



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0060904
(43) 공개일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C07C 217/18 (2006.01)
C07F 9/38 (2024.01) C08F 12/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 21/02118 (2013.01)
C07C 217/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7010853
(22) 출원일자(국제) 2023년11월02일
심사청구일자 2025년04월03일

(85) 번역문제출일자 2025년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/039693
(87) 국제공개번호 WO 2024/106229
국제공개일자 2024년05월23일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-184298 2022년11월17일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자
시모주 나오야
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
무라마츠 코타
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **반도체 디바이스 처리용의 조성물, 화합물, 수식 기관의 제조 방법, 반도체 디바이스의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막을 형성할 수 있는, 반도체 디바이스 처리용의 조성물, 화합물, 수식 기관의 제조 방법, 및 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 반도체 디바이스 처리용의 조성물은, 기관에 결합 또는 흡착하는 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물, 및, 용매를 포함하고, 상기 특정 관능기는, 염기성 관능기 또는 산성 관능기이며, 상기 특정 관능기가 상기 염기성 관능기인 경우에는, 상기 염기성 관능기에 프로톤이 부가되어 얻어지는 상기 화합물의 공액산의 산해리 상수가 7.0 이상이고, 상기 특정 관능기가 상기 산성 관능기인 경우에는, 상기 산성 관능기로부터 프로톤이 해리될 때의, 상기 화합물의 산해리 상수가 5.0 이하이다.

(52) CPC특허분류

C07F 9/3808 (2013.01)

C08F 12/14 (2013.01)

H01L 21/0228 (2013.01)

(72) 발명자

콘도 카츠야

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

하카마타 아키히로

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

타카하시 토모노리

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

미즈타니 아츠시

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

사토 코이치

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2023-022529 2023년02월16일 일본(JP)

JP-P-2023-151072 2023년09월19일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

기판에 결합 또는 흡착하는 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물, 및, 용매를 포함하고,

상기 특정 관능기는, 염기성 관능기 또는 산성 관능기이며,

상기 특정 관능기가 상기 염기성 관능기인 경우에는, 상기 염기성 관능기에 프로톤이 부가되어 얻어지는 상기 화합물의 공액산의 산해리 상수가 7.0 이상이고,

상기 특정 관능기가 상기 산성 관능기인 경우에는, 상기 산성 관능기로부터 프로톤이 해리될 때의, 상기 화합물의 산해리 상수가 5.0 이하인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 염기성 관능기가, 아미노기, 하이드라진기, 또는, 구아니딘기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 염기성 관능기가, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는, 제3급 아미노기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 염기성 관능기가, 제1급 아미노기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 산성 관능기가, 포스폰산기, 설펜기, 또는, 카복시기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 산성 관능기가, 포스폰산기, 또는, 설펜기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 중합성기가, 에틸렌성 불포화기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 중합성기가, 방향족 바이닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아크릴아마이드기, 메타크릴아마이드기, 말레이미드기, 또는, 바이닐에터기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

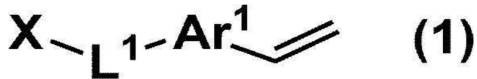
상기 중합성기가, 스타이릴기, 또는 바이닐나프틸기인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 화합물이, 일반식 (1)로 나타나는 화합물인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[화학식 1]



일반식 (1) 중,

X¹는, 제1급 아미노기, 포스폰산기, 또는, 설펜기를 나타낸다.

L¹은, 단결합, 또는, 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기를 나타낸다.

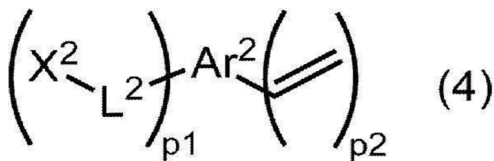
Ar¹은, 아릴렌기를 나타낸다.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 화합물이, 일반식 (4)로 나타나는 화합물인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[화학식 2]



일반식 (4) 중,

X²는, 제1급 아미노기, 포스폰산기, 또는, 설펜기를 나타낸다.

L²는, 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기를 나타낸다.

p1은, 2 이상의 정수를 나타낸다.

p2는, 1 또는 2를 나타낸다.

Ar²는, (p1+p2)개의 방향환기를 나타낸다.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 화합물의 함유량이, 상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물의 전체 질량에 대하여, 3.00질량% 이하인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 화합물, 및 상기 용매의 합계량이, 상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물의 전체 질량에 대하여, 99.90질량% 이상인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

청구항 14

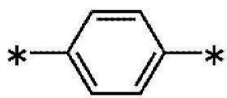
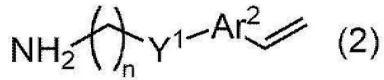
청구항 1에 있어서,

상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 도포하여 얻어지는 막의 물 접촉각이 60도 이상인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

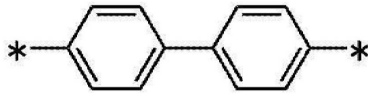
청구항 15

일반식 (2)로 나타나는 화합물.

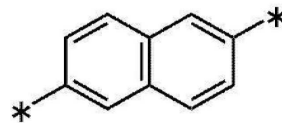
[화학식 3]



(2-1)



(2-2)



(2-3)

일반식 (2) 중,

Y^1 은, -0-, 또는 $-\text{OCH}_2-$ 를 나타낸다.

Ar^2 는, 식 (2-1)~식 (2-3) 중 어느 것으로 나타나는 기를 나타낸다.

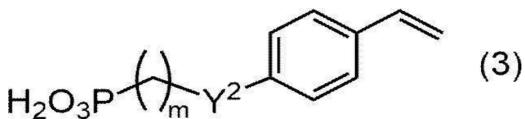
n 은, 5 이상의 정수를 나타낸다.

$*$ 는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 16

일반식 (3)으로 나타나는 화합물.

[화학식 4]



일반식 (3) 중,

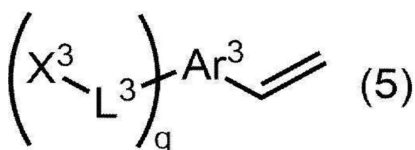
Y^2 는, -0-, 또는 $-\text{OCH}_2-$ 를 나타낸다.

m 은, 2 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 17

일반식 (5)로 나타나는 화합물.

[화학식 5]



일반식 (5) 중,

X^3 은, 제1급 아미노기, 또는 포스포산기를 나타낸다.

L^3 은, $-(CH_2)_rO-$, 또는 탄소수 6~18의 알킬렌기를 나타낸다.

r은, 2~18의 정수를 나타낸다.

Ar^3 은, 벤젠, 바이페닐 및 나프탈렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방향족 탄화 수소로부터 (q+1)개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

q는, 2 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 18

서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기판과, 청구항 1에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 접촉시켜, 상기 제1 표면 상에 제1 막을 형성하는 공정 1과,

상기 공정 1에서 얻어진 기판에 대하여, 원자층 퇴적 처리(ALD 처리)를 실시하여, 제2 표면 상에 제2 막을 형성하는 공정 2를 포함하는, 수식 기판의 제조 방법.

청구항 19

청구항 18에 기재된 수식 기판의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 디바이스 처리용의 조성물, 화합물, 수식 기판의 제조 방법, 및 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 추가적인 미세화에 따라, 보다 미세하고 정밀한 반도체 소자의 형성이 요구되고 있다. 종래, 반도체 소자의 형성에는, 포토리소그래피법이 이용되어 왔지만, 패턴의 위치 맞춤 등이 필요하고, 최근 요구되는 정밀도를 충족시키지 못하고 있다.

[0003] 현재, 소정의 영역에 막을 형성하는 기술로서, 원자층 퇴적법(ALD: Atomic Layer Deposition)이 알려져 있다. 이와 같은 ALD에 의한 관련 기술로서, 예를 들면, 특허문헌 1에는, 기판에 대하여 선택적으로 성막하는 것, 성막 후의 금속의 잔류를 억제하는 것 중 적어도 하나를 해결할 수 있는 기판 처리 방법으로서, "기판 상에서 모노머를 중합하여 폴리머의 막을 형성하는 기판 처리 방법으로서, 상기 기판과 화학 결합하는 상기 모노머를 상기 기판 상에 공급하는 공정과, 상기 모노머가 공급된 상기 기판 상에, 상기 모노머를 중합시키는 개시제를 공급하는 공정을 포함하는, 기판 처리 방법"이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2020-107855호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한편, 최근, 표면에 상이한 재료로 이루어지는 복수의 영역(예를 들면, 금속 원자를 포함하는 금속 영역과 절연체를 포함하는 절연 영역)을 갖는 기판에 대하여, 일방의 영역을 수식하여 막(수식막)을 형성한 후, ALD 처리를 행함으로써, 수식막이 형성되어 있는 영역에는 ALD에 의한 피막(ALD 피막)을 형성하지 않고, 수식막이 형성되어 있지 않은 영역에는 ALD 피막을 형성하여, 미세한 패턴을 형성하는 방법이 검토되고 있다.

[0006] 본 발명자들이, 특허문헌 1에 기재된 기관 처리 방법을 참고로 하여, 상기 수식막으로서 폴리머의 막을 형성한 후에, 수식막이 형성되어 있지 않은 영역 상에 ALD 피막을 형성하고자 한 결과, 수식막이 형성되어 있는 영역 상(수식막 상)에 있어서도, 두꺼운 ALD 피막이 형성되어 버렸다. 즉, 특허문헌 1에 기재된 기관 처리 방법에 있어서 이용되고 있는 모노머를 이용하여 얻어지는 폴리머의 막에서는, ALD 피막의 형성을 충분히 저해할 수 없어, 추가적인 개량이 필요한 것이 명확해졌다.

[0007] 따라서, 본 발명에서는, ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막을 형성할 수 있는, 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0008] 또, 본 발명은, 화합물, 수식 기관의 제조 방법, 및 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것도 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 즉, 이하의 구성에 의하여 상기 과제가 해결되는 것을 발견했다.

[0010] [1] 기관에 결합 또는 흡착하는 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물, 및, 용매를 포함하고,

[0011] 상기 특정 관능기는, 염기성 관능기 또는 산성 관능기이며,

[0012] 상기 특정 관능기가 상기 염기성 관능기인 경우에는, 상기 염기성 관능기에 프로톤이 부가되어 얻어지는 상기 화합물의 공액산의 산해리 상수가 7.0 이상이고,

[0013] 상기 특정 관능기가 상기 산성 관능기인 경우에는, 상기 산성 관능기로부터 프로톤이 해리될 때의, 상기 화합물의 산해리 상수가 5.0 이하인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0014] [2] 상기 염기성 관능기가, 아미노기, 하이드라진기, 또는, 구아니딘기인, [1] 에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0015] [3] 상기 염기성 관능기가, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는, 제3급 아미노기인, [1] 또는 [2] 에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0016] [4] 상기 염기성 관능기가, 제1급 아미노기인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0017] [5] 상기 산성 관능기가, 포스폰산기, 설펜기, 또는, 카복시기인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0018] [6] 상기 산성 관능기가, 포스폰산기, 또는, 설펜기인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0019] [7] 상기 중합성기가, 에틸렌성 불포화기인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0020] [8] 상기 중합성기가, 방향족 바이닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아크릴아마이드기, 메타크릴아마이드기, 말레이미드기, 또는, 바이닐에터기인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0021] [9] 상기 중합성기가, 스타이릴기, 또는 바이닐나프틸기인, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0022] [10] 상기 화합물이, 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 화합물인, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0023] [11] 상기 화합물이, 후술하는 일반식 (4)로 나타나는 화합물인, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0024] [12] 상기 화합물의 함유량이, 상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물의 전체 질량에 대하여, 3.00질량% 이하인, [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

[0025] [13] 상기 화합물, 및 상기 용매의 합계량이, 상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물의 전체 질량에 대하여,

99.90질량% 이상인, [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.

