



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0021434  
(43) 공개일자 2025년02월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)  
C09D 7/20 (2018.01) C09D 7/63 (2018.01)  
H01L 21/027 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
G03F 7/11 (2013.01)  
C09D 201/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7037200
- (22) 출원일자(국제) 2023년06월09일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/021446
- (87) 국제공개번호 WO 2023/238920  
국제공개일자 2023년12월14일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-094144 2022년06월10일 일본(JP)

- (71) 출원인  
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2초메 5반 1코
- (72) 발명자  
가미바야시 사토시  
일본 도야마켄 도야마시 후츄마치 사사쿠라 635  
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼  
나이  
기시오카 다카히로  
일본 도야마켄 도야마시 후츄마치 사사쿠라 635  
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼  
나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

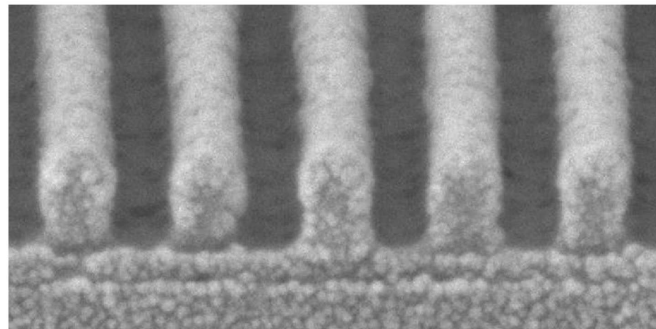
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 환경 부하를 저감시키기 위한 레지스트 하층막 형성용 조성물

(57) 요약

제 1 성분과, 제 2 성분과, 용제를 함유하고, 상기 제 2 성분이, 수용성 폴리머이고, 상기 제 1 성분과, 상기 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 이, 99 : 1 ~ 50 : 50 이고, 상기 용제가, 상기 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

대표도



(52) CPC특허분류

*C09D 7/20* (2018.01)

*C09D 7/63* (2018.01)

*H01L 21/0274* (2013.01)

---

명세서

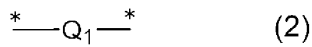
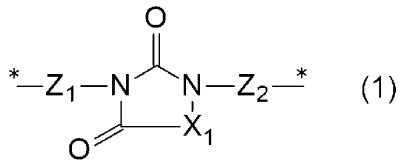
청구범위

청구항 1

제 1 성분과, 제 2 성분과, 용제를 함유하고,  
 상기 제 2 성분이, 수용성 폴리머이고,  
 상기 제 1 성분과, 상기 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 이, 99 : 1 ~ 50 : 50 이고,  
 상기 용제가, 상기 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

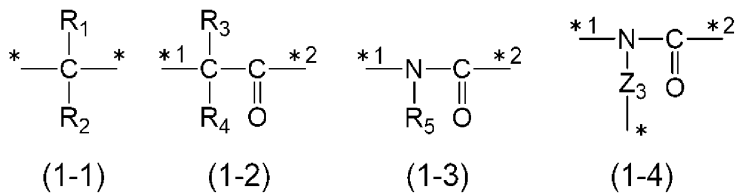
청구항 2

제 1 성분과, 용제를 함유하고,  
 상기 제 1 성분이, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물이고,  
 상기 용제가, 상기 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(식 (1) 중, X<sub>1</sub> 은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

식 (2) 중, Q<sub>1</sub> 은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.)

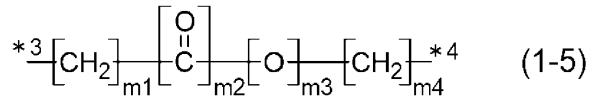


(식 (1-1) ~ (1-3) 중, R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 1 개의 기로 치환되어 있어도 된다. R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다. R<sub>3</sub> 과 R<sub>4</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.

식 (1-4) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

\* 는 결합손을 나타낸다. \*1 은 식 (1) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (1)

중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

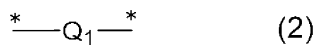
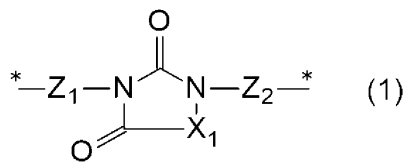


(식 (1-5) 중,  $m1$  은 0 ~ 4 의 정수이고,  $m2$  는 0 또는 1 이고,  $m3$  은 0 또는 1 이고,  $m4$  는 0 ~ 2 의 정수이다. 단,  $m3$  이 1 인 경우,  $m1$  및  $m2$  는 동시에 0 이 되지 않는다.  $*^3$  은 식 (1) 또는 식 (1-4) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.  $*^4$  는 결합손을 나타낸다.)

### 청구항 3

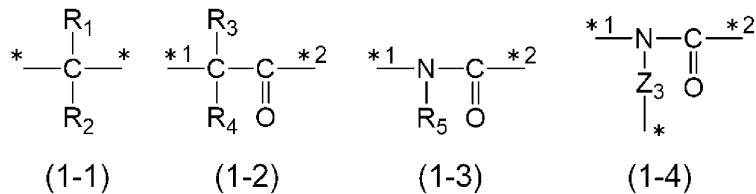
제 1 항에 있어서,

상기 제 1 성분이, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(식 (1) 중,  $X_1$  은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다.  $Z_1$  및  $Z_2$  는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

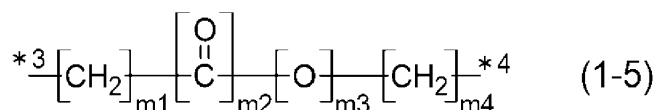
식 (2) 중,  $Q_1$  은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.)



(식 (1-1) ~ (1-3) 중,  $R_1 \sim R_5$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 1 개의 기로 치환되어 있어도 된다.  $R_1$  과  $R_2$  는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.  $R_3$  과  $R_4$  는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.

식 (1-4) 중,  $Z_3$  은, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

$*$  는 결합손을 나타낸다.  $*^1$  은 식 (1) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.  $*^2$  는 식 (1) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

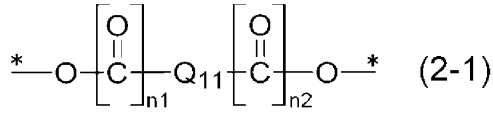


(식 (1-5) 중, m1 은 0 ~ 4 의 정수이고, m2 는 0 또는 1 이고, m3 은 0 또는 1 이고, m4 는 0 ~ 2 의 정수이다. 단, m3 이 1 인 경우, m1 및 m2 는 동시에 0 이 되지 않는다. \*3 은 식 (1) 또는 식 (1-4) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*4 는 결합손을 나타낸다.)

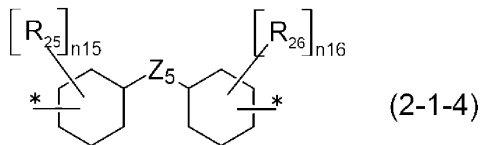
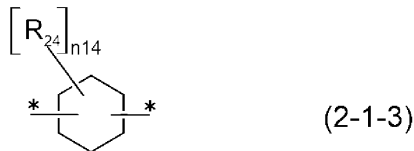
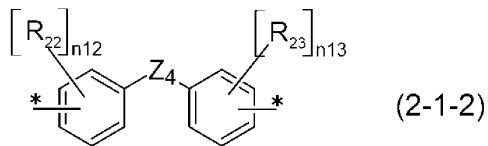
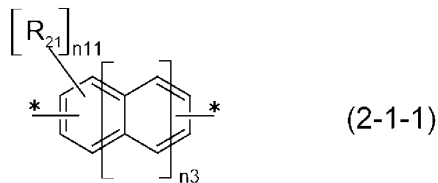
**청구항 4**

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

Q<sub>11</sub> 이, 하기 식 (2-1) 로 나타내어지는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(식 (2-1) 중, Q<sub>11</sub> 은, 하기 식 (2-1-1) ~ 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n1 및 n2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.)



(식 (2-1-1) ~ (2-1-4) 중, R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 아실기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴옥시기, 탄소수 7 ~ 13 의 아릴카르보닐기, 또는 탄소수 7 ~ 13 의 아르알킬기를 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.

식 (2-1-1) 중, n3 은 0 또는 1 을 나타낸다. n3 이 0 일 때, n11 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. n3 이 1 일 때, n11 은 0 ~ 6 의 정수를 나타낸다. R<sub>21</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>21</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

식 (2-1-2) 중, Z<sub>4</sub> 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다. n12 및 n13 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>22</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>22</sub> 는, 동일해도 되고, 상이해도 된다. R<sub>23</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>23</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

식 (2-1-3) 중, n14 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>24</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>24</sub> 는, 동일해도 되고,

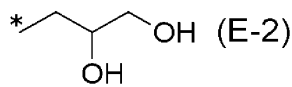
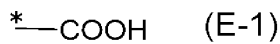
상이해도 된다.

식 (2-1-4) 중,  $Z_5$  는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술폰닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다.  $n_{15}$  및  $n_{16}$  은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.  $R_{25}$  가 2 이상일 때, 2 이상의  $R_{25}$  는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.  $R_{26}$  이 2 이상일 때, 2 이상의  $R_{26}$  은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 성분이, 하기 식 (E-1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (E-2) 로 나타내는 구조 중 적어도 어느 것을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(식 (E-1) 및 식 (E-2) 중, \* 는, 결합손을 나타낸다.)

**청구항 6**

제 2 항에 있어서,

제 2 성분을 포함하고, 상기 제 2 성분이 수용성 폴리머인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 수용성 폴리머가, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌술폰산, 및 수용성 셀룰로오스에서 선택되는 적어도 어느 것인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 성분과, 상기 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 이, 99 : 1 ~ 50 : 50 인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 가교제를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 경화 촉매를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물인, 레지스트 하층막.

**청구항 12**

반도체 기판과,

제 11 항에 기재된 레지스트 하층막을 구비하는 반도체 가공용 기관.

**청구항 13**

반도체 기관 위에, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정을 포함하는, 반도체 소자의 제조 방법.

**청구항 14**

반도체 기관 위에, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막에 광 또는 전자선을 조사하고, 이어서, 상기 레지스트막을 현상하여, 레지스트 패턴을 얻는 공정과,

상기 레지스트 패턴을 마스크로 사용하여, 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정을 포함하는, 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기관, 반도체 소자의 제조 방법, 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터 반도체 디바이스의 제조에 있어서, 포토레지스트 조성물을 사용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 실시되고 있다. 상기 미세 가공은 실리콘 웨이퍼 위에 포토레지스트 조성물의 박막을 형성하고, 그 위에 반도체 디바이스의 패턴이 그려진 마스크 패턴을 개재하여 자외선 등의 활성 에너지선을 조사하고, 현상하여, 얻어진 레지스트 패턴을 보호막으로 하여 실리콘 웨이퍼를 에칭 처리하는 가공법이다.

[0003] 그런데, 최근, 반도체 디바이스의 고집적도화가 진행되어, 사용되는 활성 에너지선도 KrF 엑시머 레이저 (248 nm) 에서 ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 로 단파장화되는 경향이 있다. 이에 수반하여 활성 에너지선의 기관으로부터의 난반사나 정재파의 영향이 큰 문제였다. 그래서 포토레지스트와 기관 사이에 레지스트 하층막인 반사 방지막 (BottomAnti-ReflectiveCoating : BARC) 을 형성하는 방법이 널리 검토되게 되었다.

[0004] 예를 들어, 본 출원인은, 반사광 방지 효과가 높고, 레지스트층과의 인터믹싱이 일어나지 않고, 우수한 레지스트 패턴 및 넓은 포커스 심도 마진이 얻어지고, 레지스트와 비교하여 큰 드라이 에칭 속도를 갖는 리소그래피용 반사 방지막이 얻어지는 반사 방지막 형성 조성물을 제안하고 있다 (특허문헌 1 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2003/017002호 팸플릿

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

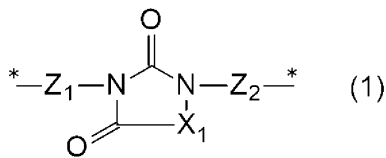
[0006] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 일반적으로, 폴리머를 유기 용제에 용해시킨 유기 용제계의 조성물이다.

[0007] 유기 용제계의 도료 등은, 휘발되는 유기 용제의 환경에 대한 영향이나 도료를 취급하는 작업자의 건강면 등에서 수성 도료로의 치환이 활발히 검토되고 있다.

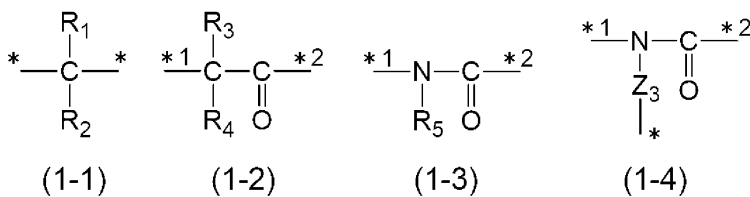
- [0008] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 클린 룸에서 사용되는 점에서, 휘발되는 유기 용제가 환경 중에 방출되기 어렵고, 작업자가 유기 용제에 폭로되는 경우도 없다.
- [0009] 그러나, 폐액의 처리의 점이나, 유기 용제계의 조성물은 가연성이 있어, 취급이나 수송에 주의가 필요한 점에서, 수성의 조성물인 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명은, 용제에 물을 이용한 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기판, 반도체 소자의 제조 방법, 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 실시한 결과, 상기의 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 이하의 요지를 갖는 본 발명을 완성시켰다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하를 포함한다.
- [0013] [1] 제 1 성분과, 제 2 성분과, 용제를 함유하고,
- [0014] 상기 제 2 성분이, 수용성 폴리머이고,
- [0015] 상기 제 1 성분과, 상기 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 이, 99 : 1 ~ 50 : 50 이고,
- [0016] 상기 용제가, 상기 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0017] [2] 제 1 성분과, 용제를 함유하고,
- [0018] 상기 제 1 성분이, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물이고,
- [0019] 상기 용제가, 상기 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0020] [화학식 1]



- [0021]
- [0022] (식 (1) 중, X<sub>1</sub> 은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.
- [0023] 식 (2) 중, Q<sub>1</sub> 은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.)
- [0024] [화학식 2]



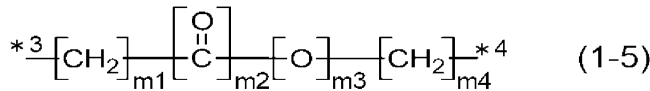
- [0025]
- [0026] (식 (1-1) ~ (1-3) 중, R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소

수 1 ~ 6 의 알킬티오키로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 1 개의 기로 치환되어 있어도 된다.  
 R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다. R<sub>3</sub> 과 R<sub>4</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0027] 식 (1-4) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

[0028] \* 는 결합손을 나타낸다. \*1 은 식 (1) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (1) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0029] [화학식 3]

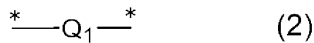
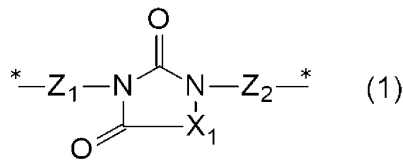


[0030]

[0031] (식 (1-5) 중, m<sub>1</sub> 은 0 ~ 4 의 정수이고, m<sub>2</sub> 는 0 또는 1 이고, m<sub>3</sub> 은 0 또는 1 이고, m<sub>4</sub> 는 0 ~ 2 의 정수이다. 단, m<sub>3</sub> 이 1 인 경우, m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub> 는 동시에 0 이 되지 않는다. \*3 은 식 (1) 또는 식 (1-4) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*4 는 결합손을 나타낸다.)

