



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0135412
(43) 공개일자 2024년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) C08G 59/26 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
H01L 21/308 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08G 59/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7028519
(22) 출원일자(국제) 2023년01월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002406
(87) 국제공개번호 WO 2023/149327
국제공개일자 2023년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-015051 2022년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
카미바야시, 사토시
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료
과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

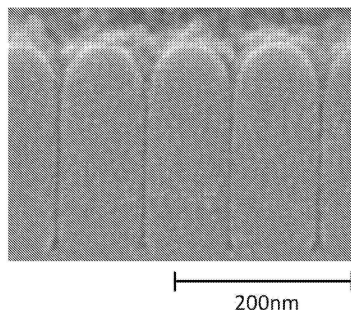
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 보호막 형성용 조성물

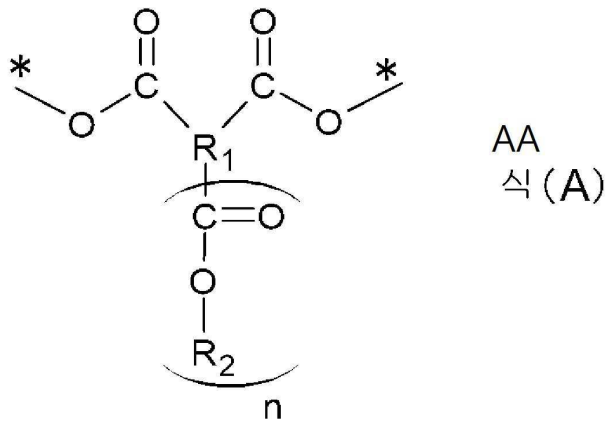
(57) 요약

표면에 무기막이 형성된 반도체 기판의 상기 무기막을 웨트에칭으로부터 보호하는 보호막을 형성하기 위한 보호
(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



막 형성용 조성물로서, 하기 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는 폴리머, 및 용제를 포함하는, 보호막 형성용 조성물이다.



(식(A) 중, R₁은, (n+2)가의 유기기를 나타낸다. R₂는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n은 1 또는 2를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

C08G 59/42 (2013.01)

H01L 21/027 (2013.01)

H01L 21/308 (2013.01)

명세서

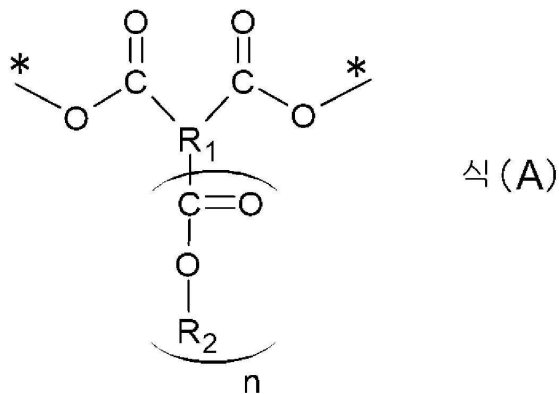
청구범위

청구항 1

표면에 무기막이 형성된 반도체 기판의 상기 무기막을 웨트에칭으로부터 보호하는 보호막을 형성하기 위한 보호막 형성용 조성물로서,

하기 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는 폴리머, 및 용제를 포함하는, 보호막 형성용 조성물.

[화학식 1]



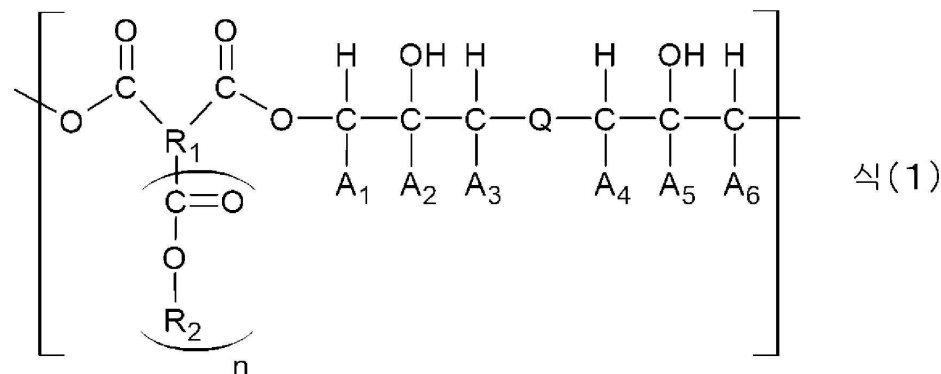
(식(A) 중, R_1 은, $(n+2)$ 개의 유기기를 나타낸다. R_2 는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n 은 1 또는 2를 나타낸다. n 이 2일 때, 2개의 R_2 는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리머가, 하기 식(1)로 표시되는 반복단위를 갖는, 보호막 형성용 조성물.

[화학식 2]



(식(1) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q 는, 2개의 유기기를 나타낸다. R_1 은, $(n+2)$ 개의 유기기를 나타낸다. R_2 는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되

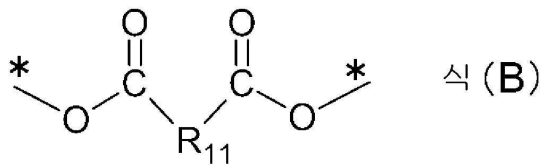
는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n 은 1 또는 2를 나타낸다. n 이 2일 때, 2개의 R_2 는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리머가, 상기 식(A)로 표시되는 부분구조와는 상이한 하기 식(B)로 표시되는 부분구조를 추가로 갖는, 보호막 형성용 조성물.

[화학식 3]



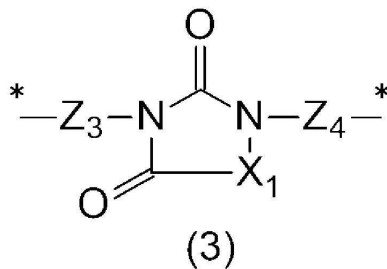
(식(B) 중, R_{11} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

청구항 4

제2항에 있어서,

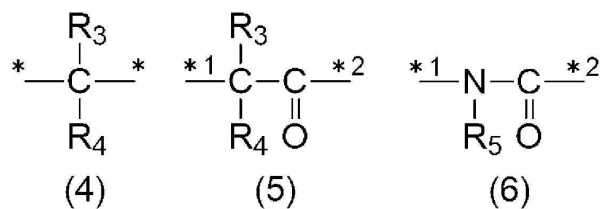
상기 식(1) 중의 Q가, 하기 식(3)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, 보호막 형성용 조성물.

[화학식 4]



(식(3) 중, X_1 은, 하기 식(4), 하기 식(5), 또는 하기 식(6)으로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. Z_3 및 Z_4 는, 각각 독립적으로, 직접결합, 또는 하기 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

[화학식 5]

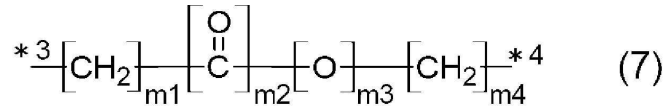


(식(4) 및 (5) 중, R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R_3 과 R_4 는 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.

식(6) 중, R_5 는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자

혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[화학식 6]



(식(7) 중, m1은 0~4의 정수이고, m2는 0 또는 1이고, m3은 0 또는 1이고, m4는 0~2의 정수이다. 단, m3이 1인 경우, m1 및 m2는 동시에 0이 되지 않는다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

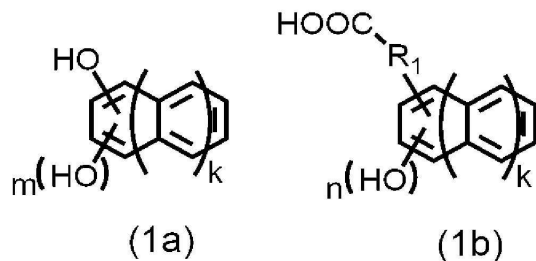
가교제를 추가로 포함하는, 보호막 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 식(1a)로 표시되는 화합물 및 식(1b)로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나인 화합물을 추가로 포함하는, 보호막 형성용 조성물.

[화학식 7]



(식(1a) 및 (1b) 중, R₁은, 단결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, 또는 탄소-탄소 이중결합을 1개 또는 2개 갖는 탄소수 2~4의 알케닐렌기를 나타내고, k는 0 또는 1을 나타내고, m은 1~3의 정수를 나타내고, n은 2~4의 정수를 나타낸다.)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성용 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 반도체용 웨이트레칭액에 대한 보호막.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성용 조성물을, 단차를 갖는 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 보호막을 형성하는 공정을 포함하는, 보호막 부착기판의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성용 조성물을 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정과,

이 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트패턴을

형성하는 공정

을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는, 레지스트패턴 부착기관의 제조방법.

청구항 10

표면에 무기막이 형성된 반도체 기판 상에, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성용 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭해서, 상기 무기막의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 상기 무기막을 웨트에칭 및 세정하는 공정을 포함하는, 반도체 장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 특히 반도체용 웨트에칭액에 대한 내성이 우수한 보호막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 조성물로부터 형성되는 보호막과 그 보호막을 적용한 레지스트패턴 부착기관의 제조방법, 및 반도체 장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조에 있어서, 기판과 그 위에 형성되는 레지스트막의 사이에 레지스트 하층막을 마련하여, 원하는 형상의 레지스트패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 레지스트패턴을 형성한 후에 기판의 가공을 행하는데, 그 공정으로는 드라이에칭이 주로 이용되지만, 기판종에 따라서는 웨트에칭이 이용되는 경우가 있다. 특허문헌 1에는, 알칼리성 과산화수소수 내성을 갖는 레지스트 하층막 재료가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2018-173520호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 보호막 형성용 조성물을 이용하여 반도체 기판의 보호막을 형성하고, 보호막을 에칭마스크로 하여 하지기판의 가공을 웨트에칭으로 행하는 경우, 보호막에는 반도체용 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크기능(즉, 마스크되어 있는 부분은 기판을 보호할 수 있다) 및 레지스트 조성물에 포함되는 용제에 대한 내성(내용제성)이 요구되고 있다. 또한 미세화가 진행되는 반도체 기판 상에서의 미세구조 중에 보이드(공극) 없이 수지를 매립하는 것이 요구되고 있다.

[0005] 본 발명은, 전술한 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 미세구조 중에 보이드(공극) 없이 수지를 매립할 수 있는 보호막 형성용 조성물이고, 또한 반도체용 웨트에칭액에 대하여 내성이 우수하며, 또한 레지스트 조성물에 포함되는 용제에 대하여 내성이 우수한 보호막을 형성할 수 있는 보호막 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 보호막 형성용 조성물로부터 형성되는 보호막, 이 보호막을 적용한 레지스트패턴 부착기관의 제조방법, 및 반도체 장치의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

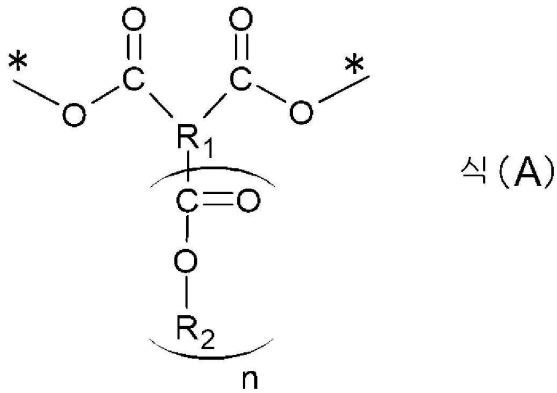
[0006] 본 발명자들은, 전술한 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 행한 결과, 보호막 형성용 조성물에 포함되는 폴리머 중에 하기 식(A)로 표시되는 부분구조를 도입함으로써 전술한 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0007] 즉, 본 발명은, 이하의 태양을 포함하는 것이다.

[0008] [1] 표면에 무기막이 형성된 반도체 기관의 상기 무기막을 웨트에칭으로부터 보호하는 보호막을 형성하기 위한 보호막 형성용 조성물로서,

[0009] 하기 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는 폴리머, 및 용제를 포함하는, 보호막 형성용 조성물.

[0010] [화학식 1]

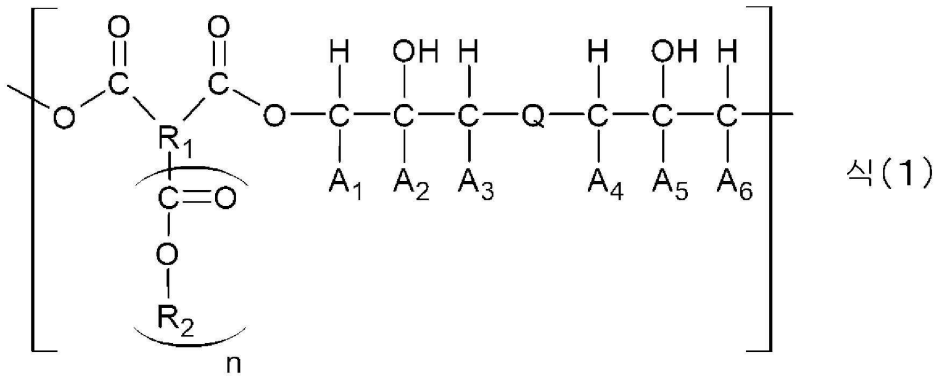


[0011]

[0012] (식(A) 중, R_1 은, $(n+2)$ 개의 유기기를 나타낸다. R_2 는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n 은 1 또는 2를 나타낸다. n 이 2일 때, 2개의 R_2 는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0013] [2] 상기 폴리머가, 하기 식(1)로 표시되는 반복단위를 갖는, [1]에 기재된 보호막 형성용 조성물.

[0014] [화학식 2]

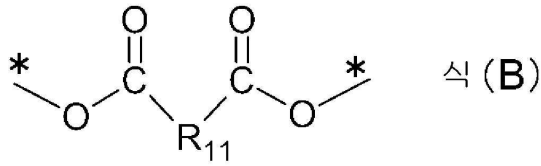


[0015]

[0016] (식(1) 중, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q 는, 2개의 유기기를 나타낸다. R_1 은, $(n+2)$ 개의 유기기를 나타낸다. R_2 는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n 은 1 또는 2를 나타낸다. n 이 2일 때, 2개의 R_2 는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.)

[0017] [3] 상기 폴리머가, 추가로 상기 식(A)로 표시되는 부분구조와 상이한 하기 식(B)로 표시되는 부분구조를 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 보호막 형성용 조성물.

[0018] [화학식 3]

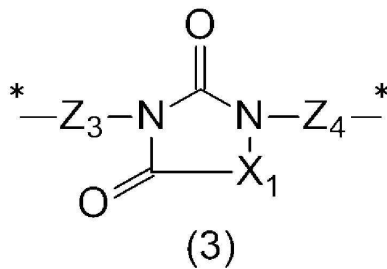


[0019]

[0020] (식(B) 중, R₁₁은, 2가의 유기기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0021] [4] 상기 식(1) 중의 Q가, 하기 식(3)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, [2] 또는 [3]에 기재된 보호막 형성용 조성물.

