



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0118902
(43) 공개일자 2023년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/58 (2006.01) C08G 79/00 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/58 (2013.01)
C08G 79/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7022904
- (22) 출원일자(국제) 2021년12월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046165
- (87) 국제공개번호 WO 2022/131277
국제공개일자 2022년06월23일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-207819 2020년12월15일 일본(JP)

- (71) 출원인
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자
마스부치 다카시
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5 센트랄글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내
오이카와 유리
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5 센트랄글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내
야마나카 가즈히로
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5 센트랄글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 22 항

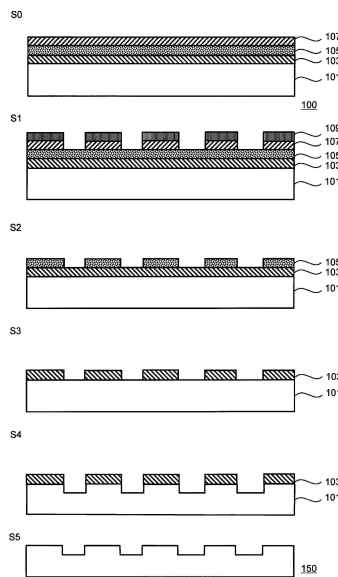
(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 경화막, 경화막의 제조 방법, 다층막을 갖는 기판, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법, 감광성 수지 조성물, 패턴 경화막의 제조 방법, 중합체의 제조 방법 및 수지 조성물의 제조 방법

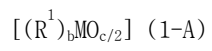
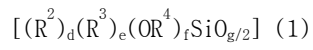
(57) 요약

EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입해도, 졸겔 반응 중에 석출되지 않고 가수 분해·중축합하여, 얻어진 중합체를 포함하는 균일액인 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 수지 조성물은, (A) 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와, (B) 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 중합체를 포함하고,

(뒷면에 계속)

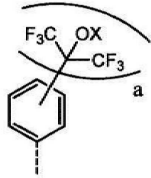
대표도 - 도1





일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[화학식 1]



(1a)

(52) CPC특허분류

G03F 7/11 (2013.01)

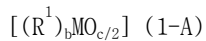
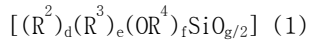
G03F 7/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

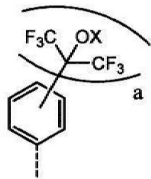
(A) 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와,
 (B) 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 중합체를 포함하는 수지 조성물.



(상기 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R¹은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이며, b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이며,

상기 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이고,

[화학식 1]



(1a)

상기 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이며,

a는 1~5의 수이고, 파선은 결합순을 나타내며,

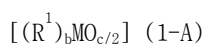
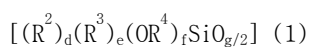
R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며,

d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.)

청구항 2

(a) 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물과,

(b) 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물을 포함하는 수지 조성물.

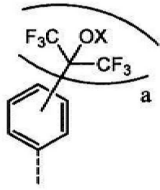


(상기 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R¹은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5

이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이며, b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이며,

상기 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이고,

[화학식 2]



(1a)

상기 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이며,

a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타내며,

R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며,

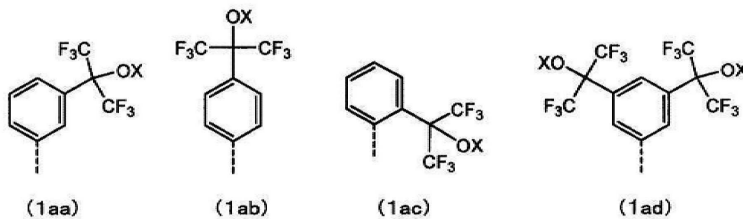
d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기가, 하기 일반식 (1aa)~(1ad)로 나타내어지는 기 중 어느 것인, 수지 조성물.

[화학식 3]



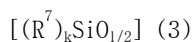
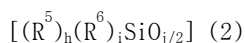
(상기 일반식 (1aa)~(1ad) 중, X 및 파선은 상기 일반식 (1a)에 있어서의 정의와 동일하다.)

청구항 4

제 1 항에 기재된 상기 중합체, 또는,

제 2 항에 기재된 상기 (a) 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물과 상기 (b) 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물 중 적어도 1개가,

하기 일반식 (2) 및/또는 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 구성 단위를 더 포함하는, 수지 조성물.



(상기 일반식 (2) 중, R⁵는, 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 락톤기 중 어느 것으로 치환된, 탄소수 1 이상 30 이하의 1가의 유기기로부터 선택되는 치환기이고,

R^6 은 수소 원자, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 히드록시기, 탄소수 1 이상 3 이하의 알콕시기 및 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이며,

h 는 1 이상 3 이하의 수, i 는 0 이상 3 미만의 수, j 는 0 초과 3 이하의 수이고, $h+i+j=4$ 이며,

R^5 , R^6 이 복수개 있을 때는, 각각은 독립적으로 상기 치환기 중 어느 것으로부터 선택되고,

상기 일반식 (3) 중, R^7 은 할로젠기, 알콕시기 및 히드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이며,

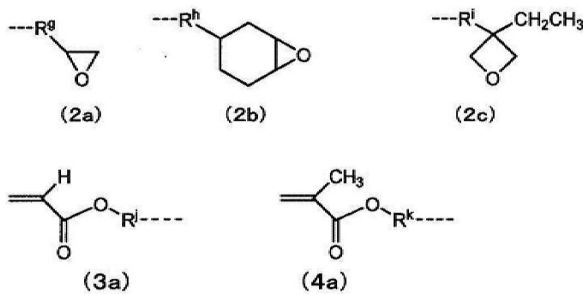
k 는 0 이상 4 미만의 수, l 은 0 초과 4 이하의 수이고, $k+l=4$ 이다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 1가의 유기기 R^5 가, 하기 일반식 (2a), (2b), (2c), (3a) 또는 (4a)로 나타내어지는 기 중 어느 것인, 수지 조성물.

[화학식 4]



(상기 일반식 (2a), (2b) 및 (2c) 중, R^g , R^h , R^i 는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 파선은 결합손을 나타내며,

상기 일반식 (3a) 또는 (4a) 중, R^j 및 R^k 는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 파선은 결합손을 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1-A) 중, M 은 Ge, Mo 및 W로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

(C) 용제

를 더 포함하는, 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (C) 용제가, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논, 젯산 에틸, γ -부티로락톤, 디아세톤알코올, 디글라임, 메틸이소부틸케톤, 아세트산 3-메톡시부틸, 2-헵타논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 글리콜류, 글리콜에테르류 및 글리콜에테르에스테르류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 기재 상에 도포한 후, 80℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 가열하는 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법.

청구항 11

기재 상에, 유기층과, 상기 유기층 상에 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물인 레지스트의 하층막과, 상기 하층막 상에 레지스트층을 가지는, 다층막을 갖는 기판.

청구항 12

제 11 항에 기재된 다층막을 갖는 기판에 대하여, 포토마스크를 개재하여 상기 레지스트층을 노광한 후, 노광된 상기 레지스트층을 현상액으로 현상하여 패턴을 얻는 제 1 공정과,

현상된 상기 레지스트층의 패턴을 개재하여, 상기 하층막의 드라이 에칭을 행하여, 상기 하층막의 패턴을 얻는 제 2 공정과,

상기 하층막의 패턴을 개재하여, 상기 유기층의 드라이 에칭을 행하여, 상기 유기층에 패턴을 얻는 제 3 공정과,

상기 유기층의 패턴을 개재하여, 상기 기재의 드라이 에칭을 행하여, 상기 기재에 패턴을 얻는 제 4 공정을 포함하는, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 공정에 있어서, 불소계 가스에 의해 상기 하층막의 드라이 에칭을 행하고,

상기 제 3 공정에 있어서, 산소계 가스에 의해 상기 유기층의 드라이 에칭을 행하며,

상기 제 4 공정에 있어서, 불소계 가스 또는 염소계 가스에 의해 상기 기재의 드라이 에칭을 행하는, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 노광에 이용하는 광선의 파장이 1nm 이상 600nm 이하인, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 노광에 이용하는 광선의 파장이 6nm 이상 27nm 이하인, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물과,

(D) 광 유기성 화합물

을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 (D) 광 유기성 화합물이, 나프토퀴논디아지드, 광산 발생제, 광염기 발생제 및 광라디칼 발생제로 이루어

지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종인, 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 감광성 도포막을 형성하고, 상기 감광성 도포막을, 포토마스크를 개재하여 노광하며, 노광 후의 상기 감광성 도포막을 현상하여, 패턴막을 형성하고, 상기 패턴막을 가열함으로써, 상기 패턴막을 경화시켜 패턴 경화막을 형성하는 것을 포함하는 패턴 경화막의 제조 방법.

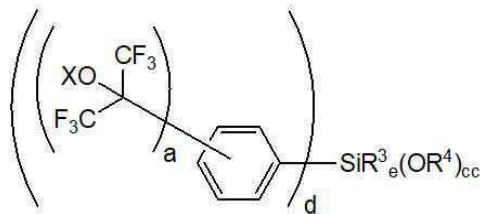
청구항 19

제 18 항에 있어서, 1nm 이상 600nm 이하의 파장의 광선을 조사하여, 상기 포토마스크를 개재하여, 상기 감광성 도포막을 노광하는, 패턴 경화막의 제조 방법.

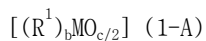
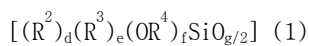
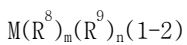
청구항 20

하기 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물과, 하기 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을, 가수 분해 중축합하는 것을 포함하는 중합체의 제조 방법으로서, 상기 중합체가, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와, 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는, 중합체의 제조 방법.

[화학식 5]



(1y)



(상기 일반식 (1y) 중, R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, a는 1~5의 수이고, d는 1 이상 3 이하의 수이며, e는 0 이상 2 이하의 수이고, cc는 1 이상 4 미만의 수이며, d+e+cc=4이고, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이며,

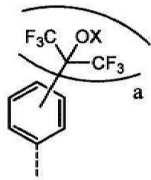
상기 일반식 (1-2) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R⁸은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이며, R⁹는 탄소수 1~5의 알콕시기 또는 할로젠이고,

m은 0 이상 3 이하의 수이고, n은 1 이상 4 이하의 수이며, m+n=3 또는 4이고,

상기 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R¹은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이며, b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이며,

상기 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이고,

[화학식 6]



(1a)

상기 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이며,

a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타내며,

R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며,

d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.)

청구항 21

제 20 항에 있어서,

가수 분해 중축합할 때에, 또는 그 전에, 상기 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물에 킬레이트화제를 첨가하는, 중합체의 제조 방법.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 기재된 제조 방법으로 얻은 중합체에 대하여, 용제에 의한 희석, 농축, 추출, 수세, 이온 교환 수지 정제 및 여과로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 조작을 행하는, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 수지 조성물, 경화막, 경화막의 제조 방법, 다층막을 갖는 기판, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법, 감광성 수지 조성물, 패턴 경화막의 제조 방법, 중합체의 제조 방법 및 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI(Large Scale Integration)의 고집적화 및 패턴의 미세화가 진행되고 있다. LSI의 고집적화 및 패턴의 미세화는, 리소그래피에 있어서의 광원의 단파장화 및 그에 대응한 레지스트의 개발에 의해 진보되어 왔다. 통상, LSI 제조에 있어서, 리소그래피에 따라, 기판 상에 노광 현상하여 형성한 레지스트 패턴을 개재하여, 기판을 염소계 가스 또는 불소계 가스를 이용하여 드라이 에칭하여 패턴을 전사함으로써, 패턴 형성 기판이 제조된다. 이 때, 레지스트에는, 이들 가스에 대하여 에칭 내성을 가지는 화학 구조의 수지가 이용된다.

[0003] 이와 같은 레지스트에는, 광의 조사에 의해, 노광부가 가용화하는 포지티브형 레지스트, 노광부가 불용화하는 네거티브형 레지스트가 있고, 그 중 어느 것이 이용된다. 그 때, 고압 수은등이 발하는 g선(파장 463nm), i선

(파장 365nm), KrF 엑시머 레이저가 발진하는 파장 248nm 또는 ArF 엑시머 레이저가 발진하는 파장 193nm의 자외선, 또는 극단 자외광(이하, EUV라고 부르는 경우가 있음) 등이 이용된다.

[0004] 한편, 레지스트의 패턴의 형성 시에 있어서의 패턴의 붕괴나, 레지스트의 에칭 내성을 향상시키기 위해, 다층 레지스트법이 알려져 있다. 다층 레지스트법을 EUV 노광에 적용하는 경우, 종래의 탄화수소로 이루어지는 레지스트층에서는, EUV광의 흡광도가 낮기 때문에, 예를 들면, 특허문헌 1 및 비특허문헌 1에는, 레지스트의 하층막에 EUV 흡광도가 높은 재료를 이용함(MoSi 페어를 다층 스택으로서 사용함)으로써, 하층막으로부터 레지스트층으로 EUV 광자로부터의 2차 전자를 되돌려, EUV광 감도(EUV광의 이용 효율)를 높이는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2017-224819호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 2018 EUVL Workshop, Workshop Proceedings, p52

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 레지스트의 하층막에 EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입하는 경우, 특허문헌 1에 기재된 특수한 자기 조직화 디블록 코폴리머를 이용하는 것 이외의 방법으로서, 알콕시실란류와 규소 이외의 금속 알콕시드의 졸겔 반응을 채용하는 것이 간편한 방법이다. 그러나, 본 발명자들은, 단순한 졸겔 반응에서는, 반응 중에 원료 유래의 성분이 석출됨으로써, EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 균일액이 얻어지지 않는 경우가 있는 것을 발견했다.

[0008] 그래서, 본 개시에서는, EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입해도, 졸겔 반응 중에 석출되지 않고 가수 분해·중축합하여, 얻어진 중합체를 포함하는 균일액인 수지 조성물을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0009] 또한, 본 개시에서는, EUV 흡광도가 높은 금속종을 이용했다고 해도, 후술의 블렌드 중에 석출되지 않고, 혼합물을 포함하는 균일액인 수지 조성물을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0010] 또한, 상기 중합체는, EUV 흡광도가 높은 금속종의 모노머와 그 이외의 졸겔 원료의 모노머를 가수 분해·중축합한 공중합체여도 된다.

[0011] 또한, 상기 EUV 흡광도가 높은 금속종의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 올리고머화하고, 그것과 상기 그 이외의 졸겔 원료의 모노머를 가수 분해·중축합한 공중합체여도 된다.

[0012] 또한, 상기 그 이외의 졸겔 원료의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 올리고머화하고, 그것과 상기 EUV 흡광도가 높은 금속종의 모노머를 가수 분해·중축합한 공중합체여도 된다.

[0013] 또한, 상기 EUV 흡광도가 높은 금속종의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 올리고머화함과 함께, 상기 그 이외의 졸겔 원료의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 올리고머화하고, 쌍방의 올리고머를 혼합하여 가수 분해 중축합한 공중합체여도 된다.

[0014] 또한, 상기 EUV 흡광도가 높은 금속종의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 폴리머화함과 함께, 상기 그 이외의 졸겔 원료의 모노머를 미리 가수 분해·중축합함으로써 폴리머화하고, 쌍방의 폴리머를 혼합(이후, 「블렌드」라고도 기재하는 경우가 있음)하여 얻은 혼합물이어도 된다.

[0015] 또한 본 개시에서는, 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막, 또는 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는, 수지 조성물의 경화물인 레지스트의 하층막을 가지는 다층막을 갖는 기관, 또는 다층막을 갖는 기관을 이용한 패턴을 갖는 기관의 제조 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0016] 또한, 본 개시에서는, 수지 조성물을 포함하는 감광성 수지 조성물, 또는, 감광성 수지 조성물을 기재(基材) 상

에 도포하여 형성하는 패턴 경화막의 제조 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0017] 또한, 본 개시에서는, EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입해도, 줄결 반응 중에 석출되지 않고 가수 분해·중축합하여 얻어지는 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0018] 또한, 본 개시에서는, 얻어진 중합체를 처리하는 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

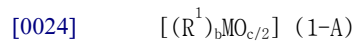
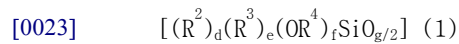
과제의 해결 수단

[0019] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과,

[0020] (A) 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와,

[0021] (B) 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위

[0022] 를 가지는 중합체를 포함하는 수지 조성물을 발견했다.

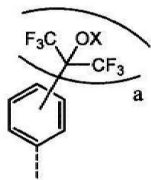


[0025] 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. R¹은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다.

[0026] b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이다.

[0027] 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[0028] [화학식 1]



(1a)

[0029]

[0030] 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0031] a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0032] R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

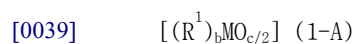
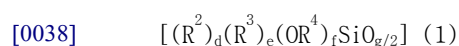
[0033] d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.

[0034] 또한, 본 발명자들은,

[0035] (a) 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물과,

[0036] (b) 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물

[0037] 을 포함하는 수지 조성물을 발견했다.

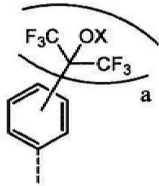


[0040] 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. R¹은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다.

[0041] b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이다.

