



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0041932  
(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) C08F 12/30 (2006.01)  
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/11 (2013.01)  
C08F 12/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7003870  
(22) 출원일자(국제) 2022년07월26일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년02월01일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/028778  
(87) 국제공개번호 WO 2023/017728  
국제공개일자 2023년02월16일

(30) 우선권주장  
JP-P-2021-130632 2021년08월10일 일본(JP)

(71) 출원인  
제이에스알 가부시끼가이샤  
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오

(72) 발명자  
고마츠, 히로유키  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 도바시, 마사토  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **반도체 기관의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물**

**(57) 요약**

내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하는 반도체 기관의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공할 것을 목적으로 한다. 기관에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 레지스트막 형성용 조성물을 도공하는 공정과, 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 방사선에 의해 노광하는 공정과, 적어도 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하고, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체와, 용매를 함유하는, 반도체 기관의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/038* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

*G03F 7/322* (2013.01)

*H01L 21/0274* (2013.01)

(72) 발명자

**데이, 사토시**

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시  
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**에하라, 겐코**

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시  
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**요시나카, 쇼**

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시  
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**요네다, 에이지**

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시  
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**가타기리, 다카시**

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시  
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

## 명세서

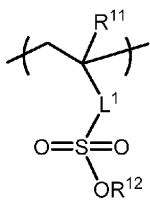
### 청구범위

#### 청구항 1

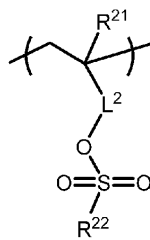
기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,  
 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 레지스트막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,  
 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 방사선에 의해 노광하는 공정과,  
 적어도 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정  
 을 구비하고,  
 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이,  
 술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체와,  
 용매  
 를 함유하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체가 하기 식 (1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는, 반도체 기판의 제조 방법.



(1)



(2)

(식 (1) 및 (2) 중,  $R^{11}$  및  $R^{21}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.  $R^{12}$  및  $R^{22}$ 는 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.  $L^1$ 은 단결합 또는 2가의 연결기이다.  $L^2$ 는 2가의 연결기이다.)

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정 전에, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 상기 레지스트 하층막을 200℃ 이상으로 가열하는 공정을 더 구비하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방사선이 KrF 엑시머 레이저, 전자선 또는 극단 자외선인, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레지스트 하층막의 막 두께가 20nm 이하인, 반도체 기판의 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정에 있어서 사용되는 현상액이, 염기성액인, 반도체 기관의 제조 방법.

**청구항 7**

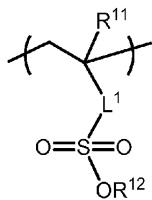
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정 전에, 기관에 직접 또는 간접으로 규소 함유막을 형성하는 공정을 더 구비하는, 반도체 기관의 제조 방법.

**청구항 8**

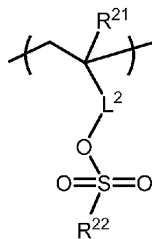
술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체와,  
용매  
를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 중합체가 하기 식 (1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(1)



(2)

(식 (1) 및 (2) 중, R<sup>11</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R<sup>12</sup> 및 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>1</sup>은 단결합 또는 2가의 연결기이다. L<sup>2</sup>는 2가의 연결기이다.)

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 2가의 탄화수소기를 갖는 2가의 기인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 11**

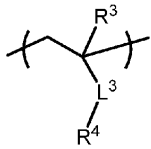
제10항에 있어서, 상기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>에 있어서의 2가의 탄화수소기가 2가의 방향족 탄화수소기인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>12</sup> 및 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로, 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 13**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가, 하기 식 (3)으로 표시되는 반복 단위(상기 식 (1) 및 (2)인 경우를 제외한다.)를 더 갖는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(3)

(식 (3) 중, R<sup>3</sup>은 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>3</sup>은 단결합 또는 2가의 연결기이다. R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.)

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 L<sup>3</sup>은 단결합이고, 상기 R<sup>4</sup>는 치환 혹은 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 비치환의 1가의 복소환기인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

#### 청구항 15

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 상기 식 (1)로 표시되는 반복 단위 및 상기 식 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유 비율이 1몰% 이상 70몰% 이하인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

#### 청구항 16

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 블록 공중합체인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

#### 청구항 17

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제를 더 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

#### 청구항 18

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 상기 용매 이외의 성분 에 차지하는 상기 중합체의 함유 비율이 10질량% 이상인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 예를 들어 기판 상에 유기 하층막, 규소 함유막 등의 레지스트 하층막을 개재하여 적층된 레지스트막을 노광 및 현상해서 레지스트 패턴을 형성하는 다층 레지스트 프로세스가 사용되고 있다. 이 프로세스에서는, 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 마스크로 해서 더욱 기판을 에칭함으로써, 반도체 기판에 원하는 패턴을 형성할 수 있다.

[0003] 근년, 반도체 디바이스의 고집적화가 더 진행되고 있고, 사용하는 노광광이 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm)로부터, 극단 자외선(13.5nm, 이하, 「EUV」라고도 한다.)으로 단파장화되는 경향이 있다. 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대해서, 다양한 검토가 행해지고 있다(국제공개 제2013/141015호 참조).

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2013/141015호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 레지스트 하층막에는 레지스트 조성물의 용매에 대한 내용매성이나, 레지스트막 저부에서의 패턴의 밑단 끝림을 억제해서 레지스트 패턴의 직사각형성을 확보하는 패턴 직사각형성이 요구되고 있다.
- [0006] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초해서 이루어진 것으로, 그 목적은, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하는 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명은 일 실시 형태에 있어서,
- [0008] 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,
- [0009] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 레지스트막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,
- [0010] 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 방사선에 의해 노광하는 공정과,
- [0011] 적어도 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정
- [0012] 을 구비하고,
- [0013] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이,
- [0014] 술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체(이하, 「[A] 중합체」라고도 한다.)와,
- [0015] 용매(이하, 「[C] 용매」라고도 한다.)
- [0016] 를 함유하는, 반도체 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명은, 다른 실시 형태에 있어서,
- [0018] 술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체와,
- [0019] 용매
- [0020] 를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0021] 당해 반도체 기판의 제조 방법에 의하면, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하기 위해서, 반도체 기판을 효율적으로 제조할 수 있다. 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에 의하면, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 막을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은 반도체 디바이스의 제조 등에 적합하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 발명의 제각기 실시 형태에 따른 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0023] 《반도체 기판의 제조 방법》
- [0024] 당해 반도체 기판의 제조 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정 (I)」이라고도 한다.)과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 레지스트막 형성용 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정 (II)」라고도 한다.)과, 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 방사선에 의해 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 한다.)과, 적어도 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 한다.)을 구비한다.

[0025] 당해 반도체 기관의 제조 방법에 의하면, 상기 도공 공정 (I)에 있어서 소정의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용함으로써, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성할 수 있기 때문에, 양호한 패턴 형상을 갖는 반도체 기관을 제조할 수 있다.

[0026] 당해 반도체 기관의 제조 방법은, 상기 도공 공정 (II) 전에, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 상기 레지스트 하층막을 200℃ 이상으로 가열하는 공정(이하, 「가열 공정」이라고도 한다.)을 더 구비하는 것이 바람직하다.

[0027] 당해 반도체 기관의 제조 방법은, 필요에 따라, 상기 도공 공정 (I)보다 전에, 기관에 직접 또는 간접으로 규소 함유막을 형성하는 공정(이하, 「규소 함유막 형성 공정」이라고도 한다.)을 더 구비하고 있어도 된다.

[0028] 이하, 당해 반도체 기관의 제조 방법에 사용하는 레지스트 하층막 형성용 조성물, 그리고 적합한 공정인 가열 공정 및 임의 공정인 규소 함유막 형성 공정을 구비하는 경우의 각 공정에 대해서 설명한다.

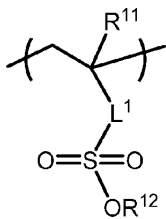
[0029] <레지스트 하층막 형성용 조성물>

[0030] 레지스트 하층막 형성용 조성물(이하, 「조성물」이라고도 한다.)은 [A] 중합체와 [C] 용매를 함유한다. 당해 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 중합체와 [C] 용매를 함유함으로써, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성할 수 있다. 그 이유는 분명치는 않지만, 이하와 같이 추정된다. 레지스트 하층막 형성용 조성물의 주요 성분으로서 술폰산이 보호된 술폰산에스테르 구조를 갖는 중합체(즉, [A] 중합체)를 사용하고 있으므로, 유기 용매에 대한 용해성을 저감시킬 수 있다. 또한, 레지스트 하층막중의 술폰산에스테르의 분해에 의해 발생한 술폰산이 노광 공정에 있어서 노광부에 있어서의 레지스트막 저부에 산을 공급하고, 레지스트막 저부에서의 현상액에의 용해성을 높여서 패턴 직사각형성을 발휘할 수 있다.

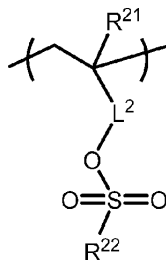
[0031] <[A] 중합체>

[0032] [A] 중합체는 술폰산에스테르 구조를 갖는다. 당해 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [A] 중합체를 함유할 수 있다.

[0033] [A] 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (1)」이라고도 한다.) 및 하기 식 (2)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (2)」라고도 한다.)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다. [A] 중합체가 반복 단위 (1) 및 반복 단위 (2)의 한쪽 또는 양쪽을 가짐으로써, [A] 중합체에 적합하게 술폰산에스테르 구조를 도입할 수 있다.



(1)



(2)

[0034]

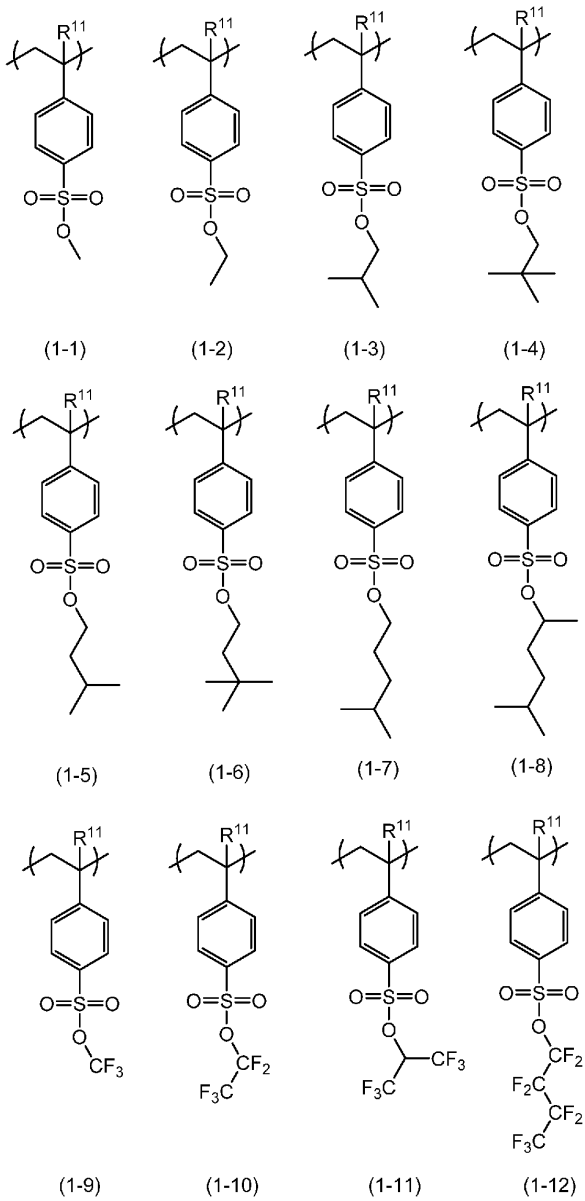
[0035] 상기 식 (1) 및 (2) 중, R<sup>11</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. R<sup>12</sup> 및 R<sup>22</sup>는 각각 독립적으로, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>1</sup>은 단결합 또는 2가의 연결기이다. L<sup>2</sup>는 2가의 연결기이다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 「탄화수소기」에는, 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 포함된다. 이 「탄화수소기」에는, 포화 탄화수소기 및 불포화탄화수소기가 포함된다. 「쇠상 탄화수소기」란, 환 구조를 포함하지 않고, 쇠상 구조만으로 구성된 탄화수소기를 의미하고, 직쇄상 탄화수소기 및 분지쇄상 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환 구조만을 포함하고, 방향족 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 의미하고, 단환의 지환식 탄화수소기 및 다환의 지환식 탄화수소기의 양쪽을 포함한다(단, 지환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조를 포함하고 있어도 된다). 「방향족

탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 의미한다(단, 방향환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 지환 구조나 쇄상 구조를 포함하고 있어도 된다).

- [0037] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등의 알킬기; 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0038] 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 시클로알케닐기; 노르보르닐기, 아다만틸기, 트리시클로데실기 등의 가교환 포화 탄화수소기; 노르보르네닐기, 트리시클로데세닐기 등의 가교환 불포화탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0039] 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 피레닐기 등을 들 수 있다.
- [0040]  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇄상 탄화수소기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기 등의 알콕시 카르보닐옥시기, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기 등의 아실기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.
- [0041] 그 중에서도,  $R^{11}$  및  $R^{21}$ 로서는, 반복 단위 (1) 및 (2)를 부여하는 단량체의 공중합성의 점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0042] 한편,  $R^{12}$ 로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 2 내지 10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3 내지 10의 분지 알킬기가 더욱 바람직하다. 이들은 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0043]  $R^{22}$ 로서는, 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 페닐기가 보다 바람직하다. 이들은 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0044] 상기 식 (1) 및 (2) 중,  $L^1$  및  $L^2$ 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 2가의 탄화수소기를 갖는 2가의 기인 것이 바람직하다.  $L^1$  및  $L^2$ 에 있어서의 2가의 탄화수소기로서는, 상기  $R^{11}$ 에 있어서의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다. 2가의 탄화수소기가 치환기를 갖는 경우의 치환기로서는,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 가 치환기를 갖는 경우로서 예로 든 치환기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0045] 상기  $L^1$  및  $L^2$ 에 있어서의 2가의 탄화수소기는, 2가의 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기인 것이 보다 바람직하고, 벤젠디일기 또는 나프탈렌디일기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0046] 그 중에서도,  $L^1$  및  $L^2$ 로서는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 알칸디일기, 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기 또는 이들의 조합이 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기, 벤젠디일기, 나프탈렌디일기 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 벤젠디일기, 또는 벤젠디일기와 메탄디일기와의 조합이 더욱 바람직하다.  $L^2$ 로서는, 벤젠디일기와 메탄디일기와의 조합이 특히 바람직하다.
- [0047] 상기  $R^{12}$  및  $R^{22}$ 는 각각 독립적으로, 불소 원자를 갖는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기여도 된다.  $R^{12}$  및  $R^{22}$ 에 불소 원자를 도입함으로써, 반복 단위 (1) 및 (2)의 레지스트 하층막의 표면층에의 편재가 촉진되어, 레지스트 하층막의 내용매성 및 패턴 직사각형성을 보다 향상시킬 수 있다.  $R^{12}$  및  $R^{22}$ 로서는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 1가의 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기 또는 퍼플루오로부틸기가 더욱 바람직하다.

