

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-14191

(P2017-14191A)

(43) 公開日 平成29年1月19日 (2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 209/14 (2006.01)	C07D 209/14 C S P	2 H 1 9 6
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 5 0 3	2 H 2 2 5
G03F 7/26 (2006.01)	G03F 7/26 5 1 1	4 C 0 6 2
G03F 7/16 (2006.01)	G03F 7/16	4 C 2 0 4
C07D 209/58 (2006.01)	C07D 209/58	4 J 0 3 3
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-119307 (P2016-119307)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成28年6月15日 (2016.6.15)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2015-0095960		S A M S U N G S D I C o . , L T D .
(32) 優先日	平成27年7月6日 (2015.7.6)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
		(74) 代理人	110000671
			八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	權 孝 英
			大韓民国京畿道水原市靈通区三星路130
			最終頁に続く

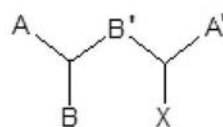
(54) 【発明の名称】 化合物、有機膜組成物、有機膜、およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、スピノンコーティング法で作製した場合においても、優れた耐エッチング性および耐熱性の少なくとも一方に優れる有機膜を提供する化合物、前記化合物を含む有機膜組成物、前記有機膜組成物から製造された有機膜、および前記有機膜組成物を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】本発明の一実施形態に係る化合物は、下記の化学式1で表される。下記化学式1の定義は、明細書中の定義と同義である。

[化学式1]



【選択図】なし

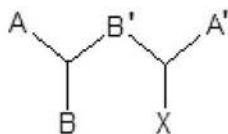
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表される化合物：

【化 1】

[化学式 1]



前記化学式 1 中、

A および A' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₅₀ の環基であり

10

B は、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₅₀ の 1 価のヘテロ環基であり、

B' は、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₅₀ の 2 価のヘテロ環基であり、

X は、ヒドロキシ基である。

【請求項 2】

前記ヘテロ環基は、N、O、S、Te および Se からなる群より選択されるヘテロ原子を少なくとも一つ含む、請求項 1 に記載の化合物。

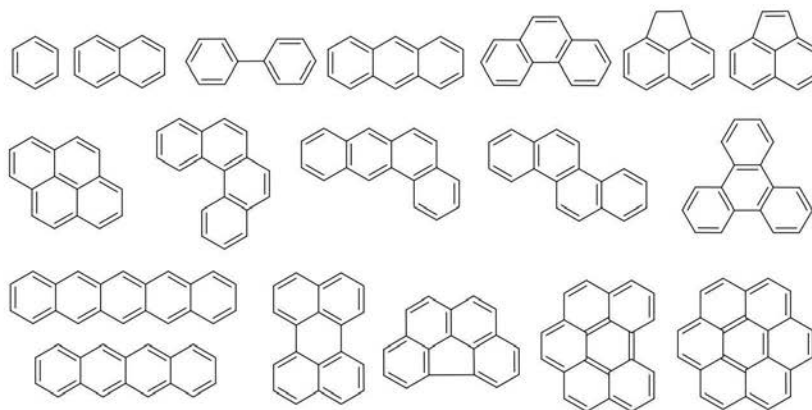
【請求項 3】

前記化学式 1 において、A および A' は、それぞれ独立して、下記グループ 1 に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 1 価の基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

20

【化 2】

[グループ 1]



30

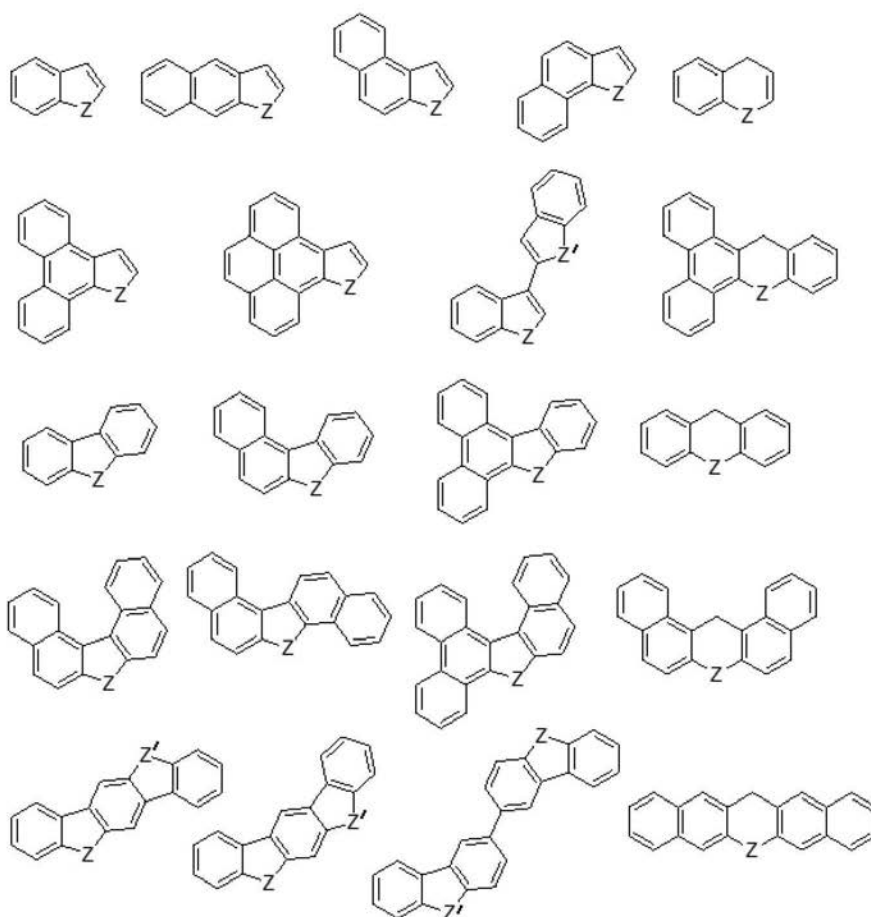
【請求項 4】

前記化学式 1 において、B は、下記グループ 2 に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 1 価のヘテロ環基であり、B' は、下記グループ 2 に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 2 価のヘテロ環基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

40

【化 3】

[グループ2]



10

20

前記グループ 2 中、

Z および Z' は、それぞれ独立して、 NR^a 、O、S、Te および Se からなる群より選択されるいずれか一つであり、ここで R^a は、水素原子、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 10 アルキル基またはハロゲン原子である。

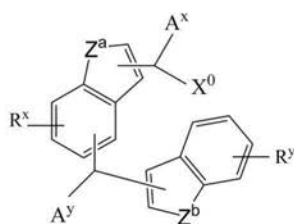
30

【請求項 5】

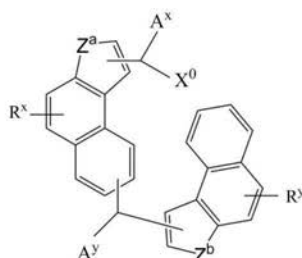
下記の化学式 1 - 1 ~ 1 - 4 のうちのいずれか一つで表される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【化 4】

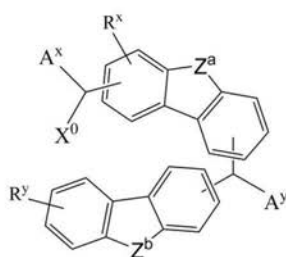
[化学式 1-1]



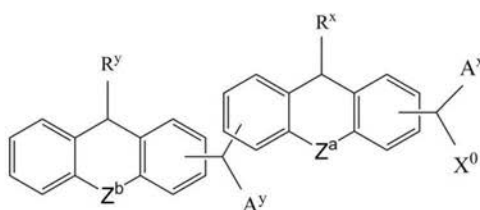
[化学式 1-2]



[化学式 1-3]



[化学式 1-4]



前記化学式 1 - 1 ~ 1 - 4 中、

A^x および A^y は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₅₀ のアリール基であり、

Z^a および Z^b は、それぞれ独立して、NR^a、O、S、Te および Se からなる群より選択されるいずれか一つであり、ここで R^a は、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₁₀ のアルキル基またはハロゲン原子であり、

R^x および R^y は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₃₀ のアルキル基、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₃₀ のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₃₀ のアリール基、置換もしくは非置換の C₇ ~ C₃₀ のアリールアルキル基、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₃₀ のヘテロアルキル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ のヘテロシクロアルキル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ のヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ のアルケニル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ のアルキニル基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、

X⁰ は、ヒドロキシ基である。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

分子量が 200 ~ 5,000 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物と、
溶媒と、
を含む有機膜組成物。

【請求項 8】

前記化合物は、前記有機膜組成物の総量 100 重量部に対して 0.1 ~ 50 重量部含まれる、請求項 7 に記載の有機膜組成物。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の有機膜組成物を硬化した有機膜。

10

【請求項 10】

ハードマスク層である、請求項 9 に記載の有機膜。

【請求項 11】

基板上に材料層を形成する段階と、
前記材料層上に請求項 7 または 8 に記載の有機膜組成物を塗布する段階と、
前記有機膜組成物を熱処理してハードマスク層を形成する段階と、
前記ハードマスク層上にシリコン含有薄膜層を形成する段階と、
前記シリコン含有薄膜層上にフォトリソ層を形成する段階と、
前記フォトリソ層を露光および現像してフォトリソパターンを形成する段階と

20

、
前記フォトリソパターンを用いて前記シリコン含有薄膜層および前記ハードマスク層を選択的に除去し、前記材料層の一部を露出する段階と、

前記材料層の露出した部分をエッチングする段階と、
を含むパターン形成方法。

【請求項 12】

前記有機膜組成物を塗布する段階は、スピンオンコーティング法により行う、請求項 11 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】

前記フォトリソ層を形成する段階の前に、底面反射防止層 (BARC) を形成する段階をさらに含む、請求項 11 または 12 に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 14】

前記熱処理は、100 ~ 600 で行う、請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、当該化合物を含む有機膜組成物、当該有機膜組成物から製造された有機膜、そして前記有機膜組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、エレクトロニクスデバイスの小型化および複雑化に伴う高集積設計は、より進歩した素材と関連工程の開発を加速化しており、これによって、既存のフォトリソを用いたリソグラフィも新たなパターンニング素材と技法を必要とするようになった。