[0042] 상기 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[0043] [화학식 2]



(1a)

[0044]

[0045] 상기 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

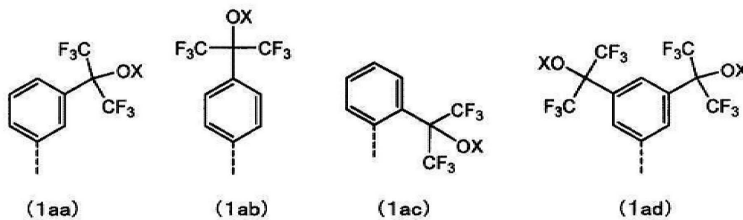
[0046] a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0047] R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

[0048] d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.

[0049] 일반식 (1a)로 나타내어지는 기가, 하기 일반식 (1aa)~(1ad)로 나타내어지는 기 중 어느 것이어도 된다.

[0050] [화학식 3]



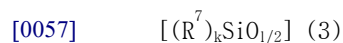
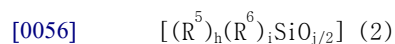
[0051]

[0052] 일반식 (1aa)~(1ad) 중, X 및 파선은 상기 일반식 (1a)에 있어서의 정의와 동일하다.

[0053] 상기의 중합체, 또는,

[0054] 상기의 (a) 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물과 (b) 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물 중 적어도 1개는,

[0055] 하기 일반식 (2) 및/또는 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 구성 단위를 더 포함해도 된다.



[0058] 일반식 (2) 중, R⁵는, 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 락톤기 중 어느 것으로 치환된, 탄소수 1 이상 30 이하의 1가의 유기기로부터 선택되는 치환기이다.

[0059] R⁶은 수소 원자, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 히드록시기, 탄소수 1 이상 3 이하의 알콕시기 및 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다.

[0060] h는 1 이상 3 이하의 수, i는 0 이상 3 미만의 수, j는 0 초과 3 이하의 수이고, h+i+j=4이다.

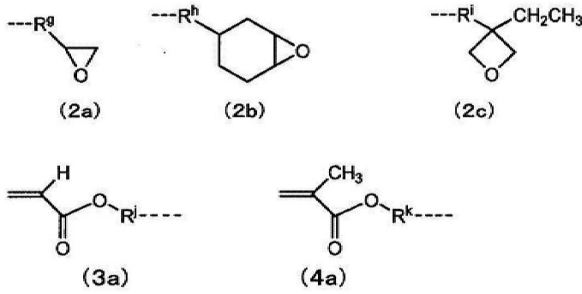
[0061] R⁵, R⁶이 복수개 있을 때는, 각각은 독립적으로 상기 치환기 중 어느 것으로부터 선택된다.

[0062] 일반식 (3) 중, R⁷은 할로젠기, 알콕시기 및 히드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다.

[0063] k는 0 이상 4 미만의 수, l은 0 초과 4 이하의 수이고, k+l=4이다.

[0064] 1가의 유기기 R⁵가, 하기 일반식 (2a), (2b), (2c), (3a) 또는 (4a)로 나타내어지는 기 중 어느 것이어도 된다.

[0065] [화학식 4]



[0066]

[0067] 일반식 (2a), (2b) 및 (2c) 중, R^g, R^h, Rⁱ는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0068] 일반식 (3a) 또는 (4a) 중, R^j 및 R^k는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0069] 일반식 (1-A) 중, M은 Ge, Mo 및 W로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.

[0070] 또한, 상기 수지 조성물은,

[0071] (C) 용제

[0072] 를 더 포함해도 된다.

[0073] (C) 용제가, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논, 젯산 에틸, γ-부티로락톤, 디아세톤알코올, 디글라임, 메틸이소부틸케톤, 아세트산 3-메톡시부틸, 2-헵타논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 글리콜류, 글리콜에테르류 및 글리콜에테르에스테르류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물을 포함해도 된다.

[0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막이 제공된다.

[0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 수지 조성물을 기재 상에 도포한 후, 80℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 가열하는 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법이 제공된다.

[0076] 일 실시형태에 있어서, 기재 상에, 유기층과, 유기층 상에 상기 수지 조성물의 경화물인 레지스트의 하층막과, 하층막 상에 레지스트층을 가지는, 다층막을 갖는 기판이 제공된다.

[0077] 일 실시형태에 있어서, 다층막을 갖는 기판에 대하여, 포토마스크를 개재하여 레지스트층을 노광한 후, 노광된 레지스트층을 현상액으로 현상하여 패턴을 얻는 제 1 공정과, 현상된 레지스트층의 패턴을 개재하여, 하층막의 드라이 에칭을 행하여, 하층막의 패턴을 얻는 제 2 공정과, 하층막의 패턴을 개재하여, 유기층의 드라이 에칭을 행하여, 유기층에 패턴을 얻는 제 3 공정과, 유기층의 패턴을 개재하여, 기재의 드라이 에칭을 행하여, 기재에 패턴을 얻는 제 4 공정을 포함하는, 패턴을 갖는 기판의 제조 방법이 제공된다.

[0078] 제 2 공정에 있어서, 불소계 가스에 의해 하층막의 드라이 에칭을 행하고, 제 3 공정에 있어서, 산소계 가스에 의해 유기층의 드라이 에칭을 행하며, 제 4 공정에 있어서, 불소계 가스 또는 염소계 가스에 의해 기재의 드라이 에칭을 행해도 된다.

[0079] 노광에 이용하는 광선의 파장이 1nm 이상 600nm 이하여도 된다.

[0080] 노광에 이용하는 광선의 파장이 6nm 이상 27nm 이하여도 된다.

[0081] 일 실시형태에 있어서, 상기 수지 조성물과,

[0082] (D) 광 유기성(誘起性) 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물이 제공된다.

[0083] (D) 광 유기성 화합물이, 나프토퀴논디아지드, 광산 발생제, 광염기 발생제 및 광라디칼 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.

[0084] 일 실시형태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 감광성 도포막을 형성하고, 감광성 도포막을, 포토마스크를 개재하여 노광하며, 노광 후의 상기 감광성 도포막을 현상하여, 패턴막을 형성하고, 패턴막을 가열함으로써, 패턴막을 경화시켜 패턴 경화막을 형성하는 것을 포함하는 패턴 경화막의 제조 방법이 제공된다.

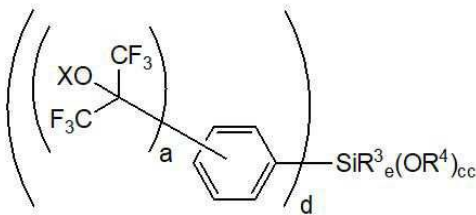
[0085] 1nm 이상 600nm 이하의 파장의 광선을 조사하여, 포토마스크를 개재하여, 감광성 도포막을 노광해도 된다.

[0086] 일 실시형태에 있어서, 하기 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물과,

[0087] 하기 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을, 가수 분해 중축합하는 것을 포함하는 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0088] 제조된 중합체는, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와, 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가진다.

[0089] [화학식 5]



[0090]

[0091] (1y)

[0092] $M(R^8)_m(R^9)_n(1-2)$

[0093] $[(R^2)_d(R^3)_e(OR^4)_fSiO_{g/2}] (1)$

[0094] $[(R^1)_bMO_{c/2}] (1-A)$

[0095] 일반식 (1y) 중, R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다. a는 1~5의 수이고, d는 1 이상 3 이하의 수이다. e는 0 이상 2 이하의 수이다. cc는 1 이상 4 미만의 수이다. d+e+cc=4이다. X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0096] 일반식 (1-2) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. R^8 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^9 는 탄소수 1~5의 알콕시기 또는 할로젠이다.

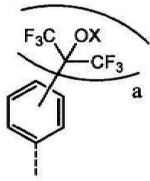
[0097] m은 0 이상 3 이하의 수이고, n은 1 이상 4 이하의 수이며, m+n=3 또는 4이다.

[0098] 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R^1 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다.

[0099] b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, b+c=3 또는 4이다.

[0100] 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[0101] [화학식 6]



(1a)

[0102]

[0103] 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0104] a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0105] R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

[0106] d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.

[0107] 가수 분해 중축합할 때에, 또는 그 전에, 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물에 킬레이트화제를 첨가해도 된다.

[0108] 일 실시형태에 있어서, 상기 제조 방법으로 얻은 중합체에 대하여, 용제에 의한 희석, 농축, 추출, 수세, 이온 교환 수지 정제 및 여과로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 조작을 행하는, 상기 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0109] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입해도, 졸겔 반응 중에 원료 유래의 성분이 석출되지 않고 가수 분해·중축합하여, 얻어진 중합체를 포함하는 균일액인 수지 조성물이 제공된다.

[0110] 또는, EUV 흡광도가 높은 금속종을 이용했다고 해도, 블렌드 중에 석출되지 않고, 혼합물을 포함하는 균일액인 수지 조성물이 제공된다.

[0111] 또는, 수지 조성물의 경화물, 또는 그 제조 방법이 제공된다.

[0112] 또는, 수지 조성물의 경화물인 레지스트의 하층막을 가지는 다층막을 갖는 기관, 또는 다층막을 갖는 기관을 이용한 패턴을 갖는 기관의 제조 방법이 제공된다.

[0113] 또는, 수지 조성물을 포함하는 감광성 수지 조성물, 또는, 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 형성하는 패턴 경화막의 제조 방법이 제공된다.

[0114] 또는, EUV 흡광도가 높은 금속종을 도입해도, 졸겔 반응 중에 원료 유래의 성분이 석출되지 않고 가수 분해·중축합하여 얻어지는 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0115] 또는, 얻어진 중합체를 처리하는 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0116] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 관련되는 패턴을 갖는 기관(150)의 제조 방법을 설명하는 모식도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 관련되는 패턴 경화막(211)의 제조 방법을 설명하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0117] 이하, 본 발명의 실시형태에 관련되는 수지 조성물, 경화막, 경화막의 제조 방법, 다층막을 갖는 기관, 패턴을 갖는 기관의 제조 방법, 감광성 수지 조성물, 패턴 경화막의 제조 방법, 중합체의 제조 방법 및 수지 조성물의

제조 방법에 관하여 설명한다. 단, 본 발명의 실시형태는, 이하에 나타내는 실시형태 및 실시예의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서 중, 수치 범위의 설명에 있어서의 「Xa~Ya」라는 표기는, 특별히 언급하지 않는 한, Xa 이상 Ya 이하를 나타내는 것으로 한다.

[0118] 본 발명자들이, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 후술하는 일반식 (1)로 나타내어지는 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)기를 포함하는 특정한 구성 단위의 원료와, EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 후술하는 일반식 (1-A)로 나타내어지는 특정한 구성 단위의 원료를 조합하면, 졸겔 반응 중에서의 원료 유래의 성분의 석출을 억제하면서 가수 분해·중축합시키는 것이 가능해지고, 그 결과, 중합체를 포함하는 균일액인 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견했다.

[0119] 또한, 본 발명자들은, 일반식 (1)로 나타내어지는 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)기를 포함하는 특정한 구성 단위의 원료를 폴리머화하여 얻은 폴리실록산 화합물과, EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 일반식 (1-A)로 나타내어지는 특정한 구성 단위의 원료를 폴리머화하여 얻은 메탈록산 화합물을 조합하면, 양자의 블렌드 중에 석출을 억제할 수 있게 되고, 그 결과, 혼합물을 포함하는 균일액인 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견했다.

[0120] 또한, 본 발명에 관련되는 수지 조성물을 경화 처리함으로써, EUV 흡광도가 높은 금속종을 균일하게 포함하는 경화막이 얻어지는 점에서, 당해 경화막을 레지스트의 하층막으로서 이용한 다층막을 갖는 기판에 있어서, 우수한 에칭 선택성이 얻어지는 것을 발견했다.

[0121] 또한, 본 명세서에 있어서의 「석출을 억제」란, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물 중에, 육안으로 원료 유래의 침강물 및/또는 침전물을 확인할 수 없는 상태를 가리키는 것으로 한다. 또한, 본 명세서에서는, 침강이 억제된 상태를 「분산」이라고 기재하는 경우도 있다.

[0122] 본 명세서에 있어서의 「분산」이란, 예를 들면, (B) 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위가, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물에 포함되는 다른 성분과의 상호 작용(예를 들면, 공중합 반응 등)을 거쳐 네트워크 중에 포함된 상태를 가리키는 것으로 해도 된다.

[0123] 만약 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물 중에 석출물이 포함되면, 제막(製膜)했을 때의 막 표면의 평활성이 손상될 우려가 있다. 또한, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 석출물이 막 깨짐의 원인이 될 우려가 있다. 또한, EUV 파장보다 큰 미립자는 EUV 노광에 악영향을 줄 우려가 있다. 그러나, 이들 종래 기술에 있어서의 문제점은, 본 발명에 관련되는 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물이 균일액인 것에 의해 해결된다.

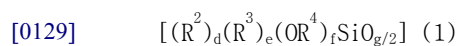
[0124] 본 발명의 수지 조성물은, 일 실시형태에 있어서, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위인 (A)와, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위인 (B)를 가지는 중합체를 포함한다.

[0125] 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 일 실시형태에 있어서, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물 (b)를 가지는 중합체를 포함한다.

[0126] [(A) 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위]

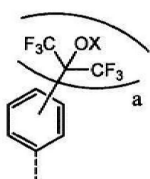
[0127] (A)는, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위(이후, 「제 1 구성 단위」라고도 기재함)이다.

[0128] 또한, (a)는, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물이다.



[0130] 일반식 (1) 중, R²는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[0131] [화학식 7]



(1a)

[0132]

[0133]

일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0134]

a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0135]

R³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

[0136]

d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.

[0137]

여기서, 일반식 (1)로 나타내어지는 제 1 구성 단위에 있어서, d, e, f 및 g는, 이론값으로서는, d는 1~3의 정수, e는 0~2의 정수, f는 0~3의 정수, g는 0~3의 정수이다. 또한, d+e+f+g=4는, 이론값의 합계가 4인 것을 가리키는 것으로 한다. 그러나, 예를 들면, ²⁹Si NMR 측정에 의해 얻어지는 값은, d는 사사오입하여 1 이상 3 이하가 되는 소수(小數), e는 사사오입하여 0 이상 2 이하가 되는 소수, f는 사사오입하여 0 이상 2 이하가 되는 소수(단, f<3.0), g는 사사오입하여 0 이상 3 이하가 되는 소수(단, g≠0)여도 된다. 이론값으로서, g는 0~3의 정수이고, ²⁹Si NMR 측정에 의해 얻어지는 값으로서, g는 사사오입하여 0 이상 3 이하가 되는 소수(단, g≠0)이다란, 제 1 구성 단위로서 모노머를 채용할 수 있는 것을 의미하고 있지만, 전부가 모노머인 구성이 아닌 것을 나타낸다.

[0138]

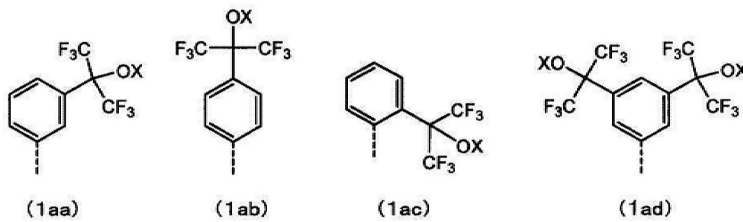
또한, 일반식 (1a)로 나타내어지는 1가 기에 있어서, a는 이론값으로서는, 1 이상 5 이하의 정수이다. 그러나, 예를 들면, ²⁹Si NMR 측정에 의해 얻어지는 값은, a는 사사오입하여 1 이상 5 이하가 되는 소수여도 된다.

[0139]

일 실시형태에 있어서, 일반식 (1a)로 나타내어지는 기가, 하기 일반식 (1aa)~(1ad)로 나타내어지는 기 중 어느 것이어도 된다. 일반식 (1aa)~(1ad) 중, X 및 파선은 일반식 (1a)에 있어서의 정의와 동일하다.

[0140]

[화학식 8]

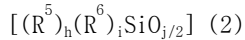


[0141]

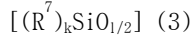
[0142]

일 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물 중의 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개가, 하기 일반식 (2)로 나타내어지는 구성 단위(이후, 「제 2 구성 단위」라고도 기재함) 및/또는 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 구성 단위(이후, 「제 3 구성 단위」라고도 기재함)를 더 포함해도 된다.

[0143]



[0144]



[0145]

일반식 (2) 중, R⁵는, 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 락톤기 중 어느 것으로 치환된, 탄소수 1 이상 30 이하의 1가의 유기기로부터 선택되는 치환기이다. R⁶은 수소 원자, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 히드록시기, 탄소수 1 이상 3 이하의 알콕시기 및 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다. h는 1 이상 3 이하의 수, i는 0 이상 3 미만의 수, j는 0 초과 3 이하의 수이고, h+i+j=4이다. 또한, R⁵, R⁶이 복수개 있을 때는, 각각은 독립적으로 상기 치환기 중 어느 것으로부터 선택된다.

[0146]

일반식 (3) 중, R⁷은 할로젠기, 알콕시기 및 히드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다. k는 0 이상 4 미만의 수, l은 0 초과 4 이하의 수이고, k+l=4이다.

[0147] 여기서, 일반식 (2)로 나타내어지는 제 2 구성 단위에 있어서, h, i 및 j는, 이론값으로서는, h는 1~3의 정수, i는 0~3의 정수, j는 0~3의 정수이다. 또한, h+i+j=4는, 이론값의 합계가 4인 것을 가리키는 것으로 한다. 그러나, 예를 들면, ²⁹Si NMR 측정에 의해 얻어지는 값은, h, i 및 j는 각각 평균값으로서 얻어지기 때문에, 당해 평균값의 h는 사사오입하여 1 이상 3 이하가 되는 소수, i는 사사오입하여 0 이상 3 이하가 되는 소수(단, i<3.0), j는 사사오입하여 0 이상 3 이하가 되는 소수(단, j≠0)여도 된다.