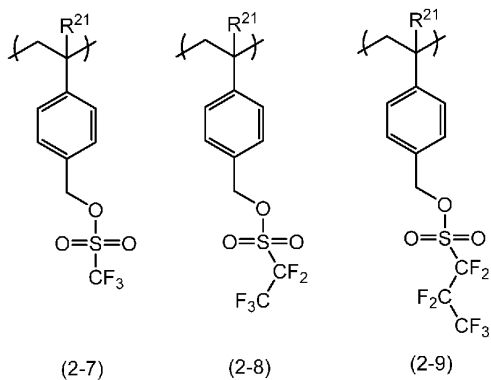
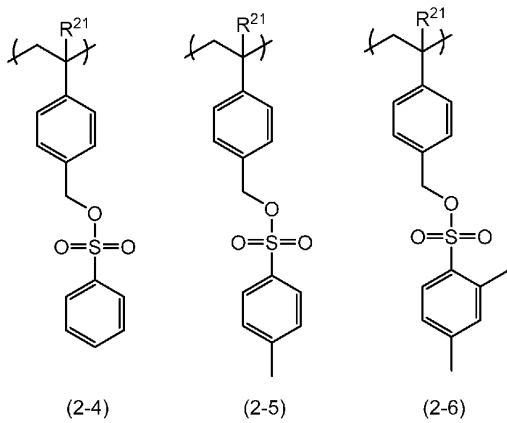
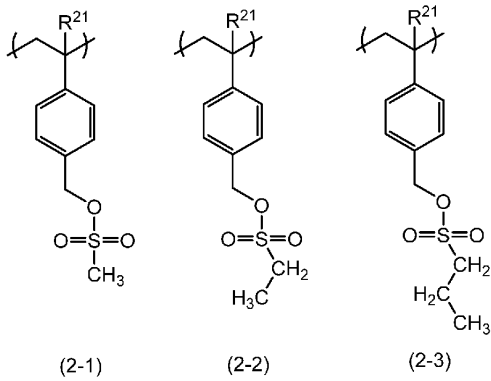
[0048] 반복 단위 (1)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (1-1) 내지 (1-12)로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.



[0049]

[0050] 상기 식 (1-1) 내지 (1-12) 중,  $R^{11}$ 은 상기 식 (1)과 동일한 의미이다. 그 중에서도, 상기 식 (1-4), (1-8), (1-12)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.

[0051] 반복 단위 (2)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (2-1) 내지 (2-9)로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.



[0052]

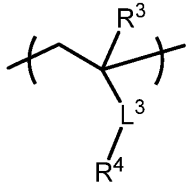
[0053] 상기 식 (2-1) 내지 (2-9) 중, R<sup>21</sup>은 상기 식 (2)와 동일한 의미이다. 그 중에서도, 상기 식 (2-1), (2-5), (2-7)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.

[0054]

[A] 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 반복 단위 (1) 또는 (2)의 함유 비율(양자를 포함하는 경우에는 합계의 함유 비율)의 하한은 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하고, 20몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한은 100몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 50몰%가 특히 바람직하다. 반복 단위 (1) 또는 (2)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 내용매성 및 패턴 직사각형성을 높은 레벨로 발휘할 수 있다.

[0055]

[A] 중합체는, 하기 식 (3)으로 표시되는 반복 단위(상기 식 (1) 및 (2)인 경우를 제외한다.) 이하, 「반복 단위 (3)」이라고도 한다.)를 더 갖는 것이 바람직하다. [A] 중합체는, 반복 단위 (3)을 1종 또는 2종 이상 갖고 있어도 된다.



(3)

[0056]

[0057] 상기 식 (3) 중, R<sup>3</sup>은 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>3</sup>은 단결합 또는 2가의 연결기이다. R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 또한, 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 갖는 기이다.

[0058] R<sup>3</sup>으로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예로 든 기 등을 적합하게 채용할 수 있다.

[0059] L<sup>3</sup>으로 표현되는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서 예로 든 기 등을 적합하게 채용할 수 있다. L<sup>3</sup>으로서는 단결합이 바람직하다.

[0060] R<sup>4</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>로 표현되는 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기나, 치환 혹은 비치환의 1가의 복소환기, 이들 기의 탄소-탄소간 또는 탄소쇄 말단에, -CO-, -CS-, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 혹은 -NR'-, 또는 이들 중 2종 이상 조합을 포함하는 기 등이 적합하게 들 수 있다. R'는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다. 상기 치환 혹은 비치환의 1가의 탄화수소기로서는, 치환 혹은 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기가 바람직하다.

[0061] 상기 유기기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환하는 치환기로서는, 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 치환기로서 예로 든 기 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 복소환기로서는, 방향족 복소환 구조로부터 수소 원자를 1개 제거한 기 및 지환 복소환 구조로부터 수소 원자를 1개 제거한 기를 들 수 있다. 헤테로 원자를 도입함으로써 방향족성을 갖는 5원환의 방향족 구조도 복소환 구조에 포함된다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어

[0064] 푸란, 피란, 벤조푸란, 벤조피란 등의 산소 원자 함유 방향족 복소환 구조;

[0065] 피롤, 이미다졸, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페나진, 카르바졸 등의 질소 원자 함유 방향족 복소환 구조;

[0066] 티오펜 등의 황 원자 함유 방향족 복소환 구조;

[0067] 티아졸, 벤조티아졸, 티아진, 옥사진 등의 복수의 헤테로 원자를 함유하는 방향족 복소환 구조 등을 들 수 있다.

[0068] 상기 지환 복소환 구조로서는, 예를 들어

[0069] 옥시란, 옥세탄, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥솔란, 디옥산 등의 산소 원자 함유 지환 복소환 구조;

[0070] 아지리딘, 피롤리딘, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 등의 질소 원자 함유 지환 복소환 구조;

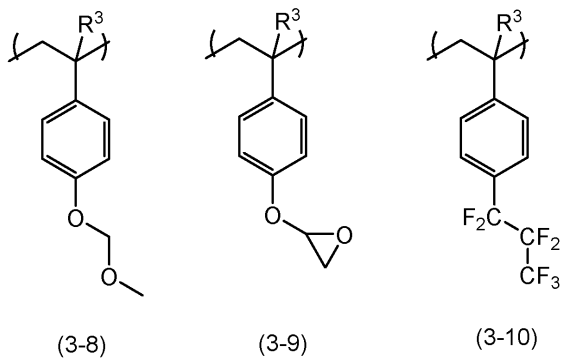
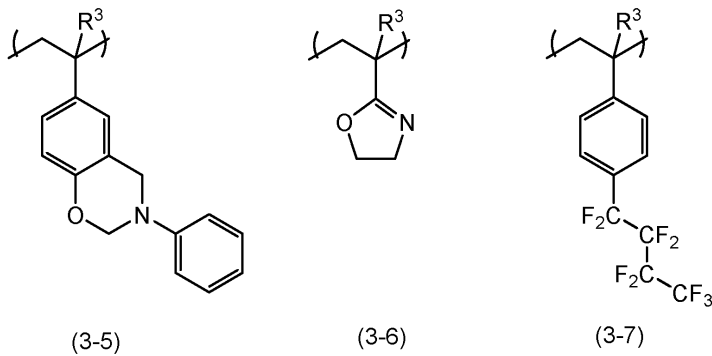
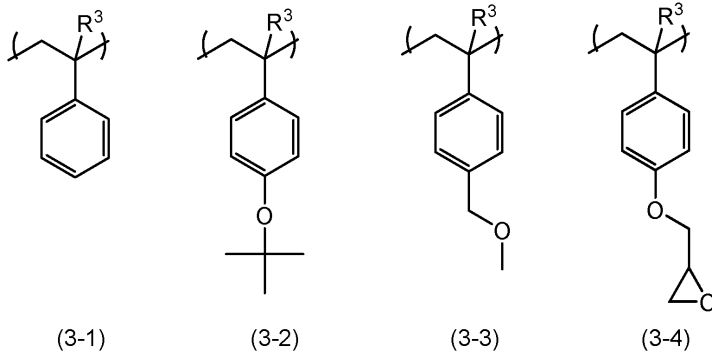
[0071] 티에탄, 티올란, 티안 등의 황 원자 함유 지환 복소환 구조;

[0072] 옥사졸린, 모르폴린, 옥사 티올란, 옥사진, 티오모르폴린 등의 복수의 헤테로 원자를 함유하는 지환 복소환 구조, 벤조옥사진 등의 지환 복소환 구조와 방향족 구조가 조합된 구조 등을 들 수 있다.

[0073] 환상 구조로서, 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 및 환상 아세탈을 포함하는 구조도 들 수 있다.

[0074] 반복 단위 (3)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 내지 (3-10)으로 표시되는 반복 단위 등을 들 수

있다.



[0075]

[0076] 상기 식 (3-1) 내지 (3-10) 중, R<sup>3</sup>은 상기 식 (3)과 동일한 의미이다. 그 중에서도, 상기 식 (3-1) 내지 (3-7)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.

[0077]

[A] 중합체가 반복 단위 (3)을 갖는 경우, [A] 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 반복 단위 (3)의 함유 비율(복수종을 포함하는 경우에는 합계의 함유 비율)의 하한은 10몰%가 바람직하고, 20몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유량의 상한은 95몰%가 바람직하고, 90몰%가 보다 바람직하고, 80몰%가 더욱 바람직하고, 70몰%가 특히 바람직하다. 반복 단위 (3)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 내용매성 및 패턴 직사각형성을 높은 레벨로 발휘할 수 있다.

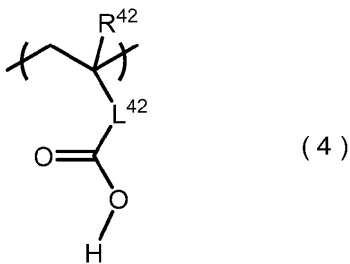
[0078]

[A] 중합체는, 기타 반복 단위로서, 말레산, 무수 말레산, 말레이미드 유도체 등에서 유래하는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0079]

[A] 중합체의 중량 평균 분자량의 하한으로서는 500이 바람직하고, 1000이 보다 바람직하고, 1500이 더욱 바람직하고, 2000이 특히 바람직하다. 상기 분자량의 상한으로서는 10000이 바람직하고, 9000이 보다 바람직하고, 8000이 더욱 바람직하고, 7000이 특히 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량의 측정 방법은, 실시예의 기재에 의한다.

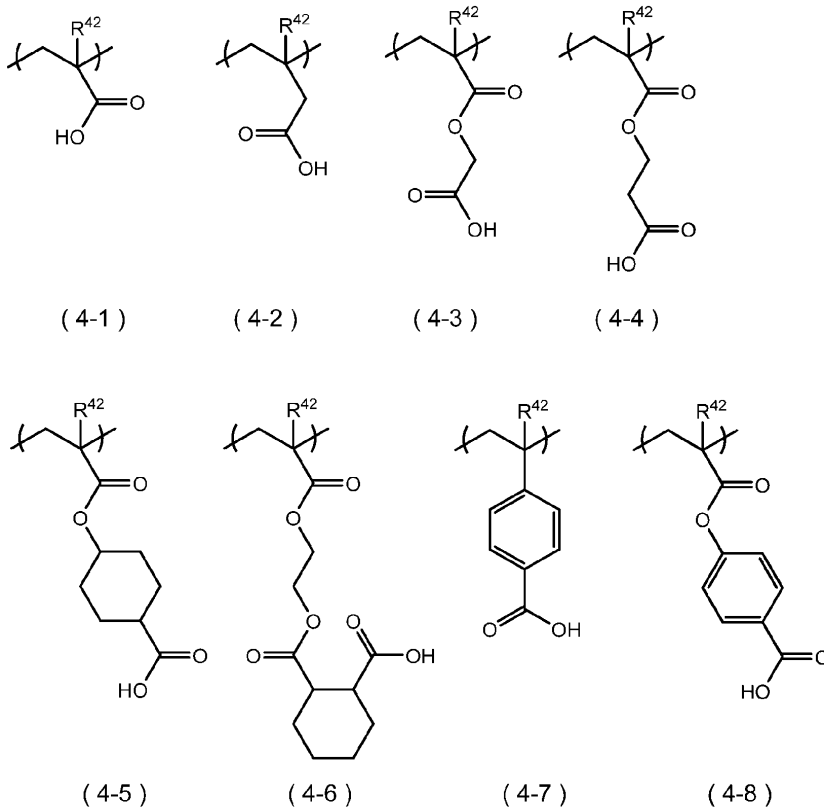
- [0080] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 [A] 중합체의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체 및 [C] 용매의 합계 질량 중, 1질량%가 바람직하고, 2질량%가 보다 바람직하고, 3질량%가 더욱 바람직하고, 4질량%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 [A] 중합체 및 [C] 용매의 합계 질량 중, 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 12질량%가 더욱 바람직하고, 10질량%가 특히 바람직하다.
- [0081] 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 [C] 용매 이외의 성분에 차지하는 [A] 중합체의 함유 비율의 하한은 10질량%가 바람직하고, 20질량%가 보다 바람직하고, 30질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한은 100질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 80질량%가 더욱 바람직하다.
- [0082] [[A] 중합체의 합성 방법]
- [0083] [A] 중합체는, 단량체의 종류에 따라 라디칼 중합, 이온 중합, 중축합, 중부가, 부가 축합 등을 행함으로써 합성할 수 있다. 예를 들어, [A] 중합체를 라디칼 중합으로 합성하는 경우, 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하고, 적당한 용제 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0084] 상기 라디칼 중합 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트, 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조계 라디칼 개시제; 벤조일퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 과산화물계 라디칼 개시제 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 중합에 사용되는 용제로서는, 후술하는 [C] 용매를 적합하게 채용할 수 있다. 이들 중합에 사용되는 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0086] 상기 중합에 있어서의 반응 온도로서는, 통상 40℃ 내지 150℃이고, 50℃ 내지 120℃가 바람직하다. 반응 시간으로서는, 통상 1시간 내지 48시간이고, 1시간 내지 24시간이 바람직하다.
- [0087] [다른 중합체]
- [0088] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 중합체 이외에, 반복 단위 (1) 및 (2)를 포함하지 않는 중합체(이하, 「[B] 중합체」라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다. 당해 조성물은 1종 또는 2종 이상의 [B] 중합체를 함유할 수 있다.
- [0089] [B] 중합체는 하기 식 (4)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (4)」 모두 한다.)를 갖는 것이 바람직하다.



- [0090]
- [0091] (식 (4) 중, R<sup>42</sup>는 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>42</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기이다.)
- [0092] 상기 식 (4) 중, R<sup>42</sup>로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R<sup>11</sup>로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 나타낸 기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0093] 상기 식 (4) 중, L<sup>42</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (1)의 L<sup>1</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서 나타낸 기를 적합하게 채용할 수 있다. L<sup>42</sup>로서는, 단결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 알칸디일기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 아릴렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의

조합이 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기, 탄소수 5 내지 7의 시클로알킬렌기, 페닐렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의 조합이 보다 바람직하다.