40

【0003】

特許文献 1 で開示されている方法では、パターンニング工程においてフォトリソの微細パターンを崩壊させることなく十分な深さで基板に転写させるために、硬い中間膜であるハードマスク層と呼ばれる有機膜を形成することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献１】大韓民国特許第０５００４５３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、ハードマスク層は、選択的エッチング過程を通じてフォトレジストの微細パターンを材料層に転写する中間膜として役割を果たす。したがって、ハードマスク層は多重エッチング処理に耐えられるよう、耐熱性や耐エッチング性などの特性が求められる。

【０００６】

一方、近年、ハードマスク層は、化学気相蒸着方法の代わりにスピンオンコーティング (spin-on coating) 法で形成することが提案されている。一般に、耐熱性および耐エッチング性は、スピンオン特性と相反関係にあり、これらの物性のすべてを満足できる有機膜材料が要求される。なお、スピンオン特性とは、ハードマスク組成物をパターン化された基板にスピンオンコーティング法でコーティングする際、組成物のギャップフィルが良好に成される性能を示す。

10

【０００７】

したがって、本発明の目的は、スピンオンコーティング法で作製した場合においても、優れた耐エッチング性および耐熱性の少なくとも一方に優れる有機膜を提供する化合物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、溶解性に優れる化合物を提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、前記化合物を含む有機膜組成物を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、耐エッチング性、耐熱性および平坦化特性に優れた有機膜を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、前記有機膜組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、以下の構成を有する化合物、前記化合物を含む有機膜組成物、前記有機膜を用いて製造された有機膜、および前記有機組成物を用いたパターン形成方法により達成できることを見出し、本発明を完成させた。

30

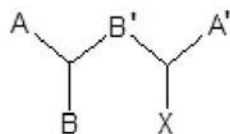
【０００９】

１．下記の化学式１で表される化合物：

【００１０】

【化１】

〔化学式１〕



【００１１】

前記化学式１中、

40

A および A' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₅₀ の環基であり、

B は、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₅₀ の１価のヘテロ環基であり、

B' は、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₅₀ の２価のヘテロ環基であり、

X は、ヒドロキシ基である。

【００１２】

２．前記ヘテロ環基は、N、O、S、Te および Se からなる群より選択されるヘテロ原子を少なくとも一つ含む、上記１．に記載の化合物。

【００１３】

３．前記化学式１において、A および A' は、それぞれ独立して、下記グループ１に記

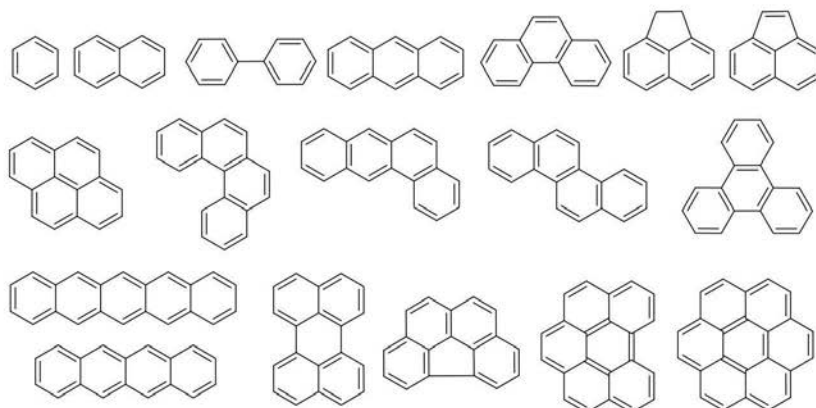
50

載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 1 価の基である、上記 1 . または 2 . に記載の化合物。

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

〔グループ1〕



10

【 0 0 1 5 】

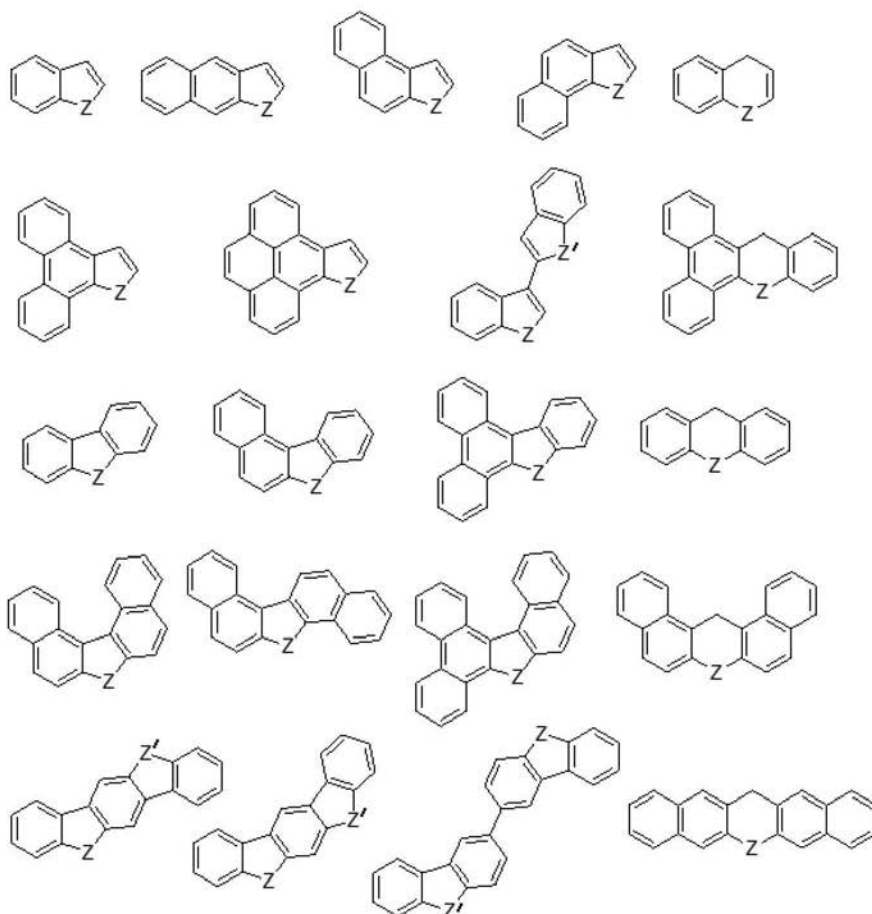
4 . 前記化学式 1 において、B は、下記グループ 2 に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 1 価のヘテロ環基であり、B' は、下記グループ 2 に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される 2 価のヘテロ環基である、上記 1 . ~ 3 . のいずれかに記載の化合物：

20

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】

〔グループ2〕



30

40

【 0 0 1 7 】

前記グループ 2 中、

50

Z および Z' は、それぞれ独立して、NR^a、O、S、Te および Se からなる群より選択されるいずれか一つであり、ここで R^a は、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₁₀ アルキル基またはハロゲン原子である。

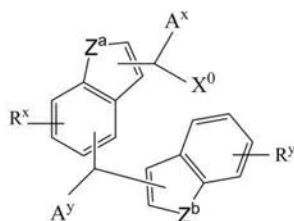
【0018】

5. 前記化合物は、下記の化学式 1-1 ~ 1-4 のうちのいずれか一つで表される、上記 1. ~ 4. のいずれかに記載の化合物：

【0019】

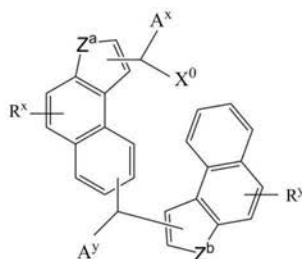
【化 4】

[化学式 1-1]



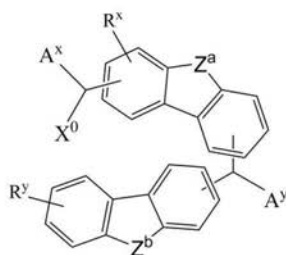
10

[化学式 1-2]



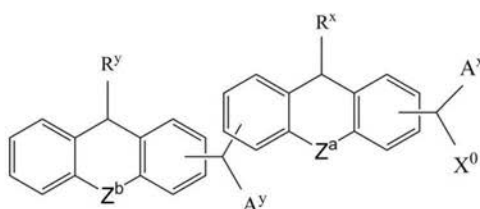
20

[化学式 1-3]



30

[化学式 1-4]



40

【0020】

前記の化学式 1-1 ~ 1-4 中、

A^x および A^y は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₅₀ のアリール基であり、

Z^a および Z^b は、それぞれ独立して、NR^a、O、S、Te および Se からなる群より選択されるいずれか一つであり、ここで R^a は、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₁₀ のアルキル基またはハロゲン原子であり、

R^x および R^y は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₃₀

50

のアルキル基、置換もしくは非置換のC₃～C₃₀のシクロアルキル基、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀のアリール基、置換もしくは非置換のC₇～C₃₀のアリールアルキル基、置換もしくは非置換のC₁～C₃₀のヘテロアルキル基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀のヘテロシクロアルキル基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀のアルケニル基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀のアルキニル基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、

X⁰は、ヒドロキシ基である。

【0021】

6. 前記化合物の分子量は、200～5,000である、上記1.～5.のいずれかに記載の化合物。

10

【0022】

7. 上記1.～6.のいずれかに記載の化合物と、溶媒とを含む有機膜組成物。

【0023】

8. 前記化合物は、前記有機膜組成物の総量100重量部に対して0.1～50重量部含まれる、上記7.に記載の有機膜組成物。

【0024】

9. 上記7.または8.に記載の有機膜組成物が硬化した有機膜。

【0025】

10. ハードマスク層である、上記9.に記載の有機膜。

20

【0026】

11. 基板上に材料層を形成する段階と、前記材料層上に前記有機膜組成物を塗布する段階と、前記有機膜組成物を熱処理してハードマスク層を形成する段階と、前記ハードマスク層上にシリコン含有薄膜層を形成する段階と、前記シリコン含有薄膜層上にフォトレジスト層を形成する段階と、前記フォトレジスト層を露光および現像してフォトレジストパターンを形成する段階と、前記フォトレジストパターンを用いて前記シリコン含有薄膜層および前記ハードマスク層を選択的に除去し、前記材料層の一部を露出する段階と、前記材料層の露出した部分をエッチングする段階と、を含むパターン形成方法。

