

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0162807
(43) 공개일자 2022년12월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/3415 (2006.01) C08K 5/3465 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/3415 (2013.01)
C08K 5/3465 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7040408(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2019년04월10일
심사청구일자 2022년11월18일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7028416
원출원일자(국제) 2019년04월10일
심사청구일자 2020년10월05일
- (85) 번역문제출일자 2022년11월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/015602
- (87) 국제공개번호 WO 2019/198749
국제공개일자 2019년10월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-075578 2018년04월10일 일본(JP)
- (71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
우자와, 마사시
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
사이키, 신지
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
야마자키, 아키라
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
- (74) 대리인
한상욱, 이제형, 박보현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 도전성 조성물, 도전막 및 적층체**(57) 요약**

본 발명의 도전성 조성물은 산성기를 갖는 도전성 폴리머 (A)와, 분자 내에 환상 아미드 및 아미노기를 갖는 염기성 화합물 (B)를 포함한다. 본 발명의 도전막은 상기 도전성 조성물로 형성된다. 본 발명의 적층체는 기재와, 상기 기재의 적어도 하나의 면 상에 형성된 전자선용 레지스트층과, 상기 전자선용 레지스트층 상에 형성된 상기 도전막을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08L 101/12 (2013.01)

H01B 1/124 (2013.01)

H01B 1/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

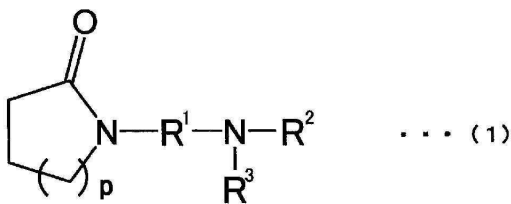
산성기를 갖는 도전성 폴리머 (A)와, 분자 내에 환상 아마이드 및 아미노기를 갖는 염기성 화합물 (B)를 포함하는, 도전성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환상 아마이드가 락탐인, 도전성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 화합물 (B)가 하기 일반식 (1)로 표현되는 화합물인, 도전성 조성물.



(식 (1) 중, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬렌기를 나타내고, R², R³은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내고, p는 1 내지 4의 정수를 나타냄)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분자 내에 둘 이상의 질소 원자를 포함하는 질소 함유 복소환식 화합물 (C)를 더 포함하는, 도전성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=0.5:99.5 내지 99.5:0.5인, 도전성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 폴리머 (D)(단, 상기 도전성 폴리머 (A)를 제외함)를 더 포함하는, 도전성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 조성물로 형성된, 도전막.

청구항 8

기재와, 상기 기재의 적어도 하나의 면 상에 형성된 전자선용 레지스트층과, 상기 전자선용 레지스트층 상에 형성된 제7항에 기재된 도전막을 포함하는, 적층체.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 도전성 조성물, 도전막 및 적층체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2018년 4월 10일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2018-075578호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

- [0003] 전자선이나 이온선 등의 하전 입자선을 사용한 패턴 형성 기술은 광 리소그래피의 차세대 기술로서 기대되고 있다. 하전 입자선을 사용하는 경우, 생산성 향상에는 레지스트의 감도 향상이 중요하다.
- [0004] 따라서, 노광 부분 또는 하전 입자선이 조사된 부분에 산을 발생시키고, 계속해서 노광 후 베이킹(PEB)이라고 불리는 가열 처리에 의해 가교 반응 또는 분해 반응을 촉진시키는, 고감도의 화학 증폭형 레지스트의 사용이 주류로 되어 있다.
- [0005] 그런데 하전 입자선을 사용하는 패턴 형성 방법에 있어서는, 특히 기체가 절연성인 경우, 기체의 대전(차지업)에 의해 발생하는 전계가 원인으로 하전 입자선의 궤도가 구부러져, 원하는 패턴이 얻어지기 어렵다는 과제가 있다.
- [0006] 이 과제를 해결하는 수단으로서, 도전성 폴리머를 포함하는 도전성 조성물을 레지스트층의 표면에 도포하여 도전성 도막(이하, 「도전막」이라고 함)을 형성하고, 상기 도전막으로 레지스트층의 표면을 피복하는 기술이 유효한 것이 이미 알려져 있다.
- [0007] 도전성 폴리머로서 산성기를 갖는 폴리아닐린이 알려져 있다. 산성기를 갖는 폴리아닐린은 도핑제를 첨가하지 않고 도전성을 발현할 수 있다.
- [0008] 산성기를 갖는 폴리아닐린은, 예를 들어 산성기를 갖는 아닐린을 염기성 반응 보조제의 존재 하에서 산화제에 의해 중합함으로써 얻어진다.
- [0009] 그러나 이와 같이 하여 얻어지는 산성기를 갖는 폴리아닐린에는, 잔존 모노머에 더하여 부반응의 병발에 수반하여 생성된 올리고머, 산성 물질(모노머나 산화제의 분해물인 황산 이온 등), 염기성 물질(염기성 반응 보조제나 산화제의 분해물인 암모늄 이온 등) 등의 부생성물이 혼합된 반응 혼합물로서 얻어지기 때문에, 반드시 순도는 높지 않다.
- [0010] 또한, 산성기를 갖는 폴리아닐린을 화학 증폭형 레지스트에 적용하면, 레지스트층 상에 도전막을 형성한 채 노광, PEB 처리 및 현상을 행할 때에 산성 물질이나 염기성 물질이 레지스트층으로 이행되기 쉬웠다. 그 결과, 패턴 형상이 변화되거나 감도가 변동되거나 하기 쉬워, 레지스트층에 대한 영향이 있다.
- [0011] 구체적으로는 레지스트층이 포지티브형인 경우, 산성 물질이 도전막으로부터 레지스트층으로 이행하면, 현상 시에 미노광부의 레지스트층이 용해되기 때문에 레지스트층의 막 감소, 패턴의 가늘어짐, 고감도측으로의 감도 변동 등이 일어난다.
- [0012] 한편, 염기성 물질이 도전막으로부터 레지스트층으로 이행하면, 노광부의 산이 실활되어 패턴 형상의 변화나 저감도측으로의 감도 변동 등이 일어난다.
- [0013] 또한 레지스트층이 네거티브형인 경우, 상기 부생성물의 도전막으로부터 레지스트층으로의 이행은 각각 역의 현상을 일으키게 된다.
- [0014] 그래서 도전성이 우수하고, 레지스트층의 막 감소가 적은 도전성 조성물이 제안되어 있다.
- [0015] 예를 들어, 특허문헌 1에는 산성기를 갖는 도전성 폴리머와, 수산화테트라부틸암모늄 등의 염기성 화합물을 포함하는 도전성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2014/017540호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 근년, 반도체 디바이스의 미세화 흐름에 수반하여, 수nm 오더에서의 레지스트 형상의 관리도 요구되어 오고 있

다.

[0018] 그 때문에, 반도체 디바이스의 차세대 프로세스에도 적용 가능한 대전 방지제로서, 더 복잡하고 미세한 패턴 형상에도 대응할 수 있는 표면 평활성, 즉 표면 거칠기가 적은 도전막을 형성할 수 있는 도전성 조성물이 요구되고 있다.

[0019] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 도전성 조성물로 형성되는 도전막은 반드시 표면 평활성을 만족시키는 것은 아니었다.

[0020] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 레지스트층의 막 감소가 적고, 또한 표면 평활성 및 도전성이 우수한 도전막을 형성할 수 있는 도전성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

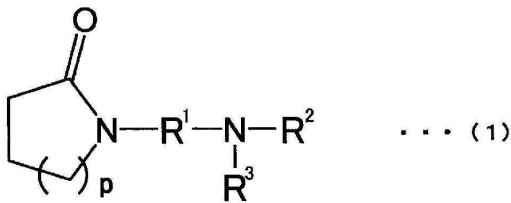
과제의 해결 수단

[0021] 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.

[0022] [1] 산성기를 갖는 도전성 폴리머 (A)와, 분자 내에 환상 아미드 및 아미노기를 갖는 염기성 화합물 (B)를 포함하는, 도전성 조성물.

[0023] [2] 상기 환상 아미드가 락탐인, [1]의 도전성 조성물.

[0024] [3] 상기 염기성 화합물 (B)가 하기 일반식 (1)로 표현되는 화합물인, [1] 또는 [2]의 도전성 조성물.



[0025]

[0026] 식 (1) 중, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬렌기를 나타내고, R², R³은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내고, p는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0027] [4] 분자 내에 둘 이상의 질소 원자를 포함하는 질소 함유 복소환식 화합물 (C)를 더 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 도전성 조성물.