- [0026] [14] 상기 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 도포하여 얻어지는 막의 물 접촉각이 60도 이상인, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물.
- [0027] [15] 후술하는 일반식 (2)로 나타나는 화합물.
- [0028] [16] 후술하는 일반식 (3)으로 나타나는 화합물.
- [0029] [17] 후술하는 일반식 (5)로 나타나는 화합물.
- [0030] [18] 서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기판과, [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 접촉시켜, 상기 제1 표면 상에 제1 막을 형성하는 공정 1과,
- [0031] 상기 공정 1에서 얻어진 기판에 대하여, 원자층 퇴적 처리(ALD 처리)를 실시하여, 제2 표면 상에 제2 막을 형성하는 공정 2를 포함하는, 수식 기판의 제조 방법.
- [0032] [19] [18] 에 기재된 수식 기판의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 의하면, ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막을 형성할 수 있는, 반도체 디바이스 처리용의 조성물을 제공할 수 있다.
- [0034] 또, 본 발명에 의하면, 화합물, 수식 기판의 제조 방법, 및 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0036] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 제한되지 않는다.
- [0037] 이하, 본 명세서에 있어서의 각 기재의 의미를 나타낸다.
- [0038] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0039] 본 명세서에 있어서, "전고형분"은, 물 및 유기 용매 등의 용매 이외의 조성물에 포함되는 모든 성분의 합계 함량을 의미한다.
- [0040] 본 명세서에 기재된 화합물은, 특별히 설명하지 않는 한, 구조 이성체, 광학 이성체 및 동위체를 포함하고 있어도 된다. 또, 구조 이성체, 광학 이성체 및 동위체는, 1종 단독, 또는 2종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0041] 본 명세서에 있어서, 2가의 기(예를 들면, -COO-)의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한, "X-Y-Z"로 나타나는 화합물 중의 Y가 -COO-인 경우, 화합물은 "X-O-CO-Z", 및 "X-CO-O-Z" 중 어느 것이어도 된다.
- [0042] 본 명세서에 있어서, pKa는 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값을, 계산에 의하여 구한 값이다.
- [0043] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs)
- [0044] 또한, 상기 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, 분자 궤도 계산법에 의하여 구해지는 값을 채용한다. 분자 궤도 계산법을 이용한 구체적인 방법으로서, DFT에 근거하여 Gaussian16을 이용하여 얻어지는 값을 채용한다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 분자량 분포를 갖는 화합물의 분자량은, 중량 평균 분자량이다.
- [0046] 이하, 본 발명의 반도체 디바이스 처리용의 조성물(이하, 간단히 "본 조성물"이라고도 한다.)에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0047] 본 조성물은, 기판에 결합 또는 흡착하는 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물, 및, 용매를 포함하고, 상기

특정 관능기는, 염기성 관능기 또는 산성 관능기이며, 상기 특정 관능기가 상기 염기성 관능기인 경우에는, 상기 염기성 관능기에 프로톤이 부가되어 얻어지는 상기 화합물의 공액산의 산해리 상수가 7.0 이상이고, 상기 특정 관능기가 상기 산성 관능기인 경우에는, 상기 산성 관능기로부터 프로톤이 해리될 때의, 상기 화합물의 산해리 상수가 5.0 이하인, 반도체 디바이스 처리용의 조성물이다.

[0048] 본 조성물이 상기 구성을 취함으로써, 본 발명의 과제를 해결할 수 있는 메커니즘은 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0049] 또한, 하기 추측에 의하여, 효과가 얻어지는 메커니즘이 제한되는 것은 아니다. 환언하면, 하기 이외의 메커니즘에 의하여 효과가 얻어지는 경우에서도, 본 발명의 범위에 포함된다.

[0050] 본 조성물에 포함되는 특정 화합물 중, 특정 관능기는 특정 화합물의 공액산의 산해리 상수, 또는 특정 화합물의 산해리 상수가 소정의 범위에 있기 때문에, 기관 상의 특정 영역에 선택적으로 결합 또는 흡착하여, 특정 화합물로 이루어지는 막을 영역 선택적으로 형성할 수 있다.

[0051] 또한, 특정 화합물은 중합성기를 갖기 때문에, ALD 처리에 있어서 기관이 가열됨으로써, 중합성기 사이에서 반응하여 공유 결합이 형성되고, 상기 막이 경화되어 경화막인 피막이 얻어진다.

[0052] 따라서, 기관 상에 있어서 ALD에 의한 피막 형성을 저해하고자 하는 영역에 본 조성물을 이용하여 막을 형성하고, ALD 처리에 있어서 중합성기끼리를 공유 결합시킴으로써, 내열성 및 발수성이 우수한 피막(경화막)이 형성되기 때문에, ALD 처리 시에 상기 경화막 상에 ALD 피막이 형성되기 어려워진 것이라고 추측된다.

[0053] 이하, 본 발명의 반도체 디바이스 처리용의 조성물이 포함할 수 있는 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0054] 또한, 본 조성물에 의하여, ALD 피막 형성의 저해성이 보다 높은 피막을 형성할 수 있는 것을 "본 발명의 효과가 보다 우수하다"라고도 한다.

[0055] <반도체 디바이스 처리용 조성물>

[0056] 본 조성물(반도체 디바이스 처리용의 조성물)은, 기관에 결합 또는 흡착하는 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물(특정 화합물), 및, 용매를 포함한다.

[0057] (특정 화합물)

[0058] 특정 화합물은, 상술한 바와 같이, 특정 관능기와 중합성기를 갖는 화합물이다. 각 기의 결합 위치는 특별히 제한되지 않지만, 특정 관능기를 분자의 일방의 단부에 갖고, 중합성기를 분자의 타방의 단부에 갖는 것이 바람직하다.

[0059] 상기 특정 관능기는, 기관에 결합 또는 흡착하는 관능기이지만, 기관과의 사이에서 공유 결합, 배위 결합, 이온 결합, 수소 결합, 반데르발스 결합, 및, 금속 결합 등, 어느 결합 또는 상호 작용을 형성해도 된다.

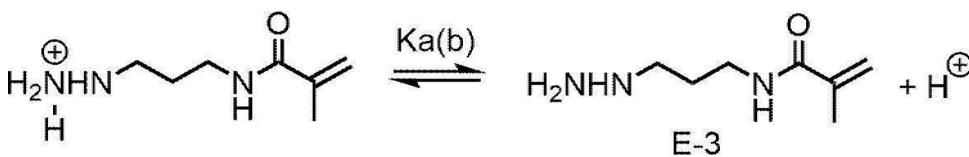
[0060] 특정 관능기로서는, 금속 원자를 포함하는 표면에 결합 또는 흡착하는 관능기가 바람직하고, 금속 표면에 결합 또는 흡착하는 관능기가 보다 바람직하다.

[0061] 상기 금속으로서, 예를 들면, 철이 금속을 들 수 있으며, 구리, 코발트, 타이타늄, 탄탈럼, 텅스텐, 루테튬, 또는 폴리브테튬이 바람직하다.

[0062] 특정 관능기가 염기성 관능기인 경우, 염기성 관능기에 프로톤이 부가되어 얻어지는 특정 화합물의 공액산의 산해리 상수(이하, "pKa (b)"라고도 한다.)가 7.0 이상이다.

[0063] 예를 들면, 특정 화합물이 하기 화합물 E-3인 경우, pKa (b)에 대한 평형 상태는, 하기 해리 평형의 식으로 나타나고, pKa (b)는 8.2가 된다.

[0064] [화학식 1]



[0065]

[0066] pKa (b)가 7.0 이상임으로써, 특정 관능기가 기관(특히, 텅스텐 표면, 또는 루테튬 표면을 갖는 기관)에 흡착

또는 결합하기 쉬워져, 소정의 특성을 나타내는 피막이 기판 상에서 안정적으로 형성되기 쉽다.

[0067] pKa (b)는, 8.0 이상이 바람직하고, 9.0 이상이 보다 바람직하며, 10.0 이상이 더 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 30.0 이하가 바람직하다.

[0068] 염기성 관능기로서는, 예를 들면, 함질소기를 들 수 있으며, 그중에서도, 염기성 관능기는 아미노기, 하이드라진기, 또는, 구아니딘기가 바람직하고, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는, 제3급 아미노기가 보다 바람직하며, 제1급 아미노기가 더 바람직하다.

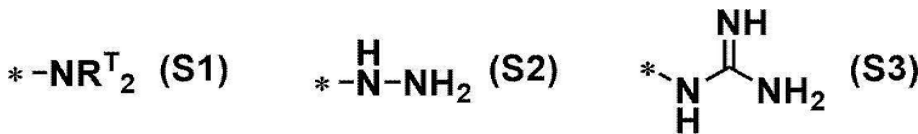
[0069] 또한, 본 명세서에 있어서의, 하이드라진기, 또는 구아니딘기에 포함되는 아미노기는, 상기 아미노기(제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는, 제3급 아미노기)에 포함되지 않는 것으로 한다. 즉, 본 명세서에 있어서의 하이드라진기, 및 구아니딘기는, 아미노기와는 다른 기로서 취급하는 것으로 한다.

[0070] 상기 함질소기는, 지환식 아민으로부터 수소 원자를 하나 제거하여 이루어지는 기여도 된다. 지환식 아민으로서 는, 예를 들면, 피롤리딘, 피페리딘, 모폴린, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인(DABCO(등록 상표)), 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]-7-운데센(DBU(등록 상표)), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데카-5-엔, 및, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데카-5-엔 등을 들 수 있다.

[0071] 또, 상기 외에, 함질소기로서는, 2-메틸이미다졸로부터 수소 원자를 하나 제거하여 이루어지는 기도 들 수 있다.

[0072] 염기성 관능기는, 식 (S1)~(S3) 중 어느 것으로 나타나는 기인 것이 바람직하다. 식 (S1)~(S3) 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0073] [화학식 2]



[0074]

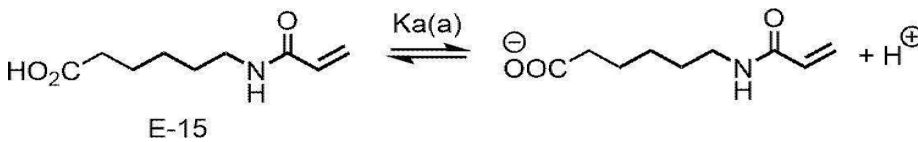
[0075] 식 (S1) 중, R^T는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.

[0076] 복수의 R^T는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환으로서는, 질소 원자를 포함하는 환이며, 예를 들면, 피롤리딘환, 피페리딘환, 및, 피페라진환 등을 들 수 있다.

[0077] 특정 관능기가 산성 관능기인 경우, 산성 관능기로부터 프로톤이 해리될 때의, 특정 화합물의 산해리 상수(이하, "pKa (a)"라고도 한다.)가 5.0 이하이다.

[0078] 예를 들면, 특정 화합물이 하기 화합물 E-15인 경우, pKa (a)에 대한 평형 상태는, 하기 해리 평형의 식으로 나타나고, pKa (a)는 4.8이 된다.

[0079] [화학식 3]



[0080]

[0081] pKa (a)가 5.0 이하임으로써, 특정 관능기가 기판(특히, 구리 표면을 갖는 기판)에 흡착 또는 결합하기 쉬워져, 소정의 특성을 나타내는 피막이 기판 상에서 안정적으로 형성되기 쉽다.

[0082] pKa (a)는, 4.0 이하가 바람직하고, 3.5 이하가 보다 바람직하며, 3.0 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, -5.0 이상이 바람직하다.

[0083] 산성 관능기로서는, 예를 들면, 인산기(-PO₃H₂), 포스폰산기(-PO₃H₂), 설포기(-SO₃H), 카복시기(-COOH), 및 이들의 염을 들 수 있다. 산성 관능기로서는, 포스폰산기, 설포기, 또는 카복시기가 바람직하고, 포스폰산기, 또는 설포기가 보다 바람직하다.

[0084] 인산기의 염이란, -PO₄²⁻Ctⁿ⁺_{2/n}으로 나타나는 기를 말한다. 또한, Ctⁿ⁺은, n개의 양이온을 나타내고, n은 1 또는

2를 나타낸다. 1가의 양이온으로서는, Li^+ , Na^+ , K^+ , 및, NH_4^+ 등을 들 수 있다. Ct^{n+} 이 1가의 양이온을 나타내는 경우, 그 개수는 2개이다. 2가의 양이온으로서는, Mg^{2+} , 및, Ca^{2+} 등을 들 수 있다. Ct^{n+} 이 2가의 양이온을 나타내는 경우, 그 개수는 1개이다.