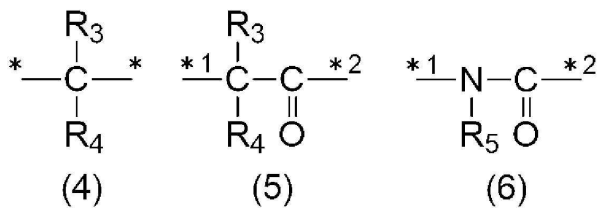
[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] (식(3) 중, X₁은, 하기 식(4), 하기 식(5), 또는 하기 식(6)으로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. Z₃ 및 Z₄는, 각각 독립적으로, 직접결합, 또는 하기 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0025] [화학식 5]

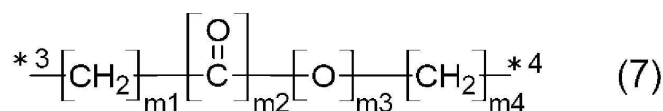


[0026]

[0027] (식(4) 및 (5) 중, R₃ 및 R₄는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R₃과 R₄는 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0028] 식(6) 중, R₅는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0029] [화학식 6]



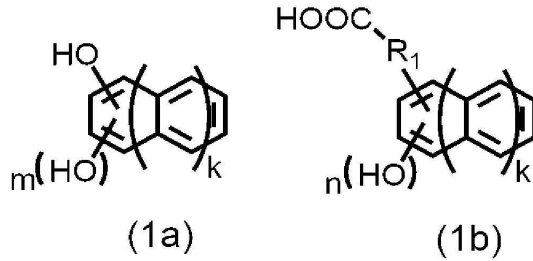
[0030]

[0031] (식(7) 중, m_1 은 0~4의 정수이고, m_2 는 0 또는 1이고, m_3 은 0 또는 1이고, m_4 는 0~2의 정수이다. 단, m_3 이 1인 경우, m_1 및 m_2 는 동시에 0이 되지 않는다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0032] [5] 추가로, 가교제를 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물.

[0033] [6] 추가로, 하기 식(1a)로 표시되는 화합물 및 식(1b)로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나인 화합물을 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물.

[0034] [화학식 7]



[0035]

[0036] (식(1a) 및 (1b) 중, R_1 은, 단결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, 또는 탄소-탄소 이중결합을 1개 또는 2개 갖는 탄소수 2~4의 알케닐렌기를 나타내고, k 는 0 또는 1을 나타내고, m 은 1~3의 정수를 나타내고, n 은 2~4의 정수를 나타낸다.)

[0037] [7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 반도체용 웨트 에칭액에 대한 보호막.

[0038] [8] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물을, 단차를 갖는 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 보호막을 형성하는 공정을 포함하는, 보호막 부착기판의 제조방법.

[0039] [9] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물을 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정과,

[0040] 이 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성하는 공정

[0041] 을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는, 레지스트패턴 부착기판의 제조방법.

[0042] [10] 표면에 무기막이 형성된 반도체 기판 상에, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성용 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭해서, 상기 무기막의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트 에칭액을 이용해서 상기 무기막을 웨트 에칭 및 세정하는 공정을 포함하는, 반도체 장치의 제조방법.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따르면, 미세구조 중에 보이드(공극) 없이 수지를 매립할 수 있는 보호막 형성용 조성물이고, 또한 반도체용 웨트 에칭액에 대하여 내성이 우수하며, 또한 레지스트 조성물에 포함되는 용제에 대하여 내성이 우수한 보호막을 형성할 수 있는 보호막 형성용 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 보호막 형성용 조성물로부터 형성되는 보호막, 이 보호막을 적용한 레지스트패턴 부착기판의 제조방법, 및 반도체 장치의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 트렌치의 단면형상의 모식도이다.

도 2는 실시예 5의 보호막이 형성된 트렌치의 단면사진(SEM사진)이다.

도 3은 매립 불량인 경우의 단면사진(SEM사진)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] (보호막 형성용 조성물)

[0046] 본 발명의 보호막 형성용 조성물은, 보호막을 형성하기 위한 조성물이다.

[0047] 보호막은, 표면에 무기막이 형성된 반도체 기판의 무기막을 웨트에칭으로부터 보호하는 보호막이다.

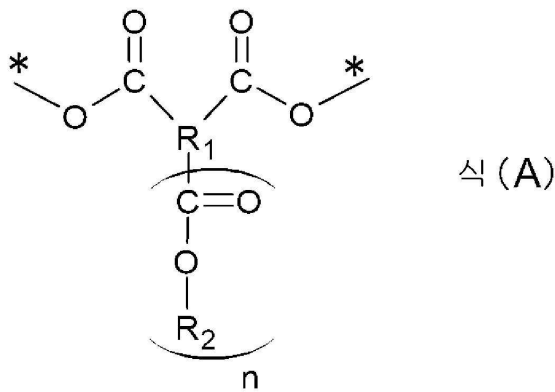
[0048] 보호막 형성용 조성물은, 폴리머, 및 용제를 포함한다.

[0049] <폴리머>

[0050] 보호막 형성용 조성물에 포함되는 폴리머는, 하기 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는다.

[0051] <<식(A)>>

[0052] [화학식 8]



[0053]

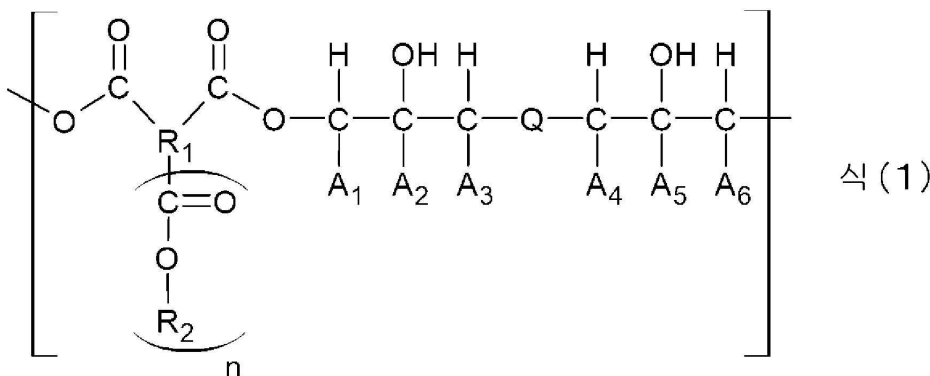
[0054] (식(A) 중, R₁은, (n+2)개의 유기기를 나타낸다. R₂는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n은 1 또는 2를 나타낸다. n이 2일 때, 2개의 R₂는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0055] 식(A) 중의 결합손은, 바람직하게는, 탄소원자에 결합한다.

[0056] <<식(1)>>

[0057] 폴리머는, 하기 식(1)로 표시되는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 한편, 예를 들어, 식(A)로 표시되는 부분구조는, 하기 식(1)로 표시되는 반복단위의 일부이다.

[0058] [화학식 9]



[0059]

[0060] (식(1) 중, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ 및 A₆은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q는, 2개의 유기기를 나타낸다. R₁은, (n+2)개의 유기기를 나타낸다. R₂는, 수소원자를 나타내거나, 또는, 탄소수 1~13

의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다. n은 1 또는 2를 나타낸다. n이 2일 때, 2개의 R₂는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.)

[0061] <<<R₁>>>

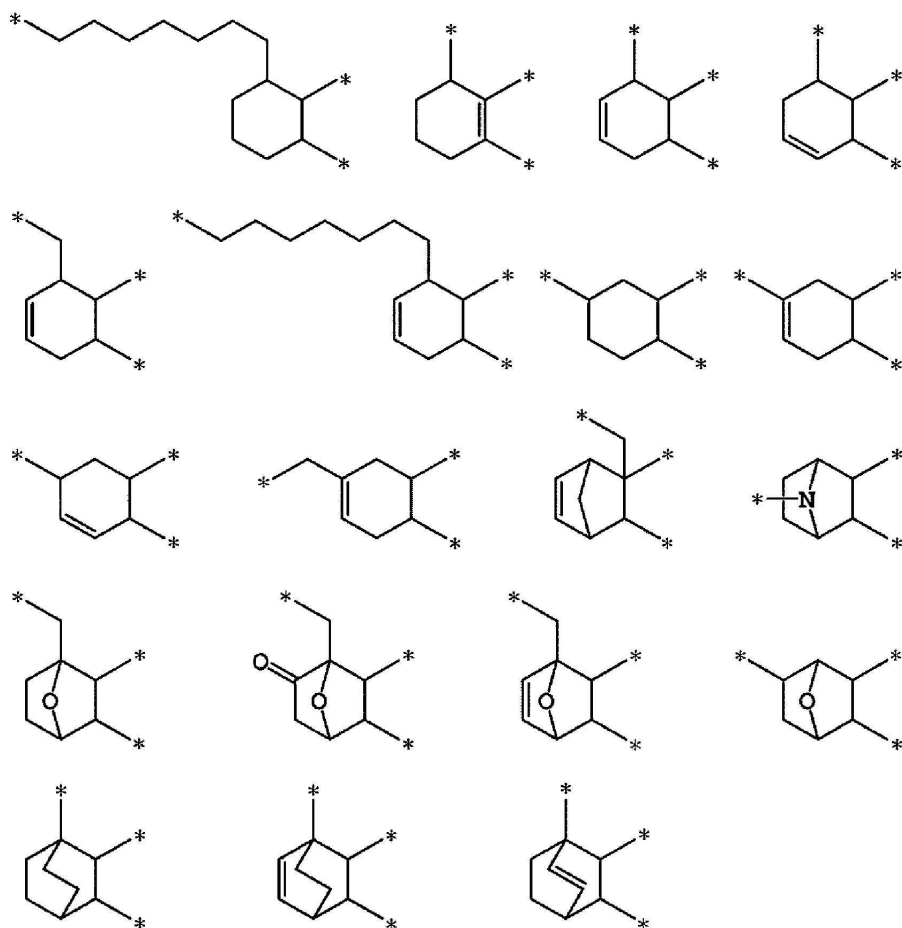
[0062] 식(A) 및 식(1) 중, R₁은 (n+2)개의 유기기를 나타낸다.

[0063] (n+2)개의 유기기의 탄소수로는, 특별히 제한되지 않는데, 탄소수 2~30이 바람직하고, 4~20이 보다 바람직하고, 4~15가 특히 바람직하다.

[0064] (n+2)개의 유기기는, 방향족 탄화수소환 또는 지방족 탄화수소환을 갖는 것이 바람직하다. 방향족 탄화수소환으로는, 예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소환으로는, 예를 들어, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등을 들 수 있다.

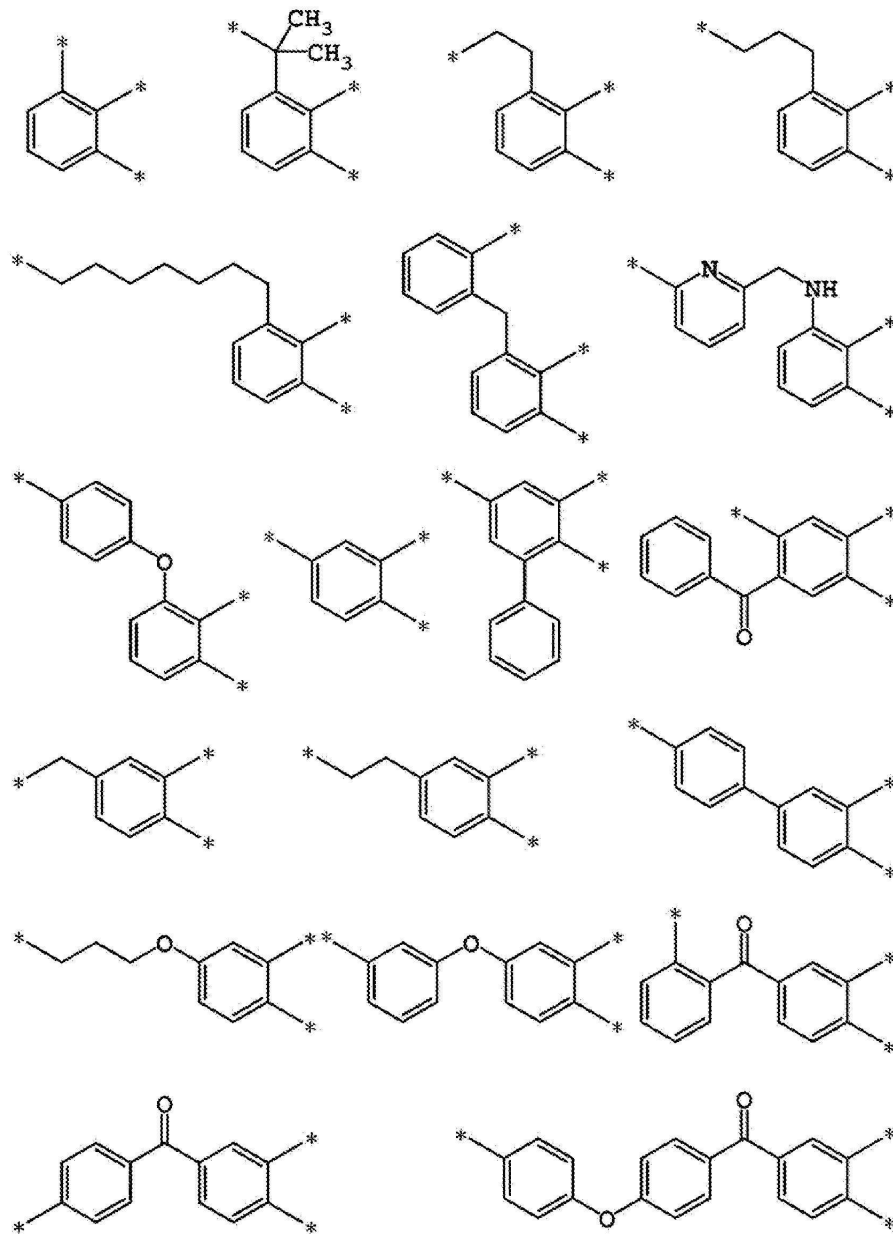
[0065] R₁로는, 예를 들어, 이하의 3개의 유기기를 들 수 있다. 이하의 3개의 유기기는, 알킬기, 알킬카르보닐기, 하이드록시기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 니트로기, 또는 그들의 2종 이상의 조합 등으로 치환되어 있을 수 있다. 하기 각 식에 있어서 *는 결합손을 나타낸다.

