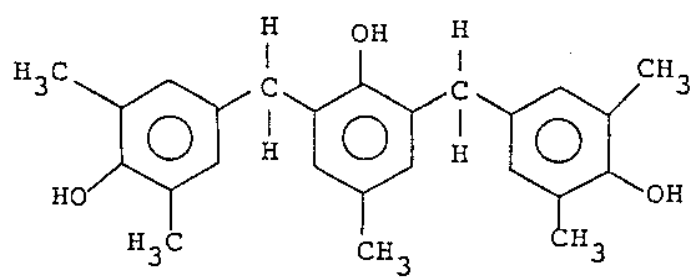
B'

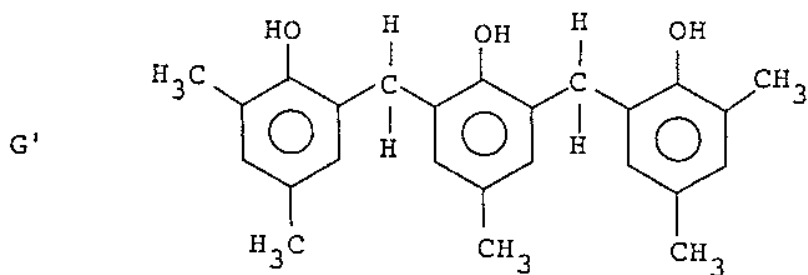
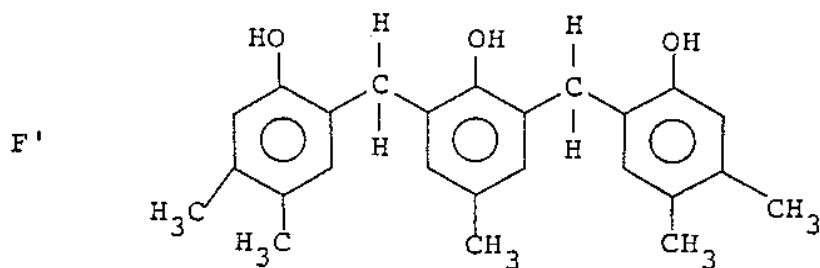
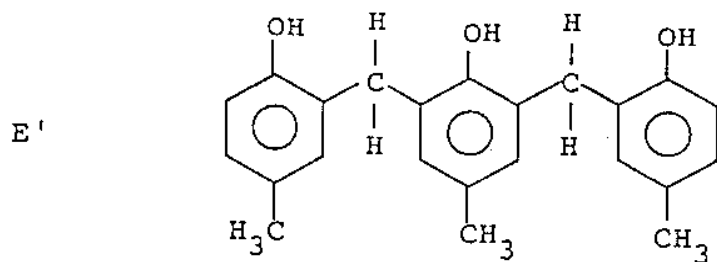


C'



D'





수지 : 노볼락 수지는 페놀 화합물과 포름알데히드(m-크레솔/p-크레솔/ 2,5-크실레놀의 몰비는 60/10/30 이었고, 페놀화합물/포름알데히드의 몰비는 1/0.86 이었다)를 환류하에 옥살산을 사용하여 부가-축합 반응시켜 얻었다. 이 노볼락 수지는 GPC 패턴에서, 분자량이 6,000 이하인 성분의 패턴 부위의 비율은 34% 이었고, 분자량이 1,000 이하인 성분의 패턴 부위의 비율은 15%이었으며, 이 비율은 총 패턴 부위로부터 미반응 페놀의 패턴 부위를 제외한 것을 기준한 것이다. 노볼락 수지의 중량 평균 분자량은 8,000(여기서 언급되는 모든 분자량은 폴리스티렌으로 환산한 분자량이다) 이었다. 노볼락 수지는 알칼리-용해성 수지로서 사용되었다.

첨가제 : 다음 화학 구조식으로 표시된 화합물이 첨가제로서 사용되었다 :

