



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0112264
(43) 공개일자 2022년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/22 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)
C08G 59/52 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01) C08G 65/30 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/22 (2013.01)
C08G 59/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7021916
(22) 출원일자(국제) 2022년11월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/044034
(87) 국제공개번호 WO 2021/111976
국제공개일자 2021년06월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-219638 2019년12월04일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
하시모토 유토
일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠
라 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가
쿠 겐큐쇼 내
쿠보테라 슌
일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠
라 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가
쿠 겐큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 폴리머의 제조 방법

(57) 요약

피리미딘트리온 구조, 이미다졸리딘디온 구조 또는 트리아진트리온 구조를 포함하는 모노머를, 유기 용매 중 제4급 포스포늄염 또는 제4급 암모늄염의 존재하에서 반응시켜 조폴리머를 합성하는 제1 공정과, 상기 제1 공정에서 얻어진 조폴리머를 포함하는 용액과 빈용매를 혼합하여, 정제 폴리머를 침전시키고 여별하는 제2 공정을 포함하는 폴리머의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/52 (2013.01)
 C08G 59/686 (2013.01)
 C08G 59/688 (2013.01)
 C08G 65/2615 (2013.01)
 C08G 65/263 (2013.01)
 C08G 65/2636 (2013.01)
 C08G 65/2672 (2013.01)
 C08G 65/2675 (2013.01)
 C08G 65/30 (2013.01)

(72) 발명자

오타기리 시게타카

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

가미바야시 사토시

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

니시타 토키오

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

고토 유이치

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

소메야 야스노부

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

엔도 유키

일본 9392792 도야마켄 도야마시 후추마치사사쿠라
 635 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료 가가쿠 겐
 큐쇼 내

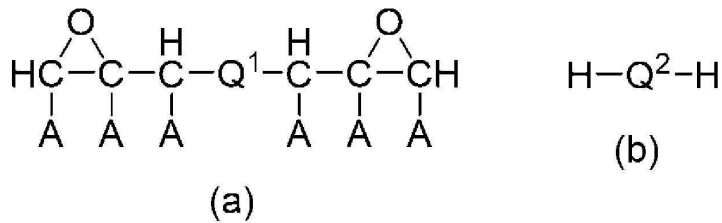
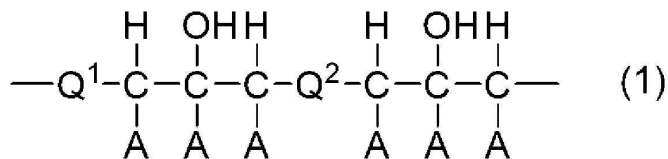
명세서

청구범위

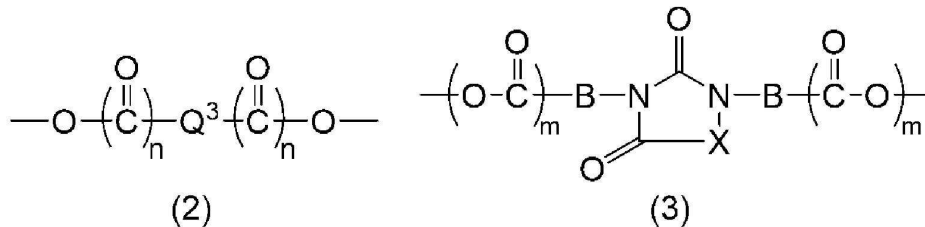
청구항 1

하기 식(a)으로 표시되는 모노머 및 하기 식(b)으로 표시되는 모노머를, 유기 용매 중 제4급 포스포늄염 또는 제4급 암모늄염의 존재하에서 반응시켜, 하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 조폴리머를 합성하는 제1 공정과,

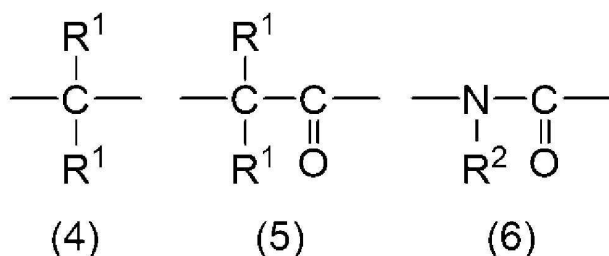
상기 제1 공정에서 얻어진 조폴리머를 포함하는 용액과 반응매를 혼합하여, 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 정제 폴리머를 침전시키고 여별하는 제2 공정을 포함하는 폴리머의 제조 방법.



{식(1) 및 식(a) 중, A는 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 식(1), 식(a) 및 식(b) 중, Q¹ 및 Q²는 식(2) 또는 식(3):



[식 중, Q³은 술폰드 결합 또는 디술폰드 결합을 포함해도 되는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 2~10의 알케닐렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 안트라닐렌기를 나타내고, 상기 페닐렌기, 나프틸렌기 및 안트라닐렌기는 서로 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬기, 페닐기, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 되고; B는 서로 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내고; n은 서로 독립적으로 0 또는 1이며; m은 서로 독립적으로 0 또는 1이며; X는 식(4), 식(5) 또는 식(6):



(식 중, R^1 은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 알킬기 및 알케닐기는 할로젠 원자, 히드록시기 또는 시아노기로 치환되어 있어도 되고, 상기 벤질기는 방향환 상의 수소 원자가 히드록시기로 치환되어 있어도 되고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 되고, 2개의 R^1 이 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있어도 되고; R^2 는 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 된다.)]

를 나타낸다. 단, Q^1 및 Q^2 의 적어도 한쪽은 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 것으로 한다.}

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 공정에 있어서 사용하는 유기 용매가 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 락트산에틸, 락트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥산 및 N-메틸 피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 유기 용매가 프로필렌글리콜모노메틸에테르인 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 공정에 있어서 사용하는 반응매가 디에틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 및 이소프로필알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 반응매가 이소프로필알코올인 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 공정에 의해, 조폴리머로부터 중량 평균 분자량이 1,000 이하인 저분자량 성분을 제거하는 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 공정에 의해, 조폴리머에 포함되는 저분자량 성분 중 30질량% 이상을 제거하는 것을 특징으로 하는 폴리머의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 폴리머와, 유기 용매를 혼합하는 레지스트 하층막 형성용 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리머의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 서술하면, 피리미딘트리온 구조, 이미다졸리딘디온 구조 또는 트리아진트리온 구조를 포함하는 모노머를 반응시켜 얻어지는 폴리머를 재침전에 의해 정제하는, 축합계 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터 상기 축합계 폴리머의 제조 방법으로서, 모노알릴디글리시딜이소시아누르산과 5,5-디에틸바르비투르산

을 반응시키는 방법이 알려져 있다. 예를 들면 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 합성에 1에는, 상기 각 화합물 및 벤질트리에틸암모늄클로리드를 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 용해시킨 후, 130℃에서 24시간 반응시켜, 중량 평균 분자량 6,800의 폴리머를 포함하는 용액을 얻은 것이 기재되어 있다.

[0003] 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는, 또한, 얻어진 상기 폴리머를 포함하는 용액을 사용하여, 반사방지막 형성 조성물 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제한 것도 기재되어 있다.

[0004] 화학 합성에 의해 얻어지는 폴리머는 통상적으로 분자량(중합도)이 상이한 분자의 집합체이며, 이와 같은 폴리머의 분자량은 중량 평균 분자량 Mw, 수 평균 분자량 Mn 등의 평균 분자량으로 표시된다. 따라서, 폴리머 중의 저분자량 성분 함유량이 많을수록, 이 폴리머의 평균 분자량은 낮아지고, 다분산도(Mw/Mn)는 커진다.

[0005] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 기재된 합성 방법으로 얻어지는 폴리머는, 저분자량 성분을 많이 함유하기 때문에, 이 폴리머를 사용하여 조제한 반사방지막 형성 조성물 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을 기판 상에 도포하고, 베이킹하여 성막할 때, 상기 저분자량 성분 유래하는 승화물이 많이 생성된다는 문제가 있었다. 이 승화물은 베이킹 장치 내부, 구체적으로는 기판이 재치되는 가열 플레이트의 바로 위에 있는 천판, 및 배기 덕트 내를 오염시키는 원인이 된다. 베이킹 장치 내부가 승화물에 의해 오염된 경우에는, 그 때마다 당해 장치 내부를 클리닝할 필요가 생기기 때문에, 생산성 향상의 관점에서 승화물 생성량의 삭감이 강하게 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개 제2005/098542호

(특허문헌 0002) 국제공개 제2013/018802호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 피리미딘트리온 구조, 이미다졸리딘디온 구조 또는 트리아진트리온 구조를 포함하는 모노머를 반응시키는 폴리머의 제조에 있어서, 승화물의 생성의 원인이 되는 저분자량 성분을 제거할 수 있고, 목적으로 하는 중량 평균 분자량을 가지며 또한 다분산도가 작은 폴리머를 재현성 좋게 얻을 수 있는 신규의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

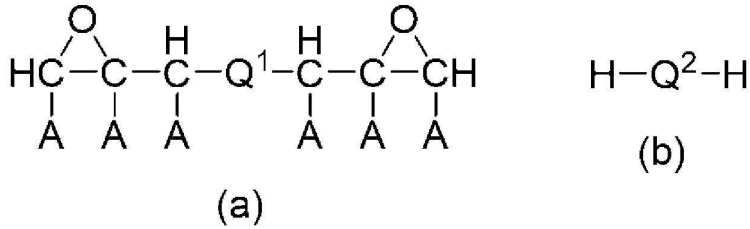
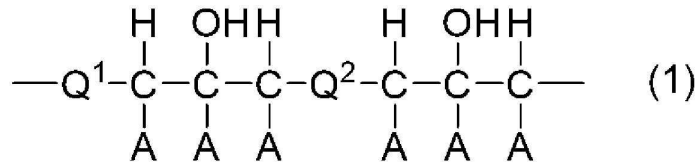
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 피리미딘트리온 구조, 이미다졸리딘디온 구조 또는 트리아진트리온 구조를 포함하는 모노머를 반응시켜 조(粗)폴리머를 합성한 후, 이 조폴리머를 포함하는 용액으로부터 조폴리머를 침전시킨으로써, 목적으로 하는 중량 평균 분자량을 가지고 또한 다분산도가 작은 폴리머가 재현성 좋게 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하의 폴리머의 제조 방법을 제공한다.