[0032] [3] 상기 제 1 성분인, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물인, [1] 에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0033] [화학식 4]

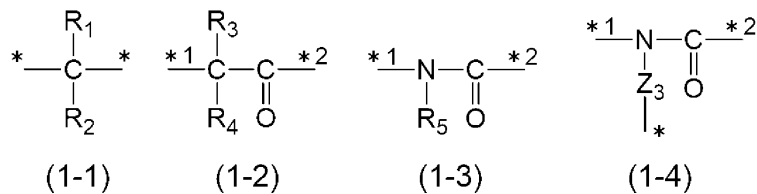


[0034]

[0035] (식 (1) 중, X<sub>1</sub> 은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

[0036] 식 (2) 중, Q<sub>1</sub> 은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0037] [화학식 5]



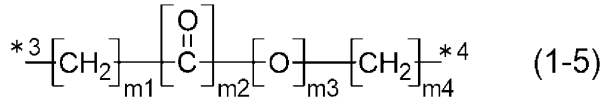
[0038]

[0039] (식 (1-1) ~ (1-3) 중, R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬티오키로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 1 개의 기로 치환되어 있어도 된다.  
 R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다. R<sub>3</sub> 과 R<sub>4</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0040] 식 (1-4) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

[0041] \* 는 결합손을 나타낸다. \*1 은 식 (1) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (1) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0042] [화학식 6]

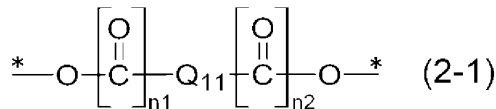


[0043]

[0044] (식 (1-5) 중, m<sub>1</sub> 은 0 ~ 4 의 정수이고, m<sub>2</sub> 는 0 또는 1 이고, m<sub>3</sub> 은 0 또는 1 이고, m<sub>4</sub> 는 0 ~ 2 의 정수이다. 단, m<sub>3</sub> 이 1 인 경우, m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub> 는 동시에 0 이 되지 않는다. \*3 은 식 (1) 또는 식 (1-4) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*4 는 결합손을 나타낸다.)

[0045] [4] Q<sub>1</sub> 이, 하기 식 (2-1) 로 나타내어지는, [2] 또는 [3] 에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

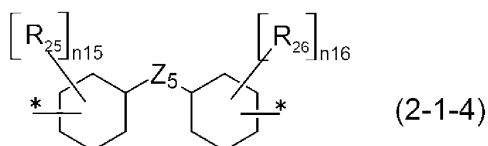
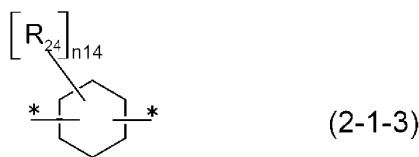
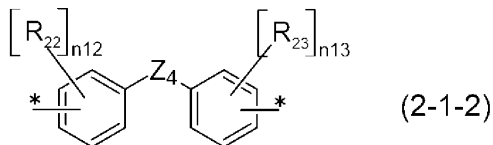
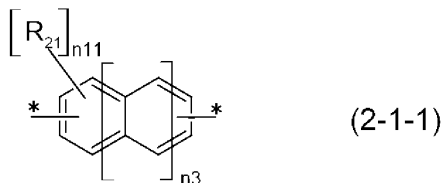
[0046] [화학식 7]



[0047]

[0048] (식 (2-1) 중, Q<sub>11</sub> 은, 하기 식 (2-1-1) ~ 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0049] [화학식 8]



[0050]

[0051] (식 (2-1-1) ~ (2-1-4) 중, R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 아실기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴옥시기, 탄소수 7 ~ 13 의 아릴카르보닐기, 또는 탄소수 7 ~ 13 의 아르알킬기를 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0052] 식 (2-1-1) 중, n<sub>3</sub> 은 0 또는 1 을 나타낸다. n<sub>3</sub> 이 0 일 때, n<sub>11</sub> 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. n<sub>3</sub>

이 1 일 때, n11 은 0 ~ 6 의 정수를 나타낸다. R<sub>21</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>21</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

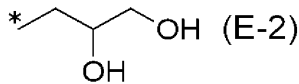
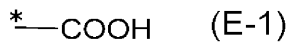
[0053] 식 (2-1-2) 중, Z<sub>4</sub> 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술폰닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다. n12 및 n13 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>22</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>22</sub> 는, 동일해도 되고, 상이해도 된다. R<sub>23</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>23</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0054] 식 (2-1-3) 중, n14 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>24</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>24</sub> 는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0055] 식 (2-1-4) 중, Z<sub>5</sub> 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술폰닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다. n15 및 n16 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>25</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>25</sub> 는, 동일해도 되고, 상이해도 된다. R<sub>26</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>26</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0056] [5] 상기 제 1 성분이, 하기 식 (E-1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (E-2) 로 나타내는 구조 중 적어도 어느 것을 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0057] [화학식 9]



[0058]

(식 (E-1) 및 식 (E-2) 중, \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0060] [6] 제 2 성분을 포함하고, 상기 제 2 성분이 수용성 폴리머인, [2] 에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0061] [7] 상기 수용성 폴리머가, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌술폰산, 및 수용성 셀룰로오스에서 선택되는 적어도 어느 것인, [1] 또는 [6] 에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0062] [8] 상기 제 1 성분과, 상기 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 이, 99 : 1 ~ 50 : 50 인, [6] 또는 [7] 에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0063] [9] 추가로, 가교제를 함유하는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0064] [10] 추가로, 경화 촉매를 함유하는, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0065] [11] [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물인, 레지스트 하층막.

[0066] [12] 반도체 기관과,

[0067] [11] 에 기재된 레지스트 하층막을 구비하는 반도체 가공용 기관.

[0068] [13] 반도체 기관 위에, [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0069] 상기 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정을 포함하는, 반도체 소자의 제조 방법.

[0070] [14] 반도체 기관 위에, [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0071] 상기 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0072] 상기 레지스트막에 광 또는 전자선을 조사하고, 이어서, 상기 레지스트막을 현상하여, 레지스트 패턴을 얻는 공정과,

[0073] 상기 레지스트 패턴을 마스크로 사용하여, 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정을 포함하는, 패턴 형성 방법.

**발명의 효과**

[0074] 본 발명에 의하면, 용제에 물을 이용한 레지스트 하층막 형성용 조성물, 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기판, 반도체 소자의 제조 방법, 및 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다. 종래 본 분야에서 사용되고 있었던 유기 용제의 사용량을 삭감할 수 있어, 환경 부하 저감에 기여할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0075] 도 1 은, 레지스트 패턴의 형성예의 SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0076] (레지스트 하층막 형성용 조성물)

[0077] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물의 일 실시형태는, 제 1 성분과, 물을 함유한다.

[0078] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물의 일 실시형태는, 제 1 성분과, 제 2 성분과, 물을 함유한다.

[0079] <제 1 성분>

[0080] 제 1 성분은, 유기 화합물이다.

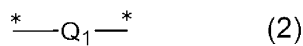
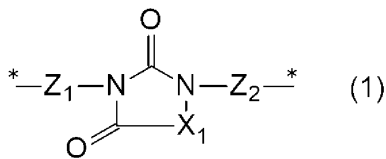
[0081] 제 1 성분은, 예를 들어, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서, 제 2 성분과 병용되어도 되는 성분이다. 제 1 성분은, 레지스트 하층막 형성용 조성물로서 사용되기 위해, 상기 용제에 용해되는 유기 화합물이다.

[0082] 제 1 성분의 분자량으로는, 특별히 제한되지 않고, 제 1 성분은, 저분자 화합물이어도 되고, 고분자 화합물이어도 된다.

[0083] 제 1 성분은, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0084] 제 1 성분이 식 (1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물임으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물로부터 얻어지는 레지스트 하층막에 우수한 내용제성이나 우수한 반사 방지 성능이 부여된다.

[0085] [화학식 10]

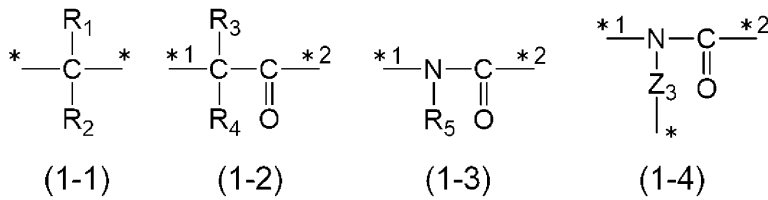


[0086]

[0087] (식 (1) 중,  $X_1$  은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다.  $Z_1$  및  $Z_2$  는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

[0088] 식 (2) 중,  $Q_1$  은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.

[0089] [화학식 11]



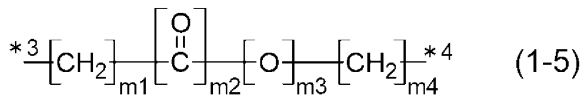
[0090]

[0091] (식 (1-1) ~ (1-3) 중, R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1 ~ 6 의 알킬티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 1 개의 기로 치환되어 있어도 된다. R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다. R<sub>3</sub> 과 R<sub>4</sub> 는, 서로 결합하여 탄소수 3 ~ 6 의 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0092] 식 (1-4) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 하기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다.

[0093] \* 는 결합손을 나타낸다. \*1 은 식 (1) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (1) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0094] [화학식 12]



[0095]

[0096] (식 (1-5) 중, m<sub>1</sub> 은 0 ~ 4 의 정수이고, m<sub>2</sub> 는 0 또는 1 이고, m<sub>3</sub> 은 0 또는 1 이고, m<sub>4</sub> 는 0 ~ 2 의 정수이다. 단, m<sub>3</sub> 이 1 인 경우, m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub> 는 동시에 0 이 되지 않는다. \*3 은 식 (1) 또는 식 (1-4) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*4 는 결합손을 나타낸다.)

[0097] <<식 (1)>>

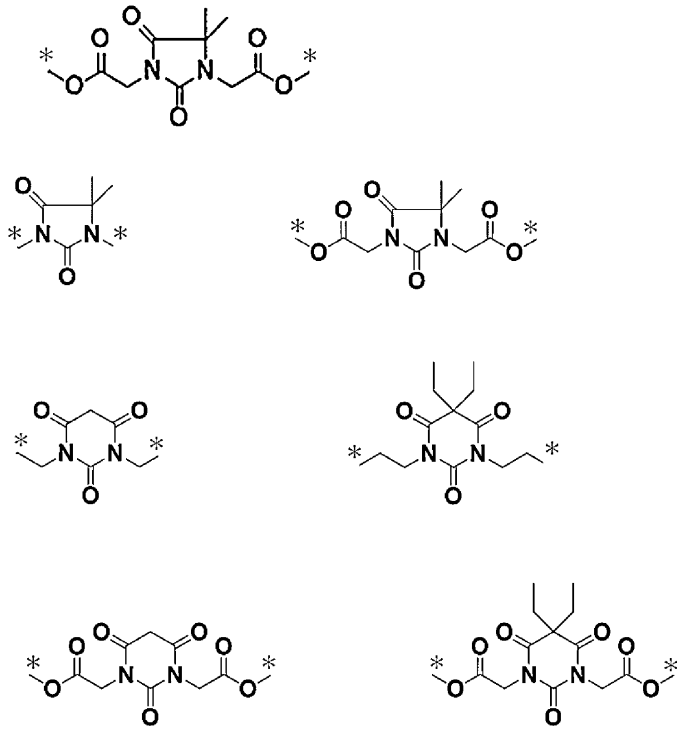
[0098] 식 (1-1) ~ (1-3) 의 R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> 에 있어서의 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시알콕시알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, 탄소수 2 ~ 10 의 알킬티오알킬기 등을 들 수 있다.

[0099] 또, 산소 원자 혹은 황 원자로 중단되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기에는, 산소 원자 혹은 황 원자가 2 이상 포함되어 있어도 된다.

[0100] 식 (1) 중의 X<sub>1</sub> 로는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 식 (1-3) 또는 식 (1-4) 로 나타내는 것이 바람직하다.

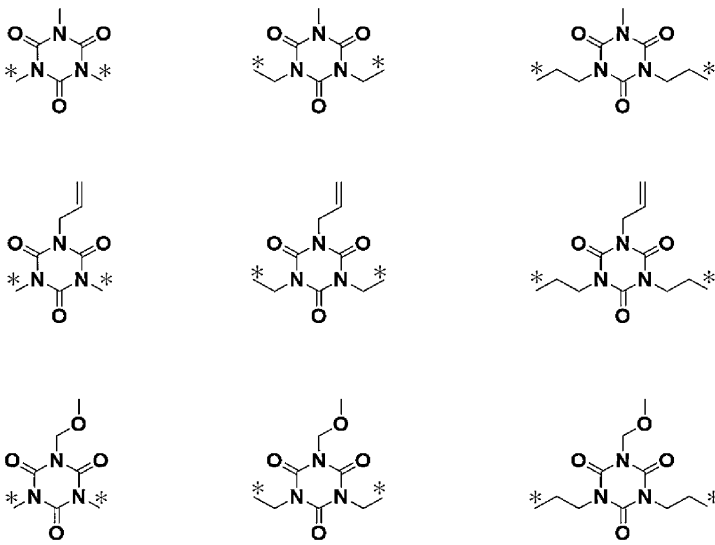
[0101] 식 (1) 로는, 예를 들어, 이하에 예시하는 구조를 들 수 있다.

[0102] [화학식 13]



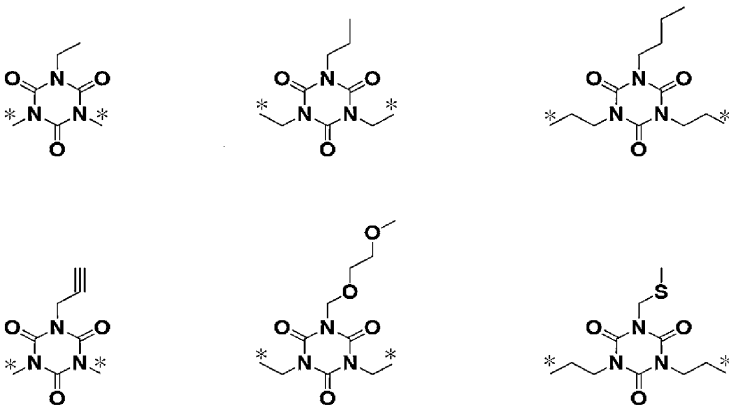
[0103]

[0104] [화학식 14]



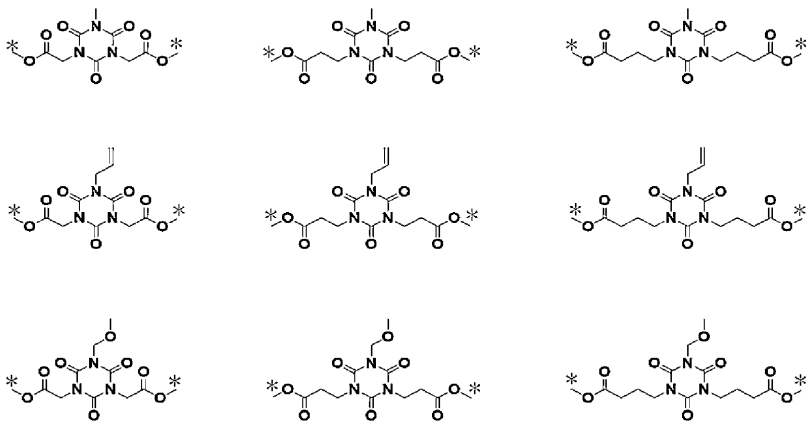
[0105]

[0106] [화학식 15]



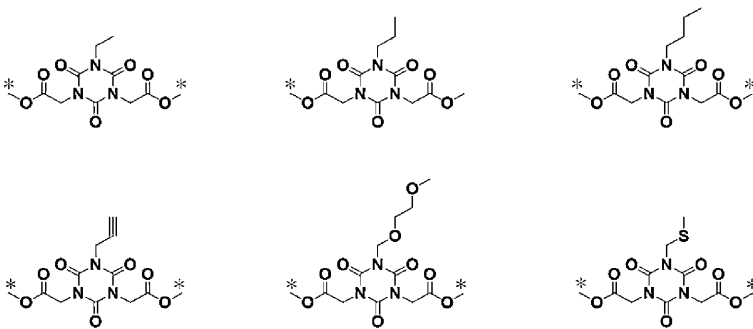
[0107]

[0108] [화학식 16]



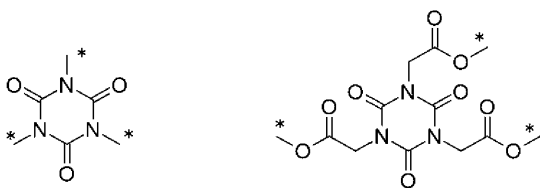
[0109]

[0110] [화학식 17]



[0111]

[0112] [화학식 18]



[0113]

[0114] 상기 구조 중, \* 는 결합손을 나타낸다.

[0115] <<식 (2)>>

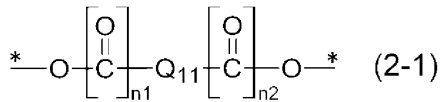
[0116] Q<sub>11</sub> 은, 방향족 탄화수소 고리, 및 지방족 탄화수소 고리에서 선택되는 적어도 어느 것을 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.

[0117] 방향족 탄화수소 고리는, 단고리여도 되고, 다고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리 등을 들 수 있다.