- [0085] 또한, 인산기를 갖는 화합물을, "인산 화합물"이라고도 하며, 관능기명으로는, "-인산"이라고도 한다.
- [0086] 포스폰산기의 염이란, $-\text{PO}_3^{2-}\text{Ct}^{n+}_{2/n}$ 으로 나타나는 기를 말한다. Ct^{n+} 은, n가의 양이온을 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다. 1가의 양이온 및 2가의 양이온으로서는, 각각 상기의 인산기의 염으로 설명한 양이온과 동일한 양이온을 들 수 있으며, 그 개수도 각각 동일하다.
- [0087] 또한, 포스폰산기를 갖는 화합물을, "포스폰산 화합물"이라고도 한다.
- [0088] 설포기의 염이란, $-\text{SO}_3^-\text{Ct}^+$ 로 나타나는 기를 말한다. Ct^+ 는 1가의 양이온을 나타내고, 상기 인산기의 염으로 설명한 1가의 양이온과 동일한 양이온을 들 수 있다.
- [0089] 카복시기의 염이란, $-\text{COO}^-\text{Ct}^+$ 로 나타나는 기를 말한다. Ct^+ 는 1가의 양이온을 나타내고, 상기 인산기의 염으로 설명한 1가의 양이온과 동일한 양이온을 들 수 있다.
- [0090] 특정 화합물이 갖는, 특정 관능기의 수는 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 1~3이 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0091] 상기 중합성기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 가열에 의하여 중합 반응이 진행되는 것이 바람직하다. 기관 상에 특정 화합물로 이루어지는 막을 형성한 후, 열처리에 의하여 중합성기끼리를 반응시킴으로써, 상기 특정 화합물로 이루어지는 막이, 내열성이 우수하고, 또한, ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막이 된다. 또, 피막이 내열성이 우수하기 때문에, 반도체 디바이스 처리 공정에 있어서의 프로세스 윈도우를 넓힐 수 있다.
- [0092] 중합성기로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성기, 양이온 중합성기, 및 음이온 중합성기를 들 수 있고, 에틸렌성 불포화기가 바람직하다. 에틸렌성 불포화기란, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 관능기이다. 중합성기로서는, 그중에서도, 방향족 바이닐기, 아크릴로일옥시기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$), 메타크릴로일옥시기($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$), 아크릴아마이드기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-$), 메타크릴아마이드기($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$), 말레이미드기, 바이닐기, 또는, 바이닐에터기가 바람직하고, 스타이릴기, 또는 바이닐나프틸기가 보다 바람직하다.
- [0093] 상기 방향족 바이닐기란, 아릴기 또는 헤테로아릴기 상의 수소 원자를 바이닐기로 치환하여 이루어지는 기를 말한다. 방향족 바이닐기로서는, 그중에서도, 스타이릴기, 또는 바이닐나프틸기가 바람직하다.
- [0094] 또한, 바이닐나프틸기는, 2-바이닐나프탈렌으로부터 6위의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다.
- [0095] 또, 본 명세서에 있어서, 중합성기로서 상기 예시한 각 기는, 모두 바이닐기($\text{CH}_2=\text{CH}-$)와는 상이한 기로서 취급한다. 즉, 중합성기로서 상기 예시한 각 기에는, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 로 나타나는 구조가 포함되지만, 바이닐기와는 상이한 기로서 취급한다.
- [0096] 특정 화합물이 갖는, 중합성기의 수는 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 1~3이 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0097] 특정 화합물은, 배향성을 나타내는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 배향성을 나타내는 구조란, 기관과 본 조성물을 접촉시켜, 기관 상에 특정 화합물로 이루어지는 막을 형성했을 때에, 특정 화합물을 기관에 대하여 수직 방향으로 배향시키는 기능을 갖는 구조를 말한다.
- [0098] 배향성을 나타내는 구조는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 에터성 산소 원자 또는 $-\text{CO}-$ 를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기, 2가의 방향환기, 및 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다. 그중에서도, 에터성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0099] 상기 2가의 지방족 탄화 수소기는, 직쇄상, 분기쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상이 바람직하다. 2가의 지방족 탄화 수소기는, 예를 들면, 알킬렌기, 알킬일렌기, 및 알카인일렌기를 들 수 있고, 알킬렌기가 바람직하다.

- [0100] 2가의 지방족 탄화 수소기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 기관 상의 특정 화합물로 이루어지는 막의 안정성이 향상되는 점에서, 6~30이 바람직하고, 8~28이 보다 바람직하며, 10~24가 더 바람직하다.
- [0101] 2가의 방향환기는, 2가의 방향족 탄화 수소기(아릴렌기) 및 2가의 방향족 복소환기(헤테로아릴렌기) 중 어느 것이어도 되지만, 아릴렌기가 바람직하다.
- [0102] 2가의 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.
- [0103] 2가의 방향환기의 탄소수는, 5~25가 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다.
- [0104] 아릴렌기로서는, 예를 들면, 페닐렌기를 들 수 있다. 또, 아릴렌기는, 바이페닐 구조 등과 같이, 복수의 방향족 탄화 수소환이 단결합을 개재하여 결합된 구조여도 된다.
- [0105] 헤테로아릴렌기로서는, 예를 들면, 피리딘으로부터 수소 원자 2개를 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.
- [0106] 특정 화합물은, 일반식 (S1)로 나타나는 화합물이 바람직하고, 일반식 (1)로 나타나는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0107] $X^1-L^1-Y^1$ 일반식 (S1)
- [0108] 일반식 (S1) 중, X^1 은, 아미노기, 하이드라진기, 구아니딘기, 포스폰산기, 설포기, 또는, 카복시기를 나타낸다.
- [0109] X^1 로 나타나는 각 기의 구체적인 양태, 및 적합 양태는, 상기 특정 관능기에 대하여 상술한 바와 같다. X^1 로 나타나는 각 기로서는, 그중에서도, 제1급 아미노기가 바람직하다.
- [0110] 일반식 (S1) 중, Y^1 은, 에틸렌성 불포화기를 나타낸다.
- [0111] Y^1 로 나타나는 에틸렌성 불포화기로서는, 스타이릴기, 바이닐나프틸기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아크릴아마이드기, 메타크릴아마이드기, 말레이미드기, 바이닐기, 또는, 바이닐에터기가 바람직하다.
- [0112] 일반식 (S1) 중, L^1 은, 에터성 산소 원자 또는 -CO-를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기, 2가의 방향환기, 및 이들을 조합하여 이루어지는 기를 나타낸다.
- [0113] 상기 2가의 지방족 탄화 수소기, 2가의 방향환기, 및 이들을 조합하여 이루어지는 기의 구체적인 양태, 및 적합 양태는, 상술한 바와 같다.
- [0114] 그중에서도, 상기 2가의 지방족 탄화 수소기로서는, 에터성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기의 탄소수는, 1~30이 바람직하다.
- [0115] 상기 2가의 방향환기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.
- [0116] 특정 화합물로서는, 그중에서도 일반식 (1)로 나타나는 화합물이 바람직하다.
- [0117] [화학식 4]
- $$X-L^1-Ar^1 \quad (1)$$
- [0118]
- [0119] 일반식 (1) 중,
- [0120] X 는, 제1급 아미노기, 포스폰산기, 또는 설포기를 나타낸다.
- [0121] L^1 은, 단결합, 또는 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기를 나타낸다.
- [0122] Ar^1 은, 아릴렌기를 나타낸다.
- [0123] L^1 로 나타나는 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기는, 직쇄상, 분기쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상이 바람직하다.
- [0124] 또, 상기 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 8~28이 보다 바람직하며,

10~24가 더 바람직하다.

[0125] L¹로 나타나는 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기는, 식 (1a) 또는 식 (1b)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0126] *-L^{1a}-O-** 식 (1a)

[0127] *-L^{1b}-O-CH₂-** 식 (1b)

[0128] 식 (1a) 및 식 (1b) 중, *는 일반식 (1) 중의 X와의 결합 위치를 나타내고, **는 일반식 (1) 중의 Ar¹과의 결합 위치를 나타낸다.

[0129] L^{1a} 및 L^{1b}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~25의 알킬렌기를 나타낸다.

[0130] 일반식 (1) 중, Ar¹로 나타나는 아릴렌기를 구성하는 방향족 탄화 수소환은, 단환 및 다환(복수의 단환이 축환된 구조) 중 어느 것이어도 된다. 또, 바이페닐 구조 등과 같이, 복수의 방향족 탄화 수소환이 단결합을 개재하여 결합된 구조여도 된다. 즉, 아릴렌기는, 바이페닐기여도 된다.

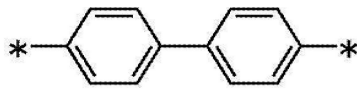
[0131] 상기 아릴렌기의 탄소수는, 6~20이 바람직하고, 6~12가 보다 바람직하다.

[0132] 아릴렌기로서는, 그중에서도, 하기 식 (2-1)~하기 식 (2-3) 중 어느 것으로 나타나는 기가 바람직하다.

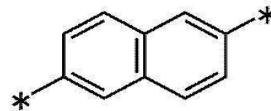
[0133] [화학식 5]



(2-1)



(2-2)

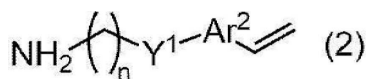


(2-3)

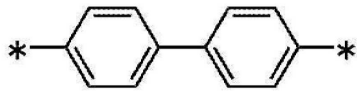
[0134]

[0135] 또, 특정 화합물은, 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 또는 일반식 (3)으로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

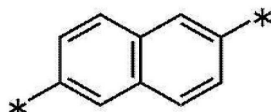
[0136] [화학식 6]



(2-1)



(2-2)



(2-3)

[0137]

[0138] 일반식 (2) 중,

[0139] Y¹은, -O-, 또는 -OCH₂-를 나타낸다.

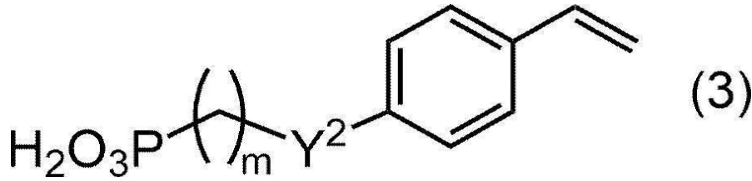
[0140] Ar²는, 식 (2-1)~식 (2-3) 중 어느 것으로 나타나는 기를 나타낸다.

[0141] n은, 5 이상의 정수를 나타낸다.

[0142] *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0143] n은 5 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 6~30이 바람직하고, 8~28이 보다 바람직하며, 10~24가 더 바람직하다.

[0144] [화학식 7]



[0145]

[0146] 일반식 (3) 중,

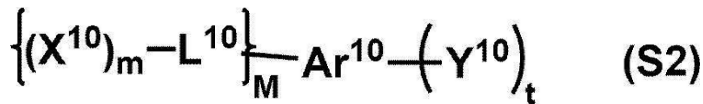
[0147] Y^2 는, -O-, 또는 -OCH₂-를 나타낸다.

[0148] m은, 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0149] m은 2 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 6~30이 바람직하고, 8~28이 보다 바람직하며, 10~24가 더 바람직하다.

[0150] 특정 화합물이 2 이상의 특정 관능기를 갖는 경우, 특정 화합물로서는, 예를 들면, 일반식 (S2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0151] [화학식 8]



[0152]

[0153] 일반식 (S2) 중, X^{10} 은, 아미노기, 하이드라진기, 구아니딘기, 포스폰산기, 설포기, 또는, 카복시기를 나타낸다.

[0154] X^{10} 으로 나타나는 각 기의 구체적인 양태, 및 적합 양태는, 상기 특정 관능기에 대하여 상술한 바와 같다. X^{10} 으로 나타나는 기로서는, 그중에서도, 제1급 아미노기, 포스폰산기, 및 설포기가 바람직하다.

[0155] m은, 1~3의 정수를 나타내며, 1 또는 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

[0156] 일반식 (S2) 중, L^{10} 은, (m+1)가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. L^{10} 으로서는, (m+1)가의 연결기가 바람직하다. m의 바람직한 범위에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0157] L^{10} 으로 나타나는 (m+1)가의 연결기로서는, 에터성 산소 원자(-O-), 질소 원자(-N=), -NR^N-(R^N은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.), 및 카보닐기(-CO-)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 연결기를 갖고 있어도 되는 지방족 탄화 수소기, 방향환기, 및, 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다. 그중에서도, 상기 적어도 하나의 연결기를 갖고 있어도 되는 지방족 탄화 수소기가 바람직하다.

[0158] L^{10} 으로 나타나는 지방족 탄화 수소기는, 상기 적어도 하나의 연결기를 갖고 있어도 되는, 2가 또는 3가의 지방족 탄화 수소기가 바람직하다.

[0159] 상기 적어도 하나의 연결기를 갖고 있어도 되는, 2가의 지방족 탄화 수소기로서는, -2가의 지방족 탄화 수소기 -O-를 들 수 있다.

[0160] 상기 적어도 하나의 연결기를 갖고 있어도 되는, 3가의 지방족 탄화 수소기로서는, -O-2가의 지방족 탄화 수소기 -N(-2가의 지방족 탄화 수소기)₂, -N(-2가의 지방족 탄화 수소기)₂, 및 3가의 지방족 탄화 수소기를 들 수 있다. 상기 "2가의 지방족 탄화 수소기"는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0161] 지방족 탄화 수소기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 6~18이 더 바람직하다.

[0162] 또, 지방족 탄화 수소기로서는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0163] L^{10} 으로 나타나는 방향환기는, 2가 또는 3가의 방향환기가 바람직하다. 2가의 방향환기로서는, 페닐렌기를 들 수 있다. 또, 3가의 방향환기로서는, 벤젠환으로부터 3개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0164] 일반식 (S2) 중, M은, 2 이상의 정수를 나타내며, 2~4가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하며, 2가 더 바람직하다. 또한, 복수 존재하는 X^{10} 끼리, L^{10} 끼리, 및 m끼리는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 동일한 경우

가 많다.