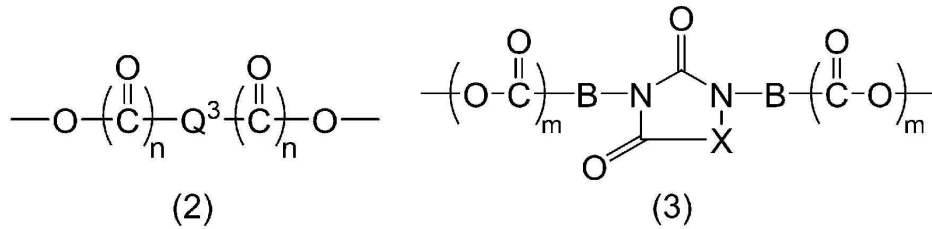
[0010] 1. 하기 식(a)으로 표시되는 모노머 및 하기 식(b)으로 표시되는 모노머를, 유기 용매 중 제4급 포스포늄염 또는 제4급 암모늄염의 존재하에서 반응시켜, 하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 조폴리머를 합성하는 제1 공정과,

[0011] 상기 제1 공정에서 얻어진 조폴리머를 포함하는 용액과 빈용매를 혼합하여, 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 정제 폴리머를 침전시키고 여별하는 제2 공정을 포함하는 폴리머의 제조 방법.



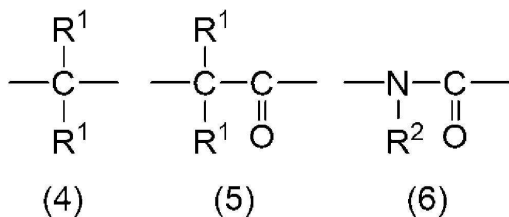
[0012]

[0013] {식(1) 및 식(a) 중, A는 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 식(1), 식(a) 및 식(b) 중, Q¹ 및 Q²는 식(2) 또는 식(3):



[0014]

[0015] [식 중, Q³은 술폰드 결합 또는 디술폰드 결합을 포함해도 되는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 2~10의 알케닐렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 안트릴렌기를 나타내고, 상기 페닐렌기, 나프틸렌기 및 안트릴렌기는 서로 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬기, 페닐기, 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 되고; B는 서로 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내고; n은 서로 독립적으로 0 또는 1이며; m은 서로 독립적으로 0 또는 1이며; X는 식(4), 식(5) 또는 식(6):



[0016]

[0017] (식 중, R¹은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 알킬기 및 알케닐기는 할로겐 원자, 히드록시기 또는 시아노기로 치환되어 있어도 되고, 상기 벤질기는 방향환 상의 수소 원자가 히드록시기로 치환되어 있어도 되고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 되고, 2개의 R¹이 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있어도 되고; R²는 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로겐 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 된다.)]

[0018] 를 나타낸다. 단, Q¹ 및 Q²의 적어도 한쪽은 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 것으로 한다.}

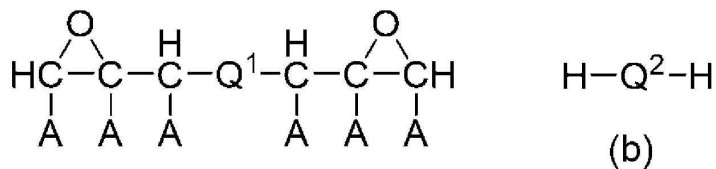
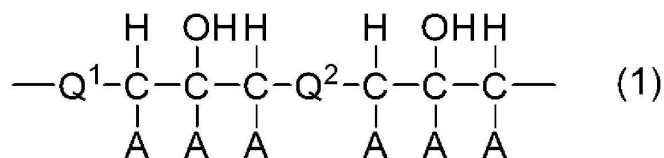
- [0019] 2. 상기 제1 공정에 있어서 사용하는 유기 용매가, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 락트산에틸, 락트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논 및 N-메틸피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 1의 폴리머의 제조 방법.
- [0020] 3. 상기 유기 용매가 프로필렌글리콜모노메틸에테르인 2의 폴리머의 제조 방법.
- [0021] 4. 상기 제2 공정에 있어서 사용하는 빈용매가 디에틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 및 이소프로필알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 1 내지 3 중 어느 하나의 폴리머의 제조 방법.
- [0022] 5. 상기 빈용매가 이소프로필알코올인 4의 폴리머의 제조 방법.
- [0023] 6. 상기 제2 공정에 의해, 조폴리머로부터 중량 평균 분자량이 1,000 이하인 저분자량 성분을 제거하는 1 내지 5 중 어느 하나의 폴리머의 제조 방법.
- [0024] 7. 상기 제2 공정에 의해, 조폴리머에 포함되는 저분자량 성분 중 30질량% 이상을 제거하는 1 내지 6 중 어느 하나의 폴리머의 제조 방법.
- [0025] 8. 1 내지 7 중 어느 하나의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리머와, 유기 용매를 혼합하는 레지스트 하층막 형성용 조성물의 제조 방법.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 폴리머의 제조 방법에 의하면, 올리고머 등의 중량 평균 분자량이 1,000 이하인 저분자량 성분을 제거할 수 있기 때문에, 비교적 높은 중량 평균 분자량을 가지고 또한 다분산도가 작은 폴리머를 재현성 좋게 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리머를 사용하여 제조한 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 성막시에 있어서의 승화물의 생성이 억제되기 때문에, 장치 내를 클리닝하는 빈도를 줄일 수 있고, 레지스트 하층막의 생산성 향상에 기여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명에 따른 폴리머의 제조 방법의 각 공정에 대해서, 보다 상세하게 설명한다.
- [0028] 또한 이하의 설명에 있어서, 조폴리머란 후술하는 제1 공정에서 합성된 폴리머를 의미하고, 정제 폴리머란 상기 조폴리머를 포함하는 용액으로부터 후술하는 제2 공정을 거쳐 얻어지는 폴리머를 의미한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 저분자량 성분이란 올리고머 등의 중량 평균 분자량(이하, M_w 라고 표기한다)이 1,000 이하인 성분인데, 이것은 올리고머 등의 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 중합물로서, 그 M_w 가 1,000을 넘지 않는 것을 의미하며, 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매 등의 다른 성분은 포함하지 않는 것으로 한다. 또 본 발명에 있어서, M_w 는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산값이다.
- [0030] <제1 공정>
- [0031] 제1 공정은 하기 식(a)으로 표시되는 모노머(이하, (a)성분이라고 약기하는 일도 있다) 및 하기 식(b)으로 표시되는 모노머(이하, (b)성분이라고 약기하는 일도 있다)를, 유기 용매 중 제4급 포스포늄염 또는 제4급 암모늄염의 존재하에서 반응시켜, 하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 조폴리머를 합성하는 공정이다.

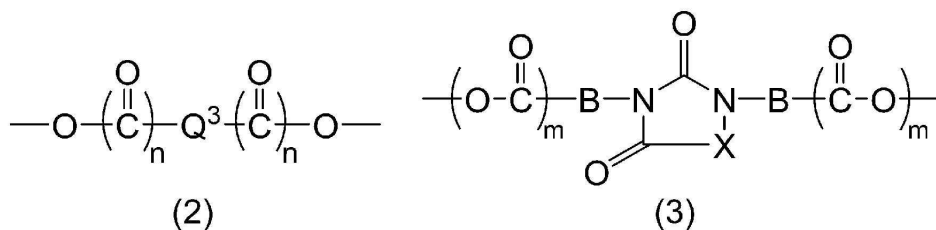


(a)

[0032]

[0033]

식(1) 및 식(a) 중, A는 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 식(1), 식(a) 및 식(b) 중, Q¹ 및 Q²는 식(2) 또는 식(3)을 나타낸다.



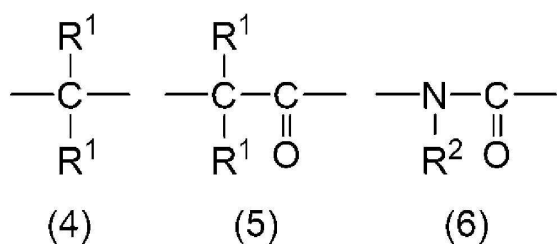
(2)

(3)

[0034]

[0035]

식(2) 중, Q³은 술폰드 결합 또는 디술폰드 결합을 포함해도 되는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 2~10의 알케닐렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 안트라닐렌기를 나타내고, 상기 페닐렌기, 나프틸렌기 및 안트라닐렌기는 서로 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬기, 페닐기, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 된다. 식(3) 중, B는 서로 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타낸다. n은 서로 독립적으로 0 또는 1이다. m은 서로 독립적으로 0 또는 1이다. X는 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.



[0036]

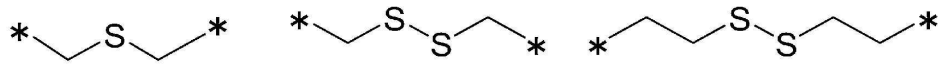
[0037]

식(4) 및 식(5) 중, R¹은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 알킬기 및 알케닐기는 할로젠 원자, 히드록시기 또는 시아노기로 치환되어 있어도 되고, 상기 벤질기는 방향환 상의 수소 원자가 히드록시기로 치환되어 있어도 되고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 되고, 2개의 R¹이 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있어도 된다. 식(6) 중, R²는 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0038]

단, Q¹ 및 Q²의 적어도 한쪽은 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 것으로 한다.

[0039] 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 펜타메틸렌, 시클로헥실렌, 2-메틸프로필렌 및 1-메틸에틸리덴기를 들 수 있다. 또 숄피드 결합 또는 디숄피드 결합을 포함하는 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는 하기 식으로 표시되는 숄피드 결합 또는 디숄피드 결합을 포함하는 알킬렌기를 들 수 있다.