[0028] [5] 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=0.5:99.5 내지 99.5:0.5인, [4]의 도전성 조성물.

[0029] [6] 수용성 폴리머 (D)(단, 상기 도전성 폴리머 (A)를 제외함)를 더 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나의 도전성 조성물.

[0030] [7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나의 도전성 조성물로 형성된, 도전막.

[0031] [8] 기재와, 상기 기재의 적어도 하나의 면 상에 형성된 전자선용 레지스트층과, 상기 전자선용 레지스트층 상에 형성된 [7]의 도전막을 포함하는, 적층체.

발명의 효과

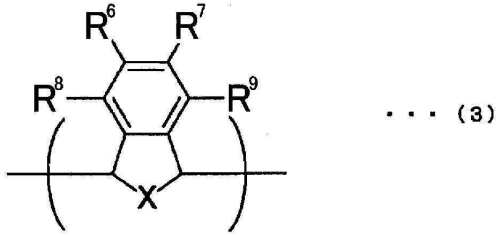
[0032] 본 발명의 도전성 조성물에 의하면, 레지스트층의 막 감소가 적고, 또한 표면 평활성 및 도전성이 우수한 도전막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

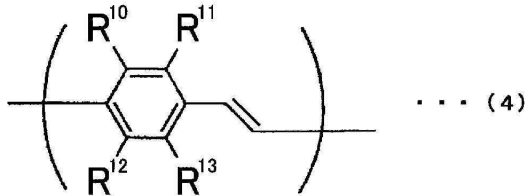
[0033] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0034] 또한 본 발명에 있어서 「도전성」이란, 1×10¹¹Ω/□ 이하의 표면 저항값을 갖는 것이다. 표면 저항값은 일정한 전류를 흐르게 한 경우의 전극간의 전위차로부터 구해진다.

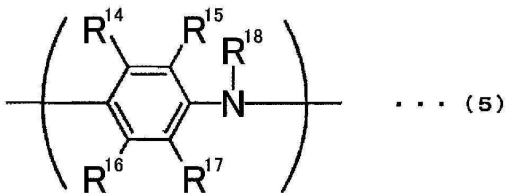
[0035] 또한 본 명세서에 있어서 「용해성」이란, 단순한 물, 염기 및 염기성염의 적어도 한쪽을 포함하는 물, 산을 포함하는 물, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물 중 10g(액온 25℃)에 0.1g 이상 균일하게 용해되는 것을 의미한다.



[0048]



[0049]



[0050]

[0051]

식 (2) 내지 (5) 중, X는 황 원자 또는 질소 원자를 나타내고, R⁴ 내지 R¹⁸은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 산성기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠 원자(-F, -Cl, -Br 또는 -I), -N(R¹⁹)₂, -NHCOR¹⁹, -SR¹⁹, -OCOR¹⁹, -COOR¹⁹, -COR¹⁹, -CHO, 또는 -CN을 나타낸다. R¹⁹는 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 24의 아르알킬기를 나타낸다.

[0052]

단, 일반식 (2)의 R⁴, R⁵ 중 적어도 하나, 일반식 (3)의 R⁶ 내지 R⁹ 중 적어도 하나, 일반식 (4)의 R¹⁰ 내지 R¹³ 중 적어도 하나, 일반식 (5)의 R¹⁴ 내지 R¹⁸ 중 적어도 하나는 각각 산성기 또는 그의 염이다.

[0053]

여기서 「산성기」란, 술폰산기(술폰기) 또는 카르복실산기(카르복시기)를 의미한다.

[0054]

술폰산기는 산의 상태(-SO₃H)로 포함되어 있어도 되고, 이온의 상태(-SO₃⁻)로 포함되어 있어도 된다. 또한, 술폰산기에는 술폰산기를 갖는 치환기(-R²⁰SO₃H)도 포함된다.

[0055]

한편, 카르복실산기는 산의 상태(-COOH)로 포함되어 있어도 되고, 이온의 상태(-COO⁻)로 포함되어 있어도 된다. 또한, 카르복실산기에는 카르복실산기를 갖는 치환기(-R²⁰COOH)도 포함된다.

[0056]

상기 R²⁰은 탄소수 1 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 아릴렌기, 또는 탄소수 7 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 아르알킬렌기를 나타낸다.

[0057]

산성기의 염으로서, 술폰산기 또는 카르복실산기의 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 암모늄염, 또는 치환 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0058]

알칼리 금속염으로서, 예를 들어 황산리튬, 탄산리튬, 수산화리튬, 황산나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 황산칼륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨 및 이들의 골격을 갖는 유도체 등을 들 수 있다.

[0059]

알칼리 토류 금속염으로서, 예를 들어 마그네슘염, 칼슘염 등을 들 수 있다.

[0060]

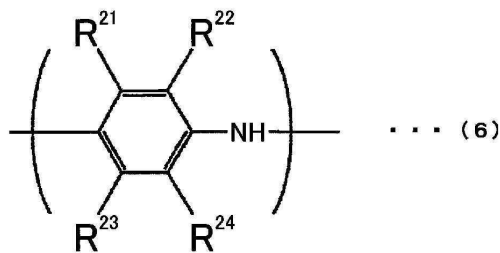
치환 암모늄염으로서, 예를 들어 지방족 암모늄염, 포화 지환식 암모늄염, 불포화 지환식 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0061] 지방족 암모늄염으로서, 예를 들어 메틸암모늄, 디메틸암모늄, 트리메틸암모늄, 에틸암모늄, 디에틸암모늄, 트리에틸암모늄, 메틸에틸암모늄, 디에틸메틸암모늄, 디메틸에틸암모늄, 프로필암모늄, 디프로필암모늄, 이소프로필암모늄, 디이소프로필암모늄, 부틸암모늄, 디부틸암모늄, 메틸프로필암모늄, 에틸프로필암모늄, 메틸이소프로필암모늄, 에틸이소프로필암모늄, 메틸부틸암모늄, 에틸부틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라메틸올암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라n-부틸암모늄, 테트라sec-부틸암모늄, 테트라t-부틸암모늄 등을 들 수 있다.

[0062] 포화 지환식 암모늄염으로서, 예를 들어 피페리디늄, 피롤리디늄, 모르폴리늄, 피페라지늄 및 이들의 골격을 갖는 유도체 등을 들 수 있다.

[0063] 불포화 지환식 암모늄염으로서, 예를 들어 피리디늄, α-피콜리늄, β-피콜리늄, γ-피콜리늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 피롤리늄 및 이들의 골격을 갖는 유도체 등을 들 수 있다.

[0064] 도전성 폴리머 (A)로서는, 높은 도전성을 발현할 수 있는 관점에서 상기 일반식 (5)로 표현되는 단위를 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 특히 용해성도 우수한 관점에서 하기 일반식 (6)으로 표현되는 모노머 유닛을 갖는 것이 보다 바람직하다.



[0065]

[0066] 식 (6) 중, R²¹ 내지 R²⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 산성기, 히드록시기, 니트로기, 또는 할로젠 원자(-F, -Cl, -Br 또는 -I)를 나타낸다. 또한, R²¹ 내지 R²⁴ 중 적어도 하나는 산성기 또는 그의 염이다.

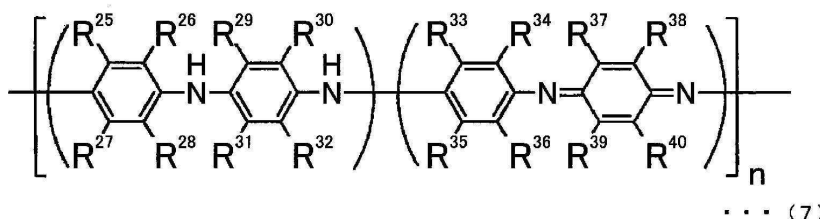
[0067] 상기 일반식 (6)으로 표현되는 단위로서는, 제조가 용이한 점에서 R²¹ 내지 R²⁴ 중 어느 하나가 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기이고, 다른 어느 하나가 술폰산기이고, 나머지가 수소인 것이 바람직하다.

[0068] 도전성 폴리머 (A)에 있어서 용해성이 매우 양호해지는 관점에서, 폴리머 중의 방향환의 총 수에 대한 산성기가 결합한 방향환의 수는 50% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하고, 100%가 가장 바람직하다.