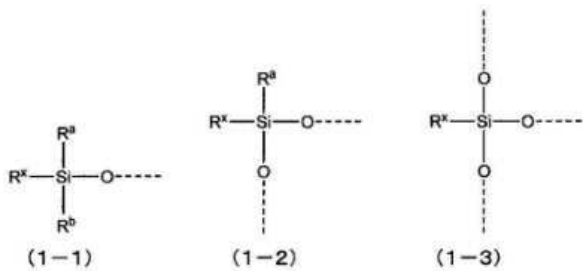
[0148] 또한, 일반식 (3)으로 나타내어지는 제 3 구성 단위에 있어서, k 및 l은, 이론값으로서는, k는 0~4의 정수, l은 0~4의 정수이다. 또한, k+l=4는, 이론값의 합계가 4인 것을 가리키는 것으로 한다. 그러나, 예를 들면, ²⁹Si NMR 측정에 의해 얻어지는 값은, k 및 l은 각각 평균값으로서 얻어지기 때문에, 당해 평균값의 k는 사사오입하여 0 이상 4 이하가 되는 소수(단, k<4.0), l은 사사오입하여 0 이상 4 이하가 되는 소수(단, l≠0)여도 된다.

[0149] 졸겔 반응에 의해 중합체를 얻을 때에, (A)에 HFIP기가 존재함으로써, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W, 및 Hf 등의 EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 (B)의 원료 유래의 성분의 석출을 억제할 수 있고, 그 결과, 본 발명의 수지 조성물 및 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이라고 생각할 수 있다.

[0150] 또한, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)에 HFIP기가 존재함으로써, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W, 및 Hf 등의 EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b)와의 상용성이 높아져, 이들을 함유하는 본 발명의 수지 조성물 및 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이라고 생각할 수 있다.

[0151] 또한, 일반식 (1) 중의 O_{g/2}는, 실록산 결합을 가지는 화합물의 표기로서 일반적으로 사용되는 것이고, 이하의 식 (1-1)은 g가 1, 식 (1-2)는 g가 2, 식 (1-3)은 g가 3인 경우를 나타내는 것이다. g가 1인 경우는, 실록산 결합을 가지는 화합물에 있어서 실록산쇄의 말단에 위치한다.

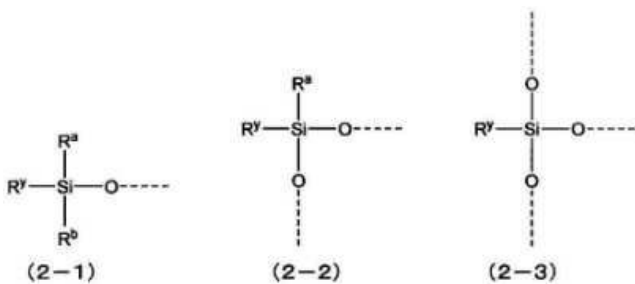
[0152] [화학식 9]



[0153] 일반식 (1-1)~(1-3) 중, R^x는 일반식 (1) 중의 R²와 동의(同義)이고, R^a, R^b는 각각 독립적으로, 일반식 (1) 중의 R², R³, OR⁴와 동의이다. 파선은 다른 Si 원자와의 결합손을 나타낸다.

[0155] 일반식 (2) 중의 O_{j/2}는, 상기와 마찬가지로, 이하의 일반식 (2-1)은 j가 1, 일반식 (2-2)는 j가 2, 일반식 (2-3)은 j가 3인 경우를 나타내는 것이다. j가 1인 경우는, 실록산 결합을 가지는 화합물에 있어서 실록산쇄의 말단에 위치한다.

[0156] [화학식 10]

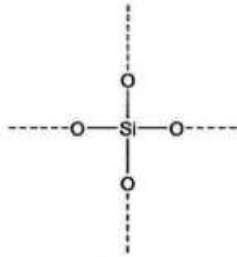


[0157] 일반식 (2-1)~(2-3) 중, R^y는 일반식 (2) 중의 R⁵와 동의이고, R^a, R^b는 각각 독립적으로, 일반식 (2) 중의 R⁵,

R^6 과 동의이다. 파선은 다른 Si 원자와의 결합손을 나타낸다.

[0159] 일반식 (3) 중의 $O_{1/2}$ 에 관하여, $l=4$ 일 때의 $O_{1/2}$ 는, 이하의 일반식 (3-1)을 나타내는 것이다. 일반식 (3-1) 중, 파선은 다른 Si 원자와의 결합손을 나타낸다.

[0160] [화학식 11]



[0161]

[0162] 상기의 일반식 (3) 중의 $O_{4/2}$ 는, 일반적으로 Q4 유닛이라고 불리며, Si 원자의 4개의 결합손 전부 실록산 결합을 형성한 구조를 나타낸다. 상기에서는 Q4를 기재했지만, 일반식 (3)은, 이하에 나타내는 Q0, Q1, Q2, Q3 유닛과 같이, 가수 분해·축합 가능한 기를 결합손에 포함하고 있어도 된다. 또한, 일반식 (3)은, Q1~Q4 유닛으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지고 있으면 된다.

[0163] Q0 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손이 전부 가수 분해·중축합 가능한 기(할로젠기, 알콕시기, 또는 히드록시기 등, 실록산 결합을 형성할 수 있는 기)인 구조

[0164] Q1 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 1개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 3개가 전부 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조

[0165] Q2 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 2개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 2개가 전부 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조

[0166] Q3 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 3개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 1개가 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조

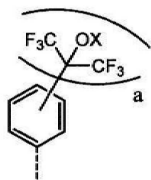
[0167] 이하, 일반식 (1), 일반식 (2), 및 일반식 (3)으로 나타내어지는 구성 단위에 관하여, 차례로 설명한다.

[0168] [일반식 (1)로 나타내어지는 제 1 구성 단위]

[0169] $[(R^2)_d(R^3)_e(OR^4)_fSiO_{g/2}]$ (1)

[0170] 일반식 (1) 중, R^2 는 하기 일반식 (1a)로 나타내어지는 기이다.

[0171] [화학식 12]



(1a)

[0172]

[0173] 일반식 (1a) 중, X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0174] a는 1~5의 수이고, 파선은 결합손을 나타낸다.

[0175] 여기서, 산불안정성기란, 이른바 산의 작용으로 탈리하는 기로서, 그 일부에 산소 원자, 카르보닐 결합, 불소 원자를 포함해도 된다.

[0176] 산불안정성기로서는, 광산 발생제를 포함하는 광 유기성 화합물이나 가수 분해 등의 효과로 탈리가 일어나는 기이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 구체적인 예시를 든다고 하면, 알킬기, 알킬옥시카르보닐기, 아세탈

기, 실릴기, 아실기 등을 들 수 있다.

[0177] 알킬기로서는, tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 알릴기, 1-피레닐메틸기, 5-디벤조스베틸기, 트리페닐메틸기, 1-에틸-1-메틸부틸기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1-디메틸-1-페닐메틸기, 1-메틸-1-에틸-1-페닐메틸기, 1,1-디에틸-1-페닐메틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-이소보르닐기, 1-메틸아다만틸기, 1-에틸아다만틸기, 1-이소프로필아다만틸기, 1-이소프로필노르보르닐기, 1-이소프로필-(4-메틸시클로헥실)기 등을 들 수 있다. 알킬기는 바람직하게는 제3급 알킬기이고, 보다 바람직하게는 $-CR^pR^qR^r$ 로 나타내어지는 기이다(R^p , R^q 및 R^r 은, 각각 독립적으로, 직쇄 또는 분기 알킬기, 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이고, R^p , R^q 및 R^r 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다).

[0178] 알콕시카르보닐기로서는, tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기 등을 예시할 수 있다. 아세탈기로서는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 부톡시메틸기, 시클로헥실옥시메틸기, 벤질옥시메틸기, 페네틸옥시메틸기, 에톡시프로필기, 벤질옥시프로필기, 페네틸옥시프로필기, 에톡시부틸기, 에톡시이소부틸기 등을 들 수 있다.

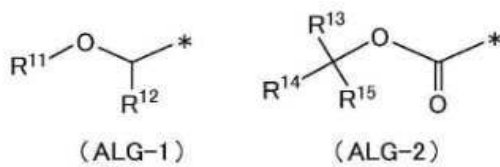
[0179] 실릴기로서는, 예를 들면, 트리메틸실릴기, 에틸디메틸실릴기, 메틸디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, i-프로필디메틸실릴기, 메틸디-i-프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 메틸디-t-부틸실릴기, 트리-t-부틸실릴기, 페닐디메틸실릴기, 메틸디페닐실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.

[0180] 아실기로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피발로일기, 이소발레릴기, 라우로일기, 미리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 말로닐기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 수베로일기, 아젤라오일기, 세바코일기, 아크릴로일기, 프로피올로일기, 메타크릴로일기, 크로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄퍼오일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 신나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기 등을 들 수 있다.

[0181] 그 중에서도, tert-부톡시카르보닐기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기 및 트리메틸실릴기가 범용으로 바람직하다. 또한, 이들 산불안정성기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 사용할 수도 있다. 이들 산불안정성기는 단중류를 이용해도 되고, 복수 중류를 이용해도 된다.

[0182] 특히 바람직한 산불안정성기의 구조로서는, 이하 일반식 (ALG-1)로 나타내어지는 구조나, 이하 일반식 (ALG-2)로 나타내어지는 구조를 들 수 있다.

[0183] [화학식 13]



[0184] 일반식 (ALG-1) 및 일반식 (ALG-2) 중, R^{11} 은, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기 또는 탄소수 7~21의 아랄킬기이다. R^{12} 는, 수소 원자, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기 또는 탄소수 7~21의 아랄킬기이다. R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기 또는 탄소수 7~21의 아랄킬기이다. R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 중 2개는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. *은, 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0186] R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다. R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

[0187] d는 1 이상 3 이하의 수이고, e는 0 이상 2 이하의 수이며, f는 0 이상 3 미만의 수이고, g는 0 초과 3 이하의 수이며, d+e+f+g=4이다.

[0188] R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 가 복수개 있을 때는 각각 독립적으로 상기 치환기 중 어느 것이 선택된다.

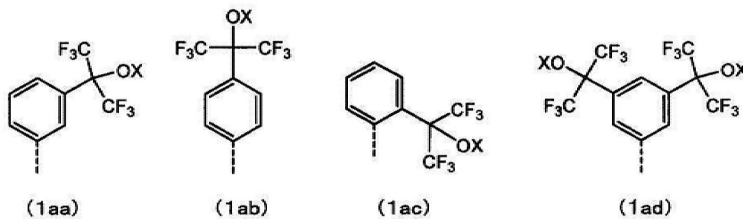
[0189] 일반식 (1)에 있어서, R^3 으로서는, 구체적으로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 페닐기를 예시할 수 있다. 또한, R^4 로서는, 구체적으로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기를 예시할 수 있다. 상기 d, e, f 및 g의 이론값에 있어서, d는 바람직하게는 1 또는 2의 정수이다. e는 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1의 정수이다. f는 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1의 정수이다. g는 바람직하게는 1 이상 3 이하의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3의 정수이다. a는 1 또는 2인 것이 바람직하다.

[0190] 또한, d는 1 이상 2 이하의 수인 것이 바람직하다. e는 0 이상 2 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 이상 1 이하의 수이다. f는 0 이상 2 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 이상 1 이하의 수이다. g는 1 이상 3 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상 3 이하의 수이다.

[0191] 그 중에서도, 제조 용이성의 관점에서, 일반식 (1) 중의 일반식 (1a)로 나타내어지는 HFIP기 함유 아릴기의 수는 1개인 것이 바람직하다. 즉, d가 1인 구성 단위는, 일반식 (1)의 구성 단위로서, 특히 바람직한 것의 예이다.

[0192] 일반식 (1) 중의 일반식 (1a)로 나타내어지는 기는, 일반식 (1aa)~(1ad)로 나타내어지는 기 중 어느 것이 특히 바람직하다.

[0193] [화학식 14]



[0194]

일반식 (1aa)~(1ad) 중, 파선은 결합선을 나타낸다.

[0195]

[0196] 일 실시형태에 있어서, 일반식 (1)로 나타내어지는 제 1 구성 단위는, 단일의 구성 단위로 이루어지는 것이 바람직하다. 여기서, 「단일의 구성 단위로 이루어진다」란, 일반식 (1) 중의, a의 수, d의 수, R^3 의 치환기종과 그 수인 e의 수, OR^4 의 치환기종(단 히드록시기 및 알콕시기를 제외함)과 그 수인 f(단 f 중, 히드록시기 및 알콕시기의 수를 제외함)의 수가 일치하는 구성 단위로 이루어지는 것을 의미한다.

[0197] [일반식 (2)로 나타내어지는 제 2 구성 단위]

[0198] $[(R^5)_h(R^6)_iSiO_{j/2}]$ (2)

[0199] 일반식 (2) 중, R^5 는, 에폭시기, 옥세탄기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 또는 락톤기 중 어느 것으로 치환된, 탄소수 1 이상 30 이하의 1가의 유기기로부터 선택되는 치환기이다.

[0200] R^6 은 수소 원자, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 히드록시기, 탄소수 1 이상 3 이하의 알콕시기 및 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다.

[0201] h는 1 이상 3 이하의 수, i는 0 이상 3 미만의 수, j는 0 초과 3 이하의 수이고, h+i+j=4이다.

[0202] R^5 , R^6 이 복수개 있을 때는, 각각은 독립적으로 상기의 치환기 중 어느 것이 선택된다.

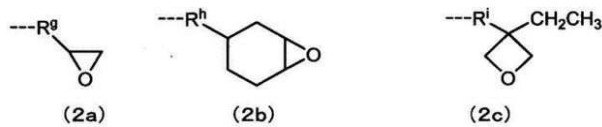
[0203] 일반식 (2)의 h, i, j의 이론값에 있어서, i는 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1의 정수이다. j는 바람직하게는 1 이상 3 이하의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3의 정수이다. 또한, 입수 용이성의 관점에서, h의 값은 1인 것이 특히 바람직하다. 이들 중에서도, h가 1이고, 또한 i가 0이고, 또한 j가 3인 구성 단위는, 일반식 (2)의 구성 단위로서, 특히 바람직한 것의 예이다. R^6 으로서는, 구체적으로는, 수

소 원자, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기를 예시할 수 있다.

[0204] 또한, h는 1 이상 2 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1이다. i는 0 이상 2 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 이상 1 이하의 수이다. j는 1 이상 3 이하의 수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상 3 이하의 수이다.

[0205] 일반식 (2)로 나타내어지는 제 2 구성 단위의 R⁵기가, 에폭시기, 옥세탄기, 또는 락톤기를 포함하는 경우는, 일 실시형태인, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막이나 패턴 경화막에, 접촉면에 실리콘, 유리, 수지 등을 가지는 각종 기재와의 양호한 밀착성을 부여할 수 있다. 또한, R⁵기가 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 포함하는 경우는, 경화성이 높은 막이 얻어지고, 양호한 내용제성이 얻어진다. R⁵기가, 에폭시기, 옥세탄기를 포함하는 경우, R⁵기는, 하기 일반식 (2a), (2b), (2c)로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다.

[0206] [화학식 15]



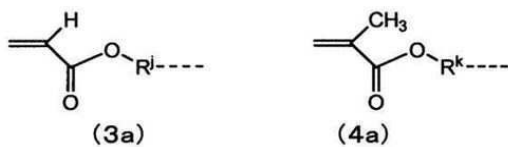
[0207] [0208] 일반식 (2a), (2b) 및 (2c) 중, R^g, R^h, Rⁱ는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타낸다. 파선은 결합손을 나타낸다.

[0209] 여기서, R^g, R^h 및 Rⁱ가 2가의 연결기인 경우, 2가의 연결기로서는, 예를 들면 탄소수가 1~20인 알킬렌기를 들 수 있고, 에테르 결합을 형성하고 있는 부위를 1개 또는 그 이상 포함하고 있어도 된다. 탄소수가 3 이상인 경우는, 당해 알킬렌기는 갈라져 나와 있어도 되고, 떨어진 탄소끼리가 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다. 알킬렌기가 2 이상인 경우는, 탄소-탄소의 사이에 산소가 삽입되어, 에테르 결합을 형성하고 있는 부위를 1개 또는 그 이상 포함하고 있어도 되고, 2가의 연결기로서, 이들은 바람직한 예이다.

[0210] 일반식 (2)로 나타내어지는 제 2 구성 단위 중, 특히 바람직한 것을, 원료인 알콕시실란으로 예시하면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(신에츠화학공업주식회사제, 제품명:KBM-403), 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(동(同), 제품명:KBE-403), 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란(동, 제품명:KBE-402), 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란(동, 제품명:KBM-402), 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(동, 제품명:KBM-303), 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란(동, 제품명:KBM-4803), [(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0211] R⁵기가, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 포함하는 경우는, 하기 일반식 (3a) 또는 (4a)로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0212] [화학식 16]



[0213] [0214] 일반식 (3a) 또는 (4a) 중, R^j 및 R^k는, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타낸다. 파선은 결합손을 나타낸다.