[0165] 일반식 (S2) 중, Ar¹⁰은, (Mtt)가의 방향환기를 나타낸다. Ar¹⁰으로서는, 벤젠, 바이페닐 또는 나프탈렌으로부터 (Mtt)개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기가 바람직하고, 후술하는 식 (5-1)~후술하는 식 (5-3) 중 어느 것으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0166] 일반식 (S2) 중, Y¹⁰은, 에틸렌성 불포화기를 나타낸다.

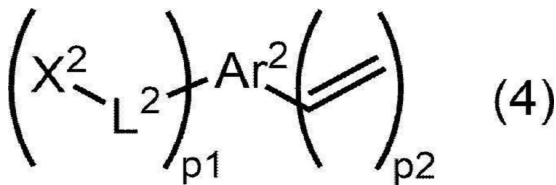
[0167] Y¹⁰으로 나타나는 에틸렌성 불포화기로서는, 상기 중합성기로서 예시한 것을 들 수 있지만, 그중에서도, 바이닐기, 스타이릴기, 또는 아크릴아마이드기가 바람직하다.

[0168] 일반식 (S2) 중, t는, 1 또는 2를 나타내고, 1이 바람직하다.

[0169] 복수 존재하는 Y¹⁰끼리는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 동일한 경우가 많다.

[0170] 특정 화합물이 2 이상의 특정 관능기를 갖는 경우, 특정 화합물은, 일반식 (4)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하고, 후술하는 일반식 (5)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0171] [화학식 9]



[0172]

[0173] 일반식 (4) 중,

[0174] X²는, 제1급 아미노기, 포스폰산기, 또는, 설펜기를 나타낸다.

[0175] L²는, 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기를 나타낸다. 상기 알킬렌기로서는, 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하다. L²로 나타나는 에터성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 6~18이 더 바람직하다.

[0176] p1은, 2 이상의 정수를 나타내며, 2~4가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하며, 2가 더 바람직하다.

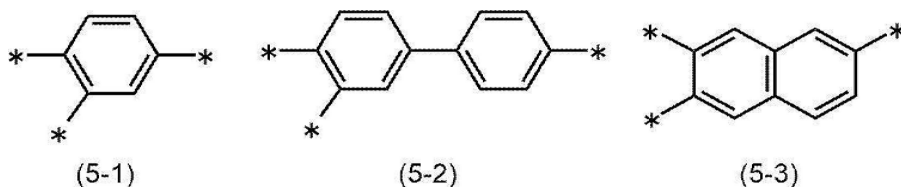
[0177] p2는, 1 또는 2를 나타내고, 1이 바람직하다.

[0178] Ar²는, (p1+p2)가의 방향환기를 나타낸다.

[0179] Ar²로 나타나는 (p1+p2)가의 방향환기로서는, 방향족 탄화 수소로부터 (p1+p2)개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다. 방향족 탄화 수소로서는, 벤젠, 바이페닐 또는 나프탈렌이 바람직하다.

[0180] p1=2 또한 p2=1인 경우, Ar²로서는, 하기 식 (5-1)~식 (5-3) 중 어느 것으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

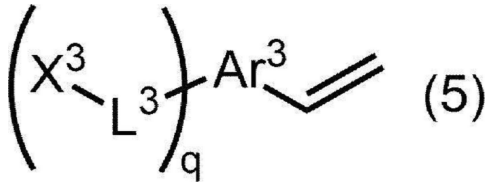
[0181] [화학식 10]



[0182]

[0183] 이하, 일반식 (5)에 대하여 상세하게 설명한다.

[0184] [화학식 11]



[0185]

[0186] 일반식 (5) 중,

[0187] X^3 은, 제1급 아미노기, 또는 포스폰산기를 나타낸다.

[0188] L^3 은, $-(CH_2)_rO-$, 또는 탄소수 6~18의 알킬렌기를 나타낸다.

[0189] r 은, 2~18의 정수를 나타낸다. r 은, 2~18이면 되지만, 6~18이 바람직하고, 8~12가 보다 바람직하다.

[0190] Ar^3 은, 벤젠, 바이페닐 및 나프탈렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방향족 탄화 수소로부터 (q+1)개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다. q는, 2 이상의 정수를 나타내며, 2~4가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하며, 2가 더 바람직하다.

[0191] Ar^3 으로서, 그중에서도, 상기 식 (5-1)~식 (5-3) 중 어느 것으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0192] 특정 화합물의 분자량은, 특별히 제한되지 않지만, 200~1000이 바람직하고, 250~900이 보다 바람직하며, 300~800이 더 바람직하고, 350~700이 특히 바람직하다.

[0193] 특정 화합물의 함유량은, 본 조성물의 전체 질량에 대하여, 10.00질량% 이하가 바람직하고, 3.00질량% 이하가 보다 바람직하며, 1.00질량% 이하가 더 바람직하다.

[0194] 하한으로서는, 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상이 더 바람직하고, 0.05질량% 이상이 특히 바람직하다.

[0195] 특정 화합물은, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0196] 특정 화합물을 2종 이상 병용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0197] (용매)

[0198] 본 조성물은, 용매를 포함한다.

[0199] 용매로서는, 물 및 유기 용매를 들 수 있다.

[0200] 유기 용매로서는, 예를 들면, 탄화 수소계 용매, 알코올계 용매, 폴리올계 용매, 글라이콜에터계 용매, 에터계 용매, 케톤계 용매, 아마이드계 용매, 함황계 용매, 및, 에스터계 용매를 들 수 있다.

[0201] 탄화 수소계 용매로서는, n-펜테인, 및, n-헥세인 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 사이클로헥세인, 및, 메틸사이클로헥세인 등의 지환식 탄화 수소계 용매; 톨루엔, 및, 자일렌 등의 방향족 탄화 수소계 용매를 들 수 있다.

[0202] 알코올계 용매로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(아이소프로필알코올(IPA)이라고도 한다.), 2-부탄올, 아이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 아이소펜틸알코올, 및, 4-메틸-2-펜탄올(메틸아이소부틸카비놀(MIBC)이라고도 한다.) 등의 탄소수 1~18의 지방족 알코올계 용매; 사이클로헥산올 등의 탄소수 3~18의 지환식 알코올계 용매; 벤질알코올 등의 방향족 알코올계 용매; 다이아세톤알코올 등의 케톤알코올계 용매 등을 들 수 있다.

[0203] 알코올계 용매의 탄소수는, 1~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직하다.

[0204] 폴리올계 용매로서는, 예를 들면, 탄소수 2~18의 글라이콜계 용매를 들 수 있다.

[0205] 글라이콜계 용매로서는, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜(1,2-프로페인다이올), 1,3-프로페인다이올, 다이에틸렌글라이콜, 및, 다이프로필렌글라이콜을 들 수 있다.

[0206] 글라이콜에터계 용매로서는, 예를 들면, 탄소수 3~19의 글라이콜모노에터계 용매를 들 수 있다.

- [0207] 글라이콜모노에터계 용매로서는, 예를 들면, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 에틸렌글라이콜모노 n-프로필에터, 에틸렌글라이콜모노아이소프로필에터, 에틸렌글라이콜모노 n-부틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-메톡시-1-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 2-에톡시-1-프로판올, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노-n-프로필에터, 다이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노-n-프로필에터, 트라이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 트라이프로필렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 및, 다이에틸렌글라이콜모노벤질에터를 들 수 있다.
- [0208] 글라이콜에터계 용매의 탄소수는, 1~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직하다.
- [0209] 케톤계 용매로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 및, 사이클로헥산올을 들 수 있다.
- [0210] 에터계 용매로서는, 예를 들면, 다이에틸에터, 다이아이소프로필에터, 다이부틸에터, t-부틸메틸에터, 사이클로헥실메틸에터, 및, 테트라하이드로퓨란을 들 수 있다.
- [0211] 아마이드계 용매로서는, 예를 들면, 폼아마이드, 모노메틸폼아마이드, 다이메틸폼아마이드, 아세트아마이드, 모노메틸아세트아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 모노에틸아세트아마이드, 다이에틸아세트아마이드, 및, N-메틸피롤리돈을 들 수 있다.
- [0212] 함황계 용매로서는, 예를 들면, 다이메틸설펜, 다이메틸설펜사이드, 및, 설포레인을 들 수 있다.
- [0213] 에스터계 용매로서는, 예를 들면, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 프로필렌글라이콜아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, γ-부티로락톤, 및, δ-발레로락톤을 들 수 있다.
- [0214] 그중에서도, 용매로서는, 유기 용매가 바람직하고, 글라이콜모노에터계 용매 또는 알코올계 용매가 보다 바람직하다.
- [0215] 본 조성물에 있어서의 용매의 함유량은, 조성물 전체 질량에 대하여, 90.00~99.9999질량%가 바람직하고, 97.00~99.9999질량%가 보다 바람직하며, 99.00~99.9999질량%가 더 바람직하다.
- [0216] 또, 특정 화합물, 및 용매의 합계량은, 본 조성물의 전체 질량에 대하여, 95.00질량% 이상이 바람직하고, 99.00질량% 이상이 보다 바람직하며, 99.90질량% 이상이 더 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100질량% 이하여도 된다.
- [0217] 특정 화합물, 및 용매의 합계량이 상기 범위에 있는 경우, 특정 화합물 및 용매 이외의 성분이 극소량이 되기 때문에, 본 조성물 중의 불순물이 적고, 기관 상에 효율적으로 특정 화합물로 이루어지는 막을 형성할 수 있다.
- [0218] 용매는, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0219] 용매를 2종 이상 병용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0220] (중합 금지제)
- [0221] 본 조성물의 안정성이 향상되는 점에서, 본 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0222] 중합 금지제로서는, 특별히 한정되지 않고, 특정 화합물이 갖는 가교성기(중합성기)의 종류에 따라 공지의 중합 금지제를 선택하면 되지만, 라디칼 중합 금지제인 것이 바람직하다.
- [0223] 중합 금지제는, 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 프리 라디칼계 화합물, 아민계 화합물 및 포스핀계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 중합 금지능의 관점에서는 프리 라디칼계 화합물이 보다 바람직하다.
- [0224] 페놀계 화합물로서는, 예를 들면, 4-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 2-tert-부틸하이드로퀴논, 4-tert-부틸카테콜, 펜타에리트릴테트라키스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,5-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4-메톡시나프톨, 2,4-비스(옥틸싸이오메틸)-6-메틸페놀, p-나이트로소페놀, 및 α-나이트로소-β-나프톨을 들 수 있다.
- [0225] 퀴논계 화합물로서는, 1,4-벤조퀴논, 1,2-벤조퀴논, 및 1,4-나프토퀴논을 들 수 있다.
- [0226] 프리 라디칼계 화합물로서는, 폴리(4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실), 4-하이드록시-

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 2,2-다이페닐-1-피크릴하이드라질, 및 트라이페닐베르다질을 들 수 있다.