[0066] [화학식 10]



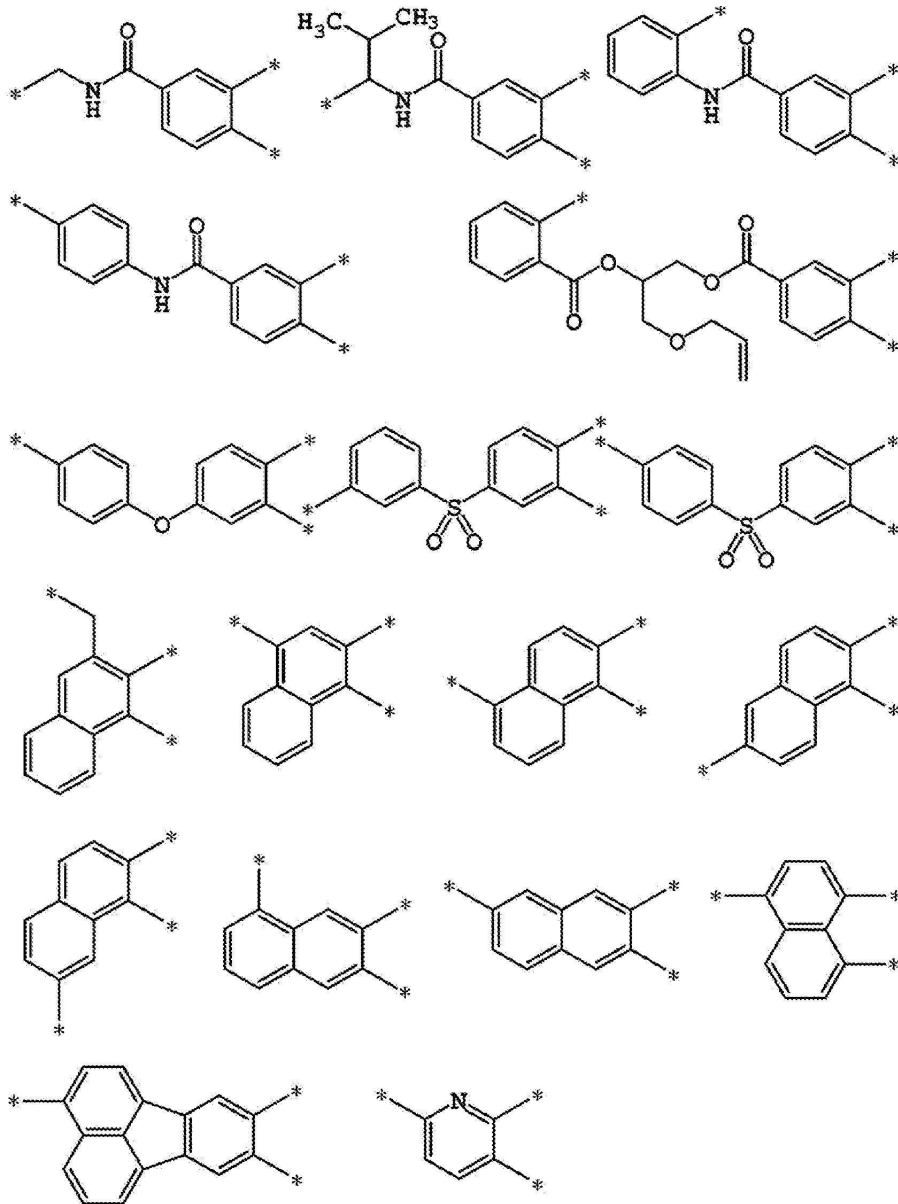
[0067]

[0068] [화학식 11]



[0069]

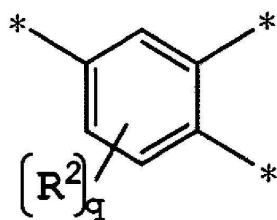
[0070] [화학식 12]



[0071]

[0072] 3개의 유기기로는, 하기 식으로 표시되는 3개의 유기기가 바람직하다.

[0073] [화학식 13]

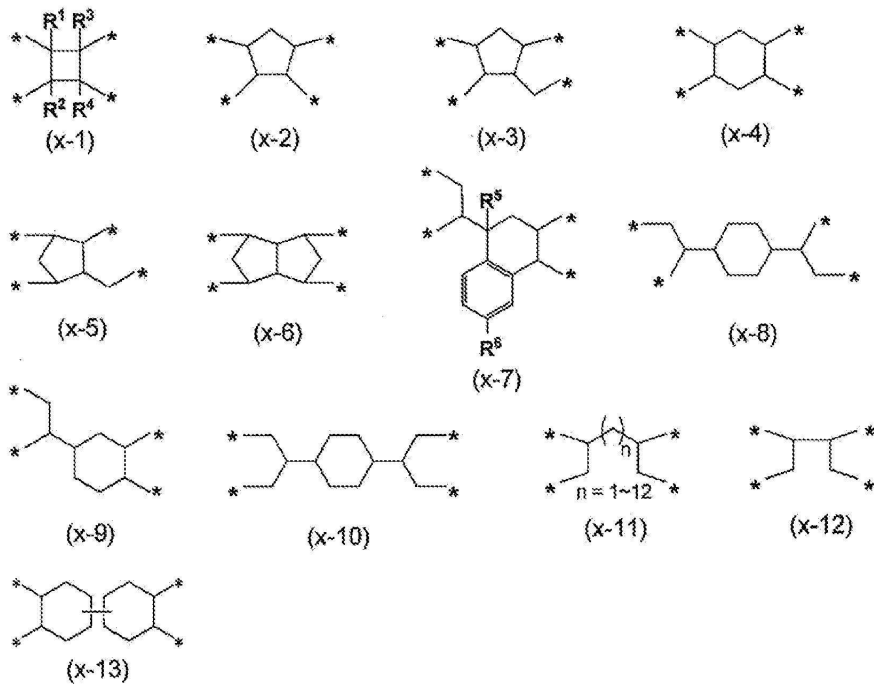


[0074]

[0075] (식 중, q는, 0~3의 정수를 나타내고, R²는, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 ~6의 알콕시기를 나타낸다. 단, q가 2 또는 3을 나타내는 경우, R²는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0076] R₁로는, 예를 들어, 이하의 4개의 유기기를 들 수 있다.

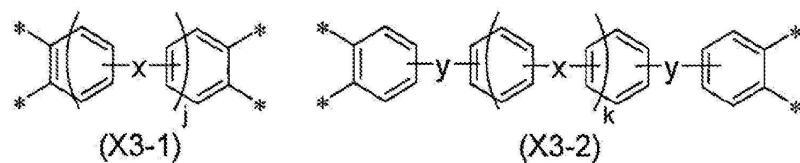
[0077] [화학식 14]



[0078]

[0079] (식(x-1)~(x-13) 중, R^1 ~ R^4 는, 각각 독립적으로, 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 2~6의 알케닐기, 탄소수 2~6의 알키닐기, 불소원자를 갖는 탄소수 1~6의 1가의 유기기 또는 페닐기를 나타낸다. R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

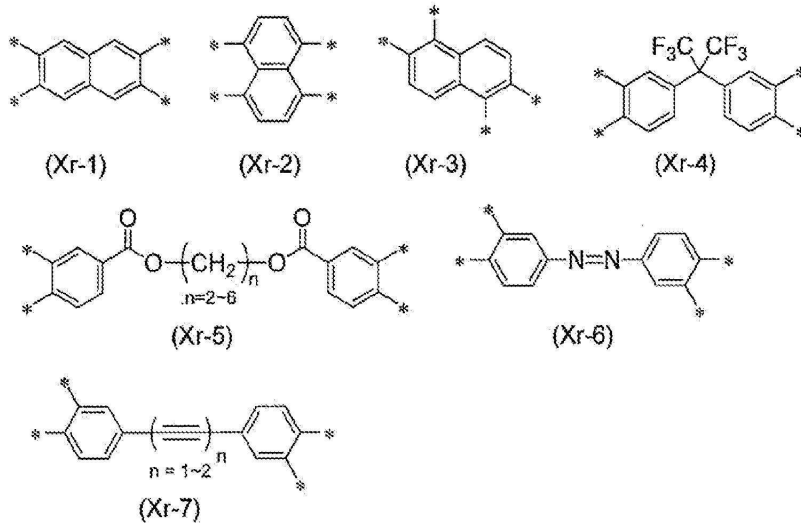
[0080] [화학식 15]



[0081]

[0082] (식(X3-1) 및 (X3-2) 중, x 및 y는, 각각 독립적으로, 단결합, 에테르결합, 카르보닐기, 에스테르결합, 탄소수 1~5의 알칸디일기, 1,4-페닐렌, 설폰일결합 또는 아미드기를 나타낸다. j 및 k는, 0 또는 1의 정수이다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0083] [화학식 16]

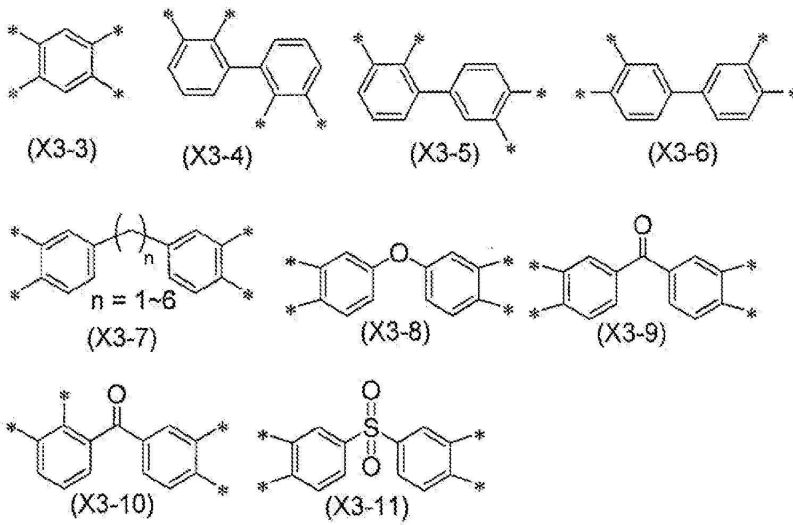


[0084]

[0085] *는 결합손을 나타낸다.

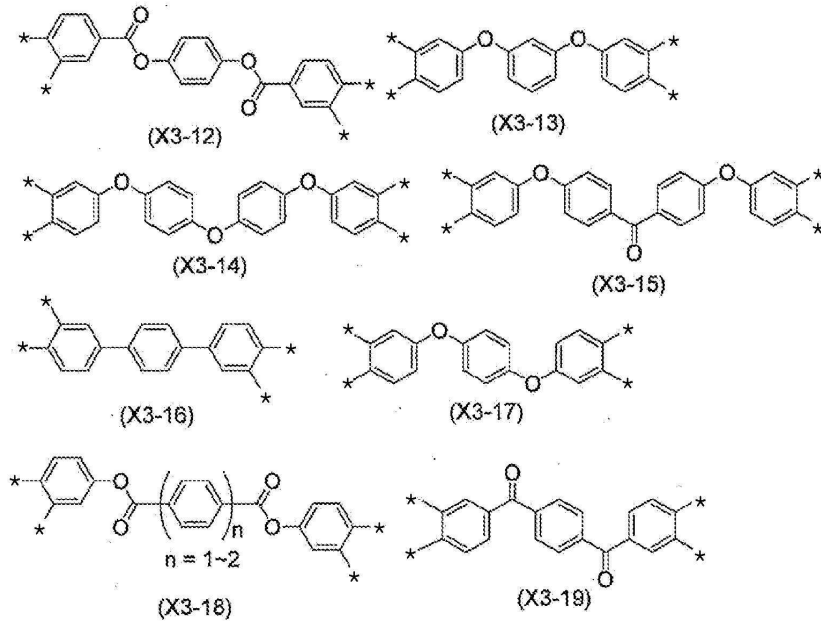
[0086] 식(X3-1) 혹은 (X3-2)로 표시되는 4개의 유기기는, 하기 식(X3-3)~(X3-19) 중 어느 하나로 표시되는 구조일 수도 있다.

[0087] [화학식 17]



[0088]

[0089] [화학식 18]



[0090]

[0091] *는 결합손을 나타낸다.

[0092] <<<R₂>>>

[0093] 식(A) 및 식(1) 중, R₂는, 수소원자, 또는, 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~13의 알킬기를 나타낸다.

[0094] 탄소수 1~13의 알킬기는, 탄소수 1~13의 알콕시기, 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~13의 알킬티오기, 니트로기, 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기 및 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0095] 탄소수 1~13의 알킬기로는, 탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0096] 탄소수 1~13의 알콕시기로는, 탄소수 1~8의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알콕시기가 보다 바람직하다.

[0097] 탄소수 2~13의 알킬카르보닐옥시기로는, 탄소수 2~8의 알킬카르보닐옥시기가 바람직하고, 탄소수 2~6의 알킬카르보닐옥시기가 보다 바람직하다.

[0098] 탄소수 2~13의 알콕시카르보닐기로는, 탄소수 2~8의 알콕시카르보닐기가 바람직하고, 탄소수 2~6의 알콕시카르보닐기가 보다 바람직하다.

[0099] 탄소수 1~13의 알킬티오기로는, 탄소수 1~8의 알킬티오기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬티오기가 보다 바람직하다.

[0100] 탄소수 1~13의 알킬설포닐옥시기로는, 탄소수 1~8의 알킬설포닐옥시기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬설포닐옥시기가 보다 바람직하다.

[0101] 탄소수 1~13의 알콕시설포닐기로는, 탄소수 1~8의 알콕시설포닐기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알콕시설포닐기가 보다 바람직하다.

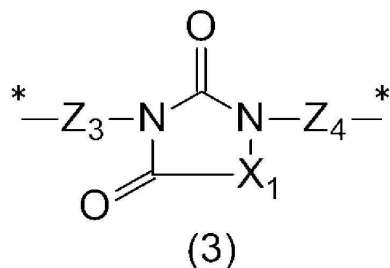
[0102] 본 명세서에 있어서, 알킬기로는, 직쇄상으로 한정되지 않고 분지상이어도 되고 환상이어도 된다. 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 환상의 알킬기(시클로알킬기)로는, 예를 들어, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0103] 본 명세서에 있어서, 알콕시기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-펜틸옥시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0104] 본 명세서에 있어서, 알킬카르보닐옥시기로는, 예를 들어, 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

- [0105] 본 명세서에 있어서, 알콕시카르보닐기로는, 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0106] 본 명세서에 있어서, 알킬티오기로는, 예를 들어, 메틸티오기, 에틸티오기, n-펜틸티오기, 이소프로필티오기 등을 들 수 있다.
- [0107] 본 명세서에 있어서, 알케닐기로는, 예를 들어, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0108] 본 명세서에 있어서, 알킬닐기로는, 상기 「알케닐기」에 예시된 알케닐기의 2중결합이 3중결합으로 치환되어 있는 기를 들 수 있다.
- [0109] 본 명세서에 있어서, 할로젠원자로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다.
- [0110] R₂로는, 본 발명의 효과를 효과하게 얻는 관점에서, 탄소수 1~13의 알킬기, 탄소수 1~13의 알콕시기로 치환된 탄소수 1~13의 알킬기가 바람직하다.
- [0111] n이 2일 때, 2개의 R₂는 동일한 것이 바람직하다.
- [0112] <<<Q>>>
- [0113] 식(1) 중, Q는, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로는, 특별히 제한되지 않는데, 헤테로원자를 갖는 2가의 유기기가 바람직하고, 질소원자 및 산소원자를 갖는 2가의 유기기가 보다 바람직하다. 헤테로원자로는, 예를 들어, 질소원자, 산소원자, 황원자 등을 들 수 있다.
- [0114] 2가의 유기기의 탄소수로는, 특별히 제한되지 않는데, 탄소수 3~30이 바람직하고, 탄소수 3~20이 보다 바람직하다.
- [0115] Q로는, 예를 들어, 하기 식(2)로 표시되는 2가의 유기기, 하기 식(3)으로 표시되는 2가의 유기기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 효과를 효과하게 얻는 관점에서, 하기 식(3)으로 표시되는 2가의 유기기가 바람직하다.
- [0116] [화학식 19]
- $$\text{---}^*\text{Z}_1\text{---Q}_1\text{---Z}_2\text{---}^* \quad (2)$$
- [0117]
- [0118] (식(2) 중,
- [0119] Q₁은,
- [0120] 직접결합을 나타내거나,
- [0121] 하기 식(3)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내거나,
- [0122] -O-, -S- 혹은 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내거나,
- [0123] -O-, -S- 혹은 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내거나, 또는
- [0124] -O-, -S- 혹은 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는, 탄소수 3~10의 지환식 탄화수소환 혹은 탄소수 6~14의 방향족 탄화수소환을 적어도 1개 갖는 2가의 유기기를 나타낸다.
- [0125] 상기 2가의 유기기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 2~6의 알케닐기, 탄소수 2~6의 알킬닐기, 할로젠원자, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 메틸리덴기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 알콕시카르보닐기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0126] Z₁ 및 Z₂는 각각 -COO-, -OCO-, -O-, 또는 -S-를 나타낸다.
- [0127] *는 결합손을 나타낸다.)