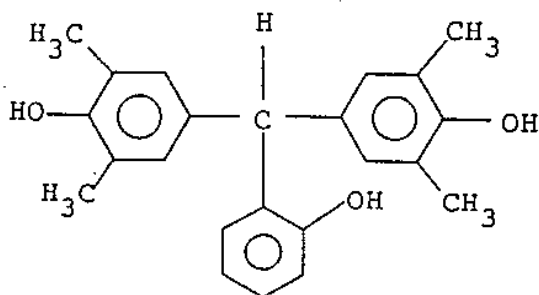


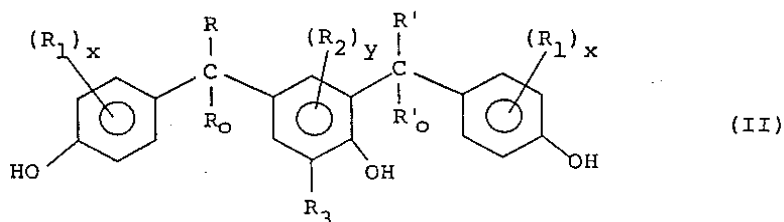
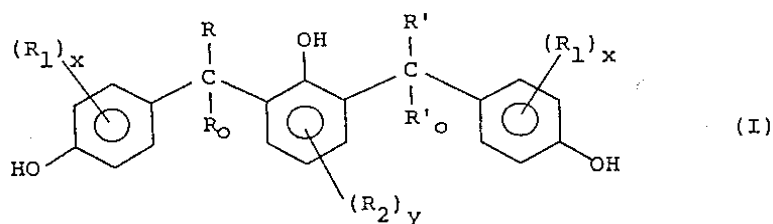
표 2는 고속 액체 크로마토그래피로 측정된 결과를 설명하며, 여기서 용어 “디에스테르 비율”은 총 퀴논디아지드 술폰산 에스테르의 패턴 부위(광광성 퀴논디아지드 재료 전체)에 대한 퀴논디아지드 술폰산 디에스테르의 패턴 부위의 비율을 뜻하며; 용어 “말단 디에스테르 비율”은 총 퀴논디아지드술폰산 에스테르의 패턴 부위에 대한 세 개의 벤젠 환중에서 두 개의 말단 벤젠환에 부착된 두 개의 히드록시기이 모두 에스테르화된 퀴논디아지드 술폰산 디에스테르의 패턴비율을 뜻하며; 그리고 용어 “트리에스테르 비율”은 총 광광성 퀴논디아지드 재료의 패턴 부위에 대한 퀴논디아지드술폰산 트리에스테르의 패턴 부위의 비율을 뜻한다.

실시예 번호	디에스테르 비	말단디에스테르 비	트리에스테르 비
실시예 1	0.87/1	0.87/1	0.09/1
실시예 2	0.76/1	0.76/1	0.19/1
실시예 3	0.88/1	0.88/1	0.08/1
비교예 1	0.43/1	0.30/1	0.44/1
비교예 2	0.85/1	0.85/1	0.08/1
비교예 3	0.84/1	0.84/1	0.08/1
비교예 4	0.62/1	0.23/1	0.27/1

(57) 청구의 범위

청구항 1

알칼리 용해성 수지와, 다음 일반식으로 표시되는 페놀 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 퀴논디아지드술폰산 디에스테르를 함유하는 감광성 퀴논디아지드 재료로 이루어지며, 감광성 퀴논디아지드 재료의 총 패턴 부위에 대한 상기 퀴논디아지드 술폰산 디에스테르의 패턴 부위의 비율이 고속 액체 크로마토그라피로 측정하여 0.5/1 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물 :



(단, 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 할로겐원자, $-OCOR_3$ 또는 임의로 치환된 알킬기 또는 알콕시기를 표시하며, 여기서 R_3 는 임의로 치환된 알킬기 또는 페닐기를 표시하고, x 및 y 는 상호 독립하여 각각 1, 2 또는 3의 정수를 표시하며, R , R_0 , R' 및 R'_0 는 상호 독립하여 각각 수소원자, 알킬기 또는 페닐기를 표시한다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리-용해성 수지는 페놀, *o*-, *m*- 및 *p*-크레솔, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 4-*t*-부틸페놀, 2-*t*-부틸페놀, 3-*t*-부틸페놀, 3-에틸페놀, 2-에틸페놀, 4-에틸페놀, 3-메틸-6-*t*-부틸페놀, 4-메틸-2-*t*-부틸페놀, 2-나프톨,

1,3-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌 및 1,5-디히드록시나프탈렌으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 페놀 화합물과, 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 벤즈알데히드, 페닐알데히드, α - 및 β -페닐프로필알데히드, *o*-, *m*- 및 *p*-히드록시벤즈알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살 및 *o*-또는 *p*-메틸벤즈알데히드로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나의 알데히드 화합물을 부가-축합반응 시켜서 얻어지는 것임을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기한 부가-축합반응이 산촉매의 존재하에, 60 내지 250℃에서 2~30시간 수행되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 4

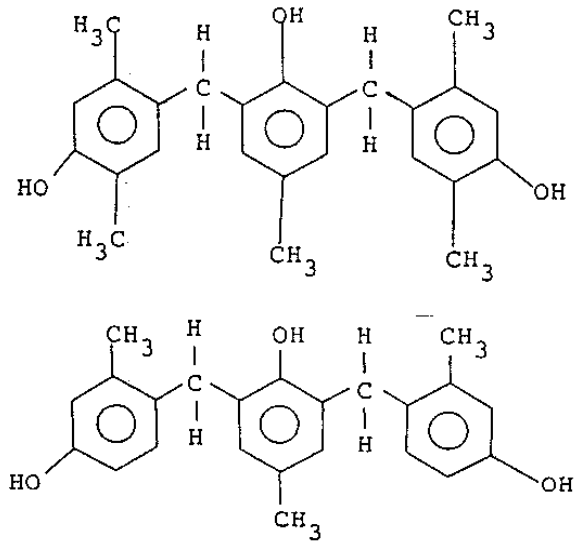
제2항에 있어서, 상기한 알칼리 용해성 수지가, 폴리스티렌으로 환산한 중량 평균 분자량 2,000~50,000을 가지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