- [0227] 아민계 화합물로서는, 예를 들면, p-페닐렌다이아민, 4-아미노다이페닐아민, N,N-다이에틸하이드록실아민, N,N'-다이페닐-p-페닐렌다이아민, N-아이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌다이아민, N-(1,3-다이메틸뷰틸)-N'-페닐-p-페닐렌다이아민, N,N'-다이-2-나프틸-p-페닐렌다이아민, 다이페닐아민, N-페닐-β-나프틸아민, 4,4'-다이큐밀-다이페닐아민, 4,4'-다이옥틸-다이페닐아민, 페노싸이아진, 2-메톡시페노싸이아진, 페녹사진, N-나이트로소다이페닐아민, N-나이트로소페닐나프틸아민, N-나이트로소다이나프틸아민, p-나이트로소다이페닐아민, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민 알루미늄, 및 쿠페론을 들 수 있다. 아민계 화합물로서 예시한 각 화합물은, 금속염 또는 금속 착체를 형성하고 있어도 된다.
- [0228] 포스핀계 화합물로서는, 아인산 트리스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐)을 들 수 있다.
- [0229] 그 외에, 중합 금지제로서, 나이트로벤젠, 및 4-나이트로톨루엔 등의 나이트로벤젠계 화합물, 및, 3,3'-싸이오다이프로피온산 다이옥타데실, 싸이오다이프로피온산 디라우틸, 싸이오다이프로피온산 다이미리스틸, 및 싸이오다이프로피온산 다이스테아틸 등의 싸이올에터류를 포함해도 된다.
- [0230] 중합 금지제의 분자량은, 1,000 이하가 바람직하고, 800 이하가 보다 바람직하며, 500 이하가 더 바람직하다. 상기 분자량의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 80 이상이 바람직하다.
- [0231] 중합 금지제의 함유량은, 특정 화합물의 함유량 100질량부에 대하여, 0.0001질량부 이상이 바람직하고, 0.001질량부 이상이 보다 바람직하며, 0.005질량부 이상이 더 바람직하고, 0.010질량부 이상이 특히 바람직하다.
- [0232] 또, 중합 금지제의 함유량은, 특정 화합물의 함유량 100질량부에 대하여, 10.0질량부 이하가 바람직하고, 1.000질량부 이하가 보다 바람직하며, 0.100질량부 이하가 더 바람직하다.
- [0233] 본 조성물은, 중합 금지제를 1종 단독으로 포함해도 되고, 2종 이상을 포함해도 된다. 중합 금지제를 2종 이상 포함하는 경우, 그들의 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0234] <조성물의 제조 방법>
- [0235] 본 발명의 반도체 디바이스 처리용의 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상기의 각 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0236] 조성물 중의 각 성분을 혼합하는 순서 또는 타이밍은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 정제한 용매를 넣은 혼합 믹서 등의 교반기에, 특정 화합물을 첨가한 후에 충분히 교반함으로써, 조성물을 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0237] 조성물이 특정 화합물 이외의 그 외의 성분을 포함하는 경우, 그 외의 성분은 특정 화합물과 동시에 첨가해도 되고, 상이한 타이밍에 첨가해도 된다.
- [0238] 조성물을 제조하는 제조 공정에 있어서, 이하에 설명하는 공정을 행해도 된다.
- [0239] (금속 제거 공정)
- [0240] 상기 제조 방법은, 상기 성분 및/또는 조성물(이하, "피정제물"이라고도 한다.)로부터 금속 성분을 제거하는, 금속 제거 공정을 행해도 된다.
- [0241] (여과 공정)
- [0242] 상기 제조 방법은, 이물 및 조대 입자 등을 액중으로부터 제거하기 위하여, 액을 여과하는, 여과 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0243] 여과의 방법으로서 특별히 제한되지 않으며, 공지의 여과 방법을 사용할 수 있다. 그중에서도, 필터를 이용한 필터링이 바람직하다.
- [0244] (제전(除電) 공정)
- [0245] 조성물의 제조 방법은, 조성물을 제전하는 제전 공정을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0246] <용도>
- [0247] 본 조성물은, 반도체 디바이스 처리용의 조성물이다. 본 명세서에 있어서, "반도체 디바이스 처리용"이란, 반도체

체 디바이스의 제조에 이용된다는 의미이다. 본 조성물은, 반도체 디바이스를 제조하기 위한 어느 공정에도 이용할 수 있고, 예를 들면, 반도체 디바이스의 제조 방법에 포함되는 반도체 기판을 처리하는 공정에 이용할 수 있다.

- [0248] 보다 구체적으로는, 본 조성물은, 이후 단락에서 상세하게 설명하는 수식 기판의 제조 방법에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0249] <기판의 처리 방법>
- [0250] 상술한 바와 같이, 본 조성물은 반도체 기판을 처리하는 공정에 이용할 수 있고, 본 조성물은, 전형적으로는, 금속 원자를 포함하는 피처리물(특히, 금속 원자를 포함하는 표면을 갖는 기판)에 대하여 접촉시켜 사용할 수 있다. 이때, 피처리물은, 금속 원자를 복수 종류 포함하고 있어도 된다.
- [0251] 본 조성물을 도포하여 얻어지는 막의 물에 대한 접촉각은, 60도 이상이 바람직하고, 90도 이상이 보다 바람직하며, 105도 이상이 더 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않고, 120도 이하인 경우가 많다.
- [0252] 본 조성물을 도포하여 얻어지는 막의 물에 대한 접촉각은, 예를 들면, 전자동 접촉각계 DMo-901(교와 가이덴 가가쿠사제)을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0253] (기판)
- [0254] 본 조성물을 이용한 기판의 처리 방법(이하, 간단히 "본 처리 방법"이라고도 한다.)에 있어서의 기판은 특별히 제한되지 않지만, 서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 것이 바람직하다. 상기 2개의 표면을 갖는 경우, 일방의 표면에 선택적으로 특정 화합물을 결합 또는 흡착시켜, 일방의 표면에 ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막을 형성할 수 있다.
- [0255] 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기판을 본 조성물로 처리함으로써, 제1 표면 상에 ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막이 형성되고, 제2 표면 상에 ALD 처리에 의한 피막이 선택적으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0256] 제1 표면을 구성하는 재료, 및 제2 표면을 구성하는 재료는, 서로 상이하면 특별히 제한되지 않으며, 유기 재료, 및 무기 재료 중 어느 것이어도 되지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 일방이 금속 원자를 포함하는 것이 바람직하고, 제1 표면이 금속 원자를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0257] 또한, 본 명세서에 있어서는, 붕소, 규소, 저마늄, 비소, 안티모니, 및 텔루륨 등의 반금속 원자에 대해서도 금속 원자에 포함시키는 것으로 한다.
- [0258] 제1 표면 또는 제2 표면이 금속 원자를 포함하는 경우, 상기 금속 원자는, 예를 들면, 금속(예를 들면, 금속 단체) 또는 화합물 중에 포함되는 금속 원자로서 포함되어 있어도 된다. 또, 금속 원자는, 순금속 또는 합금 중에 포함되는 금속 원자로서 포함되어 있어도 된다.
- [0259] 금속 원자로서는, 천이 금속 원자가 바람직하고, 구리 원자, 코발트 원자, 타이타늄 원자, 탄탈럼 원자, 텅스텐 원자, 루테튬 원자, 및 몰리브데넘 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 원자가 바람직하며, 타이타늄 원자, 텅스텐 원자, 루테튬 원자, 및 몰리브데넘 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 원자가 보다 바람직하고, 루테튬 원자 또는 텅스텐 원자가 더 바람직하다.
- [0260] 또, 제1 표면 및 제2 표면의 바람직한 다른 양태로서, 제1 표면 및 제2 표면 중 일방이 금속으로 구성되는 금속 표면이며, 타방이 비금속으로 구성되는 비금속 표면인 양태(이하, 양태 A라고도 한다.)를 들 수 있다.
- [0261] 양태 A로서는, 그중에서도, 제1 표면이 금속 표면이며, 제2 표면이 비금속 표면인 것이 바람직하다.
- [0262] 금속으로서는, 순금속 또는 합금을 들 수 있다.
- [0263] 비금속으로서는, 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 및 유기 재료를 들 수 있다.
- [0264] 순금속 및 합금으로서는, 상기와 같이 예시한 바람직한 금속 원자로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0265] 또, 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 및 금속 산질화물은, 상기와 같이 예시한 바람직한 금속 원자의 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 및 금속 산질화물인 것이 바람직하다.
- [0266] 또, 제1 표면 및 제2 표면의 바람직한 양태로서, 제1 표면이 금속(순금속 또는 합금), 금속 탄화물, 금속 산화

물, 금속 질화물, 및 금속 산질화물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 재료로 구성되는 표면이고, 제2 표면이 제1 표면과는 상이한 종류의 재료로 구성되며, 금속(순금속 또는 합금), 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 및 금속 산질화물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 재료로 구성되는 표면인 양태(이하, 양태 B라고도 한다.)를 들 수 있다.

- [0267] 제1 표면 및 제2 표면이 상이한 종류의 재료로 구성된다는 것은, 금속, 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 및, 금속 산질화물의 5종의 재료 중, 2종의 재료가 제1 표면 및 제2 표면으로서 선택되는 것을 의도한다.
- [0268] 양태 B로서는, 보다 구체적으로는, 제1 표면이 금속으로 구성되는 금속 표면이며, 제2 표면이 금속 산화물로 구성되는 금속 산화물 표면인 양태(이하, 양태 B1이라고도 한다.), 제1 표면이 금속 질화물로 구성되는 금속 질화물 표면이고, 제2 표면이 금속 산화물로 구성되는 금속 산화물 표면인 양태(이하, 양태 B2라고도 한다.), 및, 제1 표면이 금속 산화물로 구성되는 금속 산화물 표면이며, 제2 표면이 금속으로 구성되는 금속 표면인 양태(이하, 양태 B3이라고도 한다.)를 들 수 있다.
- [0269] 양태 B1의 경우, 금속으로서는, 구리, 코발트, 타이타늄, 탄탈럼, 텅스텐, 루테튬, 및 몰리브데늄을 들 수 있다.
- [0270] 금속 산화물로서는, 산화 규소, 및 오쏘 규산 테트라에틸(TEOS) 등을 들 수 있다.
- [0271] 양태 B2의 경우, 금속 질화물로서는, 질화 타이타늄을 들 수 있다.
- [0272] 금속 산화물로서는, 산화 규소, 및 오쏘 규산 테트라에틸(TEOS) 등을 들 수 있다.
- [0273] 양태 B3의 경우, 금속 산화물로서는, 산화 규소, 및 오쏘 규산 테트라에틸(TEOS) 등을 들 수 있다.
- [0274] 금속으로서는, 규소를 들 수 있다.
- [0275] <수식 기관의 제조 방법>
- [0276] 기관의 처리 방법 중 하나로서, 본 조성물과, 서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기관을 이용한 수식 기관의 제조 방법을 적합하게 들 수 있다.
- [0277] 수식 기관의 제조 방법은, 공정 1~공정 3을 포함하는 것이 바람직하고, 필요에 따라, 공정 4를 포함해도 된다.
- [0278] 공정 1: 서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기관과, 본 조성물을 접촉시켜, 제1 표면 상에 제1 막을 형성하는 공정
- [0279] 공정 2: 상기 공정 1에서 얻어진 기관에 대하여, 원자층 퇴적 처리(ALD 처리)를 실시하여, 제2 표면 상에 제2 막을 형성하는 공정
- [0280] 공정 3: 공정 2 후에, 기관 상에 형성한 제1 막을 제거하는 공정
- [0281] 공정 4: 공정 3에서 얻어진 수식 기관을 가열하는 공정
- [0282] [공정 1]
- [0283] 공정 1은, 서로 상이한 재료로 구성되는 제1 표면 및 제2 표면 중 적어도 2개의 표면을 갖는 기관(이하, 간단히 "특정기관"이라고도 한다.)과, 본 조성물을 접촉시켜, 상기 제1 표면 상에 제1 막을 형성하는 공정이다. 제1 막은, 특정 화합물을 포함하는 막이다.
- [0284] 특정기관과 본 조성물을 접촉시키는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 특정기관 상에 본 조성물을 도포 또는 분무하는 방법, 및, 본 조성물에 특정기관을 침지하는 방법을 들 수 있다. 특정기관에 본 조성물을 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 스핀 코트법을 들 수 있다. 또, 본 조성물에 특정기관을 침지할 때, 본 조성물을 대류시켜도 된다.
- [0285] 특정기관과 본 조성물을 접촉시킬 때의 본 조성물의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 0~50℃가 바람직하고, 10~30℃가 보다 바람직하다.
- [0286] 특정기관과 본 조성물을 접촉시켜, 제1 표면 상에 제1 막을 형성한 특정기관에 대하여, 린스 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 린스 처리에 의하여, 특정기관 상의 원하는 영역 이외에 부착된 특정 화합물을 특정기관으로부터 제거할 수 있다.