[0040]

[0041] (식 중, *는 결합손을 나타낸다.)

[0042] 탄소수 2~10의 알케닐렌기로서는 직쇄, 분기, 환상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면 에테닐렌, 프로페닐렌, 부테닐렌, 펜테닐렌, 헥세닐렌, 헵테닐렌, 옥테닐렌, 노네닐렌기 등을 들 수 있다.

[0043] 탄소수 1~6의 알킬기로서는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0044] 탄소수 1~6의 알콕시기로서는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면 메톡시, 에톡시, i-프로폭시, n-펜틸옥시, n-헥실옥시 및 시클로헥실옥시기를 들 수 있다.

[0045] 탄소수 1~6의 알킬티오기로서는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 예를 들면 메틸티오, 에틸티오, i-프로필티오, n-펜틸티오, 시클로헥실티오기를 들 수 있다.

[0046] 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0047] 2개의 R¹이 결합하여 형성되는 탄소수 3~6의 환으로서 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등을 들 수 있다.

[0048] (a)성분의 구체예로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0049] Q¹이 식(2)으로 표시되는 기인 화합물로서는 예를 들면 디글리시딜에스테르 화합물 및 디글리시딜에테르 화합물을 들 수 있다.

[0050] 디글리시딜에스테르 화합물로서는 예를 들면 테레프탈산디글리시딜에스테르, 이소프탈산디글리시딜에스테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 2,5-디메틸테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,5-디에틸테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,3,5,6-테트라클로로테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,3,5,6-테트라브로모테레프탈산디글리시딜에스테르, 2-니트로테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,3,5,6-테트라플루오로테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,5-디히드록시테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,6-디메틸테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,5-디클로로테레프탈산디글리시딜에스테르, 2,3-디클로로이소프탈산디글리시딜에스테르, 3-니트로이소프탈산디글리시딜에스테르, 2-브로모이소프탈산디글리시딜에스테르, 2-히드록시이소프탈산디글리시딜에스테르, 3-히드록시이소프탈산디글리시딜에스테르, 2-메톡시이소프탈산디글리시딜에스테르, 5-페닐이소프탈산디글리시딜에스테르, 3-니트로프탈산디글리시딜에스테르, 3,4,5,6-테트라클로로프탈산디글리시딜에스테르, 4,5-디클로로프탈산디글리시딜에스테르, 4-히드록시프탈산디글리시딜에스테르, 4-니트로프탈산디글리시딜에스테르, 4-메틸프탈산디글리시딜에스테르, 3,4,5,6-테트라플루오로프탈산디글리시딜에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르, 1,2-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르, 1,4-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르, 1,8-나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르, 안트라센-9,10-디카르복실산디글리시딜에스테르, 1,2-시클로헥산디카르복실산디글리시딜에스테르, 디티오디글리콜산디글리시딜에스테르, 2,2'-티오디글리콜산디글리시딜에스테르 및 디글리콜산디글리시딜에스테르를 들 수 있다.

[0051] 디글리시딜에테르 화합물로서는 예를 들면 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 1,3-프로판디올디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,5-펜탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 1,2-벤젠디올디글리시딜에테르, 1,3-벤젠디올디글리시딜에테르, 1,4-벤젠디올디글리시딜에테르, 1,6-나프탈렌디올디글리시딜에테르를 들 수 있다.

[0052] Q¹이 식(3)으로 표시되는 기인 화합물로서는 예를 들면 디글리시딜히단토인 화합물, 디글리시딜바르비투르산 화합물 및 디글리시딜이소시아누르산 화합물을 들 수 있다.

[0053] 디글리시딜히단토인 화합물로서는 예를 들면 1,3-디글리시딜히단토인, 1,3-디글리시딜-5,5-디페닐히단토인, 1,3-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인, 1,3-디글리시딜-5-메틸히단토인, 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-페닐히단토인,

1,3-디글리시딜-5-벤질히단토인, 1,3-디글리시딜-5-히단토인아세트산, 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-메틸히단토인, 1,3-디글리시딜-5-메틸히단토인, 1,3-디글리시딜-5,5-테트라메틸렌히단토인, 1,3-디글리시딜-5,5-펜타메틸렌히단토인, 1,3-디글리시딜-5-(4-히드록시벤질)히단토인, 1,3-디글리시딜-5-페닐히단토인, 1,3-디글리시딜-5-히드록시메틸-히단토인 및 1,3-디글리시딜-5-(2-시아노에틸)히단토인을 들 수 있다.

[0054] 디글리시딜바르비투르산 화합물로서는 예를 들면 1,3-디글리시딜-5,5-디에틸바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-페닐-5-에틸바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-이소아밀바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-알릴-5-이소부틸바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-알릴-5-이소프로필바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-β-브로모알릴-5-sec-부틸바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-(1-메틸-1-부테닐)바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-이소프로필-5-β-브로모알릴바르비투르산, 1,3-디글리시딜-5-(1-시클로헥실)-5-에틸말로닐우레아, 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-(1-메틸부틸)말로닐우레아, 1,3-디글리시딜-5,5-디알릴말로닐우레아디글리시딜 및 1,3-디글리시딜-5-에틸-5-노르말부틸바르비투르산을 들 수 있다.

[0055] 디글리시딜이소시아누르산 화합물로서는 예를 들면 모노알릴디글리시딜이소시아누르산, 모노메틸디글리시딜이소시아누르산, 모노에틸디글리시딜이소시아누르산, 모노프로필디글리시딜이소시아누르산, 모노메틸티오메틸디글리시딜이소시아누르산, 모노이소프로필디글리시딜이소시아누르산, 모노메톡시메틸디글리시딜이소시아누르산, 모노부틸디글리시딜이소시아누르산, 모노메톡시에톡시메틸디글리시딜이소시아누르산, 모노페닐디글리시딜이소시아누르산 및 모노브로모디글리시딜이소시아누르산, 모노알릴이소시아누르산디글리시딜에스테르, 모노메틸이소시아누르산디글리시딜에스테르 등을 들 수 있다.

[0056] (b)성분의 구체예로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0057] Q^2 가 식(2)으로 표시되는 기인 화합물로서는 예를 들면 디카르복실산 화합물을 들 수 있다.

[0058] 디카르복실산 화합물로서는 예를 들면 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-디메틸테레프탈산, 2,5-디에틸테레프탈산, 2,3,5,6-테트라클로로테레프탈산, 2,3,5,6-테트라브로모테레프탈산, 2-니트로테레프탈산, 2,3,5,6-테트라플루오로테레프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디메틸테레프탈산, 2,5-디클로로테레프탈산, 2,3-디클로로이소프탈산, 3-니트로이소프탈산, 2-브로모이소프탈산, 2-히드록시이소프탈산, 3-히드록시이소프탈산, 2-메톡시이소프탈산, 5-페닐이소프탈산, 3-니트로프탈산, 3,4,5,6-테트라클로로프탈산, 4,5-디클로로프탈산, 4-히드록시프탈산, 4-니트로프탈산, 4-메틸프탈산, 3,4,5,6-테트라플루오로프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,2-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 안트라센-9,10-디카르복실산, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디카르복실산, 4-히드록시벤조산, 푸마르산, 디티오디글리콜산, 2,2'-티오디글리콜산, 주석산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 이타콘산, 3,3'-(5-메틸)-2,4,6-트리옥소-1,3,5-트리아진-1,3-디일디프로피온산 및 3,3'-디티오디프로피온산을 들 수 있다.

[0059] Q^2 가 식(3)으로 표시되는 기인 화합물로서는 예를 들면 히단토인 화합물, 바르비투르산 화합물 및 이소시아누르산 화합물을 들 수 있다.

[0060] 히단토인 화합물로서는 예를 들면 히단토인, 5,5-디페닐히단토인, 5,5-디메틸히단토인, 5-에틸히단토인, 5-벤질히단토인, 5-에틸-5-페닐히단토인, 5-메틸히단토인, 5,5-테트라메틸렌히단토인, 5,5-펜타메틸렌히단토인, 5-(4-히드록시벤질)-히단토인, 5-페닐히단토인, 5-히드록시메틸히단토인 및 5-(2-시아노에틸)히단토인을 들 수 있다.