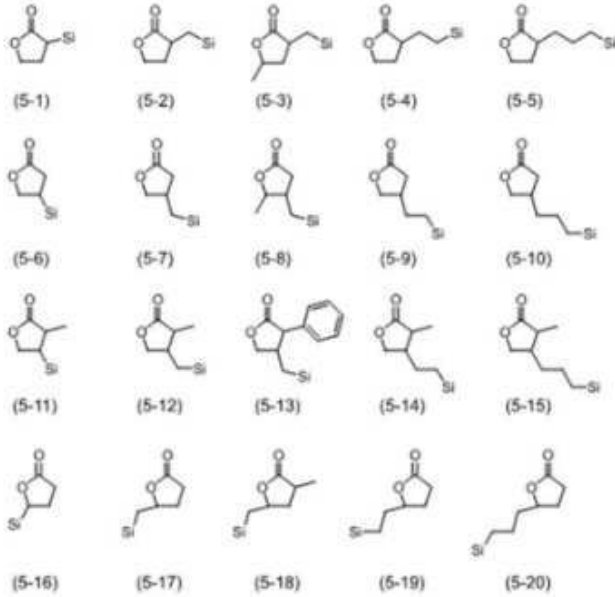
[0215] R^j 및 R^k가 2가의 연결기인 경우의 바람직한 예로서는, R^g, R^h 및 Rⁱ에서 바람직한 기로서 든 것을 다시 들 수 있다.

[0216] 일반식 (2)로 나타내어지는 제 2 구성 단위 중, 특히 바람직한 것을, 원료의 알콕시실란으로 예시하면, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(신에츠화학공업주식회사제, 제품명:KBM-503), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(동, 제품명:KBE-503), 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란(동, 제품명:KBM-502), 3-메타크릴옥시프로필메

틸디에톡시실란(동, 제품명:KBE-502), 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(동, 제품명:KBM-5103), 8-메타크릴옥시옥틸트리메톡시실란(동, 제품명:KBM-5803) 등을 들 수 있다.

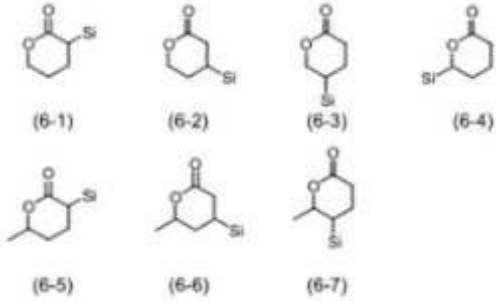
[0217] R⁵기가, 락톤기를 포함하는 경우는, R⁵-Si의 구조로 표기하면, 다음의 식(5-1)~(5-20), 식(6-1)~(6-7), 식(7-1)~(7-28), 또는 식(8-1)~(8-12)로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0218] [화학식 17]



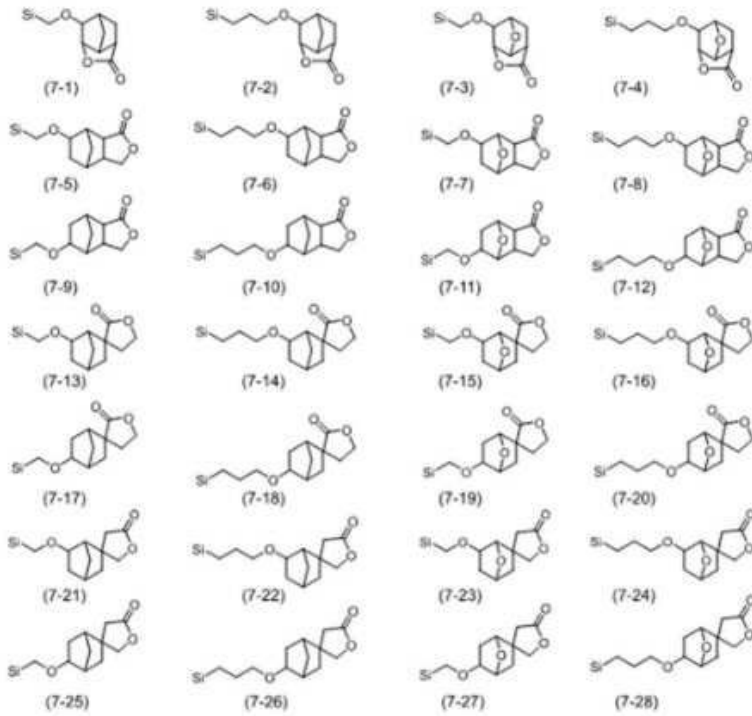
[0219]

[0220] [화학식 18]



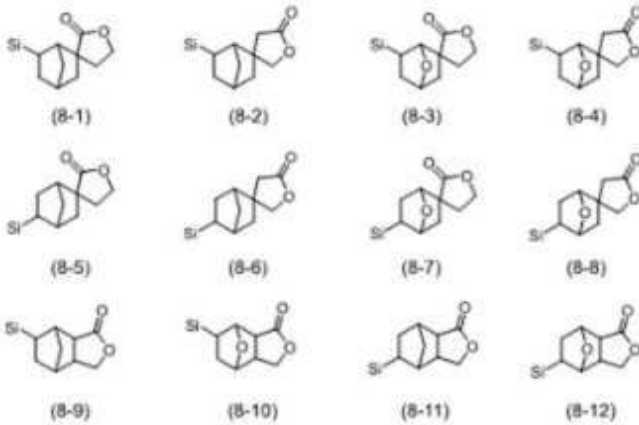
[0221]

[0222] [화학식 19]



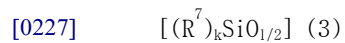
[0223]

[0224] [화학식 20]



[0225]

[0226] [일반식 (3)으로 나타내어지는 제 3 구성 단위]



[0228] 일반식 (3) 중, R^7 은 할로젠기, 알콕시기, 및 히드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기이다.

[0229] k는 0 이상 4 미만의 수, l은 0 초과 4 이하의 수이고, k+l=4이다.

[0230] 또한, k는 0 이상 3 이하의 수인 것이 바람직하다. l은 1 이상 4 이하의 수인 것이 바람직하다.

[0231] 상술한 바와 같이, 일반식 (3) 중의 $O_{1/2}$ 는, Q1~Q4 유닛으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지고 있으면 된다. 또한, Q0 유닛을 포함하고 있어도 된다.

[0232] Q0 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손이 전부 가수 분해·중축합 가능한 기(할로젠기, 알콕시기, 또는 히드록시기 등, 실록산 결합을 형성할 수 있는 기)인 구조

[0233] Q1 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 1개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 3개가 전부 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조

- [0234] Q2 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 2개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 2개가 전부 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조
- [0235] Q3 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 중, 3개가 실록산 결합을 형성하고, 나머지 1개가 상기 가수 분해·중축합 가능한 기인 구조
- [0236] Q4 유닛 : Si 원자의 4개의 결합손 전부 실록산 결합을 형성한 구조
- [0237] 일반식 (3)으로 나타내어지는 제 3 구성 단위는, 유기 성분을 최대한 배제한 SiO₂에 가까운 구조를 가지는 점에서, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막이나 패턴 경화막에, 내열성이나 투명성, 약액 내성을 부여할 수 있다.
- [0238] 일반식 (3)으로 나타내어지는 제 3 구성 단위는, 테트라알콕시실란, 테트라할로실란(예를 들면, 테트라클로로실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란 등), 또는 그들의 올리고머를 원료로 하고, 이것을 가수 분해·중축합함으로써 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개 중에 포함할 수 있다.
- [0239] 올리고머로서는, 실리케이트 40(평균 5량체, 다마화학공업주식회사제), 에틸실리케이트 40(평균 5량체, 콜코트주식회사제), 실리케이트 45(평균 7량체, 다마화학공업주식회사제), M실리케이트 51(평균 4량체, 다마화학공업주식회사제), 메틸실리케이트 51(평균 4량체, 콜코트주식회사제), 메틸실리케이트 53A(평균 7량체, 콜코트주식회사제), 에틸실리케이트 48(평균 10량체, 콜코트주식회사제), EMS-485(에틸실리케이트와 메틸실리케이트의 혼합품, 콜코트주식회사제) 등의 실리케이트 화합물을 들 수 있다. 취급 용이의 관점에서, 실리케이트 화합물이 적합하게 이용된다.
- [0240] 수지 조성물 중의 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개에 포함되는 Si 원자의 총량을 100몰%로 했을 때, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위(제 1 구성 단위)가 5몰%~100몰% 포함되는 것이 바람직하다. 8몰%~100몰% 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0241] 또한, 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개가, 제 1 구성 단위 외에, 제 2 구성 단위나 제 3 구성 단위를 포함하는 경우, 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개 중의 각 구성 단위의 Si 원자에서의 비율은, 각각, 제 2 구성 단위가 0~80몰%, 제 3 구성 단위가 0~90몰%(단, 제 2 구성 단위와 제 3 구성 단위가 합계로 1~95몰%)의 범위가 바람직하다.
- [0242] 또한, 제 2 구성 단위는, 보다 바람직하게는 2~70몰%, 더 바람직하게는 5~40몰%로 해도 된다.
- [0243] 또한, 제 3 구성 단위는, 보다 바람직하게는 5몰% 미만 또는 50몰% 초과, 더 바람직하게는 5몰% 미만 또는 60몰% 초과 범위로 해도 된다. 또한, 제 3 구성 단위가 5몰% 미만인 경우, 하한은 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 0몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0몰% 초과로 해도 된다. 또한, 제 3 구성 단위가 50몰% 초과인 경우, 상한은 한정되는 것은 아니지만 예를 들면 95몰% 이하로 해도 된다.
- [0244] Si 원자의 몰%는, 예를 들면, ²⁹Si-NMR에서의 피크 면적비로부터 구하는 것이 가능하다.
- [0245] [그 이외의 구성 단위(임의 성분)]
- [0246] 수지 조성물 중의 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개에는, 전술한 각 구성 단위 외에, 후술하는 (C) 용제에의 용해성이나 경화막 또는 패턴 경화막으로 했을 때의 내열성, 투명성 등의 조정의 목적으로, Si 원자를 포함하는 다른 구성 단위(이하, 간단히 「임의 성분」이라고 기재하는 경우도 있음)를 포함해도 된다. 당해 임의 성분은, 예를 들면 클로로실란 또는 알콕시실란을 들 수 있다. 또한, 클로로실란, 알콕시실란을 「그 밖의 Si 모노머」라고 부르는 경우가 있다.
- [0247] 클로로실란으로서, 구체적으로는, 디메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 디프로필디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 비스(3,3,3-트리플루오로프로필)디클로로실란, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 프로필트리클로로실란, 이소프로필트리클로로실란, 페닐트리클로로실란,

메틸페닐트리클로로실란, 트리플루오로메틸트리클로로실란, 펜타플루오로에틸트리클로로실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리클로로실란 등을 예시할 수 있다.

[0248] 알콕시실란으로서는, 구체적으로는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디프로폭시실란, 디메틸디페녹시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디프로폭시실란, 디에틸디페녹시실란, 디프로필디메톡시실란, 디프로필디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디페녹시실란, 비스(3,3,3-트리플루오로프로필)디메톡시실란, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 에틸트리프로폭시실란, 프로필트리프로폭시실란, 이소프로필트리프로폭시실란, 페닐트리프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 프로필트리아이소프로폭시실란, 이소프로필트리아이소프로폭시실란, 페닐트리아이소프로폭시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 펜타플루오로에틸트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란을 예시할 수 있다.

[0249] 상기 임의 성분은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0250] 그 중에서도, 얻어지는 패턴 경화막의 내열성과 투명성을 높이는 목적으로부터는, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란이 바람직하고, 얻어지는 패턴 경화막의 유연성을 높여 크랙 등을 방지하는 목적으로부터는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란이 바람직하다.

[0251] 수지 조성물 중의 중합체, 또는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 폴리실록산 화합물인 (a)와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중 적어도 1개에 포함되는 Si 원자의 총량을 100몰%로 했을 때의, 임의 성분으로서 포함되는 Si 원자의 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 0~99몰%, 바람직하게는 0~95몰%, 보다 바람직하게는 10~85몰%로 해도 된다.

[0252] [(B) 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위]

[0253] (B)는, 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위이다.

[0254] 또한, (b)는, 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물이다.

[0255] $[(R^1)_bMO_{c/2}]$ (1-A)

[0256] 일반식 (1-A) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, R^1 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다. b는 0 이상 4 미만의 수, c는 0 초과 4 이하의 수이고, $b+c=3$ 또는 4이다.

[0257] 여기서, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위에 있어서, b 및 c는, 이론값으로서는, b는 0~4의 정수, c는 0~4의 정수이다. 또한, $b+c=3$ 또는 4란, 이론값의 합계가 3 또는 4인 것을 가리키는 것으로 한다. 그러나, 예를 들면, Ti, Zr, Al, Hf, In, Sn 등을 측정할 수 있는 다핵 NMR 측정에 의해 얻어지는 값은, b 및 c는 각각 평균값으로서 얻어지기 때문에, 당해 평균값의 b는 사사오입하여 0 이상 4 이하가 되는 소수(단, $b<4.0$), c는 사사오입하여 0 이상 4 이하가 되는 소수(단, $c \neq 0$)여도 된다. 또한, 이론값 $c=0$ 은 구성 단위가 모노머인 것을 나타내고, 평균값 $c \neq 0$ 은, 화합물의 전부가 모노머가 아닌 것을 나타낸다. 따라서, 이론값으로서는, c는 0~4의 정수이고, 당해 다핵 NMR 측정에 의해 얻어지는 값으로서, c는 사사오입하여 0 이상 4 이하가 되는 소수(단, $c \neq 0$)이다란, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 포함하는 화합물 중에 모노머를 포함해도 되지만, 전부가 모노머인 구성이 아닌 것을 나타낸다.

[0258] 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위는, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 알콕시 화합물, 할로젠 화합물, 또는 그들의 올리고머를 원료로 하고, 당해 원료를 가수 분해·중축합함으로써 중합체, 또는, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 메탈록산 화합물인 (b) 중에 포함할 수 있다.

[0259] 그 중에서도, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시 화합물이나, 할로젠종이 염소인 할로젠 화합물이 바람직하다. 금속종에 관해서는, 불소계의 에칭 가스로의 제거가 용이한 Ge, Mo, 또는 W가 바람직하다. R^1 은 히드록시기, 할

로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 또는 페닐기인 것이 바람직하다.

- [0260] 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 부여하는 모노머를 알콕시 화합물로 예시하면, 게르마늄테트라메톡시드, 게르마늄테트라에톡시드, 게르마늄테트라프로폭시드, 게르마늄테트라부톡시드, 게르마늄테트라아밀옥사이드, 게르마늄테트라헥실옥사이드, 게르마늄테트라시클로펜톡시드, 게르마늄테트라시클로헥실옥사이드, 게르마늄테트라알릴옥사이드, 게르마늄테트라페녹시드, 게르마늄(모노, 디, 또는 트리)메톡시(모노, 디, 또는 트리)에톡시드, 게르마늄(모노, 디, 또는 트리)에톡시(모노, 디, 또는 트리)프로폭시드, 몰리브덴테트라에톡시드, 텅스텐테트라에톡시드, 텅스텐테트라페녹시드 등을 예시할 수 있다.
- [0261] 또한, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 부여하는 모노머를 할로젠 화합물로 예시하면, 테트라클로로게르마늄, 테트라브로모게르마늄, 메틸트리클로로게르마늄, 페닐트리클로로게르마늄 등을 예시할 수 있다.
- [0262] 상기 중합체 중의 (B)의 함유량은, 적절히 선택 가능하다. 예를 들면, (A)와 성분(B)의 합계를 100질량%로 했을 때에, (B)는 1질량%~90질량%로 하면, 경화막이나 패턴 경화막으로 했을 때에, 원하는 EUV광 감도로 조정하기 쉬운 점에서 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 10질량%~80질량%로 해도 된다.
- [0263] 마찬가지로 (a)와 (b)의 합계량에 대한 (b)의 함유량은, 적절히 선택 가능하다. 예를 들면, (a)와 (b)의 합계를 100질량%로 했을 때에, (b)는 1질량%~90질량%로 하면, 경화막이나 패턴 경화막으로 했을 때에, 원하는 EUV광 감도로 조정하기 쉬운 점에서 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 10질량%~80질량%로 해도 된다.
- [0264] 또한, 수지 조성물 중에 포함되는 (B)의 함유량이, 당해 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막을 X선 광전 분광법으로 측정했을 때에 일반식 (1-A) 중의 M원자의 합계 함유량이 0.3atm% 이상 20atm% 미만인 것이, EUV광 감도 향상과 에칭 선택성 향상의 관점에서 바람직하다.
- [0265] 마찬가지로, 수지 조성물 중에 포함되는 (b)의 함유량이, 당해 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막을 X선 광전 분광법으로 측정했을 때에 일반식 (1-A) 중의 M원자의 합계 함유량이 0.3atm% 이상 20atm% 미만인 것이, EUV광 감도 향상과 에칭 선택성 향상의 관점에서 바람직하다.
- [0266] 본 명세서에 있어서, 각 원소의 함유량은, X선 광전 분광법에 의해, 수소 원자를 제외한 검출된 원소의 존재 비율로서 측정된다. 각 원소의 함유량은, 구체적으로는, 장치로서 일본전자주식회사(JEOL)의 광전자 분광 장치(XPS), 예를 들면, JPS-9000MC를 이용하여, X선원으로서 MgK α (1253.6eV)를 이용하고, 측정 범위는 직경 6mm의 조건에서 측정할 수 있다.
- [0267] [(C) 용제]
- [0268] 일 실시형태에 있어서, 수지 조성물은,
- [0269] (C) 용제
- [0270] 를 더 포함할 수 있다.
- [0271] (C) 용제는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논, 젯산 에틸, γ -부티로락톤, 디아세톤알코올, 디글라임, 메틸이소부틸케톤, 아세트산 3-메톡시부틸, 2-헵타논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 글리콜류, 글리콜에테르류 및 글리콜에테르에스테르류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0272] 글리콜, 글리콜에테르, 글리콜에테르에스테르의 구체예로서는, 주식회사다이셀제의 셀룰(등록상표), 도호화학공업주식회사제의 하이솔브(등록상표) 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 시클로헥사놀아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜멜틸-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리아세틴, 1,3-부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 디프로필렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 트리프로필렌글리콜-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0273] 일 실시형태에 있어서, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물을 10질량부로 했을 때에, 수지 조성물이나 감광성 수지 조성물에 포함되는 (C) 용제의 양은, 50질량부 이상 내지 500질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다

바람직하게는, 80질량부 이상 내지 400질량부 이하이다. 용제의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 적당한 막 두께로 균일화한 수지막을 도포 성막하기 쉬워진다. 또한, (C) 용제는, 상기의 용매로부터 2 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0274] [첨가제(임의 성분)]

[0275] 일 실시형태에 있어서, 수지 조성물에는, 수지 조성물의 우수한 특성을 현저하게 손상하지 않는 범위에 있어서, 하기의 성분을 첨가제로서 함유할 수 있다.