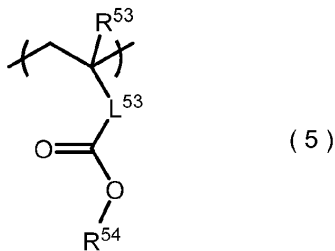
[0094] 반복 단위 (4)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (4-1) 내지 (4-8)로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.



[0095] 상기 식 (4-1) 내지 (4-8) 중,  $R^{42}$ 는 상기 식 (4)과 동일한 의미이다.

[0097] [B] 중합체가 반복 단위 (4)를 갖는 경우, [B] 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 반복 단위 (4)의 함유 비율의 하한은 10몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한은 99몰%가 바람직하고, 90몰%가 보다 바람직하고, 85몰%가 더욱 바람직하다.

[0098] [B] 중합체는, 하기 식 (5)로 표시되는 반복 단위(상기 식 (4)인 경우를 제외한다.)(이하, 「반복 단위 (5)」라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다.



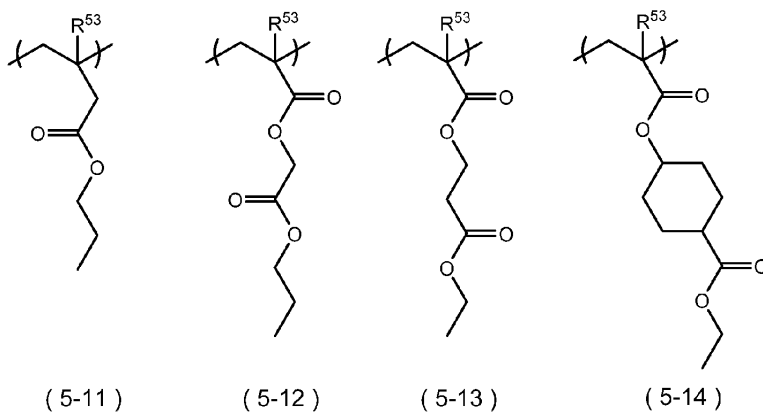
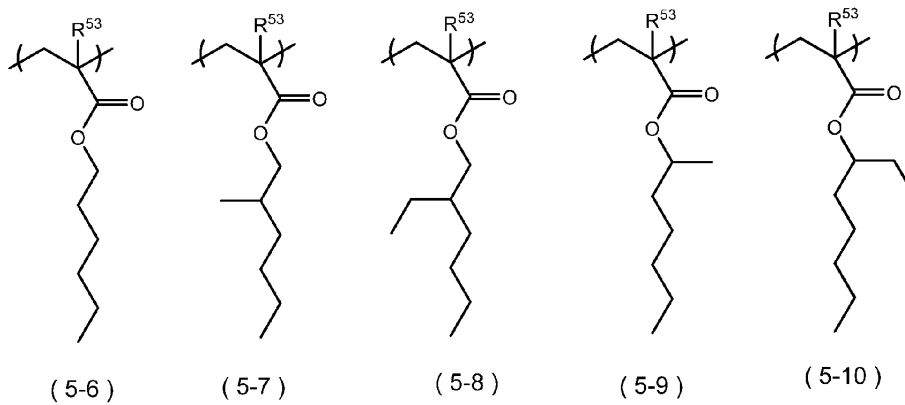
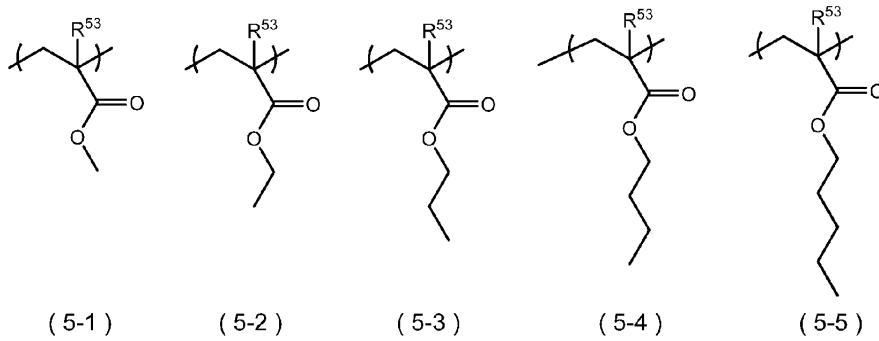
[0099] (식 (5) 중,  $R^{53}$ 은 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.  $L^{53}$ 은 단결합 또는 2가의 연결기이다.  $R^{54}$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.)

[0101] 상기 식 (5) 중,  $R^{53}$  및  $R^{54}$ 로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 각각 상기 식 (1)의  $R^{11}$ 로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 나타낸 기를 적당하게 채용할 수 있다.  $R^{53}$ 으로서, 반복 단위 (5)를 부여하는 단량체의 공중합성의 점에서, 수소 원자 또는 메

틸기가 바람직하다.  $R^{54}$ 로서는, 탄소수 1 내지 15의 1가의 쇄상 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 1가의 분지쇄상 알킬기가 보다 바람직하다.  $R^{53}$  및  $R^{54}$ 가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는 상기 식 (1)의  $R^{11}$ 이 가질 수 있는 치환기가 적합하게 들 수 있다.

[0102] 상기 식 (5) 중,  $L^{53}$ 으로 표현되는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (1)의  $L^1$ 로 표현되는 2가의 연결기로서 나타낸 기를 적합하게 채용할 수 있다.  $L^{53}$ 으로서는, 단결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 알칸디일기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 시클로알킬렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의 조합이 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기, 탄소수 5 내지 7의 시클로알킬렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 단결합이 더욱 바람직하다.

[0103] 반복 단위 (5)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (5-1) 내지 (5-14)로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.

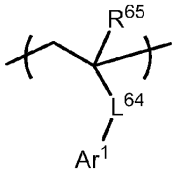


[0104] [0105] 상기 식 (5-1) 내지 (5-14) 중,  $R^{53}$ 은 상기 식 (5)과 동일한 의미이다.

[0106] [B] 중합체가 반복 단위 (5)를 갖는 경우, [B] 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 반복 단위 (5)의 함유 비율의 하한은 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상

한은 60몰%가 바람직하고, 40몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다.

[0107] [B] 중합체는, 하기 식 (6)로 표시되는 반복 단위(상기 식 (4) 및 상기 식 (5)인 경우를 제외한다.)(이하, 「반복 단위 (6)」이라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다.



(6)

[0108]

[0109] (식 (6) 중, R<sup>65</sup>는 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. L<sup>64</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기이다. Ar<sup>1</sup>은 환원수 6 내지 20의 방향환을 갖는 1가의 기이다.)

[0110] 본 명세서에 있어서, 「환원수」란, 환을 구성하는 원자의 수를 말한다. 예를 들어, 비페닐 환의 환원수는 12이고, 나프탈렌환의 환원수는 10이고, 플루오렌환의 환원수는 13이다.

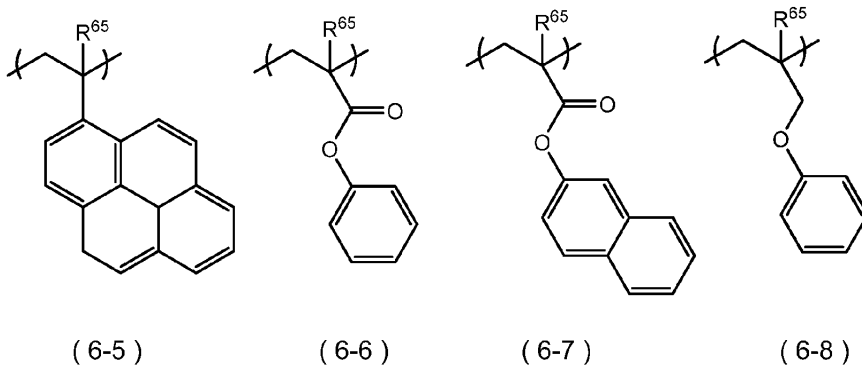
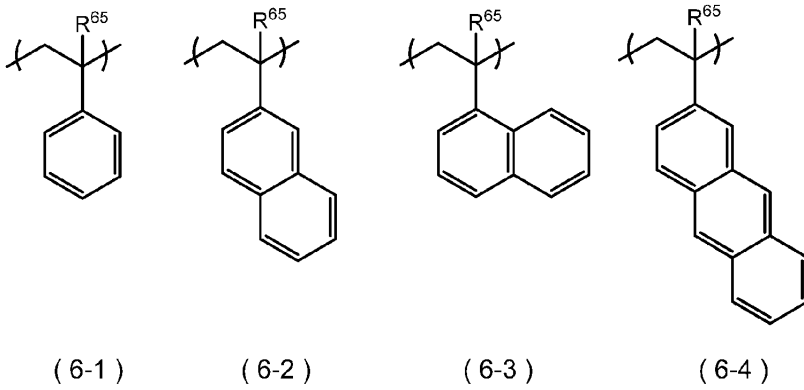
[0111] 상기 식 (6) 중, R<sup>65</sup>로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R<sup>11</sup>로 표현되는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 나타낸 기를 적합하게 채용할 수 있다. R<sup>65</sup>로서는, 반복 단위 (6)을 부여하는 단량체의 공중합성의 점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다. R<sup>65</sup>가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는 상기 식 (1)의 R<sup>11</sup>이 가질 수 있는 치환기가 적합하게 들 수 있다.

[0112] 상기 식 (6) 중, L<sup>64</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (1)의 L<sup>1</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서 나타낸 기를 적합하게 채용할 수 있다. L<sup>64</sup>로서는, 단결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 알칸디일기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 시클로알킬렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의 조합이 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기, 탄소수 5 내지 7의 시클로알킬렌기, 카르보닐기, 산소 원자 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 단결합이 더욱 바람직하다.

[0113] 상기 식 (4) 중, Ar<sup>1</sup>에 있어서의 환원수 6 내지 20의 방향환으로서, 예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 인덴환, 피렌환 등의 방향족 탄화수소환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트리아진환 등의 방향족 복소환, 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다. 상기 Ar<sup>1</sup>의 방향환은, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페날렌환, 페난트렌환, 피렌환, 플루오렌환, 페틸렌환 및 코로넨 환으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향족 탄화수소환인 것이 바람직하고, 벤젠환, 나프탈렌환 또는 피렌환인 것이 보다 바람직하다.

[0114] 상기 식 (6) 중, Ar<sup>1</sup>로 표현되는 환원수 6 내지 20의 방향환을 갖는 1가의 기로서는, 상기 Ar<sup>1</sup>에 있어서의 환원수 6 내지 20의 방향환으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등이 적합하게 들 수 있다.

[0115] 반복 단위 (6)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (6-1) 내지 (6-8)로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.

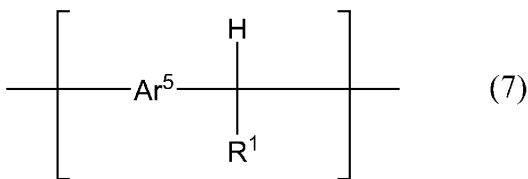


[0116]

[0117] 상기 식 (6-1) 내지 (6-8) 중, R<sup>65</sup>는 상기 식 (6)과 동일한 의미이다. 그 중에서도, 상기 식 (6-1)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.

[0118] [B] 중합체가 반복 단위 (6)을 갖는 경우, [B] 중합체를 구성하는 전체 반복 단위에 차지하는 반복 단위 (6)의 함유 비율의 하한은 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한은 80몰%가 바람직하고, 70몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하다.

[0119] [B] 중합체는, 상기 반복 단위 (4) 내지 (6)과 함께 또는 이들을 대신하여, 하기 식 (7)로 표시되는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (7)」이라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다.



[0120]

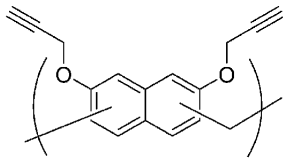
[0121] (식 (7) 중, Ar<sup>5</sup>는 환원수 5 내지 40의 방향환을 갖는 2가의 기이다. R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 60의 1가의 유기기이다.)

[0122] Ar<sup>5</sup>에 있어서의 환원수 5 내지 40의 방향환으로서, 상기 Ar<sup>1</sup>에 있어서의 환원수 6 내지 20의 방향환을 환원수 5 내지 40으로 확장한 방향환을 들 수 있다. Ar<sup>5</sup>로 표현되는 환원수 5 내지 40의 방향환을 갖는 2가의 기로서는, 상기 환원수 5 내지 40의 방향환으로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기 등이 적합하게 들 수 있다.

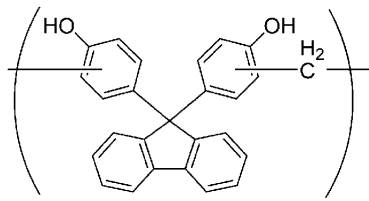
[0123] R<sup>1</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 60의 1가의 유기기로서는, 탄소수 1 내지 60의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간에 2개의 헤테로 원자 함유기를 갖는 기, 상기 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를

1가의 헤테로 원자 함유기에서 치환한 기 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.

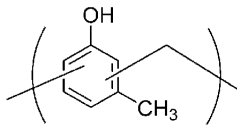
- [0124] 상기 탄소수 1 내지 60의 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (1)의 R<sup>11</sup>에 있어서의 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기를 탄소수 1 내지 60까지 확장한 기를 적합하게 채용할 수 있다.
- [0125] 2가 또는 1가의 헤테로 원자 함유기를 구성하는 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0126] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -CO-, -CS-, -NH-, -O-, -S-, 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다.
- [0127] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 히드록시기, 술폰닐기, 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.
- [0128] 반복 단위 (7)의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (7-1) 내지 (7-3)으로 표시되는 반복 단위 등을 들 수 있다.