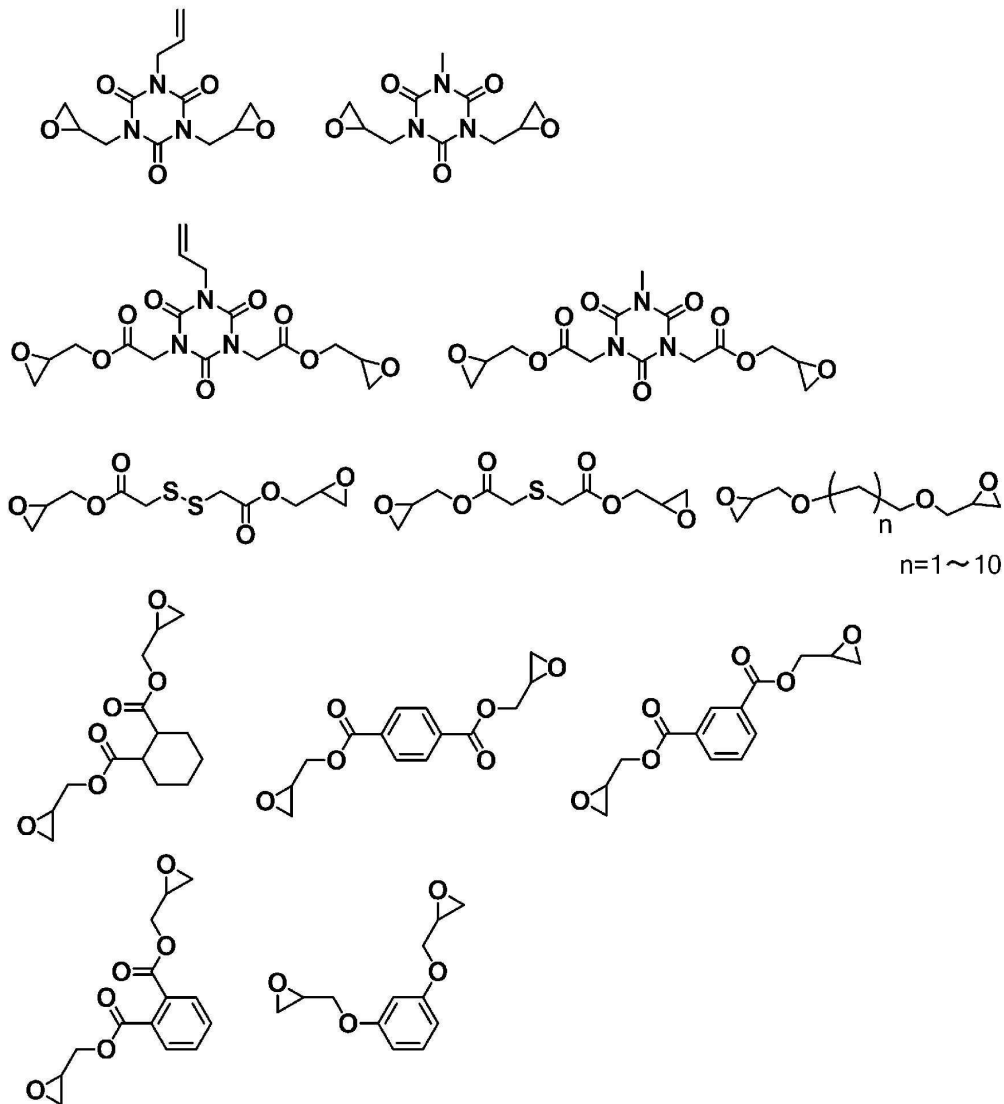
[0061] 바르비투르산 화합물로서는 예를 들면 바르비투르산, 5,5-디메틸바르비투르산, 5,5-디에틸바르비투르산(별칭:바르비탈), 5-메틸-5-에틸바르비투르산, 5,5-디알릴바르비투르산(별칭:알로바르비탈), 5-에틸-5-페닐바르비투르산(별칭:페노바르비탈), 5-에틸-5-이소펜틸바르비투르산(별칭:아모바르비탈), 5,5-디알릴말로닐우레아, 5-에틸-5-이소아밀바르비투르산, 5-알릴-5-이소부틸바르비투르산, 5-알릴-5-이소프로필바르비투르산, 5-β-브로모알릴-5-sec-부틸바르비투르산, 5-에틸-5-(1-메틸-1-부테닐)바르비투르산, 5-이소프로필-5-β-브로모알릴바르비투르산, 5-(1-시클로헥실)-5-에틸말로닐우레아, 5-에틸-5-(1-메틸부틸)말로닐우레아, 5,5-디브로모바르비투르산, 5-페닐-5-에틸바르비투르산 및 5-에틸-5-노르말부틸바르비투르산을 들 수 있다.

[0062] 이소시아누르산 화합물로서는 예를 들면 모노알릴이소시아누르산, 모노메틸이소시아누르산, 모노에틸이소시아누르산, 모노프로필이소시아누르산, 모노이소프로필이소시아누르산, 모노페닐이소시아누르산, 모노벤질이소시아누르산 및 모노클로로이소시아누르산을 들 수 있다.

[0063] 상기에서 예시한 (a)성분 및 (b)성분은 통상적으로 각각으로부터 임의의 화합물을 1종류씩 선택하여 조합할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니며, (a)성분 및 (b)성분의 어느 한쪽 또는 양쪽에 대해 복수종의 화합물을

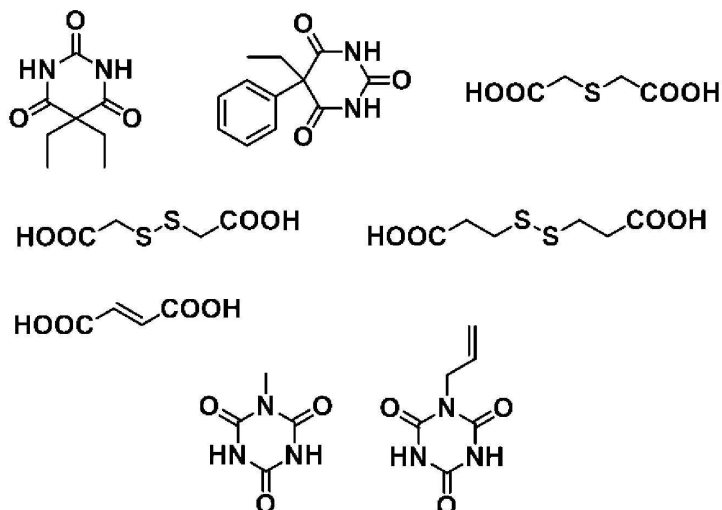
선택하여 사용해도 된다. 단, (a)성분 및 (b)성분의 적어도 한쪽은 히단토인, 바르비투르산 및 이소시아누르산 으로부터 선택되는 어느 하나의 골격을 가지는 화합물을 포함하는 것으로 한다.

[0064] 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서 적합하게 사용할 수 있는 (a)성분으로서는 이하의 화합물을 예시할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0065]

[0066] 또 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서 적합하게 사용할 수 있는 (b)성분으로서는 이하의 화합물을 예시할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0067]

[0068]

(a)성분 및 (b)성분의 배합비(몰비)는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 에폭시기를 가지는 미반응의 (a)성분의 잔존을 억제하는 관점에서, (a)성분과 (b)성분을 등몰로 하거나 또는 (a)성분에 대하여 (b)성분을 과잉으로 하는 것이 바람직하고, (a):(b)=1:1.21~1:1이 보다 바람직하다. 상기 배합비를 상한 이하로 함으로써 목적으로 하는 Mw를 가지는 폴리머가 얻기 쉬워진다.

[0069]

제4급 포스포늄염으로서의 예를 들면 메틸트리페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 부틸트리페닐포스포늄브로마이드, 헥실트리페닐포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄클로라이드, 에틸트리페닐포스포늄클로라이드, 부틸트리페닐포스포늄클로라이드, 헥실트리페닐포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 메틸트리페닐포스포늄요오디드, 에틸트리페닐포스포늄요오디드, 부틸트리페닐포스포늄요오디드, 헥실트리페닐포스포늄요오디드, 테트라부틸포스포늄요오디드 및 벤질트리페닐포스포늄요오디드를 들 수 있다. 본 발명에서는 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 및 테트라부틸포스포늄브로마이드를 적합하게 사용할 수 있다.

[0070]

제4급 암모늄염으로서의 예를 들면 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄질산염, 테트라메틸암모늄황산염, 테트라메틸암모늄아세트산염, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라프로필암모늄클로라이드, 테트라프로필암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 페닐트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 메틸트리부틸암모늄클로라이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 메틸트리옥틸암모늄클로라이드 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 벤질트리에틸암모늄클로라이드를 적합하게 사용할 수 있다.

[0071]

상기 제4급 포스포늄염 및 제4급 암모늄염의 배합량은 반응을 진행시키는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, (a)성분의 몰수에 대하여, 바람직하게는 0.1~10.0%, 보다 바람직하게는 1.0~5.0%이다.

[0072]

제1 공정에서 사용하는 유기 용매로서는, 반응에 영향을 끼치지 않는 것이면 되고, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 락트산에틸, 락트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥산 및 N-메틸피롤리돈을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 최종적으로 얻어지는 폴리머를 사용한 조성물의 용도를 고려하면, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다.

[0073]

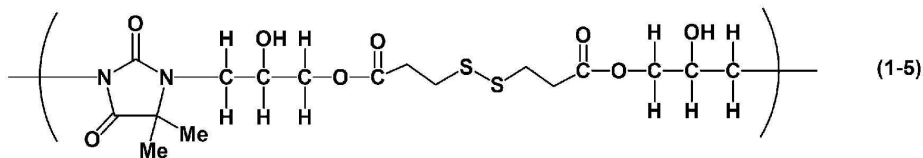
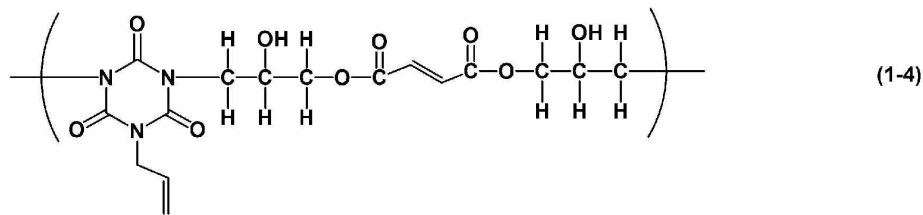
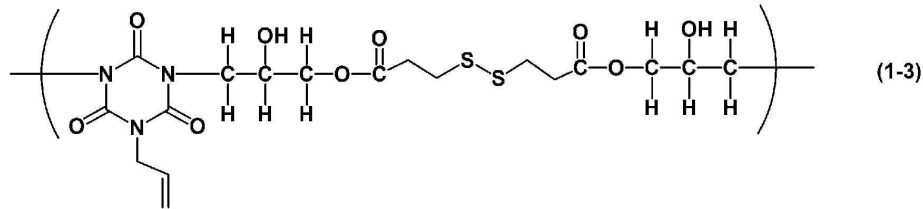
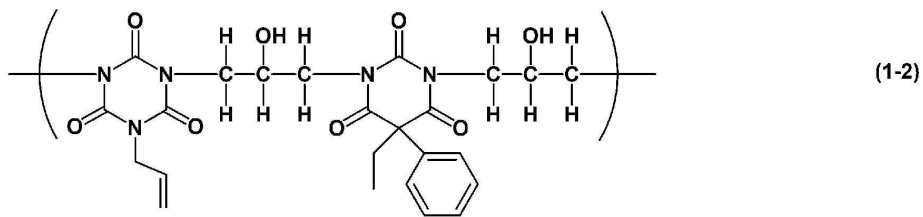
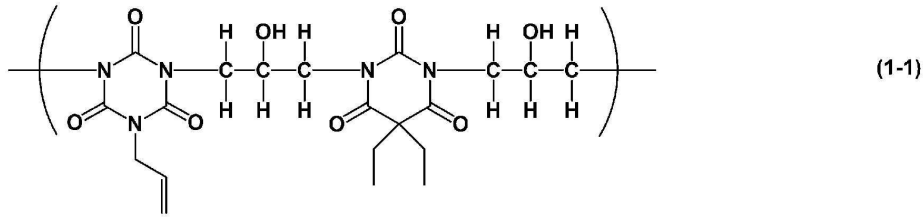
유기 용매의 사용량은 상기 각 성분의 종류나 사용량에 따라 적절하게 설정할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서는 반응을 효율적으로 진행시키는 것을 고려하면, 상기 각 성분의 총 고형분 농도가 5~40질량%가 되는 양이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30질량%, 한층 더 바람직하게는 15~25질량%이다. 또한 본 발명에 있어서, 고형분이란 용액을 구성하는 용매 이외의 성분을 의미한다.