[0118] 지방족 탄화수소 고리는, 단고리여도 되고, 다고리여도 된다. 지방족 탄화수소 고리로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 시클로hex산 고리 등을 들 수 있다.

[0119] Q<sub>11</sub> 은, 하기 식 (2-1) 로 나타내는 것이 바람직하다.

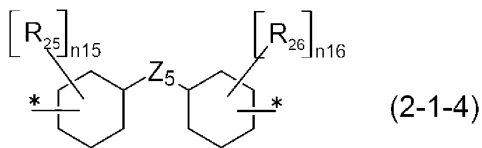
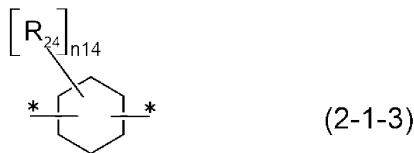
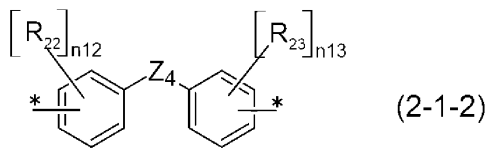
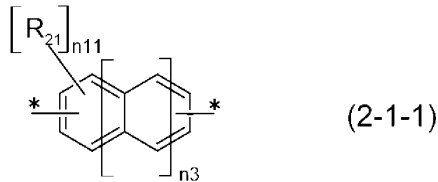
[0120] [화학식 19]



[0121]

[0122] (식 (2-1) 중, Q<sub>11</sub> 은, 하기 식 (2-1-1) ~ 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0123] [화학식 20]



[0124]

[0125] (식 (2-1-1) ~ (2-1-4) 중, R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 아실기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴옥시기, 탄소수 7 ~ 13 의 아릴카르보닐기, 또는 탄소수 7 ~ 13 의 아르알킬기를 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.

[0126] 식 (2-1-1) 중, n<sub>3</sub> 은 0 또는 1 을 나타낸다. n<sub>3</sub> 이 0 일 때, n<sub>11</sub> 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. n<sub>3</sub> 이 1 일 때, n<sub>11</sub> 은 0 ~ 6 의 정수를 나타낸다. R<sub>21</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>21</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

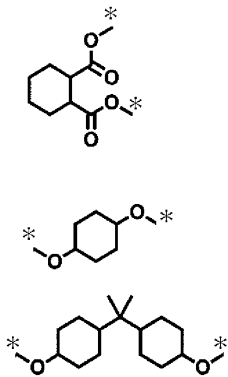
[0127] 식 (2-1-2) 중, Z<sub>4</sub> 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다. n<sub>12</sub> 및 n<sub>13</sub> 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. R<sub>22</sub> 가 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>22</sub> 는, 동일해도 되고, 상이해도 된다. R<sub>23</sub> 이 2 이상일 때, 2 이상의 R<sub>23</sub> 은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

된다.

- [0128] 식 (2-1-3) 중,  $n_{14}$  는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.  $R_{24}$  가 2 이상일 때, 2 이상의  $R_{24}$  는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0129] 식 (2-1-4) 중,  $Z_5$  는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술폰닐기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기를 나타낸다.  $n_{15}$  및  $n_{16}$  은, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.  $R_{25}$  가 2 이상일 때, 2 이상의  $R_{25}$  는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.  $R_{26}$  이 2 이상일 때, 2 이상의  $R_{26}$  은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.)
- [0130] 본 명세서에 있어서, 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0131] 본 명세서에 있어서, 알킬기로는, 직사슬형에 한정되지 않고 분기형이어도 되고 고리형이어도 된다. 직사슬형 또는 분기형의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 고리형의 알킬기 (시클로알킬기) 로는, 예를 들어, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0132] 본 명세서에 있어서, 알콕시기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-펜틸옥시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다.
- [0133] 본 명세서에 있어서, 알킬티오기로는, 예를 들어, 메틸티오기, 에틸티오기, n-펜틸티오기, 이소프로필티오기 등을 들 수 있다.
- [0134] 본 명세서에 있어서, 알케닐기로는, 예를 들어, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0135] 본 명세서에 있어서, 알킬닐기로는, 상기 「알케닐기」 에 예시된 알케닐기의 2 중 결합이 3 중 결합으로 치환되어 있는 기를 들 수 있다.
- [0136] 본 명세서에 있어서, 알케닐옥시기로는, 예를 들어, 비닐옥시기, 1-프로페닐옥시기, 2-n-프로페닐옥시기 (알릴옥시기), 1-n-부테닐옥시기, 프레닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0137] 본 명세서에 있어서, 알킬닐옥시기로는, 예를 들어, 2-프로피닐옥시기, 1-메틸-2-프로피닐옥시기, 2-메틸-2-프로피닐옥시기, 2-부티닐옥시기, 3-부티닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0138] 본 명세서에 있어서, 아실기로는, 예를 들어, 아세틸기, 프로피오닐기 등을 들 수 있다.
- [0139] 본 명세서에 있어서, 아릴옥시기로는, 예를 들어, 페녹시기, 나프틸옥시기 등을 들 수 있다.
- [0140] 본 명세서에 있어서, 아릴카르보닐기로는, 예를 들어, 페닐카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0141] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기로는, 예를 들어, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.
- [0142] 본 명세서에 있어서, 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 2,2-프로필렌기, 1-메틸 에틸렌기, 1,4-부틸렌기, 1-에틸에틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 1,5-펜틸렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 1,1-디메틸프로필렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1-에틸프로필렌기, 2-에틸프로필렌기, 1,6-헥실렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 1,8-옥틸렌기, 2-에틸옥틸렌기, 1,9-노닐렌기 및 1,10-데실렌기 등을 들 수 있다.
- [0143] 식 (2-1) 로 나타내는 구조로는, 예를 들어, 이하에 예시하는 구조를 들 수 있다.



[0150] [화학식 24]



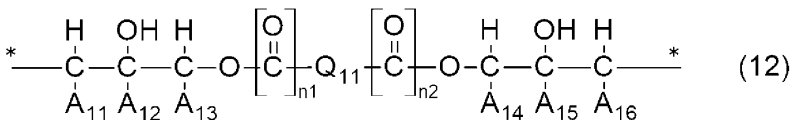
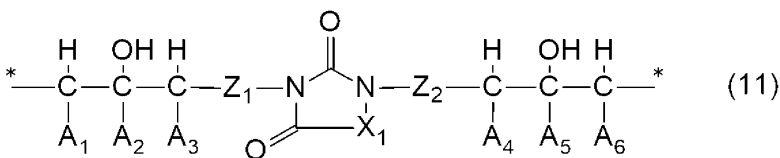
[0151]

[0152] 상기 구조 중, \* 는 결합손을 나타낸다.

[0153] 또, 제 1 성분은, 하기 식 (11) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (12) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0154] 또, 제 1 성분은, 식 (1) 로 나타내는 구조, 식 (2) 로 나타내는 구조, 식 (11) 로 나타내는 구조, 및 식 (12) 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 어느 것을 포함하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0155] [화학식 25]

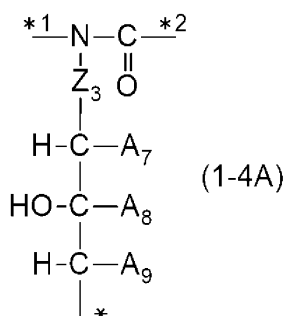


[0156]

[0157] (식 (11) 중, X<sub>1</sub> 은, 상기 식 (1-1) ~ 상기 식 (1-3) 및 하기 식 (1-4A) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단, 식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (11) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> 및 A<sub>6</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.

[0158] 식 (12) 중, Q<sub>11</sub> 은, 상기 식 (2-1-1) ~ 상기 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다. A<sub>11</sub>, A<sub>12</sub>, A<sub>13</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>15</sub> 및 A<sub>16</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0159] [화학식 26]

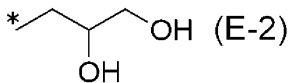
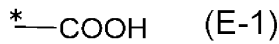


[0160]

[0161] (식 (1-4A) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단, 상기 식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (1-4A) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.). A<sub>7</sub>, A<sub>8</sub> 및 A<sub>9</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. \* 는 결합손을 나타낸다. \*1 은 식 (11) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (11) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0162] 제 1 성분은, 하기 식 (E-1) 로 나타내는 구조 및 하기 식 (E-2) 로 나타내는 구조 중 적어도 어느 것을 포함하는 것이 바람직하다. 제 1 성분이 이들 구조를 포함하면, 제 1 성분의 물에 대한 용해성을 높일 수 있다.

[0163] [화학식 27]



[0164]

[0165] (식 (E-1) 및 식 (E-2) 중, \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0166] 식 (E-1) 로 나타내는 구조 및 식 (E-2) 로 나타내는 구조는, 제 1 성분 중에 복수 갖고 있는 것이 바람직하고, 제 1 성분인 화합물 중에 2 ~ 3 개 갖고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0167] 제 1 성분의 분자량으로는, 특별히 제한되지 않는다.

[0168] 물에 대한 용해성의 관점에서는, 제 1 성분의 중량 평균 분자량은 작은 편이 바람직하다.

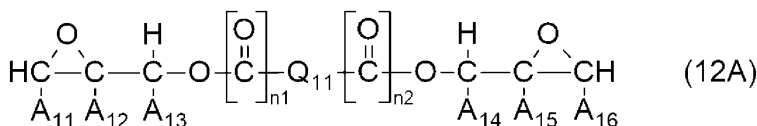
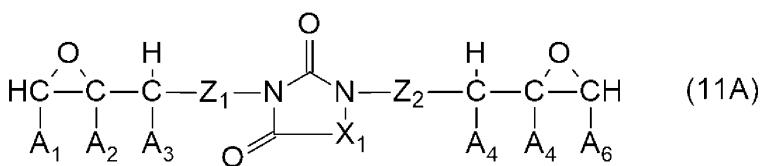
[0169] 제 1 성분의 중량 평균 분자량으로는, 예를 들어, 300 ~ 100,000 이고, 300 ~ 50,000 이 바람직하고, 300 ~ 10,000 이 보다 바람직하고, 300 ~ 5,000 이 특히 바람직하다.

[0170] 제 1 성분의 일례의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0171] 제 1 성분의 일례는, 예를 들어, 이하의 반응 (I) ~ (III) 에 의해 얻어진다.

[0172] (I) : 하기 식 (11A) 로 나타내는 화합물 및 하기 식 (12A) 로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 것과, 하기 식 (EA) 로 나타내는 화합물의 반응.

[0173] [화학식 28]



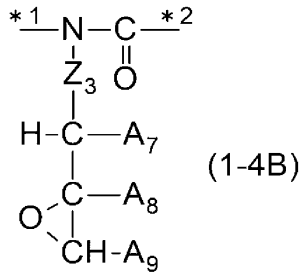
[0174]

[0175] (식 (11A) 중, X<sub>1</sub> 은, 상기 식 (1-1) ~ 상기 식 (1-3) 및 하기 식 (1-4B) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단, 식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (11A) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> 및 A<sub>6</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

[0176] 식 (12A) 중, Q<sub>11</sub> 은, 상기 식 (2-1-1) ~ 상기 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다. A<sub>11</sub>, A<sub>12</sub>, A<sub>13</sub>, A<sub>14</sub>, A<sub>15</sub> 및 A<sub>16</sub> 은, 각

각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)

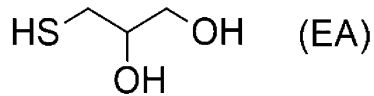
[0177] [화학식 29]



[0178]

[0179] (식 (1-4B) 중,  $Z_3$  은, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단, 식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (1-4B) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.).  $A_7$ ,  $A_8$  및  $A_9$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. \*1 은 식 (11A) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (11A) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

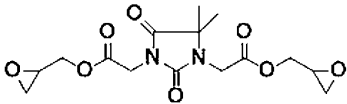
[0180] [화학식 30]



[0181]

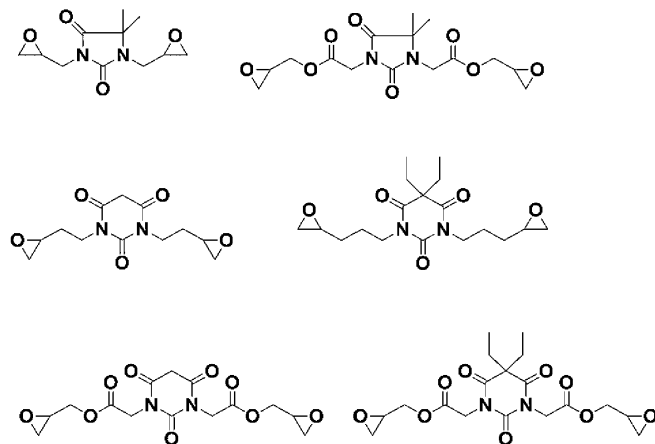
[0182] 식 (11A) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0183] [화학식 31]



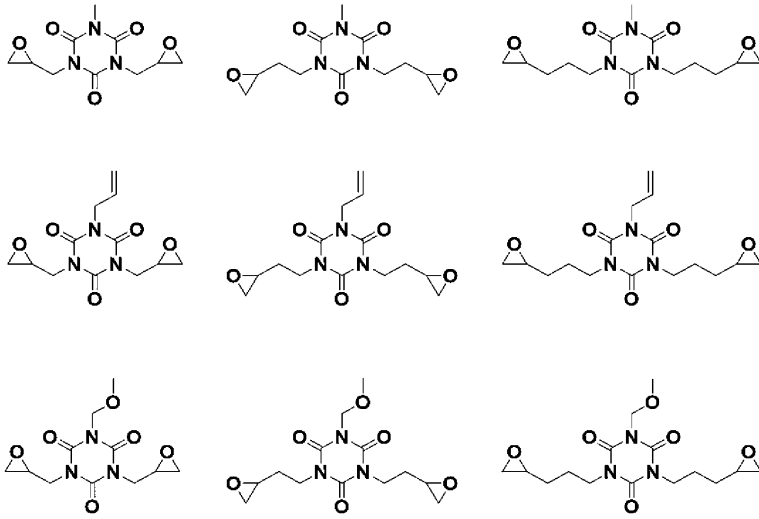
[0184]

[0185] [화학식 32]



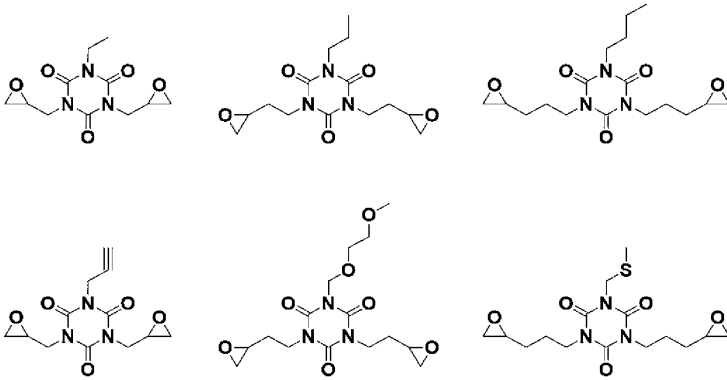
[0186]

[0187] [화학식 33]



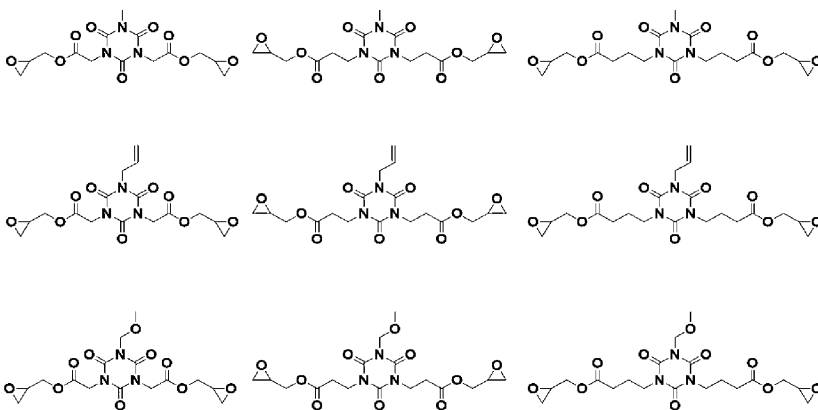
[0188]

[0189] [화학식 34]