(7-1)



(7-2)



(7-3)

- [0129]
- [0130] [B] 중합체의 중량 평균 분자량의 하한으로서 500이 바람직하고, 1000이 보다 바람직하고, 2000이 더욱 바람직하고, 3000이 특히 바람직하다. 상기 분자량의 상한으로서 10000이 바람직하고, 9000이 보다 바람직하고, 8000이 더욱 바람직하고, 7000이 특히 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량의 측정 방법은, 실시예의 기재에 의한다.
- [0131] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [B] 중합체를 포함하는 경우, [B] 중합체의 함유 비율의 하한으로서 [A] 중합체 및 [B] 중합체의 합계 질량 중, 10질량%가 바람직하고, 20질량%가 보다 바람직하고, 30질량%가 더욱 바람직하고, 40질량%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서 [A] 중합체 및 [C] 용매의 합계 질량 중, 90질량%가 바람직하고, 80질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하고, 60질량%가 특히 바람직하다.
- [0132] [[B] 중합체의 합성 방법]
- [0133] [B] 중합체는 [A] 중합체의 합성 방법과 마찬가지로 합성할 수 있다. 예를 들어, [B] 중합체를 라디칼 중합으로 합성하는 경우, 각 구조 단위를 부여하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제 등을 사용하고, 적당한 용제 중에서 중합함으로써 합성할 수 있다. 혹은, 상기 식 (7)의 Ar<sup>5</sup>를 부여하는 방향족 화합물과 R<sup>1</sup>을 부여하는 전구체로서의 알데히드 또는 알데히드 유도체와의 산 부가 축합에 의해 노볼락형의 [B] 중합체를 제조할 수 있다.
- [0134] <[C] 용매>
- [0135] [C] 용매는 [A] 중합체 및 필요에 따라 함유하는 임의 성분을 용해 또는 분산 할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다.
- [0136] [C] 용매로서는, 예를 들어 탄화수소계 용매, 에스테르계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매,

질소 함유계 용매 등을 들 수 있다. [C] 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

- [0137] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어 n-펜탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0138] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 아세트산 모노에스테르계 용매,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤계 용매, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트계 용매, 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0139] 알코올계 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올 등의 모노알코올계 용매, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매 등을 들 수 있다.
- [0140] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 2-헵타논 등의 쇠상 케톤계 용매, 시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매 등을 들 수 있다.
- [0141] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 n-부틸에테르 등의 쇠상 에테르계 용매, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르계 용매 등의 다가 알코올 에테르계 용매, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0142] 질소 함유계 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸아세트아미드 등의 쇠상 질소 함유계 용매, N-메틸피롤리돈 등의 환상 질소 함유계 용매 등을 들 수 있다.
- [0143] [C] 용매로서는, 알코올계 용매, 에테르계 용매 또는 에스테르계 용매가 바람직하고, 모노알코올계 용매, 다가 알코올 부분 에테르계 용매 또는 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트계 용매, 락트산에스테르계 용매가 보다 바람직하고, 4-메틸-2-펜탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 락트산에틸이 더욱 바람직하다.
- [0144] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 [C] 용매의 함유 비율의 하한으로서는 50질량%가 바람직하고, 60질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 99.9질량%가 바람직하고, 99질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하다.
- [0145] [임의 성분]
- [0146] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 임의 성분으로서, 예를 들어 상술한 [B] 중합체의 이외, 가교제, 산 발생제, 탈수제, 산 확산 제어제, 계면 활성제 등을 들 수 있다. 임의 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0147] ([D] 가교제)
- [0148] [D] 가교제의 종류는 특별히 한정되지 않고 공지된 가교제를 자유롭게 선택해서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 다관능 (메트)아크릴레이트류, 환상 에테르 함유 화합물류, 글리콜우릴류, 디이소시아나토류, 펄라민류, 벤조구아나민류, 다핵 페놀류, 다관능 티올 화합물, 폴리술피드 화합물, 술피드 화합물, 에서 선택되는 적어도 1종 이상을, 가교제로서 사용하는 것이 바람직하다. 당해 조성물이 [D] 가교제를 포함함으로써, [A] 중합체 및 필요에 따라 [B] 중합체의 가교를 진행시켜서, 레지스트 하층막의 내용매성을 향상시킬 수 있다.
- [0149] 다관능 (메트)아크릴레이트류로서는, 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 지방족 폴리히드록시화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 알킬렌옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 다관능 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어지는 다관능 우레탄 (메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0150] 구체적으로는, 예를 들어 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 헥사에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디헥사에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디헥사에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네

오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0151] 환상 에테르 함유 화합물류로서는, 예를 들어 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 3',4'-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, 비닐시클로헥센모노옥사이드1,2-에폭시-4-비닐시클로헥센, 1,2:8,9디에폭시리모넨 등의 옥시라닐기 함유 화합물; 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 2-에틸헥실옥세탄, 크실틸렌비스옥세탄, 3-에틸-3-[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸}옥세탄 등의 옥세타닐기 함유 화합물을 들 수 있다. 이들 환상 에테르 함유 화합물류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0152] 글리콜우릴류로서는, 예를 들어 테트라메틸올글리콜우릴, 테트라메톡시글리콜우릴, 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기 1 내지 4개가 메톡시메틸기화한 화합물, 또는 그의 혼합물, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기 1 내지 4개가 아실옥시메틸화한 화합물 또는 글리시딜글리콜우릴류 등을 들 수 있다.
- [0153] 글리시딜글리콜우릴류로서는, 예를 들어 1-글리시딜글리콜우릴, 1,3-디글리시딜글리콜우릴, 1,4-디글리시딜글리콜우릴, 1,6-디글리시딜글리콜우릴, 1,3,4-트리글리시딜글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라글리시딜글리콜우릴, 1-글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1-글리시딜-6a-메틸-글리콜우릴, 1,3-디글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1,4-디글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1,6-디글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1,3,4-트리글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1,3,4-트리글리시딜-6a-메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라글리시딜-3a-메틸글리콜우릴, 1-글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3-디글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,4-디글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,6-디글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3,4-트리글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라글리시딜-3a,6a-디메틸글리콜우릴, 1-글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,3-디글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,4-디글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,6-디글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,3,4-트리글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라글리시딜-3a,6a-디페닐글리콜우릴 등을 들 수 있다. 이들 글리콜우릴류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0154] 디이소시아나토류로서는, 예를 들어 2,3-톨릴렌다이소시아나토, 2,4-톨릴렌다이소시아나토, 3,4-톨릴렌다이소시아나토, 3,5-톨릴렌다이소시아나토, 4,4'-디페닐메탄다이소시아나토, 헥사메틸렌다이소시아나토, 1,4-시클로헥산다이소시아나토 등을 들 수 있다.
- [0155] 멜라민류로서는, 예를 들어 멜라민, 모노메틸올멜라민, 디메틸올멜라민, 트리메틸올멜라민, 테트라메틸올멜라민, 펜타메틸올멜라민, 헥사메틸올멜라민, 모노부틸올멜라민, 디부틸올멜라민, 트리부틸올멜라민, 테트라부틸올멜라민, 펜타부틸올멜라민, 헥사부틸올멜라민이나, 이들 메틸올멜라민류 혹은 부틸올멜라민류의 알킬화 유도체 등을 들 수 있다. 이들 멜라민류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0156] 벤조구아나민류로서는, 예를 들어 아미노기가 4개의 알콕시메틸기(알콕시메틸올기)로 변성되어 있는 벤조구아나민(테트라알콕시메틸벤조구아나민류(테트라알콕시메틸올 벤조구아나민류)), 예를 들어 테트라메톡시메틸벤조구아나민;
- [0157] 아미노기가 합해서 4개의 알콕시메틸기(특히 메톡시메틸기) 및 히드록시메틸기(메틸올기)로 변성되어 있는 벤조구아나민;
- [0158] 아미노기가 3개 이하의 알콕시메틸기(특히 메톡시메틸기)로 변성되어 있는 벤조구아나민;
- [0159] 아미노기가 합해서 3개 이하의 알콕시메틸기(특히 메톡시메틸기) 및 히드록시메틸기로 변성되어 있는 벤조구아나민; 등을 들 수 있다.
- [0160] 이들 벤조구아나민류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0161] 다핵 페놀류로서는, 예를 들어 4,4'-비페닐디올, 4,4'-메틸렌비스페놀, 4,4'-에틸리덴비스페놀, 비스페놀 A 등의 2핵 페놀류; 4,4',4"-메틸리덴트리스페놀, 4,4'-(1-(4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐)에틸리덴)비스페놀, 4,4'-(1-(4-(1-(4-히드록시-3,5-비스(메톡시메틸)페닐)-1-메틸에틸)페닐)에틸리덴)비스(2,6-비스(메톡시메틸)페놀) 등의 3핵 페놀류; 노볼락 등의 폴리페놀류 등을 들 수 있다. 이들 다핵 페놀류는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0162] 다관능 티올 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 머캡토기를 갖는 화합물이며, 구체적으로는 예를 들어, 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 2,3-부탄디티올, 1,5-펜탄디티올, 1,6-헥산디티올,

1,8-옥탄디티올, 1,9-노난디티올, 2,3-디머캡토-1-프로판올, 디티오에리트리티올, 2,3-디머캡토숙신산, 1,2-벤젠디티올, 1,2-벤젠디메탄티올, 1,3-벤젠디티올, 1,3-벤젠디메탄티올, 1,4-벤젠디메탄티올, 3,4-디머캡토톨루엔, 4-클로로-1,3-벤젠디티올, 2,4,6-트리메틸-1,3-벤젠디메탄티올, 4,4'-티오디페놀, 2-헥실아미노-4,6-디머캡토-1,3,5-트리아진, 2-디에틸아미노-4,6-디머캡토-1,3,5-트리아진, 2-시클로헥실아미노-4,6-디머캡토-1,3,5-트리아진, 2-디-n-부틸아미노-4,6-디머캡토-1,3,5-트리아진, 에틸렌글리콜비스(3-머캡토프로피오네이트), 부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸, 2,2'-(에틸렌디티오)디에탄티올, 2,2-비스(2-히드록시-3-머캡토프로폭시페닐프로판) 등의 2개의 머캡토기를 갖는 화합물, 1,2,6-헥산트리올트리티오글리콜레이트, 1,3,5-트리티오시아누르산, 트리메틸올프로판트리스(3-머캡토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트 등의 3개의 머캡토기를 갖는 화합물, 펜타에리트리티올테트라키스(2-머캡토아세테이트), 펜타에리트리티올테트라키스(2-머캡토프로피오네이트)펜타에리트리티올테트라키스(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리트리티올테트라키스(3-머캡토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-머캡토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 4개 이상의 머캡토기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 다관능티올 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0163] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [D] 가교제를 함유하는 경우, [D] 가교제의 함유량 하한으로서는 [A] 중합체 100질량부, 또는 [A] 중합체 및 [B] 중합체의 합계 100질량부에 대하여, 10질량부가 바람직하고, 20질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 300질량부가 바람직하고, 250질량부가 보다 바람직하고, 200질량부가 더욱 바람직하다.

[0164] [레지스트 하층막 형성용 조성물의 조제 방법]

[0165] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 중합체, [C] 용매 및 필요에 따라 임의 성분을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을 구멍 직경 0.5 $\mu$ m 이하의 멤브레인 필터 등으로 여과함으로써 조제할 수 있다.

[0166] [규소 함유막 형성 공정]

[0167] 상기 도공 공정 (I)보다 전에 행하는 본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 규소 함유막을 형성한다.

[0168] 기판으로서는, 예를 들어 실리콘 기판, 알루미늄 기판, 니켈 기판, 크롬 기판, 몰리브덴 기판, 텅스텐 기판, 구리 기판, 탄탈 기판, 티타늄 기판 등의 금속 또는 반금속 기판 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 실리콘 기판이 바람직하다. 상기 기판은, 질화규소막, 알루미늄나막, 이산화규소막, 질화 탄탈막, 질화티타늄막 등이 형성된 기판이어도 된다.

[0169] 규소 함유막은, 규소 함유막 형성용 조성물의 도공, 화학 증착(CVD)법, 원자층 퇴적(ALD) 등에 의해 형성할 수 있다. 규소 함유막을 규소 함유막 형성용 조성물의 도공에 의해 형성하는 방법으로서, 예를 들어 규소 함유막 형성용 조성물을 기판에 직접 또는 간접으로 도공해서 형성된 도공막을, 노광 및/또는 가열함으로써 경화 등시키는 방법 등을 들 수 있다. 상기 규소 함유막 형성용 조성물의 시판품으로서는, 예를 들어 「NFC SOG01」, 「NFC SOG04」, 「NFC SOG080」(이상, JSR(주)) 등을 사용할 수 있다. 화학 증착(CVD)법 또는 원자층 퇴적(ALD)에 의해, 산화규소막, 질화규소막, 산화질화규소막, 비정질 규소막을 형성할 수 있다.

[0170] 상기 노광에 사용되는 방사선으로서는, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, X선,  $\gamma$ 선 등의 전자파, 전자선, 분자선, 이온빔 등의 입자선 등을 들 수 있다.

[0171] 도공막을 가열할 때의 온도 하한으로서는 90 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 150 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하고, 200 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 550 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 450 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하고, 300 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하다.

[0172] 규소 함유막의 평균 두께의 하한으로서는 1nm가 바람직하고, 10nm가 보다 바람직하고, 15nm가 더욱 바람직하다. 상기 상한으로서는 20,000nm가 바람직하고, 1,000nm가 보다 바람직하고, 100nm가 더욱 바람직하다. 규소 함유막의 평균 두께는, 레지스트 하층막의 평균 두께와 마찬가지로 측정할 수 있다.

[0173] 기판에 간접으로 규소 함유막을 형성하는 경우로서는, 예를 들어 기판 상에 형성된 저유전 절연막이나 유기 하층막 상에 규소 함유막을 형성하는 경우 등을 들 수 있다.

[0174] [도공 공정 (I)]

[0175] 본 공정에서는, 상기 기판에 형성된 상술한 규소 함유막 상에 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공한다. 레지스트 하층막 형성용 조성물의 도공 방법으로 해서는 특별히 한정되지 않고 예를 들어 회전 도공, 유연 도공,

를 도공 등이 적당한 방법에서 실시 할 수 있다. 이에 의해 도공막이 형성되고, [B] 용매의 휘발 등이 일어남으로써 레지스트 하층막이 형성된다.

[0176] 형성되는 레지스트 하층막의 평균 두께와의 하한으로서는 0.5nm가 바람직하고, 1nm가 보다 바람직하고, 2nm가 더욱 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 50nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하고, 10nm가 더욱 바람직하고, 7nm가 특히 바람직하다. 또한, 평균 두께의 측정 방법은 실시예의 기재에 의한다.

[0177] 또한, 기관에 직접 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 경우에는, 상기 규소 함유막 형성 공정을 생략하면 된다.

[0178] [가열 공정]

[0179] 이어서, 상기 도공 공정 (I)에 의해 형성된 레지스트 하층막을 가열한다. 레지스트 하층막의 가열에 의해 [A] 중합체 중의 술폰산에스테르 구조의 탈보호가 촉진된다. 본 공정은, 도공 공정 (II) 전에 행한다.

[0180] 상기 도공막의 가열은, 대기 분위기 하에서 행해도 되고, 질소 분위기 하에서 행해도 된다. 가열 온도의 하한으로서는 200℃이면 되지만, 210℃가 바람직하고, 220℃가 더욱 바람직하고, 230℃가 더욱 바람직하다. 상기 가열 온도의 상한으로서는 400℃가 바람직하고, 350℃가 더욱 바람직하고, 280℃가 더욱 바람직하다. 가열에 있어서의 시간의 하한으로서는 15초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 800초가 바람직하고, 400초가 보다 바람직하고, 200초가 더욱 바람직하다.

[0181] [도공 공정 (II)]

[0182] 본 공정에서는, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 레지스트막 형성용 조성물을 도공한다. 레지스트막 형성용 조성물의 도공 방법으로해서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 회전 도공법 등을 들 수 있다.