[0069] 폴리머 중의 방향환의 총 수에 대한 산성기가 결합한 방향환의 수는, 도전성 폴리머 (A) 제조 시의 모노머의 투입비로부터 산출한 값을 가리킨다.

[0070] 또한, 도전성 폴리머 (A)에 있어서 모노머 유닛의 방향환 상의 산성기 이외의 치환기는, 모노머에 대한 반응성 부여의 관점에서 전자 공여성기가 바람직하고, 구체적으로는 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 할로젠기(-F, -Cl, -Br 또는 -I) 등이 바람직하고, 이 중 전자 공여성의 관점에서 탄소수 1 내지 24의 알콕시기인 것이 가장 바람직하다.

[0071] 도전성 폴리머 (A)로서는, 높은 도전성과 용해성을 발현할 수 있는 관점에서 하기 일반식 (7)로 표현되는 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (7)로 표현되는 구조를 갖는 화합물 중에서도 폴리(2-술폰-5-메톡시-1,4-이미노페닐렌)이 특히 바람직하다.



[0072]

- [0073] 식 (7) 중, R^{25} 내지 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 산성기, 히드록시기, 니트로기, 또는 할로젠 원자(-F, -Cl, -Br 또는 -I)를 나타낸다. 또한, R^{25} 내지 R^{40} 중 적어도 하나는 산성기 또는 그의 염이다. 또한, n은 중합도를 나타낸다. 본 발명에 있어서 n은 5 내지 2500의 정수인 것이 바람직하다.
- [0074] 도전성 폴리머 (A)에 함유되는 산성기는 도전성 향상의 관점에서 적어도 그의 일부가 유리산형인 것이 바람직하다.
- [0075] 도전성 폴리머 (A)의 질량 평균 분자량은 GPC의 폴리스티렌술폰산나트륨 환산으로, 도전성, 용해성 및 성막성의 관점에서 1000 내지 100만이 바람직하고, 1500 내지 80만이 보다 바람직하고, 2000 내지 50만이 더욱 바람직하고, 2000 내지 10만이 특히 바람직하다. 도전성 폴리머 (A)의 질량 평균 분자량이 1000 미만인 경우, 용해성은 우수하지만 도전성 및 성막성이 부족한 경우가 있다. 한편, 질량 평균 분자량이 100만을 초과하는 경우, 도전성은 우수하지만 용해성이 불충분한 경우가 있다.
- [0076] 여기서 「성막성」이란, 크레이터링 등이 없는 균일한 막으로 되는 성질을 가리키고, 유리 상으로의 스핀 코팅 등의 방법으로 평가할 수 있다.
- [0077] 도전성 폴리머 (A)의 제조 방법으로는 공지의 방법을 사용할 수 있고, 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지는 않는다.
- [0078] 구체적으로는, 전술한 어느 모노머 유닛을 갖는 중합성 단량체(원료 모노머)를 화학 산화법, 전해 산화법 등의 각종 합성법에 의해 중합하는 방법 등을 들 수 있다. 이러한 방법으로는, 예를 들어 일본 특허 공개 평7-196791호 공보, 일본 특허 공개 평7-324132호 공보에 기재된 합성법 등을 적용할 수 있다.
- [0079] 이하에, 도전성 폴리머 (A)의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다.
- [0080] 도전성 폴리머 (A)는 예를 들어 원료 모노머를 염기성 반응 보조제의 존재 하에서, 산화제를 사용하여 중합함으로써 얻어진다.
- [0081] 염기성 반응 보조제로서는, 예를 들어 무기 염기(수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등), 암모니아, 지식아민류, 환식 포화 아민류, 환식 불포화 아민류 등을 들 수 있다.
- [0082] 산화제로서는, 예를 들어 퍼옥소디황산류(퍼옥소디황산, 퍼옥소디황산암모늄, 퍼옥소디황산나트륨, 퍼옥소디황산칼륨 등), 과산화수소 등을 들 수 있다.
- [0083] 중합의 방법으로는, 예를 들어 산화제 용액 중에 원료 모노머와 염기성 반응 보조제의 혼합 용액을 적하하는 방법, 원료 모노머와 염기성 반응 보조제의 혼합 용액에 산화제 용액을 적하하는 방법, 반응 용기 등에 원료 모노머와 염기성 반응 보조제의 혼합 용액과, 산화제 용액을 동시에 적하하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0084] 중합 후에는 통상, 원심 분리기 등의 여과기에 의해 용매를 여과 분별한다. 또한, 필요에 따라 여과물을 세정액에 의해 세정한 후, 건조시켜 도전성 폴리머 (A)를 얻는다.
- [0085] 이와 같이 하여 얻어지는 도전성 폴리머 (A)에는, 원료 모노머(미반응의 모노머), 부반응의 병발에 수반하는 올리고머, 산화제, 염기성 반응 보조제 등의 저분자량체가 포함되어 있는 경우가 있다. 이들 저분자량체는 도전성을 저해하는 요인이 된다.
- [0086] 따라서, 도전성 폴리머 (A)를 정제하여 저분자량체를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0087] 도전성 폴리머 (A)의 정제 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 이온 교환법, 프로톤산 용액 중에서의 산 세정, 가열 처리에 의한 제거, 중화 석출 등 모든 방법을 사용할 수 있지만, 순도가 높은 도전성 폴리머 (A)를 용이하게 얻을 수 있는 관점에서 이온 교환법이 특히 유효하다.
- [0088] 이온 교환법으로는, 양이온 교환 수지나 음이온 교환 수지 등의 이온 교환 수지를 사용한 칼럼식, 배치식의 처리; 전기 투석법 등을 들 수 있다.
- [0089] 또한, 이온 교환법으로 도전성 폴리머 (A)를 정제하는 경우에는, 중합으로 얻어진 반응 혼합물을 원하는 고형분 농도가 되도록 수성 매체에 용해시켜, 폴리머 용액으로 하고 나서 이온 교환 수지에 접촉시키는 것이 바람직하다.
- [0090] 수성 매체로서는, 물, 유기 용제, 물과 유기 용제의 혼합 용제를 들 수 있다. 유기 용제로서는, 후술하는 용제

(E)와 마찬가지로 것을 들 수 있다.

[0091] 폴리머 용액 중의 도전성 폴리머 (A)의 농도로서는, 공업성이나 정제 효율의 관점에서 0.1 내지 20질량%가 바람직하고, 0.1 내지 10질량%가 보다 바람직하다.

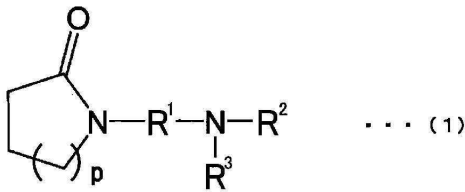
[0092] 도전성 폴리머 (A)의 함유량은, 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 5 내지 90질량부가 바람직하고, 10 내지 80질량부가 보다 바람직하고, 20 내지 75질량부가 더욱 바람직하다. 도전성 폴리머 (A)의 함유량이 상기 범위 내이면, 도전성이 보다 우수한 도전성 도막(이하, 「도전막」이라고 함)을 형성할 수 있다.

[0093] <염기성 화합물 (B)>

[0094] 염기성 화합물 (B)는 분자 내에 환상 아미드 및 아미노기를 갖는다.

[0095] 환상 아미드로서는 락탐이 바람직하다.

[0096] 이러한 염기성 화합물 (B)로서는, 하기 일반식 (1)로 표현되는 화합물이 바람직하다.



[0097]

[0098] 식 (1) 중, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬렌기를 나타내고, R², R³은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내고, p는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0099] R¹의 탄소수는 1 내지 7이 바람직하고, 2 내지 5가 보다 바람직하다.

[0100] R², R³ 중 적어도 한쪽이 수소 원자인 것이 바람직하고, R² 및 R³의 양쪽이 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 상기 일반식 (1)로 표현되는 화합물로서는, 예를 들어 1-(3-아미노프로필)-2-피롤리돈, N-(3-아미노프로필)-ε-카프로락탐 등을 들 수 있다.

[0102] 이들 화합물은 어느 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

[0103] 염기성 화합물 (B)의 함유량은, 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 1 내지 70질량부가 바람직하고, 5 내지 60질량부가 보다 바람직하고, 10 내지 50 질량부가 더욱 바람직하다. 염기성 화합물 (B)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물을 사용하여 레지스트층 상에 도전막을 형성했을 때에, 가열에 의해 도전막으로부터 산성 물질이 레지스트층으로 확산되는 것을 충분히 억제할 수 있다. 또한, 도전막의 표면 평활성이 보다 향상된다. 한편, 염기성 화합물 (B)의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 도전막으로서의 성능, 즉 도전성이나 도포성의 성능을 유지할 수 있다.