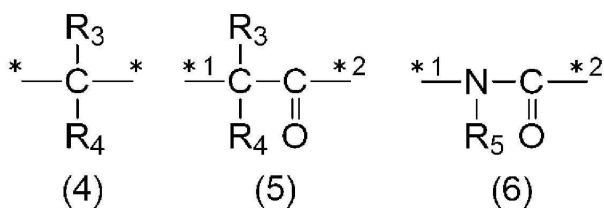
[0128] [화학식 20]



[0129]

[0130] (식(3) 중, X_1 은, 하기 식(4), 하기 식(5), 또는 하기 식(6)으로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. Z_3 및 Z_4 는, 각각 독립적으로, 직접결합, 또는 하기 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

[0131] [화학식 21]



[0132]

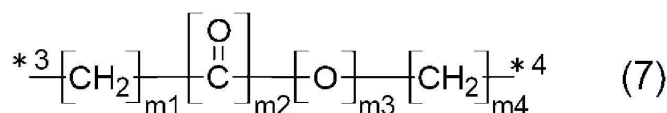
[0133] (식(4) 및 (5) 중, R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R_3 과 R_4 는 서로 결합하여 탄소수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0134] 식(6) 중, R_5 는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 2~10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0135] 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기로는, 예를 들어, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알콕시알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시알콕시알킬기, 탄소수 1~10의 알킬티오기, 탄소수 1~10의 알킬티오알킬기 등을 들 수 있다.

[0136] 또한, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10의 알킬기에는, 산소원자 혹은 황원자가 2 이상 포함되어 있을 수도 있다.

[0137] [화학식 22]



[0138]

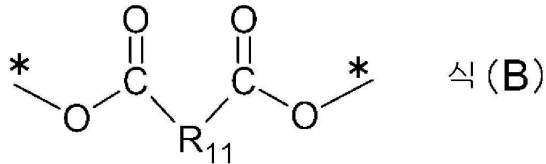
[0139] (식(7) 중, m_1 은 0~4의 정수이고, m_2 는 0 또는 1이고, m_3 은 0 또는 1이고, m_4 는 0~2의 정수이다. 단, m_3 이 1인 경우, m_1 및 m_2 는 동시에 0이 되지 않는다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0140] 식(3) 중의 X_1 로는, 본 발명의 효과를 효과적으로 얻는 관점에서, 식(6)으로 표시되는 2가의 기가 바람직하다.

[0141] <<식(B)>>

[0142] 폴리머는, 추가로 식(A)로 표시되는 부분구조와는 상이한 하기 식(B)로 표시되는 부분구조를 갖는 것이, 보호막 형성용 조성물로부터 형성되는 보호막의 흠에 대한 매립성이 보다 우수한 점이나 보호막 형성용 조성물 중의 용제에 용해하기 쉬워지는 점에서 바람직하다.

[0143] [화학식 23]



[0144]

[0145] (식(B) 중, R_{11} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. *는 결합손을 나타낸다.)

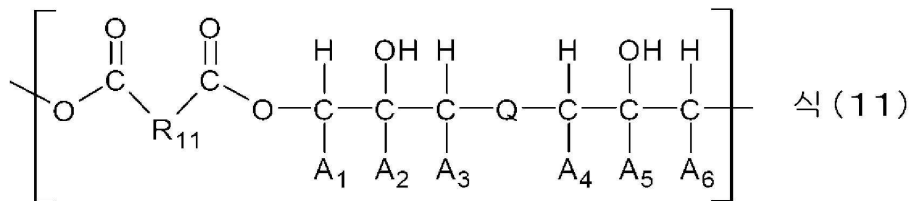
[0146] 식(B) 중의 R_{11} 은, 식(A) 중의 $R_1(C(=O)OR_2)_n$ 과는 상이한 기이다.

[0147] 식(B) 중의 결합손은, 바람직하게는, 탄소원자에 결합한다.

[0148] <<식(11)>>

[0149] 폴리머는, 추가로 식(1)로 표시되는 반복단위와는 상이한 하기 식(11)로 표시되는 반복단위를 갖는 것이, 보호막 형성용 조성물로부터 형성되는 보호막의 흠에 대한 매립성이 보다 우수한 점이나 보호막 형성용 조성물 중의 용제에 용해하기 쉬워지는 점에서 바람직하다. 한편, 예를 들어, 식(B)로 표시되는 부분구조는, 하기 식(11)로 표시되는 반복단위의 일부이다.

[0150] [화학식 24]



[0151]

[0152] (식(11) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q는 2가의 유기기를 나타낸다. R_{11} 은 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0153] 식(11) 중의 R_{11} 은, 식(1) 중의 $R_1(C(=O)OR_2)_n$ 과는 상이한 기이다.

[0154] Q로는, 예를 들어, 식(1)에 있어서의 Q를 들 수 있다.

[0155] R_{11} 으로는, 예를 들어, 탄소수 2~30의 2가의 유기기를 들 수 있다. 탄소수 2~30의 2가의 유기기로는, 예를 들어, 탄소수 2~10의 알킬렌기 등을 들 수 있다.

[0156] R_{11} 은, 예를 들어, 디카르본산으로부터 2개의 카르복시기를 제거한 잔기이다.

[0157] 디카르본산으로는, 예를 들어, 지방족 디카르본산, 지환식 디카르본산, 방향족기함유 디카르본산 등을 들 수 있다.

[0158] 지방족 디카르본산으로는, 예를 들어, 말론산, 디메틸말론산, 석신산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 무콘산, 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피멜산, 2,2-디메틸글루타르산, 3,3-디에틸석신산, 아젤라산(アゼライン酸), 세바스산, 수베르산 등을 들 수 있다.

[0159] 지환식 디카르본산으로는, 예를 들어, 1,1-시클로프로판디카르본산, 1,2-시클로프로판디카르본산, 1,1-시클로부탄디카르본산, 1,2-시클로부탄디카르본산, 1,3-시클로부탄디카르본산, 3,4-디페닐-1,2-시클로부탄디카르본산,

2,4-디페닐-1,3-시클로부탄디카르본산, 3,4-비스(2-하이드록시페닐)-1,2-시클로부탄디카르본산, 2,4-비스(2-하이드록시페닐)-1,3-시클로부탄디카르본산, 1-시클로부텐-1,2-디카르본산, 1-시클로부텐-3,4-디카르본산, 1,1-시클로펜탄디카르본산, 1,2-시클로펜탄디카르본산, 1,3-시클로펜탄디카르본산, 1,1-시클로헥산디카르본산, 1,2-시클로헥산디카르본산, 1,3-시클로헥산디카르본산, 1,4-시클로헥산디카르본산, 1,4-(2-노보넨)디카르본산, 노보넨-2,3-디카르본산, 비시클로[2.2.2]옥탄-1,4-디카르본산, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3-디카르본산, 2,5-디옥소-1,4-비시클로[2.2.2]옥탄디카르본산, 1,3-아다만탄디카르본산, 4,8-디옥소-1,3-아다만탄디카르본산, 2,6-스피로[3.3]헵탄디카르본산, 1,3-아다만탄이아세트산 등을 들 수 있다.

[0160] 방향족기함유 디카르본산으로는, 예를 들어, o-프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-tert-부틸이소프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-하이드록시이소프탈산, 2,5-디메틸테레프탈산, 테트라메틸테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 2,5-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 2,7-나프탈렌디카르본산, 1,4-안트라센디카르본산, 1,4'-안트라퀴논디카르본산, 2,5-비페닐디카르본산, 4,4'-비페닐디카르본산, 1,5-비페닐렌디카르본산, 4,4"-터페닐디카르본산, 4,4'-디페닐메탄디카르본산, 4,4'-디페닐에탄디카르본산, 4,4'-디페닐프로판디카르본산, 4,4'-디페닐헥사플루오로프로판디카르본산, 4,4'-디페닐에테르디카르본산, 4,4'-비벤질디카르본산, 4,4'-스틸벤질카르본산(4,4'-스틸벤zil 카르본酸), 4,4'-톨란질카르본산(4,4'-톨란zil 카르본酸), 4,4'-카르보닐이안식향산, 4,4'-설포닐이안식향산, 4,4'-디티오이안식향산, p-페닐렌이아세트산, 3,3'-p-페닐렌디프로피온산, 4-카르복시계피산, p-페닐렌디아크릴산, 3,3'-(4,4'-(메틸렌디-p-페닐렌))디프로피온산, 4,4'-(4,4'-(옥시디-p-페닐렌))디프로피온산, 4,4'-(4,4'-(옥시디-p-페닐렌))이부티르산, (이소프로필리덴디-p-페닐렌디옥시)이부티르산, 비스(p-카르복시페닐)디메틸실란, 1,5-(9-옥소플루오렌)디카르본산, 3,4-프란디카르본산, 4,5-티아졸디카르본산, 2-페닐-4,5-티아졸디카르본산, 1,2,5-티아디아졸-3,4-디카르본산, 1,2,5-옥사디아졸-3,4-디카르본산, 2,3-피리딘디카르본산, 2,4-피리딘디카르본산, 2,5-피리딘디카르본산, 2,6-피리딘디카르본산, 3,4-피리딘디카르본산, 3,5-피리딘디카르본산, 6-피리딘디카르본산 등을 들 수 있다.

[0161] 폴리머가 식(B)로 표시되는 부분구조(B')를 갖는 경우, 폴리머에 있어서의 식(A)로 표시되는 부분구조(A')와, 식(B)로 표시되는 부분구조(B')의 몰비율((A'):(B'))로는, 특별히 제한되지 않는데, 1:99~95:5가 바람직하고, 5:95~80:20이 보다 바람직하고, 10:90~60:40이 특히 바람직하다.

[0162] 폴리머가 식(1)로 표시되는 반복단위(1') 및 식(11)로 표시되는 반복단위(11')를 갖는 경우, 폴리머에 있어서의 식(1)로 표시되는 반복단위(1')와, 식(11)로 표시되는 반복단위(11')의 몰비율((1'):(11'))로는, 특별히 제한되지 않는데, 1:99~95:5가 바람직하고, 5:95~80:20이 보다 바람직하고, 10:90~60:40이 특히 바람직하다.

[0163] 폴리머가 식(1)로 표시되는 반복단위(1')를 갖는 경우, 폴리머의 전체 반복단위에 있어서의 식(1)로 표시되는 반복단위(1')의 몰비율로는, 특별히 제한되지 않는데, 1몰% 이상 95몰% 이하가 바람직하고, 5몰% 이상 80몰% 이하가 보다 바람직하고, 10몰% 이상 40몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0164] 폴리머가 식(11)로 표시되는 반복단위(11')를 갖는 경우, 폴리머의 전체 반복단위에 있어서의 식(11)로 표시되는 반복단위(11')의 몰비율로는, 특별히 제한되지 않는데, 5몰% 이상 99몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이상 95몰% 이하가 보다 바람직하고, 40몰% 이상 90몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0165] <<폴리머의 제조방법>>

[0166] 폴리머의 제조방법으로는, 특별히 제한되지 않는데, 예를 들어, 하기 식(A1)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물 및 하기 식(A2)로 표시되는 트리카르본산 무수물 중 적어도 어느 하나와, 하기 식(2A)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 하기 식(C)로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 식(1)로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머가 얻어진다.

[0167] 예를 들어, 하기 식(A1)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물 및 하기 식(A2)로 표시되는 트리카르본산 무수물 중 적어도 어느 하나와, 하기 식(2A)로 표시되는 디에폭시 화합물을, 적당한 몰비로, 대과잉량의 하기 식(C)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기용제에 용해시킨다. 그리고, 에폭시기를 활성화시키는 촉매의 존재하, 중합함으로써, 폴리머가 얻어진다.

[0168] 한편, R²가 수소원자인 경우, 식(C)로 표시되는 화합물은, 이용하지 않고, 다른 불활성의 유기용제가 이용된다.

[0169] 또한, 폴리머의 제조방법으로는, 예를 들어, 하기 식(A1)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물 및 하기 식(A2)로 표시되는 트리카르본산 무수물 중 적어도 어느 하나와, 하기 식(2A)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 하기 식

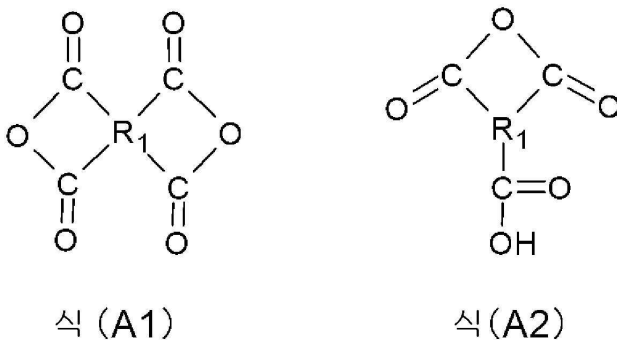
(B1)로 표시되는 디카르본산과, 하기 식(C)로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 식(1)로 표시되는 반복단위 및 식(11)로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머가 얻어진다.

[0170] 예를 들어, 하기 식(A1)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물 및 하기 식(A2)로 표시되는 트리카르본산 무수물 중 적어도 어느 하나와, 하기 식(2A)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 하기 식(B1)로 표시되는 디카르본산을, 적당한 물비로, 대과잉량의 하기 식(C)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기용제에 용해시킨다. 그리고, 에폭시기를 활성화시키는 촉매의 존재하, 중합함으로써, 폴리머가 얻어진다.

[0171] 한편, R^2 가 수소원자인 경우, 식(C)로 표시되는 화합물은, 이용하지 않고, 다른 불활성의 유기용제가 이용된다.

[0172] 에폭시기를 활성화시키는 촉매란, 예를 들어, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드와 같은 제4급 포스포늄염, 벤질트리에틸암모늄클로라이드와 같은 제4급 암모늄염이다. 촉매의 사용량으로는, 반응에 사용하는 폴리머원료의 전체 질량에 대하여 0.1~10질량%의 범위로부터 적량을 선택하여 이용할 수 있다. 중합반응시키는 온도 및 시간은, 예를 들어, 80~160℃, 2~50시간의 범위로부터, 최적의 조건을 선택할 수 있다.

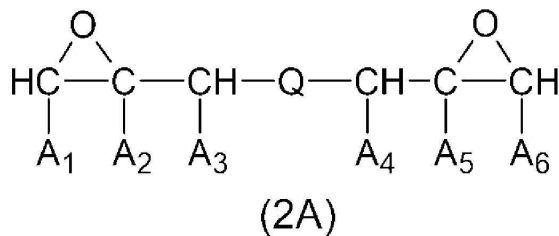
[0173] [화학식 25]



[0174]

[0175] (식(A1) 및 식(A2) 중, R_1 은, 식(1) 중의 R_1 과 동의이다.)

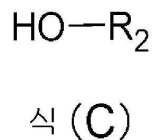
[0176] [화학식 26]



[0177]

[0178] (식(2A) 중, $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$ 및 Q는, 각각, 식(1) 중의 $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$ 및 Q와 동의이다.)

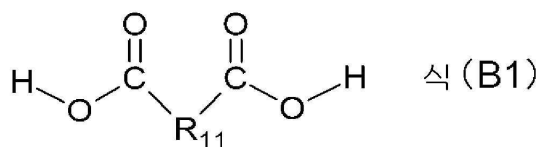
[0179] [화학식 27]



[0180]

[0181] (식(C) 중, R_2 는, 식(1) 중의 R_2 와 동의이다.)

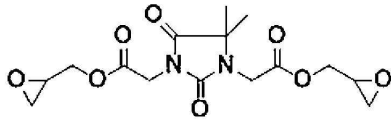
[0182] [화학식 28]



[0184] (식(B1) 중, R_{11} 은, 식(11) 중의 R_{11} 과 동의이다.)