- [0287] 린스 방법은 특별히 제한되지 않지만, 린스액과 특정기관을 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 접촉 방법으로는, 본 조성물과 특정기관을 접촉시키는 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 접촉 시의 린스액의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 0~50℃가 바람직하고, 10~30℃가 보다 바람직하다.
- [0288] 린스액은 특별히 제한되지 않지만, 본 조성물에 포함되는 용매를 들 수 있다. 본 조성물에 포함되는 용매와 동종의 용매를 린스액으로서 이용해도 된다.
- [0289] [공정 2]
- [0290] 공정 2는, 상기 공정 1에서 얻어진 특정기관(상기 제1 막을 갖는 특정기관)에 대하여, 원자층 퇴적 처리(ALD 처리)를 실시하고, 상기 제2 표면 상에 제2 막을 형성하는 공정이다.
- [0291] 공정 1에서 얻어진 특정기관에 대하여 ALD 처리를 실시하면, 제1 막 중의 특정 화합물의 중합성기의 반응이 진행되어 경화되고, 이 경화가 진행된 제1 막에 의하여 제2 막의 형성이 저해되기 때문에, 제1 막이 형성되어 있지 않은 영역 상(제2 표면)에 있어서 제2 막(ALD 피막)이 선택적으로 형성된 수식 기관이 얻어진다.
- [0292] Langmuir-Blodgett막이나 자기 조직화 단분자막(SAM막)의 형성에 이용되는 재료는 저분자 재료인 경우가 많기 때문에, 고분자 재료와 비교하여, 기관 상의 미세한 영역에 대하여 선택적으로 수식막을 형성하는 데 매우 유효한 한편, ALD 처리에 있어서 기관이 가열될 때의 내성이 뒤떨어지는 경우가 많다.
- [0293] 이에 대하여, 공정 2에 있어서는, 특정 화합물은, 저분자 재료이지만, 중합성기를 갖기 때문에, 상술한 바와 같이, ALD 공정에 있어서 기관이 가열될 때, 제1 막이 경화막으로 되어, 충분한 내열성을 발휘할 수 있기 때문에, 내열성을 유지하면서 미세한 영역의 ALD 피막 형성을 저해하는 것이 가능해진다.
- [0294] ALD 처리에 있어서는, 제2 막의 원료가 되는 전구체를 공정 1에서 얻어진 특정기관의 표면에 공급한다. 상기 전구체는, 2종 이상 이용되는 것이 일반적이다.
- [0295] 제2 막을 구성하는 재료는, 공급하는 전구체의 종류, 공급 분위기 및 산화제 등에 의하여 제어할 수 있다. ALD 처리에 의하여 형성되는 제2 막은, 특별히 제한되지 않지만, 금속막, 금속 산화물막, 또는 금속 질화물막이 바람직하고, 금속막 또는 금속 산화물막이 보다 바람직하다.
- [0296] 상기 금속막을 구성하는 금속으로서는, 알루미늄, 타이타늄, 크로뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 몰리브덴, 루테튬, 팔라듐, 란타넘, 세륨, 하프늄, 탄탈럼, 텅스텐, 백금, 및, 비스무트 등을 들 수 있다.
- [0297] 상기 금속 산화물막을 구성하는 금속 산화물로서는, 산화 알루미늄, 산화 타이타늄, 산화 아연, 산화 지르코늄, 산화 하프늄, 및, 산화 탄탈럼 등을 들 수 있다.
- [0298] 상기 금속 질화막을 구성하는 금속 질화물로서는, 질화 타이타늄, 및, 질화 탄탈럼 등을 들 수 있다.
- [0299] 또, ALD 처리에 있어서는, 제1 막이 형성되어 있지 않은 영역의 표면을 변질시키기 위한 처리를 행해도 된다.
- [0300] 상기 ALD 처리는, 특별히 제한되지 않지만, 열 ALD법이 바람직하다.
- [0301] 중합성기끼리의 반응을 효율적으로 행할 수 있는 점에서, ALD 처리에 있어서의 기관 가열 온도는, 100~400℃가 바람직하고, 150~400℃가 보다 바람직하며, 200~300℃가 더 바람직하다.
- [0302] 공정 2에 있어서, 제2 표면 상의 제2 막의 두께와, 제1 막이 형성된 영역 상의 제2 막의 두께의 차(제2 표면 상의 제2 막의 두께-제1 막이 형성된 영역 상의 제2 막의 두께)는, 1.0nm 이상이 바람직하고, 1.2nm 이상이 보다 바람직하며, 1.5nm 이상이 더 바람직하다.
- [0303] 상기 두께의 차의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 100nm 이하를 들 수 있다.
- [0304] [공정 3]
- [0305] 수식 기관의 제조 방법은, 공정 2 후에, 공정 1에 있어서 특정기관 상에 형성한 제1 막을 제거하는 공정 3을 갖고 있어도 된다. 공정 2 후에 공정 3을 실시함으로써, 제2 표면 상에만 제2 막이 형성된 수식 기관이 얻어진다.
- [0306] 제1 막의 제거 방법은 특별히 제한되지 않지만, 드라이 에칭, 웨트 에칭, 및, 그들의 조합을 들 수 있다.
- [0307] 드라이 에칭으로서는, 제1 막을 갖는 수식 기관의 표면에 대하여, 반응성 이온 또는 반응성 라디칼을 공급하는 방법을 들 수 있다. 반응성 이온 또는 반응성 라디칼은, 플라즈마 등에 의하여 발생시키면 되고, 산소, 질소 및

수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 포함하는 혼합 가스를 이용하여 발생시키는 것이 바람직하다. 상기 혼합 가스는, 희가스를 포함하고 있어도 된다. 또, 드라이 에칭은, 스퍼터 현상을 이용한 물리 에칭이어도 된다.

[0308] 웨트 에칭은, 에칭액을, 제1 막을 갖는 수식 기관의 표면에 공급하면 된다. 에칭액으로서는, 오존 등의 산화제를 포함하는 에칭액, 및 유기 용매를 포함하는 에칭액을 들 수 있다. 유기 용매를 포함하는 에칭액의 유기 용매로서는, 상기 조성물이 갖는 유기 용매를 들 수 있으며, 탄화 수소계 용매가 바람직하다.

[0309] [공정 4]

[0310] 수식 기관의 제조 방법은, 수식 기관을 가열하는 공정 4를 갖고 있어도 된다. 공정 4는, 공정 2 전에 실시되는 것이 바람직하다. 공정 4를 실시함으로써, 중합성기끼리의 반응을 행할 수 있다.

[0311] 가열 온도는 특별히 제한되지 않지만, 100~400℃가 바람직하고, 150~400℃가 보다 바람직하며, 200~300℃가 더 바람직하다.

[0312] 가열 방법은 특별히 제한되지 않고, 발열체와 접촉시키는 방법(예를 들면, 핫플레이트에 의한 가열), 및, 적외선을 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0313] <화합물>

[0314] 본 발명은, 화합물의 발명도 포함한다. 본 발명의 화합물이란, 상기 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 상기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물, 및 상기 일반식 (5)로 나타나는 화합물이다.

[0315] 실시예

[0316] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

[0317] 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

[0318] 각 실시예에서 이용한 특정 화합물 E-1~E-22 중, E-1, E-4, E-6, E-8, E-9, E-10, E-11, E-12, E-14, 및 E-21은 하기 합성에 1~5 중 어느 것의 방법을 참조하여 합성했다.

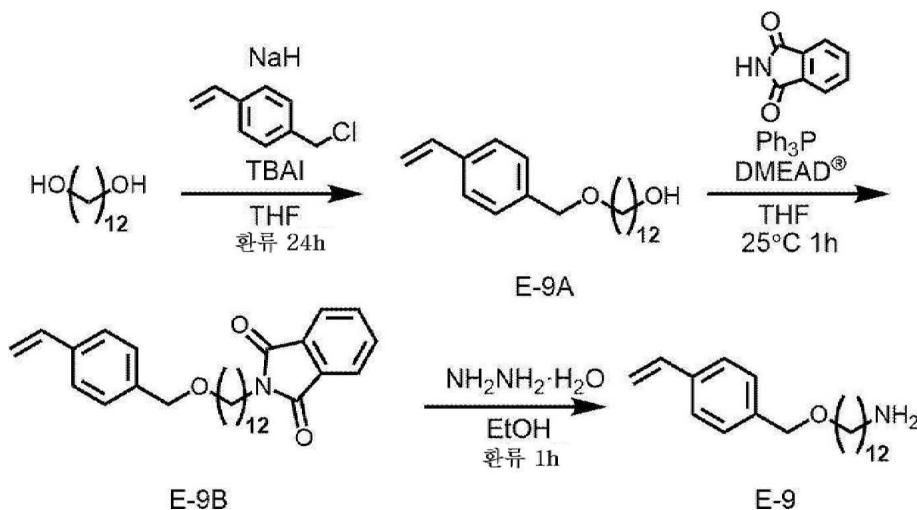
[0319] 또, 각 실시예에서 이용한 특정 화합물 E-23~E-35 중, E-25, E-26, E-30, E-31, 및 E-32는, 하기 합성에 6 및 7 중 어느 것의 방법을 참조하여 합성했다.

[0320] 상기 이외의 특정 화합물에 대해서는, 시판품, 또는 공지의 수순에 따라 얻어진 합성품을 이용했다.

[0321] [특정 화합물 E-9의 합성(합성에 1)]

[0322] 특정 화합물 E-9는 이하 스킴에 따라 합성했다.

[0323] [화학식 12]



[0324]

- [0325] [중간체 E-9A의 합성]
- [0326] 질소 플로우(0.1L/min)하, 3구 플라스크에 1,12-도데케인다이올(50.0g, 0.25mol, 도쿄 가세이 고교사제), THF(테트라하이드로퓨란, 1.0L, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 더하고, 0℃로 냉각했다. 그 후, 60% 수소화 나트륨(10.9g, 0.27mol, 간토 가가쿠사제)을 조금씩 첨가하고, 추가로 0℃에서 1시간 교반했다. 교반 종료 후의 혼합액에 4-(클로로메틸)스타이렌(41.5g, 0.27mol, 도쿄 가세이 고교사제), 테트라부틸암모늄아이오다이드(TBAI, 16.7g, 0.03mol, 도쿄 가세이 고교사제)를 더하고, 얻어진 반응액을 가열 환류하 24시간 교반했다.
- [0327] 반응액을 0℃로 냉각 후, 물을 더하여 반응을 정지하고, 불용물을 여과하여 제거했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하고, 거기에 아세트산 에틸(500mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 증류수(500mL)를 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하여 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 얻어진 유기상으로부터 용매를 증류 제거했다.
- [0328] 얻어진 조(粗) 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 중간체 E-9A를 얻었다.
- [0329] [중간체 E-9B의 합성]
- [0330] 질소 플로우(50mL/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-9A(17.6g, 0.06mol), 트라이페닐포스핀(21.7g, 0.08mol, 후지필름 와코 준야쿠사제), 프탈리미드(12.2g, 0.08mol, 도쿄 가세이 고교사제), 및, THF(220mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 더하고, 얻어진 반응액을 0℃로 냉각했다.
- [0331] 다음으로, THF(110mL)에 아조다리카복실산 비스(2-메톡시에틸)(DMEAD(등록 상표), 19.4g, 0.08mol, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 용해하여 얻어진 용해액을, 별도, 준비했다.
- [0332] 상기에서 얻어진 반응액의 내온을 5℃ 이하로 유지한 상태에서, 상기 용해액을 반응액에 2시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 반응액을 25℃에서 1시간 교반했다.
- [0333] 다음으로, 40℃/10hPa의 감압하에서, 반응액으로부터 용매를 증류 제거하고, 증류 제거 후, 아세트산 에틸(500mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(250mL)을 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하고 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)에 증류수(400mL)를 더하여 교반했다. 또한 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 얻어진 유기상으로부터 용매를 증류 제거했다.
- [0334] 얻어진 조 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 중간체 E-9B를 얻었다.
- [0335] [특정 화합물 E-9의 합성]
- [0336] 질소 플로우(0.1L/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-9B(20.3g, 0.05mol), 및, 에탄올(406mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 교반했다. 얻어진 혼합액에 하이드라진 일수화물(9.1g, 0.18mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 1시간 가열 환류했다. 그 후, 얻어진 반응액을 0℃까지 냉각하여 석출물을 여과하여 제거했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하고, 얻어진 조 생성물에, tert-부틸메틸 에터(260mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(130mL)을 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하여 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 특정 화합물 E-9를 얻었다.
- [0337] 얻어진 특정 화합물 E-9의 ¹H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0338] ¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)=7.44(d, J=8.1Hz, 2H), 7.28(d, J=8.1Hz, 2H), 6.72(dd, J=10.9Hz, 17.6Hz, 1H), 5.81(d, J=17.6Hz, 1H), 5.24(d, J=10.9Hz, 1H), 4.42(s, 2H), 3.40(t, J=6.5Hz, 2H), 2.46-2.53(m, 2H), 1.47-1.57(m, 2H), 1.12-1.42(m, 18H)
- [0339] [특정 화합물 E-10의 합성(합성예 2)]
- [0340] 특정 화합물 E-10은, 1,12-도데케인다이올 대신에 1,16-헥사테케인다이올(50.0g, 0.25mol, 도쿄 가세이 고교사제)을 이용하여, E-9와 동일한 수순으로 합성했다.
- [0341] 얻어진 특정 화합물 E-10의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0342] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)=7.44(d, J=8.0Hz, 2H), 7.28(d, J=8.0Hz, 2H), 6.72(dd, J=11.0Hz, 17.6Hz, 1H), 5.81(d, J=17.6Hz, 1H), 5.24(d, J=11.0Hz, 1H), 4.42(s, 2H), 3.40(t, J=6.5Hz, 2H), 2.46-2.53(m, 2H), 1.47-1.57(m, 2H), 1.12-1.42(m, 26H)

[0343] [특정 화합물 E-8의 합성(합성예 3)]

[0344] 특정 화합물 E-8은, 1,12-도데카인다이올 대신에 1,5-펜테인다이올(50.0g, 0.25mol, 도쿄 가세이 고교사제)을 이용하여, E-9와 동일한 수순으로 합성했다.