[0104] <화합물 (C)>

[0105] 화합물 (C)는 분자 내에 둘 이상의 질소 원자를 포함하는 질소 함유 복소환식 화합물이다.

[0106] 화합물 (C)로서는, 분자 내에 둘 이상의 질소 원자를 포함하고, 또한 질소 함유 복소환식의 구조이면 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 120℃ 이상의 비점을 갖는 것이 바람직하다.

[0107] 화합물 (C)로서는, 예를 들어 4-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노메틸피리딘, 3,4-비스(디메틸아미노)피리딘 등의 제3급 아미노기를 치환기로서 갖는 피리딘 유도체; 1,5-디아자비스클로[4.3.0]-5-노넨(DBN), 1,8-디아자비스클로[5.4.0]-7-운데센(DBU) 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 수용성이 우수한 관점에서, 4-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노메틸피리딘, 1,5-디아자비스클로[4.3.0]-5-노넨(DBN), 1,8-디아자비스클로[5.4.0]-7-운데센(DBU)이 바람직하다.

[0108] 이들 화합물 (C)는 어느 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

[0109] 화합물 (C)의 함유량은, 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)의 합계를

100질량부로 했을 때에 1 내지 65질량부가 바람직하고, 1 내지 60질량부가 보다 바람직하고, 2 내지 50질량부가 더욱 바람직하다. 화합물 (C)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 도전막으로부터 산성 물질이 레지스트층으로 확산되는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 한편, 화합물 (C)의 함유량이 상기 상한값 이하이면 도전막의 도전성이 보다 향상된다.

[0110] 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)의 질량비는 염기성 화합물 (B):화합물 (C)=0.5:99.5 내지 100:0이 바람직하고, 2:98 내지 100:0이 보다 바람직하고, 5:95 내지 100:0이 더욱 바람직하고, 60:40 내지 100:0이 특히 바람직하다. 또한, 하나의 측면에서 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)의 질량비는 염기성 화합물 (B):화합물 (C)=0.5:99.5 내지 99.5:0.5가 바람직하다. 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)의 질량비가 상기 범위 내이면, 레지스트층의 막 감소의 억제와 도전막의 표면 평활성의 향상의 밸런스가 우수하다.

[0111] <수용성 폴리머 (D)>

[0112] 수용성 폴리머 (D)는 상기 도전성 폴리머 (A)를 제외한 폴리머이다.

[0113] 수용성 폴리머 (D)로서는 계면 활성능을 발현하기 쉽고, 게다가 레지스트층에 대한 영향을 억제하거나, 도전막의 표면 평활성을 향상시키거나 하기 쉬운 관점에서, 분자 내에 질소 함유 관능기 및 말단 소수성기를 갖는 것이 바람직하다.

[0114] 질소 함유 관능기로서는, 용해성의 관점에서 아미드기가 바람직하다.

[0115] 말단 소수성기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하다.

[0116] 말단 소수성기로서는, 소수성기 내에 알킬쇄, 아르알킬쇄, 또는 아릴쇄를 포함하는 것이 바람직하고, 용해성이나 계면 활성능의 관점에서 탄소수 4 내지 100의 알킬쇄, 탄소수 7 내지 100의 아르알킬쇄 및 탄소수 6 내지 100의 아릴쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 알킬쇄, 아르알킬쇄 및 아릴쇄의 탄소수는 각각 4, 6 또는 7 내지 70이 바람직하고, 8 내지 30이 보다 바람직하다.

[0117] 이러한 말단 소수성기로서는, 구체적으로 알킬기, 아르알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아르알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아르알킬티오기, 아릴티오기, 1급 또는 2급의 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 아릴아미노기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용해성이나 계면 활성능의 관점에서 알킬티오기, 아르알킬티오기, 아릴티오기가 바람직하고, 알킬티오기가 특히 바람직하다.

[0118] 수용성 폴리머 (D)로서는, 아미드 결합을 갖는 비닐 모노머의 호모 폴리머, 또는 아미드 결합을 갖는 비닐 모노머와, 아미드 결합을 갖지 않는 비닐 모노머(기타 비닐 모노머)의 코폴리머를 주쇄 구조로 하고, 또한 폴리머를 구성하는 반복 단위 이외의 부위에 소수성기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0119] 아미드 결합을 갖는 비닐 모노머로서는 아크릴아미드 및 그의 유도체, N-비닐락탐 등을 들 수 있다. 구체적으로는 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, t-부틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N-비닐-N-메틸아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 용해성의 관점에서 아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 등이 특히 바람직하다.

[0120] 수용성 폴리머 (D)의 말단 소수성기의 도입 방법은 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 비닐 중합 시의 연쇄 이동제를 선택함으로써 도입하는 방법이 간편하여 바람직하다.

[0121] 예를 들어, 분자 내에 질소 함유 관능기 및 탄소수 4 이상의 말단 소수성기를 갖는 수용성 폴리머 (D)는, 아미드 결합을 갖는 비닐 모노머와 필요에 따라 기타 비닐 모노머를 중합 개시제 및 탄소수 4 이상의 연쇄 이동제의 존재 하에서 중합하여 제조할 수 있다.

[0122] 이 경우, 연쇄 이동제로서는 상술한 말단 소수성기를 도입할 수 있는 것이면 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지는 않지만, 바람직한 말단 소수성기인 알킬티오기, 아르알킬티오기, 아릴티오기 등을 용이하게 얻을 수 있는, 티올, 디설피드, 티오에테르 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

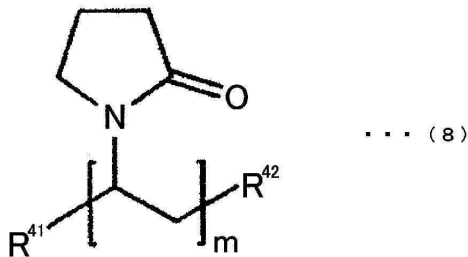
[0123] 수용성 폴리머 (D)의 주쇄 구조 부분의 반복 단위, 즉 상술한 아미드 결합을 갖는 비닐 모노머의 중합도는 상기 수용성 폴리머 (D)의 용해성의 관점에서 2 내지 100000이 바람직하고, 2 내지 1000이 보다 바람직하고, 3 내지 200이 특히 바람직하다.

[0124] 또한, 계면 활성능의 관점에서 상기 수용성 폴리머 (D)의 주쇄 구조 부분의 분자량(이하, 「수용성 부분의 분자

량」이라고 하는 경우도 있음)과 말단 소수성 부분의 분자량(이하, 「소수성 부분의 분자량」이라고 하는 경우도 있음)의 비, 즉 (수용성 부분의 분자량)/(소수성 부분의 분자량)은 1 내지 1500인 것이 바람직하고, 5 내지 1000인 것이 보다 바람직하다. 여기서 「수용성 부분의 분자량」 및 「소수성 부분의 분자량」은, 얻어진 수용성 폴리머 (D)의 질량 평균 분자량과, 주쇄 구조 부분을 구성하는 모노머와, 말단 소수성 부분을 구성하는 연쇄 이동제의 투입비로부터 산출할 수 있다.

[0125] 수용성 폴리머 (D)의 질량 평균 분자량은 GPC의 폴리에틸렌글리콜 환산으로 100 내지 100만이 바람직하고, 100 내지 10만이 보다 바람직하고, 600 이상 2000 미만이면 더욱 바람직하고, 600 내지 1800이 특히 바람직하다. 수용성 폴리머 (D)의 질량 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 도전성 조성물의 도포성 향상 효과가 발현되기 쉬워진다. 한편, 수용성 폴리머 (D)의 질량 평균 분자량이 상기 상한값 이하이면, 도전성 조성물의 수용성이 높아진다. 특히, 수용성 폴리머 (D)의 질량 평균 분자량이 600 이상 2000 미만이면, 실용적인 물에 대한 용해성과 도포성의 밸런스가 우수하다.

[0126] 수용성 폴리머 (D)로서는, 용해성 등의 관점에서 하기 일반식 (8)로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0127]

[0128] 식 (8) 중, R^{41} , R^{42} 는 각각 독립적으로, 알킬티오기, 아르알킬티오기, 아릴티오기, 또는 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R^{41} , R^{42} 중 적어도 하나는 알킬티오기, 아르알킬티오기, 또는 아릴티오기이다. m 은 2 내지 100000의 정수를 나타낸다.