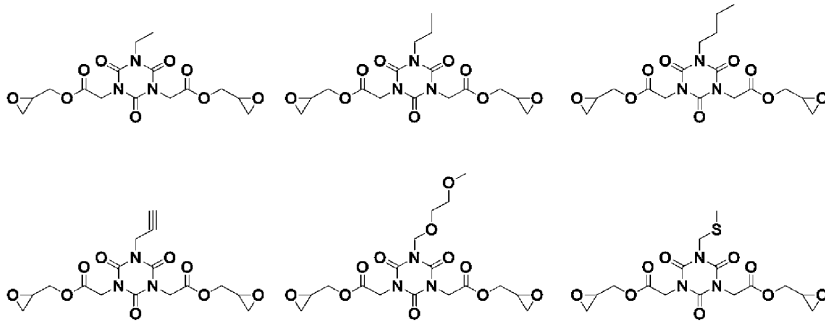
[0190]

[0191] [화학식 35]



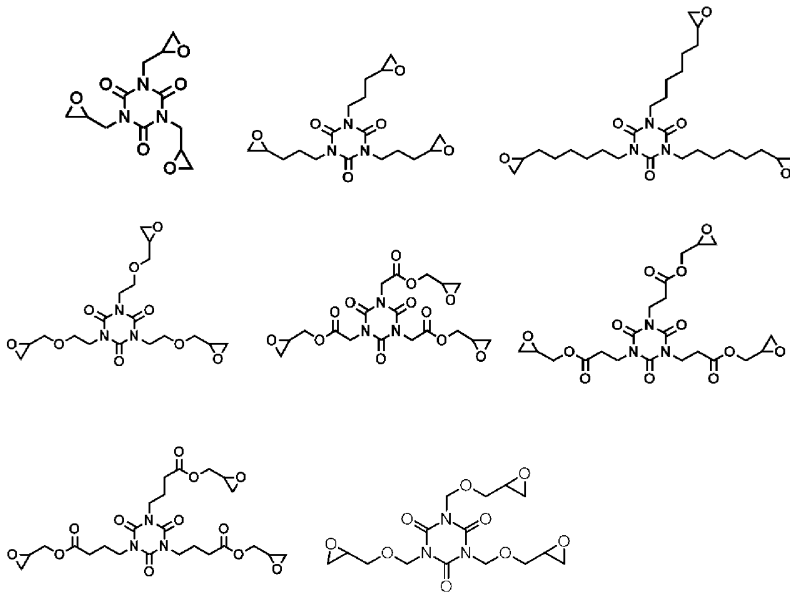
[0192]

[0193] [화학식 36]



[0194]

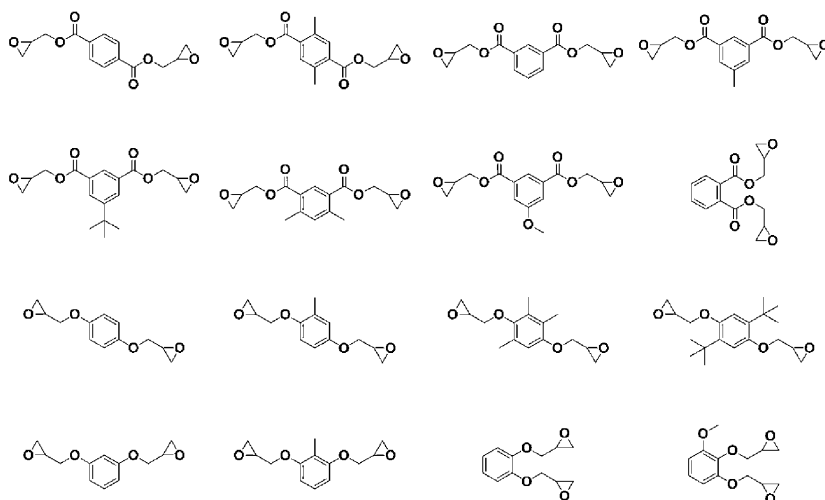
[0195] [화학식 37]



[0196]

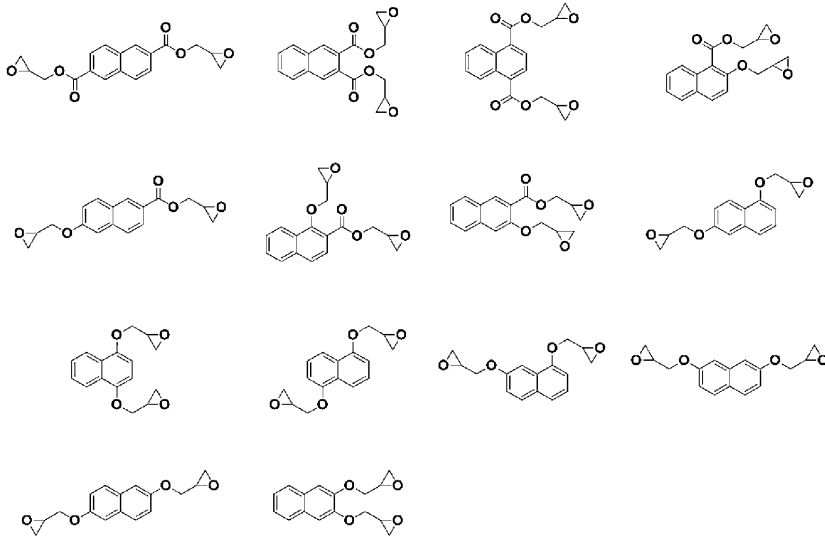
[0197] 식 (12A) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0198] [화학식 38]



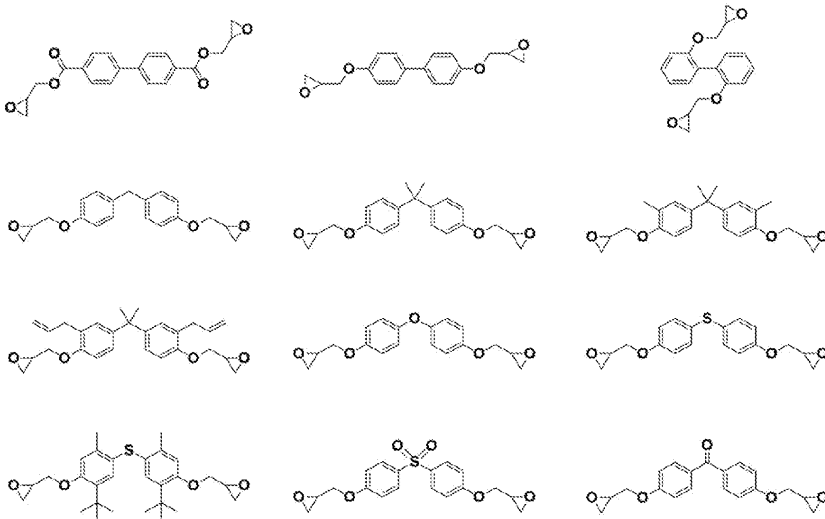
[0199]

[0200] [화학식 39]



[0201]

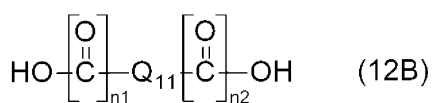
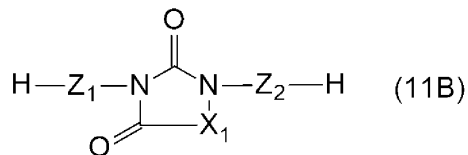
[0202] [화학식 40]



[0203]

[0204] (II) : 하기 식 (11B) 로 나타내는 화합물 및 하기 식 (12A) 로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 것과, 하기 식 (EB) 로 나타내는 화합물의 반응.

[0205] [화학식 41]



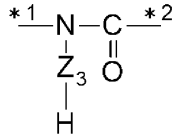
[0206]

[0207] (식 (11B) 중, X<sub>1</sub> 은, 상기 식 (1-1) ~ 상기 식 (1-3) 및 하기 식 (1-4C) 중 어느 것으로 나타내는 기를 나타낸다. Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단,

식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (11B) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0208] 식 (12B) 중, Q<sub>11</sub> 은, 상기 식 (2-1-1) ~ 상기 식 (2-1-4) 중 어느 것으로 나타내는 2 개의 유기기를 나타낸다. n1 및 n2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1 을 나타낸다.)

[0209] [화학식 42]

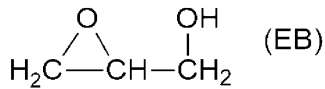


(1-4C)

[0210]

[0211] (식 (1-4C) 중, Z<sub>3</sub> 은, 단결합 또는 상기 식 (1-5) 로 나타내는 2 개의 기를 나타낸다 (단, 식 (1-5) 중의 \*3 은 식 (1-4C) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.). \*1 은 식 (11B) 중의 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. \*2 는 식 (11B) 중의 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

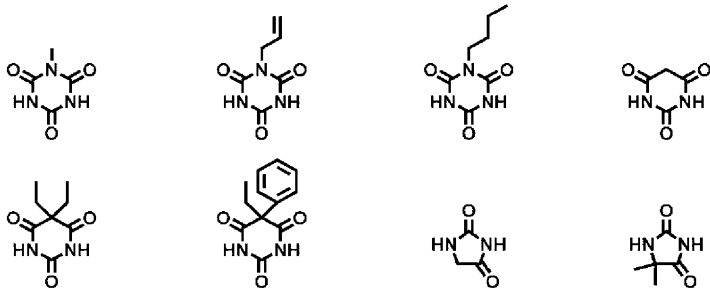
[0212] [화학식 43]



[0213]

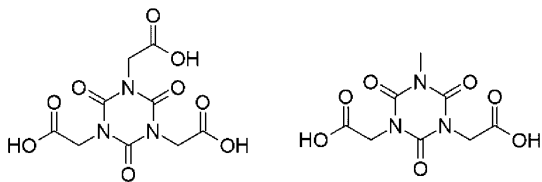
[0214] 식 (11B) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0215] [화학식 44]



[0216]

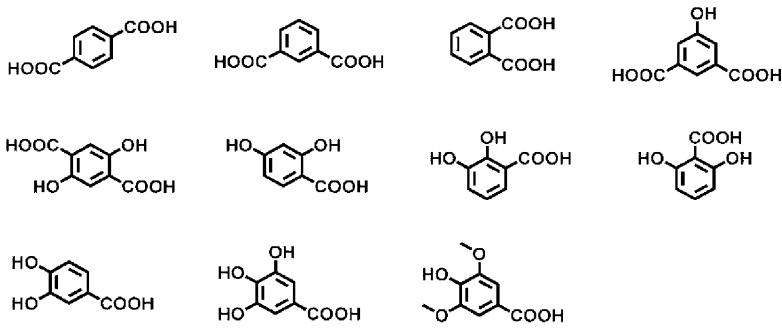
[0217] [화학식 45]



[0218]

[0219] 식 (12B) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

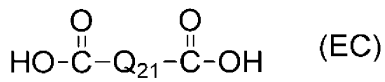
[0220] [화학식 46]



[0221]

[0222] (III) : 상기 식 (11A) 로 나타내는 화합물 및 상기 식 (12A) 로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 것과, 상기 식 (EC) 로 나타내는 화합물의 반응.

[0223] [화학식 47]



[0224]

[0225] (식 (EC) 중,  $\text{Q}_{21}$  은, 단결합, 또는 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0226] 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 2 개의 유기기여도 되고, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 2 개의 유기기여도 된다.

[0227] 2 개의 유기기는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 된다. 헤테로 원자로는, 예를 들어, 산소 원자, 황 원자를 들 수 있다.

[0228] 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 들 수 있다. 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다.

[0229] 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 또는 메르캅토기로 치환되어 있는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 들 수 있다. 탄화수소기로는, 예를 들어, 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0230] 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 산소 원자, 또는 황 원자로 중단되어 있는 탄소 원자수 2 ~ 10 의 탄화수소기를 들 수 있다. 탄화수소기로는, 예를 들어, 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0231] 식 (EC) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.



- [0241] 폴리비닐알코올이란, 폴리아세트산비닐을 가수 분해하여 폴리아세트산비닐 분자 중의 아세틸기를 수산기로 바꾸어 얻어지는 폴리머이다. 이 수산기의 비율을 몰%로 나타낸 값을 비누화도라고 한다. 폴리비닐알코올은 그 비누화도에 따라, 여러 가지 성질을 가진 것이 알려져 있다. 예를 들어, 일반적으로는 폴리아세트산비닐 (비누화도 0 몰%)은 비수용성이고, 비누화도 100 몰%의 폴리비닐알코올은 수용성으로서 알려져 있다. 폴리비닐알코올 중에서도, 비누화도가 60 몰% 이하에서는 물에 대한 용해성은 나빠지고, 비누화도가 30 몰% 이하에서는 실질적으로 전혀 용해되지 않는다. 또, 반대로 비누화도가 지나치게 높아도 용해성은 낮아지고, 85 ~ 90 몰%의 것이 가장 용해성이 높다. 본 발명에서는 비누화도 70 몰% 이상의 폴리비닐알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 비누화도가 높은 편이 내현상액성이 양호해지므로, 비누화도 75 몰% 이상의 폴리비닐알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 반대로 비누화도가 지나치게 높으면 조성물의 보존 안정성 (불용해성 이물질의 발생)이 나빠지는 경향이 있으므로, 폴리비닐알코올의 비누화도는 99 몰% 이하가 바람직하고, 98 몰% 이하가 보다 바람직하다.
- [0242] 폴리비닐알코올의 중합도는 통상적으로, 4 질량% 수용액의 점도 (20 ℃)로 나타내고 있으며, 1 ~ 80 cps (mPa·s) 정도의 것이 일반적이다. 본 발명에서 사용하는 폴리비닐알코올은, 이 중에서도 1 cps 이상의 점도를 갖는 것이 바람직하고, 2 cps 이상의 점도를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 점도의 상한은 70 cps가 바람직하고, 점도의 상한은 65 cps, 50 cps, 40 cps, 30 cps, 20 cps, 10 cps, 8 cps, 또는 5 cps가 보다 바람직하다. 점도의 범위는, 예를 들어 1 ~ 20 cps, 2 ~ 10 cps, 3 ~ 8 cps이다.
- [0243] 폴리비닐알코올은, 그 수산기의 일부가 알킬에테르기, 알킬옥시메틸기, 또는 아세틸아세테이트기 등으로 치환되어 변성된 것이어도 된다.
- [0244] 수용성 셀룰로오스로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 알킬셀룰로오스; 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 하이드록시알킬셀룰로오스; 하이드록시에틸메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 등의 하이드록시알킬알킬셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0245] 이들 중에서도, 하이드록시프로필셀룰로오스가 보다 바람직하다.
- [0246] 하이드록시프로필셀룰로오스는, 점도가 상이한 여러 가지 제품이 각 사로부터 시판되고 있으며, 모두 본 발명에 사용할 수 있다. 하이드록시프로필셀룰로오스의 2 질량% 수용액 (20 ℃) 점도로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 2.0 mPa·s (센티푸아즈, cps) 이상 4,000 mPa·s (센티푸아즈, cps) 이하가 바람직하다.
- [0247] 또, 하이드록시프로필셀룰로오스의 점도는, 하이드록시프로필셀룰로오스의 중량 평균 분자량, 치환도, 및 분자량에 의존하는 것으로 생각된다.
- [0248] 하이드록시프로필셀룰로오스의 중량 평균 분자량으로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 15,000 이상 400,000 이하가 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량은, 예를 들어, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0249] 하이드록시프로필셀룰로오스의 시판품으로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어, 이하의 시판품을 들 수 있다.
- [0250] · 분자량 15,000 이상 30,000 이하, 또한 점도 2.0 mPa·s 이상 2.9 mPa·s 이하의 HPC-SSL 등 (일본 소다사 제조)
- [0251] · 분자량 30,000 이상 50,000 이하, 또한 점도 3.0 mPa·s 이상 5.9 mPa·s 이하의 HPC-SL 등 (일본 소다사 제조)
- [0252] · 분자량 55,000 이상 70,000 이하, 또한 점도 6.0 mPa·s 이상 10.0 mPa·s 이하의 HPC-L 등 (일본 소다사 제조)
- [0253] · 분자량 110,000 이상 150,000 이하, 또한 점도 15.0 mPa·s 이상 40.0 mPa·s 이하의 HPC-M 등 (일본 소다사 제조)
- [0254] · 분자량 250,000 이상 400,000 이하, 또한 점도 1,000 mPa·s 이상 4,000 mPa·s 이하의 HPC-H 등 (일본 소다사 제조)
- [0255] 이들 중에서도, 분자량 15,000 이상 30,000 이하, 또한 점도 2.0 mPa·s 이상 2.9 mPa·s 이하의 HPC-SSL 이

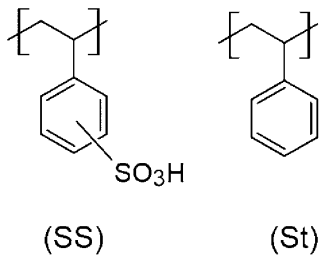
바람직하다.