[0183] 본 공정을 보다 상세하게 설명하면 예를 들어 형성되는 레지스트막이 소정의 두께가 되게 레지스트 조성물을 도공한 후, 프리베이크(이하, 「PB」라고도 한다.)함으로써 도공막 중의 용매를 휘발시킴으로써, 레지스트막을 형성한다.

[0184] PB 온도 및 PB 시간은, 사용되는 레지스트막 형성용 조성물의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다. PB 온도의 하한으로서는 30℃가 바람직하고, 50℃가 보다 바람직하다. PB 온도의 상한으로서는 200℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하다. PB 시간의 하한으로서는 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. PB 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다.

[0185] 본 공정에 있어서 사용하는 레지스트막 형성용 조성물로서는, 알칼리 현상용의 소위 포지티브형의 레지스트막 형성용 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 레지스트막 형성용 조성물로서는, 예를 들어 산 해리성 기를 갖는 수지나 감방사선성 산 발생제를 함유함과 함께, ArF 엑시머 레이저 광에 의한 노광용(ArF 노광용) 또는 극단 자외선에 의한 노광용(EUV 노광용)의 포지티브형의 레지스트막 형성용 조성물이 바람직하다.

[0186] [노광 공정]

[0187] 본 공정에서는, 상기 레지스트막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 방사선에 의해 노광한다. 본 공정에 의해, 레지스트막에 있어서의 노광부와 미노광부 사이에서 현상액인 염기성액에 대한 용해성에 차이가 발생한다. 보다 상세하게는, 레지스트막에 있어서의 노광부의 염기성액에 대한 용해성이 높아진다.

[0188] 노광에 사용되는 방사선으로서, 사용하는 레지스트막 형성용 조성물의 종류 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, γ선 등의 전자파, 전자선, 분자선, 이온빔 등의 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선이 바람직하고, KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저 광(파장 157nm), Kr<sub>2</sub> 엑시머 레이저 광(파장 147nm), ArKr 엑시머 레이저 광(파장 134nm) 또는 극단 자외선(파장 13.5nm 등, 「EUV」라고도 한다.)이 보다 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광 또는 EUV가 더욱 바람직하다. 또한, 노광 조건은 사용하는 레지스트막 형성용 조성물의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다.

[0189] 또한, 본 공정에서는, 상기 노광 후, 해상도, 패턴 프로파일, 현상성 등의 레지스트막의 성능을 향상시키기 위해서, 노광 후 베이킹(이하, 「PEB」라고도 한다.)를 행할 수 있다. PEB 온도 및 PEB 시간으로서는, 사용되는 레지스트막 형성용 조성물의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다. PEB 온도의 하한으로서는 50℃가 바람

직하고, 70℃가 보다 바람직하다. PEB 온도의 상한으로서는 200℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하다. PEB 시간의 하한으로서는 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. PEB 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다.

[0190] [현상 공정]

[0191] 본 공정에서는, 적어도 상기 노광된 레지스트막을 현상한다. 본 공정은 사용되는 현상액이 염기성액인 알칼리 현상액인 것이 바람직하다. 상기 노광 공정에 의해, 레지스트막에 있어서의 노광부와 미노광부 사이에서 현상액인 염기성액에 대한 용해성에 차이가 발생하고 있는 것부터, 알칼리 현상을 행함으로써 염기성액에 대한 용해성이 상대적으로 높은 노광부가 제거됨으로써, 레지스트 패턴이 형성된다.

[0192] 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정에 있어서, 또한 상기 레지스트 하층막의 일부를 현상하는 것이 바람직하다. 레지스트 하층막이 솔폰산기를 포함하는 중합체를 함유함으로써 현상액인 염기성액에 대한 용해성이 높아지고, 레지스트막의 현상 공정에 있어서 레지스트막과 함께 제거할 수 있다. 레지스트 하층막은, 레지스트 하층막의 최표면으로부터 두께 방향에서의 일부에서 현상되면 되지만, 두께 방향에서의 전부가 현상되는(즉, 노광부에 있어서 레지스트 하층막이 모두 제거되는) 것이 보다 바람직하다. 레지스트 하층막의 평면 방향에서의 일부여도 되고, 염기성액에 의해 레지스트막에 이어 레지스트 하층막을 연속적으로 현상함으로써, 종래에는 필요했던 레지스트 하층막의 에칭 공정을 생략할 수 있어, 공정수의 삭감이나 다른 막 등으로의 영향을 억제해서 양호한 레지스트 패턴을 효율적으로 형성할 수 있다.

[0193] 알칼리 현상용 염기성액으로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 염기성액을 사용할 수 있다. 알칼리 현상용 염기성액으로서, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 적어도 1종을 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.

[0194] 또한, 유기 용매 현상을 행하는 경우의 현상액으로서는, 예를 들어 상술한 [C] 용매로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0195] 본 공정에서는, 상기 현상 후, 세정 및/또는 건조를 행해도 된다.

[0196] [에칭 공정]

[0197] 본 공정에서는, 상기 레지스트 패턴(및 레지스트 하층막 패턴)을 마스크로 한 에칭을 행한다. 에칭의 횟수로서는 1회라도, 복수회, 즉 에칭에 의해 얻어지는 패턴을 마스크로 해서 순차 에칭을 행해도 된다. 보다 양호한 형상의 패턴을 얻는 관점에서는, 복수회가 바람직하다. 복수회의 에칭을 행하는 경우, 예를 들어 규소 함유막 및 기판의 순으로 순차 에칭을 행한다. 에칭의 방법으로서, 건식 에칭, 습식 에칭 등을 들 수 있다. 기판의 패턴 형상을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서는, 건식 에칭이 바람직하다. 이 건식 에칭에는, 예를 들어 산소 플라즈마 등의 가스 플라즈마 등이 사용된다. 상기 에칭에 의해, 소정의 패턴을 갖는 반도체 기판이 얻어진다.

[0198] 건식 에칭으로서는, 예를 들어 공지된 건식 에칭 장치를 사용해서 행할 수 있다. 건식 에칭에 사용하는 에칭 가스로서는, 마스크 패턴, 에칭되는 막의 원소 조성 등에 의해 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, SF<sub>6</sub> 등의 불소계 가스, Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 염소계 가스, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 등의 산소계 가스, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, HF, HI, HBr, HCl, NO, NH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 환원성 가스, He, N<sub>2</sub>, Ar 등의 불활성 가스 등을 들 수 있다. 이들 가스는 혼합해서 사용할 수도 있다. 레지스트 하층막의 패턴을 마스크로 해서 기판을 에칭하는 경우에는, 통상 불소계 가스가 사용된다.

[0199] 《레지스트 하층막 형성용 조성물》

[0200] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 중합체와 [C] 용매를 함유한다. 이러한 레지스트 하층막 형성용 조성물로서는, 상기 반도체 기판의 제조 방법에 있어서 사용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물을 적합하게 채용할 수 있다.

[0201] 실시예

- [0202] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0203] [중량 평균 분자량(Mw)]
- [0204] 중합체의 Mw는 도소(주)의 GPC 칼럼(「G2000HXL」 2개 및 「G3000HXL」 1개)을 사용하여, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 칼럼 온도: 40℃의 분석 조건에서, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(검출기:시차 굴절계)에 의해 측정했다.
- [0205] [막의 평균 두께]
- [0206] 막의 평균 두께는 분광 엘립소미터(J.A.WOOLLAM사의 「M2000D」)을 사용하여, 레지스트 하층막의 중심을 포함하는 5cm 간격의 임의의 9점의 위치에서 막 두께를 측정하고, 그들의 막 두께의 평균값을 산출한 값으로 해서 구했다.
- [0207] <단량체의 합성 및 입수>
- [0208] [스티렌술폰산네오펜틸에스테르의 합성]
- [0209] 덤로스 냉각기, 적하 깔때기, 교반기 바를 구비한 2L 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 166mL와 스티렌술폰나트륨 50g, 디-tert-부틸카테콜 0.5g을 더하여, 빙랭 하, 적하 깔때기로부터 염화티오닐 87mL를 천천히 적하하고, 3시간 교반했다. 교반 후, 얼음을 50g 정도 조금씩 첨가하고, 과잉량의 염화티오닐을 분해했다. 그 후, 디이소프로필에테르 100g을 더하여, 추출을 2회 행하였다. 디이소프로필에테르층은 황산나트륨으로 건조시키고, 주름 여과지로부터 황산나트륨을 여과 분별하고, 디이소프로필에테르 용액은 감압 농축 후, 계량으로 수량을 구하고, 피리딘 131.9g과 네오펜틸 알코올 70g을 더하여, 빙랭 하, 3시간 교반했다. 이 반응 용액을 1N HCl 수용액으로 3회 세정, 더욱 염화메틸렌과 물로 세정을 행하여, 피리딘과 피리딘 염산염을 제거했다. 염화메틸렌층을 황산나트륨으로 건조시킨 뒤, 염화메틸렌을 감압 증류 제거했다. 황금색의 액체는, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 염화메틸렌/n-헥산=2/1로부터 정제하고, 투명한 액체를 얻었다(수율: 67%). 목적물은, <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS 스펙트럼으로부터 구조를 동정했다.
- [0210] <sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>13</sub>); 7.87(d, 2H, Ph), 7.54(d, 2H, Ph), 6.75(q, 1H, CH), 5.93(d, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.48(d, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.67(s, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.91(s, 9H, CH<sub>3</sub>).
- [0211] GC-MASS(M/Z); 254
- [0212] [스티렌술폰산에틸]
- [0213] 스티렌술폰산에틸은 도소 파인케미칼로부터 입수했다.
- [0214] [3-페닐-3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진-6-카르복시알데히드의 합성]
- [0215] 적하 깔때기와 덤로스 냉각기를 구비한 300mL 삼구 플라스크에, 파라포름알데히드 3g과 톨루엔 30mL를 더하여, 거기에 적하 깔때기로부터 아닐린 4.66g, 톨루엔10g을 적하하고, 빙랭 하, 30분간 교반했다. 다음에, 4-히드록시벤즈알데히드 6.1g을 삼구 플라스크의 중앙부로부터 여과지를 타고 흐르게 해서 고체 투입하고, 질소 분위기 하에서, 95℃, 5시간 가열 용융시켜서 균일체가 될 때까지 교반했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 농축하고, 염화메틸렌 60mL를 더하고, 2.5% 수산화나트륨 수용액 50mL를 더하여 세정 작업을 3회 반복했다. 유기층을 회수, 농축한 뒤, 드라이아이스 아세톤에 가지형 플라스크를 침지하고, 결정을 석출시켜서, 톨루엔 20mL를 더하여 용해시킨 뒤, 재차 재결정로부터 정제를 행하였다. 얻어진 결정을 부호너 깔때기로 여과취출하고, 백색 고체를 6.4g 얻었다. 목적물의 구조 확인은 <sup>1</sup>H-NMR로부터 행하였다.
- [0216] <sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>13</sub>); 9.79(1H, s, CHO), 7.60(1H, m, Ph), 7.54(1H, m, Ph), 7.25(1H, m, Ph), 7.09(2H, m, Ph), 6.94(1H, m, Ph), 6.89(1H, m, Ph), 5.41(2H, m, CH<sub>2</sub>), 4.64(2H, m, CH<sub>2</sub>).
- [0217] [6-에테닐-3-페닐-3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진의 합성]
- [0218] 덤로스 및 적하 깔때기를 구비하는 500mL 삼구 플라스크에 메틸트리페닐포스핀브로마이드 12.5g(35mmol), 칼륨 t-부톡시드 3.93g(35mmol)을 더하여 선명한 황색인 슬러리 일리드 시약을 얻었다. 다음에 3-페닐-3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진-6-카르복시알데히드6g(25mmol), dry THF 50mL를 적하하고, 포스핀옥사이드를 석출시켜서,

Wittig 반응을 진행시켰다. 잔사를 클로로포름으로 2회 추출하고, 클로로포름층을 4회 수선했다. 유기층을 농축하고, 칼럼 크로마토그래피(n-헥산/아세트산에틸=6/1)로부터 정제했다. 목적물의 구조 확인은 <sup>1</sup>H-NMR로부터 행하였다.

[0219] <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>); 7.60(1H,m,Ph), 7.28(1H,m,Ph), 7.21(2H,m,Ph), 6.94(2H,m,Ph), 6.89(1H,m,Ph), 6.80(1H,m,Ph), 6.72(1H,m,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.76(1H,m,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.41(2H,m,CH<sub>2</sub>), 5.25(1H,m,CH<sub>2</sub>=CH-), 4.64(2H,m,CH<sub>2</sub>).

[0220] [4-노나플루오로부틸스티렌의 합성]

[0221] 적하 깔때기와 덤로스 냉각기를 구비한 500mL 삼구 플라스크에, 4-클로로스티렌 20.1g, 마그네슘 3.65g, 드라이 THF 200mL를 더하여, 2시간, 가열 환류했다. 50°C 정도로까지 냉각한 뒤, 4-요오도노나플루오로부틸 51.9g을 더하여, 50°C, 1시간 정도 그리나르 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 1N 황산 수용액을 더하고, Mg염을 석출 침강시켰다. 여액을 회수, 농축한 뒤, 아세트산에틸/헥산=1/1vol%로 칼럼 크로마토그래피로부터 정제하고, 28g의 목적물을 얻었다. 목적물의 구조 확인은 <sup>1</sup>H-NMR, GC-MASS로부터 행하였다.

[0222] <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>); 7.67(2H,d,Ph), 7.28(2H,d,Ph), 6.72(1H,q,CH), 5.76(1H,d,CH<sub>2</sub>), 5.25(1H,d,CH<sub>2</sub>).

[0223] GC-MASS(m/z) 336.

[0224] [스티렌술폰산-5-메틸-2-헵타에스테르의 합성]

[0225] 덤로스 냉각기, 적하 깔때기, 교반기바를 구비한 300mL 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 100mL와 스티렌술폰산나트륨 30g, 디-tert-부틸카테콜 0.3g을 더하여, 빙랭 하, 적하 깔때기로부터 염화티오닐 75mL를 천천히 적하하고, 3시간 교반했다. 교반 후, 얼음을 50g 정도 조금씩 첨가하고, 과잉량의 염화티오닐을 분해했다. 그 후, 디이소프로필에테르 100g을 더하여, 추출을 2회 행하였다. 디이소프로필에테르층은 황산나트륨으로 건조시키고, 주름 여과지로부터 황산나트륨을 여과 분별하고, 디이소프로필에테르 용액은 감압 농축 후, 계량으로 수량을 구하고, 피리딘 50.9g과 5-메틸-2-헵탄올 11.5g을 더하여, 빙랭 하, 5시간 교반했다. 이 반응 용액을 1N HCl 수용액으로 3회 세정, 더욱 염화메틸렌과 물로 세정을 행하여, 피리딘과 피리딘 염산염을 제거했다. 염화메틸렌층을 황산나트륨으로 건조시킨 뒤, 염화메틸렌을 감압 증류 제거했다. 황금색의 액체는, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 염화메틸렌/n-헥산=1/1로부터 정제하고, 투명한 액체를 얻었다(수율: 56%). 목적물은 <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS 스펙트럼으로부터 구조를 동정했다.