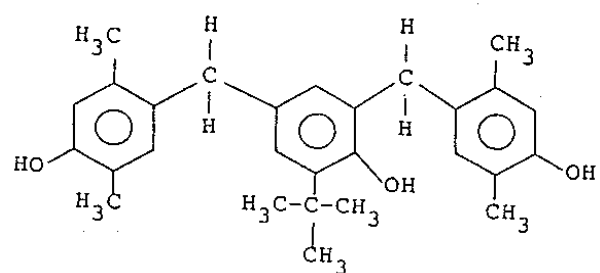
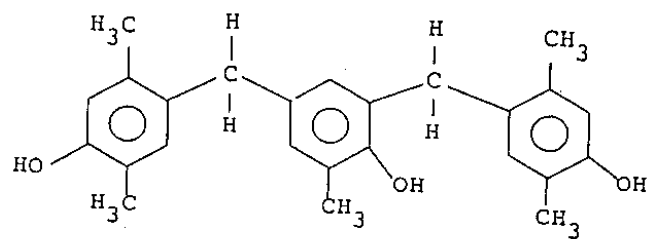
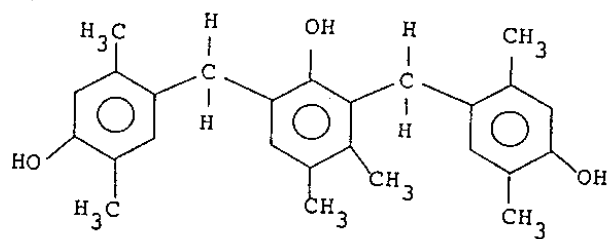
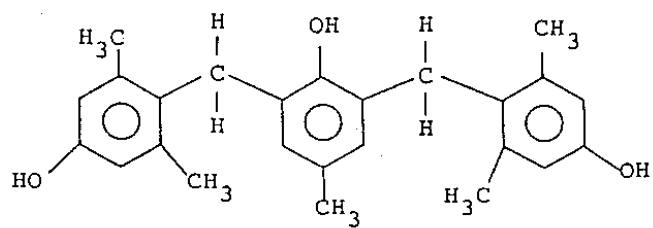
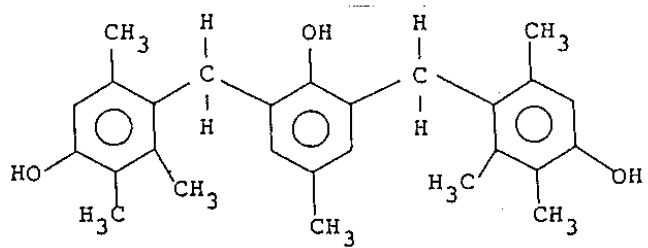
청구항 5

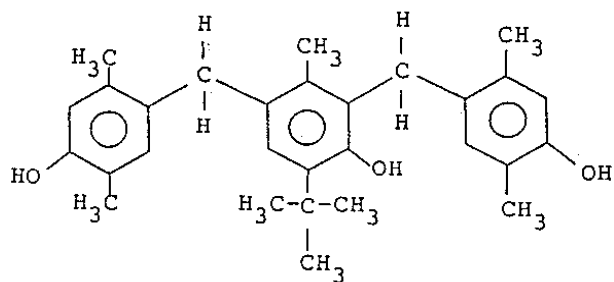
제1항에 있어서, 상기한 감광성 퀴논디아지드 재료가 상기 일반식(I) 또는(II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드술폰산 에스테르인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 6

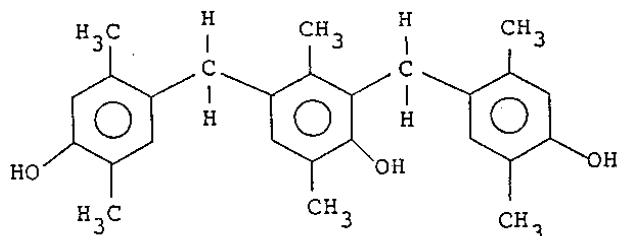
제5항에 있어서, 상기한 페놀 화합물의 퀴논디아지드술폰산 에스테르가 다음 구조식으로 표시되는 페놀 화합물을, 약 알칼리 존재하에서 1,2-나프토퀴논디아지드 술폰닐할라이드 또는 1,2-벤조퀴논디아지드술폰닐할라이드와 반응시켜 얻어지는 것임을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.







또는

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기한 알칼리-용해성 수지는 포지티브형 레지스트 조성물 내의 고체성분 전체량의 50~95중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기한 감광성 퀴논디아지드 재료는 포지티브형 레지스트 조성물 내의 고체성분 전체량의 5~50중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기한 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드 술폰산 에스테르는 총 세 개의 벤젠 환중의 두 개의 말단 벤젠 환에 부착된 두 개의 히드록시기가 모두 에스테르화된 디에스테르인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기한 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 페놀 화합물의 퀴논디아지드 술폰산 에스테르 전체량에 대한 상기 디에스테르의 비율이, 254nm 자외선 검출기를 사용한 고속 액체 크로마토그래피로 측정한 패턴 부위 비율로 표시하여 0.4/1 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.