[0256] 또한, 상기 시판품에 있어서, 분자량은 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 측정되고, 점도는 2 질량% 수용액 (20 ℃) 을 사용하여 측정된다.

[0257] 폴리스티렌술폰산으로는, 수용성을 나타내는 한 특별히 제한되지 않고, 그 술폰화율은, 100 % 여도 되고, 100 % 미만이어도 된다. 술폰화율은, 예를 들어, 80 % 이상 100 % 이하이다. 여기서, 「술폰화율」이란, 폴리스티렌술폰산에 있어서, 분자 중의 「술폰산기를 갖는 스티렌 단위」와 「스티렌 단위」의 합계 중 「술폰산기를 갖는 스티렌 단위」의 몰 비율 (%) 을 가리킨다.

[0258] 즉, 폴리스티렌술폰산은, 하기 식 (SS) 로 나타내는 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머여도 되고, 식 (SS) 로 나타내는 반복 단위와 하기 식 (St) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 코폴리머여도 된다.

[0259] [화학식 49]



[0260]

[0261] 폴리스티렌술폰산을 구성하는 스티렌술폰산으로는, 예를 들어, 4-스티렌술폰산 등을 들 수 있다.

[0262] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 제 2 성분 (수용성 폴리머) 의 함유량으로는, 특별히 제한되지 않는다.

[0263] 소량의 제 2 성분을 레지스트 하층막 형성용 조성물에 첨가함으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 도포성을 향상시킬 수 있다.

[0264] 그 때문에, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 제 1 성분과, 제 2 성분의 질량 비율 (제 1 성분 : 제 2 성분) 은, 99 : 1 ~ 50 : 50 이 바람직하고, 99 : 1 ~ 75 : 25 가 보다 바람직하고, 99 : 1 ~ 90 : 10 이 특히 바람직하다.

[0265] <가교제>

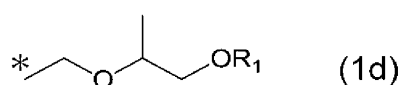
[0266] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0267] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 임의 성분으로서 포함되는 가교제는, 예를 들어, 그 자체 단독으로 반응하는 관능기를 갖는다.

[0268] 가교제로는, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴 (테트라메톡시메틸글리콜우릴) (POWDERLINK [등록상표] 1174), 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)우레아, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)우레아 및 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)우레아 등을 들 수 있다.

[0269] 또, 가교제는, 국제 공개 제2017/187969호 공보에 기재된, 질소 원자와 결합하는 하기 식 (1d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물이어도 된다.

[0270] [화학식 50]



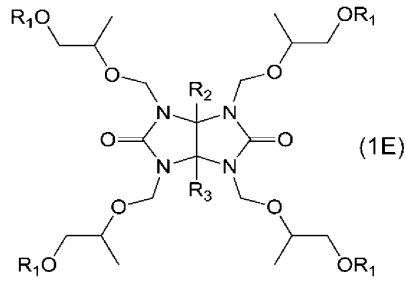
[0271]

[0272] (식 (1d) 중, R<sub>1</sub> 은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. \* 는 질소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0273] 상기 식 (1d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물은 하기 식 (1E) 로 나타내는 글

리콜우릴 유도체여도 된다.

[0274] [화학식 51]

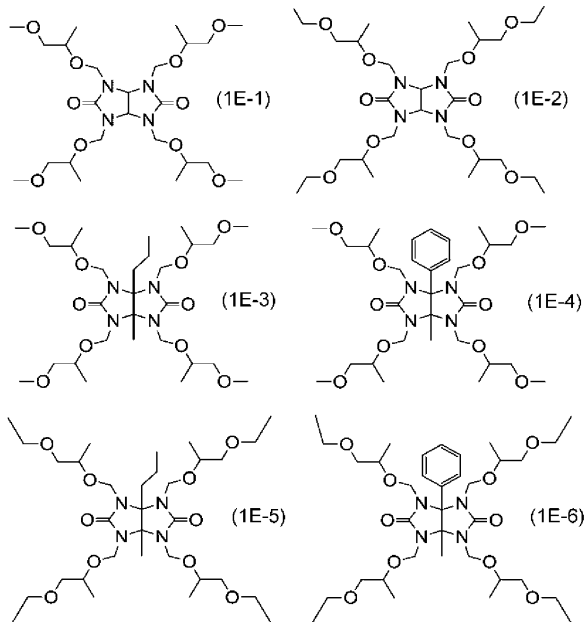


[0275]

[0276] (식 (1E) 중, 4 개의 R<sub>1</sub> 은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.)

[0277] 상기 식 (1E) 로 나타내는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식 (1E-1) ~ 식 (1E-6) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

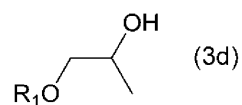
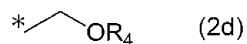
[0278] [화학식 52]



[0279]

[0280] 상기 식 (1d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물은, 질소 원자와 결합하는 하기 식 (2d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물과 하기 식 (3d) 로 나타내는 적어도 1 종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0281] [화학식 53]



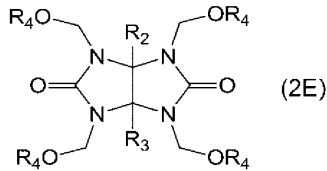
[0282]

[0283] (식 (2d) 및 식 (3d) 중, R<sub>1</sub> 은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R<sub>4</sub> 는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다. \* 는 질소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0284] 상기 식 (1E) 로 나타내는 글리콜우릴 유도체는, 하기 식 (2E) 로 나타내는 글리콜우릴 유도체와 상기 식 (3d) 로 나타내는 적어도 1 종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0285] 상기 식 (2d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물은, 예를 들어, 하기 식 (2E) 로 나타내는 글리콜우릴 유도체이다.

[0286] [화학식 54]

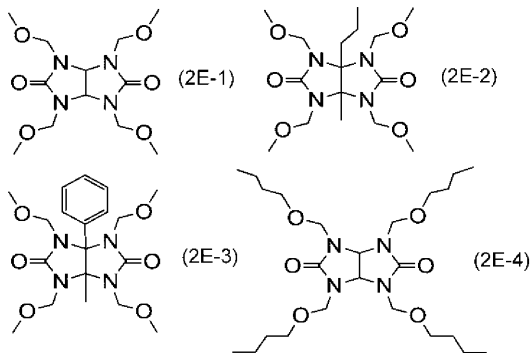


[0287]

[0288] (식 (2E) 중, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R<sub>4</sub> 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.)

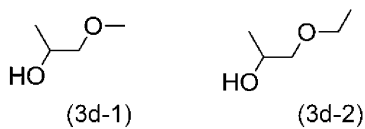
[0289] 상기 식 (2E) 로 나타내는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식 (2E-1) ~ 식 (2E-4) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 또한 상기 식 (3d) 로 나타내는 화합물로서, 예를 들어 하기 식 (3d-1) 및 식 (3d-2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0290] [화학식 55]



[0291]

[0292] [화학식 56]

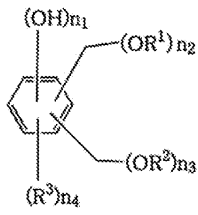


[0293]

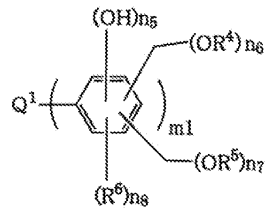
[0294] 상기 질소 원자와 결합하는 식 (1d) 로 나타내는 치환기를 1 분자 중에 2 ~ 6 개 갖는 함질소 화합물에 관련된 내용에 대해서는, WO 2017/187969호 공보의 전체 개시가 본원에 인용된다.

[0295] 또, 상기 가교제는, 국제 공개 2014/208542호 공보에 기재된, 하기 식 (G-1) 또는 식 (G-2) 로 나타내는 가교성 화합물이어도 된다.

[0296] [화학식 57]



식 (G-1)



식 (G-2)

[0297]

[0298] (식 중,  $Q^1$  은 단결합 또는  $m_1$  개의 유기기를 나타내고,  $R^1$  및  $R^4$  는 각각 탄소 원자수 2 내지 10 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10 의 알콕시기를 갖는 탄소 원자수 2 내지 10 의 알킬기를 나타내고,  $R^2$  및  $R^5$  는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $R^3$  및  $R^6$  은 각각 탄소 원자수 1 내지 10 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6 내지 40 의 아틸기를 나타낸다.)

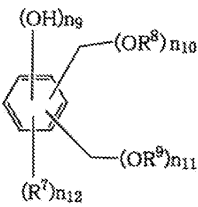
[0299]  $n_1$  은  $1 \leq n_1 \leq 3$  의 정수,  $n_2$  는  $2 \leq n_2 \leq 5$  의 정수,  $n_3$  은  $0 \leq n_3 \leq 3$  의 정수,  $n_4$  는  $0 \leq n_4 \leq 3$  의 정수,  $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$  의 정수를 나타낸다.

[0300]  $n_5$  는  $1 \leq n_5 \leq 3$  의 정수,  $n_6$  은  $1 \leq n_6 \leq 4$  의 정수,  $n_7$  은  $0 \leq n_7 \leq 3$  의 정수,  $n_8$  은  $0 \leq n_8 \leq 3$  의 정수,  $2 \leq (n_5 + n_6 + n_7 + n_8) \leq 5$  의 정수를 나타낸다.

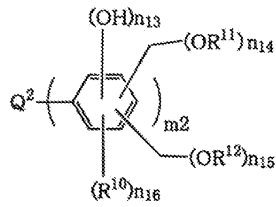
[0301]  $m_1$  은 2 내지 10 의 정수를 나타낸다.)

[0302] 상기 식 (G-1) 또는 식 (G-2) 로 나타내는 가교성 화합물은, 하기 식 (G-3) 또는 식 (G-4) 로 나타내는 화합물과, 하이드록실기 함유 에테르 화합물 또는 탄소 원자수 2 내지 10 의 알코올의 반응에 의해 얻어지는 것이어도 된다.

[0303] [화학식 58]



식 (G-3)



식 (G-4)

[0304]

[0305] (식 중,  $Q^2$  는 단결합 또는  $m_2$  개의 유기기를 나타낸다.  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$  는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $R^7$  및  $R^{10}$  은 각각 탄소 원자수 1 내지 10 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6 내지 40 의 아틸기를 나타낸다.)

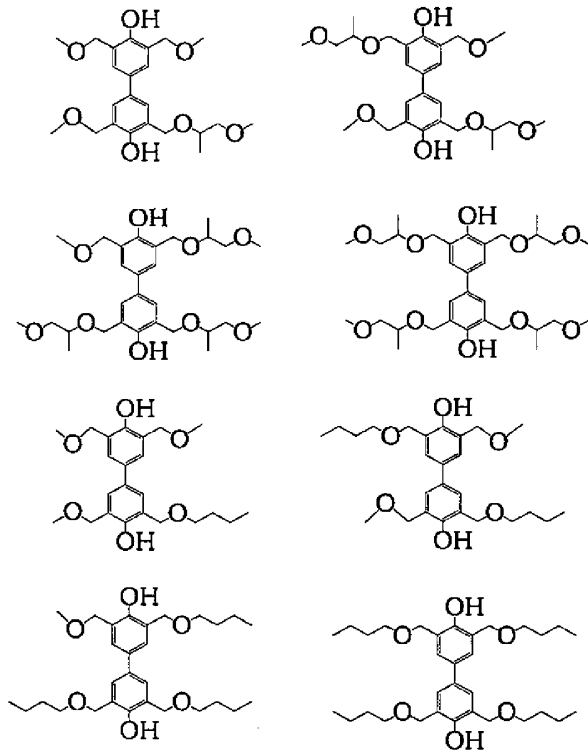
[0306]  $n_9$  는  $1 \leq n_9 \leq 3$  의 정수,  $n_{10}$  은  $2 \leq n_{10} \leq 5$  의 정수,  $n_{11}$  은  $0 \leq n_{11} \leq 3$  의 정수,  $n_{12}$  는  $0 \leq n_{12} \leq 3$  의 정수,  $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$  의 정수를 나타낸다.

[0307]  $n_{13}$  은  $1 \leq n_{13} \leq 3$  의 정수,  $n_{14}$  는  $1 \leq n_{14} \leq 4$  의 정수,  $n_{15}$  는  $0 \leq n_{15} \leq 3$  의 정수,  $n_{16}$  은  $0 \leq n_{16} \leq 3$  의 정수,  $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$  의 정수를 나타낸다.

[0308]  $m_2$  는 2 내지 10 의 정수를 나타낸다.)

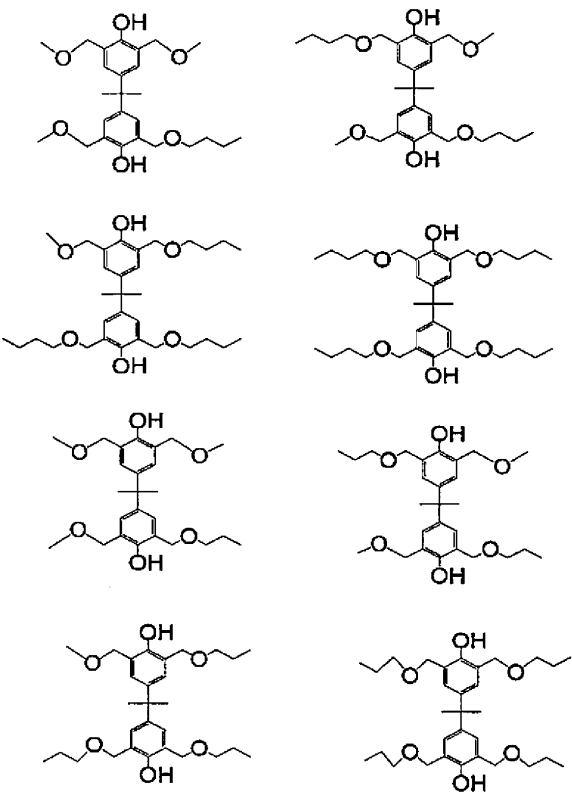
[0309] 상기 식 (G-1) 및 식 (G-2) 로 나타내는 화합물은 예를 들어 이하에 예시할 수 있다.