[0226] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,CDC1<sub>3</sub>) δ; 7.75(m,2H,m-Ph), 7.68(m,2H,o-Ph), 6.72(q,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.76(d,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.25(d,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 4.80(m,1H,SOOCH-), 1.62(m,1H,-CH-), 1.40-1.39(m,5H,CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19(m,2H,-CH<sub>2</sub>-), 0.9(d,6H,CH<sub>3</sub>).

[0227] GC-MASS; m/z282

[0228] [비닐벤질메탄술폰산에스테르의 합성]

[0229] 덤로스 냉각기, 적하 깔때기, 교반기 바를 구비한 300mL 삼구 플라스크에 염화메틸렌 100mL와 비닐벤질알코올스티렌 8.05g을 더하여, 빙랭 하, 적하 깔때기로부터 메탄술폰산 무수물 8.71g, 피리딘 9.50g을 천천히 적하하고, 3시간 교반했다. 그 후, 피리딘 염산염을 제거하고, 염화메틸렌 100g과 초순수 200g을 더하여, 수세를 4회 행하였다. 염화메틸렌층은 황산나트륨으로 건조시키고, 주름 여과지로부터 황산나트륨을 여과 분별하고, 염화메틸렌을 감압 증류 제거했다. 황금색의 액체는, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 염화메틸렌/n-헥산=1/9로부터 정제하고, 투명한 액체를 얻었다(수율: 73%). 목적물은, <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS 스펙트럼으로부터 구조를 동정했다.

[0230] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,CDC1<sub>3</sub>) δ; 7.67(m,2H,m-Ph), 7.23(m,2H,o-Ph), 6.72(q,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.76(d,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 5.25(d,1H,CH<sub>2</sub>=CH-), 4.79(m,2H,vPhCH<sub>2</sub>-), 3.16(s,3H,-CH<sub>3</sub>).

[0231] GC-MASS; m/z212

[0232] [비닐벤질p-톨루엔 술폰산에스테르의 합성]

[0233] 덤로스 냉각기, 적하 깔때기, 교반기 바를 구비한 300mL 삼구 플라스크에 염화메틸렌 100mL와 비닐벤질알코올스티렌 8.05g을 더하여, 빙랭 하, 적하 깔때기로부터 p-톨루엔술폰산클로라이드 9.53g, 피리딘 9.50g을 천천히 적하하고, 3시간 교반했다. 그 후, 피리딘 염산염을 제거하고, 염화메틸렌 100g과 초순수 200g을 더하여, 수세를 4회 행하였다. 염화메틸렌층은 황산나트륨으로 건조시키고, 주름 여과지로부터 황산나트륨을 여과 분별하고, 염화메틸렌을 감압 증류 제거했다. 황금색의 액체는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 염화메틸렌/n-헥산=1/9로부터 정제하고, 투명한 액체를 얻었다(수율: 73%). 목적물은 <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS 스펙트럼으로부터 구조를 동정했다.

[0234] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDC1<sub>3</sub>) δ ; 7.75(m, 2H, m-Ph) 7.67(m, 2H, m-Ph), 7.45(m, 2H, m-Ph), 7.23(m, 2H, o-Ph), 6.72(q, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.76(d, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.25(d, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 4.79(m, 2H, vPhCH<sub>2</sub>-), 2.43(s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

[0235] GC-MASS; m/z289

[0236] [비닐벤질트리플루오로메탄술폰산에스테르의 합성]

[0237] 덤로스 냉각기, 적하 깔때기, 교반기 바를 구비한 300mL 삼구 플라스크에 염화메틸렌 100mL와 비닐벤질알코올스티렌 8.05g을 더하여, 빙랭 하, 적하 깔때기로부터 트리플루오로메탄술폰산클로라이드 8.42g, 피리딘 9.50g을 천천히 적하하고, 3시간 교반했다. 그 후, 피리딘 염산염을 제거하고, 염화메틸렌 100g과 초순수 200g을 더하여, 수세를 4회 행하였다. 염화메틸렌층은 황산나트륨으로 건조시키고, 주름 여과지로부터 황산나트륨을 여과 분별하고, 염화메틸렌을 감압 증류 제거했다. 황금색의 액체는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 염화메틸렌/n-헥산=1/9로부터 정제하고, 투명한 액체를 얻었다(수율: 68%). 목적물은 <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS 스펙트럼으로부터 구조를 동정했다.

[0238] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDC1<sub>3</sub>) δ ; 7.67(m, 2H, m-Ph), 7.23(m, 2H, o-Ph), 6.72(q, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.76(d, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.25(d, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 4.79(m, 2H, vPhCH<sub>2</sub>-)

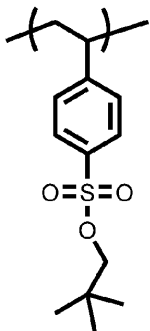
[0239] GC-MASS; m/z266

[0240] <[A] 중합체의 합성>

[0241] 이하에 나타내는 수순에 의해, [A] 중합체를 각각 합성했다. 하기 합성예에서 나타낸 식 중, 각 반복 단위에 첨부한 숫자는, 그 반복 단위의 함유 비율(몰%)을 나타낸다. 반복 단위에 숫자가 구비되어 있지 않은 경우, 그 반복 단위의 함유 비율은 100몰%이다. 또한, 조성비는 <sup>13</sup>C-NMR로부터 확인했다.

[0242] [합성예 1-1](중합체 (A-1)의 합성)

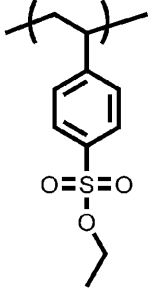
[0243] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 7.63g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.39g, 디메틸포름아미드 20.4g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-1) 7.50g(수율: 98%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-1)에 대해서 Mw:4440, Mn:2670, PDI(분자량 분산도):1.66이었다.



[0244]

[0245] [합성예 1-2](중합체 (A-2)의 합성)

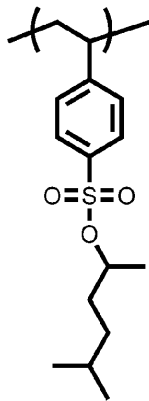
[0246] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술포산에틸에스테르 6.36g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프로네이트) 1.38g, 디메틸포름아미드 20.4g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-2) 6.20g(수율: 97%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-2)에 대해서 Mw:4250, Mn:2390, PDI:1.77이었다.



[0247]

[0248] [합성에 1-3](중합체 (A-3)의 합성)

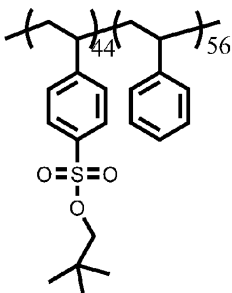
[0249] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술포산 5-메틸-2-헵타에스테르 8.46g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프로네이트) 1.38g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-3) 8g(수율: 95%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-3)에 대해서 Mw:4520, Mn:2430, PDI:1.86이었다.



[0250]

[0251] [합성에 1-4](중합체 (A-4)의 합성)

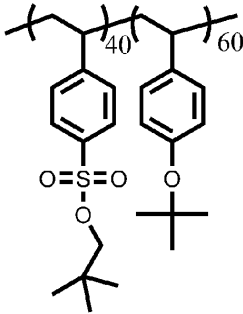
[0252] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술포산네오펜틸에스테르 4.34g, 스티렌 2.66g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프로네이트) 1.96g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-4) 2.5g(수율: 36%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-4)에 대해서 Mw:3680, Mn:1980, PDI:1.86이었다.



[0253]

[0254] [합성예 1-5](중합체 (A-5)의 합성)

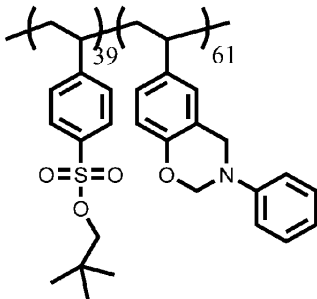
[0255] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 3.45g, tert-부톡시스티렌 3.57g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.55g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-5) 6.50g(수율: 93%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-5)에 대해서 Mw:4120, Mn:2180, PDI:1.89였다.



[0256]

[0257] [합성예 1-6](중합체 (A-6)의 합성)

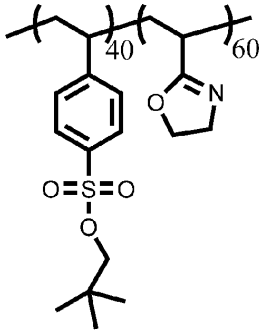
[0258] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 2.92g, 6-에테닐-3-페닐-3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진 4.08g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.32g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-6) 6.0g(수율: 86%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-6)에 대해서 Mw:4020, Mn:2670, PDI:1.51이었다.



[0259]

[0260] [합성예 1-7](중합체 (A-7)의 합성)

[0261] 온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 4.45g, 이소프로페닐옥사졸린 2.55g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 2.02g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-7) 4.3g(수율: 61%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-7)에 대해서 Mw:4170, Mn:2270, PDI:1.84였다.



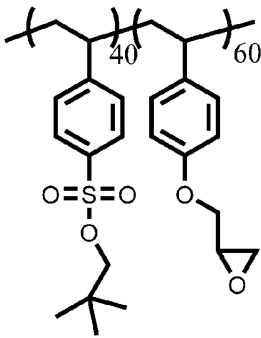
[0262]

[0263]

[합성예 1-8](중합체 (A-8)의 합성)

[0264]

온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 3.43g, 4-비닐글리시딜페닐에테르 3.57g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.55g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-8) 6.60g(수율: 94%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-8)에 대해서 Mw:4320, Mn:2720, PDI:1.59였다.



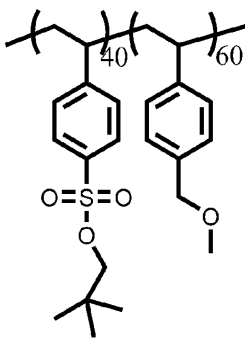
[0265]

[0266]

[합성예 1-9](중합체 (A-9)의 합성)

[0267]

온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 3.74g, 4-비닐벤질메틸에테르 3.26g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.69g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-9) 6.90g(수율: 99%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-9)에 대해서 Mw:4720, Mn:2890, PDI:1.63이었다.



[0268]

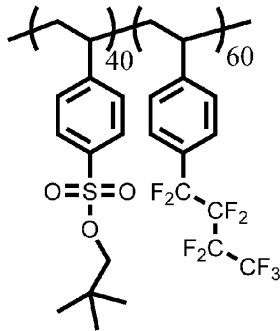
[0269]

[합성예 1-10](중합체 (A-10)의 합성)

[0270]

온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 2.41g, 4-노나플루오로부틸스티렌 4.59g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.09g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후,

3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-10) 4.8g(수율: 67%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-10)에 대해서 Mw:4570, Mn:2890, PDI:1.58이었다.



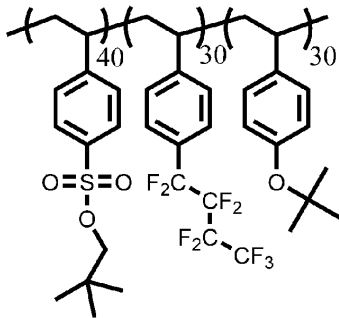
[0271]

[0272]

[합성예 1-11](중합체 (A-11)의 합성)

[0273]

온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 2.84g, 4-노나플루오로부틸스티렌 2.69g, tert-부톡시스티렌 1.47g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.28g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-11) 5.5g(수율: 79%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-11)에 대해서 Mw:3890, Mn:2090, PDI:1.86이었다.



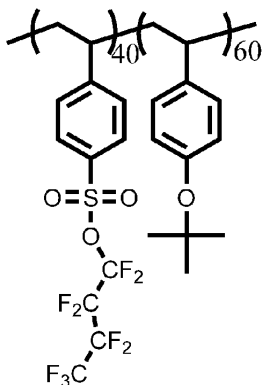
[0274]

[0275]

[합성예 1-12](중합체 (A-12)의 합성)

[0276]

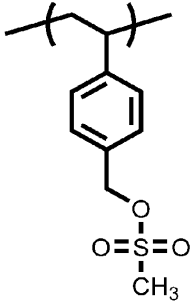
온도계와 덤로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 스티렌술폰산노나플루오로부틸에스테르 4.22g, tert-부톡시스티렌 2.78g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.21g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-12) 3.80g(수율: 54%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-12)의 Mw:4010, Mn:2240, PDI:1.79였다.



[0277]

[0278] [합성예 1-13](중합체 (A-13)의 합성)

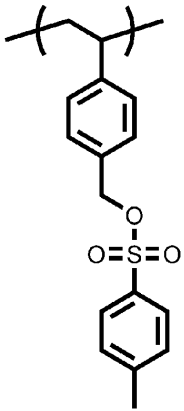
[0279] 온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 4-비닐벤질메탄술폰산에스테르 7.00g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.52g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-13) 6.8g(수율: 97%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-13)에 대해서 Mw:4240, Mn:2570, PDI:1.65였다.



[0280]

[0281] [합성예 1-14](중합체 (A-14)의 합성)

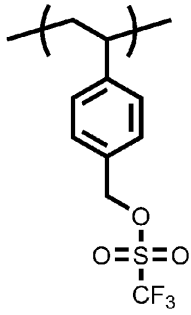
[0282] 온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 4-비닐벤질-p-톨루엔 술폰산에스테르 7.00g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.12g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-14) 6.9g(수율: 99%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-14)에 대해서 Mw:4340, Mn:2580, PDI:1.68이었다.



[0283]

[0284] [합성예 1-15](중합체 (A-15)의 합성)

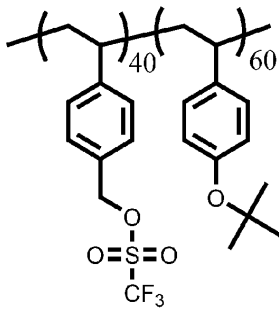
[0285] 온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 4-비닐벤질트리플루오로메탄술폰산에스테르 7.00g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.21g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-15) 6.9g(수율: 99%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-1)에 대해서 Mw:4530, Mn:2680, PDI:1.69였다.



[0286]

[0287] [합성예 1-16](중합체 (A-16)의 합성)

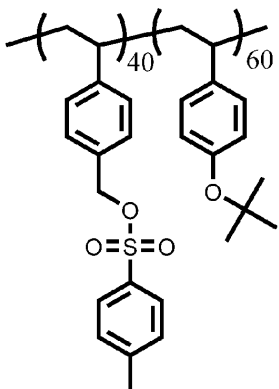
[0288] 온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 4-비닐벤질트리플루오로메탄술폰산에스테르 3.51g, 4-tert-부틸스티렌 3.49g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.52g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-16) 6.3g(수율: 90%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-16)에 대해서 Mw:4320, Mn:2420, PDI:1.79였다.