[0129] 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기를 들 수 있다.

[0130] 수용성 폴리머 (D)의 함유량은, 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 5 내지 80질량부가 바람직하고, 10 내지 70질량부가 보다 바람직하고, 10 내지 65질량부가 더욱 바람직하다. 수용성 폴리머 (D)의 함유량이 상기 범위 내이면, 도전성 조성물의 레지스트층에 대한 도포성이 보다 향상된다. 게다가, 레지스트층의 막 감소를 보다 억제하면서, 도전막의 표면 평활성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0131] <용제 (E)>

[0132] 용제 (E)로서는, 도전성 폴리머 (A), 염기성 화합물 (B), 화합물 (C) 및 수용성 폴리머 (D)를 용해할 수 있는 용제라면 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지는 않지만, 물, 또는 물과 유기 용제의 혼합 용제를 들 수 있다.

[0133] 유기 용제로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 프로필알코올, 부탄올 등의 알코올류, 아세톤, 에틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜메틸에테르 등의 에틸렌글리콜류, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르 등의 프로필렌글리콜류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈 등의 피롤리돈류 등을 들 수 있다.

[0134] 용제 (E)로서 물과 유기 용제의 혼합 용제를 사용하는 경우, 이들의 질량비(물/유기 용제)는 1/100 내지 100/1인 것이 바람직하고, 2/100 내지 100/2인 것이 보다 바람직하다.

[0135] <고분자 화합물 (F)>

[0136] 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물은 도막 강도나 표면 평활성을 보다 향상시킬 목적으로, 필요에 따라 고분자 화합물 (F)를 포함해도 된다.

- [0137] 고분자 화합물 (F)로서는, 구체적으로 폴리비닐포르말, 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐알코올 유도체류, 폴리아크릴아미드, 폴리(N-t-부틸아크릴아미드), 폴리아크릴아미드메틸프로판술폰산 등의 폴리아크릴아미드류, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산류, 수용성 알키드 수지, 수용성 멜라민 수지, 수용성 요소 수지, 수용성 페놀 수지, 수용성 에폭시 수지, 수용성 폴리부타디엔 수지, 수용성 아크릴 수지, 수용성 우레탄 수지, 수용성 아크릴스티렌 공중합체 수지, 수용성 아세트산비닐아크릴 공중합체 수지, 수용성 폴리에스테르 수지, 수용성 스티렌말레산 공중합 수지, 수용성 불소 수지 및 이들의 공중합체를 들 수 있다.
- [0138] <입의 성분>
- [0139] 또한, 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물은 필요에 따라 안료, 소포제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 내열성 향상제, 레벨링제, 흐름 방지제, 소광제, 방부제 등의 각종 첨가제를 포함해도 된다.
- [0140] <제조 방법>
- [0141] 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물은, 예를 들어 도전성 폴리머 (A)의 용액에 염기성 화합물 (B)와, 필요에 따라 화합물 (C), 수용성 폴리머 (D), 고분자 화합물 (F) 및 입의 성분 중 어느 하나 이상을 혼합함으로써 얻어진다. 통상은 도전성 폴리머 (A)의 용액을 실온으로 유지하고, 교반하면서 염기성 화합물 (B) 등을 더하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 용제 (E)로 더 희석해도 된다.
- [0142] 또한, 본 발명에 있어서 「실온」이란 25℃이다.
- [0143] <작용 효과>
- [0144] 상술한 바와 같이 레지스트층 상에 도전막을 형성했을 때에, 모노머나 산화제의 분해물인 황산염 등의 산성 물질이 도전막으로부터 레지스트층측으로 이행하면, 레지스트가 포지티브형인 경우에는 패턴의 가늘어짐, 막 감소나 고감도측으로의 감도 변동이 일어나기 쉬웠다. 또한, 레지스트가 네거티브형인 경우에는 반대로 패턴 형상의 변화나 저감도측으로의 감도 변동이 일어나기 쉬웠다.
- [0145] 또한, 도전막 형성 시의 가열에 의해 상기 도전성 폴리머 (A)로부터 탈리된 산성기가 레지스트층으로 이행할 우려도 있다.
- [0146] 그러나, 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물에 의하면 상술한 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)를 포함하므로, 염기성 화합물 (B)가 모노머나 황산염과 작용하여 안정한 염을 형성하기 쉬워진다. 그 결과, 도전막으로부터 레지스트층으로의 산성 물질의 이행이 억제된다.
- [0147] 게다가, 염기성 화합물 (B)가 도전성 폴리머 (A) 중의 산성기에 효율적으로 작용하여, 도전성 폴리머 (A)의 안정성을 높이는 것이 가능해진다고 생각된다. 여기서, 도전성 폴리머 (A) 중의 산성기에 효율적으로 작용한다는 것은, 고비점, 강염 기성에 의해 안정한 중화가 가능해지는 것을 의미한다. 그 결과, 도전막 중에서 도전성 폴리머 (A)에 포함되는 산성기가 불안정화되는 것에 의한 산성 물질의 발생이 억제되어, 도전막으로부터 레지스트층으로의 산성 물질의 이행이 억제된다.
- [0148] 따라서, 특히 화학 증폭형 레지스트를 사용한 하전 입자선에 의한 패턴 형성법에 있어서는, 산성 물질의 도전막으로부터 레지스트층측으로의 이행이 억제되어 레지스트층의 막 감소 등의 영향을 억제할 수 있다.
- [0149] 또한, 염기성 화합물 (B)를 사용하면 표면 평활성 및 도전성이 우수한 도전막을 형성할 수 있다.
- [0150] 특히, 도전성 조성물이 상술한 화합물 (C)를 더 포함하고 있으면, 도전막의 도전성이 보다 향상된다.
- [0151] 또한, 상술한 수용성 폴리머 (D)는 산, 염기를 포함하지 않고, 가수분해에 의해 발생하는 부생성물도 발생하기 어려운 점에서, 레지스트층에 악영향을 주지 않고 도전성 조성물의 도포성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 도전성 조성물이 수용성 폴리머 (D)를 더 포함하고 있으면, 레지스트층의 막 감소 등의 영향을 보다 억제할 수 있다. 게다가, 도전막의 표면 평활성이 보다 향상된다.
- [0152] 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물은 도전체 형성 후, 가열함으로써 불용성, 또는 박리 가능한 가용성의 도막 (도전막)을 갖는 도전체를 형성하는 것이 가능하다.
- [0153] 이에 의해, 영구 대전 방지막 및 프로세스 상의 일시적 대전 방지막의 양면에서의 적용이 가능해진다는 이점을 갖는다.
- [0154] [도전막]