【0027】

12. 前記有機膜組成物を塗布する段階は、スピンオンコーティング法により行う、上記11.に記載のパターン形成方法。

30

【0028】

13. 前記フォトレジスト層を形成する段階の前に、底面反射防止層(BARC)を形成する段階をさらに含む、上記11.または12.に記載のパターン形成方法。

【0029】

14. 前記熱処理は、100～600で行う、上記11.～13.のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、スピンオンコーティング法で作製した場合においても、優れた耐エッチング性および耐熱性の少なくとも一方に優れる有機膜が提供される。また、本発明によれば、膜密度、ギャップフィル特性、および膜表面の平坦化特性の少なくとも一つに優れる有機膜が提供される。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】平坦化特性を評価するための計算式3を説明するための参考図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施形態について本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施することができるように詳細に説明する。しかし、本発明は、多様な異なる形態に実現することができ、ここで説明する実施形態に限定されない。

50

【 0 0 3 3 】

本明細書で別途の定義がない限り、「置換」とは、化合物のうちの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、C 1 ~ C 3 0 アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アジド基、アミジノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、カルボニル基、カルバミル基、チオール基、エステル基、カルボキシル基またはその塩の基、スルホン酸基またはその塩の基、リン酸基またはその塩の基、C 1 ~ C 3 0 アルキル基、C 2 ~ C 3 0 アルケニル基、C 2 ~ C 3 0 アルキニル基、C 6 ~ C 3 0 アリール基、C 7 ~ C 3 0 アリールアルキル基、C 1 ~ C 3 0 アルコキシ基、C 1 ~ C 3 0 ヘテロアルキル基、C 2 ~ C 3 0 ヘテロアリール基、C 3 ~ C 3 0 ヘテロアリールアルキル基、C 3 ~ C 3 0 シクロアルキル基、C 3 ~ C 1 5 のシクロアルケニル基、C 6 ~ C 1 5 シクロアルキニル基、C 2 ~ C 3 0 ヘテロシクロアルキル基およびこれらの組み合わせから選択された置換基で置換されたことを意味する。

10

【 0 0 3 4 】

また、本明細書で別途の定義がない限り、「ヘテロ」とは、N、O、S、T e、S e および P から選択されたヘテロ原子を 1 ~ 3 個含有したものを意味する。

【 0 0 3 5 】

また、「A 化合物から誘導される 1 価の基」とは、A 化合物内の 1 個の水素が除去されて形成された 1 価の基を意味する。例えば、ベンゼンから誘導された 1 価の基はフェニル基となる。また、「A 化合物から誘導される 2 価の基」とは、A 化合物内の 2 個の水素が除去されて 2 個の連結地点が形成された 2 価の基を意味する。例えば、ベンゼンから誘導された 2 価の基はフェニレン基となる。

20

【 0 0 3 6 】

また、本明細書において、範囲を示す「X ~ Y」は、X および Y を含み、「X 以上 Y 以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温 (2 0 ~ 2 5) / 相対湿度 4 0 ~ 5 0 %RH の条件で行う。

【 0 0 3 7 】

< 化合物 >

以下、本発明の一実施形態に係る化合物について説明する。

【 0 0 3 8 】

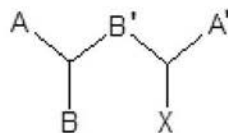
本発明の一実施形態に係る化合物は、下記の化学式 1 で表される。

30

【 0 0 3 9 】

【 化 5 】

[化学式 1]



【 0 0 4 0 】

前記化学式 1 中、

A および A' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 6 ~ C 5 0 の環基であり

40

、
B および B' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 0 のヘテロ環基であり、

X は、ヒドロキシ基である。

【 0 0 4 1 】

本明細書において、「環基」との語は、芳香族環基、芳香族環含有基、非芳香族環基および非芳香族環含有基を包含する。好ましくは、「環基」は、芳香族環基または芳香族環含有基である。同様にして、「ヘテロ環基」との語は、環中に少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する芳香族環基、環中に少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する芳香族環含有基、環中に少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する非芳香族環基および環中に少なくとも 1 個のヘ

50

テロ原子を有する非芳香族環含有基を包含する。好ましくは、「ヘテロ環基」は、環中に少なくとも１個のヘテロ原子を有する芳香族環基または環中に少なくとも１個のヘテロ原子を有する芳香族環含有基である。

【００４２】

すなわち、ＡおよびＡ'は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のＣ６～Ｃ５０アリール基であることが好ましく、Ｂは、置換もしくは非置換のＣ６～Ｃ５０ヘテロアリール基であることが好ましく、Ｂ'は、置換もしくは非置換のＣ２～Ｃ５０ヘテロアリーレン基であることが好ましい。

【００４３】

非置換のＣ６～Ｃ５０アリール基は、一つ以上の芳香族環を含むＣ６～Ｃ３０炭素環芳香族系を有する１価（monovalent）基を意味する。なお、芳香族基が２以上の環を含む場合には、前記２以上の環は、互いに縮合されてもよい。なお、アリール基が２以上の環を含む場合には、前記２以上の環は、互いに縮合されてもよい。具体的には、非置換のＣ６～Ｃ５０アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、フェナントレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、エチル・クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基などを挙げるができる。

10

20

【００４４】

非置換のＣ２～Ｃ５０ヘテロアリール基は、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｐ、ＴeおよびSeのうち選択された１個以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子がＣである一つ以上の芳香族環からなる系を有する１価基を意味する。ここで、ヘテロアリール基が２以上の環を含む場合、２以上の環は、互いに縮合されてもよい。具体例としては、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサジアゾリル基、ピロリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、インドリル基、ベンゾインドリル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ベンゾイミダゾリル基、イミダゾピリジニル基、イミダゾピリミジニル基、ベンゾチオフェニル基、キサントニル基などを挙げるができる。

30

【００４５】

非置換のＣ２～Ｃ５０ヘテロアリーレン基は、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｐ、ＴeおよびSeのうち選択された１個以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子がＣである一つ以上の芳香族環からなる系を有する２価基を意味する。ここで、ヘテロアリーレン基が２以上の環を含む場合、２以上の環は、互いに縮合されてもよい。具体例としては、上記で定義したヘテロアリール基の記載から容易に理解されるであろう。

【００４６】

前記化合物は、２個の置換もしくは非置換のＣ６～Ｃ５０の環基、そして２個の置換もしくは非置換のＣ２～Ｃ５０のヘテロ環基を含む化合物構造を有する。

40

【００４７】

前記化合物は、ヘテロ原子を含むヘテロ環物質の求核剤とアルデヒド系の求電子剤との反応を通じて形成されてもよい。本発明に係る化合物の合成方法は特に制限されず、公知の方法を同様にしてまたは適宜修飾して適用できる。例えば、水などの溶媒中、０～６０℃で、１，１，３，３-テトラメチルグアニジンなどの塩基の存在下、式：Ａ'-Ｃ(Ｏ)Ｈの化合物（上記式中、Ａ'は化学式１中の定義と同様である）と式：Ｈ-Ｂ'-Ｈの化合物（上記式中、Ｂ'は化学式１中の定義と同様である）とを反応させて、式：Ａ'-Ｃ(Ｏ)Ｈ-Ｂ'（Ｘ＝ヒドロキシ基）の中間体を得、この中間体をｐ-トルエンスルホン酸などの脱水剤の存在下で脱水することによって製造できる。

【００４８】

50

前記化合物は、分子内あるいは分子間の環化反応が誘導され得るため、薄膜形成時に耐エッチング特性とパターン形成特性を改善することができる。

【0049】

前記化合物は、C₆～C₅₀の環基(A')およびC₂～C₅₀のヘテロ環基(B')がヒドロキシ基(X)が置換されたsp³炭素により連結されており、これによって、溶解度をより改善させてスピンオンコーティング方法で効果的に形成することができるだけでなく、所定のパターンを有する下部膜上に本発明の化合物を含む有機膜をスピンオンコーティング方法で形成際、パターン間のギャップを満たすことができるギャップフィル特性および平坦化特性を向上させることができる。

【0050】

10

前記化学式1において、AおよびA'は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₅₀アリール基であることが好ましく、C₆～C₂₄アリール基であることがより好ましく、有機膜組成物の平坦化特性あるいは耐熱性の観点から、C₁₂～C₂₄アリール基であることがさらに好ましい。さらに、耐エッチング性の観点から、C₁₆～C₂₄アリール基であることが好ましく、C₁₆～C₂₀アリール基であることがより好ましい。

【0051】

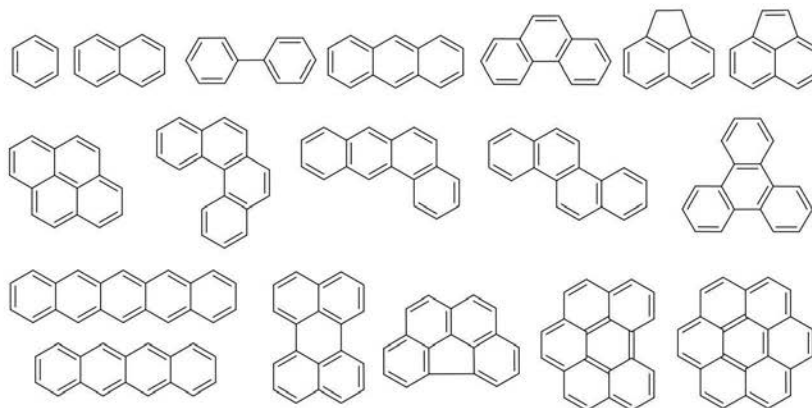
前記化学式1において、AおよびA'は、それぞれ独立して、下記グループ1に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される1価の基であることが好ましい。