[0289]

[0290] [합성예 1-17](중합체 (A-17)의 합성)

[0291] 온도계와 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 디메틸포름아미드 10g을 넣고 80℃에서 유지하고, 4-비닐벤질-p-톨루엔 술폰산에스테르 3.66g, 4-tert-부틸스티렌 3.34g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로프오네이트) 1.46g, 디메틸포름아미드 20.0g의 혼합액을 피더로부터 3시간 적하했다. 적하 종료 후, 3시간, 80℃에서 숙성시켰다. 얻어진 중합액을 10배량의 메탄올로 침전 정제하고, 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-17) 6.4g(수율: 92%)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-17)에 대해서 Mw:4670, Mn:2520, PDI:1.85였다.

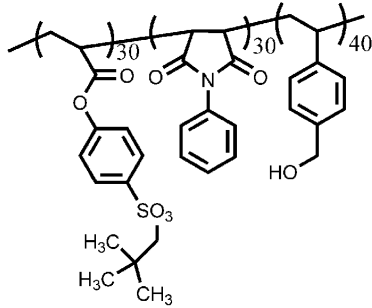


[0292]

[0293] [합성예 1-18](중합체 (A-18)의 합성)

[0294]

온도계, 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 메틸이소부틸케톤 6g을 넣고 80℃에서 유지하고, 아크릴산 벤젠술폰산네오펜틸에스테르 2.75g, N-페닐말레이미드 1.60g, 비닐벤질알코올 1.65g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 1.42g 및 메틸이소부틸케톤 12g의 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃, 3시간 숙성시켰다. 얻어진 중합액은, 10배량의 메탄올에 침전 정제시켜 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-18)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-18)에 대해서 Mw; 7400, Mn; 4370, PDI; 1.69였다.



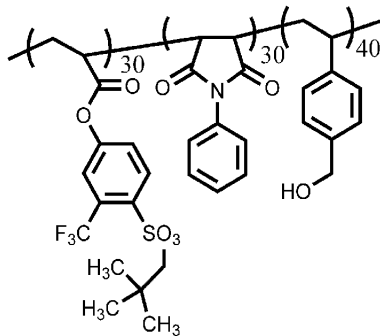
[0295]

[0296]

[합성예 1-19](중합체 (A-19)의 합성)

[0297]

온도계, 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 메틸이소부틸케톤 6g을 넣고 0℃에서 유지하고, 아크릴산3-트리플루오로메틸벤젠술폰산네오펜틸에스테르 3.06g, N-페닐말레이미드 1.45g, 비닐벤질알코올 1.49g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 1.28g 및 메틸이소부틸케톤 12g의 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃, 3시간 숙성시켰다. 얻어진 중합액은 10배량의 메탄올에 침전 정제시켜 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-19)를 얻었다. 얻어진 중합체 (A-19)에 대해서 Mw; 7860, Mn; 4530, PDI; 1.74였다.



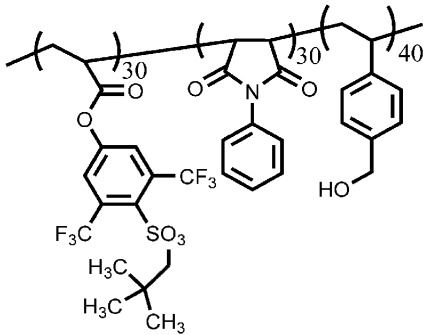
[0298]

[0299]

[합성예 1-20](중합체 (A-20)의 합성)

[0300]

온도계, 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 메틸이소부틸케톤 6g을 넣고 0℃에서 유지하고, 아크릴산3,5-트리플루오로메틸벤젠술폰산네오펜틸에스테르 3.31g, N-페닐말레이미드 1.32g, 비닐벤질알코올 1.37g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 1.17g 및 메틸이소부틸케톤 12g의 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃, 3시간 숙성시켰다. 얻어진 중합액은, 10배량의 메탄올에 침전 정제시켜 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-20)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-20)에 대해서 Mw; 8090, Mn; 4980, PDI; 1.62였다.



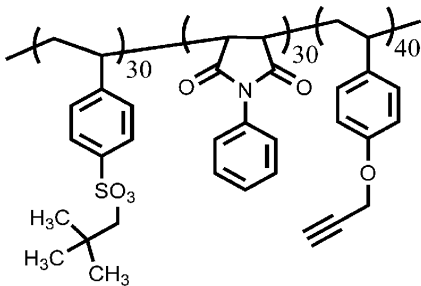
[0301]

[0302]

[합성예 1-21](중합체 (A-21)의 합성)

[0303]

온도계, 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 메틸이소부틸케톤 6g을 넣고 0℃에서 유지하고, 스티렌술폰산네오펜틸에스테르 2.39g, N-페닐말레이미드 1.63g, 3-프로파르길옥시스티렌 1.98g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 1.44g 및 메틸이소부틸케톤 12g의 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃, 3시간 숙성시켰다. 얻어진 중합액은, 10배량의 메탄올에 침전 정제시켜 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-21)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-21)에 대해서 Mw; 7820, Mn; 4820, PDI; 1.62였다.



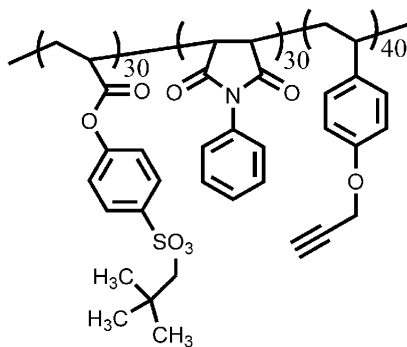
[0304]

[0305]

[합성예 1-22](중합체 (A-22)의 합성)

[0306]

온도계, 덩로스 냉각기, 교반기 바를 구비한 삼구 플라스크에 메틸이소부틸케톤 6g을 넣고 0℃에서 유지하고, 아크릴산 벤젠술폰산네오펜틸에스테르 2.62g, N-페닐말레이미드 1.52g, 3-프로파르길옥시스티렌 1.85g, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 1.35g 및 메틸이소부틸케톤 12g의 혼합액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 80℃, 3시간 숙성시켰다. 얻어진 중합액은, 10배량의 메탄올에 침전 정제시켜 백색 고체로서 하기 식으로 표시되는 중합체 (A-22)을 얻었다. 얻어진 중합체 (A-22)에 대해서 Mw; 7750, Mn; 4860, PDI; 1.59였다.



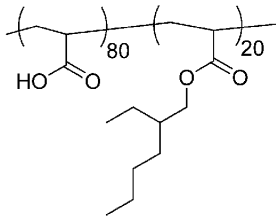
[0307]

[0308]

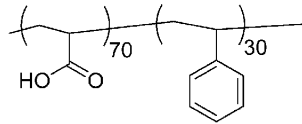
<[B] 중합체의 합성>

[0309]

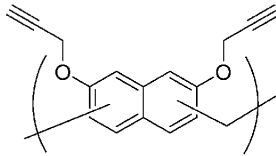
이하에 나타내는 수순에 의해, 하기 식 (B-1) 내지 (B-3)으로 표시되는 중합체(이하, 각각 「중합체 (B-1)」 등 이라고도 한다)을 각각 합성했다.



(B-1)



(B-2)



(B-3)

[0310]

[0311]

[합성예 2-1](중합체 (B-1)의 합성)

[0312]

아크릴산 63g, 2-에틸헥실아크릴레이트 36g 및, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산)디메틸 21.2g을 첨가하고, 단량체 용액을 조제했다. 반응 용기에, 질소 분위기 하에서, 메틸이소부틸케톤 300g을 넣고, 80℃로 가열하고, 교반하면서, 상기 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시한 후, 30℃ 이하로 냉각했다. 반응 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 300g을 더하여, 메틸이소부틸케톤을 감압 농축에 의해 제거하고, 중합체 (B-1)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다. 중합체 (B-1)의 Mw는 6,500이었다.

[0313]

[합성예 2-2](중합체 (B-2)의 합성)

[0314]

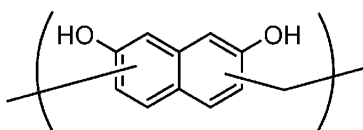
아크릴산 66g, 스티렌 34g 및, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산)디메틸 25.1g을 첨가하고, 단량체 용액을 조제했다. 반응 용기에, 질소 분위기 하에서, 메틸이소부틸케톤 300g을 넣고, 80℃로 가열하고, 교반하면서, 상기 단량체 용액을 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 개시를 중합 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시한 후, 30℃ 이하로 냉각했다. 반응 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 300g을 더하여, 메틸이소부틸케톤을 감압 농축에 의해 제거하고, 중합체 (B-2)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다. 중합체 (B-2)의 Mw는 5,300이었다.

[0315]

[합성예 2-3](중합체 (B-3)의 합성)

[0316]

반응 용기에, 질소 분위기 하에서, 2,7-디히드록시나프탈렌 29.1g, 37질량% 포르말데히드 용액 14.8g 및 메틸이소부틸케톤 87.3g을 투입하고, 용해시켰다. p-톨루엔술포산 1수화물 1.0g을 반응 용기에 첨가한 후, 85℃로 가열해서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 분액 깔때기에 옮기고, 메틸이소부틸케톤 200g과 물 400g을 추가하여 유기상을 세정했다. 수상을 분리한 후, 얻어진 유기상을 증발기에서 농축하고, 잔사를 메탄올 500g 중에 적하시켜서 침전물을 얻었다. 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 메탄올 100g으로 수회 세정했다. 그 후, 진공 건조기를 사용해서 60℃에서 12시간 건조시킴으로써, 하기 식 (b-3)으로 표시되는 중합체 (b-3)을 얻었다. 중합체 (b-3)의 Mw는 3,400이었다.



(b-3)

[0317]

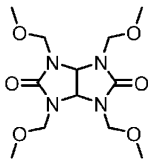
[0318]

반응 용기에, 질소 분위기 하에서, 상기 중합체 (b-3) 16.8g, 브롬화 프로파르길 34.9g 및 메틸이소부틸케톤

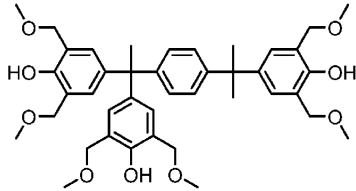
90g, 메탄올 45.0g을 더하여, 교반한 후, 25질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 106.9g을 더하여, 50℃에서 6시간 반응시켰다. 반응액을 30℃로 냉각한 후, 5질량% 옥살산 수용액 200.0g을 첨가했다. 수상을 제거한 후, 얻어진 유기상을 증발기에서 농축하고, 잔사를 메탄올 500g 중에 적하시켜서 침전물을 얻었다. 침전물을 흡인 여과에 의해 회수하고, 메탄올 100g으로 수회 세정했다. 그 후, 진공 건조기를 사용해서 60℃에서 12시간 건조시킴으로써, 중합체 (B-3)을 얻었다. 중합체 (B-3)의 Mw는 3,000이었다.

- [0319] <조성물의 조제>
- [0320] 조성물의 조제에 사용했다 [A] 중합체, [B] 중합체, [C] 용매, [D] 가교제, [E] 산 발생제 및 [F] 탈수제에 대해서 이하에 나타낸다.
- [0321] [[A] 중합체]
- [0322] 상기 합성한 중합체 (A-1) 내지 (A-22)
- [0323] [[B] 중합체]
- [0324] 상기 합성한 중합체 (B-1) 내지 (B-3)
- [0325] [[C] 용매]
- [0326] C-1: 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0327] C-2: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0328] C-3: 4-메틸-2-펜탄올
- [0329] C-4: 락트산에틸
- [0330] C-5: 2,2-디메틸-1-프로판올
- [0331] [[D] 가교제]
- [0332] D-1: 하기 식 (D-1)로 표시되는 화합물
- [0333] D-2: 하기 식 (D-2)로 표시되는 화합물

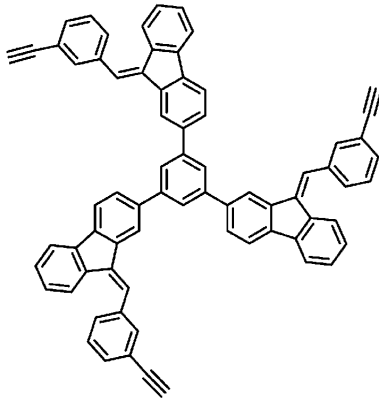
[0334] D-3: 하기 식 (D-3)으로 표시되는 화합물



(D-1)



(D-2)



(D-3)

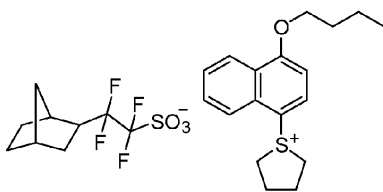
[0335]

[0336] [[E] 산 발생제]

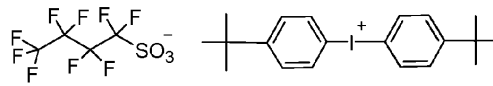
[0337] E-1: 하기 식 (E-1)로 표시되는 화합물

[0338] E-2: 하기 식 (E-2)로 표시되는 화합물

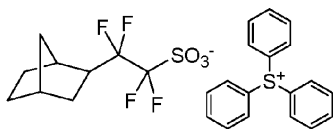
[0339] E-3: 하기 식 (E-3)으로 표시되는 화합물



(E-1)



(E-2)



(E-3)

[0340]

[0341] [[F] 탈수제]

[0342] F-1: 오르토포름산트리메틸

[0343] [실시예 1]

[0344] [A] 중합체로서의 (A-1) 50질량부, [D] 가교제로서의 (D-1) 50질량부를, [C] 용매로서의 (C-1) 1100질량부 및 (C-2) 200질량부에 용해했다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.45 $\mu$ m의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)멤브레인 필터에서 여과하고, 조성물 (J-1)을 조제했다.

[0345] [실시에 2 내지 35 및 비교예 1 내지 3]

[0346] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 조성물 (J-2) 내지 (J-35) 및 (CJ-1) 내지 (CJ-3)을 조제했다. 표 1 중의 「A, B, D, E, F」의 열에 있어서의 「-」은, 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.