- [0155] 본 발명의 제2 양태의 도전막은 상술한 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물로 형성된다.
- [0156] 이하, 도전막의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다.
- [0157] 본 실시 형태의 도전막의 제조 방법은 기재 상에 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물을 도포하고, 건조하여 도막을 형성하는 공정(도막 형성 공정)과, 건조 후의 도막을 가열 처리하는 공정(가열 공정)을 갖는다.
- [0158] (도막 형성 공정)
- [0159] 도막 형성 공정은 기재 상에 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물을 도포하고, 건조하여 도막을 형성하는 공정이다.
- [0160] 기재로서는, 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등의 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀 수지, 염화비닐, 나일론, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 에폭시 수지, 불소 수지, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리우레탄, 페놀 수지, 실리콘 수지, 합성지 등의 각종 고분자 화합물의 성형품, 및 필름, 종이, 철, 유리, 석영 유리, 각종 웨이퍼, 알루미늄, 구리, 아연, 니켈, 스테인리스강 등 및 이들 기재 표면에 각종 도료나 감광성 수지, 레지스트 등이 코팅되어 있는 것 등을 예시할 수 있다.
- [0161] 기재의 형상은 특별히 한정되지 않고, 판상이어도 되고 판상 이외의 형상이어도 된다.
- [0162] 도전성 조성물은 건조 후의 도막의 막 두께가 5 내지 30nm가 되도록 기재 상으로 도포하는 것이 바람직하다.
- [0163] 도전성 조성물의 기재로의 도포 방법으로서 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 한정되지는 않지만, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 리버스 코팅법, 롤 브러시법, 에어 나이프 코팅법, 커튼 코팅법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0164] 상기 기재에 도전성 조성물을 도포하는 공정은 이들 기재의 제조 공정, 예를 들어 1축 연신법, 2축 연신법, 성형 가공, 또는 엠보스 가공 등의 공정 전, 또는 공정 중에 행해도 되고, 이들 처리 공정이 완료된 기재에 대하여 행할 수도 있다.
- [0165] 또한, 상기 기재 상에 각종 도료나 감광성 재료를 코팅한 것에, 도전성 조성물을 덧칠하여 도막을 형성하는 것도 가능하다.
- [0166] (가열 공정)
- [0167] 가열 공정은 건조 후의 도막을 가열 처리하는 공정이다.
- [0168] 가열 온도로서는 도전성의 관점에서 40℃ 내지 250℃의 온도 범위인 것이 바람직하고, 60℃ 내지 200℃의 온도 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 처리 시간은 안정성의 관점에서 1시간 이내인 것이 바람직하고, 30분 이내인 것이 보다 바람직하다.
- [0169] 또한, 가열 공정 대신에 도막을 상온(25℃)에서 1분간 내지 60분간 방치하는 처리(방치 공정)를 행해도 된다.
- [0170] [도전체]
- [0171] 본 발명의 제3 양태의 도전체는 기재와, 상기 기재의 적어도 일부에 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물을 포함함으로써 형성된 도전막을 포함하는 것이다. 즉, 도전체에 포함되는 도전막은 본 발명의 제2 양태의 도전막이다.
- [0172] 기재로서는, 본 발명의 제2 양태의 도전막의 설명에 있어서 앞서 예시한 기재를 들 수 있다.
- [0173] 기재가 판상인 경우, 도전막은 기재의 한쪽 면 상의 전체면에 마련되어 있어도 되고, 기재의 한쪽 면 상의 일부에 마련되어 있어도 된다. 또한, 도전막은 기재의 다른 쪽 면 상의 적어도 일부에도 마련되어 있어도 된다. 또한, 기재의 측면의 적어도 일부에 도전막이 마련되어 있어도 된다.
- [0174] 기재가 판상 이외의 형상인 경우, 도전막은 기재 표면의 전체면에 마련되어 있어도 되고, 기재 표면의 일부에 마련되어 있어도 된다.
- [0175] 도전체는 기재 상에 도전막을 형성함으로써 얻어진다. 구체적인 제조 방법은 본 발명의 제2 양태의 도전막을 제조하는 방법과 마찬가지로이다. 즉, 도전체는 상기 도막 형성 공정과 가열 공정을 거쳐서 제조된다. 가열 공정 대신에 상기 방치 공정을 행해도 된다.

- [0176] [적층체]
- [0177] 본 발명의 제4 양태의 적층체는 기재와, 상기 기재의 적어도 하나의 면 상에 형성된 전자선용 레지스트층(이하, 단순히 「레지스트층」이라고도 함)과, 상기 전자선용 레지스트층 상에 형성된 도전막을 포함한다.
- [0178] 기재로서는, 본 발명의 제2 양태의 도전막의 설명에 있어서 앞서 예시한 기재를 들 수 있다.
- [0179] 도전막은 본 발명의 제2 양태의 도전막이다.
- [0180] 레지스트층으로서는, 포지티브형 또는 네거티브형의 화학 증폭형 레지스트를 포함하는 층을 들 수 있다.
- [0181] 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트로서는 전자선에 감도를 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 전형적으로는 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제와, 산 분해성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 것이 사용된다.
- [0182] 네거티브형의 화학 증폭형 레지스트로서는, 전자선에 감도를 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않고 공지된 것을 사용할 수 있다. 전형적으로는, 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제와, 현상액에 가용성인 중합체와, 가교제를 함유하는 것이 사용된다.
- [0183] 적층체는 기재 상에 레지스트층 및 도전막을 이 순서대로 형성함으로써 얻어진다.
- [0184] 레지스트층은 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다. 예를 들어, 기재의 편면 상에 포지티브형 또는 네거티브형의 화학 증폭형 레지스트의 유기 용제 용액을 도포하고, 필요에 따라 가열(프리베이킹)을 행함으로써 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트층을 형성한다.
- [0185] 도전막은 레지스트층의 표면에 본 발명의 제1 양태의 도전성 조성물을 도포하고, 건조하여 도막을 형성한 후, 건조 후의 도막을 가열 처리함으로써 형성된다. 구체적인 제조 방법은 본 발명의 제2 양태의 도전막을 제조하는 방법과 마찬가지로이다. 가열 처리의 공정 대신에 상기 방치 공정을 행해도 된다.
- [0186] 본 발명의 기타의 양태로서는, 이하와 같다.
- [0187] <1> 산성기를 갖는 도전성 폴리머 (A)와, 분자 내에 환상 아미드 및 아미노기를 갖는 염기성 화합물 (B)를 포함하고, 분자 내에 둘 이상의 질소 원자를 포함하는 질소 함유 복소환식 화합물 (C)를 임의로 포함하는, 도전성 조성물.
- [0188] <2> 상기 환상 아미드가 락탐인, <1>의 도전성 조성물.
- [0189] <3> 상기 염기성 화합물 (B)가 상기 일반식 (1)로 표현되는 화합물인, <1> 또는 <2>의 도전성 조성물.
- [0190] <4> 상기 일반식 (1)로 표현되는 화합물이 1-(3-아미노프로필)-2-피롤리돈 또는 N-(3-아미노프로필)-ε-카프로 락탐인, <3>의 도전성 조성물.
- [0191] <5> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=0.5:99.5 내지 100:0인, <1> 내지 <4> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0192] <6> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=5:95 내지 100:0인, <5>의 도전성 조성물.
- [0193] <7> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=60:40 내지 100:0인, <6>의 도전성 조성물.
- [0194] <8> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=0.5:99.5 내지 99.5:0.5인, <1> 내지 <4> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0195] <9> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=5:95 내지 99.5:0.5인, <8>의 도전성 조성물.
- [0196] <10> 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 질량비가 상기 염기성 화합물 (B):상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)=60:40 내지 99.5:0.5인, <9>의 도전성 조성물.
- [0197] <11> 수용성 폴리머 (D)(단, 상기 도전성 폴리머 (A)를 제외함)를 더 포함하는, <1> 내지 <10> 중 어느 것의 도전성 조성물.

- [0198] <12> 상기 수용성 폴리머 (D)가 상기 일반식 (8)로 표현되는 화합물인, <11>의 도전성 조성물.
- [0199] <13> 상기 수용성 폴리머 (D)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 5 내지 80질량부인, <11> 또는 <12>의 도전성 조성물.
- [0200] <14> 상기 수용성 폴리머 (D)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 10 내지 65질량부인, <13>의 도전성 조성물.
- [0201] <15> 상기 도전성 폴리머 (A)가 상기 일반식 (6)으로 표현되는 모노머 유닛을 갖는, <1> 내지 <14> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0202] <16> 상기 도전성 폴리머 (A)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 5 내지 90질량부인, <1> 내지 <15> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0203] <17> 상기 도전성 폴리머 (A)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 20 내지 75질량부인, <16>의 도전성 조성물.
- [0204] <18> 상기 염기성 화합물 (B)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 1 내지 70질량부인, <1> 내지 <17> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0205] <19> 상기 염기성 화합물 (B)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 5 내지 35질량부인, <18>의 도전성 조성물.
- [0206] <20> 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)가 4-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노메틸피리딘, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, <1> 내지 <19> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0207] <21> 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 1 내지 65질량부인, <1> 내지 <20> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0208] <22> 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)의 함유량이, 상기 도전성 폴리머 (A)와 상기 염기성 화합물 (B)와 상기 질소 함유 복소환식 화합물 (C)와 상기 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때에 1 내지 10질량부인, <21>의 도전성 조성물.
- [0209] <23> 용제 (E)를 더 포함하는, <1> 내지 <22> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0210] <24> 상기 용제 (E)가 물, 또는 물과 유기 용제의 혼합 용제인, <23>의 도전성 조성물.
- [0211] <25> 상기 유기 용제가 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 프로필알코올, 부탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, <24>의 도전성 조성물.
- [0212] <26> 하전 입자선 묘화 시의 대전 방지용인, <1> 내지 <25> 중 어느 것의 도전성 조성물.
- [0213] <27> <1> 내지 <26> 중 어느 것의 도전성 조성물로 형성된, 도전막.
- [0214] <28> 기재와, 상기 기재의 적어도 일부에 형성된 <27>의 도전막을 포함하는, 도전체.
- [0215] <29> 기재와, 상기 기재의 적어도 하나의 면 상에 형성된 전자선용 레지스트층과, 상기 전자선용 레지스트층 상에 형성된 <27>의 도전막을 포함하는, 적층체.
- [0216] **실시예**
- [0217] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명하지만, 이하의 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