【0052】

20

【化6】

[グループ1]



30

【0053】

前記グループ1において、連結地点は限定されず、前記グループ1に記載された化合物は、少なくとも一つの水素原子が他の置換基により置換された形態であってもよい。

【0054】

前記化学式1において、AおよびA'は、置換もしくは非置換のフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、コロネニル基であることが好ましく、置換もしくは非置換のフェナントレニル基、ピレニル基、コロネニル基であることがより好ましく、置換もしくは非置換のピレニル基であることが好ましい。

40

【0055】

AおよびA'に存在してもよい置換基としては、特に制限されず、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。有機膜組成物の平坦化特性や耐熱性の観点から、AおよびA'のうち少なくとも一つはヒドロキシ基を有することが好ましく、AおよびA'の両方がヒドロキシ基を有することがより好ましい。

【0056】

前記化学式1において、BおよびB'は、N、O、S、TeおよびSeからなる群より選択される少なくとも一つであるヘテロ原子を含むことが好ましく、N、OまたはSのうち少なくとも一つのヘテロ原子を含むことがさらに好ましく、有機膜の膜密度向上の

50

観点から、Nを含むことが特に好ましい。

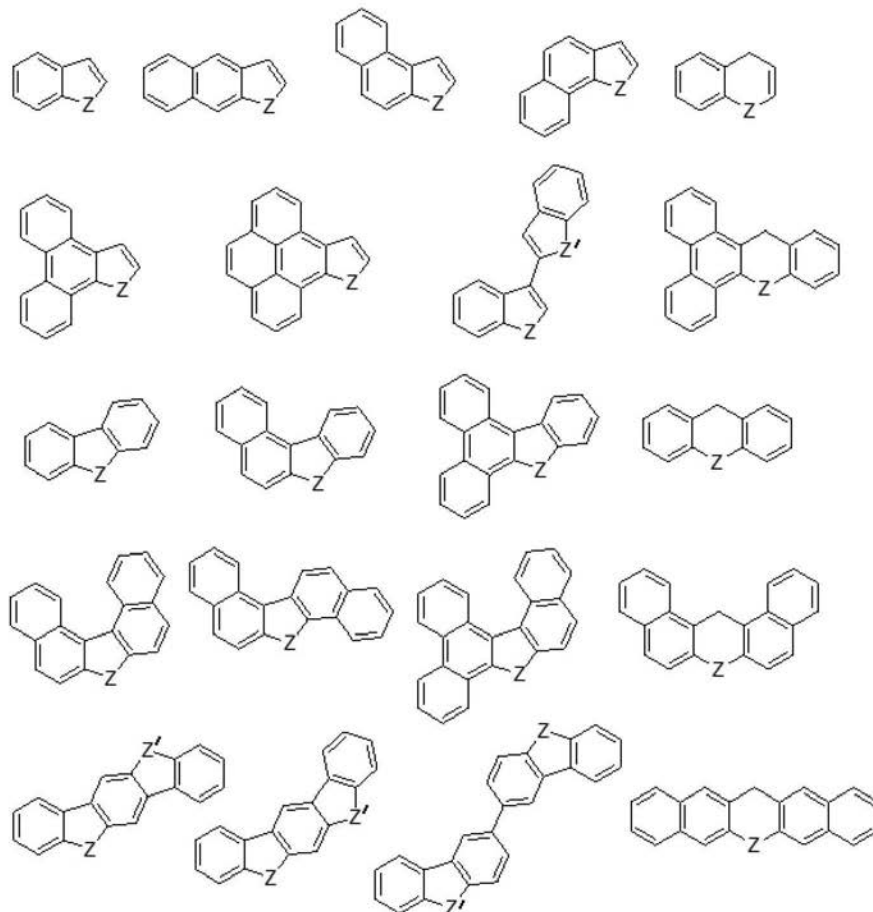
【0057】

好ましくは、前記化学式1において、Bは、下記グループ2に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される1価のヘテロ環基であり、B'は、下記グループ2に記載された化合物のうちいずれか一つから誘導される2価のヘテロ環基である。

【0058】

【化7】

[グループ2]



10

20

30

【0059】

前記グループ2中、

ZおよびZ'は、それぞれ独立して、NR^a、O、S、TeおよびSeのうちのいずれか一つであり、ここでR^aは、水素原子、置換もしくは非置換のC1～C10アルキル基またはハロゲン原子である。

【0060】

前記グループ2において連結地点は限定されず、前記グループ2に記載された化合物は、少なくとも一つの水素原子が他の置換基により置換された形態であってもよい。

40

【0061】

非置換のC1～C10アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などの直鎖状または分岐状のものが挙げられる。

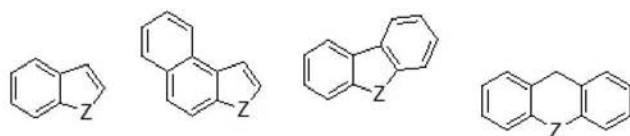
【0062】

前記化学式1において、Bは、下記の化合物のうちいずれか一つから誘導される1価のヘテロ環基であることが好ましく、B'は、下記の化合物のうちいずれか一つから誘導される2価のヘテロ環基であることが好ましい。

50

【 0 0 6 3 】

【 化 8 】



【 0 0 6 4 】

なお、前記化合物において、ZおよびZ'の定義は上記と同様である。

【 0 0 6 5 】

前記化学式1において、BおよびB'は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のインドール、置換もしくは非置換のベンゾフラン、置換もしくは非置換のベンゾチオフェン、置換もしくは非置換の3H-ベンゾ-[e]インドール、置換もしくは非置換のカルバゾール、置換もしくは非置換のジベンゾフラン、置換もしくは非置換のジベンゾチオフェン、置換もしくは非置換の9,10-ジヒドロアクリジン、置換もしくは非置換のキサントランから誘導される基であることが好ましい。有機膜組成物の耐熱性の観点から、置換もしくは非置換のカルバゾールから誘導される1価あるいは2価の基であることがより好ましい。

10

【 0 0 6 6 】

この際、BおよびB'に存在してもよい置換基としては、特に制限されず、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、C6~C20アリール基等が挙げられるが、平坦化特性の観点から、ヒドロキシ基であることが好ましい。

20

【 0 0 6 7 】

前記化合物は、このように高炭素基盤の環基を含有することによって硬い(rigid)物性を有するため、有機膜材料として使用される場合、耐熱性、膜強度、膜密度および耐エッチング性を向上させることができる。また、前記化合物は、構造内にヘテロ原子を含むことで溶解性を向上させることができる。

【 0 0 6 8 】

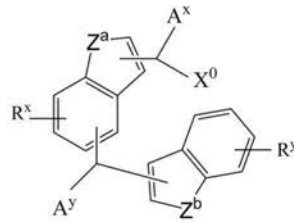
例えば、前記化合物は、下記の化学式1-1~1-4のうちのいずれか一つで表されることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

30

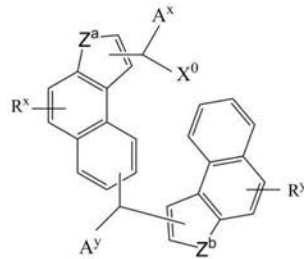
【化 9】

[化学式 1-1]



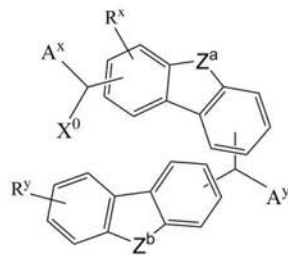
[化学式 1-2]

10



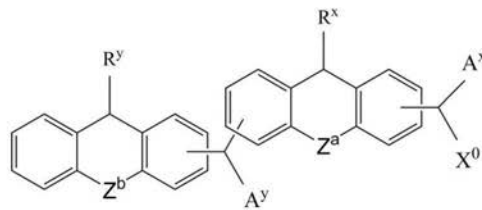
[化学式 1-3]

20



[化学式 1-4]

30



【0070】

前記の化学式 1 - 1 ~ 1 - 4 中、

A^x および A^y は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₅₀ の環基であり、

Z^a および Z^b は、それぞれ独立して、NR^a、O、S、Te および Se のうちのいずれか一つであり、ここで R^a は、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₁₀ アルキル基またはハロゲン原子であり、

R^x および R^y は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₃₀ アルキル基、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₃₀ シクロアルキル基、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール基、置換もしくは非置換の C₇ ~ C₃₀ アリールアルキル基、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₃₀ ヘテロアルキル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ ヘテロシクロアルキル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ アルケニル基、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₃₀ アルキニル基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、

X⁰ は、ヒドロキシ基である。

50

【 0 0 7 1 】

非置換の C 1 ~ C 3 0 アルキル基の例としては、上記の C 1 ~ C 1 0 アルキル基で定義したものと同様である。

【 0 0 7 2 】

非置換の C 3 ~ C 3 0 シクロアルキル基としては、以下に制限されないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基などが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

非置換の C 7 ~ C 3 0 アリールアルキル基は、前記定義されたようなアリール基で水素原子のうち一部がアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）に置換された 1 価基を意味し、例としては、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。前記アリールアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

10

【 0 0 7 4 】

非置換の C 1 ~ C 3 0 ヘテロアルキル基は、前記アルキル基の主鎖内の炭素原子のうち一つ以上、好ましくは、1 ~ 5 個の炭素原子が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子のようなヘテロ原子で置換された 1 価基を意味し、メトキシメチル基、エトキシメチル基、イソプロポキシメチル基などが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

非置換の C 2 ~ C 3 0 ヘテロシクロアルキル基は、N、O、P または S のうち選択された 1 個以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が C である一つ以上の環からなる系を有する炭素数 2 ~ 3 0 の 1 価基を意味し、例としては、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルフォリノ基、チオモルフォリノ基などが挙げられる。

20

【 0 0 7 6 】

非置換の C 2 ~ C 3 0 アルケニル基の例としては、以下に制限されないが、ビニル基、アリル基、1 - プロペニル基、イソプロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 - ペンテニル基、2 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、2 - ヘプテニル基、5 - ヘプテニル基、1 - オクテニル基、3 - オクテニル基、5 - オクテニル基などが挙げられる。