표 1

	조성물	[A]중합체		[B]중합체		[C]용매		[D]가교제		[E]산 발생제		[F]탈수제	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	J-1	A-1	50	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-1	50	-	-	-	-
실시예 2	J-2	A-2	50	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-1	50	-	-	-	-
실시예 3	J-3	A-3	50	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-1	50	-	-	-	-
실시예 4	J-4	A-4	50	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-1	50	E-3	10	-	-
실시예 5	J-5	A-5	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 6	J-6	A-5	100	-	-	C-1/C-4	1100/200	-	-	E-1	10	-	-
실시예 7	J-7	A-6	100	-	-	C-1/C-4	1100/200	-	-	E-2	10	-	-
실시예 8	J-8	A-7	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 9	J-9	A-7	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	E-2	10	-	-
실시예 10	J-10	A-8	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 11	J-11	A-9	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	E-2	10	-	-
실시예 12	J-12	A-10	50	-	-	C-1/C-3	1100/200	D-1	50	-	-	-	-
실시예 13	J-13	A-11	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 14	J-14	A-12	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 15	J-15	A-12	100	-	-	C-1/C-3	1100/200	-	-	E-2	10	-	-
실시예 16	J-16	A-1	50	B-1	50	C-1	1300	-	-	-	-	-	-
실시예 17	J-17	A-1	50	B-2	50	C-1	1300	-	-	-	-	-	-
실시예 18	J-18	A-1	40	B-1	60	C-1	1300	-	-	-	-	-	-
실시예 19	J-19	A-1	40	B-2	60	C-1	1300	-	-	-	-	-	-
실시예 20	J-20	A-1	50	-	-	C-1/C-5	1100/200	D-2	50	E-3	10	F-1	1
실시예 21	J-21	A-5	50	-	-	C-1/C-4	1100/200	D-2	50	E-3	10	-	-
실시예 22	J-22	A-6	50	-	-	C-1/C-3	1100/200	D-2	50	E-2	10	-	-
실시예 23	J-23	A-8	50	-	-	C-1/C-3	1100/200	D-2	50	E-1	10	-	-
실시예 24	J-24	A-13	50	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 25	J-25	A-14	50	-	-	C-1/C-3	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 26	J-26	A-15	30	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	70	-	-	-	-
실시예 27	J-27	A-16	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 28	J-28	A-17	100	-	-	C-1/C-4	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 29	J-29	A-18	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 30	J-30	A-19	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 31	J-31	A-20	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 32	J-32	A-21	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 33	J-33	A-22	100	-	-	C-1/C-2	1100/200	D-2	50	-	-	-	-
실시예 34	J-34	A-21	50	B-3	50	C-1/C-2	1100/200	-	-	-	-	-	-
실시예 35	J-35	A-22	50	B-3	45	C-1/C-2	1100/200	D-3	5	-	-	-	-
비교예 1	CJ-1	-	-	B-1	100	C-2	1300	-	-	E-1	10	-	-
비교예 2	CJ-2	-	-	B-2	100	C-2	1300	-	-	E-2	10	-	-
비교예 3	CJ-3	-	-	B-1	50	C-1	1300	D-2	50	E-3	10	-	-

[0347]

[0348] <평가>

[0349] 상기 조제한 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 의해, 내용매성 및 EUV 노광에 의한 레지스트 패턴의 직사각형성을 평가했다. 평가 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[0350] [내용매성]

[0351] 상기 조제한 조성물을, 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공했다. 이어서, 대기 분위기 하에서, 250℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 60초간 냉각함으로써, 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 형성하고, 기판 상에 레지스트 하층막이 형성된 레지스트 하층막 구비 기판을 얻었다. 상기 얻어진 레지스트 하층막 구비 기판을 시클로헥사논(23℃)에 1분간 침지했다. 침지 전후의 평균 막 두께를 측정했다. 침지전의 레지스트 하층막의 평균 두께를 X0, 침지 후의 레지스트 하층막의 평균 두께를 X로 하여,  $(X-X0) \times 100/X0$ 에서 구해지는 수치의 절댓값을 산출하고, 막 두께 변화율(%)로 하

였다. 용매 내성은 막 두께 변화율이 1% 미만인 경우에는 「A」(양호)로, 1% 이상 10% 미만인 경우에는 「B」(약간 양호)로, 10% 이상인 경우에는 「C」(불량)로 평가했다.

[0352] <레지스트 조성물의 조제>

[0353] 레지스트 조성물 (R-1)은 4-히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위 (1), 스티렌에서 유래하는 구조 단위 (2) 및 4-t-부톡시스티렌에서 유래하는 구조 단위 (3)(각 구조 단위의 함유 비율은, (1)/(2)/(3)=65/5/30(몰%))을 갖는 중합체 100질량부와, 감방사선성 산 발생제로서의 트리페닐술포늄트리플오로메탄술포네이트 1.0질량부와, 용매로서의 락트산에틸 4,400질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 1,900질량부를 혼합하고, 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2 $\mu$ m의 필터로 여과하는 것으로 얻었다.

[0354] [패턴 직사각형성(EUV 노광)]

[0355] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 유기 하층막 형성용 재료(JSR(주)의 「HM8006」)을 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공한 후, 250℃에서 60초간 가열을 행함으로써 평균 두께 100nm의 유기 하층막을 형성했다. 이 유기 하층막 상에, 규소 함유막 형성용 조성물(JSR(주)의 「NFC SOG080」)을 도공하고, 220℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 20nm의 규소 함유막을 형성했다. 상기 형성한 규소 함유막 상에 상기 조제한 조성물을 도공하고, 레지스트 하층막을 형성했다. 상기 형성한 레지스트 하층막을 250℃에서 90초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 얻었다. 상기 형성한 레지스트 하층막 상에, 레지스트 조성물 (R-1)을 도공하고, 130℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, EUV 스캐너(ASML사의 「TWINSCAN NXE:3300B」(NA0.3, 시그마 0.9, 쿼드러플 조명, 웨이퍼상 치수가 선 폭 16nm의 1대1 라인 앤 스페이스의 마스크)을 사용해서 레지스트막에 극단 자외선을 조사했다. 극단 자외선의 조사 후, 기판을 110℃에서 60초간 가열을 행하고, 이어서 23℃에서 60초간 냉각했다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(20℃ 내지 25℃)을 사용하여, 퍼들법에 의해 현상한 후, 물로 세정하고, 건조시킴으로써, 레지스트 패턴이 형성된 평가용 기판을 얻었다. 상기 평가용 기판의 레지스트 패턴 측정 및 관찰에는 주사형 전자 현미경((주) 히타치 하이테크놀러지즈의 「SU8220」)을 사용했다. 패턴 직사각형성은, 패턴의 단면 형상이 직사각형인 경우를 「A」(양호)로, 패턴의 단면에 밀단 끝림이 있는 경우를 「B」(약간 양호)로, 패턴에 잔사(결함)이 있는 경우를 「C」(불량)로 평가했다.

표 2

	조성물	내용매성	패턴 직사각형성
실시예1	J-1	B	A
실시예2	J-2	B	B
실시예3	J-3	B	A
실시예4	J-4	B	A
실시예5	J-5	A	A
실시예6	J-6	A	A
실시예7	J-7	A	A
실시예8	J-8	A	A
실시예9	J-9	A	A
실시예10	J-10	A	A
실시예11	J-11	A	A
실시예12	J-12	A	A
실시예13	J-13	A	A
실시예14	J-14	A	A
실시예15	J-15	A	A
실시예16	J-16	A	A
실시예17	J-17	A	A
실시예18	J-18	A	A
실시예19	J-19	A	A
실시예20	J-20	A	A
실시예21	J-21	A	A
실시예22	J-22	A	A
실시예23	J-23	A	A
실시예24	J-24	A	B
실시예25	J-25	A	B
실시예26	J-26	A	B
실시예27	J-27	A	A
실시예28	J-28	A	A
실시예29	J-29	A	A
실시예30	J-30	A	A
실시예31	J-31	A	A
실시예32	J-32	A	A
실시예33	J-33	A	A
실시예34	J-34	A	A
실시예35	J-35	A	A
비교예1	CJ-1	C	C
비교예2	CJ-2	C	C
비교예3	CJ-3	C	C

[0356]

[0357] <평가>

[0358] 상기 조제한 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 의해, KrF 노광에 의한 레지스트 패턴의 직사각형성을 평가했다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0359] [패턴 직사각형성(KrF 노광)]

[0360] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 유기 하층막 형성용 재료(JSR(주)의 「HM8006」)을 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공한 후, 250℃에서 60초간 가열을 행함으로써 평균 두께 100nm의 유기 하층막을 형성했다. 이 유기 하층막 상에, 규소 함유막 형성용 조성물(JSR(주)의 「NFC SOG800」)을 도공하고, 220℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 20nm의 규소 함유막을 형성했다. 상기 형성한 규소 함유막 상에 상기 조제한 조성물을 도공하고, 레지스트 하층막을 형성했다. 상기 형성한 레지스트 하층막을 250℃에서 90초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 얻었다. 상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 조성물(R-1)을 도공하고, 130℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, KrF

스캐너(NIKON사의 「NSR-S210D」(NA0.82, 시그마 inner 0.75, outer 0.91, Dipole 조명, 웨이퍼 상 치수가 선 폭 130nm의 1대1 라인 앤 스페이스의 마스크)을 사용해서 레지스트막에 KrF를 조사했다. KrF선의 조사 후, 기판을 110℃에서 60초간 가열을 행하고, 이어서 23℃에서 60초간 냉각했다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(20℃ 내지 25℃)을 사용하여, 퍼들법에 의해 현상한 후, 물로 세정하고, 건조시킴으로써, 레지스트 패턴이 형성된 평가용 기판을 얻었다. 상기 평가용 기판의 레지스트 패턴 측정 및 관찰에는 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크놀러지즈의 「CG5000」)을 사용했다. 패턴 직사각형성은 패턴의 단면 형상이 직사각형인 경우를 「A」(양호)로, 패턴의 단면에 밀단 끝림이 있는 경우를 「B」(약간 양호)로, 패턴에 잔사(결함)이 있는 경우를 「C」(불량)로 평가했다.

표 3

	조성물	패턴 직사각형성
실시예 36	J-1	A
실시예 37	J-5	A
실시예 38	J-9	A
실시예 39	J-24	B
실시예 40	J-27	A

[0361]

[0362]

<평가>

[0363]

상기 조제한 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 의해, EB 노광에 의한 레지스트 패턴의 직사각형성을 평가했다. 평가 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[0364]

[패턴 직사각형성(EB 노광)]

[0365]

12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 유기 하층막 형성용 재료(JSR(주)의 「HM8006」)을 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공한 후, 250℃에서 60초간 가열을 행함으로써 평균 두께 100nm의 유기 하층막을 형성했다. 이 유기 하층막 상에, 규소 함유막 형성용 조성물(JSR(주)의 「NFC SOG800」)을 도공하고, 220℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 20nm의 규소 함유막을 형성했다. 상기 형성한 규소 함유막 상에 상기 조제한 조성물을 도공하고, 레지스트 하층막을 형성했다. 상기 형성한 레지스트 하층막을 250℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 얻었다. 상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 조성물(R-1)을 도공하고, 130℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, EB 스캐너(전자선 묘화 장치(엘리오닉스사제; ELS-F150 전류 1pA, 전압 150kV, 패턴 사이즈 200nm)를 사용하여, 포토레지스트층을 노광했다. 전자선의 조사 후, 기판을 110℃에서 60초간 가열을 행하고, 이어서 23℃에서 60초간 냉각했다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(20℃ 내지 25℃)을 사용하고, 퍼들법에 의해 현상한 후, 물로 세정하고, 건조시킴으로써, 레지스트 패턴이 형성된 평가용 기판을 얻었다. 상기 평가용 기판의 레지스트 패턴 측정 및 관찰에는 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크놀러지즈의 「CG5000」)을 사용했다. 패턴 직사각형성은, 패턴의 단면 형상이 직사각형인 경우를 「A」(양호)로, 패턴의 단면에 밀단 끝림이 있는 경우를 「B」(약간 양호)로, 패턴에 잔사(결함)이 있는 경우를 「C」(불량)로 평가했다.

표 4

	조성물	패턴 직사각형성
실시예41	J-1	A
실시예42	J-5	A
실시예43	J-9	A
실시예44	J-24	B
실시예45	J-27	A

[0366]

[0367] <평가>

[0368] 상기 조제한 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 의해, EUV 노광에 의한 레지스트 패턴의 직사각형성을 평가했다. 평가 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[0369] <EUV 노광용 레지스트 조성물 (R-2)의 조제>

[0370] EUV 노광용 레지스트 조성물 (R-2)의 조제에 사용하는 화합물 (S-1)을, 이하에 나타내는 수순에 의해 합성했다. 반응 용기 내에 있어서, 150mL의 0.5N수산화나트륨 수용액을 교반하면서, 이소프로필 주석 삼염화물 6.5질량부를 첨가하고, 반응을 2시간 실시했다. 석출한 침전물을 여과취출하고, 50질량부의 물로 2회 세정한 후, 건조시키고, 화합물 (S-1)을 얻었다. 화합물 (S-1)은, 이소프로필 주석 삼염화물의 가수 분해물의 산화 수산화물 생성물( $i\text{-PrSnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x(0<x<3)$ )을 구조 단위로 한다)이었다.

[0371] 상기 합성한 화합물 (S-1) 2질량부와, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 98질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 황산화 4Å 분자 체에 의해 잔류수를 제거한 후, 구멍 직경 0.2 $\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하고, EUV 노광용 레지스트 조성물 (R-2)를 조제했다.

[0372] [패턴 직사각형성(EUV 노광)]

[0373] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 유기 하층막 형성용 재료(JSR(주)의 「HM8006」)을 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공한 후, 250℃에서 60초간 가열을 행함으로써 평균 두께 100nm의 유기 하층막을 형성했다. 이 유기 하층막 상에, 상기 조제한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하고, 220℃에서 60초간 가열한 후, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 이 레지스트 하층막 상에, EUV 노광용 레지스트 조성물 (R-2)를, 상기 스핀 코터에 의한 회전 도공법에 의해 도공하고 나서, 소정의 시간 경과 후에, 90℃에서 60초간 가열하고 나서, 23℃에서 30초간 냉각함으로써 평균 두께 35nm의 레지스트막을 형성했다. EUV 스캐너(ASML사의 「TWINSCAN NXE:3300B」(NA0.3, 시그마 0.9, 쿼드러플 조명, 웨이퍼상 치수가 선 폭 16nm의 1대1 라인 앤 스페이스의 마스크)을 사용해서 레지스트막에 노광을 행하였다. 노광 후, 기판을 110℃에서 60초간 가열하고, 이어서 23℃에서 60초간 냉각했다. 그 후, 2-헥타논(20 내지 25℃)을 사용하고, 퍼들법에 의해 현상한 후, 건조시킴으로써, 레지스트 패턴이 형성된 평가용 기판을 얻었다. 상기 평가용 기판의 레지스트 패턴 측정 및 관찰에는 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크의 「CG-6300」)을 사용했다. 패턴 직사각형성은, 패턴의 단면 형상이 직사각형인 경우를 「A」(양호)로, 패턴의 단면에 밀단 끝림이 있는 경우를 「B」(불량)로 평가했다.

표 5

	조성물	패턴 직사각형성
실시예46	J-1	A
실시예47	J-5	A
실시예48	J-9	A
실시예49	J-24	A
실시예50	J-27	A

[0374]

[0375]

표 2 내지 5의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 조성물로 형성된 레지스트 하층막은, 비교예의 조성물로 형성된 레지스트 하층막과 비교하여, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수했다.

**산업상 이용가능성**

[0376]

본 발명의 반도체 기판의 제조 방법에 의하면, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하기 때문에, 반도체 기판을 효율적으로 제조할 수 있다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 의하면, 내용매성 및 패턴 직사각형성이 우수한 막을 형성할 수 있다. 따라서, 이들은 반도체 디바이스의 제조 등에 적합하게 사용할 수 있다.