[0074]

제1 공정의 반응 온도는 통상적으로 200℃ 이하이며, 사용하는 유기 용매의 비점을 고려하면 150℃ 이하가 바람직하고, 130℃ 이하가 보다 바람직하다. 반응 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, (a)성분 및 (b)성분의 축합 반응을 신속하게 완료시키는 것을 고려하면, 50℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 60℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또 가열시에는 환류를 행해도 된다.

[0075] 반응 시간은 반응 온도나 원료 물질의 반응성에 의존하기 때문에 일괄적으로 규정할 수 없지만, 통상적으로 1~48시간정도이며, 반응 온도를 60~130℃로 한 경우에는 대략 15~30시간정도이다.

[0076] 식(1)으로 표시되는 반복 단위로서는, 예를 들면 하기 식(1-1)~식(1-5)으로 표시되는 것이 예시되는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 하기 식 중, Me는 메틸기이다.



[0077]

[0078] <제2 공정>

[0079] 제2 공정은 제1 공정에서 얻어진 조폴리머를 포함하는 용액(이하, 조폴리머 용액)과 빈용매를 혼합하여, 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 조폴리머를 침전시키고 여별하는 공정이며, 당해 제2 공정에 의해, 조폴리머에 포함되는 저분자량 성분을 제거할 수 있다. 여기서, 상기 조폴리머 용액으로서는 제1 공정에서 얻어진 반응액을 그대로 사용해도 되고, 건조 등의 적절한 수단으로 단리한 조폴리머를 적절한 용매로 용해한 것이어도 된다. 후자의 경우, 용매로서는 제1 공정에서 사용한 유기 용매를 사용할 수 있다.

[0080] 제2 공정에서 사용하는 빈용매로서는 폴리머의 용해도가 작고 또한 저분자량 성분이 용해하는 용매를 사용할 수 있고, 예를 들면 디에틸에테르, 시클로헥틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 및 이소프로필알코올을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 이소프로필알코올을 적합하게 사용할 수 있다.

[0081] 본 발명에 있어서는, 조폴리머 용액과 빈용매를 혼합할 때, 그 혼합 순서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 조폴리머 용액을 빈용매에 가해도, 빈용매를 조폴리머 용액에 가해도 되는데, 저분자량 성분을 보다 많이 제거하는 것을 고려하면, 조폴리머 용액을 빈용매에 가하는 방법이 바람직하다.

- [0082] 또 양자의 혼합시에는, 적하 등에 의해 서서히 가해도, 전량을 일괄하여 가해도 되는데, 정제 폴리머 중의 저분자량 성분의 함유량을 저감하는 것을 고려하면, 적하 등에 의해 서서히 가하는 방법이 바람직하다.
- [0083] 조폴리머 용액에 대한 빈용매의 사용량은 저분자량 성분이 침전하지 않고 또한 폴리머를 충분히 침전시킬 수 있는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 조폴리머 용액의 총 질량에 대하여, 바람직하게는 2~30질량배, 보다 바람직하게는 5~20질량배, 한층 더 바람직하게는 5~15질량배이다.
- [0084] 혼합시의 온도는 사용하는 용매의 용점으로부터 용매의 비점까지의 범위에서 적절하게 설정하면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 -20~50℃ 정도로 할 수 있고, 침전의 생성이 용이한 것이나 작업성을 고려하면, 0~50℃가 바람직하고, 0~30℃가 보다 바람직하다.
- [0085] 상기한 혼합 조작의 적합한 태양으로서는, 예를 들면 총 고형분 농도 5~50질량%의 조폴리머 용액을 5~20질량배의 빈용매에 서서히 가하는 경우, 조폴리머 용액 50g당 15분~1시간에 걸쳐 서서히 가하는 방법을 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 혼합 조작을 완료한 후, 저분자량 성분을 보다 많이 제거하기 위해서, 계속해서 소정 시간 교반을 계속해도 된다. 이 경우, 교반 시간은 바람직하게는 10분~2시간, 보다 바람직하게는 15분~1시간이다.
- [0087] 또 폴리머의 다분산도를 더욱 낮게 하기 위해서, 제2 공정에 있어서 여별한 침전물을 다시 제1 공정에서 사용한 유기 용매에 용해시키고, 얻어진 용액과 상기 빈용매를 혼합한 후, 생성된 침전물을 여별하는 공정을 행해도 된다.
- [0088] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 정제 폴리머의 Mw는 대략 1,000~200,000, 바람직하게는 3,000~100,000, 보다 바람직하게는 4,000~47,000, 한층 더 바람직하게는 7,000~47,000, 더욱 바람직하게는 7,000~27,000이다.
- [0089] 상기 제2 공정에 의해, 조폴리머에 포함되는 저분자량 성분 중, 30질량% 이상, 바람직하게는 40질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 한층 더 바람직하게는 90질량% 이상을 제거할 수 있다.
- [0090] 본 발명에 의하면, 이상의 공정을 거쳐 얻어진 정제 폴리머와, 유기 용매를 혼합함으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제조할 수 있다. 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에는 필요에 따라 가교제, 가교 반응을 촉진시키는 산 촉매(유기산), 계면활성제, 흡광제, 리올로지 조정제 및 접착보조제 등의 첨가제를 배합해도 된다.
- [0091] 유기 용매로서는 고형분을 용해시키고, 균일한 용액으로 할 수 있는 유기 용매이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성용 조성물은 균일한 용액 상태에서 사용되는 것이기 때문에, 그 도포 성능을 고려하면, 상기 제1 공정에서 사용 가능한 유기 용매로서 예시한 것 이외에, 리소그래피 공정에 일반적으로 사용되는 용매를 병용할 수 있다.
- [0092] 상기 유기 용제로서는 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산-2-히드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸, 락트산부틸, 2-헥타논, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ -부티로락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0093] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물의 고형분 농도는, 조성물의 점도 및 표면장력 등이나, 제작하는 박막의 두께 등을 감안하여 적절히 설정되는 것인데, 통상적으로 0.1~20.0질량% 정도이며, 바람직하게는 0.5~15.0질량%, 보다 바람직하게는 1.0~10.0질량%이다. 또한 여기서 말하는 당해 조성물에 있어서의 고형분 농도의 고형분이란, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 포함되는 용매 이외의 성분을 의미한다.
- [0094] 가교제로서는 특별히 제한은 없지만, 분자 내에 적어도 2개의 가교기를 가지는 화합물을 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면 메틸올기, 메톡시메틸기와 같은 가교기를 가지는 멜라민계 화합물이나 치환 요소계 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 메톡시메틸화글리콜우릴 또는 메톡시메틸화멜라민 등의 화합물이며, 예를 들면 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라부톡시메틸글리콜우릴, 또는 헥사메톡시메틸멜라민이다. 또 테트라메톡시메틸요소, 테트라부톡시메틸요소 등의 화합물도 들 수 있다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교 반응을 일으킬 수 있다.

또 식(1)으로 표시되는 구조를 가지는 폴리머 중의 수산기와 가교 반응을 일으킬 수 있다. 그리고, 이와 같은 가교 반응에 의해, 형성되는 하층막은 강고하게 된다. 그리고, 유기 용매에 대한 용해성이 낮은 하층막이 된다. 이들 가교제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0095] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이 가교제를 함유하는 경우의 그 함유량은, 사용하는 유기 용매, 사용하는 하지 기판, 요구되는 용액 점도, 요구되는 막 형상 등에 따라 변동하는데, 도막의 경화성의 관점에서, 고형분 중 0.01~50질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~40질량%, 한층 더 바람직하게는 0.5~30질량%이다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교 반응을 일으키는 일도 있지만, 본 발명의 상기 폴리머 중에 가교성 치환기가 존재하는 경우에는, 그들 가교성 치환기와 가교 반응을 일으킬 수 있다.

[0096] 산 촉매로서는 예를 들면 p-페놀술폰산, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 및 피리디늄-p-톨루엔술폰네이트 등의 술폰산 화합물; 살리실산, 5-술폰살리실산, 구연산, 벤조산 및 히드록시벤조산 등의 카르복실산 화합물; 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에는, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, p-트리플루오로메틸벤젠술폰산-2,4-디니트로벤질, 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 및 N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술폰네이트 등의 염 또는 광에 의해 산을 발생시키는 산 화합물; 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술폰네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술폰네이트 등의 요오도늄염계 산 발생제; 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트 및 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술폰네이트 등의 술포늄염계 산 발생제를 들 수 있다. 본 발명에서는 이들 중에서도 술폰산 화합물, 카르복실산 화합물을 적합하게 사용할 수 있다. 또 이들 산 촉매는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0097] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이 산 촉매를 함유하는 경우, 그 함유량은 가교 반응을 충분히 촉진시키는 관점에서, 고형분 중 0.0001~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~15질량%, 한층 더 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

[0098] 계면활성제는 반도체 기판에 대한 도포성을 보다 향상시키는 것을 목적으로 하여 첨가된다. 계면활성제로서는 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르 및 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 및 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류; 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류; 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레레이트, 소르비탄트리올레레이트 및 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레레이트 및 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류 등의 노니온계 계면활성제; 에프톱 [등록상표] EF301, 동 EF303, 동 EF352(미츠비시머테리얼덴시카세이(주)제), 메가팍 [등록상표] F171, 동 F173, 동 R-30, 동 R-30N, 동 R-40, 동 R-40-LM(DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431(쓰리엠제팬(주)제), 아사히가드 [등록상표] AG710, 서플론 [등록상표] S-382, 동 SC101, 동 SC102, 동 SC103, 동 SC104, 동 SC105, 동 SC106(AGC(주)제) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산 폴리머 KP341(신에츠카카쿠코교(주)제)을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0099] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이 계면활성제를 함유하는 경우, 그 함유량은 반도체 기판에 대한 도포성을 향상시키는 관점에서, 고형분 중 0.0001~10질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0100] 흡광제로서는 예를 들면 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC숫판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회편)에 기재된 시판되는 흡광제, 예를 들면 C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 및 124; C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C. I. Disperse Violet 43; C. I. Disperse Blue 96; C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 및 163; C. I. Solvent Orange 2 및 45; C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C. I. Pigment Green 10; C. I. Pigment Brown 2 등을 적합하게 사용할 수 있다.