30

【 0 0 7 7 】

非置換の C 2 ~ C 3 0 アルキニル基の例としては、エチニル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

本発明に係る化合物の分子量は、理論分子量として、2 0 0 ~ 5 , 0 0 0 であることが好ましく、3 0 0 ~ 2 , 0 0 0 であることがより好ましく、4 0 0 ~ 1 , 0 0 0 であることがより好ましい。前記範囲にあれば、化合物が溶媒に対して優れた溶解度を有するようになり、スピンオンコーティングによる良好な薄膜を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

前記化合物を有機膜材料として用いる場合、ベーク工程中にピンホールおよびボイドの形成や厚さのバラツキを引き起こさず均一な薄膜を形成することができるだけでなく、下部基板（あるいは膜）に段差が存在する場合またはパターンを形成する場合、優れたギャップフィル特性および平坦化特性を提供することができる。

40

【 0 0 8 0 】

< 有機膜組成物 >

本発明の他の実施形態によれば、前述した化合物と、溶媒とを含む有機膜組成物を提供する。

【 0 0 8 1 】

前記有機膜組成物は、前記化学式 1 で表される化合物を 1 種または 2 種以上含むことができる。

50

【0082】

前記溶媒は、前記化合物に対する十分な溶解性または分散性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、プロピレングリコール、プロピレングリコールジアセテート、メトキシプロパンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリ（エチレングリコール）モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、エチルラクテート、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルピロリドン、メチルピロリジノン、アセチルアセトンおよび3-エトキシプロピオン酸エチルから選択される少なくとも一つを含むことができる。

【0083】

前記化合物は、前記有機膜組成物の総量100重量部に対して0.1～50重量部含まれることが好ましく、1～30重量部含まれることがより好ましく、5～15重量部含まれることがさらにより好ましい。前記範囲でモノマーが含まれることによって有機膜の厚さ、表面粗度および平坦化程度を調節することができる。

【0084】

前記有機膜組成物は、追加的に界面活性剤をさらに含むことができる。

【0085】

前記界面活性剤は、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルピリジニウム塩、ポリエチレングリコール、第4級アンモニウム塩などを用いることができるが、これに限定されない。

【0086】

前記界面活性剤は、前記有機膜組成物100重量部に対して約0.001重量部～3重量部で含まれてもよい。前記範囲で含むことによって有機膜組成物の光学的特性を変更せずに溶解度を確保することができる。

【0087】

前記界面活性剤は、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルピリジニウム塩、ポリエチレングリコール、第4級アンモニウム塩などを用いることができるが、これに限定されない。

【0088】

<有機膜>

本発明のまた他の実施形態によれば、前述した有機膜組成物を用いて製造された有機膜を提供する。前記有機膜は、前述した有機膜組成物を、例えば基板上にコーティングした後、熱処理過程を通じて硬化した形態であってもよく、例えば、ハードマスク層、平坦化膜、犠牲膜、充填剤など電子デバイスに使用される有機薄膜を含むことができる。すなわち、本発明に係る実施形態は、前述の有機膜組成物を硬化した有機膜である。また、本発明に係る他の実施形態は、ハードマスク層である有機膜である。

【0089】

<パターン形成方法>

以下、前述した有機膜組成物を用いてパターンを形成する方法について説明する。

【0090】

本発明の一実施形態に係るパターン形成方法は、基板上に材料層を形成する段階と、前記材料層上に前述したモノマーおよび溶媒を含む有機膜組成物を塗布する段階と、前記有機膜組成物を熱処理してハードマスク層を形成する段階と、前記ハードマスク層上にシリコン含有薄膜層を形成する段階と、前記シリコン含有薄膜層上にフォトレジスト層を形成する段階と、前記フォトレジスト層を露光および現像してフォトレジストパターンを形成する段階と、前記フォトレジストパターンを用いて前記シリコン含有薄膜層および前記ハードマスク層を選択的に除去し、前記材料層の一部を露出する段階と、前記材料層の露出した部分をエッチングする段階とを含む。

【0091】

前記基板は、例えば、シリコンウエハー、ガラス基板または高分子基板であってもよい

10

20

30

40

50

。

【0092】

前記材料層は、最終的にパターンしようとする材料であり、例えばアルミニウム、銅などのような金属層、シリコンのような半導体層または酸化ケイ素、窒化ケイ素などのような絶縁層であってもよい。前記材料層は、例えば化学気相蒸着方法により形成されてもよい。

【0093】

前記有機膜組成物を塗布する段階は、スピンオンコーティング法により行ってもよい。この時、前記有機膜組成物の塗布厚さは特に限定されないが、例えば約50～100、000の厚さに塗布されてもよい。

10

【0094】

前記有機膜組成物を熱処理する段階において、処理温度は100～600であることが好ましい。また、処理時間は10秒～1時間行うことが好ましく、20秒～20分であることがより好ましく、30秒～10分であることがさらに好ましい。

【0095】

前記シリコン含有薄膜層は、例えば、SiCN、SiOC、SiON、SiOCN、SiC、SiOおよび/またはSiNなどの物質で形成することができる。

【0096】

また前記フォトリソ層を形成する段階前に、前記シリコン含有薄膜層上部に底面反射防止層(bottom anti-reflective coating、BARC)をさらに形成することもできる。

20

【0097】

前記フォトリソ層を露光する段階は、例えば、ArF、KrFまたはEUVなどを用いて行うことができる。また、露光後、約100～600で熱処理工程を行うことができる。

【0098】

前記材料層の露出した部分をエッチングする段階は、エッチングガスを用いた乾式エッチングで行うことができ、エッチングガスは、一例として C_xF_y で表されるガス、例えば CF_4 を用いることができ、他の一例として CHF_3 、 N_2 、 O_2 、 Cl_2 、 BCl_3 またはこれらの混合ガスを用いることができるが、これに限定されない。

30

【0099】

前記エッチングされた材料層は、複数のパターンで形成されてもよく、前記複数のパターンは、金属パターン、半導体パターン、絶縁パターンなど多様化することができ、例えば半導体集積回路デバイス内の多様なパターンで適用可能である。

【実施例】

【0100】

以下、実施例を通じて前述した本発明の実施形態をより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は、単に説明の目的のためのものに過ぎず、本発明の範囲を制限するものではない。

【0101】

40

合成例合成例 1

下記の反応式1に従い、化合物1aを合成する。100mlの丸底フラスコにインドール(30mmol、3.15g)、ベンズアルデヒド(30mmol、3.18g)、およびテトラメチルグアニジン(6mmol、0.7g)を入れる。その後、蒸留水60mlを溶媒として加え、反応混合物を室温(25)で24時間攪拌させる。反応終結後、蒸留水(100ml)および酢酸エチル(100ml)を用いて抽出する。抽出を3回行い、水層を分離し、有機層を回収する。回収した有機層を減圧して化合物X(4.6g、70%)を得る。このように得られた化合物X(4.6g)をPGMEA(40g)に溶かし、p-トルエンスルホン酸(p-TsOH)(反応物全体に対して10mol%)を

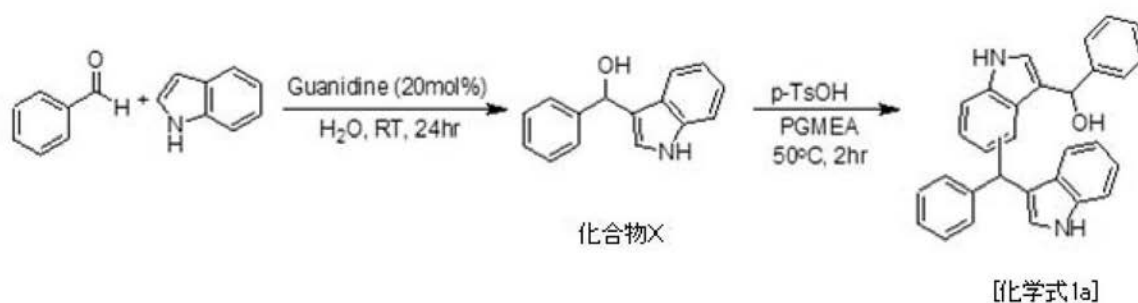
50

加え、60℃で2時間攪拌および加熱する。反応終結後、蒸留水(100ml)および酢酸エチル(150ml)を用いて酸触媒を除去する。水層を分離して有機層を回収し、減圧して溶媒を一定量除去して最終50ml程度の有機層のみを残す。n-ヘキサン(500ml)中に酢酸エチルに溶解している反応物を滴下し、沈澱を形成する。十分に攪拌後、濾過および乾燥して化学式1aで表される化合物4gを得る。なお、化学式1aにおいて、-CH(A)-Bで表される基(A、Bは化学式1中の定義と同様である)は、B'に相当するインドールから誘導される2価の基の4位、5位、6位、7位のいずれの位置に付加していてもよい。このことは、化学式2a~化学式8aにおいても同様である。

【0102】

【化10】

(反応式1)



10

20

【0103】

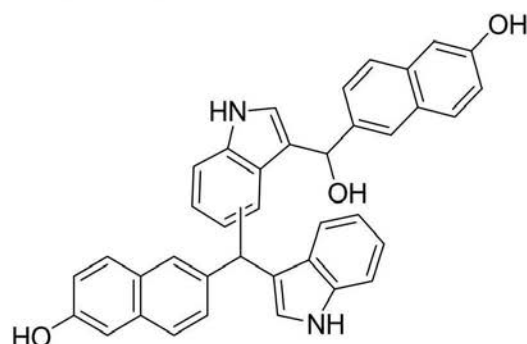
合成例2

合成例1のベンズアルデヒドの代わりに2-ナフトアルデヒドを用いたことを除き、合成例1と同様の方法で、化学式2aで表される化合物を得る。

【0104】

【化11】

[化学式2a]