[0310] [화학식 59]



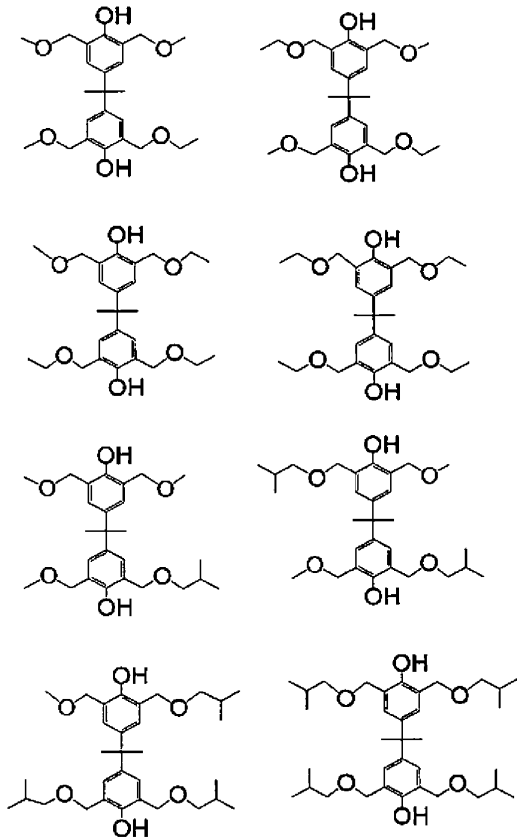
[0311]

[0312] [화학식 60]



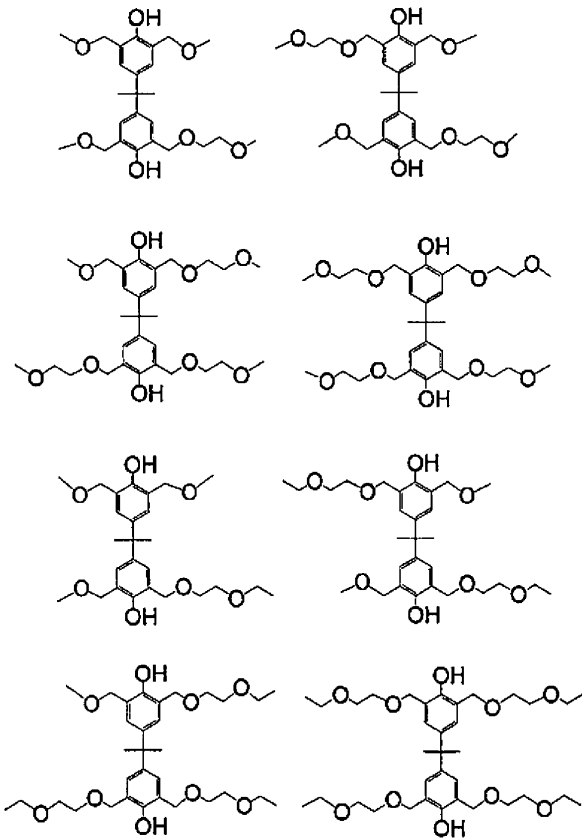
[0313]

[0314] [화학식 61]



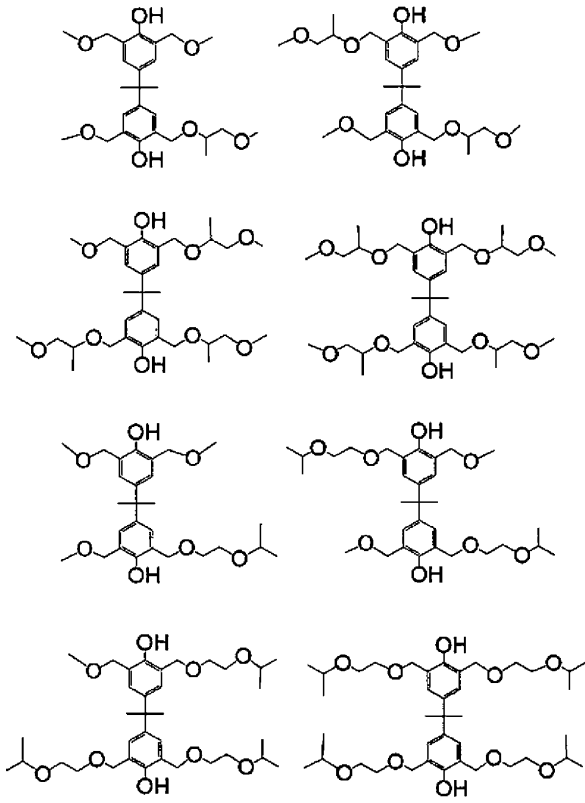
[0315]

[0316] [화학식 62]



[0317]

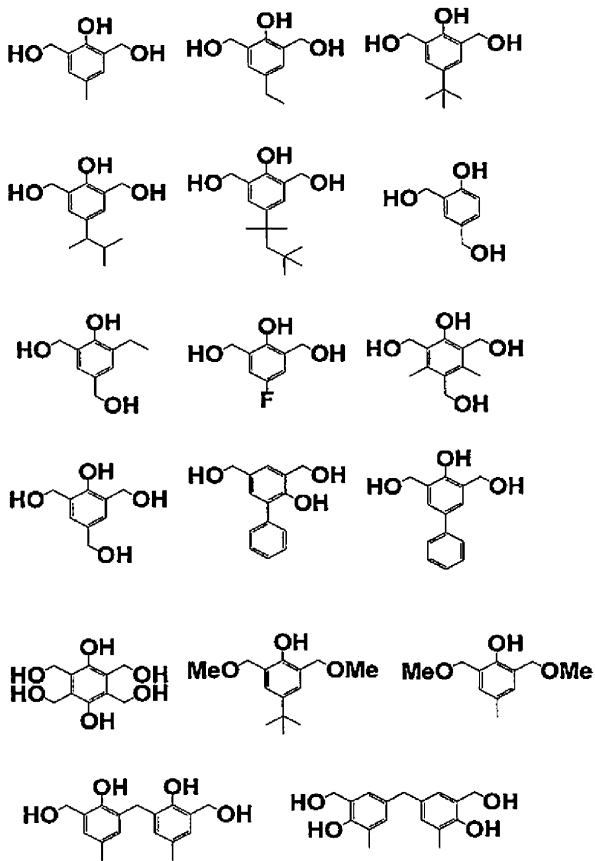
[0318] [화학식 63]



[0319]

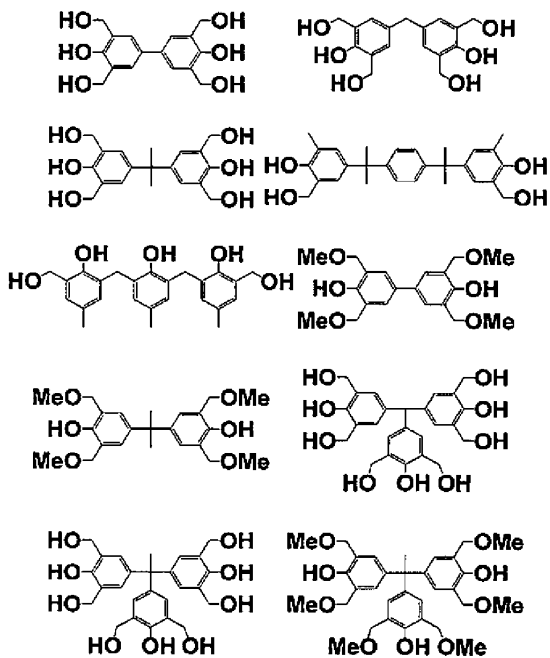
[0320] 식 (G-3) 및 식 (G-4) 로 나타내는 화합물은 예를 들어 이하에 예시할 수 있다.

[0321] [화학식 64]



[0322]

[0323] [화학식 65]



[0324]

[0325] 식 중, Me 는 메틸기를 나타낸다.

[0326] 국제 공개 2014/208542호 공보의 전체 개시는 본원에 원용된다.

[0327] 상기 가교제가 사용되는 경우, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 당해 가교제의 함유 비율은, 제 1 성분 및 제 2 성분의 합계에 대해, 예를 들어 1 질량% ~ 50 질량% 이고, 바람직하게는 5 질량% ~ 40 질량%

이다.

- [0328] 또, 상기 가교제가 사용되는 경우, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 당해 가교제의 함유 비율은, 제 1 성분의 합계에 대해, 예를 들어 1 질량% ~ 50 질량% 이고, 바람직하게는 5 질량% ~ 40 질량% 이다.
- [0329] <경화 촉매>
- [0330] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 임의 성분으로서 포함되는 경화 촉매는, 열산 발생제, 광산 발생제 모두 사용할 수 있지만, 열산 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0331] 열산 발생제로는, 예를 들어, p-톨루엔술포산, 트리플루오로메탄술포산, 피리디늄-p-톨루엔술포네이트 (피리디늄-p-톨루엔술포산), 피리디늄페놀술포산, 피리디늄-p-하이드록시벤젠술포산 (p-페놀술포산피리디늄염), 피리디늄-트리플루오로메탄술포산, 살리실산, 캄페롤산, 5-술포살리실산, 4-클로로벤젠술포산, 4-하이드록시벤젠술포산, 벤젠디술포산, 1-나프탈렌술포산, 시트르산, 벤조산, 하이드록시벤조산 등의 술포산 화합물 및 카르복실산 화합물을 들 수 있다.
- [0332] 광산 발생제로는, 예를 들어, 오늄염 화합물, 술포이미드 화합물, 및 디술포닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0333] 오늄염 화합물로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로노르말부탄술포네이트, 디페닐요오도늄피플루오로노르말옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄캄페롤술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄캄페롤술포네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 요오도늄염 화합물, 및 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로노르말부탄술포네이트, 트리페닐술포늄캄페롤술포네이트 및 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 술포늄염 화합물 등을 들 수 있다.
- [0334] 술포이미드 화합물로는, 예를 들어 N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로노르말부탄술포닐옥시)숙신이미드, N-(캄페롤술포닐옥시)숙신이미드 및 N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있다.
- [0335] 디술포닐디아조메탄 화합물로는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠술포닐)디아조메탄, 및 메틸술포닐-p-톨루엔술포닐디아조메탄 등을 들 수 있다.
- [0336] 경화 촉매는 1 종만을 사용할 수 있고, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0337] 경화 촉매가 사용되는 경우, 당해 경화 촉매의 함유 비율은, 가교제에 대해, 예를 들어 0.1 질량% ~ 50 질량% 이고, 바람직하게는 1 질량% ~ 30 질량% 이다.
- [0338] <용제>
- [0339] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 용제를 함유한다.
- [0340] 용제는, 물을 포함한다.
- [0341] 용제는, 물 이외에, 유기 용제를 포함하고 있어도 된다.
- [0342] 용제는, 바람직하게는 용제에 대해 50 질량% 이상의 물을 포함하고, 보다 바람직하게는 용제에 대해 70 질량% 이상의 물을 포함하고, 보다 더욱 바람직하게는 용제에 대해 80 질량% 이상의 물을 포함하고, 특히 바람직하게는 용제에 대해 90 질량% 이상의 물을 포함한다.
- [0343] 유기 용제로는, 일반적으로 반도체 리소그래피 공정용 약액에 사용되는 유기 용제가 바람직하다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥타논, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산 2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸, 락트산부틸, 2-헵타논, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ-부티rol락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 및 N,N-디메틸아세트아미드를

들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0344] 이들 용제 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 락트산부틸, 및 시클로헥사논이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.
- [0345] <그 밖의 성분>
- [0346] 레지스트 하층막 형성용 조성물에는, 핀홀이나 스트리이션 등의 발생이 없고, 표면 불균일에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 추가로 계면 활성제를 첨가할 수 있다.
- [0347] 계면 활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레에이트, 소르비탄트리올레에이트, 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레에이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류 등의 논이온계 계면 활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352 ((주) 토캡 프로덕츠 제조, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30 (DIC (주) 제조, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431 (스미토모 3M (주) 제조, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (아사히 유리 (주) 제조, 상품명) 등의 불소계 계면 활성제, 오르가노실록산 폴리머 KP341 (신에츠 화학 공업 (주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0348] 이들 계면 활성제의 배합량은, 특별히 제한되지 않지만, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전고형분에 대해 통상적으로 2.0 질량% 이하, 바람직하게는 1.0 질량% 이하이다.
- [0349] 이들 계면 활성제는 단독으로 첨가해도 되고, 또 2 종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.
- [0350] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 포함하는 막 구성 성분, 즉 상기 용제를 제외한 성분은, 예를 들어, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 0.01 질량% ~ 10 질량% 이다.
- [0351] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 예를 들어, 제 1 성분 및 용제 등을 공지된 방법으로 혼합하는 방법에 의해 제조된다. 레지스트 하층막 형성용 조성물로서 사용되기 위해, 균일한 용액 상태인 것이 필요하다. 제조 후의 조성물은, 조성물 중에 존재하는 금속 불순물, 이물질 등을 제거하기 위해, 필터 등에 의해 여과시키는 것이 바람직하다.
- [0352] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 균일한 용액 상태인지의 여부를 평가하는 척도 중 하나는, 특정한 마이크로 필터의 통과성을 관찰하는 것인데, 본 발명에 관련된 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 공경 0.1  $\mu\text{m}$ , 0.05  $\mu\text{m}$ , 0.03  $\mu\text{m}$ , 0.02  $\mu\text{m}$ , 0.01  $\mu\text{m}$  의 마이크로 필터를 통과하여, 균일한 용액 상태를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0353] 상기 마이크로 필터의 재질로는, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌), PFA (테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체) 등의 불소계 수지, PE (폴리에틸렌), UPE (초고분자량 폴리에틸렌), PP (폴리프로필렌), PSF (폴리술폰), PES (폴리에테르술폰), 나일론을 들 수 있지만, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 체인 것이 바람직하다. 레지스트 하층막 형성용 조성물은 물을 용제로서 포함하기 때문에, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 여과에 사용하는 필터는 친수화 처리를 실시한 필터인 것이 바람직하다.
- [0354] (레지스트 하층막)
- [0355] 본 발명의 레지스트 하층막은, 전술한 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물이다.
- [0356] 레지스트 하층막은, 예를 들어, 전술한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 반도체 기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.
- [0357] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 도포되는 반도체 기판으로는, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄 웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물 반도체 웨이퍼를 들 수 있다.
- [0358] 표면에 무기막이 형성된 반도체 기판을 사용하는 경우, 당해 무기막은, 예를 들어, ALD (원자층 퇴적) 법, CVD (화학 기상 퇴적) 법, 반응성 스퍼터법, 이온 플레이팅법, 진공 증착법, 스핀 코팅법 (스핀 온 글라스 : SOG) 에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, BPSG (Boro-

Phospho Silicate Glass) 막, 질화티탄막, 질화산화티탄막, 텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다. 무기막은, 단층이어도 되고, 2 층 이상의 다층이어도 된다. 다층 이상인 경우, 각각의 층은, 동종의 무기막이어도 되고, 이종의 무기막이어도 된다.

- [0359] 무기막의 두께로는, 특별히 제한되지 않는다.
- [0360] 이와 같은 반도체 기관 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포 방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포한다. 그 후, 핫 플레이트 등의 가열 수단을 사용하여 베이킹함으로써 레지스트 하층막을 형성한다. 베이킹 조건으로는, 베이킹 온도 100 °C ~ 400 °C, 베이킹 시간 0.3 분 ~ 60 분간 중에서 적절히 선택된다. 바람직하게는 베이킹 온도 120 °C ~ 350 °C, 베이킹 시간 0.5 분 ~ 30 분간, 보다 바람직하게는 베이킹 온도 150 °C ~ 300 °C, 베이킹 시간 0.8 분 ~ 10 분간이다.
- [0361] 레지스트 하층막의 막 두께로는, 예를 들어 0.001 μm (1 nm) ~ 10 μm, 0.002 μm (2 nm) ~ 1 μm, 0.005 μm (5 nm) ~ 0.5 μm (500 nm), 0.001 μm (1 nm) ~ 0.05 μm (50 nm), 0.002 μm (2 nm) ~ 0.05 μm (50 nm), 0.003 μm (3 nm) ~ 0.05 μm (50 nm), 0.004 μm (4 nm) ~ 0.05 μm (50 nm), 0.005 μm (5 nm) ~ 0.05 μm (50 nm), 0.003 μm (3 nm) ~ 0.03 μm (30 nm), 0.003 μm (3 nm) ~ 0.02 μm (20 nm), 0.005 μm (5 nm) ~ 0.02 μm (20 nm), 0.005 μm (5 nm) ~ 0.02 μm (20 nm), 0.003 μm (3 nm) ~ 0.01 μm (10 nm), 0.005 μm (5 nm) ~ 0.01 μm (10 nm), 0.003 μm (3 nm) ~ 0.006 μm (6 nm), 또는 0.005 μm (5 nm) 이다.
- [0362] 본 명세서에 있어서의 레지스트 하층막의 막 두께의 측정 방법은, 이하와 같다.
- [0363] · 측정 장치명 : 광 간섭 막후계 (제품명 : 나노스펙 6100, 나노메트릭스 · 재팬 주식회사 제조)
- [0364] · 4 점의 산술 평균 (예를 들어, 웨이퍼 X 방향으로 1 cm 간격으로 4 점 측정)
- [0365] (반도체 가공용 기관)
- [0366] 본 발명의 반도체 가공용 기관은, 반도체 기관과, 본 발명의 레지스트 하층막을 구비한다.
- [0367] 반도체 기관으로는, 예를 들어, 전술한 반도체 기관을 들 수 있다.
- [0368] 레지스트 하층막은, 예를 들어, 반도체 기관 위에 배치된다.
- [0369] (반도체 소자의 제조 방법, 패턴 형성 방법)
- [0370] 본 발명의 반도체 소자의 제조 방법은, 적어도 이하의 공정을 포함한다.
- [0371] · 반도체 기관 위에, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 및
- [0372] · 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정
- [0373] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 적어도 이하의 공정을 포함한다.
- [0374] · 반도체 기관 위에, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0375] · 레지스트 하층막 위에, 레지스트막을 형성하는 공정
- [0376] · 레지스트막에 광 또는 전자선을 조사하고, 이어서, 레지스트막을 현상하여, 레지스트 패턴을 얻는 공정, 및
- [0377] · 레지스트 패턴을 마스크로 사용하여, 레지스트 하층막을 에칭하는 공정
- [0378] 통상적으로, 레지스트 하층막 위에 레지스트막이 형성된다.
- [0379] 레지스트막의 막 두께로는, 200 nm 이하가 바람직하고, 150 nm 이하가 보다 바람직하고, 100 nm 이하가 보다 더욱 바람직하고, 80 nm 이하가 특히 바람직하다. 또, 레지스트막의 막 두께로는, 10 nm 이상이 바람직하고, 20 nm 이상이 보다 바람직하고, 30 nm 이상이 특히 바람직하다.
- [0380] 레지스트 하층막 위에 공지된 방법 (예를 들어, 도포 및 소성) 으로 형성되는 레지스트막으로는 조사에 사용되는 광 또는 전자선 (EB) 에 응답하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네거티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트 중 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0381] 광 또는 전자선으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, i 선 (365 nm), KrF 엑시머 레이저 (248 nm), ArF 엑시머 레이저 (193 nm), EUV (극단 자외선 ; 13.5 nm), EB (전자선) 를 들 수 있다.