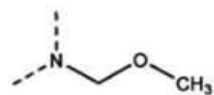
[0276] 예를 들면, 도포성, 레벨링성, 성막성, 보존 안정성 또는 소포성 등을 향상시키는 목적으로, 계면 활성제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 시판되고 있는 계면 활성제인, DIC주식회사제의 상품명 메가팍, 품번 F142D, F172, F173 또는 F183, 스미토모쓰리엠주식회사제의 상품명 플로라드, 품번 FC-135, FC-170C, FC-430 또는 FC-431, AGC세이메키컬주식회사제의 상품명 서프론, 품번 S-112, S-113, S-131, S-141 또는 S-145, 또는 도레이·다우코닝실리콘주식회사제, 상품명 SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032 또는 SF-8428을 들 수 있다.

[0277] 이들 계면 활성제를 첨가하는 경우, 그 배합량은, (A) 또는 (a) 100질량부에 대하여, 0.001질량부 이상, 10질량부 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 메가팍은 DIC주식회사의 불소계 첨가제(계면 활성제·표면 개질제)의 상품명, 플로라드는 스미토모쓰리엠주식회사제의 불소계 계면 활성제의 상품명, 및 서프론은 AGC세이메키컬주식회사의 불소계 계면 활성제의 상품명이고, 각각 상표 등록되어 있다.

[0278] 그 밖의 성분으로서, 얻어지는 경화막 또는 패턴 경화막의 약액 내성을 향상시키는 목적으로 경화제를 배합할 수 있다. 당해 경화제로서는, 멜라민 경화제, 요소 수지 경화제, 다염기산 경화제, 이소시아네이트 경화제 또는 에폭시 경화제를 예시할 수 있다. 당해 경화제는 주로, (A)나 (B) 또는 (a)나 (b)에 포함되는, 히드록시기나 알콕시기와 반응하여, 가교 구조를 형성한다고 생각할 수 있다.

[0279] 구체적으로는, 이소포론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트 또는 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 이소시아네이트류, 및 그 이소시아누레이트, 블록 이소시아네이트 또는 뷰렛체 등, 알킬화 멜라민, 메틸올멜라민, 이미노멜라민 등의 멜라민 수지 또는 요소 수지 등의 아미노 화합물, 또는 비스페놀 A 등의 다가 페놀과 에피클로로히드린과의 반응으로 얻어지는 2개 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 경화제를 예시할 수 있다. 구체적으로는, 식 (11)로 나타내어지는 구조를 가지는 경화제가 보다 바람직하고, 구체적으로는 식 (11a)~(11d)로 나타내어지는 멜라민 유도체나 요소 유도체(상품명, 산와케미컬주식회사제)를 들 수 있다(또한 식 (11) 중, 파선은 결합손을 의미한다).

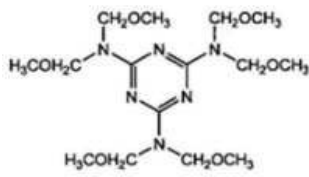
[0280] [화학식 21]



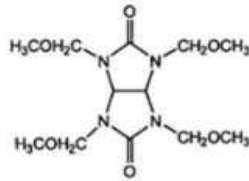
(11)

[0281]

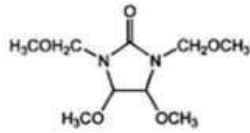
[0282] [화학식 22]



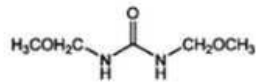
니카렉 MW-30HM
(11a)



니카렉 MX-270
(11b)



니카렉 MX-280
(11c)



니카렉 MX-290
(11d)

[0283]

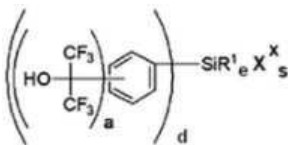
[0284] 이들 경화제를 첨가하는 경우, 그 배합량은, (A) 또는 (a) 100질량부에 대하여, 0.001질량부 이상 10질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0285] [수지 조성물의 제조 방법]

[0286] <1> 원료 모노머를 이용한 중축합

[0287] 제 1 구성 단위의 원료인 일반식 (9)로 나타내어지는 할로실란류나 일반식 (10)으로 나타내어지는 알콕시실란과, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 원료인 후술의 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을, 가수 분해 중축합함으로써, 상기 (A)와 상기 (B)를 가지는 중합체를 제조하고, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 중합체에 대하여, 후술의, 용제에 의한 희석, 농축, 추출, 수세, 이온 교환 수지 정제 및 여과로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 조작(이후, 간단히 「후술의 일련의 조작」이라고 기재하는 경우가 있음)을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다.

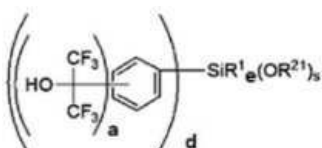
[0288] [화학식 23]



(9)

[0289]

[0290] [화학식 24]



(10)

[0291]

[0292] 일반식 (9) 및 일반식 (10)에 있어서, X^x는 할로젠 원자이고, R²¹은 알킬기이며, a는 1~5, d는 1~3, e는 0~2, s는 1~3의 정수이고, d+e+s=4이다.

[0293] 특히, 가수 분해 중축합의 제어의 용이성의 관점에서,

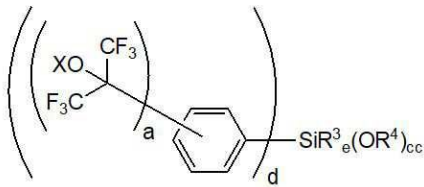
[0294] 하기 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물과,

[0295] 하기 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을, 가수 분해 중축합함으로써,

[0296] 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구성 단위와, 하기 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위를 가지는 중합체를

제조하고, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 중합체에 대하여, 후술의 일련의 조작을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다.

[0297] [화학식 25]



[0298]

(1y)

[0299]

[0300] $M(R^8)_m(R^9)_n(1-2)$

[0301] 일반식 (1y) 중, R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다.

[0302] R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다.

[0303] a는 1~5의 수이다. d는 1 이상 3 이하의 수이다.

[0304] e는 0 이상 2 이하의 수이다. cc는 1 이상 3 이하의 수이다.

[0305] $d+e+cc=4$ 이다.

[0306] X는 수소 원자 또는 산불안정성기이다.

[0307] 일반식 (1-2) 중, M은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0308] R^8 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다.

[0309] R^9 는 탄소수 1~5의 알콕시기 또는 할로젠이다.

[0310] m은 0 이상 3 이하의 수이고, n은 1 이상 4 이하의 수이고, $m+n=3$ 또는 4이다.

[0311] 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물의 바람직한 예로서는, M은 Ge, Mo 및 W로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. R^8 은 할로젠기, 탄소수 1 이상 5 이하의 알콕시기이다. 구체적으로는, 게르마늄테트라메톡시드, 게르마늄테트라에톡시드, 게르마늄테트라프로폭시드, 게르마늄테트라부톡시드, 게르마늄테트라아밀옥사이드, 게르마늄테트라헥실옥사이드, 게르마늄테트라시클로펜톡시드, 게르마늄테트라시클로헥실옥사이드, 게르마늄테트라알릴옥사이드, 게르마늄테트라페녹시드, 게르마늄(모노, 디, 또는 트리)메톡시(모노, 디, 또는 트리)에톡시드, 게르마늄(모노, 디, 또는 트리)에톡시(모노, 디, 또는 트리)프로폭시드, 몰리브덴테트라에톡시드, 텅스텐테트라에톡시드, 텅스텐테트라페녹시드, 테트라클로로게르마늄, 테트라브로모게르마늄, 메틸트리클로로게르마늄, 페닐트리클로로게르마늄 등을 들 수 있다.

[0312] <2> 미리 올리고머화한 원료를 이용한 중축합

[0313] 제 1 구성 단위의 원료인, 일반식 (9)로 나타내어지는 할로실란류나, 일반식 (10)으로 나타내어지는 알콕시실란이나, 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물을, 미리 가수 분해 중축합함으로써 올리고머화하고, 그것과 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 원료인 후술의 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을, 가수 분해 중축합함으로써, 상기 (A)와 상기 (B)를 가지는 중합체를 제조하여, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 중합체에 대하여, 후술의 일련의 조작을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다.

[0314] 또한, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 원료인 후술의 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을 미리 가수 분해 중축합함으로써 올리고머화하고, 그것과 제 1 구성 단위의 원료인, 일반식 (9)로 나타내어지는 할

로실란류나, 일반식 (10)으로 나타내어지는 알콕시실란이나, 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물을, 가수 분해 중축합함으로써, 상기 (A)와 상기 (B)를 가지는 중합체를 제조하여, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 중합체에 대하여, 후술의 일련의 조작을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다.

[0315] 또한, 제 1 구성 단위의 원료인, 일반식 (9)로 나타내어지는 할로실란류나, 일반식 (10)으로 나타내어지는 알콕시실란이나, 일반식 (1y)로 나타내어지는 규소 화합물을, 미리 가수 분해 중축합함으로써 올리고머화합과 함께, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 원료인 후술의 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물을 미리 가수 분해 중축합함으로써 올리고머화하고, 쌍방의 올리고머를 혼합하여 가수 분해 중축합함으로써, 상기 (A)와 상기 (B)를 가지는 중합체를 제조하여, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 중합체에 대하여, 후술의 일련의 조작을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다.

[0316] 또한, 상술의 올리고머는, 2량체~5량체인 것이 바람직하다.

[0317] 상술의 <1> 및 <2>에 있어서의 가수 분해 중축합에서는, 필요에 따라, 임의 성분인, 상술한 제 2 구성 단위를 얻기 위한 모노머, 상술한 제 3 구성 단위를 얻기 위한 모노머나, 그 밖의 상술한 Si 모노머를 첨가하여 행해도 된다. 또한 상기 임의 성분은 미리 올리고머화된 것을 첨가하는 것이어도 된다.

[0318] 본 가수 분해 중축합 반응은, 할로실란류(바람직하게는 클로로실란)나 알콕시실란의 가수 분해 및 축합 반응에 있어서의 일반적인 방법으로 행할 수 있다.

[0319] 구체예로서 모노머 원료를 이용하는 양태를 들어 설명한다. 먼저, 상기 (A), 상기 (B)의 원료인 할로실란류나 알콕시실란을 실온(특히 가열 또는 냉각하지 않은 분위기 온도를 말하며, 통상, 약 15℃ 이상 약 30℃ 이하이다. 이하 동일)에서 반응 용기 내에 소정량 채취한 후, 할로실란류나 알콕시실란을 가수 분해하기 위한 물과, 중축합 반응을 진행시키기 위한 촉매, 소망에 따라 반응 용매를 반응 용기 내에 첨가하여 반응 용액으로 한다. 이 때의 반응 자재의 투입 순서는 이에 한정되지 않고, 임의의 순서로 투입하여 반응 용액으로 할 수 있다. 또한, 임의 성분을 병용하는 경우에는, 상기 할로실란류나 알콕시실란과 마찬가지로 반응 용기 내에 첨가하면 된다.

[0320] 이어서, 이 반응 용액을 교반하면서, 소정 시간, 소정 온도에서 가수 분해 및 축합 반응을 진행시킴으로써, 상기 (A)와 상기 (B)를 가지는 중합체를 포함하는 수지 조성물을 얻을 수 있다. 가수 분해 축합에 필요한 시간은, 촉매의 종류에도 다르지만 통상, 3시간 이상 24시간 이하, 반응 온도는 실온(예를 들면, 25℃) 이상 200℃ 이하이다. 가열을 행하는 경우는, 반응계 중의 미반응 원료, 물, 반응 용매 및/또는 촉매가, 반응계 밖으로 증류 제거되는 것을 막기 위해, 반응 용기를 폐쇄계로 하거나, 콘덴서 등의 환류 장치를 장착하여 반응계를 환류시키는 것이 바람직하다. 반응 후에는, 수지 조성물의 핸들링의 관점에서, 반응계 내에 잔존하는 물, 생성되는 알코올, 및 촉매를 제거하는 것이 바람직하다. 물, 알코올, 촉매의 제거는, 추출 작업으로 행해도 되고, 톨루엔 등의 반응에 악영향을 주지 않는 용매를 반응계 내에 첨가하여, 딥 스타크관에서 공비 제거해도 된다.

[0321] 가수 분해 및 축합 반응에 있어서 사용하는 물의 양은, 특별히 한정되지 않는다. 반응 효율의 관점에서, 원료인 알콕시실란이나 할로실란류에 함유되는 가수 분해성기(알콕시기나 할로겐 원자기, 양방 포함하는 경우는 알콕시기 및 할로겐 원자기)의 전체 몰수에 대하여, 0.01배 이상 15배 이하인 것이 바람직하다.

[0322] 중축합 반응을 진행시키기 위한 촉매에 특별히 제한은 없지만, 산 촉매, 염기 촉매가 바람직하게 이용된다. 산 촉매의 구체예로서는 염산, 질산, 황산, 불산, 인산, 아세트산, 옥살산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 캄페술폰산, 벤젠술폰산, 토실산, 포름산, 말레산, 말론산, 또는 숙신산 등의 다가 카르본산 또는 그 무수물 등을 들 수 있다. 염기 촉매의 구체예로서는, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 디에틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 수산화테트라메틸암모늄 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량으로서는, 원료인 알콕시실란이나 할로실란류에 함유되는 가수 분해성기(알콕시기나 할로겐 원자기, 양방 포함하는 경우는 알콕시기 및 할로겐 원자기)의 전체 몰수에 대하여, 0.001배 이상 0.5배 이하인 것이 바람직하다.

[0323] 가수 분해 및 축합 반응에서는, 반드시 반응 용매를 이용할 필요는 없고, 원료 화합물, 물, 촉매를 혼합하여, 가수 분해 축합할 수 있다. 한편, 반응 용매를 이용하는 경우, 그 종류는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, 원료 화합물, 물, 촉매에 대한 용해성의 관점에서, 극성 용매가 바람직하고, 더 바람직하게는 알코올계 용매이다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 디아세톤알코올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다. 반응 용매를 이용하는 경우의 사용량으로서는, 가수 분해 축

합 반응을 균일계로 진행시키는 것에 필요한 임의량을 사용할 수 있다. 또한 (C) 용제를 반응 용매에 이용해도 된다.