30

【0105】

合成例3

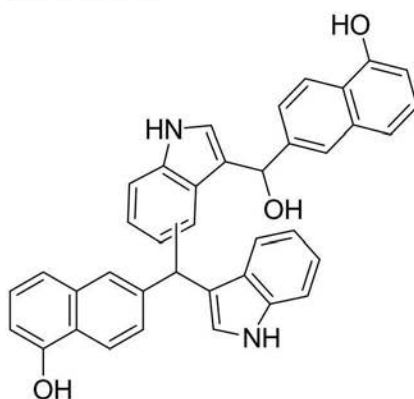
合成例1のベンズアルデヒドの代わりに1-ナフトアルデヒドを用いたことを除き、合成例1と同様の方法で、化学式3aで表される化合物を得る。

40

【0106】

【化 1 2】

[化学式 3a]



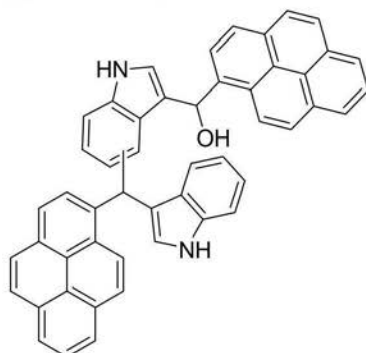
合成例 6

合成例 1 のベンズアルデヒドの代わりにピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 6 a で表される化合物を得る。

【 0 1 1 2 】

【 化 1 5 】

[化学式 6a]



10

【 0 1 1 3 】

合成例 7

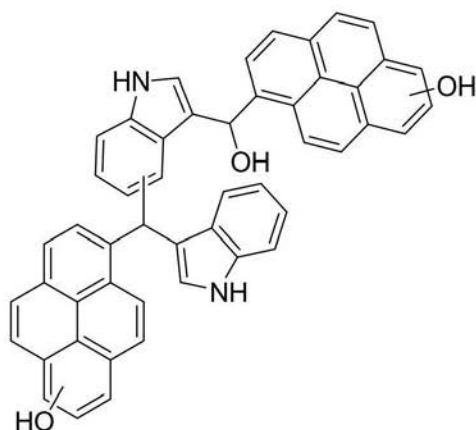
合成例 1 のベンズアルデヒドの代わりにヒドロキシ - ピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 7 a で表される化合物を得る。

20

【 0 1 1 4 】

【 化 1 6 】

[化学式 7a]



30

【 0 1 1 5 】

合成例 8

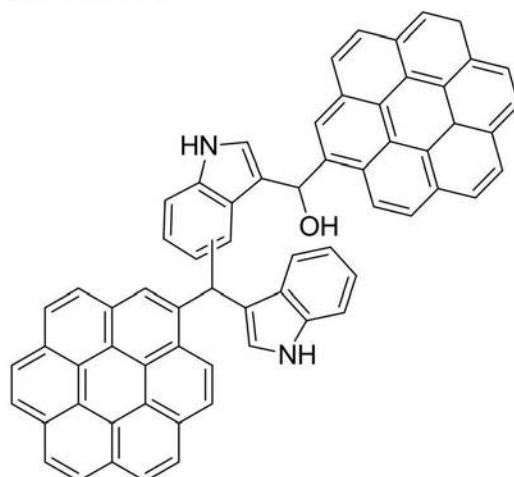
合成例 1 のベンズアルデヒドの代わりにコロネン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 8 a で表される化合物を得る。

40

【 0 1 1 6 】

【化 1 7】

[化学式 8a]



10

【 0 1 1 7】

合成例 9

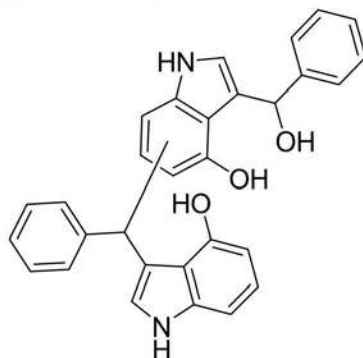
合成例 1 のインドールの代わりに 4 - ヒドロキシインドールを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 9 a で表される化合物を得る。なお、化学式 9 a において、 $-CH(A)-B$ で表される基 (A、B は化学式 1 中の定義と同様である) は、B' に相当する 4 - ヒドロキシインドールから誘導される 2 価の基の 5 位、6 位、7 位いずれの位置に付加していてもよい。このことは、化学式 10 a および化学式 11 a においても同様である。

20

【 0 1 1 8】

【化 1 8】

[化学式 9a]



30

【 0 1 1 9】

合成例 10

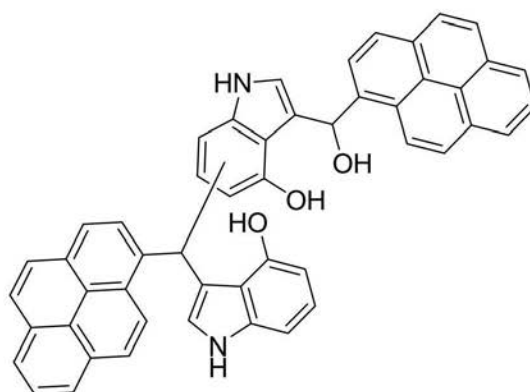
合成例 1 のインドールの代わりに 4 - ヒドロキシインドールを用い、ベンズアルデヒドの代わりにピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 10 a で表される化合物を得る。

40

【 0 1 2 0】

【化 1 9】

[化学式10a]



10

【0 1 2 1】

合成例 1 1

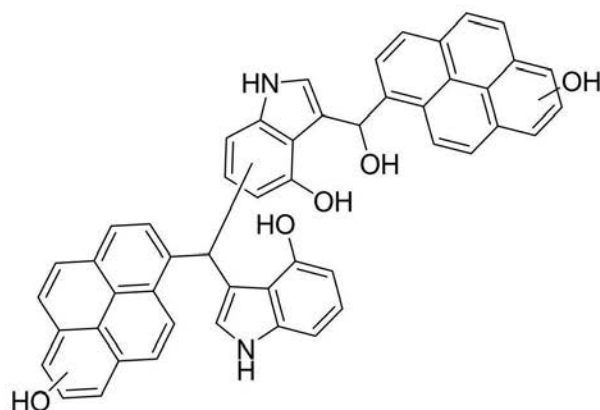
合成例 1 のインドールの代わりに 4 - ヒドロキシインドールを用い、ベンズアルデヒドの代わりにヒドロキシ - ピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 1 1 a で表される化合物を得る。

【0 1 2 2】

【化 2 0】

20

[化学式11a]



30

【0 1 2 3】

合成例 1 2

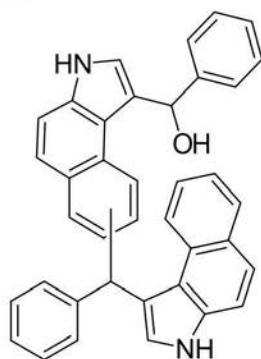
合成例 1 のインドールの代わりに 3 H - ベンゾ [e] インドールを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 1 2 a で表される化合物を得る。なお、化学式 1 2 a において、- C H (A) - B で表される基 (A 、 B は化学式 1 中の定義と同様である) は、B ' に相当する 3 H - ベンゾ [e] インドールから誘導される 2 価の基のナフタレン環中のいずれの位置に付加していてもよい。このことは、化学式 1 3 a および化学式 1 4 a においても同様である。

40

【0 1 2 4】

【化 2 1】

[化学式 12a]



10

【 0 1 2 5】

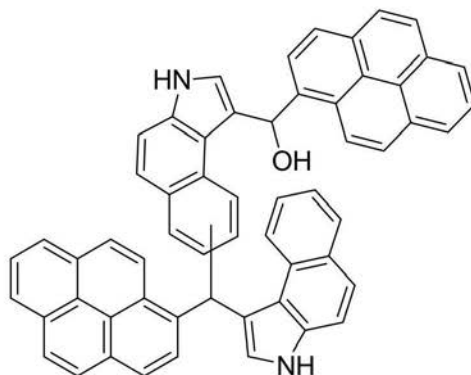
合成例 1 3

合成例 1 のインドールの代わりに 3 H - ベンゾ [e] インドールを用い、ベンズアルデヒドの代わりにピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 1 3 a で示される化合物を得る。

【 0 1 2 6】

【化 2 2】

[化学式 13a]



20

30

【 0 1 2 7】

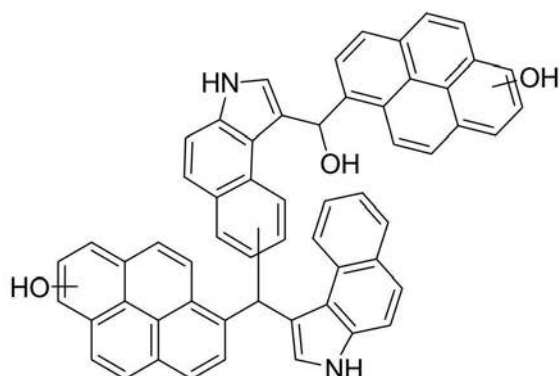
合成例 1 4

合成例 1 のインドールの代わりに 3 H - ベンゾ [e] インドールを用い、ベンズアルデヒドの代わりにヒドロキシ - ピレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 と同様の方法で、化学式 1 4 a で示される化合物を得る。

【 0 1 2 8】

【化 2 3】

[化学式 14a]



40

【 0 1 2 9】

合成例 1 5

50

250 ml の丸底フラスコにカルバゾール (100 mmol、16.7 g) とベンゾイルクロリド (100 mmol、14 g)、ジクロロエタン (DCE) 150 ml を加え、温度を 0℃ まで下げる。AlCl₃ (120 mmol、15.96 g) を徐々に数回に分けて投入した後、室温に上げて反応を進行させる。反応を TLC で確認して反応が終結すると、MeOH 1500 ml 溶液に反応混合物を入れて沈澱を形成する。形成された沈澱を濾過してオーブンで乾燥して、下記化合物 A (90%) を得る。得られた A (93 mmol、25 g) に THF / 脱イオン水 (DIW) = 1 / 1200 ml に溶かし、反応物を 0℃ に低める。この反応物に NaBH₄ (150 mmol、5.7 g) を徐々に入れながら反応させる。