[0382] 또한, 본 명세서에 있어서는 EB 에 응답하는 레지스트도 포토레지스트라고 칭한다.

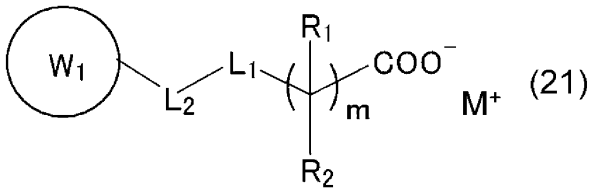
[0383] 포토레지스트로는, 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리 가용성 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트, 메탈 원소를 함유하는 레지스트 등이 있다. 예를 들어, JSR (주) 제조 상품명 V146G, 시플레이사 제조 상품명 APEX-E, 스미토모 화학 (주) 제조 상품명 PAR710, 및 신에츠 화학 공업 (주) 제조 상품명 AR2772, SEPR430 등을 들 수 있다. 또, 예를 들어, 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, 함불소 원자 폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

[0384] 또, WO 2019/188595호, WO 2019/187881호, WO 2019/187803호, WO 2019/167737호, WO 2019/167725호, WO 2019/187445호, WO 2019/167419호, WO 2019/123842호, WO 2019/054282호, WO 2019/058945호, WO 2019/058890호, WO 2019/039290호, WO 2019/044259호, WO 2019/044231호, WO 2019/026549호, WO 2018/193954호, WO 2019/172054호, WO 2019/021975호, WO 2018/230334호, WO 2018/194123호, 일본 공개특허공보 2018-180525호, WO 2018/190088호, 일본 공개특허공보 2018-070596호, 일본 공개특허공보 2018-028090호, 일본 공개특허공보 2016-153409호, 일본 공개특허공보 2016-130240호, 일본 공개특허공보 2016-108325호, 일본 공개특허공보 2016-047920호, 일본 공개특허공보 2016-035570호, 일본 공개특허공보 2016-035567호, 일본 공개특허공보 2016-035565호, 일본 공개특허공보 2019-101417호, 일본 공개특허공보 2019-117373호, 일본 공개특허공보 2019-052294호, 일본 공개특허공보 2019-008280호, 일본 공개특허공보 2019-008279호, 일본 공개특허공보 2019-003176호, 일본 공개특허공보 2019-003175호, 일본 공개특허공보 2018-197853호, 일본 공개특허공보 2019-191298호, 일본 공개특허공보 2019-061217호, 일본 공개특허공보 2018-045152호, 일본 공개특허공보 2018-022039호, 일본 공개특허공보 2016-090441호, 일본 공개특허공보 2015-10878호, 일본 공개특허공보 2012-168279호, 일본 공개특허공보 2012-022261호, 일본 공개특허공보 2012-022258호, 일본 공개특허공보 2011-043749호, 일본 공개특허공보 2010-181857호, 일본 공개특허공보 2010-128369호, WO 2018/031896호, 일본 공개특허공보 2019-113855호, WO 2017/156388호, WO 2017/066319호, 일본 공개특허공보 2018-41099호, WO 2016/065120호, WO 2015/026482호, 일본 공개특허공보 2016-29498호, 일본 공개특허공보 2011-253185호 등에 기재된 레지스트 조성물, 감방사성 수지 조성물, 유기 금속 용액에 기초한 고해상도 패터닝 조성물 등의 이른바 레지스트 조성물, 금속 함유 레지스트 조성물을 사용할 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0385] 레지스트 조성물로는, 예를 들어, 이하의 조성물을 들 수 있다.

[0386] 산의 작용에 의해 탈리되는 보호기로 극성기가 보호된 산 분해성기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지 A, 및, 하기 일반식 (21) 로 나타내는 화합물을 포함하는, 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0387] [화학식 66]



[0388] 일반식 (21) 중, m 은, 1 ~ 6 의 정수를 나타낸다.

[0390] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0391] L<sub>1</sub> 은, -O-, -S-, -COO-, -SO<sub>2</sub>-, 또는, -SO<sub>3</sub>- 를 나타낸다.

[0392] L<sub>2</sub> 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기 또는 단결합을 나타낸다.

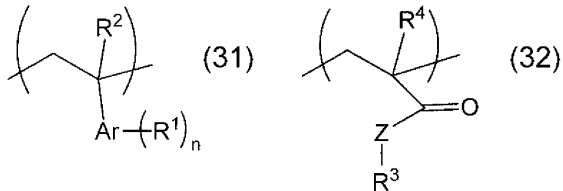
[0393] W<sub>1</sub> 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 고리형 유기기를 나타낸다.

[0394]  $M^+$  는, 카티온을 나타낸다.

[0395] 금속-산소 공유 결합을 갖는 화합물과, 용매를 함유하고, 상기 화합물을 구성하는 금속 원소가, 주기표 제 3 족 ~ 제 15 족의 제 3 주기 ~ 제 7 주기에 속하는, 극단 자외선 또는 전자선 리소그래피용 금속 함유막 형성 조성물.

[0396] 하기 식 (31) 로 나타내는 제 1 구조 단위 및 하기 식 (32) 로 나타내고 산 해리성기를 포함하는 제 2 구조 단위를 갖는 중합체와, 산 발생제를 함유하는, 감방사선성 수지 조성물.

[0397] [화학식 67]

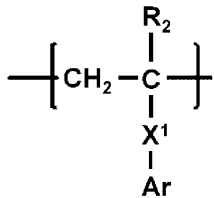


[0398]

[0399] (식 (31) 중, Ar 은, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 아렌으로부터 (n + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기이다. R<sup>1</sup> 은, 하이드록시기, 술폰닐기 또는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기이다. n 은, 0 ~ 11 의 정수이다. n 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup> 은 동일 또는 상이하다. R<sup>2</sup> 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. 식 (32) 중, R<sup>3</sup> 은, 상기 산 해리성기를 포함하는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 1 개의 기이다. Z 는, 단결합, 산소 원자 또는 황 원자이다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.)

[0400] 고리형 탄산에스테르 구조를 갖는 구조 단위, 하기 식으로 나타내는 구조 단위 및 산 불안정기를 갖는 구조 단위를 포함하는 수지 (A1) 과, 산 발생제를 함유하는 레지스트 조성물.

[0401] [화학식 68]



[0402]

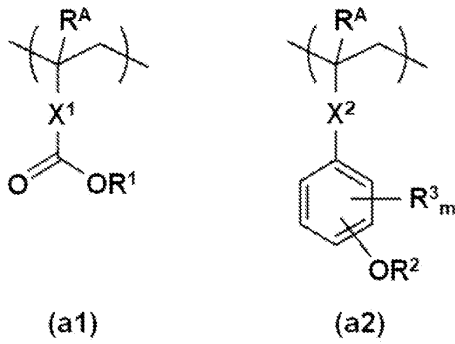
[0403] [식 중,

[0404] R<sup>2</sup> 는, 할로젠 원자를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고, X<sup>1</sup> 은, 단결합, -CO-O\* 또는 -CO-NR<sup>4</sup>-\* 를 나타내고, \* 는 -Ar 과의 결합손을 나타내고, R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타내고, Ar 은, 하이드록시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.]

[0405] 레지스트막으로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.

[0406] 하기 식 (a1) 로 나타내는 반복 단위 및/또는 하기 식 (a2) 로 나타내는 반복 단위와, 노광에 의해 폴리머 주사슬에 결합한 산을 발생시키는 반복 단위를 포함하는 베이스 수지를 포함하는 레지스트막.

[0407] [화학식 69]



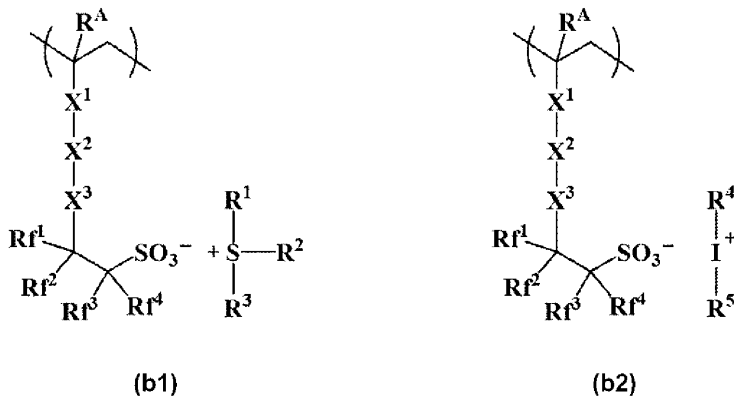
[0408]

[0409] (식 (a1) 및 식 (a2) 중,  $R^A$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.  $R^1$  및  $R^2$  는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 4 ~ 6 의 3 급 알킬기이다.  $R^3$  은, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 메틸기이다.  $m$  은, 0 ~ 4 의 정수이다.  $X^1$  은, 단결합, 페닐렌기 혹은 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합, 락톤 고리, 페닐렌기 및 나프틸렌기에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 탄소 원자수 1 ~ 12 의 연결기이다.  $X^2$  는, 단결합, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이다.)

[0410] 레지스트 재료로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.

[0411] 하기 식 (b1) 또는 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리머를 포함하는 레지스트 재료.

[0412] [화학식 70]



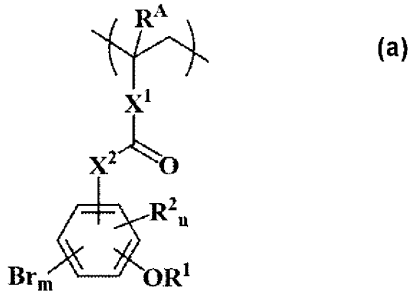
[0413]

[0414] (식 (b1) 및 식 (b2) 중,  $R^A$  는, 수소 원자 또는 메틸기이다.  $X^1$  은, 단결합 또는 에스테르기이다.  $X^2$  는, 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 탄소 원자수 1 ~ 12 의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴렌기이고, 그 알킬렌기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기, 에스테르기 또는 락톤 고리 함유기로 치환되어 있어도 되고, 또,  $X^2$  에 포함되는 적어도 1 개의 수소 원자가 브롬 원자로 치환되어 있다.  $X^3$  은, 단결합, 에테르기, 에스테르기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 12 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬렌기이고, 그 알킬렌기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기 또는 에스테르기로 치환되어 있어도 된다.  $Rf^1 \sim Rf^4$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 1 개는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 또,  $Rf^1$  및  $Rf^2$  가 합쳐져 카르보닐기를 형성해도 된다.  $R^1 \sim R^5$  는, 각각 독립적으로, 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 탄소 원자수 1 ~ 12 의 알킬기, 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 탄소 원자수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소 원자수 2 ~ 12 의 알키닐기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 아릴기, 탄소 원자수 7 ~ 12 의 아르알킬기, 또는 탄소 원자수 7 ~ 12 의 아릴옥시알킬기이고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 옥소기, 시아노기, 아마이드기, 니트로기, 술포닐기, 술포니 또는 술포늄 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이들 기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기, 에스테르기,

카르보닐기, 카보네이트기 또는 술폰산에스테르기로 치환되어 있어도 된다. 또, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 가 결합하여, 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

[0415] 하기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리머를 포함하는 베이스 수지를 포함하는 레지스트 재료.

[0416] [화학식 71]



[0417]

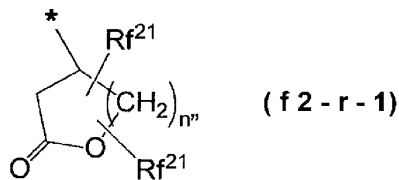
[0418] (식 (a) 중, R<sup>A</sup> 는, 수소 원자 또는 메틸기이다. R<sup>1</sup> 은, 수소 원자 또는 산 불안정기이다. R<sup>2</sup> 는, 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는 브롬 이외의 할로젠 원자이다. X<sup>1</sup> 은, 단결합 혹은 페닐렌기, 또는 에스테르기 혹은 락톤 고리를 포함하고 있어도 되는 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 탄소 원자수 1 ~ 12 의 알킬렌기이다. X<sup>2</sup> 는, -O-, -O-CH<sub>2</sub>- 또는 -NH- 이다. m 은, 1 ~ 4 의 정수이다. u 는, 0 ~ 3 의 정수이다. 단, m + u 는, 1 ~ 4 의 정수이다.)

[0419] 노광에 의해 산을 발생시키고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서,

[0420] 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (A) 및 알칼리 현상액에 대해 분해성을 나타내는 불소 첨가제 성분 (F) 를 함유하고,

[0421] 상기 불소 첨가제 성분 (F) 는, 염기 해리성기를 포함하는 구성 단위 (f1) 과, 하기 일반식 (f2-r-1) 로 나타내는 기를 포함하는 구성 단위 (f2) 를 갖는 불소 수지 성분 (F1) 을 함유하는, 레지스트 조성물.

[0422] [화학식 72]

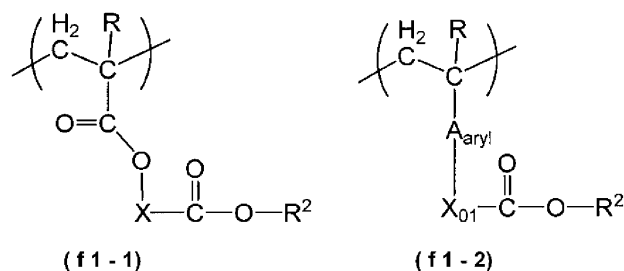


[0423]

[0424] [식 (f2-r-1) 중, Rf<sup>21</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 수산기, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이다. n" 는, 0 ~ 2 의 정수이다. \* 는 결합손이다.]

[0425] 상기 구성 단위 (f1) 은, 하기 일반식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위, 또는 하기 일반식 (f1-2) 로 나타내는 구성 단위를 포함한다.