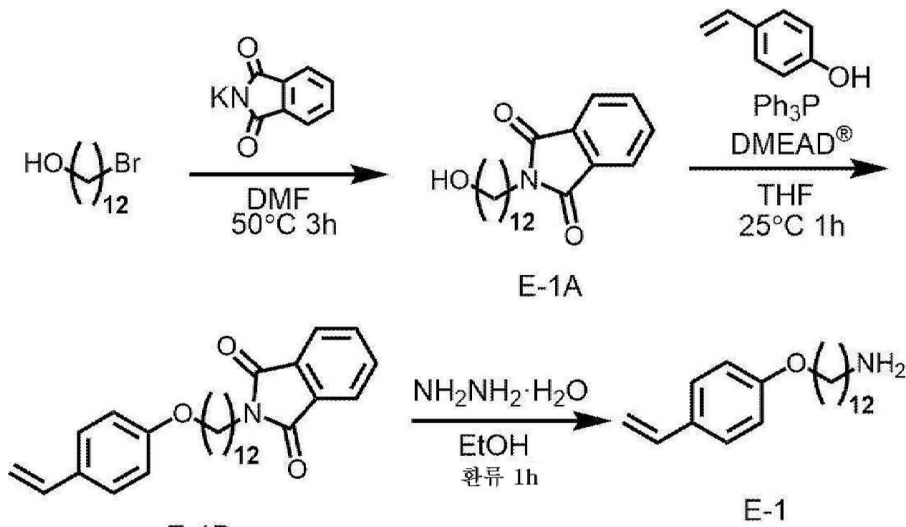
[0345] 얻어진 특정 화합물 E-8의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 이하에 나타낸다.

[0346] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)=7.44(d, J=8.0Hz, 2H), 7.28(d, J=8.0Hz, 2H), 6.72(dd, J=11.0Hz, 17.6Hz, 1H), 5.81(d, J=17.6Hz, 1H), 5.24(d, J=11.0Hz, 1H), 4.43(s, 2H), 3.40(t, J=6.5Hz, 2H), 2.46-2.53(m, 2H), 1.47-1.57(m, 2H), 1.12-1.42(m, 4H)

[0347] [특정 화합물 E-1의 합성(합성예 4)]

[0348] 특정 화합물 E-1은 이하 스킴에 따라 합성했다.

[0349] [화학식 13]



[0350]

[0351] [중간체 E-1A의 합성]

[0352] 질소 플로우(0.1L/min)하, 3구 플라스크에 12-브로모-1-도데칸올(50.0g, 0.19mol, 도쿄 가세이 고교사제), DMF (다이메틸폼아마이드, 250mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및 프탈이미드칼륨(38.4g, 0.21mol, 도쿄 가세이 고교사제)을 더하고, 얻어진 혼합액을 50°C에서 3시간 교반했다.

[0353] 얻어진 반응액을 25°C로 냉각 후, 불용물을 여과하여 제거하고, 여과 채취물을 DMF(50mL)로 세정하여, 여과액 A를 얻었다.

[0354] 비커에 증류수(900mL)를 더하고 25°C에서 교반하며, 상기 여과액 A를 적하했다. 얻어진 결정을 여과 채취하고, 증류수(200mL)로 2회 세정한 후, 40°C에서 24시간 송풍 건조함으로써 중간체 E-1A를 얻었다.

[0355] [중간체 E-1B의 합성]

[0356] 질소 플로우(50mL/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-1A(50.0g, 0.15mol), 트라이페닐포스핀(59.0g, 0.23mol, 후지필름 와코 준야쿠사제), 4-바이닐페놀(27.0g, 0.23mol, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 테트라하이드로퓨란(THF, 500mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 얻어진 반응액을 0°C로 냉각했다.

[0357] 다음으로, THF(158mL)에 아조다이카복실산 비스(2-메톡시에틸)(DMEAD(등록 상표), 52.7g, 0.23mol, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 용해하여 얻어진 용해액을, 별도, 준비했다.

[0358] 상기에서 얻어진 반응액의 내온을 5°C 이하로 유지한 상태에서, 상기 용해액을 반응액에 2시간 동안 적하했다.

적하 종료 후, 반응액을 25℃에서 1시간 교반했다.

[0359] 다음으로, 40℃/10hPa의 감압하에서, 반응액으로부터 용매를 증류 제거하고, 증류 제거 후, 아세트산 에틸(500mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(250mL)을 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하고 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)에 증류수(400mL)를 더하여 교반했다. 또한 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 얻어진 유기상으로부터 용매를 증류 제거했다.

[0360] 얻어진 조 생성물을 실리카젤 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 중간체 E-1B를 얻었다.

[0361] [특정 화합물 E-1의 합성]

[0362] 질소 플로우(0.1L/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-1B(50.0g, 0.12mol), 및, 에탄올(250mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 교반했다. 얻어진 혼합액에 하이드라진 일수화물(23.1g, 0.46mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 1시간 가열 환류했다. 그 후, 얻어진 반응액을 0℃까지 냉각하여 석출물을 여과하여 제거했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하고, 얻어진 조 생성물에, tert-부틸메틸에터(250mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(150mL)을 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하여 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 특정 화합물 E-1을 얻었다.

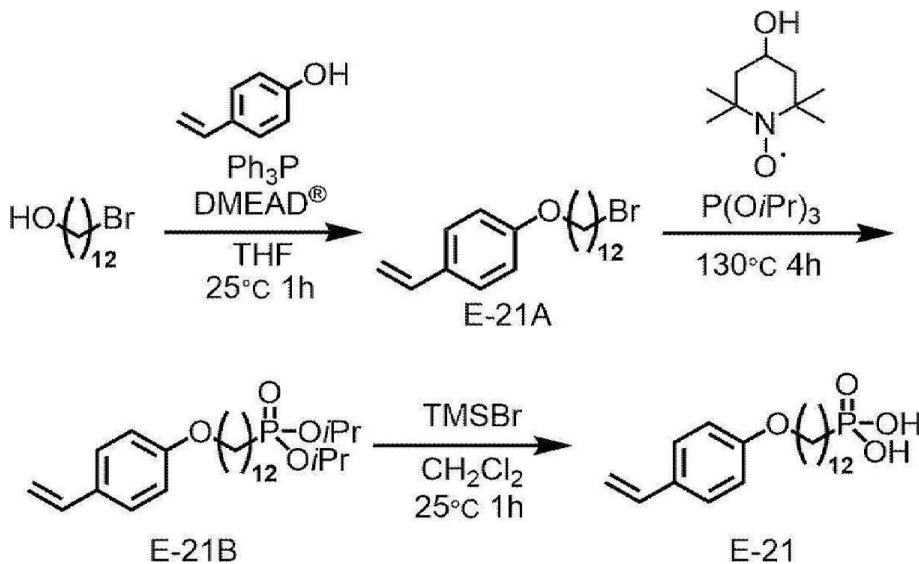
[0363] 얻어진 특정 화합물 E-1의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0364] ¹H-NMR(400MHz, THF-d₈): δ (ppm)=7.31(d, J=8.7Hz, 2H), 6.83(d, J=8.7Hz, 2H), 6.62(dd, J=10.9Hz, 17.6Hz, 1H), 5.57(d, J=1.0Hz, 17.6Hz, 1H), 5.03(d, J=1.0Hz, 17.6Hz, 1H), 3.94(t, J=6.5Hz, 2H), 2.59(t, J=6.5Hz, 2H), 1.70-1.80(m, 2H), 1.42-1.52(m, 2H), 1.22-1.42(m, 16H)

[0365] [특정 화합물 E-21의 합성(합성예 5)]

[0366] 특정 화합물 E-21은 이하 스킴에 따라 합성했다.

[0367] [화학식 14]



[0368]

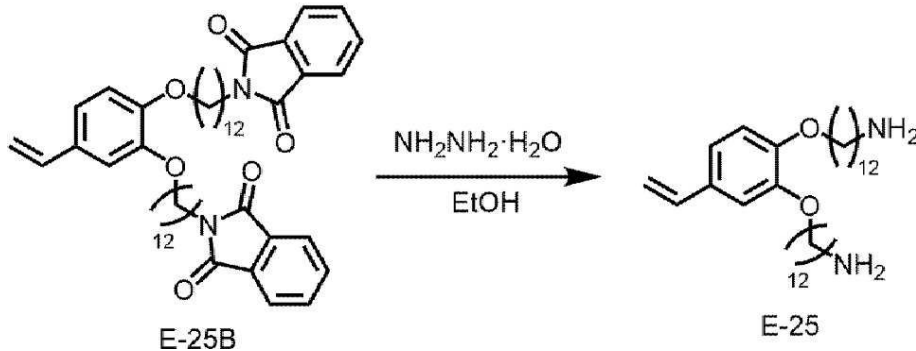
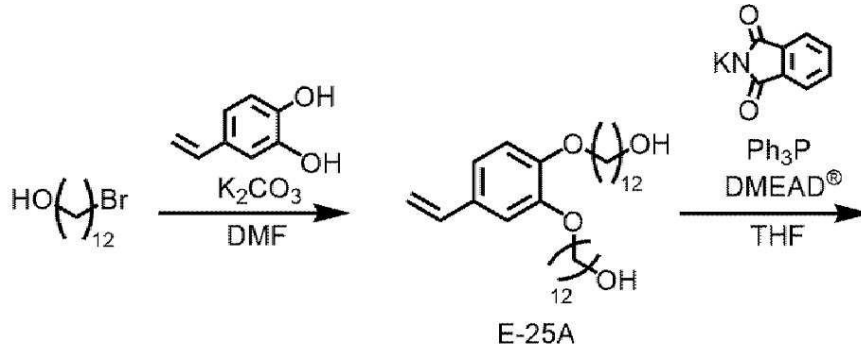
[0369] [중간체 E-21A의 합성]

[0370] 질소 플로우(0.01L/min)하, 3구 플라스크에 12-브로모-1-도데칸올(15.0g, 56.6mmol, 도쿄 가세이 고교사제), 트라이페닐포스핀(22.3g, 84.8mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제), 4-바닐페놀(8.83g, 73.5mmol), 및, THF(188mL)를 더하고, 0℃로 냉각했다. 다음으로, THF(94mL)에 아조다이카복실산 비스(2-메톡시에틸)(DMEAD(등록 상표), 19.9g, 84.8mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 용해하여 얻어진 용해액을, 별도, 준비했다.

[0371] 상기에서 얻어진 반응액의 내온을 5℃ 이하로 유지한 상태에서, 상기 용해액을 반응액에 4시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 반응액을 25℃에서 1시간 교반했다.

- [0372] 다음으로, 40℃/10hPa의 감압하에서, 반응액으로부터 용매를 증류 제거하고, 증류 제거 후, 아세트산 에틸(500mL, 후지필름 와코 준야쿠사제), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(250mL)을 더하여, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하고 교반했다. 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)에 증류수(400mL)를 더하여 교반했다. 또한 그 후, 용액을 정치하여, 하상(수상)을 제거하고, 상상(유기상)을 회수했다. 40℃/10hPa의 감압하에서, 얻어진 유기상으로부터 용매를 증류 제거하여, 40질량%의 아세트산 에틸 용액으로 했다. 얻어진 40질량%의 아세트산 에틸 용액에 다이아이소프로필에터(260mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 더하고, 0℃로 냉각했다. 0℃에서 30분간 교반 후, 결정이 석출되어, 결정을 여과 분리했다. 얻어진 결정과 메탄올(412mL, 미쓰비시 가스 가가쿠사제)을 가지 플라스크에 더하고, 25℃에서 1시간 교반했다. 얻어진 결정을 여과 채취하고, 메탄올로 세정한 후, 40℃에서 12시간 송풍 건조함으로써, 중간체 E-21A를 얻었다.
- [0373] [중간체 E-21B의 합성]
- [0374] 3구 플라스크에 중간체 E-21A(10.0g, 27.2mmol), 4-하이드록시-TEMPO 프리 라디칼(100mg, 0.58mmol, 도쿄 가세이 고교사제), 아인산 트리아이소프로필(14.2g, 68.2mmol, 도쿄 가세이 고교사제)을 더하고, 얻어진 혼합액을 130℃에서 4시간 교반했다.
- [0375] 다음으로, 70℃/5hPa의 감압하에서, 반응액으로부터 과잉으로 이용한 아인산 트리아이소프로필을 증류 제거하고, 얻어진 조 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 중간체 E-21B를 얻었다.
- [0376] [특정 화합물 E-21의 합성]
- [0377] 3구 플라스크에 중간체 E-21B(15.0g, 33.1mmol), 및, 다이클로로메테인(150mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 0℃로 냉각했다. 얻어진 혼합액에 브로모트라이메틸실레인(TMSBr, 25.3g, 165.2mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 0℃에서 4시간 교반한 후, 반응액에 물(150mL)을 더하여, 25℃에서 1시간 교반했다. 얻어진 용액을 분액 깔때기로 이액하고, 하상(유기상)을 회수했다. 유기상을 농축하고, 얻어진 조 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 특정 화합물 E-21을 얻었다.
- [0378] 얻어진 특정 화합물 E-21의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0379] ¹H-NMR(400MHz, CDC₃): δ (ppm)=7.31(d, J=8.6Hz, 2H), 6.83(d, J=8.6Hz, 2H), 6.64(dd, J=10.9Hz, 17.6Hz, 1H), 5.57(d, J=17.6Hz, 1H), 5.09(d, J=10.9Hz, 1H), 3.90(t, J=6.6Hz, 2H), 1.12-1.72(m, 22H)
- [0380] [특정 화합물 E-25의 합성(합성예 6)]
- [0381] 특정 화합물 E-25는 이하 스킴에 따라 합성했다.