【0130】

10

反応が完全に終結した後、酢酸エチル 300 ml と NH₄Cl 300 ml 溶液を用いてワークアップ (work-up) して有機層を分離する。溶媒を減圧乾燥機を用いて除去し、50 ml 程度残す。n-ヘキサン 1000 ml に得られた溶液 50 ml を滴下させて沈澱を得る。得られた沈澱を濾過して化合物 B (85%) を得る。得られた化合物 B (76 mmol、21 g) を PGMEA 100 g に溶かし、p-トルエンスルホン酸・水和物 (8 mmol、1.5 g) を入れる。次に、温度を 50℃ に上げて攪拌する。

【0131】

ゲルろ過カラムクロマトグラフィー (GPC、標準物質：ポリスチレン) で化合物がメイン構造であることを確認し、蒸留水 (300 ml) と EtOAc (300 ml) を用いて酸触媒を除去する。水層を分離して有機層を回収して減圧して溶媒を一定量除去し、最終 50 ml 程度の有機層のみを残す。n-ヘキサン (1000 ml) に EtOAc に溶けている反応物を落として沈澱を形成する。十分に攪拌した後、濾過および乾燥して化学式 15a で示される化合物 16 g を得る。なお、化学式 15a において、-CH(A)-B で表される基 (A、B は化学式 1 中の定義と同様である) は、B' に相当するカルバゾールから誘導される 2 価の基のうち、-C(OH)-A' (A' は化学式 1 中の定義と同様である) で表される基が付加していないベンゼン環中のいずれの位置に付加していてもよい。このことは、化学式 16a および化学式 17a においても同様である。

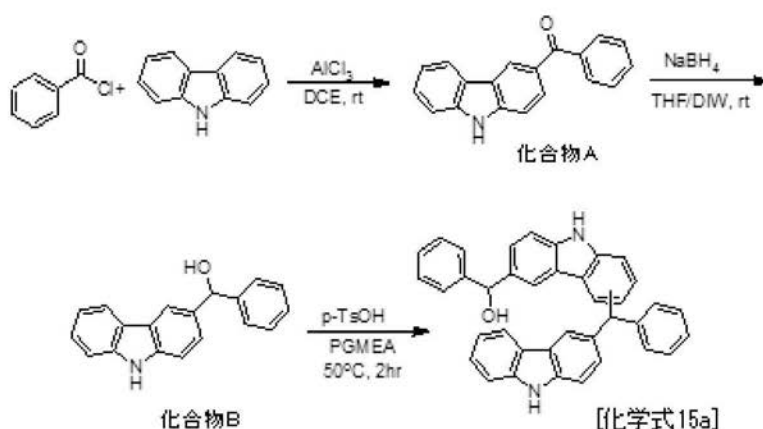
20

【0132】

【化24】

[化学式15a]

30



40

【0133】

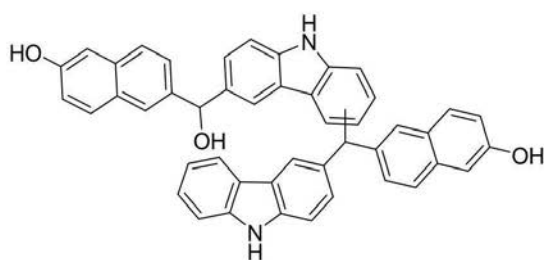
合成例 16

合成例 15 でベンゾイルクロリドの代わりに 6-ヒドロキシ-2-ナフトイルクロリドを用いたことを除き、合成例 15 と同様の方法で、化学式 16a で示される化合物を得る。

【0134】

【化 2 5】

[化学式16a]



【 0 1 3 5】

10

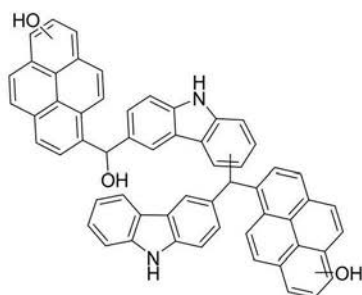
合成例 1 7

合成例 1 5 でベンゾイルクロリドの代わりにヒドロキシ - ビレン - 1 - カルバルデヒドを用いたことを除き、合成例 1 5 と同様の方法で、化学式 1 7 a で示される化合物を得る。

【 0 1 3 6】

【化 2 6】

[化学式17a]



20

【 0 1 3 7】

合成例 1 8

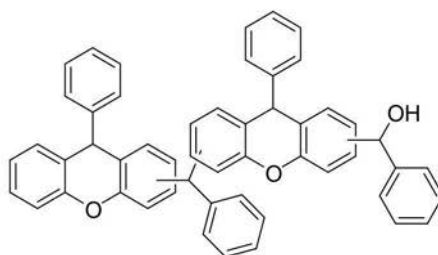
合成例 1 5 でカルバゾールの代わりに 9 - フェニル - 9 H - キサンタンを用いたことを除き、合成例 1 5 と同様の方法で、化学式 1 8 a で示される化合物を得る。なお、化学式 1 8 a において、- CH (A) - B で表される基 (A、B は化学式 1 中の定義と同様である) は、B ' に相当する 9 - フェニル - 9 H - キサンタンから誘導される 2 価の基のうち、- C (OH) - A ' (A ' は化学式 1 中の定義と同様である) で表される基が付加していないベンゼン環中のいずれの位置に付加していてもよい。

30

【 0 1 3 8】

【化 2 7】

[化学式18a]



40

【 0 1 3 9】

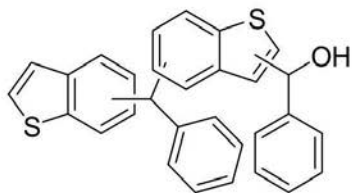
合成例 1 9

合成例 1 5 でカルバゾールの代わりにベンゾチオフェンを用いたことを除き、合成例 1 5 と同様の方法で、化学式 1 9 a で示される化合物を得る。

【 0 1 4 0】

【化 2 8】

[化学式19a]



【0141】

10

上記で得られた化合物 1 a ~ 1 9 a で表される化合物はいずれも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) およびエチルラクテート (E L) の混合溶媒 (7 : 3 (v / v)) に対して良好な溶解性を示した。

【0142】

比較合成例 1

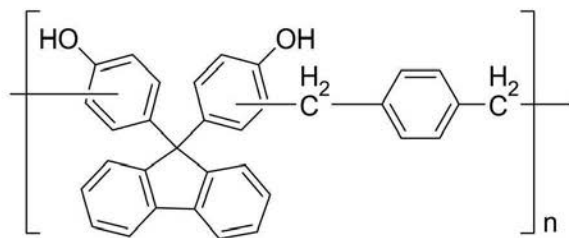
5 0 0 m l のフラスコに 9 , 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 H - フルオレン (2 1 g 、 0 . 0 5 7 m o l) 、 4 , 4 - メトキシメチルベンゼン (9 . 6 g 、 0 . 0 5 7 m o l) を順次に入れてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 5 1 g に溶かした後、p - トルエンスルホン酸 - 水和物 (0 . 0 0 1 m o l) を投入した後、1 0 0 で 5 時間攪拌する。1 時間間隔で前記重合反応物から試料を取り、その試料の重量平均分子量が 3 , 5 0 0 ~ 4 , 0 0 0 である時に反応を完了して、化学式 3 で表される化合物を得る。なお、重量平均分子量は、ゲルろ過クロマトグラフィー (標準物質 : ポリスチレン) で測定した値である。

20

【0143】

【化 2 9】

[化学式3]



30

【0144】

比較合成例 2

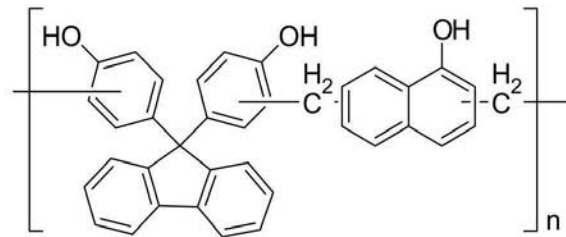
5 0 0 m l のフラスコに 9 , 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 H - フルオレン (3 5 g 、 0 . 1 m o l) 、 1 - ナフトール (1 4 . 4 g 、 0 . 1 m o l) およびパラホルムアルデヒド (1 . 2 g 、 0 . 0 3 4 m o l) を投入する。次に、p - トルエンスルホン酸 - 水和物 (0 . 1 9 g 、 0 . 3 4 m o l) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 1 6 2 g に溶かした後、反応器に投入する。1 0 0 で 5 時間攪拌する。1 時間間隔で前記重合反応物から試料を取り、その試料の重量平均分子量が 3 , 5 0 0 ~ 4 , 0 0 0 である時に反応を完了して化学式 4 で表される化合物を得る。

40

【0145】

【化 3 0】

【化学式 4】



10

【 0 1 4 6】

(ハードマスク組成物の製造)

実施例 1

合成例 1 で得られた化合物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) およびエチルラクトート (EL) の混合溶媒 (7 : 3 (v / v)) に溶かした後、0.1 μm テフロン (登録商標) フィルターで濾過してハードマスク組成物を製造した。目的とする厚さにより、前記化合物の重量は、前記ハードマスク組成物の総重量 100 重量部に対して、5.0 ~ 15.0 重量部に調節した。

【 0 1 4 7】

実施例 2 ~ 19

合成例 1 で得られた化合物の代わりに合成例 2 ~ 19 で得られた化合物をそれぞれ用いたことを除き、実施例 1 と同様の方法でハードマスク組成物を製造した。

20

【 0 1 4 8】

比較例 1 および 2

合成例 1 で得られた化合物の代わりに比較合成例 1 および 2 で得られた化合物をそれぞれ用いたことを除き、実施例 1 と同様の方法でハードマスク組成物を製造した。

【 0 1 4 9】

(評価 1 : 膜密度の評価)