[0101] 상기 흡광제를 함유하는 경우, 그 함유량은 통상적으로 고형분 중 0.1~10질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다.

[0102] 리올로지 조정제는 주로 레지스트 하층막 형성용 조성물의 유동성을 보다 향상시키고, 특히 베이킹 공정에 있어

서, 레지스트 하층막의 막두께 균일성의 향상이나 홀 내부로의 레지스트 하층막 형성용 조성물의 충전성을 높일 목적으로 첨가된다. 리올로지 조정제로서는 예를 들면 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트 및 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산 유도체; 디노르말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트 및 옥틸데실아디페이트 등의 아디핀산 유도체; 디노르말부틸말레이트, 디에틸말레이트 및 디노닐말레이트 등의 말레인산 유도체; 메틸올레이트, 부틸올레이트 및 테트라히드로푸르푸릴올레이트 등의 올레인산 유도체; 노르말부틸스테아레이트 및 글리세틸스테아레이트 등의 스테아린산 유도체를 들 수 있다.

[0103] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이 리올로지 조정제를 함유하는 경우, 그 함유량은 레지스트 하층막 형성용 조성물의 유동성을 적절하게 향상시키는 관점에서, 고형분 중 0.001~30질량%가 바람직하고, 0.001~10질량%가 보다 바람직하다.

[0104] 접착보조제는 주로 기관 또는 레지스트와 레지스트 하층막 형성용 조성물의 밀착성을 보다 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리하지 않도록 할 목적으로 첨가된다. 접착보조제로서는 예를 들면 트리메틸클로로실란, 디메틸메틸올클로로실란, 메틸디페닐클로로실란 및 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류; 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸메틸올에톡시실란, 디페닐디메톡시실란 및 페닐트리메톡시실란 등의 알콕시실란류; 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민 및 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류; 메틸올트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란류; 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸 및 메르캅토피리미딘 등의 복소환식 화합물; 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소; 티오 요소 화합물을 들 수 있다.

[0105] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이 리올로지 조정제를 함유하는 경우, 그 함유량은 반도체 기관 또는 레지스트와 하층막의 밀착성을 보다 향상시키는 관점에서, 고형분 중 0.01~5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량%이다.

[0106] 이하, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여 제조되는 레지스트 하층막, 레지스트 패턴 형성 방법 및 반도체 장치의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0107] 본 발명에 따른 하층막은 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물을 반도체 기관 상에 도포하고 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0108] 반도체 기관으로서는 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 게르마늄 웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐 및 질화알루미늄 등의 화합물 반도체 웨이퍼를 들 수 있다.

[0109] 또 표면에 무기막이 형성된 반도체 기관을 사용해도 된다. 상기 무기막으로서 예를 들면 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 질화산화티탄막, 텅스텐막, 질화갈륨막 및 비화갈륨막을 들 수 있다. 상기 무기막은 예를 들면 ALD(원자층 퇴적)법, CVD(화학 기상 퇴적)법, 반응성 스퍼터법, 이온 플레이팅법, 진공증착법, 스핀 코팅법(스핀 온 글래스:SOG)에 의해 반도체 기관에 형성할 수 있다.

[0110] 이와 같은 반도체 기관 상에, 스피너, 코터 등의 적절한 도포 방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포한다. 그 후, 핫 플레이트 등의 가열 수단을 사용하여 소성함으로써 레지스트 하층막을 형성한다. 소성 조건으로서는 소성 온도 100~400℃, 소성 시간 0.3~60분간 중에서 적절하게 선택된다. 바람직하게는 소성 온도 120~350℃, 소성 시간 0.5~30분간, 보다 바람직하게는 소성 온도 150~300℃, 소성 시간 0.8~10분간이다. 소성시의 온도를 상기 범위의 하한 이상으로 함으로써, 폴리머를 충분히 가교시킬 수 있다. 한편, 소성시의 온도를 상기 범위의 상한 이하로 함으로써, 레지스트 하층막이 열에 의해 분해되지 않고 양호한 박막을 형성할 수 있다.

[0111] 레지스트 하층막의 막두께는 예를 들면 0.001 μm (1nm)~10 μm , 바람직하게는 0.002 μm (2nm)~1 μm , 보다 바람직하게는 0.005 μm (5nm)~0.5 μm (500nm)이다.

[0112] 이어서 레지스트 하층막 상에 포토레지스트의 층이 형성된다. 포토레지스트의 층의 형성은 주지의 방법에 의해 포토레지스트 조성물 용액을 하층막 상에 도포하고 소성함으로써 행할 수 있다.

[0113] 포토레지스트로서는 노광에 사용되는 광에 감광하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 네거티브형 포토레지스트

및 포지티브형 포토레지스트의 어느 것이나 사용할 수 있다. 그 구체예로서는 예를 들면 노볼락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 가지는 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리 가용성 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트 및 산에 의해 분해되어 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 가지는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트를 들 수 있다. 포토레지스트로서는 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들면 JSR(주)제 상품명 V146G, 쉬플리사제 상품명 APEX-E, 스미토모카가쿠코교(주)제 상품명 PAR710 및 신에츠카가쿠코교(주)제 상품명 AR2772, SEPR430을 들 수 있다. 또 예를 들면 Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334(2000), Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364(2000)이나 Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은 함불소 원자 폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

- [0114] 이어서 소정의 마스크를 통과시켜 노광이 행해진다. 노광에는 예를 들면 i선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EUV(극단 자외선) 또는 EB(전자선)를 사용할 수 있다.
- [0115] 이어서 현상액에 의해 현상이 행해진다. 이것에 의해 예를 들면 포지티브형 포토레지스트가 사용된 경우에는, 노광된 부분의 포토레지스트가 제거되고, 포토레지스트의 패턴이 형성된다.
- [0116] 현상액으로서 알칼리 현상액이 사용되며, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 및 암모니아수 등의 무기 알칼리류; 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 디에틸아민 및 n-부틸아민 등의 제2 아민류; 트리에틸아민 및 메틸디에틸아민 등의 제3 아민류; 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 및 콜린 등의 제4급 암모늄염; 피롤 및 피페리딘 등의 환상 아민류의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 노니온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 제4급 암모늄염이 바람직하고, 테트라메틸암모늄히드록시드 및 콜린이 보다 바람직하다. 또한 이들 현상액에 계면활성제 등을 가할 수도 있다. 현상의 조건으로서 현상 온도 5~50℃, 현상 시간 10~300초로부터 적절하게 선택된다.
- [0117] 이어서 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 드라이 에칭한다. 그 때, 사용한 반도체 기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시키고, 사용한 반도체 기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체 기판의 표면을 노출시킨다.
- [0118] (실시예)
- [0119] 이하, 본 발명에 대해 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0120] [중량 평균 분자량 Mw 및 다분산도 Mw/Mn의 측정]
- [0121] 조폴리머 및 정제 폴리머의 Mw 및 Mw/Mn은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 측정으로 얻어진 크로마토그램의 각 피크로부터 검량선에 기초하여 산출했다. 측정 조건은 이하와 같다.
- [0122] <측정 조건>
- [0123] 장치:HLC-8320GPC(형번)(도소(주)제)
- [0124] GPC 칼럼:GF-710HQ, GF-510HQ, GF-310HQ(쇼와덴코(주)제)
- [0125] 칼럼 온도:40℃
- [0126] 용매:0.12질량% 브롬화리튬-1-수화물-디메틸포름아미드
- [0127] 유량:1.0mL/분
- [0128] 주입량:10 μL
- [0129] 측정 시간:60분
- [0130] 표준 시료:폴리스티렌(쇼와덴코(주)제)
- [0131] 검출기:RI

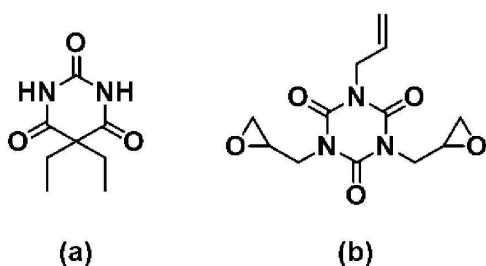
[0132] [1]폴리머의 제조

[0133] [실시예 1-1]

[0134] <제1 공정>

[0135] 질소 분위기하, 200mL 반응 플라스크에, (a)성분인 바르비탈(하치다이세이야쿠(주)제) 15.0g(0.082mol), (b)성분인 모노알틸디글리시딜이소시아누르산(시코쿠카세이코교(주)제) 23.0g(0.082mol), 벤질트리에틸암모늄클로리드(도쿄카세이코교(주)제) 0.93g(0.00408mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 155.89g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 130℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0136] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 10,300, Mw/Mn은 5.8이었다.



[0137]

[0138] <제2 공정>

[0139] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정된 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 8.1g을 얻었다.

[0140] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 15,600, Mw/Mn은 1.9였다.