- [0324] <3> 미리 폴리머화하여 얻은 (a)와 (b)의 블렌드
- [0325] 또한, 적어도, 미리 폴리머화하여 얻은 상기 (a)와, 상기 (b)를 공지 방법에 의해 혼합함으로써 상기 (a)와 상기 (b)를 포함하는 혼합물을 제조하고, 그것을 수지 조성물로서 이용해도 된다. 또는, 당해 혼합물에 대하여, 후술의 일련의 조작을 행하여 수지 조성물을 제조해도 된다. 혼합 시에, 원료 유래의 성분의 석출이 생기지 않도록 분산시키는 것이 바람직하다. 그 때문에, (C) 용제를 더 함유시켜도 된다. (a)의 일반식 (1)로 나타내어지는 제 1 구성 단위 중의 HFIP기가, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Pd, Ag, Sn, Cs, Ba, W 및 Hf 등의 EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 (b)와의 상용성을 높이고, 또한, 원료 유래의 성분의 석출, 특히 (b)의 석출을 억제할 수지 조성물 및 감광성 수지 조성물을 실현할 수 있다.
- [0326] [일반식 (1)의 구성 단위의 원료 화합물의 합성 방법]
- [0327] 일반식 (1)의 제 1 구성 단위를 부여하기 위한 중합 원료인, 식 (10)이나 일반식 (1y)로 나타내어지는 알콕시실란류, 및, 식(9)로 나타내어지는 할로실란류는, 국제공개2019/167770에 기재된 공지 화합물이고, 공지 문헌의 설명에 따라 합성하면 된다.
- [0328] 상기 <1>, <2>에서 서술한 가수 분해 중축합에 있어서, 제 1 구성 단위의 원료와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 원료의 비율은, 제 1 구성 단위와 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위의 합계를 100질량%로 했을 때에, 일반식 (1-A)로 나타내어지는 구성 단위가 1질량%~90질량%가 되는 비율이 바람직하다.
- [0329] 또한, 상기 <3>에서 서술한 (a)와 (b)의 블렌드에 있어서, (a)와 (b)의 합계를 100질량%로 했을 때에, (b)가 1질량%~90질량%가 되는 비율이 바람직하다.
- [0330] 또한, 상기 <1>, <2>에서 얻어지는 중합체의 분자량은, 중량 평균 분자량으로 500~50000으로 해도 되고, 바람직하게는 800~40000, 더 바람직하게는 1000~30000의 범위이다. 당해 분자량은, 촉매의 양이나 중합 반응의 온도를 조정함으로써, 원하는 범위 내로 하는 것이 가능하다.
- [0331] 또한, 상기 <3>에서 서술한 (a)와 (b)의 블렌드 후의 분자량은, 중량 평균 분자량으로 500~50000으로 해도 되고, 바람직하게는 800~40000, 더 바람직하게는 1000~30000의 범위이다. 당해 분자량은, (a)와 (b)의 혼합 비율이나, (a)와 (b)의 각각의 분자량을 조정함으로써, 원하는 범위 내로 하는 것이 가능하다.
- [0332] 일 실시형태에 있어서, 상기 <1>, <2>에서 가수 분해 중축합할 때에, 또는 그 전에, 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물에 킬레이트화제를 첨가하면, 당해 가수 분해 중축합의 반응 균일성이 향상하기 때문에, 바람직하다.
- [0333] 또한, 상기 <3>에서 미리 폴리머화한 (b)를 얻을 때의 가수 분해 중축합 시에, 또는 그 전에, 일반식 (1-2)로 나타내어지는 금속 화합물에 킬레이트화제를 첨가하면, 당해 가수 분해 중축합의 반응 균일성이 향상하기 때문에, 바람직하다.
- [0334] 킬레이트화제의 예로서는, 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 디벤조일메탄 등의 β-디케톤, 아세토아세트산 에틸, 벤조일아세트산 에틸 등의 β-케토산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0335] 여기서, 상기 <1>~<3>에서 서술한 「일련의 조작」에 관하여 설명한다.
- [0336] 회석에 이용하는 용제에는, 상술한 (C) 용제로부터 선택되는 1 이상의 용제를 이용할 수 있기 때문에, 상세한 설명은 생략한다. 또한, 중합체를 용제에 의해 회석하거나 또는 농축할 때의 농도는, 수지 조성물에 요구되는 농도로 하면 되고, 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 수지 조성물 100질량부에 대하여, 중합체를 0.5질량부 이상 100질량부 이하로 해도 된다.
- [0337] 또한, 농축은, 이베퍼레이터 등의 일반적인 방법을 채용해도 된다.
- [0338] 또한, 추출은, 분액 깔때기를 이용하는 일반적인 방법을 채용해도 된다. 상술의 중합체의 제조에 있어서, 가수 분해 중축합 반응 후에 계(系) 내에 잔존하는 물, 생성하는 알코올, 및 촉매를 추출에 의해 제거해도 된다.
- [0339] 또한, 상술의 중합체가 물과 분층(分層)하는 경우는 수세해도 되고, 상술의 중합체를 물과 분층하는 용매에 용해시켜 유기 용액으로 하여 수세해도 된다.
- [0340] 또한, 이온 교환 수지 정제는, 시판의 이온 교환 수지에 접촉시킴으로써 계 내의 금속 함유량을 저감하는 것이

어도 된다.

- [0341] 또한, 여과는, 일반적인 방법에 의해 계 내의 과티클 등의 불용물을 저감하는 것이어도 된다.
- [0342] 또한, 상기 일반식 (1-A)의 M으로 나타내어지는 원자와, 상기 일반식 (1)의 Si 원자가 산소 원자를 개재하여 결합을 형성하기 쉬워, 보다 균일한 수지 조성물이 얻어지기 쉬운 점에서, 상기 <1>~<3>에서 서술한 수지 조성물의 제조 방법 중, <1> 및 <2>가 바람직하고, 특히 <1>이 바람직하다.
- [0343] [경화막]
- [0344] 본 수지 조성물을 기재 상에 도포하고, 경화시킴으로써 경화막을 형성할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 수지 조성물을 기재 상에 도포한 후, 80℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 가열함으로써 수지 조성물을 고화시켜, 경화막을 형성할 수 있다.
- [0345] [다층막을 갖는 기관]
- [0346] 일 실시형태에 있어서, 본 수지 조성물을 경화시킨 경화막을 하층막에 이용한 다층막을 갖는 기관을 제공할 수도 있다. 도 1의 S0에 다층막을 갖는 기관(100)의 일례를 나타낸다. 다층막을 갖는 기관(100)은, 예를 들면, 기재(101) 상에, 유기층(103)과, 유기층(103) 상에 상기 수지 조성물의 경화물인 레지스트의 하층막(105)과, 하층막(105) 상에 레지스트층(107)을 가진다.
- [0347] 기재(101)를 준비한다. 기재(101)로서는, 형성되는 패턴을 갖는 기관의 용도에 따라, 실리콘 웨이퍼, 금속, 유리, 세라믹, 플라스틱제의 기재로부터 선택된다. 구체적으로는, 예를 들면 반도체나 디스플레이 등에 사용되는 기재로서, 실리콘, 질화규소, 유리, 폴리이미드(캡톤), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등을 들 수 있다. 또한, 기재(101)는 표면에, 실리콘, 금속, 유리, 세라믹, 수지 등의 임의의 층을 가지고 있어도 되고, 「기재 상」이란, 기재 표면이어도, 당해 층을 개재해도 되는 것으로 한다.
- [0348] 유기층(103)을 형성하기 위한 유기물 도포액을 기재(101)에 도포한다. 유기층(103)을 형성하기 위해 이용하는 유기물 도포액으로서, 예를 들면, 페놀 구조, 비스페놀 구조, 나프탈렌 구조, 플루오렌 구조, 카르바졸 구조 등을 가지는 노볼락 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트 수지 또는 폴리이미드 수지를 함유한 도포액 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 유기층(103)의 두께는, 5nm 이상 20000nm 이하로 할 수 있다.
- [0349] 기재(101) 상으로의 도포 방법으로서, 스핀 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 바 코트, 애플리케이션, 잉크젯 또는 롤 코터 등, 공지의 도포 방법을 특별히 제한 없이 이용할 수 있다.
- [0350] 그 후, 유기물 도포액을 도포한 기재(101)를 가열함으로써, 유기층(103)을 얻을 수 있다. 가열 처리는, 얻어지는 유기층(103)이 용이하게 유동이나 변형하지 않을 정도로 용제를 제거할 수 있으면 되고, 예를 들면 100~400℃, 30초 이상 30분 이하의 조건에서 가열하면 된다.
- [0351] 다음에, 유기층(103) 상에 본 수지 조성물을 도포하여, 경화시킴으로써, 레지스트의 하층막(105)을 얻을 수 있다. 본 수지 조성물을 도포하는 방법은, 상술한 도포 방법을 이용할 수 있다. 또한, 80℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 가열함으로써 수지 조성물을 고화시켜, 하층막(105)을 형성할 수 있다.
- [0352] 또한, 하층막(105)의 두께는, 5nm 이상 500nm 이하로 할 수 있다.
- [0353] 하층막(105) 상에 레지스트액을 도포하고, 가열함으로써, 레지스트층(107)을 형성할 수 있다. 다층막을 갖는 기관(100)에 이용 가능한 레지스트 재료는 특별히 한정되지는 않는다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 레지스트층(107)은, 포지티브형의 레지스트 재료로 구성되어도 되고, 네거티브형의 레지스트 재료로 구성되어도 된다. 이상의 공정에 의해, 본 실시형태에 관련되는 다층막을 갖는 기관(100)을 형성할 수 있다.
- [0354] [다층막을 갖는 기관을 이용한 패턴링 방법]
- [0355] 다음에, 본 다층막을 갖는 기관을 이용한 패턴링 방법(본 명세서에 있어서, 「패턴을 갖는 기관의 제조 방법」이라고도 부르는 경우가 있음)에 관하여 설명한다. 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 관련되는 패턴을 갖는 기관(150)의 제조 방법을 설명하는 모식도이다.
- [0356] 패턴을 갖는 기관(150)의 제조 방법은, 다음의 제 0~5 공정을 포함할 수 있다.
- [0357] 제 0 공정 : 본 다층막을 갖는 기관(100)을 준비하는 공정

- [0358] 제 1 공정 : 차광판(포토마스크)(109)을 개재하여 레지스트층(107)을 노광한 후, 노광된 레지스트층(107)을 현상액으로 현상하여 패턴을 얻는 공정
- [0359] 제 2 공정 : 레지스트층(107)의 패턴을 개재하여, 하층막(105)의 드라이 에칭을 행하여, 하층막(105)의 패턴을 얻는 공정
- [0360] 제 3 공정 : 하층막(105)의 패턴을 개재하여, 유기층(103)의 드라이 에칭을 행하여, 유기층(103)에 패턴을 얻는 공정
- [0361] 제 4 공정 : 유기층(103)의 패턴을 개재하여, 기재(101)의 드라이 에칭을 행하여, 기재(101)에 패턴을 얻는 공정
- [0362] 제 5 공정 : 유기층(103)을 제거하여, 패턴을 갖는 기관(150)을 얻는 공정
- [0363] [제 0 공정]
- [0364] 본 다층막을 갖는 기관(100)을 준비하는 공정(공정 S0)은, 상술한 다층막을 갖는 기관(100)의 제조 공정에 준하여 행해도 되어, 상세한 설명은 생략한다.
- [0365] [제 1 공정]
- [0366] 다음에, 제 0 공정에서 준비한 본 다층막을 갖는 기관(100)을, 목적의 패턴을 형성하기 위한 원하는 형상의 차광판(포토마스크)(109)으로 차광하여, 광을 레지스트층(107)에 조사하는 노광 처리를 함으로써, 노광 후의 레지스트층(107)이 얻어진다. 노광 후의 레지스트층(107)은, 노광된 부분인 노광부와 노광되지 않은 부분을 포함한다.
- [0367] 노광 처리에는, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 광원으로서, 광원 파장이 1nm~600nm의 범위의 광선을 이용할 수 있다. 구체적으로 예시하면, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), 또는 EUV광(파장 6nm~27nm, 바람직하게는 13.5nm) 등을 이용할 수 있다. 노광량은, 사용하는 광 유기성 화합물의 종류나 양, 제조 공정 등에 맞춰 조절할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1~10000mJ/cm² 정도, 바람직하게는 10~5000mJ/cm² 정도라고 해도 된다.
- [0368] 본 실시형태에 있어서는, 레지스트층(107)의 바로 아래에 배치된 하층막(105)이, EUV 흡광도가 높은 금속종을 포함하는 균일액인 수지 조성물에 의해 형성되어 있기 때문에, 하층막(105)으로부터 레지스트층(107) 측에 EUV 광자로부터의 2차 전자를 되돌려, EUV광 감도를 높일 수 있다.
- [0369] 노광 후, 필요에 따라 현상 공정 전에 노광 후 가열을 행할 수도 있다. 또한, 노광 후 가열의 온도는 이용하는 레지스트 재료에 적합한 온도 범위에서 행하면 되고, 또한, 노광 후 가열의 시간도 이용하는 레지스트 재료에 적합한 시간으로 행하면 되고, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0370] 다음에, 제 1 공정에서 얻어진, 노광 후의 레지스트층(107)을 현상함으로써, 노광부가 제거되어, 원하는 형상의 패턴을 형성할 수 있다(공정 S1. 또한, 도 1은 포지티브형의 패턴 경화막의 제조 방법의 설명도이지만, 네거티브형의 패턴 경화막을 얻는 경우는, 현상함으로써 노광부 이외가 제거되어, 차광판(109)으로 차광되어 있지 않은, 이른바, 노광부인 레지스트층(107)이 패턴이 된다.
- [0371] 현상이란, 알칼리성의 용액을 현상액으로서 이용하여, 미노광부 또는 노광부를 용해, 세정 제거함으로써, 패턴을 형성하는 것이다.
- [0372] 이용하는 현상액으로서, 소정의 현상법으로 원하는 레지스트층을 제거할 수 있는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0373] 현상법으로서, 침지법, 패들법, 스프레이법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있고, 현상 시간은, 레지스트 재료에 따라 설정할 수 있다. 그 후, 필요에 따라 세정, 린스, 건조 등을 행하여, 목적의 레지스트층(107)을 형성할 수 있다.
- [0374] [제 2 공정]
- [0375] 레지스트층(107)의 패턴을 개재하여, 하층막(105)의 드라이 에칭을 행한다(공정 S2). 제 2 공정에 있어서, 불소계 가스에 의해 하층막(105)의 드라이 에칭을 행할 수 있다. 상기 레지스트층(107)의 패턴이 보호막이 되어, 드라이 에칭 후에 당해 레지스트층(107)은, 막두께가 감소하여 남거나, 소실된다. 도 1의 공정 S2에서는, 레지

스트층(107)의 패턴이 드라이 에칭 후에 소실된다고 하여 기재하고 있다. 하층막(105)의 드라이 에칭에 이용하는 불소계 가스로서는, CF_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_3F_6 , C_4F_6 , C_4F_8 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0376] [제 3 공정]

[0377] 다음에, 하층막(105)의 패턴을 개재하여, 유기층(103)의 드라이 에칭을 행하여, 유기층(103)에 패턴을 얻는다(공정 S3). 제 3 공정에 있어서, 산소계 가스에 의해 유기층(103)의 드라이 에칭을 행할 수 있다. 상기 하층막(105)의 패턴이 보호막이 되어, 드라이 에칭 후에 당해 하층막(105)은, 막두께가 감소하여 남거나, 소실된다. 도 1의 공정 S3에서는, 하층막(105)의 패턴이 드라이 에칭 후에 소실된다고 하여 기재하고 있다. 유기층(103)의 드라이 에칭에 이용하는 산소계 가스로서는, O_2 , CO , CO_2 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0378] [제 4 공정]

[0379] 다음에, 유기층(103)의 패턴을 개재하여, 기재(101)의 드라이 에칭을 행하여, 기재(101)에 패턴을 얻는다(공정 S4). 제 4 공정에 있어서, 불소계 가스 또는 염소계 가스에 의해 기재의 드라이 에칭을 행할 수 있다. 당해 하층막(103)의 패턴이 보호막이 되어, 드라이 에칭 후에 막두께가 감소하여 남거나, 거의 소실된다. 도 1의 공정 S4에서는, 하층막(103)의 패턴이 드라이 에칭 후에 잔존한다고 하여 기재하고 있다. 기재(101)의 드라이 에칭에 이용하는 불소계 가스 또는 염소계 가스로서는, CF_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_3F_6 , C_4F_6 , C_4F_8 , 삼불화염소, 염소, 트리클로로 보란, 디클로로보란 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0380] [제 5 공정]

[0381] 패턴을 형성한 후에, 유기층(103)을 제거함(만약 레지스트층(107)이나 하층막(105)도 남아있는 경우는 이들도 제거함)으로써, 원하는 패턴을 가지는 패턴을 갖는 기관(150)을 얻을 수 있다(공정 S5).

[0382] 이상 설명한 바와 같이, 다층막을 갖는 기관(100)이, EUV 흡광도가 높은 금속층을 포함하는 균일액인 수지 조성물에 의해 형성된 하층막(105)을 레지스트층(107)의 바로 아래에 가지기 때문에, 하층막(105)으로부터 레지스트층(107)측에 EUV 광자로부터의 2차 전자를 되돌려, EUV광 감도를 높여, 미세한 패턴을 가지는 패턴을 갖는 기관(150)을 얻을 수 있다.

[0383] [감광성 수지 조성물]

[0384] 일 실시형태에 있어서, 본 수지 조성물을 감광성 수지 조성물로서 이용할 수도 있다. 이 경우, 감광성 수지 조성물은, 본 수지 조성물에 더하여, 광 유기성 화합물(D)을 더 포함한다.

[0385] [(D) 광 유기성 화합물]

[0386] (D) 광 유기성 화합물로서는, 예를 들면, 나프토퀴논디아지드, 광산 발생제, 광염기 발생제 및 광라디칼 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0387] 퀴논디아지드 화합물은, 노광하면 질소 분자를 방출하여 분해하고, 분자 내에 카르보산기가 생성되기 때문에, 상기의 감광성 도포액으로부터 얻어지는 감광성 도포막의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 향상시킨다. 또한, 미노광 부위에 있어서는 감광성 도포막의 알칼리 용해성을 억제한다. 이 때문에, 퀴논디아지드 화합물을 함유하는 감광성 도포막은, 미노광 부위와 노광 부위에 있어서 알칼리 현상액에 대한 용해성의 콘트라스트가 생겨, 포지티브형의 패턴을 형성할 수 있다.

[0388] 퀴논디아지드 화합물은, 예를 들면, 1,2-퀴논디아지드기 등, 퀴논디아지드기를 가지는 화합물이다. 1,2-퀴논디아지드 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-4-술폰산, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술폰산, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-4-술폰닐클로라이드, 및 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술폰닐클로라이드를 들 수 있다. 퀴논디아지드 화합물을 이용하면, 일반적인 자외선인 수은등의 i선(파장 365nm), h선(파장 405nm), g선(436nm)에 감광하는 포지티브형의 감광성 도포막을 얻을 수 있다.