シリコンウエハー上に実施例 1 ~ 19 と比較例 1 および 2 で製造したハードマスク組成物をスピンオンコーティング法で塗布した後、ホットプレート上で 400 °C で 2 分間ベーキングして約 1000 Å の厚さの薄膜を形成した。前記薄膜の膜密度を PANalytical 社の X 線回折分析 (X-ray diffraction) 装置を用いて測定した。

30

【 0 1 5 0】

その結果は表 1 のとおりである。

【 0 1 5 1】

【表 1】

[表 1]

	膜密度 (g/cm ³)
実施例 1	1.37
実施例 2	1.38
実施例 3	1.39
実施例 4	1.36
実施例 5	1.34
実施例 6	1.39
実施例 7	1.41
実施例 8	1.39
実施例 9	1.40
実施例 10	1.41
実施例 11	1.44
実施例 12	1.37
実施例 13	1.39
実施例 14	1.40
実施例 15	1.36
実施例 16	1.39
実施例 17	1.40
実施例 18	1.29
実施例 19	1.30
比較例 1	1.21
比較例 2	1.23

10

20

【0152】

表 1 を参照すると、実施例 1 ～ 19 のハードマスク組成物から形成された薄膜は、比較例 1 および 2 のハードマスク組成物から形成された薄膜と比較して、膜密度が高いことが分かる。

30

【0153】

つまり、実施例 1 ～ 19 のハードマスク組成物は、比較例 1 および 2 のハードマスク組成物と比較して、稠密で硬い薄膜を形成可能であることが分かる。

【0154】

(評価 2 : アウトガスの評価)

シリコンウエハー上に実施例 1 ～ 19 ならびに比較例 1 および 2 で製造したハードマスク組成物を約 2000 の厚さに塗布し、400 で 5 分間ベーク時に生成されるアウトガスを QCM (水晶発振子マイクロバランス) を用いて測定した後、下記の計算式 1 に基づいてアウトガス量 (ng) を計算した。

40

【0155】

【数 1】

[計算式 1]

$$\Delta \text{mass} = -\Delta \text{freq} \times A \times (\mu q \times \rho q)^{1/2} / 2 (Fq^2)$$

【0156】

上記計算式 1 において、 Δmass は重量変化、 Δfreq は共鳴振動数変化、 A は活性表面面積 (0.198 cm²)、 μq は AT カット水晶定数 (2.947 × 10¹¹ cm³・s²)、 ρq は水晶密度 (2.65 g/cm³)、 Fq は参照振動数 (9.00 MHz) を、それぞれ表す。

50

【 0 1 5 7 】

その結果は下記表 2 のとおりである。

【 0 1 5 8 】

【 表 2 】

【表 2】

	アウトガス量 (ng)
実施例 1	82
実施例 2	78
実施例 3	75
実施例 4	70
実施例 5	72
実施例 6	68
実施例 7	57
実施例 8	65
実施例 9	80
実施例 10	59
実施例 11	49
実施例 12	76
実施例 13	59
実施例 14	56
実施例 15	59
実施例 16	58
実施例 17	57
実施例 18	60
実施例 19	64
比較例 1	101
比較例 2	98

10

20

【 0 1 5 9 】

30

表 2 を参照すると、実施例 1 ～ 19 のハードマスク組成物から形成された薄膜は、比較例 1 および 2 のハードマスク組成物から形成された薄膜と比較して、400 の高温でベークが進行される間にアウトガス発生量が相対的に少ないことが分かる。これによって、実施例 1 ～ 19 のハードマスク組成物は、高温工程の適用時に有利であることが分かる。

【 0 1 6 0 】

(評価 3 : 耐エッチング性の評価)

シリコンウエハー上に実施例 1 ～ 19 ならびに比較例 1 および 2 のハードマスク組成物をそれぞれスピンオンコーティング法で塗布した後、ホットプレート上で 400 で 2 分間ベークして約 4000 の厚さに薄膜を形成した。K - M A C 社の薄膜厚さ測定器で前記薄膜の厚さを測定した。

40

【 0 1 6 1 】

次に、前記薄膜に N_2 / O_2 混合気体 (50 mT / 300 W / 10 O_2 / 50 N_2) および CF_x 混合気体 (100 mT / 600 W / 42 CF_4 / 600 Ar / 15 O_2) を用いてそれぞれ 60 秒および 100 秒間乾式エッチングした後、薄膜の厚さを測定した。

【 0 1 6 2 】

薄膜の耐エッチング性を計算式 2 のようにバルクエッチング率 (bulk etch rate、BER) から比較した。

【 0 1 6 3 】

【数 2】

[計算式 2]

バルクエッチング率 (BER)

= (初期薄膜厚さ - エッチング後の薄膜厚さ) / エッチング時間 ($\text{\AA} / \text{s}$)

【0164】

その結果は下記表 3 のとおりである。

【0165】

【表 3】

[表 3]

	バルクエッチング率 ($\text{\AA} / \text{sec}$)	
	N_2O_2 etch	CF_x etch
実施例 1	28.4	24.7
実施例 2	27.9	23.5
実施例 3	28.3	24.6
実施例 4	27.5	25.6
実施例 5	26.3	26.7
実施例 6	24.2	21.0
実施例 7	26.0	20.7
実施例 8	24.9	22.9
実施例 9	26.3	21.2
実施例 10	25.5	21.0
実施例 11	26.7	19.5
実施例 12	25.6	25.0
実施例 13	23.2	21.9
実施例 14	24.0	21.6
実施例 15	27.5	24.5
実施例 16	27.1	24.0
実施例 17	25.6	23.9
実施例 18	27.5	25.9
実施例 19	28.1	27.0
比較例 1	33.0	29.9
比較例 2	31.9	28.7

【0166】

表 3 を参照すると、実施例 1 ~ 19 のハードマスク組成物から形成された薄膜は、比較例 1 および 2 のハードマスク組成物から形成された薄膜と比較して、バルクエッチング率が低いことが分かる。

【0167】

これによって、実施例 1 ~ 19 のハードマスク組成物は、比較例 1 および 2 のハードマスク組成物と比較して、薄膜の耐エッチング性が高いことが分かる。

【0168】

(評価 4 : ギャップフィルおよび平坦化特性の評価)

アスペクト比 1 : 2 あるいは 1 : 10 でパターン化されたシリコンウエハーに実施例 1 ~ 19 と比較例 1 および 2 のハードマスク組成物を、ベーク後の厚さが 2000 になるよう、前記化合物の含有量を前ハードマスク組成物の総重量 100 重量部に対して、5.0 ~ 15.0 重量部に調節し、スピンオンコーティングして 400 で 2 分間ベークした後、FE-SEM 装置を用いてギャップフィル特性および平坦化特性を観察した。

【0169】

10

20

30

40

50

ギャップフィル特性は、パターン断面を電子走査顕微鏡（SEM）で観察してボイド（void）発生の有無を判別した。平坦化特性は、SEMで観察されたパターン断面のイメージからハードマスク層の厚さを測定して、図1に示す計算式3で数値化した。計算式3中、 h_1 はペリ（peri）の中央地点における膜厚さを意味し、 h_2 はセル（cell）の任意の地点における膜厚さを表す。ここで、セル部分とは、基板においてパターンが形成された部分を意味し、ペリ部分とは基板においてパターンが形成されていない部分を意味する。平坦化特性は、 h_1 および h_2 の差が小さいほど優れたものであるため、その数値が小さいほど平坦化特性に優れたものである。

【0170】

前記評価結果を表4に示す。

10

【0171】

【表4】

〔表4〕

	平坦化特性		ギャップフィル特性 (void 有無)
	アスペクト比 (1:2)	アスペクト比 (1:10)	
実施例 1	87	198	void なし
実施例 2	79	175	void なし
実施例 3	78	169	void なし
実施例 4	88	186	void なし
実施例 5	90	180	void なし
実施例 6	95	160	void なし
実施例 7	85	149	void なし
実施例 8	97	174	void なし
実施例 9	72	175	void なし
実施例 10	82	156	void なし
実施例 11	69	139	void なし
実施例 12	76	176	void なし
実施例 13	86	180	void なし
実施例 14	80	177	void なし
実施例 15	87	193	void なし
実施例 16	80	170	void なし
実施例 17	80	155	void なし
実施例 18	85	173	void なし
実施例 19	91	178	void なし
比較例 1	106	253	void 発生
比較例 2	109	280	void 発生

20

30

40

【0172】

表4を参照すると、実施例1～19のハードマスク組成物を用いた場合、比較例1およ

50

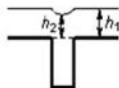
び 2 によるハードマスク組成物を用いた場合と比較して、平坦化の程度に優れており、パターンの深さが深い条件（アスペクト比 1 : 1 0 ）でもボイドが観察されないため、優れたギャップフィル特性を示すことが分かる。

【 0 1 7 3 】

以上で本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の多様な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【 図 1 】

[計算式3]



$$\text{Planarization} = \left(1 - \frac{h_2}{h_1} \right) \times 100$$

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 D 209/86	(2006.01)	C 0 7 D	209/86	5 F 1 4 6
C 0 7 D 311/82	(2006.01)	C 0 7 D	311/82	
C 0 7 D 333/54	(2006.01)	C 0 7 D	333/54	
C 0 7 D 333/56	(2006.01)	C 0 7 D	333/56	
C 0 8 G 12/26	(2006.01)	C 0 8 G	12/26	
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	H 0 1 L	21/30	5 7 3

- (72)発明者 姜 善 恵
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 南宮 爛
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 南 ▲えん▼ 希
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 許 柳 美
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 金 永 ▲びん▼
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 文 秀 賢
大韓民国京畿道水原市靈通区三星路 1 3 0

F ターム(参考) 2H196 AA25 CA05 CA14 KA18
2H225 AM79N AN11N AN25N AN26N AN28N AN39N AN57N AN82N AN89N BA01N
CA12
4C062 HH21
4C204 AB20 BB09 BB10 CB03 CB12 CB25 DB01 DB13 DB15 EB01
EB02 FB01 GB01 GB13 GB14
4J033 EA05 EA33 EA51 EB21 EC05 EC08 HA02 HA09 HB10
5F146 NA01 NA17