- [0218] 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 측정·평가 방법은 이하와 같다.
- [0219] [측정·평가 방법]
- [0220] <도전성의 평가>
- [0221] 기재로서 4인치 실리콘 웨이퍼 상에 도전성 조성물을 1.3mL 적하하고, 기재 표면 전체를 덮도록 스핀 코터로 2000rpm×60초간의 조건에서 회전 도포한 후, 핫 플레이트에서 80℃에서 2분간 가열 처리를 행하여, 기재 상에 막 두께 약 20nm의 도전막을 형성하여 도전체를 얻었다.
- [0222] 하이레스타 UX-MCP-HT800(가부시키가이샤 미쓰비시 케미컬 애널리테크제)을 사용하여 2단자법(전극간 거리 20mm)으로, 도전막의 표면 저항값[Ω/□]을 측정했다.
- [0223] <표면 평활성의 평가>
- [0224] 도전성의 평가와 마찬가지로 하여 도전체를 제작했다.
- [0225] 축침식 단차계(Stylus profiler P-16+, KLA-Tencor사제)를 사용하여, 하기의 측정 조건에서 도전막의 산술 평균 조도(Ra)[nm]를 측정했다.
- [0226] (측정 조건)
- [0227] · 스타일러스: 2μm R60°
- [0228] · 침압: 0.03mg
- [0229] · 주사 범위: 500um
- [0230] · 주사 속도: 2um/s
- [0231] <막 감소 시험에 의한 평가>
- [0232] (막 감소량의 측정)
- [0233] 화학 증폭형 전자선 레지스트(예를 들어, 시판되고 있는 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈 가부시키가이샤제의 포지티브형 레지스트 「FEP-171」 등을 들 수 있음. 이하, 「레지스트」라고 생략함)를 사용하여, 레지스트층의 막 감소량을 이하의 수순 (1A) 내지 (8A)로 측정했다.
- [0234] (1A) 레지스트층의 형성: 기재로서 4인치 실리콘 웨이퍼 상에 화학 증폭형 레지스트 0.2μm를 스핀 코터로 2000rpm×60초간의 조건에서 회전 도포한 후, 핫 플레이트에서 130℃에서 90초간 프리베이킹을 행하여 용제를 제거하고, 기재 상에 레지스트층을 형성했다.
- [0235] (2A) 레지스트층의 막 두께 측정 1: 기재 상에 형성된 레지스트층의 일부를 박리하고, 기재면을 기준 위치로 하여 축침식 단차계(Stylus profiler P-16+, KLA-Tencor Corporation제)를 사용하여 초기의 레지스트층의 막 두께 a[nm]를 측정했다.
- [0236] (3A) 도전막의 형성: 레지스트층 상에 도전성 조성물 2mL를 적하하고, 레지스트층의 표면 전체를 덮도록 스핀 코터로 2000rpm×60초간의 조건에서 회전 도포한 후, 핫 플레이트에서 80℃에서 2분간 가열 처리를 행하여, 기재 상에 막 두께 약 30nm의 도전막을 형성했다.
- [0237] (4A) 베이킹 처리: 도전막과 레지스트층이 적층된 기재를 공기 분위기 하에서 핫 플레이트에서 120℃×20분 가열하고, 이 상태의 기재를 공기 중, 상온(25℃)에서 90초 정치했다.
- [0238] (5A) 수세: 도전막을 20mL의 물로 씻어낸 후, 스핀 코터로 2000rpm×60초간으로 회전시켜 레지스트층 표면의 물을 제거했다.
- [0239] (6A) 현상: 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액을 포함하는 현상액 20mL를 레지스트층의 표면에 적하했다. 60초 정치한 후, 스핀 코터로 2000rpm×60초간으로 회전시켜 레지스트층 표면의 현상액을 제거하고, 계속해서 60초간 회전을 유지하여 건조했다.
- [0240] (7A) 레지스트층의 막 두께 측정 2: 상기 (2A)에 있어서 레지스트층을 일부 박리한 부분으로부터 5mm 이내에 있어서의 레지스트층의 일부를 박리한 후, 축침식 단차계를 사용하여 현상 후의 레지스트층의 막 두께 b[nm]를 측정했다.

- [0241] (8A) 막 감소량의 산출: 상기 막 두께 a의 값으로부터 막 두께 b의 값을 차감하여 레지스트층의 막 감소량 $c[\text{nm}](c=a-b)$ 를 산출했다.
- [0242] (기준 막 감소량의 측정)
- [0243] 레지스트층은, 레지스트층 형성 후의 보관 기간에 의해 개개의 레지스트에 특유의 막 감소량(이하, 「기준 막 감소량」이라고 함) $d[\text{nm}]$ 가 존재한다. 도전막에서 기인하지 않는 이 기준 막 감소량 d 를 이하의 수순 (1B) 내지 (6B)로 측정했다.
- [0244] (1B) 레지스트층의 형성: 상기 (1A)와 마찬가지로 하여, 기재 상에 레지스트층을 형성했다.
- [0245] (2B) 레지스트층의 막 두께 측정 1: 상기 (2A)와 마찬가지로 하여, 초기의 레지스트층의 막 두께 $a[\text{nm}]$ 를 측정했다.
- [0246] (3B) 베이킹 처리: 레지스트층이 적층된 기재를 사용한 것 이외에는, 상기 (4A)와 마찬가지로 하여 베이킹 처리했다.
- [0247] (4B) 현상: 상기 (6A)와 마찬가지로 하여 현상을 행하였다.
- [0248] (5B) 레지스트층의 막 두께 측정 2: 상기 (2B)에 있어서 레지스트층을 박리한 부분으로부터 5mm 이내에 있어서의 레지스트층의 일부를 박리한 후, 촉침식 단차계를 사용하여 현상 후의 레지스트층의 막 두께 $e[\text{nm}]$ 를 측정했다.
- [0249] (6B) 막 감소량의 산출: 상기 막 두께 a의 값으로부터 막 두께 e의 값을 차감하여 레지스트층의 기준 막 감소량 $d(d=a-e)$ 를 산출했다.
- [0250] 또한, 레지스트층의 기준 막 감소량 d 는 3nm였다.
- [0251] (산성 물질이 원인이 되는 레지스트층의 막 감소량의 산출)
- [0252] 상기 레지스트층의 막 감소량 c 의 값으로부터 레지스트층의 기준 막 감소량 d 의 값을 차감하여, 도전막으로부터 레지스트층으로 이행한 산성 물질이 원인이 되는 레지스트층의 막 감소량 $f[\text{nm}](f=c-d)$ 를 산출했다.
- [0253] [도전성 폴리머 (A)의 제조]
- [0254] (제조예 1: 도전성 폴리머 (A-1)의 제조)
- [0255] 3-아미노아니솔-4-술폰산 1mol을 4mol/L 농도의 피리딘 용액(용매: 물/아세트니트릴=3/7(질량비)) 300mL에 0℃에서 용해하여 모노머 용액을 얻었다.
- [0256] 별도로, 퍼옥소디황산암모늄 1mol을 물/아세트니트릴=3/7(질량비)의 용액1L에 용해하여 산화제 용액을 얻었다.
- [0257] 계속해서, 산화제 용액을 5℃로 냉각하면서 모노머 용액을 적하했다. 적하 종료 후, 25℃에서 12시간 더 교반하여 도전성 폴리머를 얻었다. 그 후, 얻어진 도전성 폴리머를 포함하는 반응 혼합물을 원심 여과기에서 여과분별했다. 또한, 메탄올로 세정한 후 건조시켜 분말상의 도전성 폴리머 (A-1)을 185g 얻었다.
- [0258] (제조예 2: 도전성 폴리머 용액 (A1-1)의 제조)
- [0259] 제조예 1에서 얻어진 도전성 폴리머 (A-1) 23g을 순수 980g에 용해시켜, 고형분 농도 2질량%의 도전성 폴리머 용액 (A-1-1)을 1000g 얻었다.
- [0260] 초순수에 의해 세정한 양이온 교환 수지(오르가노 가부시키가이샤제, 「엠버라이트 IR-120B」) 500mL를 칼럼에 충전했다.
- [0261] 이 칼럼에 도전성 폴리머 용액 (A-1-1) 1000g을 50mL/분(SV=6)의 속도로 통과시켜, 염기성 물질 등이 제거된 도전성 폴리머 용액 (A1-1-1)을 900g 얻었다.
- [0262] 이어서, 초순수에 의해 세정한 음이온 교환 수지(오르가노 가부시키가이샤제, 「엠버라이트 IRA410」) 500mL를 칼럼에 충전했다.
- [0263] 이 칼럼에 도전성 폴리머 용액 (A1-1-1) 900g을 50mL/분(SV=6)의 속도로 통과시켜, 염기성 물질 등이 제거된 도전성 폴리머 용액 (A1-1)을 800g 얻었다.
- [0264] 이 도전성 폴리머 용액 (A1-1)에 대하여 이온 크로마토그래피에 의해 조성 분석을 행한 바, 잔존 모노머는 80질

량% 이상, 황산 이온은 99질량% 이상, 염기성 물질(피리딘)은 99질량% 이상 제거되어 있었다. 또한, 가열 잔분을 측정할 결과 2.0질량%였다. 즉, 도전성 폴리머 용액 (A1-1)의 고형분 농도는 2.0질량%이다.