[0141] [실시예 1-2]

[0142] <제1 공정>

[0143] 질소 분위기하, 200mL 반응 플라스크에, (a)성분인 바르비탈(하치다이세이야쿠(주)제) 15.0g(0.082mol), (b)성분인 모노알틸디글리시딜이소시아누르산(시코쿠카세이코교(주)제) 23.0g(0.082mol), 벤질트리에틸암모늄클로리드(도쿄카세이코교(주)제) 0.93g(0.00408mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 155.89g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 70℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0144] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 12,800, Mw/Mn은 5.9였다.

[0145] <제2 공정>

[0146] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정된 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡

인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 8.5g을 얻었다.

[0147] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 27,000, Mw/Mn은 2.1이었다.

[0148] [실시예 1-3]

[0149] <제1 공정>

[0150] 질소 분위기하, 200mL 반응 플라스크에, (a)성분인 바르비탈(하치다이세이야쿠(주)제) 18.1g(0.098mol), (b)성분인 모노알틸디글리시딜이소시아누르산(시코쿠카세이코교(주)제) 23.0g(0.082mol), 벤질트리에틸암모늄클로라이드(도요카세이코교(주)제) 0.93g(0.00408mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 167.92g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 130℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0151] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 4,700, Mw/Mn은 3.8이었다.

[0152] <제2 공정>

[0153] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정 한 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 7.9g을 얻었다.

[0154] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 7,600, Mw/Mn은 1.5였다.

[0155] [실시예 1-4]

[0156] <제1 공정>

[0157] 질소 분위기하, 200mL 반응 플라스크에, (a)성분인 바르비탈(하치다이세이야쿠(주)제) 18.1g(0.098mol), (b)성분인 모노알틸디글리시딜이소시아누르산(시코쿠카세이코교(주)제) 23.0g(0.082mol), 벤질트리에틸암모늄클로라이드(도요카세이코교(주)제) 0.93g(0.00408mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 62.97g을 도입하고, 고형분 농도가 40질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 130℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0158] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 6,400, Mw/Mn은 3.6이었다.

[0159] <제2 공정>

[0160] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정 한 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 16.9g을 얻었다.

[0161] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 10,300, Mw/Mn은 1.8이었다.

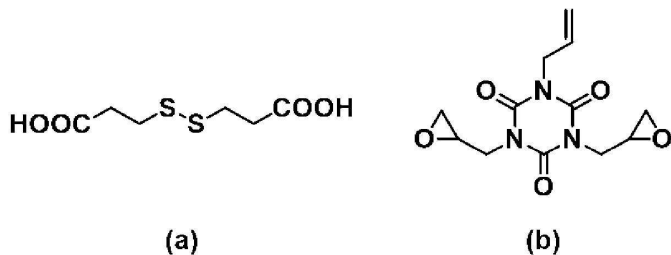
[0162] [실시예 1-5]

[0163] <제1 공정>

[0164] 질소 분위기하, 300mL 반응 플라스크에, (a)성분인 3,3'-디티오디프로피온산(사카이카가쿠코교(주)제, 상품

명:DTDPA) 14.9g(0.071mol), (b)성분인 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트(시코쿠카세이코교(주)제, 제품명 MA-DGIC) 20.0g(0.071mol), 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(훗코카가쿠코교(주)제) 1.318g(0.0071mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 122.57g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 105℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0165] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 6,700, Mw/Mn은 5.4였다.



[0166]

[0167] <제2 공정>

[0168] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정된 시클로헥실메틸에테르 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 5.1g을 얻었다.

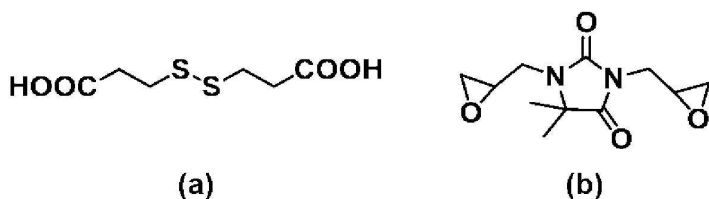
[0169] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 10,000, Mw/Mn은 3.8이었다.

[0170] [실시예 1-6]

[0171] <제1 공정>

[0172] 질소 분위기하, 200mL 반응 플라스크에, (a)성분인 3,3'-디티오디프로피온산(사카이카가쿠코교(주)제, 상품명:DTDPA) 22.48g(0.107mol), (b)성분인 1,3'-디글리시딜히단토인(도쿄카세이코교(주)제) 25.15g(0.105mol), 벤질트리에틸암모늄클로라이드(도쿄카세이코교(주)제) 2.44g(0.0107mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 200.25g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 105℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0173] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 중량 평균 분자량 Mw는 4,100, 다분산도 Mw/Mn은 4.1이었다.



[0174]

[0175] <제2 공정>

[0176] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정된 시클로헥실메틸에테르 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르

50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 시클로펜틸메틸에테르 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 5.1g을 얻었다.

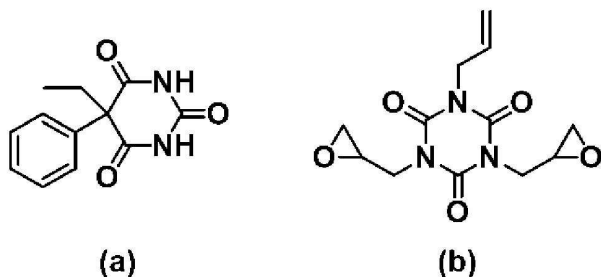
[0177] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 5,700, Mw/Mn은 3.9였다.

[0178] [실시예 1-7]

[0179] <제1 공정>

[0180] 질소 분위기하, 300mL 반응 플라스크에, (a)성분인 페노바르비탈(하치다이세이야쿠(주)제) 16.5g(0.071mol), (b)성분인 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트(시코쿠카세이코교(주)제, 제품명 MA-DGIC) 20.0g(0.071mol), 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코카가쿠교(주)제) 1.977g(0.0053mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 153.87g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 105℃에서 가열 환류를 행하고 24시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0181] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 33,400, Mw/Mn은 16.3이었다.



[0182]

[0183] <제2 공정>

[0184] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정된 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 이소프로필알코올 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40φ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 6.2g을 얻었다.

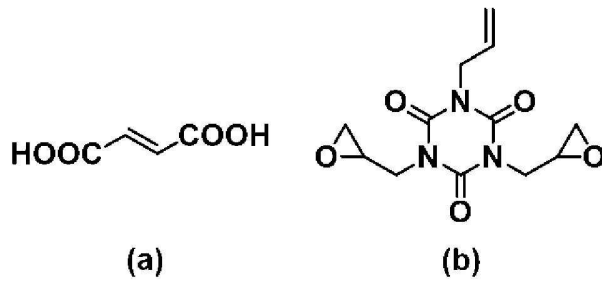
[0185] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 46,200, Mw/Mn은 10.5였다.

[0186] [실시예 1-8]

[0187] <제1 공정>

[0188] 질소 분위기하, 300mL 반응 플라스크에, (a)성분인 푸마르산(도쿄카세이코교(주)제) 8.24g(0.071mol), (b)성분인 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트(시코쿠카세이코교(주)제, 제품명 MA-DGIC) 20.0g(0.071mol), 벤질트리에틸암모늄클로라이드(도쿄카세이코교(주)제) 1.617g(0.0071mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 122.57g을 도입하고, 고형분 농도가 20질량%인 원료 용액을 조제했다. 이어서 이 용액을 120℃에서 가열 환류를 행하고 8시간 반응시켜, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액에 양이온 교환 수지(제품명:다우엑스[등록상표] 550A, 무로마치테크노스(주)), 음이온 교환 수지(제품명:엠버라이트[등록상표] 15JWET, 오르가노(주))를 각각 원료 용액의 고형분과 동량 가하고, 실온에서 4시간 이온 교환 처리를 행함으로써 미반응의 모노머 성분이나 반응에 사용한 촉매를 제거하고, 이것을 GPC 측정 및 제2 공정에 제공했다.

[0189] GPC 측정의 결과, 얻어진 조폴리머의 Mw는 4,600, Mw/Mn은 3.1이었다.



[0190]

[0191] <제2 공정>

[0192] 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 50g을 25℃로 조정한 시클로헥틸메틸에테르 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분간 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40 ϕ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 얻어진 침전물을 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g에 용해시키고, 얻어진 폴리머 용액을 시클로헥틸메틸에테르 500g(반응액에 대하여 10질량배)에 30분에 걸쳐 가하여 재침전시키고, 추가로 30분 교반했다. 얻어진 침전물을 기리야마 깔때기(40 ϕ) 및 여과지(5A)를 사용하여 감압하에서 흡인 여과했다. 감압 건조기를 사용하여 60℃에서 건조시켜, 목적으로 하는 정제 폴리머 4.9g을 얻었다.

[0193] GPC 측정의 결과, 얻어진 정제 폴리머의 Mw는 5,100, Mw/Mn은 2.9였다.

[0194] <저분자량 성분의 감소율>

[0195] 실시예 1-1~1-8에 있어서, 조폴리머 및 정제 폴리머에 포함되는 Mw가 1,000 이하인 저분자량 성분의 함유율을 비교함으로써, 제2 공정의 실시의 효과를 조사했다.

[0196] 저분자량 성분의 함유율 및 그 감소율은 이하의 순서로 산출했다.

[0197] (1)저분자량 성분의 함유율

[0198] 가로축:용출 시간, 세로축:검출 강도의 GPC 그래프에 있어서, 표준 폴리스티렌(PS) 환산에 있어서의 Mw 1,000 이하의 영역을 적분하여 얻어진 값을 전체 영역의 적분값을 사용하여 계산함으로써 산출했다.

[0199] (2)저분자량 성분의 감소율

[0200] 상기 (1)에서 얻어진 저분자량 성분의 함유율로부터, 이하의 식에 의해 산출했다.