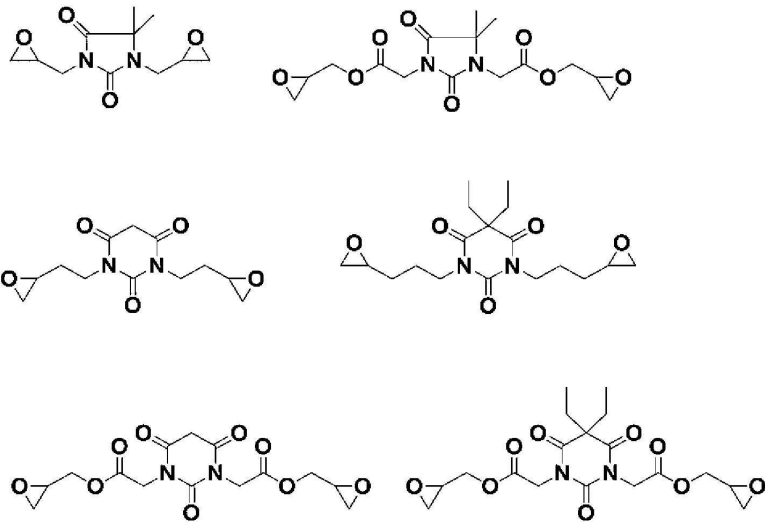
[0185] 식(2A)로 표시되는 디에폭시 화합물로는, 예를 들어, 이하의 디에폭시 화합물을 들 수 있다.

[0186] [화학식 29]



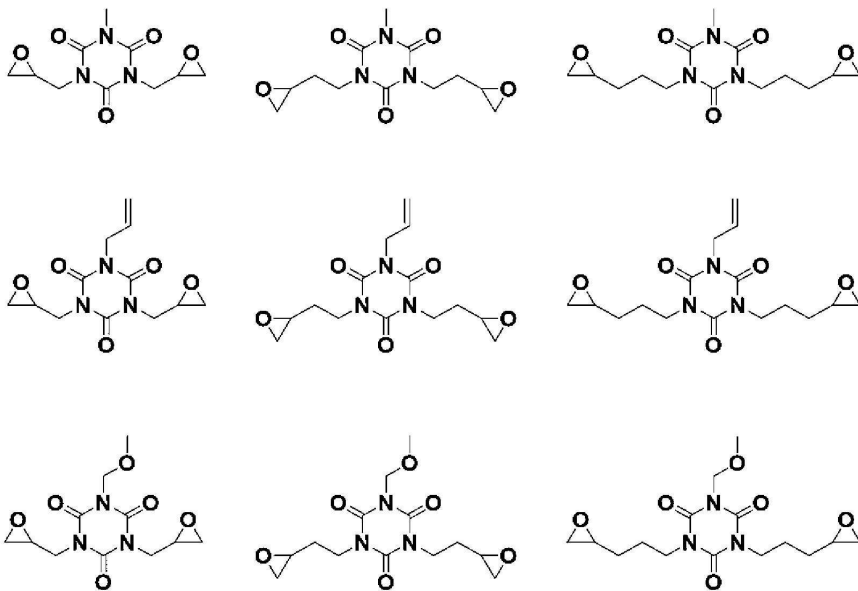
[0187]

[0188] [화학식 30]



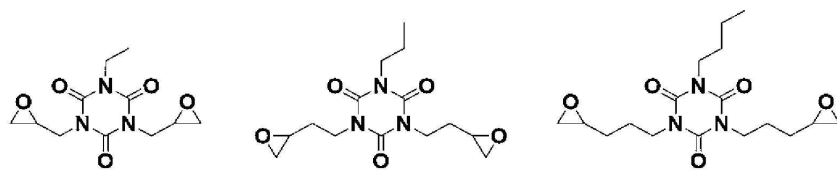
[0189]

[0190] [화학식 31]



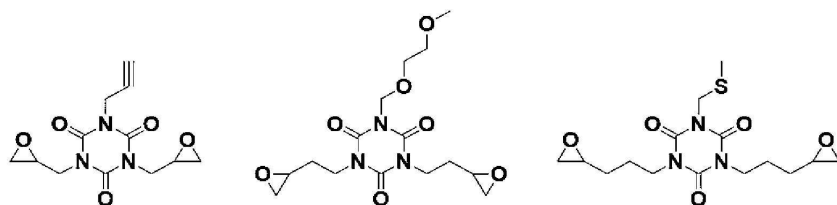
[0191]

[0192] [화학식 32]



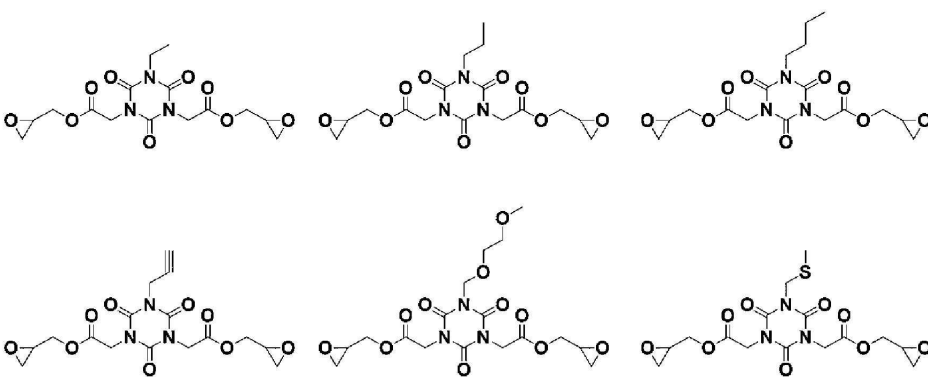
[0193]

[0194] [화학식 33]



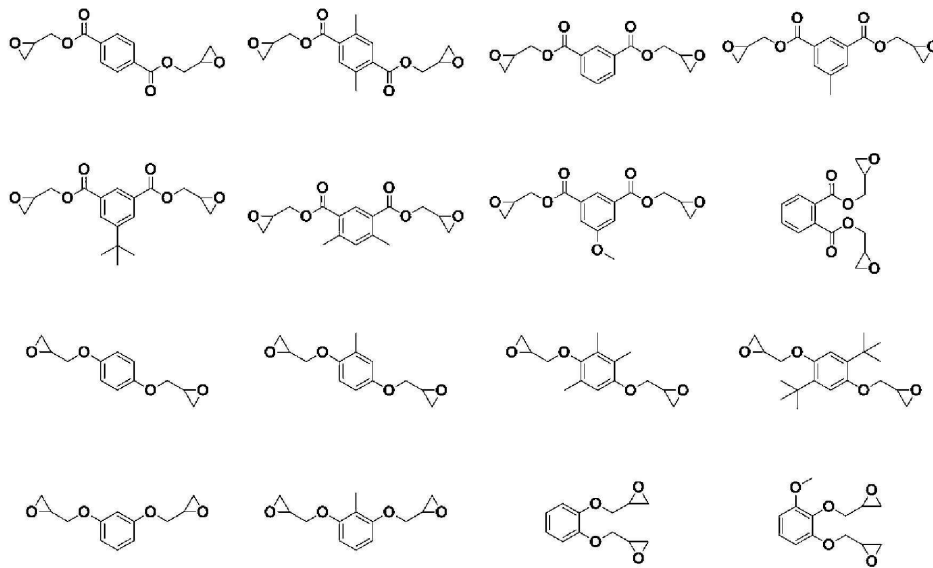
[0195]

[0196] [화학식 34]



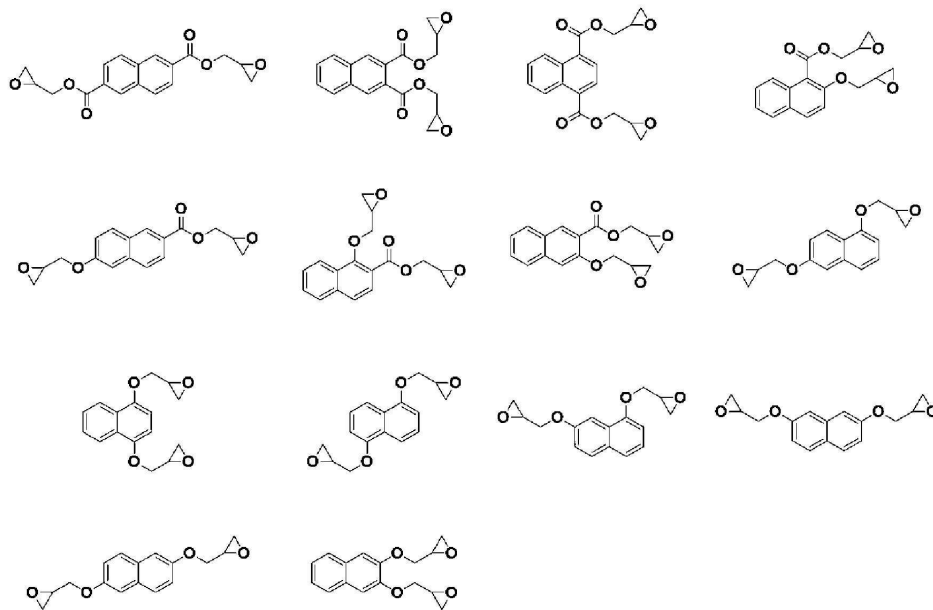
[0197]

[화학식 35]

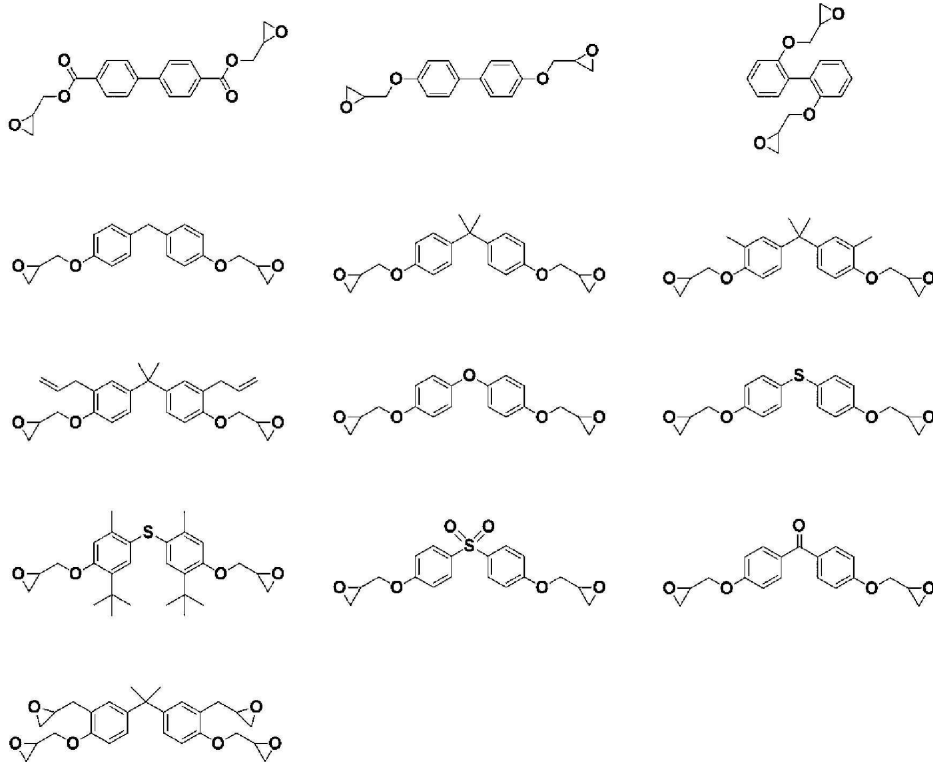


[0199]

[화학식 36]



[0202] [화학식 37]



[0203]

[0204] 식(C)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

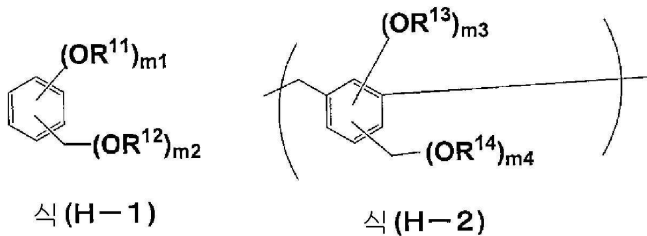
[0213] 보호막 형성용 조성물에 임의 성분으로서 포함되는 가교제는, 예를 들어, 알콕시메틸기를 갖는 멜라민계, 치환 요소계, 또는 그들의 폴리머계 등을 들 수 있다.

[0214] 알콕시기는 탄소수 1~10의 알콕시기를 들 수 있고, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기가 예시된다. 그들 알콕시기를 갖는 메틸기는, 예를 들어 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기가 예시된다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성 치환기를 갖는 가교제이며, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴(테트라메톡시메틸글리콜우릴)(POWDERLINK [등록상표] 1174), 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소 및 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소 등을 들 수 있다.

[0215] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성 치환기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있다.

[0216] 이 화합물은 하기 식(H-1)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(H-2)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0217] [화학식 39]



[0218]

[0219] R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기이고, 이들 알킬기는 상기 서술한 예시를 이용할 수 있다.

[0220] $m1$ 은 $1 \leq m1 \leq (6-m2)$ 이다.

[0221] $m2$ 는 $1 \leq m2 \leq 5$ 이다.

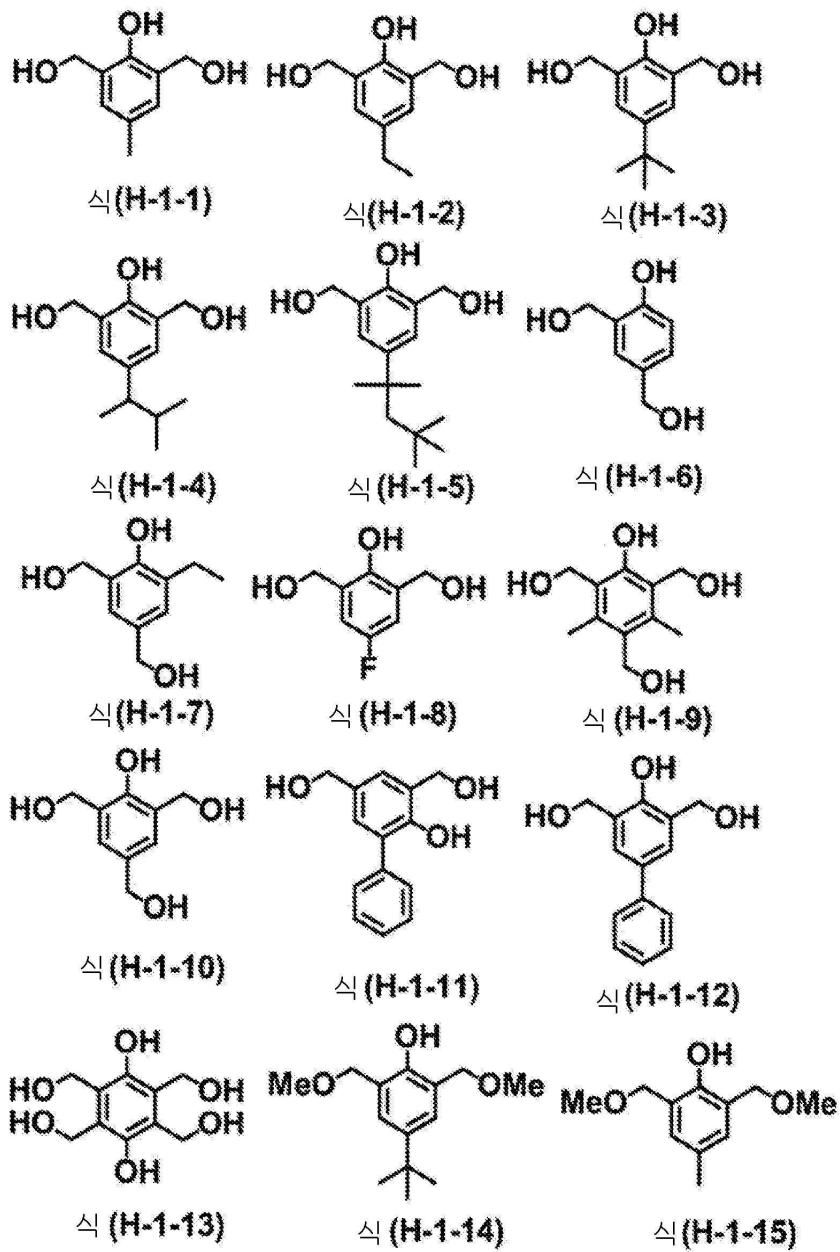
[0222] $m3$ 은 $1 \leq m3 \leq (4-m2)$ 이다.