- [0265] 또한, 1스베드립(SV)은 1×10^6 m³/s(IGL/s)로 정의된다.
- [0266] [수용성 폴리머 (D)의 제조]
- [0267] (제조예 3: 수용성 폴리머 (D-1)의 제조)
- [0268] 질소 함유 관능기를 포함하는 비닐 모노머로서 N-비닐피롤리돈 55g, 중합 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 3g, 말단 소수성기 도입을 위한 연쇄 이동제로서 n-도데실머캅탄 1g을, 용제인 이소프로필알코올 100mL에 교반 용해하여 반응 용액을 얻었다. 그 후, 미리 80℃로 가열해 둔 이소프로필알코올 100mL 중에 상기 반응 용액을 1mL/min의 적하 속도로 적하하여 적하 중합을 행하였다. 적하 중합은 이소프로필알코올의 온도를 80℃로 유지 하면서 행해졌다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 더 숙성한 후, 방랭했다. 그 후, 감압 농축을 행하여 얻어진 반응물을 건조시켰다. 건조한 중합물 5.3질량부를 95질량부의 물에 용해하고, 5℃에서 24시간 냉각한 후에, 30 nm의 폴리에틸렌 필터로 여과하여 5.0질량%의 수용성 폴리머 용액 (D-1)을 얻었다.
- [0269] [실시예 1]
- [0270] 도전성 폴리머 용액 (A1-1)을 25질량부(고형분 환산으로 0.5질량부)와, 염기성 화합물 (B)로서 1-(3-아미노프로 필)-2-피롤리돈 0.21질량부와, 물 70.79질량부와, 이소프로필알코올(IPA) 4질량부를 혼합하여 도전성 조성물을 조제했다.
- [0271] 얻어진 도전성 조성물에 대하여 도전성 및 표면 평활성을 평가하고, 막 감소 시험을 행하였다. 이들 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0272] [실시예 2 내지 8]
- [0273] 표 1에 나타내는 배합 조성이 되도록 각 성분을 혼합하여 도전성 조성물을 조제했다.
- [0274] 얻어진 도전성 조성물에 대하여 도전성 및 표면 평활성을 평가하고, 막 감소 시험을 행하였다. 이들 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0275] [비교예 1, 2]
- [0276] 염기성 화합물 (B) 대신에 다른 염기성 화합물로서 표 2에 나타내는 양의 수산화테트라부틸암모늄(TBAH)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 조성물을 조제하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
도전성 조성물	도전성 폴리머 (A) [질량부]	A1-1	25	15	15	15	15	15	15
	염기성 화합물 (B) [질량부]	B-1	0.21	0.12	0.11	0	0	0	0.13
	화합물(C) [질량부]	B-2	0	0	0	0.15	0.13	0.10	0
수용성 폴리머 (D) [질량부]	C-1	0	0.009	0.018	0	0.018	0.037	0	0.037
	D-1	0	0	0	0	0	0	14	14
	용제 (E) [질량부]	물	70.79	80.871	80.872	80.85	80.852	80.863	66.87
함유량 [질량부]	(A) / ((A)+(B)+(C)+(D))	4	4	4	4	4	4	4	4
	(B) / ((A)+(B)+(C)+(D))	70.4	69.9	70.1	66.7	67.0	68.6	26.5	26.9
	(C) / ((A)+(B)+(C)+(D))	29.6	28.0	25.7	33.3	29.0	22.9	11.5	7.2
	(D) / ((A)+(B)+(C)+(D))	0	2.1	4.2	0	4.0	8.5	0	3.3
질량비	(B) : (C)	100:0	93:7	86:14	100:0	88:12	73:27	100:0	68:32
평가	도전성 (표면 저항값 [Ω/\square])	7.00×10^8	6.00×10^8	5.00×10^8	9.00×10^8	8.00×10^8	7.00×10^8	8.00×10^8	8.00×10^8
	표면 평활성 (산술 평균 조도 (Ra) [nm])	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
	막 감소 (막 감소량 (f) [nm])	3	3	3	3	3	3	2	2

[0277]

표 2

			비교예 1	비교예 2
도전성 조성물	도전성 폴리머 (A) [질량부]	A1-1	25	15
	염기성 화합물 (B) [질량부]	B-1	0	0
		B-2	0	0
	화합물(C) [질량부]	C-1	0	0
	수용성 폴리머 (D) [질량부]	D-1	0	14
	다른 염기성 화합물 [질량부]	TBAH	0.38	0.23
용제 (E) [질량부]	물	74.62	70.77	
	IPA	0	0	
함유량 [질량부]	(A) / ((A) + (B) + (C) + (D) + TBAH)		56.6	24.4
	(B) / ((A) + (B) + (C) + (D) + TBAH)		0	0
	(C) / ((A) + (B) + (C) + (D) + TBAH)		0	0
	(D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + TBAH)		0	56.9
	TBAH / ((A) + (B) + (C) + (D) + TBAH)		43.4	18.7
질량비	(B) : (C)		—	—
평가	도전성 (표면 저항값 [Ω/\square])		2.00×10^9	8.00×10^9
	표면 평활성 (산술 평균 조도 (Ra) [nm])		0.8	0.7
	막 감소 (막 감소량 (f) [nm])		3	3

[0278]

[0279]

표 1 중, 「(A)/((A)+(B)+(C)+(D))」는 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)의 합계를 100질량부로 했을 때의 도전성 폴리머 (A)의 함유량(질량부)이다. 염기성 화합물 (B), 화합물 (C) 및 수용성 폴리머 (D)의 함유량에 대해서도 마찬가지이다. 「(B):(C)」는 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)의 질량비(염기성 화합물 (B):화합물 (C))이다.

[0280]

표 2 중, 「(A)/((A)+(B)+(C)+(D)+TBAH)」는 도전성 폴리머 (A)와 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)와 수용성 폴리머 (D)와 TBAH의 합계를 100질량부로 했을 때의 도전성 폴리머 (A)의 함유량(질량부)이다. 염기성 화합물 (B), 화합물 (C), 수용성 폴리머 (D) 및 TBAH의 함유량에 대해서도 마찬가지이다. 「(B):(C)」는 염기성 화합물 (B)와 화합물 (C)의 질량비(염기성 화합물 (B):화합물 (C))이다.

[0281]

또한, 표 1, 2 중의 약호는 이하와 같다.

[0282]

- B-1: 1-(3-아미노프로필)-2-피롤리돈

[0283]

- B-2: N-(3-아미노프로필)-ε-카프로락탐

[0284]

- C-1: 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨(DBN)

[0285]

- TBAH: 수산화테트라부틸암모늄

[0286]

- IPA: 이소프로필알코올

[0287]

표 1로부터 명확해진 바와 같이, 각 실시예에서 얻어진 도전성 조성물은 레지스트층의 막 감소가 적고, 또한 표면 평활성 및 도전성이 우수한 도전막을 형성할 수 있었다.

[0288]

한편, 표 2로부터 명확해진 바와 같이, 비교예 1, 2에서 얻어진 도전성 조성물로 형성된 도전막은 각 실시예에 비해 표면 평활성 및 도전성이 떨어져 있었다.

산업상 이용가능성

[0289] 본 발명의 도전성 조성물은 차세대 프로세스의 반도체 디바이스에도 적용 가능한 대전 방지제로서 유용하다.