[0201] $[1-(\text{정제 폴리머의 저분자량 성분 함유율} \div \text{조폴리머의 저분자량 성분 함유율})] \times 100(\text{질량}\%)$

[0202] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	Mw		저분자량 성분 함유율 (질량%)		저분자량 성분 감소율 (질량%)
	조폴리머	정제 폴리머	조폴리머	정제 폴리머	
실시예 1-1	10,300	15,600	18.0	0.3	98.3
실시예 1-2	12,800	27,000	14.5	0.1	99.3
실시예 1-3	4,700	7,600	23.7	0.6	97.5
실시예 1-4	6,400	10,300	14.2	0.7	95.1
실시예 1-5	6,700	10,000	27.3	9.1	66.7
실시예 1-6	4,100	5,700	36.6	22.0	39.9
실시예 1-7	33,400	46,200	17.4	3.8	78.2
실시예 1-8	4,600	5,100	20.5	9.3	54.6

[0203]

- [0204] [2]레지스트 하층막 형성용 조성물의 조제
- [0205] <실시예 2-1>
- [0206] 실시예 1-1에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0207] <실시예 2-2>
- [0208] 실시예 1-1에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술포살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0209] <실시예 2-3>
- [0210] 실시예 1-2에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0211] <실시예 2-4>
- [0212] 실시예 1-2에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술포살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0213] <실시예 2-5>
- [0214] 실시예 1-3에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0215] <실시예 2-6>
- [0216] 실시예 1-3에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술포살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0217] <실시예 2-7>
- [0218] 실시예 1-4에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0219] <실시예 2-8>
- [0220] 실시예 1-4에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술포살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0221] <실시예 2-9>
- [0222] 실시예 1-5에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:

명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0223] <실시예 2-10>

[0224] 실시예 1-5에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0225] <실시예 2-11>

[0226] 실시예 1-6에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0227] <실시예 2-12>

[0228] 실시예 1-6에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0229] <실시예 2-13>

[0230] 실시예 1-7에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0231] <실시예 2-14>

[0232] 실시예 1-7에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0233] <실시예 2-15>

[0234] 실시예 1-8에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0235] <실시예 2-16>

[0236] 실시예 1-8에서 얻어진 정제 폴리머 0.97g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 69.13g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0237] <비교예 1-1>

[0238] 실시예 1-1의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

- [0239] <비교예 1-2>
- [0240] 실시예 1-1의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0241] <비교예 1-3>
- [0242] 실시예 1-2의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0243] <비교예 1-4>
- [0244] 실시예 1-2의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0245] <비교예 1-5>
- [0246] 실시예 1-3의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0247] <비교예 1-6>
- [0248] 실시예 1-3의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0249] <비교예 1-7>
- [0250] 실시예 1-4의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0251] <비교예 1-8>
- [0252] 실시예 1-4의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0253] <비교예 1-9>
- [0254] 실시예 1-5의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트

리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0255] <비교예 1-10>

[0256] 실시예 1-5의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0257] <비교예 1-11>

[0258] 실시예 1-6의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0259] <비교예 1-12>

[0260] 실시예 1-6의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0261] <비교예 1-13>

[0262] 실시예 1-7의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0263] <비교예 1-14>

[0264] 실시예 1-7의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0265] <비교예 1-15>

[0266] 실시예 1-8의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, p-페놀술폰산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제했다.

[0267] <비교예 1-16>

[0268] 실시예 1-8의 제1 공정에서 얻어진 조폴리머 용액 4.86g에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(니혼사이테크인더스트리즈(주), 상품명:POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.24g, 5-술폰살리실산(도쿄카세이코교(주)) 0.024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.24g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.63g을 가하여 용액으로 했다. 그 후, 구멍 직경 0.01 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 사용하여 여과하고, 레지스트 하층막 형성용 조성물을

조제했다.

[0269] 실시예 2-1~2-16 및 비교예 1-1~1-16에 있어서 사용한 폴리머와 산 촉매의 일람을 하기 표 2 및 표 3에 나타낸다.

[0270] 또한 표 1 중에 기재된 약호는 하기와 같다.

[0271] PSA:p-페놀술폰산

[0272] 5-SSA:5-술폰살리실산

표 2

	폴리머	Mw	Mw/Mn	산 촉매
실시예 2-1	실시예 1-1	15,600	1.9	PSA
실시예 2-2				5-SSA
실시예 2-3	실시예 1-2	27,000	2.1	PSA
실시예 2-4				5-SSA
실시예 2-5	실시예 1-3	7,600	1.5	PSA
실시예 2-6				5-SSA
실시예 2-7	실시예 1-4	10,300	1.8	PSA
실시예 2-8				5-SSA
실시예 2-9	실시예 1-5	10,000	3.8	PSA
실시예 2-10				5-SSA
실시예 2-11	실시예 1-6	5,700	3.9	PSA
실시예 2-12				5-SSA
실시예 2-13	실시예 1-7	46,200	10.5	PSA
실시예 2-14				5-SSA
실시예 2-15	실시예 1-8	5,100	2.9	PSA
실시예 2-16				5-SSA

[0273]

표 3

	폴리머	Mw	Mw/Mn	산 촉매
비교예 1-1	실시예 1-1 (조폴리머)	10,300	5.8	PSA
비교예 1-2				5-SSA
비교예 1-3	실시예 1-2 (조폴리머)	12,800	5.9	PSA
비교예 1-4				5-SSA
비교예 1-5	실시예 1-3 (조폴리머)	4,700	3.8	PSA
비교예 1-6				5-SSA
비교예 1-7	실시예 1-4 (조폴리머)	6,400	3.6	PSA
비교예 1-8				5-SSA
비교예 1-9	실시예 1-5 (조폴리머)	6,700	5.4	PSA
비교예 1-10				5-SSA
비교예 1-11	실시예 1-6 (조폴리머)	4,100	4.1	PSA
비교예 1-12				5-SSA
비교예 1-13	실시예 1-7 (조폴리머)	33,400	16.3	PSA
비교예 1-14				5-SSA
비교예 1-15	실시예 1-8 (조폴리머)	4,600	3.1	PSA
비교예 1-16				5-SSA

[0274]

[0275] <승화물량의 측정>

[0276] 직경 4인치의 실리콘 웨이퍼 기판에, 실시예 2-1~2-16 및 비교예 1-1~1-16에서 조제한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 스핀 코터로 1,500rpm, 60초간 도포했다. 레지스트 하층막 형성용 조성물이 도포된 웨이퍼를, 핫 플레이트가 일체화된 승화물량 측정 장치(국제공개 제2007/111147호 참조)에 세트하고, 120초간 베이크하여, 승화물을 QCM(Quartz Crystal Microbalance) 센서, 즉 전극이 형성된 수정진동자에 포집했다. QCM 센서는 수정진동자의 표면(전극)에 승화물이 부착되면 그 질량에 따라 수정진동자의 주파수가 변화하는(내려가는) 성질을 이용하여, 미량의 질량 변화를 측정할 수 있다.

[0277] 상세한 측정 순서는 이하와 같다. 승화물량 측정 장치의 핫 플레이트를 205℃로 승온시키고, 펌프 유량을 $1\text{m}^3/\text{s}$ 로 설정하고, 최초의 60초간은 장치 안정화를 위해 방치했다. 그 후 즉시 레지스트 하층막이 피복된 웨이퍼를 슬라이드 입구로부터 신속하게 핫 플레이트에 얹고, 60초의 시점부터 120초의 시점(60초간)의 승화물의 포집을 행했다. 또한 웨이퍼 상에 형성된 레지스트 하층막의 당초의 막두께는 35nm였다.

[0278] 또한 상기 승화물량 측정 장치의 QCM 센서와 포집 깔때기 부분의 접속이 되는 플로우 어태치먼트(검출 부분)에는 노즐을 부착하지 않고 사용했다. 그 때문에 센서(수정진동자)와의 거리가 30mm인 챔버 유닛의 유로(구경:32mm)로부터, 기류가 좁혀지지 않고 유입된다. 또 QCM 센서에는 전극으로서 규소와 알루미늄을 주성분으로 하는 재료(AlSi)를 사용하고, 수정진동자의 직경(센서 직경)이 14mm, 수정진동자 표면의 전극 직경이 5mm, 공진 주파수가 9MHz인 것을 사용했다.

[0279] 얻어진 주파수 변화를, 측정에 사용한 수정진동자의 고유값으로부터 그래프로 환산하고, 레지스트 하층막이 도포된 웨이퍼 1장의 승화물량을 분명히 했다. 표 4에 결과를 나타낸다.

[0280] 표 4 중, X는 제1 공정에서 합성한 조폴리머를 포함하는 조성물로 성막한 것을 나타내고, Y는 제2 공정에서 정제된 정제 폴리머를 포함하는 조성물로 성막한 것을 나타낸다. 표 4에서는 재침전에 의한 정제 공정의 유무에 따른 승화물에 대한 영향도 확인할 수 있다.

표 4

Y	X	Y의 승화물량/X의 승화물량
실시예 2-1	비교예 1-1	0.55
실시예 2-2	비교예 1-2	0.43
실시예 2-3	비교예 1-3	0.60
실시예 2-4	비교예 1-4	0.61
실시예 2-5	비교예 1-5	0.25
실시예 2-6	비교예 1-6	0.23
실시예 2-7	비교예 1-7	0.51
실시예 2-8	비교예 1-8	0.53
실시예 2-9	비교예 1-9	0.46
실시예 2-10	비교예 1-10	0.44
실시예 2-11	비교예 1-11	0.80
실시예 2-12	비교예 1-12	0.75
실시예 2-13	비교예 1-13	0.87
실시예 2-14	비교예 1-14	0.80
실시예 2-15	비교예 1-15	0.32
실시예 2-16	비교예 1-16	0.33

[0281]

[0282]

이상으로부터 본 발명에 따른 제조 방법에 의하면, 재침전에 의한 정제 공정을 실시함으로써, 합성한 폴리머에 포함되는 저분자량 성분의 함유량을 대폭 저감시킬 수 있는 것이 확인되었다(표 4 참조).

[0283]

또 정제 폴리머를 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물로부터 얻어진 레지스트 하층막(실시예 2-1~2-16)은, 조폴리머를 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물로부터 얻어진 레지스트 하층막(비교예 1-1~1-16)과 비교하여 보다 승화물의 발생이 억제되어 있다는 결과가 얻어졌다.