[0389] 퀴논디아지드 화합물의 시판품으로서, 도요합성공업주식회사제의 NT 시리즈, 4NT 시리즈, PC-5, 주식회사산보 화학연구소제의 TKF 시리즈, PQ-C 등을 들 수 있다.

[0390] 본 감광성 수지 조성물 중의, (D) 광 유기성 화합물로서의 퀴논디아지드 화합물의 배합량은, 반드시 제한이 있는 것은 아니지만, (A) 또는 (a)를 100질량부로 했을 때에, 예를 들면, 1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하고, 5질량부 이상 20질량부 이하가 더 바람직한 양태이다. 적당량의 퀴논디아지드 화합물을 이용함으로써, 층

분한 패터닝 성능과, 얻어지는 패터닝 경화막의 투명성이나 굴절률 등의 광학 물성을 양립시키기 쉽다.

- [0391] 광산 발생제에 관하여 설명한다. 광산 발생제는, 광 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이며, 노광 부위에서 발생한 산에 의해, 실라놀 축합 반응, 즉 졸겔 중합 반응이 촉진되어, 알칼리 현상액에 의한 용해 속도가 현저하게 저하, 즉 알칼리 현상액에의 내성을 실현할 수 있다. 또한, (A) 또는 (a) 내에 에폭시거나 옥세탄기를 가지는 경우는, 각각의 경화 반응을 촉진시키는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 반면에, 미노광부는 이 작용이 일어나지 않고 알칼리 현상액에 의해 용해되어, 노광 부위의 형상에 따른 네거티브형 패턴이 형성된다.
- [0392] 광산 발생제를 구체적으로 예시하면, 술포늄염, 요오도늄염, 술폰닐디아조메탄, N-술폰닐옥시이미드 또는 옥심-0-술포네이트를 들 수 있다. 이들 광산 발생제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 합하여 이용해도 된다. 시판품의 구체예로서는, 상품명:Irgacure 290, Irgacure PAG121, Irgacure PAG103, Irgacure CGI1380, Irgacure CGI725(이상, 미국BASF사제), 상품명:PAI-101, PAI-106, NAI-105, NAI-106, TAZ-110, TAZ-204(이상, 미도리화학주식회사제), 상품명:CPI-200K, CPI-210S, CPI-101A, CPI-110A, CPI-100P, CPI-110P, CPI-310B, CPI-100TF, CPI-110TF, HS-1, HS-1A, HS-1P, HS-1N, HS-1TF, HS-1NF, HS-1MS, HS-1CS, LW-S1, LW-S1NF(이상, 산아프로주식회사제), 상품명:TFE-트리아진, TME-트리아진 또는 MP-트리아진(이상, 주식회사산와케미컬제)을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0393] 본 감광성 수지 조성물 중의, (D) 광 유기성 화합물로서의 광산 발생제의 배합량은, 반드시 제한이 있는 것은 아니지만, (A) 또는 (a)를 100질량부로 했을 때에, 예를 들면, 0.01질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 0.05질량부 이상 5질량부 이하가 더 바람직한 양태이다. 적당량의 광산 발생제를 이용함으로써, 충분한 패터닝 성능과, 조성물의 저장 안정성을 양립시키기 쉽다.
- [0394] 다음에, 광염기 발생제에 관하여 설명한다. 광염기 발생제는, 광 조사에 의해 염기(아니온)를 발생하는 화합물이며, 노광 부위에서 발생한 염기가, 졸-겔 반응을 진행시켜, 알칼리 현상액에 의한 용해 속도가 현저하게 저하, 즉 알칼리 현상액에의 내성을 실현할 수 있다. 반면에, 미노광부는 이 작용이 일어나지 않고 알칼리 현상액에 의해 용해되어, 노광 부위의 형상에 따른 네거티브형 패턴이 형성된다.
- [0395] 광염기 발생제를 구체적으로 예시하면, 아마이드, 아민염 등을 들 수 있다. 시판품의 구체예로서는, 상품명:WPBG-165, WPBG-018, WPBG-140, WPBG-027, WPBG-266, WPBG-300, WPBG-345(이상, 후지필름와코준야쿠제), 2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt, 2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid, Acetophenone O-Benzoyloxime, 2-Nitrobenzyl Cyclohexylcarbamate, 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl Cyclohexylcarbamate(이상, 도쿄화학제), 상품명:EIPBG, EITMG, EINAP, NMBC(이상, 아이바이즈제)를 들 수 있지만 이들에 한정하는 것은 아니다.
- [0396] 이들 광산 발생제 및 광염기 발생제는, 단독, 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도, 다른 화합물과 조합하여 이용해도 된다.
- [0397] 다른 화합물과의 조합으로서, 구체적으로는, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 디에탄올메틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트 등의 아민과의 조합, 추가로 이것에 디페닐요오도늄클로라이드 등의 요오도늄염을 조합한 것, 메틸렌블루 등의 색소 및 아민과 조합한 것 등을 들 수 있다.
- [0398] 본 감광성 수지 조성물 중의, (D) 광 유기성 화합물로서의 광염기 발생제의 배합량은, 반드시 제한이 있는 것은 아니지만, (A) 또는 (a)를 100질량부로 했을 때에, 예를 들면, 0.01질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 0.05질량부 이상 5질량부 이하가 더 바람직한 양태이다. 여기에 나타내어진 양으로 광염기 발생제를 이용함으로써, 얻어지는 패턴 경화막의 약액 내성이나, 조성물의 저장 안정성 등의 밸런스를 한층 양호하게 할 수 있다.
- [0399] 또한, 본 감광성 수지 조성물은, 증감제를 더 함유해도 된다. 증감제를 함유함으로써, 노광 처리에 있어서 (D) 광 유기성 화합물의 반응이 촉진되어, 감도나 패턴 해상도가 향상한다.
- [0400] 증감제는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 열처리에 의해 기화하는 증감제나, 광 조사에 의해 퇴색하는 증감제가 이용된다. 이 증감제는, 노광 처리에 있어서의 노광 파장(예를 들면, 365nm(i선), 405nm(h선), 436nm(g선))에 대하여 광 흡수를 가지는 것이 필요하지만, 그대로 패턴 경화막에 잔존하면 가시광 영역에 흡수가 존재하기 때문에 투명성이 저하해 버린다. 그래서, 증감제에 의한 투명성의 저하를 막기 위해, 이용되는 증감제는, 열경화 등의 열처리로 기화하는 화합물이나, 후술하는 블리칭 노광 등의 광 조사에 의해 퇴색하는 화합물이 바람직하다.

- [0401] 상기의 열처리에 의해 기화하는 증감제, 및 광 조사에 의해 퇴색하는 증감제의 구체예로서는, 3,3'-카르보닐비스(디에틸아미노쿠마린) 등의 쿠마린, 9,10-안트라퀴논 등의 안트라퀴논, 벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 아세토펜, 4-메톡시아세토펜, 벤즈알데히드 등의 방향족 케톤, 비페닐, 1,4-디메틸나프탈렌, 9-플루오레논, 플루오렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 피렌, 안트라센, 9-페닐안트라센, 9-메톡시안트라센, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(4-메톡시페닐)안트라센, 9,10-비스(트리페닐실릴)안트라센, 9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디프로폭시안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디펜타옥시안트라센, 2-t-부틸-9,10-디부톡시안트라센, 9,10-비스(트리메틸실릴에틸)안트라센 등의 축합 방향족 등을 들 수 있다. 상업적으로 입수할 수 있는 것으로서는, 안트라큐어(가와사키카세이공업주식회사제) 등을 들 수 있다.
- [0402] 이들 증감제를 첨가하는 경우, 그 배합량은, (A) 또는 (a) 100질량부에 대하여, 0.001질량부 이상 10질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0403] 또한, 상기의 증감제를 각각 단독으로 이용할지, 2종 이상 혼합하여 이용할지는, 용도, 사용 환경 및 제한에 따라, 당업자가 적절히 판단하면 된다.
- [0404] [감광성 수지 조성물을 이용한 패터닝 방법]
- [0405] 다음에, 본 감광성 수지 조성물을 이용한 패터닝 방법(본 명세서에 있어서, 「패턴 경화막의 제조 방법」이라고도 부르는 경우가 있음)에 관하여 설명한다. 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 네거티브형의 패턴 경화막(211)의 제조 방법을 설명하는 모식도이다. 또한, 본 발명은, 포지티브형의 패턴 경화막(211)의 제조도 가능하다.
- [0406] 본 감광성 수지 조성물을 도 1에 나타내는 패턴을 갖는 기판(150)의 제조에 이용하는 것도 가능하다. 이 경우, 레지스트층(107)이 불필요해져, 하층막(105)과 유기막(103)의 2층만으로 구성되는 다층막이어도 되고, 대폭의 공정 삭감에 기여하는 점에서, 당해 감광성 수지 조성물은 매우 유용하다.
- [0407] 본 명세서에서의 「패턴 경화막」은 노광 공정 후에 현상하여 패턴을 형성하고, 얻어진 패턴을 경화시킨 경화막이다. 이하에 설명한다.
- [0408] 패턴 경화막(211)의 제작 방법은, 다음의 제 1~4 공정을 포함할 수 있다.
- [0409] 제 1 공정 : 본 감광성 도포액을 기재(201) 상에 도포하고, 가열하여 감광성 도포막(203)을 형성하는 공정
- [0410] 제 2 공정 : 감광성 도포막(203)을, 차광판(포토마스크)(205)을 개재하여 노광하는 공정
- [0411] 제 3 공정 : 노광 후의 감광성 도포막(203)을 현상하여, 패턴막(207)을 형성하는 공정
- [0412] 제 4 공정 : 패턴막(207)을 가열하고, 그에 의해 패턴막(207)을 경화시켜 패턴 경화막(211)으로 전화(轉化)시키는 공정
- [0413] [제 1 공정]
- [0414] 기재(201)를 준비한다(공정 S11-1). 본 감광성 수지 조성물을 도포하는 기재(201)로서는, 형성되는 패턴 경화막의 용도에 따라, 실리콘 웨이퍼, 금속, 유리, 세라믹, 플라스틱제의 기재로부터 선택된다. 구체적으로는, 예를 들면 반도체나 디스플레이 등에 사용되는 기재로서, 실리콘, 질화규소, 유리, 폴리이미드(캡톤), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리메틸나프탈레이트 등을 들 수 있다. 또한, 기재(201)는 표면에, 실리콘, 금속, 유리, 세라믹, 수지 등의 임의의 층을 가지고 있어도 되고, 「기재 상」이란, 기재 표면이어도, 당해 층을 개재해도 되는 것으로 한다.
- [0415] 기재(201) 상으로의 도포 방법으로서, 스핀 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 바 코트, 애플리케이션, 잉크젯 또는 롤 코터 등, 공지의 도포 방법을 특별히 제한 없이 이용할 수 있다.
- [0416] 그 후, 본 감광성 수지 조성물을 도포한 기재(201)를 가열함으로써, 감광성 도포막(203)을 얻을 수 있다(공정 S11-2). 가열 처리는, 얻어지는 감광성 도포막(203)이 용이하게 유동이나 변형하지 않을 정도로 용제를 제거할 수 있으면 되고, 예를 들면 80~120℃, 30초 이상 5분 이하의 조건에서 가열하면 된다.
- [0417] [제 2 공정]
- [0418] 다음에, 제 1 공정에서 얻어진 감광성 도포막(203)을, 목적의 패턴을 형성하기 위한 원하는 형상의 차광판(포토마스크)(205)으로 차광하여, 광을 감광성 도포막(203)에 조사하는 노광 처리를 함으로써, 노광 후의 감광성 도

포막(203)가 얻어진다(공정 S12). 노광 후의 감광성 도포막(203)은, 노광된 부분인 노광부(203a)와 노광되지 않은 부분을 포함한다.

[0419] 노광 처리에는, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 광원으로서, 광원 파장이 1nm~600nm의 범위의 광선을 이용할 수 있다. 구체적으로 예시하면, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), 또는 EUV광(파장 6nm~27nm, 바람직하게는 13.5nm) 등을 이용할 수 있다. 노광량은, 사용하는 광 유기성 화합물의 종류나 양, 제조 공정 등에 맞춰 조절할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1~10000mJ/cm² 정도, 바람직하게는 10~5000mJ/cm² 정도라고 해도 된다.

[0420] 노광 후, 필요에 따라 현상 공정 전에 노광 후 가열을 행할 수도 있다. 노광 후 가열의 온도는 60~180℃, 노광 후 가열의 시간은 30초~10분이 바람직하다.

[0421] [제 3 공정]

[0422] 다음에, 제 2 공정에서 얻어진, 노광 후의 감광성 도포막(203)을 현상함으로써, 노광부(203a) 이외가 제거되어, 원하는 형상의 패턴을 가지는 막(이하, 「패턴막」이라고 부르는 경우가 있음)(207)을 형성할 수 있다(공정 S13). 또한, 도 2는 네거티브형의 패턴 경화막의 제조 방법의 설명도이지만, 포지티브형의 패턴 경화막을 얻을 경우는, 현상함으로써 노광부(203a)가 제거되어, 차광판(205)으로 차광된 미노광부인 감광성 도포막(203)이 패턴막(207)이 된다. (D) 광 유기성 화합물로서 광산 발생제를 사용하여, X가 수소 원자인 경우는 네거티브형, X가 산불안정성기인 경우는 포지티브형의 패턴 경화막이 얻어진다.

[0423] 현상이란, 알칼리성의 용액을 현상액으로서 이용하여, 미노광부 또는 노광부를 용해, 세정 제거함으로써, 패턴을 형성하는 것이다.

[0424] 이용하는 현상액으로서, 소정의 현상법으로 원하는 감광성 도포막을 제거할 수 있는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민, 4급 암모늄염 및 이들의 혼합물을 이용한 알칼리 수용액을 들 수 있다.

[0425] 보다 구체적으로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 암모니아, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(약칭:TMAH) 등의 알칼리 수용액을 들 수 있다. 그 중에서도, TMAH 수용액을 이용하는 것이 바람직하고, 특히, 0.1질량% 이상 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 3질량% 이하의 TMAH 수용액을 이용하는 것이 바람직하다.

[0426] 현상법으로서, 침지법, 패들법, 스프레이법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있고, 현상 시간은, 0.1분 이상 3분 이하로 해도 된다. 또한, 바람직하게는 0.5분 이상 2분 이하이다. 그 후, 필요에 따라 세정, 린스, 건조 등을 행하여, 기재(201) 상에 목적의 패턴막(207)을 형성할 수 있다.

[0427] 또한, 패턴막(207)을 형성 후, 추가로 블리칭 노광을 행하는 것이 바람직하다. 패턴막(207) 중에 잔존하는 광 유기성 화합물을 광분해시킴으로써, 최종적으로 얻어지는 패턴 경화막(211)의 투명성을 향상시키는 것이 목적이다. 블리칭 노광은, 제 2 공정과 마찬가지로의 노광 처리를 행할 수 있다.

[0428] [제 4 공정]

[0429] 다음에 제 3 공정에서 얻어진 패턴막(블리칭 노광한 패턴막을 포함함)(207)을 가열 처리함으로써, 최종적인 패턴 경화막(211)이 얻어진다(공정 S14). 가열 처리에 의해, (A) 또는 (a)에 있어서 미반응성기로서 잔존하는 알콕시기나 실라놀기를 축합시키는 것이 가능해진다. 또한, 광 유기성 화합물이나 당해 광 유기성 화합물의 광분해물을 열분해에 의해 제거하는 것이 가능해진다.

[0430] 이 때의 가열 온도로서는, 80℃ 이상 400℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이상 350℃ 이하가 보다 바람직하다. 가열 처리 시간은, 1분 이상 90분 이하로 해도 되고, 5분 이상 60분 이하로 하는 것이 바람직하다. 가열 온도를 상기의 범위 내로 함으로써, 축합이나 경화 반응, 광 유기성 화합물이나 당해 광 유기성 화합물의 광분해물의 열분해가 충분히 진행되어, 원하는 약액 내성, 내열성, 투명성을 얻을 수 있다. 또한, 패턴 경화막(211)을 구성하는 성분의 열분해나 형성되는 막의 균열(크랙)을 억제하는 것이 가능하여, 기재(201)에의 밀착성이 양호한 막을 얻을 수 있다. 이 가열 처리에 의해 기재(201) 상에 목적의 패턴 경화막(211)을 형성할 수 있다.

[0431] 실시예

[0432] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

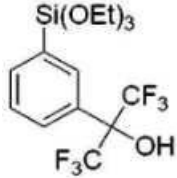
[0433] 실시예 중, 특별히 언급하지 않는 한, 일부의 화합물을 이하와 같이 표기한다.

[0434] Ph-Si : 페닐트리에톡시실란

[0435] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0436] HFA-Si : 이하의 화학식으로 나타내어지는 화합물

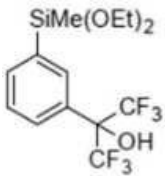
[0437] [화학식 26]



[0438]

[0439] HFA-PH-MES : 이하의 화학식으로 나타내어지는 화합물

[0440] [화학식 27]



[0441]

[0442] 각종 측정에 이용한 장치나, 측정 조건에 관하여 설명한다.