[0223] $m4$ 는 $1 \leq m4 \leq 3$ 이다.

[0224] 식(H-1) 및 식(H-2)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

[0225]

[화학식 40]

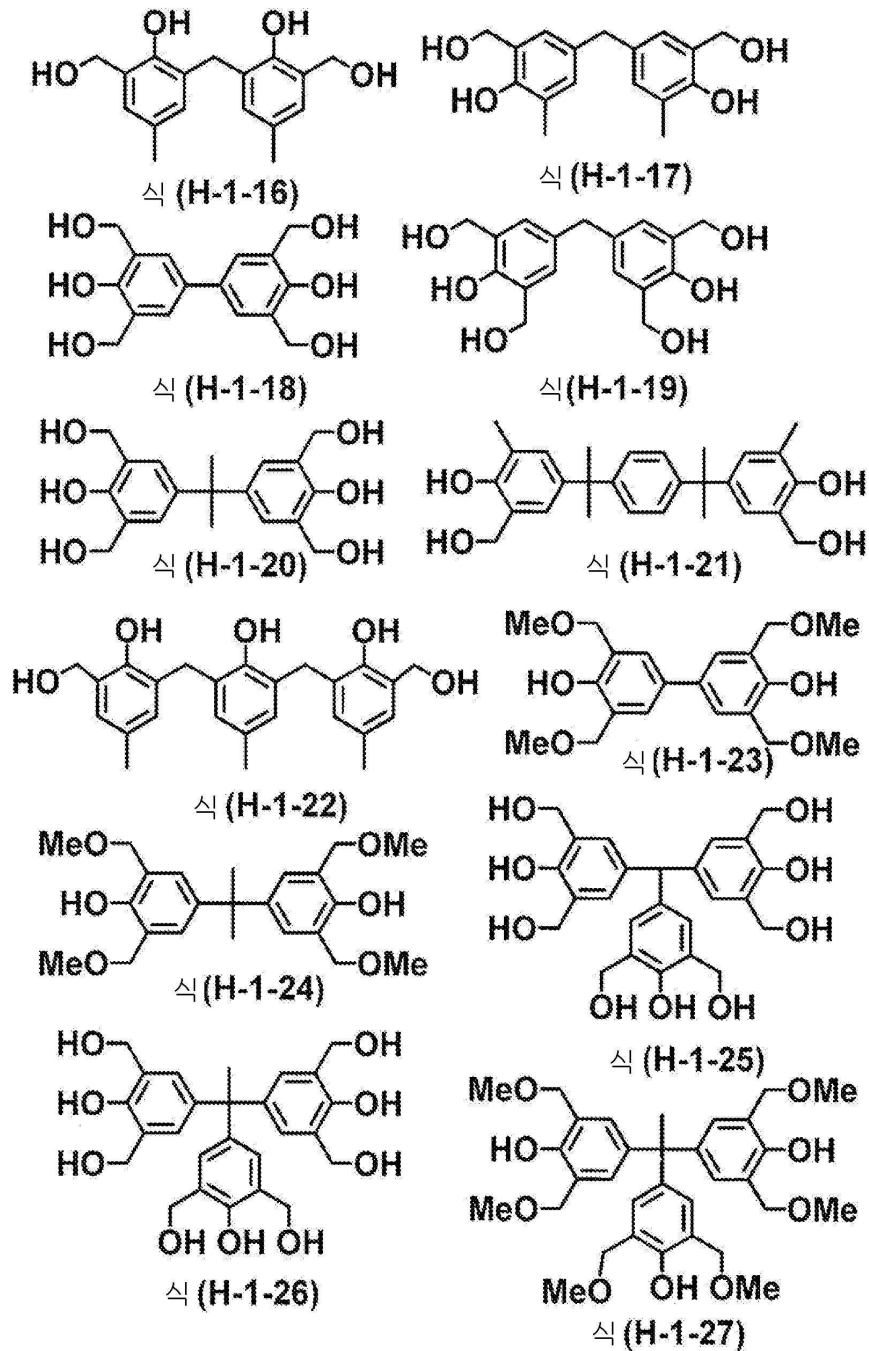


[0226]

[0227]

(식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0228] [화학식 41]



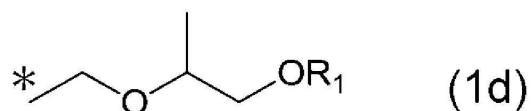
[0229]

[0230] (식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0231] 상기 화합물은 아사히유기재공업(주), 혼슈화학공업(주)의 제품으로서 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(H-1-23)의 화합물은 혼슈화학공업(주), 상품명 TMOM-BP로서 입수할 수 있다. 식(H-1-20)의 화합물은 아사히유기재공업(주), 상품명 TM-BIP-A로서 입수할 수 있다.

[0232] 또한, 가교제는, 국제공개 제2017/187969호 공보에 기재된, 질소원자와 결합하는 하기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물일 수도 있다.

[0233] [화학식 42]

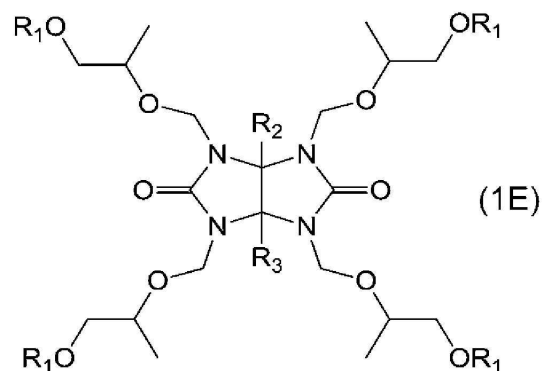


[0234]

[0235] (식(1d) 중, R₁은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. *는 질소원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0236] 상기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물은 하기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체일 수 있다.

[0237] [화학식 43]

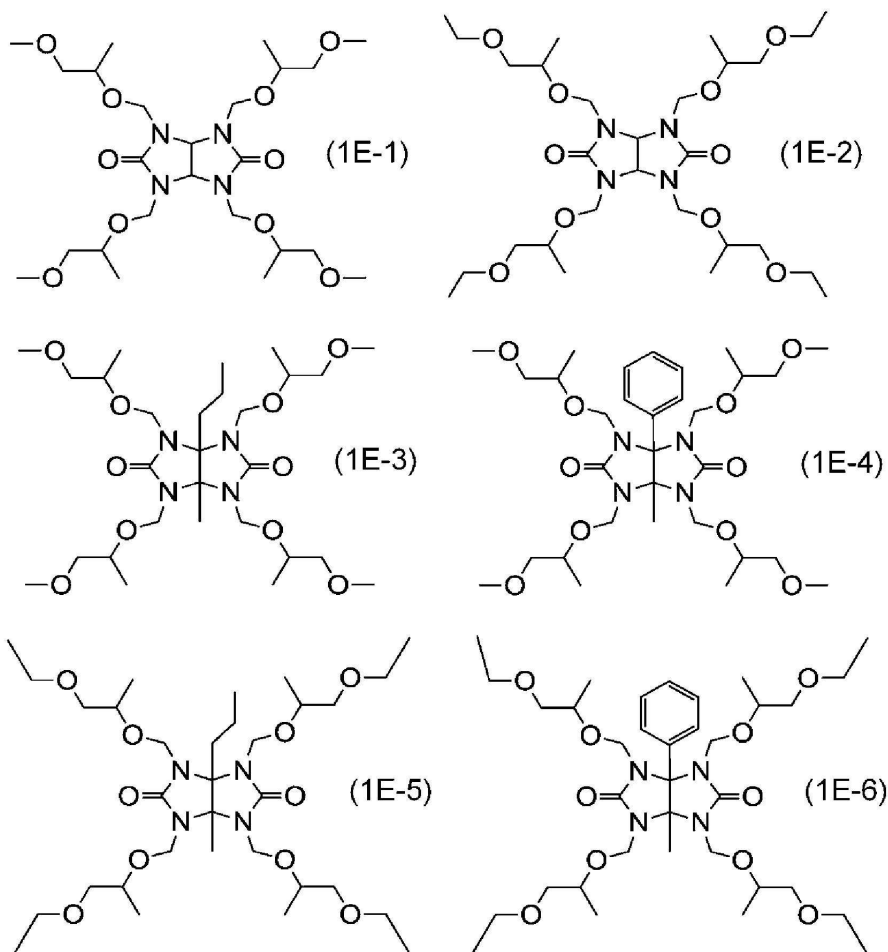


[0238]

[0239] (식(1E) 중, 4개의 R₁은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.)

[0240] 상기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식(1E-1)~식(1E-6)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

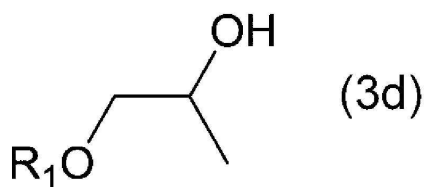
[0241] [화학식 44]



[0242]

[0243] 상기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 합질소 화합물은, 질소원자와 결합하는 하기 식(2d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 합질소 화합물과 하기 식(3d)로 표시되는 적어도 1종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0244] [화학식 45]



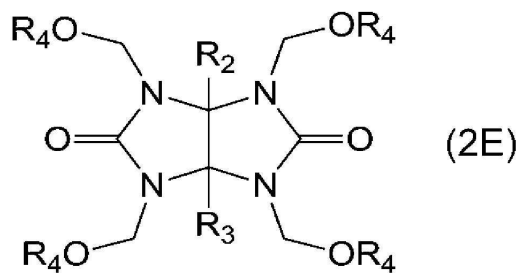
[0245]

[0246] (식(2d) 및 식(3d) 중, R₁은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R₄는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. *는 질소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0247] 상기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체는, 하기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체와 상기 식(3d)로 표시되는 적어도 1종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0248] 상기 식(2d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 합질소 화합물은, 예를 들어, 하기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체이다.

[0249] [화학식 46]

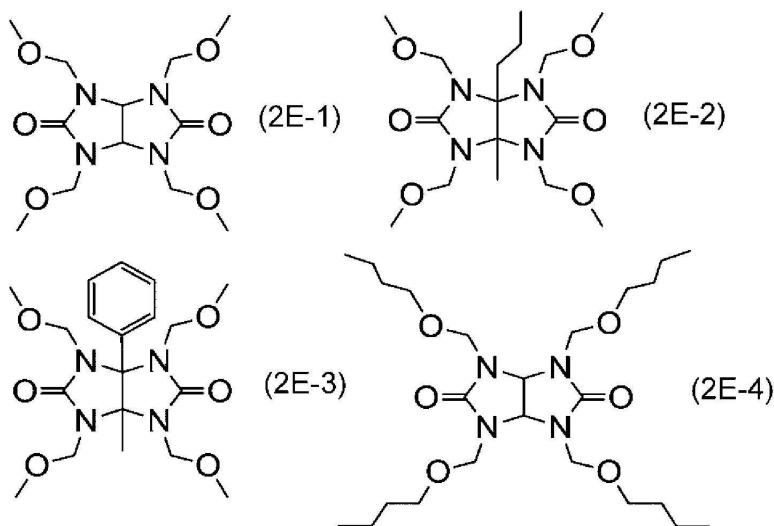


[0250]

[0251] (식(2E) 중, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

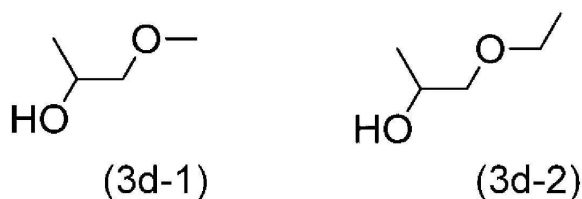
[0252] 상기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식(2E-1)~식(2E-4)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 나아가 상기 식(3d)로 표시되는 화합물로서, 예를 들어 하기 식(3d-1) 및 식(3d-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0253] [화학식 47]



[0254]

[0255] [화학식 48]



[0256]

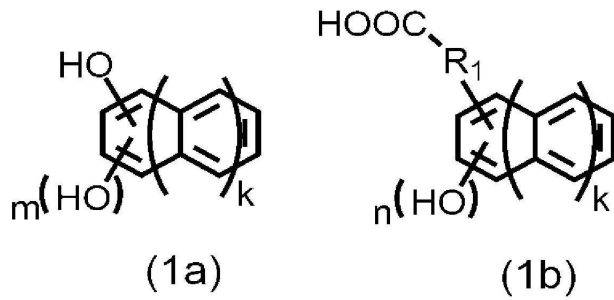
[0257] 질소원자와 결합하는 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물에 관한 내용에 대해서는, W02017/187969호 공보의 전체 개시가 본원에 인용된다.

[0258] 가교제가 사용되는 경우, 해당 가교제의 함유비율은, 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는 폴리머에 대하여, 예를 들어 1질량%~50질량%이고, 바람직하게는, 5질량%~30질량%이다.

[0259] <첨가제>

[0260] 본 발명의 보호막 형성용 조성물에는, 보호막 형성용 조성물로부터 형성되는 보호막과 기판의 밀착성을 향상시키기 위해 임의 성분으로서, 하기 식(1a)로 표시되는 화합물 및 식(1b)로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나인 화합물을 함유시킬 수 있다.