[0426] [화학식 73]



[0427]

- [0428] [식 (f1-1), (f1-2) 중, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. X 는, 산 해리성 부위를 갖지 않는 2 개의 연결기이다. A<sub>ary1</sub> 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 고리형기이다. X<sub>01</sub> 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다. R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 불소 원자를 갖는 유기기이다.]
- [0429] 코팅, 코팅 용액, 및 코팅 조성물로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.
- [0430] 금속 탄소 결합 및/또는 금속 카르복실레이트 결합에 의해 유기 배위자를 갖는 금속 옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 코팅.
- [0431] 무기 옥소/하이드록소 베이스의 조성물.
- [0432] 코팅 용액으로서, 유기 용매 ; 제 1 유기 금속 조성물로서, 식 R<sub>z</sub>SnO<sub>(2-(z/2)-(x/2))</sub>(OH)<sub>x</sub> (여기서, 0 < z ≤ 2 및 0 < (z + x) ≤ 4 이다), 식 R'<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (여기서, n = 1 또는 2 이다), 또는 그들의 혼합물에 의해 나타내고, 여기서, R 및 R' 가, 독립적으로, 1 ~ 31 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기이고, 및 X 가, Sn 에 대한 가수 분해성 결합을 갖는 배위자 또는 그들의 조합인, 제 1 유기 금속 조성물 ; 및 가수 분해성의 금속 화합물로서, 식 MX'<sub>v</sub> (여기서, M 이, 원소 주기표의 제 2 ~ 16 족에서 선택되는 금속이고, v = 2 ~ 6 의 수이고, 및 X' 가, 가수 분해성의 M-X 결합을 갖는 배위자 또는 그들의 조합이다) 에 의해 나타내는, 가수 분해성의 금속 화합물을 포함하는, 코팅 용액.
- [0433] 유기 용매와, 식 RSnO<sub>(3/2-x/2)</sub>(OH)<sub>x</sub> (식 중, 0 < x < 3) 로 나타내는 제 1 유기 금속 화합물을 포함하는 코팅 용액으로서, 상기 용액 중에 약 0.0025 M ~ 약 1.5 M 의 주석이 포함되고, R 이 3 ~ 31 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이고, 상기 알킬기 또는 시클로알킬기가 제 2 급 또는 제 3 급 탄소 원자에 있어서 주석에 결합된, 코팅 용액.
- [0434] 물과, 금속 아산화물 양이온과, 다원자 무기 음이온과, 과산화물기를 포함하여 이루어지는 감방사선 리간드의 혼합물을 포함하여 이루어지는 무기 패턴 형성 전구체 수용액.
- [0435] 광 또는 전자선의 조사는, 예를 들어, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크 (레티클) 를 통하여 실시된다.
- [0436] 노광량 및 전자선의 조사 에너지로는, 특별히 제한되지 않는다.
- [0437] 광 또는 전자선의 조사 후이고 현상 전에, 베이킹 (PEB : Post Exposure Bake) 를 실시해도 된다.
- [0438] 베이킹 온도로는, 특별히 제한되지 않지만, 60 °C ~ 150 °C 가 바람직하고, 70 °C ~ 120 °C 가 보다 바람직하고, 75 °C ~ 110 °C 가 특히 바람직하다.
- [0439] 베이킹 시간으로는, 특별히 제한되지 않지만, 1 초간 ~ 10 분간이 바람직하고, 10 초간 ~ 5 분간이 보다 바람직하고, 30 초간 ~ 3 분간이 특히 바람직하다.
- [0440] 현상에는, 예를 들어, 알칼리 현상액이 사용된다.
- [0441] 현상 온도로는, 예를 들어, 5 °C ~ 50 °C 를 들 수 있다.
- [0442] 현상 시간으로는, 예를 들어, 10 초간 ~ 300 초간을 들 수 있다.
- [0443] 알칼리 현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제 1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제 2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제 3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 콜린 등의 제 4 급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 고리형 아민류 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 논이온계 등의 계면 활성제를 적량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제 4 급 암모늄염의 수용액, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록시드의 수용액 및 콜린의 수용액이다. 또한, 이들 현상액에 계면 활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리 현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기 용매로 현상을 실시하여, 포토레지스트의 알칼리 용해 속도가 향상되어 있지 않은 부분을 현상하는 방법을 사용할 수도 있다.
- [0444] 이어서, 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막을 에칭한다. 에칭은, 드라이 에칭이어도

되고, 웨트 에칭이어도 되지만, 드라이 에칭인 것이 바람직하다.

[0445] 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. 그 후 반도체 기판을 공지된 방법 (드라이 에칭법 등) 에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 거쳐, 반도체 장치를 제조할 수 있다.

[0446] 실시예

[0447] 다음으로 합성예, 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0448] 하기 합성예 1 내지 합성예 10 에 나타내는 폴리머의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하, GPC 라고 약칭한다) 에 의한 측정 결과이다. 측정에는 토소 주식회사 제조 GPC 장치를 사용하고, 측정 조건 등은 다음과 같다.

[0449] 칼럼 온도 : 40 °C

[0450] 유량 : 0.35 ml/min

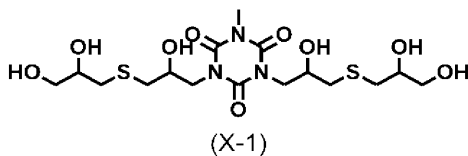
[0451] 용리액 : 테트라하이드로푸란 (THF)

[0452] 표준 시료 : 폴리스티렌 (토소 주식회사)

[0453] <합성예 1>

[0454] MeDGIC (시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 28.8 질량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액) 16.00 g, 1-티오글리세롤 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 3.88 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.45 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 24.52 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 °C 에서 18 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-1) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 330 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0455] [화학식 74]

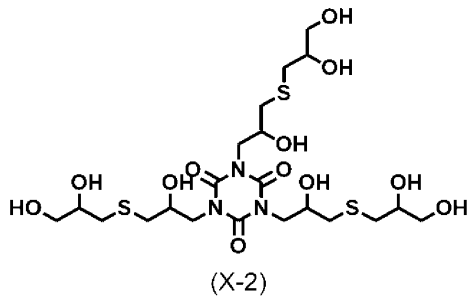


[0456]

[0457] <합성예 2>

[0458] TEPIC (닛산 화학 주식회사 제조) 5.00 g, 1-티오글리세롤 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 5.45 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.21 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 42.68 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 °C 에서 23 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-2) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 470 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0459] [화학식 75]

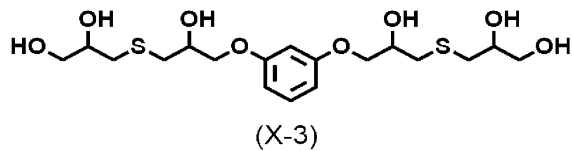


[0460]

[0461] <합성예 3>

[0462] EX-201 (나가세켄텍스 주식회사 제조) 2.50 g, 1-티오글리세롤 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 2.31 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.26 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 20.32 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 °C 에서 18 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-3) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 500 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0463] [화학식 76]

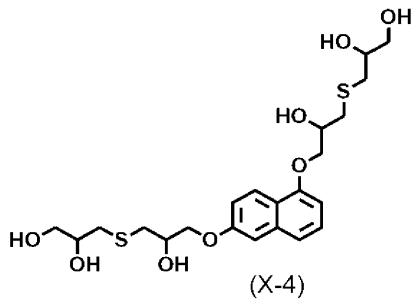


[0464]

[0465] <합성예 4>

[0466] HP-4032D (DIC 주식회사 제조) 5.00 g, 1-티오글리세롤 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 3.96 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.31 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 37.10 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 °C 에서 18 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-4) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 700 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0467] [화학식 77]



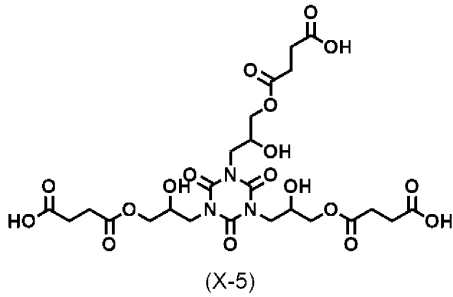
[0468]

[0469] <합성예 5>

[0470] TEPIC (넛산 화학 주식회사 제조) 2.30 g, 숙신산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 2.74 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.04 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 20.36 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 90 °C 에서 21 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-5) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 800 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다.

다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0471] [화학식 78]

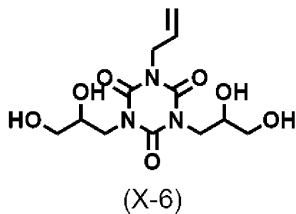


[0472]

[0473] <합성예 6>

[0474] MAICA (시코쿠 화학 공업 주식회사 제조) 2.20 g, 글리시돌 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 2.00 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.16 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 17.47 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 ℃ 에서 22 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-6) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 400 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 ℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0475] [화학식 79]

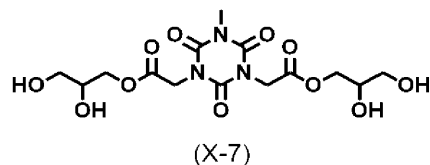


[0476]

[0477] <합성예 7>

[0478] 모노메틸디카르복시디메틸이소시아누르산 3.37 g, 글리시돌 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 2.00 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.55 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 21.73 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 ℃ 에서 22 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-7) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 460 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 ℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0479] [화학식 80]

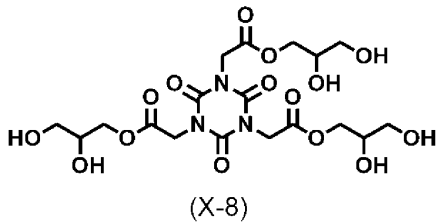


[0480]

[0481] <합성예 8>

[0482] 트리카르복시메틸이소시아누르산 2.90 g, 글리시돌 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 2.40 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.08 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 21.56 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 ℃ 에서 21 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-8) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 550 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 ℃ 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0483] [화학식 81]

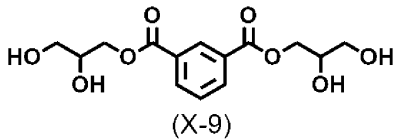


[0484]

[0485] <합성예 9>

[0486] 이소프탈산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 2.16 g, 글리시돌 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 2.00 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.22 g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 17.54 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 105 °C 에서 22 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 식 (x-9) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 450 이었다. 그 후, 반응 생성물의 용액을 헥산 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과에 의해 분취하고, 진공하 40 °C 에서 건조시켰다. 얻어진 화합물을 10 질량% 가 되도록 초순수에 용해시켰다.

[0487] [화학식 82]

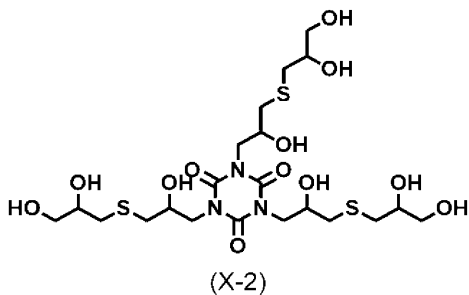


[0488]

[0489] <합성예 10>

[0490] TEPIC (닛산 화학 주식회사 제조) 3.00 g, 1-티오글리세롤 (후지필름 와코 순약 주식회사 제조) 3.29 g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드 (훗코 화학 주식회사 제조) 0.13 g 에 초순수 25.7 g 을 첨가한 반응 플라스크를 질소 분위기하, 100 °C 에서 14 시간 가열 교반하였다. 얻어진 반응 생성물은 하기 식 (X-2) 에 상당하고, GPC 에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw 는 530 이었다.

[0491] [화학식 83]



[0492]

[0493] <실시에 1>

[0494] 합성예 1 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02 μm 의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0495] <실시에 2>

[0496] 합성예 2 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경

0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0497] <실시예 3>

[0498] 합성예 3 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0499] <실시예 4>

[0500] 합성예 4 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0501] <실시예 5>

[0502] 합성예 5 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0503] <실시예 6>

[0504] 합성예 6 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0505] <실시예 7>

[0506] 합성예 7 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0507] <실시예 8>

[0508] 합성예 8 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0509] <실시예 9>

[0510] 합성예 9 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학공업 주식회사 제조) 0.02 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

- [0511] <실시에 10>
- [0512] 합성예 2 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 7.33 g 에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.18 g, 피리디늄p-톨루엔술포산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 0.02 g, 폴리비닐알코올 (PXP-05, 일본 사쿠비·포발 주식회사) 0.03 g, 및 초순수 92.41 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.
- [0513] <실시에 11>
- [0514] 합성예 2 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 9.19 g 에, 피리디늄트리플루오로메탄술포산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 0.03 g, 하이드록시프로필셀룰로오스 (HPC-SSL, 일본 소다 주식회사) 0.05 g, 및 초순수 90.72 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.
- [0515] <실시에 12>
- [0516] 합성예 2 에서 얻어진 반응 생성물의 수용액 (고형분은 10 질량%) 13.59 g 에, 폴리스티렌술포산 (시그마 알드리치사 제조) 0.04 g, 및 초순수 86.36 g 을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 공경 0.02  $\mu\text{m}$  의 친수화 PTFE 제 시린지 필터를 사용하여 여과시킴으로써, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.
- [0517] [레지스트 용제 내성 시험]
- [0518] 실시예 1 내지 실시예 12 에서 조제된 레지스트 하층막 형성용 조성물의 각각을 스핀 코터로 실리콘 웨이퍼 상에 도포 (스핀 코트) 하였다. 도포 후의 실리콘 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 205  $^{\circ}\text{C}$ , 1 분간 가열하여, 막 두께 25 nm 의 피막 (하층막) 을 형성하였다. 다음으로, 하층막의 용제 내성을 확인하기 위해, 하층막 형성 후의 실리콘 웨이퍼를, 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 질량비 7 대 3 으로 혼합한 혼합 용제에 1 분간 침지하고, 스핀 드라이 후에 100  $^{\circ}\text{C}$ , 30 초간 베이킹하였다. 혼합 용제를 침지하기 전후의 보호막의 막 두께를 광 간섭 막후계 (제품명 : 나노스펙 6100, 나노메트릭스·재팬 주식회사 제조) 로 측정하였다.
- [0519] 용제 내성의 평가는, 이하의 계산식으로부터, 용제 침지에 의해 제거된 하층막의 막 두께 감소율 (%) 을 산출, 평가하였다.
- [0520] 막 두께 감소율 (%) =  $((A - B) \div A) \times 100$
- [0521] A : 용제 침지 전의 막 두께
- [0522] B : 용제 침지 후의 막 두께
- [0523] 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 막 두께 감소율이 약 1 % 이하이면 충분한 용제 내성을 갖는다고 할 수 있다.

표 1

실시예	막 두께 감소율
실시예 1	-0.2%
실시예 2	0.0%
실시예 3	-0.2%
실시예 4	0.0%
실시예 5	0.0%
실시예 6	-0.1%
실시예 7	0.0%
실시예 8	0.0%
실시예 9	-0.2%
실시예 10	0.0%
실시예 11	-0.1%
실시예 12	0.0%

[0524]

[0525] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 12의 레지스트 하층막 형성용 조성물로 형성된 막은 용제에 침지 후에도 막 두께 변화가 매우 작았다. 따라서, 실시예 1 내지 실시예 12의 레지스트 하층막 형성용 조성물로 형성된 막은 하층막으로서 기능하기에 충분한 용제 내성을 갖고 있다.

[0526] 또한, 실시예 1 및 3, 6, 9, 11에서는 막 두께 감소율이 마이너스로 되어 있지만, 특별히 문제는 없다.

[0527] [광학 파라미터의 평가]

[0528] 실시예 2, 10, 11 및 12에서 조제된 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 각각 스핀 코터로 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 도포 후의 실리콘 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 205 °C, 1분간 가열하여, 레지스트 하층막(막 두께 30 nm)을 형성하였다. 그리고, 이들 레지스트 하층막을 분광 엘립소미터(제품명: VUV-VASE VU-302, J. A. Woollam 사 제조)를 사용하여, 파장 193 nm에서의 n 값(굴절률) 및 k 값(감쇠 계수 또는 흡광 계수)을 측정하였다. 광학 파라미터의 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

실시예	n/k @193nm
실시예 2	1.91/0.22
실시예 10	1.89/0.22
실시예 11	1.89/0.23
실시예 12	1.87/0.25

[0529]

[0530] [레지스트 패턴의 형성]

[0531] 레지스트 하층막을 형성하고, 그 위에 레지스트 패턴을 형성하는 예를 다음에 나타낸다. 실시예 2에서 조제된 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 스핀 코터에 의해, 실리콘 웨이퍼 상에 SiON 막(질소 함유 산화규소막)이 50 nm의 두께로 형성된 기판 상에 도포하였다. 그리고 나서, 핫 플레이트 상에서 베이킹(205 °C, 1분간)하여, 막 두께 20 nm 내지 30 nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이 레지스트 하층막 위에, 시판되는 포토레지스트 용액(JSR(주) 제조, 상품명: AR2772)을 스핀 코터에 의해 도포하고, 핫 플레이트 상에서 베이킹(예를 들어 110 °C, 90초간)하여, 막 두께 100 nm의 포토레지스트막을 형성하였다.

[0532] 이어서, 스캐너[(주) 니콘 제조, NSRS307E(파장 193 nm, NA : 0.85, σ : 0.85/0.93(Dipole))]를

사용하여, 현상 후에 포토레지스트의 라인폭 및 그 포토레지스트의 라인 사이의 폭이 0.065  $\mu\text{m}$  이고, 즉 0.065  $\mu\text{m}$  L/S (덴스 라인) 로서, 그와 같은 라인이 9 개 형성되도록 설정된 포토마스크를 통하여 노광을 실시하였다.

그 후, 핫 플레이트 상, 110  $^{\circ}\text{C}$  에서 90 초간 노광 후 가열 (PEB) 을 실시하고, 냉각 후, 공업 규격의 60 초 싱글 피들식 공정으로, 현상액으로서 0.26 규정의 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액을 사용하여 현상하였다. 이상의 과정을 거쳐, 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0533] 얻어진 포토레지스트 패턴에 대해, 기관 즉 실리콘 웨이퍼와 수직 방향의 단면을, 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 관찰하였다. 그 결과, 얻어진 포토레지스트 패턴의 단면 형상은, 모두 양호한 스트레이트의 옷자락 형상이고, 대략 직사각형상인 것이 관찰되었다. 실시예 2 의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여, 최종적으로 기관 상에 형성된 포토레지스트 패턴의 단면을 촬영한 SEM 이미지를 도 1 에 나타낸다.

## 도면

### 도면1