[0443] [중량 평균 분자량 측정]

[0444] 후술의 수지 조성물 등의 중량 평균 분자량(Mw)을 하기와 같이 측정했다. 토소주식회사제 고속 GPC 장치, 기기명 HLC-8320GPC, 칼럼으로서 토소주식회사제 TSKgel SuperHZ2000, 용매에 테트라히드로푸란(THF)을 사용하여, 폴리스티렌 환산에 의해 측정을 행했다.

[0445] [합성예 1 HFA-Si의 합성]

[0446] 국제공개 제2019/167770호의 기재에 따르는 공지의 방법으로 HFA-Si를 합성했다.

[0447] [합성예 2 HFA-PH-MES의 합성]

[0448] 국제공개 제2019/167770호의 기재에 따르는 공지의 방법으로 HFA-PH-MES를 합성했다.

[0449] [실시예 1]

[0450] 반응 용기 중에 HFA-Si 3.25g(8mmol), 게르마늄테트라에톡시드 2.02g(8mmol), 아세트산 0.19g(3.2mmol)을 첨가하고, 24시간 실온 하에서 교반한 후, 에탄올 3.68g을 첨가하여 5분간 교반한 후에, 순수 0.14g(8mmol)을 첨가한 바, 순수 첨가 전과 변하지 않고 균일 용액을 유지하고 있는 것을 확인했다. 그 후, 69% 질산 0.29g(3.2mmol)을 첨가하고, 추가로 24시간 교반했다. 최종적으로 얻어진 반응 용액도 균일 용액이었다. 그 후, PGMEA 20g을 첨가하고, 50℃에서 이배퍼레이터 처리하여, 18g의 균일 용액(용액 1)을 얻었다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 1890이었다. 용액 1의 (A), (B) 및 (C)를 표 1에 기재했다.

[0451] [비교예 1]

[0452] 반응 용기 중에 Ph-Si 1.92g(8mmol), 게르마늄테트라에톡시드 2.02g(8mmol), 아세트산 0.19g(3.2mmol)을 첨가하고, 24시간 실온 하에서 교반한 후, 에탄올 3.68g을 첨가하여 5분간 교반한 후에, 순수 0.14g(8mmol)을 첨가한 바 백색 침전이 생성되었다.

[0453] [실시예 2]

[0454] 반응 용기 중에 HFA-Si 1.92g(4.7mmol), 게르마늄테트라에톡시드 1.19g(4.7mmol), 에탄올 3.0g을 첨가하고, 70℃에서 교반한 후, 에탄올 12g, 순수 0.24g, 말레산 0.05g(0.5mmol)의 혼합 용액을 적하하여 추가로 3시간 교반했다. 최종적으로 얻어진 반응 용액도 균일 용액이었다. 그 후, PGMEA 20g을 첨가하고, 50℃에서 이배퍼레이터

터 처리하여, 18g의 균일 용액(용액 2)을 얻었다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 1660이었다. 용액 2의 (A), (B) 및 (C)를 표 1에 기재했다.

- [0455] [비교예 2]
- [0456] 반응 용기 중에 Ph-Si 1.92g(4.7mmol), 케르마늄테트라에톡시드 1.19g(4.7mmol), 에탄올 3.0g을 첨가하고, 70℃에서 교반한 후, 에탄올 12g, 순수 0.24g, 말레산 0.05g(0.5mmol)의 혼합 용액을 적하한 바, 백색 침전이 생겼다.
- [0457] 실시예 1, 2와 비교예 1, 2의 결과로부터, 상세는 불분명하지만, HFIP기가 케르마늄테트라에톡시드와의 가수 분해 중합 시의 상용성을 높이고 있는 것으로 생각할 수 있다.
- [0458] [실시예 3]
- [0459] 반응 용기 중에 HFA-Si 1.92g(4.7mmol), 케르마늄테트라에톡시드 2.39g(9.45mmol), 테트라에톡시실란 1.97g(9.45mmol), 에탄올 6.0g을 첨가하고, 70℃에서 교반한 후, 에탄올 18g, 순수 0.48g, 말레산 0.14g(1.2mmol)의 혼합 용액을 적하하여 추가로 3시간 교반했다. 최종적으로 얻어진 반응 용액도 균일 용액이었다. 그 후, PGMEA 20g을 첨가하고, 50℃에서 이배퍼레이터 처리하여, 20g의 균일 용액(용액 3)을 얻었다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 6500이었다. 용액 3의 (A), (B) 및 (C)를 표 1에 기재했다.
- [0460] [실시예 4]
- [0461] 반응 용기 중에 HFA-Si 1.30g(3.2mmol), 테트라에톡시실란 1.33g(6.4mmol), 순수 1.15g, 염화주석(IV) 5수화물 2.24g(6.4mmol), 에탄올 15g을 첨가하여 실온에서 교반하고, 균일 용액이 되는 것을 확인했다. 그 후 80℃에서 4시간 교반하여, 최종적으로 얻어진 반응 용액도 균일 용액이었다. 그 후, PGMEA 20g을 첨가하고, 50℃에서 이배퍼레이터 처리하여, 21g의 균일 용액(용액 4)을 얻었다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 1800이었다. 용액 4의 (A), (B) 및 (C)를 표 1에 기재했다.
- [0462] [비교예 3]
- [0463] 반응 용기 중에 Ph-Si 0.77g(3.2mmol), 테트라에톡시실란 1.33g(6.4mmol), 순수 1.15g, 염화주석(IV) 5수화물 2.24g(6.4mmol), 에탄올 15g을 첨가하여 실온에서 교반한 바, 겔화하여 침전되었다.
- [0464] [실시예 5]
- [0465] 반응 용기 중에 HFA-Si 4.27g(1.9mmol), 케르마늄테트라에톡시드 9.45g(2.4mmol), HFA-PH-MES 9.45g(3.6mmol), 에탄올 6.0g을 첨가하고, 70℃에서 교반한 후, 에탄올 18g, 순수 0.5g, 말레산 0.14g(1.2mmol)의 혼합 용액을 적하하여 추가로 24시간 교반했다. 최종적으로 얻어진 반응 용액도 균일 용액이었다. 그 후, PGMEA 20g을 첨가하고, 50℃에서 이배퍼레이터 처리하여, 20g의 균일 용액(용액 5)을 얻었다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 6700이었다. 용액 5의 (A), (B) 및 (C)를 표 1~2에 기재했다.

표 1

	액 성상	(A)	(B)	(C)
실시예 1	균일 용액 (용액 1)	R ² 는 식(1aa)로 나타내어지고, X는 수소 원자 R ⁴ 는 수소 원자 또는 에틸기, 또는 그 조합 d는 1 e는 0 f는 0 이상 3 미만의 수 g는 0 초과 3 이하의 수 d+e+f+g는 4	R ¹ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 M은 Ge b는 0 이상 3 이하의 수 c는 1 이상 4 이하의 수 b+c는 4	PGMEA
실시예 2	균일 용액 (용액 2)	R ² 는, 식(1aa)로 나타내어지고, X는 수소 원자 R ⁴ 는 수소 원자 또는 에틸기, 또는 그 조합 d는 1 e는 0 f는 0 이상 3 미만의 수 g는 0 초과 3 이하의 수 d+e+f+g는 4	R ¹ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 M은 Ge b는 0 이상 3 이하의 수 c는 1 이상 4 이하의 수 b+c는 4	PGMEA
실시예 3	균일 용액 (용액 3)	R ² 는, 식(1aa)로 나타내어지고, X는 수소 원자 R ⁴ 는, 수소 원자 또는 에틸기, 또는 그 조합 d는 0 초과 1 미만 e는 0 f는 0 이상 4 미만의 수 g는 0 초과 4 미만의 수 d+e+f+g는 4 R ⁷ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 k는 0 이상 3 이하의 수 l은 1 이상 4 이하의 수 k+l은 4	R ¹ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 M은 Ge b는 0 이상 3 이하의 수 c는 1 이상 4 이하의 수 b+c는 4	PGMEA

[0466]

표 2

실시예 4	균일 용액 (용액 4)	R ² 는, 식(1aa)로 나타내어지고, X는 수소 원자 R ⁴ 는, 수소 원자 또는 에틸기, 또는 그 조합 d는 0 초과 1 미만 e는 0 f는 0 이상 4 미만의 수 g는 0 초과 4 미만의 수 d+e+f+g는 4 R ⁷ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 k는 0 이상 3 이하의 수 l은 1 이상 4 이하의 수 k+l은 4	R ¹ 은 히드록시기 또는 클로로기, 또는 그 조합 M은 Sn b는 0 이상 3 이하의 수 c는 1 이상 4 이하의 수 b+c는 4	PGMEA
실시예 5	균일 용액 (용액 5)	R ² 는 식(1aa)로 나타내어지고, X는 수소 원자 R ⁴ 는 수소 원자 또는 에틸기, 또는 그 조합 R ³ 은 메틸기 d는 1 e는 0 초과 3 이하의 수 f는 0 이상 3 미만의 수 g는 0 초과 3 이하의 수 d+e+f+g는 4	R ¹ 은 히드록시기 또는 에톡시기, 또는 그 조합 M은 Ge b는 0 이상 3 이하의 수 c는 1 이상 4 이하의 수 b+c는 4	PGMEA

[0467]

[0468]

[비교예 4]

[0469]

국제공개 제2019/167771호에 기재된 방법으로, HFA-Si와 실리케이트 40(평균 5량체, 다마화학공업주식회사제)으로 이루어지는 폴리실록산을 합성했다. GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 1860이었다. 얻어진 폴리실록산 1g을 PGMEA 10g에 용해시켜, 용액 6을 얻었다.

[0470]

[에칭 속도 및 에칭 선택성의 평가]

[0471]

상술의 실시예 2에서 얻어진 용액 2, 실시예 3에서 얻어진 용액 3, 및 비교예 4에서 얻어진 용액 6을, 포어 사이즈 0.22 μ m의 필터로 여과하고, 각각, 주식회사SUMCO제의 직경 4인치, 두께 525 μ m의 실리콘 웨이퍼 상에, 회전 수 500rpm으로 스핀 코트한 후, 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상 200 $^{\circ}$ C에서 3분 소성시켰다. 이와 같이 하여, 실리콘 웨이퍼 상에 막두께 0.4~0.6 μ m의 경화막 2-1, 3-1, 및 4-1을 형성했다. 얻어진 경화막을 X선 광전 분광법으로 측정된 결과, 일반식 (1-A) 중의 M원자의 합계 함유량은, 경화막 2-1이 15atm%, 3-1이 9atm%, 및 4-1이 4.1atm%였다. 또한, 상술과 마찬가지로, 실시예 1에서 얻어진 용액 1, 실시예 5에서 얻어진 용액 5를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 각각 경화막 1-1 및 5-1을 형성하고, 동일하게 X선 광전 분광법으로 당해 경화막을 측정된 결과, 일반식 (1-A) 중의 M원자의 합계 함유량은, 경화막 1-1이 14atm%이고, 5-1이 3.1atm%였다.

[0472]

얻어진 실리콘 웨이퍼 상의 경화물막을, 불소계 가스(CF₄ 및 CHF₃), 산소계 가스(CO₂ 또는 O₂)로 드라이 에칭하고, 각각 가스에 대한 에칭 속도를 측정하여, 에칭 선택성을 산출했다. 에칭 조건 (1)~(3)을 이하에 나타낸다(이하, 에칭 속도를 간단히 속도, 에칭 조건을 간단히 조건이라고 기재하는 경우가 있음).

[0473]

[조건 (1)] 불소계 가스로서 CF₄ 및 CHF₃ 사용

[0474]

CF₄ 유량 : 150sccm

- [0475] CHF₃ 유량 : 50sccm
- [0476] Ar 유량 : 100sccm
- [0477] 챔버 압력 : 10Pa
- [0478] 인가 전력 : 400W
- [0479] 온도 : 15℃
- [0480] [조건 (2)] 산소계 가스로서 CO₂ 사용
- [0481] CO₂ 유량 : 300sccm
- [0482] Ar 유량 : 100sccm
- [0483] N₂ 유량 : 100sccm
- [0484] 챔버 압력 : 2Pa
- [0485] 인가 전력 : 400W
- [0486] 온도 : 15℃
- [0487] [조건 (3)] 산소계 가스로서 O₂ 사용
- [0488] O₂ 유량 : 400sccm
- [0489] Ar 유량 : 100sccm
- [0490] 챔버 압력 : 2Pa
- [0491] 인가 전력 : 400W
- [0492] 온도 : 15℃
- [0493] 에칭 조건 (1)~(3)에서의 에칭 속도의 측정값, 및 그로부터 구한 에칭 속도비를 표 2에 나타낸다. 에칭 속도 비 A는, 조건 (1)에 의한 속도의 측정값을 조건 (2)에 의한 속도의 측정값으로 나눈 값이고, 에칭 속도비 B는 조건 (1)에 의한 속도의 측정값을 조건 (3)에 의한 속도의 측정값으로 나눈 값이다.

표 3

	에칭 속도 측정값 (nm/min)			에칭 선택성	
	조건 (1) CF ₄ +CHF ₃	조건 (2) CO ₂	조건 (3) O ₂	속도비 A	속도비 B
경화막 2-1	98	1	1.4	98	70
경화막 3-1	104	0.7	1	146	104
경화막 4-1	91	2	5	46	12

[0494]

- [0495] 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 2에서 얻어진 용액 2로부터 얻어진 경화막 2-1, 실시예 3에서 얻어진 용액 3으로부터 얻어진 경화막 3-1은, 비교예 4에서 얻어진 용액 6으로부터 얻어진 경화막 4-1과 비교하여 불소계 에칭 속도값이 크고, O₂ 플라즈마 에칭 내성이 우수하여(조건 (2), 조건 (3)의 에칭 속도값이 작음), 불소계 가스와 산소계 가스의 에칭 선택성이 우수하였다(에칭 선택성의 속도비 A, 속도비 B가 함께 큼).

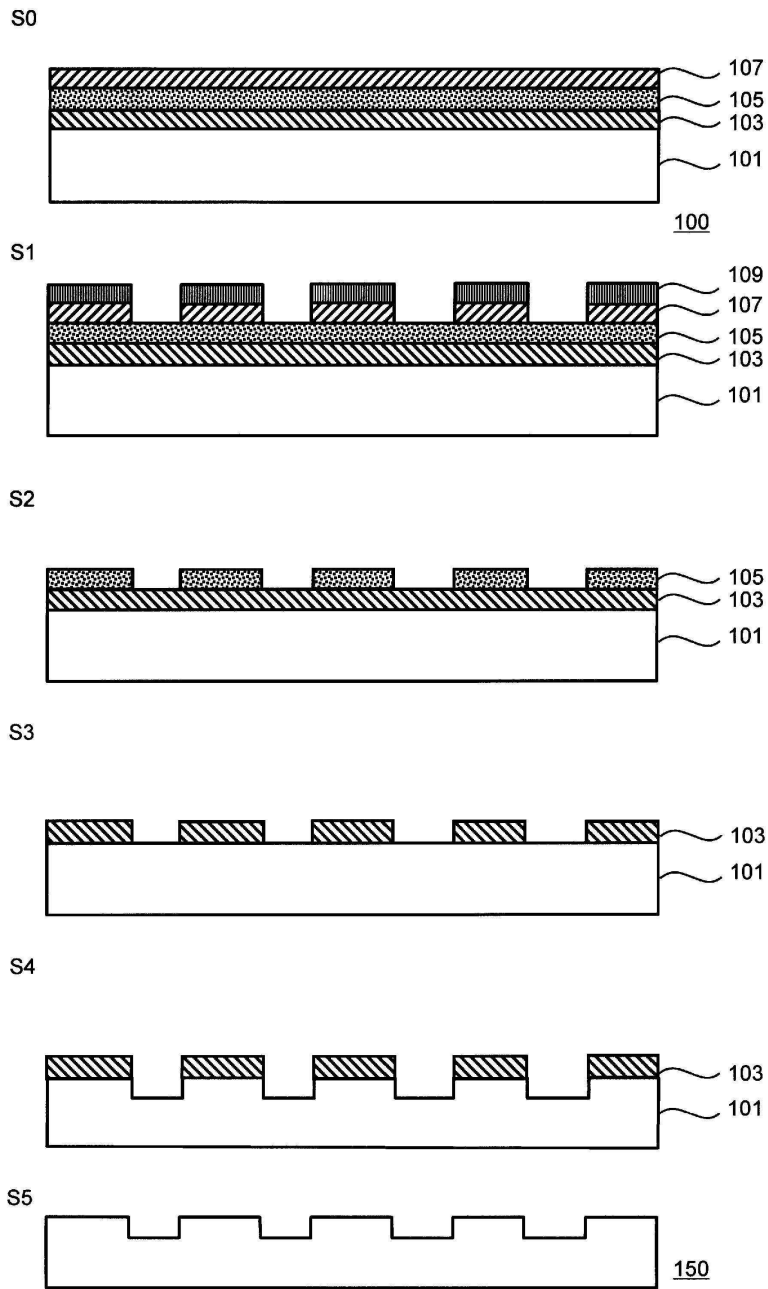
부호의 설명

- [0496] 100 : 다층막을 갖는 기관

- 101 : 기재
- 103 : 유기층
- 105 : 하층막
- 107 : 레지스트층
- 109 : 포토마스크
- 150 : 패턴을 갖는 기판
- 201 : 기재
- 203 : 감광성 도포막
- 203a : 노광부
- 205 : 포토마스크
- 207 : 패턴막
- 211 : 패턴 경화막

도면

도면1



도면2