[0261] [화학식 49]

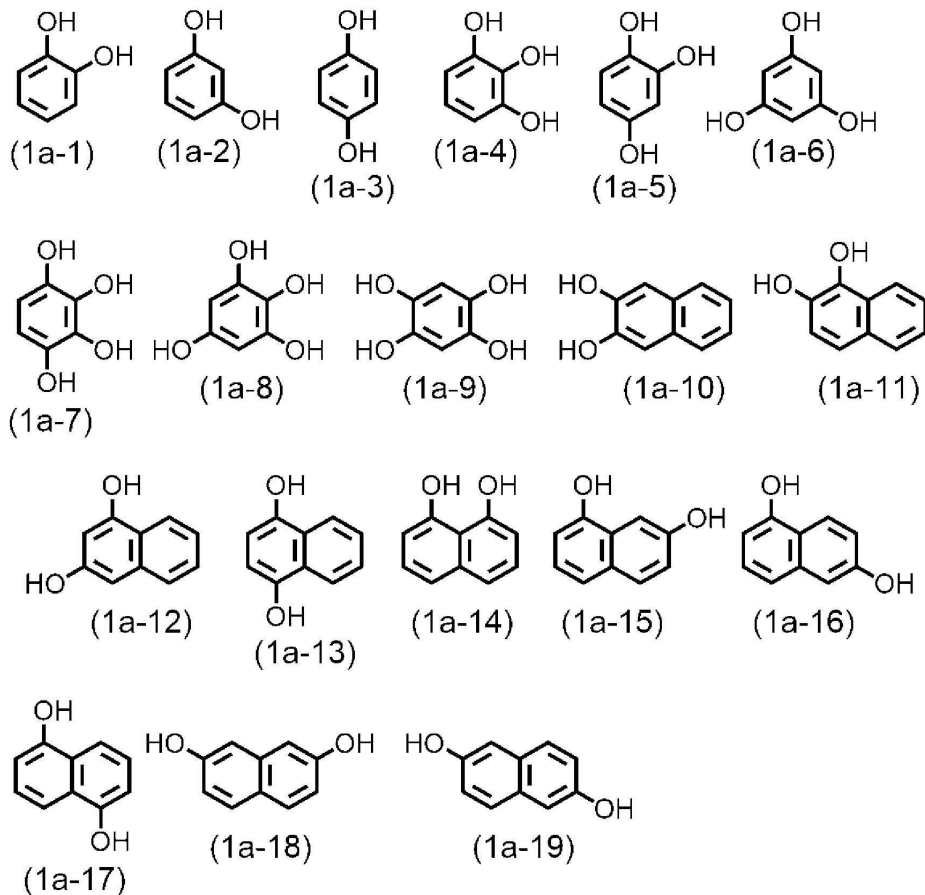


[0262]

[0263] (식(1a) 및 (1b) 중, R_1 은, 단결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, 또는 탄소-탄소 이중결합을 1개 또는 2개 갖는 탄소수 2~4의 알케닐렌기를 나타내고, k는 0 또는 1을 나타내고, m은 1~3의 정수를 나타내고, n은 2~4의 정수를 나타낸다.)

[0264] 식(1a)로 표시되는 화합물로서, 예를 들어 하기 식(1a-1)~식(1a-19)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

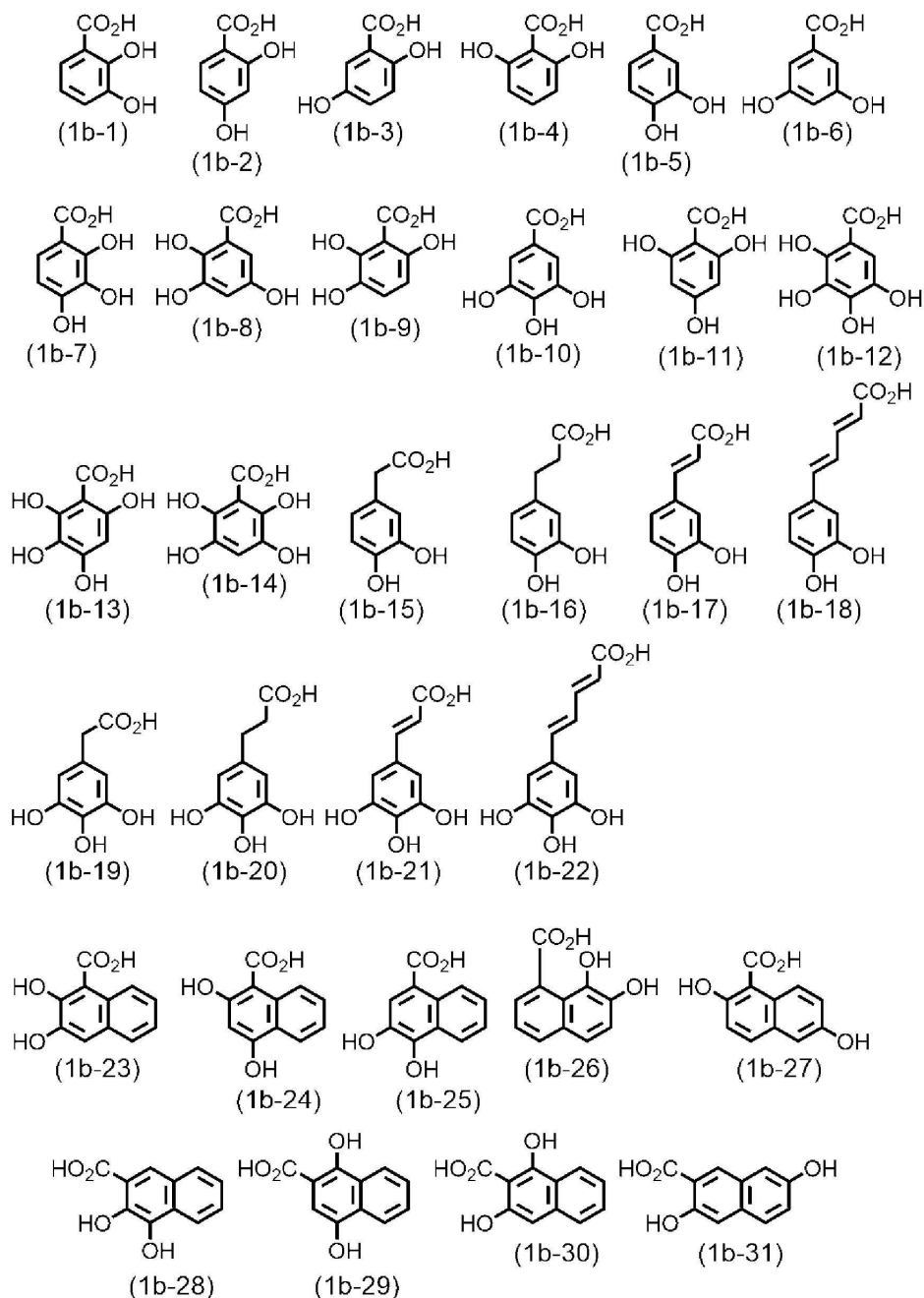
[0265] [화학식 50]



[0266]

[0267] 식(1b)로 표시되는 화합물로서, 예를 들어 하기 식(1b-1)~식(1b-31)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0268] [화학식 51]



[0269]

[0270]

식(1a)로 표시되는 화합물 및 식(1b)로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나인 화합물이 사용되는 경우, 해당 화합물의 함유비율은, 식(A)로 표시되는 부분구조를 갖는 폴리머에 대하여, 예를 들어 1질량%~50질량%이고, 바람직하게는 1질량%~30질량%이고, 보다 바람직하게는 1질량%~10질량%이다.

[0271]

<산발생제>

[0272]

보호막 형성용 조성물에 임의 성분으로서 포함되는 경화촉매는, 열산발생제, 광산발생제 어느 것이나 사용할 수 있는데, 열산발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0273]

열산발생제로는, 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄-p-톨루엔설포네이트(피리디늄-p-톨루엔설폰산), 피리디늄페놀설폰산, 피리디늄-p-하이드록시벤젠설폰산(p-페놀설폰산피리디늄염), 피리디늄-트리플루오로메탄설폰산, 살리실산, 캠퍼설폰산, 5-설포살리실산, 4-클로로벤젠설폰산, 4-하이드록시벤젠설폰산, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산 등의 설폰산 화합물 및 카르복산 화합물을 들 수 있다.

- [0274] 광산발생제로는, 예를 들어, 오늄염 화합물, 설폰이미드 화합물, 및 디설폰닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0275] 오늄염 화합물로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로노말옥탄설포네이트, 디페닐요오도늄캄페설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄캄페설포네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 요오도늄염 화합물, 및 트리페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 트리페닐설포늄캄페설포네이트 및 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 설포늄염 화합물 등을 들 수 있다.
- [0276] 설폰이미드 화합물로는, 예를 들어, N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)석신이미드, N-(노나플루오로노말부탄설포닐옥시)석신이미드, N-(캄페설포닐옥시)석신이미드 및 N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있다.
- [0277] 디설폰닐디아조메탄 화합물로는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸설포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실설포닐)디아조메탄, 비스(페닐설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤질설포닐)디아조메탄, 및 메틸설포닐-p-톨루엔설포닐디아조메탄 등을 들 수 있다.
- [0278] 경화촉매는 1종만을 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0279] 경화촉매가 사용되는 경우, 해당 경화촉매의 함유비율은, 가교제에 대하여, 예를 들어 0.1질량%~50질량%이고, 바람직하게는, 1질량%~30질량%이다.
- [0280] <기타 성분>
- [0281] 보호막 형성용 조성물에는, 편광이나 스트리에이션 등의 발생이 없고, 표면얼룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 추가로 계면활성제를 첨가할 수 있다. 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)토켄프로덕츠제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30, R-40(DIC(주)제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글래스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 보호막 형성용 조성물의 전체 고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.
- [0282] 보호막 형성용 조성물이 포함하는 불휘발분, 즉 상기 용제를 제외한 성분은 예를 들어 0.01질량%~10질량%이다.
- [0283] (보호막, 보호막 부착기관의 제조방법, 레지스트패턴 부착기관의 제조방법 및 반도체 장치의 제조방법)
- [0284] 본 발명의 보호막은, 보호막 형성용 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물이다.
- [0285] 본 발명의 보호막 부착기관의 제조방법은, 본 발명의 보호막 형성용 조성물을, 단차를 갖는 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 보호막을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0286] 본 발명의 레지스트패턴 부착기관의 제조방법은, 이하의 공정(1)~(2)를 포함한다.
- [0287] 공정(1): 본 발명의 보호막 형성용 조성물을 반도체 기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정
- [0288] 공정(2): 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정
- [0289] 본 발명의 반도체 장치의 제조방법은, 이하의 처리(A)~(D)를 포함한다.
- [0290] 처리(A): 표면에 무기막이 형성된 반도체 기판 상에, 본 발명의 보호막 형성용 조성물을 이용하여 보호막을 형

성하는 처리

- [0291] 처리(B): 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트패턴을 형성하는 처리
- [0292] 처리(C): 레지스트패턴을 마스크로 하여 보호막을 드라이에칭해서, 무기막의 표면을 노출시키는 처리
- [0293] 처리(D): 드라이에칭 후의 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 무기막을 웨트에칭 및 세정하는 처리
- [0294] 본 발명의 보호막 형성용 조성물이 도포되는 반도체 기판으로는, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄 웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물 반도체 웨이퍼를 들 수 있다.
- [0295] 표면에 무기막이 형성된 반도체 기판을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층증착)법, CVD(화학기상증착)법, 반응성 스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스핀코팅법(스핀 온 글래스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, 산질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 산질화티탄막, 질화텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.
- [0296] 상기 반도체 기판은, 이른바 비아(홀), 트렌치(홈) 등이 형성된 단차기판일 수도 있다. 예를 들어 비아는, 상면에서 보면 대략 원형의 형상이며, 대략 원의 직경은 예를 들어 2nm~20nm, 깊이는 50nm~500nm, 트렌치는 예를 들어 홈(기판의 오목부)의 폭이 2nm~20nm, 깊이는 50nm~500nm이다.
- [0297] 본 발명의 보호막 형성용 조성물은 조성물 중에 포함되는 화합물의 중량평균 분자량 및 평균입경이 작기 때문에, 상기와 같은 단차기판에도, 보이드(공극) 등의 결함 없이, 이 조성물을 매립할 수 있다. 반도체 제조의 다음 공정(반도체 기판의 웨트에칭/드라이에칭, 레지스트패턴 형성)을 위해, 보이드 등의 결함이 없는 것은 중요한 특성이다.
- [0298] 이러한 반도체 기판 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 보호막 형성용 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이킹함으로써 보호막을 형성한다. 베이킹조건으로는, 베이킹온도 100℃~400℃, 베이킹시간 0.3분~60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 베이킹온도 120℃~350℃, 베이킹시간 0.5분~30분간, 보다 바람직하게는, 베이킹온도 150℃~300℃, 베이킹시간 0.8분~10분간이다. 형성되는 보호막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm~10 μm, 바람직하게는 0.002 μm~1 μm, 보다 바람직하게는 0.005 μm~0.5 μm이다. 베이킹시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가교가 불충분해지고, 형성되는 보호막의, 레지스트 용제 또는 염기성 과산화수소 수용액에 대한 내성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 베이킹시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 보호막이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.
- [0299] 상기와 같이 형성한 이 보호막 상에 직접 또는 다른 층을 개재하여 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성한다.
- [0300] 노광은, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV(극단자외선) 또는 EB(전자선)가 사용된다. 현상에는 알칼리 현상액이 이용되고, 현상온도 5℃~50℃, 현상시간 10초~300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리 현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리 현상액 대신에, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리 용해속도가 향상되어 있지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다.
- [0301] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 보호막을 드라이에칭한다. 그때, 이용한 반도체 기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시키고, 이용한 반도체 기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체 기판의 표면을 노출시킨다.
- [0302] 나아가, 드라이에칭 후의 보호막(그 보호막 상에 레지스트패턴이 잔존하고 있는 경우, 그 레지스트패턴도)을 마

스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 웨트에칭함으로써, 원하는 패턴이 형성된다.

[0303] 반도체용 웨트에칭액으로는, 반도체용 웨이퍼를 에칭가공하기 위한 일반적인 약액을 사용할 수 있고, 예를 들어 산성을 나타내는 물질, 염기성을 나타내는 물질 어느 것이나 사용할 수 있다.

[0304] 산성을 나타내는 물질로는, 예를 들어 과산화수소, 불산, 불화암모늄, 산성 불화암모늄, 불화수소암모늄, 버퍼드불산, 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 혼합액을 들 수 있다.

[0305] 염기성을 나타내는 물질로는, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 시안화나트륨, 시안화칼륨, 트리에탄올아민 등의 유기 아민과 과산화수소수를 혼합하여, pH를 염기성으로 한, 염기성 과산화수소수를 들 수 있다. 구체적으로는, SC-1(암모니아-과산화수소 용액)을 들 수 있다. 그 외에, pH를 염기성으로 할 수 있는 것, 예를 들어, 요소와 과산화수소수를 혼합하고, 가열에 의해 요소의 열분해를 일으킴으로써 암모니아를 발생시켜, 최종적으로 pH를 염기성으로 하는 것도, 웨트에칭의 약액으로서 사용할 수 있다.

[0306] 이들 중에서도, 산성 과산화수소수 또는 염기성 과산화수소수인 것이 바람직하다.

[0307] 이들 약액은, 계면활성제 등의 첨가제가 포함되어 있을 수도 있다.

[0308] 반도체용 웨트에칭액의 사용온도는 25℃~90℃인 것이 바람직하고, 40℃~80℃인 것이 더욱 바람직하다. 웨트에칭시간으로는, 0.5분~30분인 것이 바람직하고, 1분~20분인 것이 더욱 바람직하다.

[0309] 실시예

[0310] 다음으로 합성예, 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0311] 하기 합성예 1 내지 합성예 5에 나타내는 폴리머의 중량평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 약칭한다)에 의한 측정결과이다. 측정에는 토소주식회사제 GPC장치를 이용하고, 측정조건 등은 다음과 같다.

[0312] 칼럼온도: 40℃

[0313] 유량: 0.35ml/min

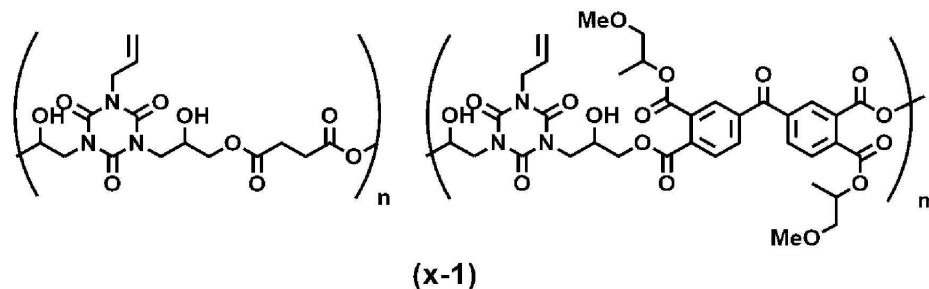
[0314] 용리액: 테트라하이드로푸란(THF)

[0315] 표준시료: 폴리스티렌(토소주식회사)

[0316] <합성예 1>

[0317] 반응플라스크 중의 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(제품명: MA-DGIC, 시코쿠화성공업주식회사제) 3.00g, 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(도쿄화성공업주식회사제) 1.45g, 석신산(도쿄화성공업주식회사제) 0.80g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코화학주식회사제) 0.09g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 21.97g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 반응플라스크 내에서, 질소분위기하, 120℃에서 5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(x-1)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw는 3380이었다.

[0318] [화학식 52]



[0319]

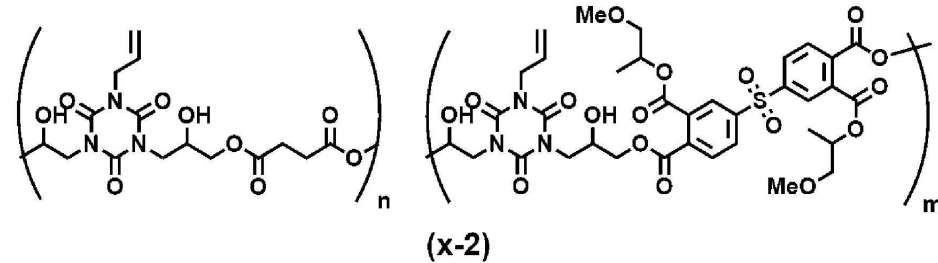
[0320] 식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

[0321] <합성예 2>

[0322] 반응플라스크 중의 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(제품명: MA-DGIC, 시코쿠화성공업주식회사제) 3.00g, 3,3'

' ,4,4' -디페닐설포테트라카르본산 이무수물(도료화성공업주식회사제) 1.61g, 석신산(도료화성공업주식회사제) 0.80g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코화학주식회사제) 0.09g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 22.62g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 반응플라스크 내에서, 질소분위기하, 120℃에서 5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(x-2)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw는 5220이었다.

[화학식 53]

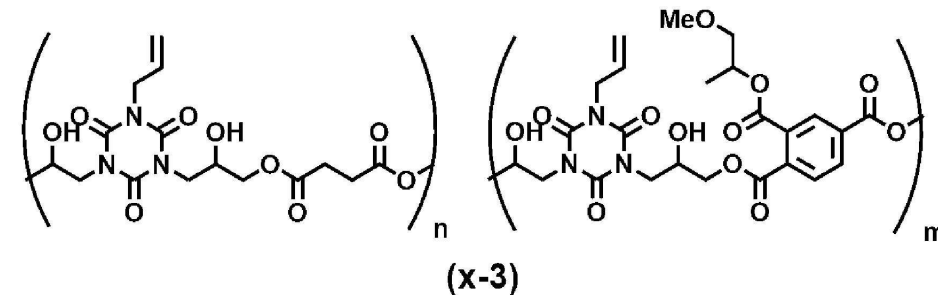


식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

<합성예 3>

반응플라스크 중의 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(제품명: MA-DGIC, 시코쿠화성공업주식회사제) 3.00g, 트리멜리트산 무수물(도료화성공업주식회사제) 0.87g, 석신산(도료화성공업주식회사제) 0.80g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코화학주식회사제) 0.09g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.63g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 반응플라스크 내에서, 질소분위기하, 120℃에서 5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(x-3)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw는 2830이었다.

[화학식 54]

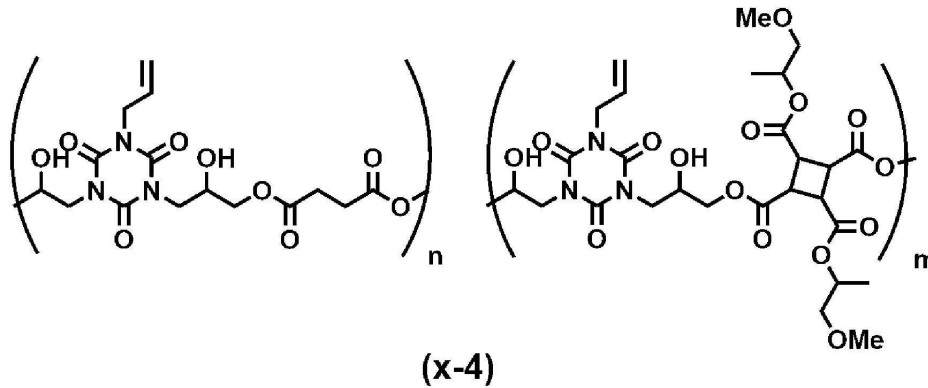


식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

<합성예 4>

반응플라스크 중의 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(제품명: MA-DGIC, 시코쿠화성공업주식회사제) 3.00g, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물(도료화성공업주식회사제) 0.44g, 석신산(도료화성공업주식회사제) 1.06g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코화학주식회사제) 0.09g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.00g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 반응플라스크 내에서, 질소분위기하, 120℃에서 5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(x-4)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw는 2340이었다.

[0333] [화학식 55]



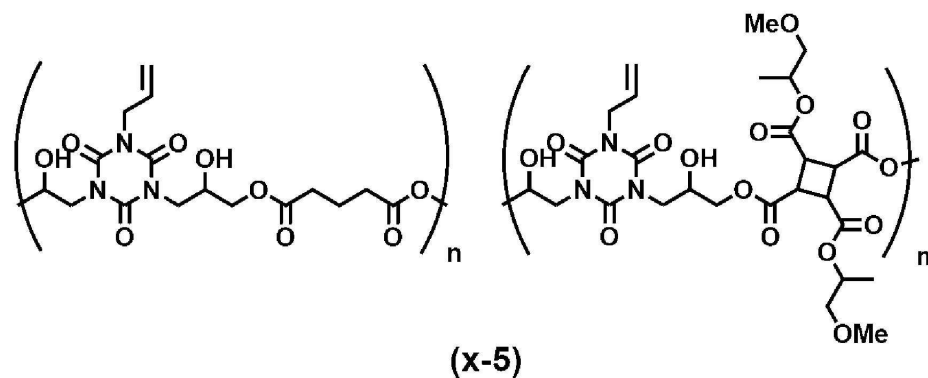
[0334]

[0335] 식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

[0336] <합성예 5>

[0337] 반응플라스크 중의 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(제품명: MA-DGIC, 시코쿠화성공업주식회사제) 3.00g, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물(도교화성공업주식회사제) 0.44g, 글루타르산(도교화성공업주식회사제) 1.18g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(훗코화학주식회사제) 0.09g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.50g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 반응플라스크 내에서, 질소분위기하, 120℃에서 5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(x-5)에 해당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw은 3910이었다.

[0338] [화학식 56]



[0339]

[0340] <실시예 1>

[0341] 상기 식(X-1)에 해당하는 반응생성물의 용액(고형분은 18.6질량%) 7.36g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.26g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.04g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.48g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0342] <실시예 2>

[0343] 상기 식(X-2)에 해당하는 반응생성물의 용액(고형분은 18.5질량%) 7.39g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.26g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.04g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.45g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0344] <실시예 3>

[0345] 상기 식(X-3)에 상응하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.7질량%) 7.71g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.26g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.04g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.12g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0346] <실시예 4>

[0347] 상기 식(X-4)에 상응하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.2질량%) 7.93g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.26g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 18.90g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0348] <실시예 5>

[0349] 상기 식(X-5)에 상응하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.7질량%) 7.71g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.13g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.12g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

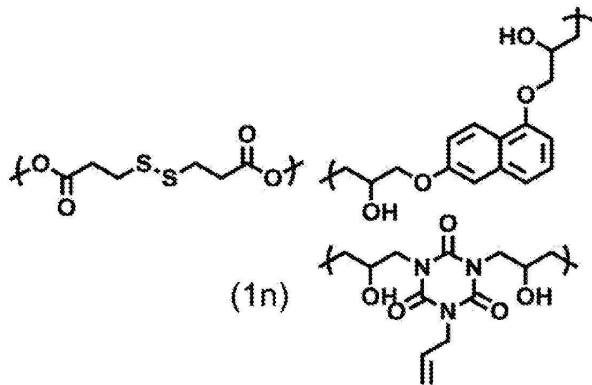
[0350] <실시예 6>

[0351] 상기 식(X-4)에 상응하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.2질량%) 7.76g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.13g, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.05g, 몰식자산 0.04g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.16g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0352] <비교예 1>

[0353] W02020/026834의 합성에 12에 기재된 방법으로 얻어진 반응생성물(하기 식(1n)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량은 4500인 공중합체)의 용액(고형분은, 16.4질량%) 8.25g에, 피리디늄트리플루오로메탄설포산(도교화성공업주식회사제) 0.05g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 18.05g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.84g을 첨가하고, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0354] [화학식 57]



[0355]

[0356] [레지스트 용제내성 시험]

[0357] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 조제된 보호막 형성용 조성물의 각각을 스핀코터로 실리콘 웨이퍼 상에 도포(스핀코트)하였다. 도포 후의 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서 220℃, 1분간 가열하여, 막두께 150nm의 피막(보호막)을 형성하였다. 다음으로, 보호막의 용제내성을 확인하기 위해, 보호막 형성 후의 실리콘 웨이퍼를, 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 질량비 7대3으로 혼합한 혼합용제에 1분간 침지하고, 스핀드라이 후에 100℃, 30초간 베이킹하였다. 혼합용제를 침지하기 전후의 보호막의 막두께를 광간섭 막두께계(제품명: 나노스펙 6100, 나노메트릭스·재팬주식회사제)로 측정하였다.

[0358] 용제내성의 평가는, 이하의 계산식으로부터, 용제 침지에 의해 제거된 보호막의 막두께감소율(%)을 산출, 평가하였다.

[0359] 막두께감소율(%) = $((A-B) \div A) \times 100$

[0360] A: 용제 침지 전의 막두께

[0361] B: 용제 침지 후의 막두께

[0362] 결과를 표 1에 나타낸다. 한편, 막두께감소율이 약 1% 이하이면 충분한 용제내성을 갖는다고 할 수 있다.

[0363] [표 1]

실시예	막두께감소율
실시예 1	0.1%
실시예 2	0.0%
실시예 3	0.2%
실시예 4	0.0%
실시예 5	0.0%
실시예 6	0.0%
비교예 1	0.3%

[0364]

[0365] 상기 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1의 보호막 형성용 조성물은 용제에 침지 후에도 막두께 변화가 매우 작았다. 따라서, 실시예 1 내지 실시예 6의 보호막 형성용 조성물은 보호막으로서 기능하기에 충분한 용제내성을 갖고 있다.

[0366] [과산화수소수에 대한 내성 시험]

[0367] 과산화수소수에 대한 내성평가로서, 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 조제된 보호막 형성용 조성물의 각각을 50nm 막두께의 질화티탄(TiN) 증착기판에 도포하고, 220℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 150nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음으로, 20질량% 과산화수소를 조제하였다. 상기 보호막 형성용 조성물을 도포한 TiN 증착기판을, 70℃로 가온한 이 20질량% 과산화수소수 중에 침지하고, 침지 직후부터 도막(보호막)에 흐림이나

데미지가 생길 때까지의 시간을 측정하였다. 과산화수소수에 대한 내성 시험의 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 내성시간이 길어질수록, 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에 대한 내성이 높다고 할 수 있다.

[표 2]

실시예	보호막의 내성시간
실시예 1	300초
실시예 2	250초
실시예 3	300초
실시예 4	300초
실시예 5	300초
실시예 6	350초
비교예 1	50초

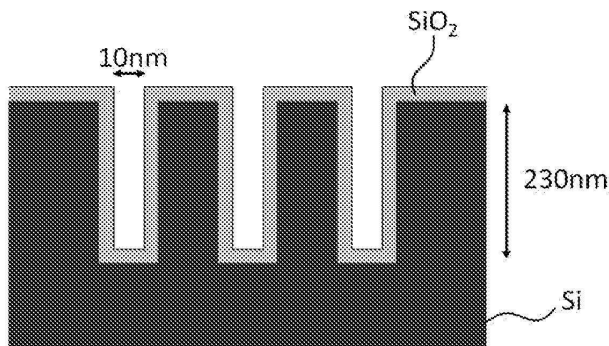
상기 표의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6에서 조제한 보호막 형성용 조성물을 이용하여 제작한 도막은, 과산화수소 수용액에 대하여 충분한 내성을 갖는 것이 나타내어졌다. 즉, 이들 도막은, 과산화수소 수용액에 대한 보호막이 될 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예 1과 비교하여, 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에 대하여 양호한 내성을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서, 실시예 1 내지 실시예 6은, 비교예 1과 비교하여, 과산화수소수에 대하여, 양호한 약액내성을 나타내는 점에서, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막으로서 유용하다.

[매립성 평가기판에 대한 매립성 평가]

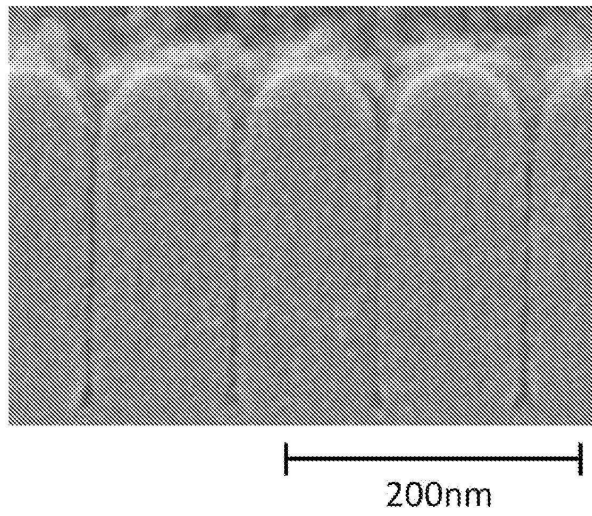
50nm 트렌치(L(라인)/S(스페이스))를 형성한 실리콘 기판에, CVD(chemical vapor deposition)법으로 실리콘산화막을 20nm 정도 퇴적시켜 제작한, 실리콘산화막이 트렌치 표면에 형성된 실리콘 가공기판(실리콘산화막 퇴적 후: 10nm 트렌치(L(라인)/S(스페이스)) 상에, 실시예 5의 보호막 형성용 조성물을 도포하였다. 그 후, 핫플레이트 상에서 220℃ 1분간 가열하여, 보호막을 막두께 약 150nm로 형성하였다. 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여, 보호막이 형성된 트렌치를 갖는 기판의 단면형상(도 1)을 관찰함으로써, 매립성을 평가하였다. 실시예 5의 보호막 형성용 조성물에 있어서는, 실리콘산화막의 간극인 10nm 트렌치(L(라인)/S(스페이스)) 기판에, 이 조성물이 보이드(공극 등)를 발생시키는 일 없이 매립되어 있는 것을 알 수 있다(도 2). 한편, 참고로, 매립 불량인 경우의 사진을 도 3에 나타낸다. 도 3 중의 흰색 원으로 둘러싼 개소(Z)가 매립 불량이 발생해 있는 개소이다.

도면

도면1



도면2



도면3