[0382] [화학식 15]



[0383]

[0384] [중간체 E-25A의 합성]

[0385] 질소 플로우(50mL/min)하, 3구 플라스크에 12-브로모-1-도데칸올(15.0g, 56.6mmol, 도쿄 가세이 고교사제), 탄산 칼륨(23.4g, 169.7mmol, 간토 가가쿠사제), 4-바이닐카테콜(3.1g, 22.6mmol, Henan Yufu New Materials사제), 및, DMF(150mL)를 더하고, 90℃로 승온했다. 승온 후, 반응액을 90℃에서 4시간 교반했다.

[0386] 다음으로, 반응액을 25℃로 냉각하고, 불용물을 여과하여 제거하며, 얻어진 여과액을 50℃/10hPa의 감압하에서, 용매를 증류 제거했다. 그 후, 아세트산 에틸(228mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 25℃에서 0.5시간 교반했다. 결정을 여과 분리하고, 다이아이소프로필에터로 세정한 후, 40℃에서 12시간 송풍 건조함으로써, 중간체 E-25A를 얻었다.

[0387] [중간체 E-25B의 합성]

[0388] 질소 플로우(50mL/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-25A(10.0g, 19.8mmol), 트라이페닐포스핀(15.6g, 59.4mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제), 프탈이미드(11.0g, 59.4mmol, 도쿄 가세이 고교사제), 및, THF(200mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 더하고, 얻어진 반응액을 0℃로 냉각했다.

[0389] 다음으로, THF(100mL)에 아조다이카복실산 비스(2-메톡시에틸)(DMEAD(등록 상표), 13.9g, 59.4mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 용해하여 얻어진 용해액을, 별도, 준비했다.

[0390] 상기에서 얻어진 반응액의 내온을 5℃ 이하로 유지한 상태에서, 상기 용해액을 반응액에 2시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 반응액을 25℃에서 1시간 교반했다.

[0391] 다음으로, 반응액을 0℃로 냉각하고, MeOH(300mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)를 더했다. 결정 석출 후, 0℃에서 2시간 교반했다. 결정을 여과 분리하고, MeOH로 세정한 후, 40℃에서 12시간 송풍 건조함으로써, 중간체 E-25B를 얻었다.

[0392] [특정 화합물 E-25의 합성]

[0393] 질소 플로우(0.1L/min)하, 3구 플라스크에 중간체 E-25B(12.0g, 15.7mmol), 및, 에탄올(240mL, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 교반했다. 얻어진 혼합액에 하이드라진 일수화물(1.6g, 31.4mmol, 후지필름 와코 준야쿠사제)을 더하고, 1시간 가열 환류했다. 그 후, 얻어진 반응액을 0℃까지 냉각하여 석출물을 여과 분리했다.

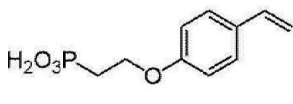
[0394] 얻어진 결정물에, MeOH(280mL), 및, 1M의 수산화 나트륨 수용액(80mL)을 더하고, 25℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 결정을 여과 분리하고, MeOH로 세정한 후, 40℃에서 12시간 송풍 건조함으로써, 특정 화합물 E-25를

얻었다.

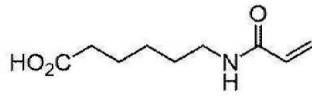
- [0395] 얻어진 특정 화합물 E-25의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0396] ¹H-NMR(400MHz, THF-d8): δ (ppm)=7.04(d, J=2.0Hz, 1H), 6.91(dd, J=2.0Hz, 8.3Hz, 1H), 6.85(d, J=8.3Hz, 1H), 6.64(dd, J=10.9Hz, 17.6Hz, 1H), 5.61(dd, J=1.1Hz, 17.6Hz, 1H), 5.07(dd, J=1.1Hz, J=10.9Hz, 1H), 4.00(m, 4H), 2.63(t, J=6.6Hz, 4H), 1.48-1.62(m, 6H), 1.30-1.47(m, 34H).
- [0397] [특정 화합물 E-30의 합성(합성예 7)]
- [0398] 상기 합성예 6에 있어서, 12-브로모-1-도데칸올을 8-브로모-1-옥탄올로 변경하고, 그 이외에는 특정 화합물 E-25와 동일한 수순으로 특정 화합물 E-30을 합성했다.
- [0399] 얻어진 특정 화합물 E-30의 ¹H-NMR 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0400] ¹H-NMR(400MHz, THF-d8): δ (ppm)=7.04(d, J=2.0Hz, 1H), 6.91(dd, J=2.0Hz, 8.3Hz, 1H), 6.85(d, J=8.3Hz, 1H), 6.64(dd, J=10.9Hz, 17.6Hz, 1H), 5.61(dd, J=1.1Hz, 17.6Hz, 1H), 5.07(dd, J=1.1Hz, J=10.9Hz, 1H), 4.00(m, 4H), 2.63(t, J=6.6Hz, 4H), 1.48-1.62(m, 6H), 1.30-1.47(m, 18H).
- [0401] [조성물의 조제 방법]
- [0402] 실시예 및 비교예에 이용한 조성물은, 이후 단락의 표에 나타내는 비율로 되도록 각 성분을 혼합하여 조제했다.
- [0403] 또한, 조성물의 조제, 충전 및 보관 등은, 모두 ISO 클래스 2 이하를 충족시키는 레벨의 클린 룸에서 행했다. 또, 조성물의 조제, 충전 및 보관 등에 사용한 용기는, 조제에 이용하는 용매 또는 조제한 조성물로 세정한 후에 사용했다.
- [0404] [평가 방법]
- [0405] 이하의 수순에 따라, 후술하는 조성물을 이용하여, 기관 상에 특정 화합물로 이루어지는 막을 형성한 기관을 준비하고, ALD 저해성을 평가했다.
- [0406] [평가 샘플 기관의 제작]
- [0407] 먼저, 기관으로서, 시판 중인 실리콘 웨이퍼(직경 12인치)의 일방의 표면 상에, CVD(화학 기상 성장, Chemical Vapor Deposition)법에 의하여 텅스텐층을 형성한 W층 웨이퍼, 스퍼터링법에 의하여 구리층을 형성한 Cu층 웨이퍼를 준비했다. W층, 및 Cu층의 두께는, 각각 20nm로 되도록 성막 조건을 조정했다.
- [0408] 상기 실리콘 웨이퍼, 및, 상술한 바와 같이 제작하여 얻어진, W층 웨이퍼, 및 Cu층 웨이퍼를 각각 한 변이 2cm 인 정사각형으로 재단하고, 아이소프로필알코올(IPA)로 린스 처리를 행한 후, 각 웨이퍼에 질소 가스를 분사하여 건조시켰다.
- [0409] 린스 처리는, IPA에 기관을 침지하여 실시하고, 상기 침지는, 250rpm의 조건에서 용기에 넣은 IPA를 마그네틱 스테러로 교반하면서 행하며, IPA의 온도는 25℃, 침지 시간은 30초로 했다.
- [0410] 린스 처리 후의 각 웨이퍼를, 각 조성물에 침지했다. 각 웨이퍼의 조성물에 대한 침지는, 250rpm의 조건에서 용기에 넣은 조성물을 마그네틱 스테러로 교반하면서 행하고, 조성물의 온도는 25℃, 침지 시간은 10분으로 했다.
- [0411] 상기 침지 처리 후의 각 웨이퍼에 대하여, 상기와 동일한 수순에 의하여 IPA에 의한 린스 처리를 행한 후, 질소 가스에 의하여 건조시킴으로써, 각 웨이퍼 상에 조성물을 도포하여 얻어지는 막을 형성한 샘플(평가 샘플)을 얻었다.
- [0412] [접촉각 평가]
- [0413] 상기 방법으로 얻어진 각 평가 샘플을 이용하여, 조성물을 도포하여 얻어지는 막의 순수에 대한 접촉각을 이하의 방법으로 측정했다.
- [0414] 측정은, 전자동 접촉각계 DMo-901(교와 가이덴 가가쿠사제)을 이용하여, 23℃의 환경하에서 행했다. 순수의 액적이 표면에 접촉하고 나서 500밀리초 후의 값을 3회 측정하고, 그 평균값을 접촉각(deg.(도))으로 했다. 또한, 순수의 표면 장력은 72.9mN/m로서 해석했다.

- [0415] [ALD 저해성(Al_2O_3 증착 저해성, 및 TaN 증착 저해성)]
- [0416] [평가 샘플 기관의 제작] 에서 얻어진 샘플(평가 샘플), 및 특정 화합물로 이루어지는 피막을 형성하지 않는 경우의 샘플(미처리 샘플)에 대하여, 원자층 퇴적 장치(섬코사제 AD-230LP)를 이용하여, 산화 알루미늄(Al_2O_3)층, 또는 질화 탄탈럼(TaN)층(ALD 피막)을 형성했다.
- [0417] Al_2O_3 층의 형성 시에는, ALD 처리 온도는 200℃로 하고, 유기 금속 원료로서 트라이메틸알루미늄을 이용하며, 산 화제로서 물을 이용했다. 또, TaN층의 형성 시에는, ALD 처리 온도는 300℃로 하고, 유기 금속 원료로서 PDMAT (펜타키스(다이메틸아미노)탄탈럼)를 이용하며, 환원제로서 암모니아를 이용했다.
- [0418] 또한, 특정 화합물로 이루어지는 피막을 형성하지 않는 경우의 각 샘플(미처리 샘플)에 대하여 막두께가 5nm로 되는 조건에서, 각 샘플의 ALD 처리를 행했다.
- [0419] 상기 ALD 처리 후의 샘플에 있어서의, ALD 피막의 막두께는, 형광 X선 분석(XRF: X-ray Fluorescence) 장치(리 가쿠사제 AZX400)를 이용하여 측정했다. 상기 ALD 피막의 막두께는, 샘플의 5점에 대하여 측정을 행하고, 그 평 균값을 막두께로 했다.
- [0420] 평가 샘플에 있어서의 ALD 피막의 막두께(nm)를, 하기 평가 기준에 따라 평가했다. 평가 샘플의 ALD 피막의 막 두께(nm)가 작을수록, ALD 처리에 의한 피막이 퇴적되기 어렵고, 산화 알루미늄층 또는 질화 탄탈럼층의 증착 저해성이 우수한 것을 의미한다.
- [0421] (평가 기준)
- [0422] S: ALD 피막의 막두께가, 1.0nm 미만이다.
- [0423] A: ALD 피막의 막두께가, 1.0nm 이상이며, 1.5nm 미만이다.
- [0424] B: ALD 피막의 막두께가, 1.5nm 이상이며, 2.0nm 미만이다.
- [0425] C: ALD 피막의 막두께가, 2.0nm 이상이며, 2.5nm 미만이다.
- [0426] D: ALD 피막의 막두께가, 2.5nm 이상이며, 3.0nm 미만이다.
- [0427] E: ALD 피막의 막두께가, 3.0nm 이상이며, 3.5nm 미만이다.
- [0428] F: ALD 피막의 막두께가, 3.5nm 이상이다.
- [0429] [결과]
- [0430] 후술하는 표 1~표 3 및 표 4~표 5에, 조성물의 조제에 이용한 각 성분과 그 함유량비(질량비)를 나타낸다. 또, 표 1, 표 2 및 표 4에, W층 웨이퍼를 이용한 평가 결과를 나타내고, 표 3 및 표 5에, Cu층 웨이퍼를 이용한 평 가 결과를 나타낸다. 표 1~표 3에는, Al_2O_3 증착 저해성의 평가 결과를, 표 4 및 표 5에는, TaN 증착 저해성의 평가 결과를 나타내고 있다.
- [0431] 표 중, 각 성분의 함유량을 나타내는 수치는, 각 조성물의 전체 질량을 100질량부로 했을 때의, 각 성분의 함유 량(단위는 "질량부")을 의미한다.
- [0432] 또, "잔부"란, 각 조성물에 포함되는 용매 이외의 성분(특정 화합물, 및 중합 금지제)과 용매의 합계량이 100질 량부가 되도록 조정한 양이다.
- [0433] 표 1, 표 2 및 표 4 중, "공액산 pKa"란은, 특정 화합물의 공액산의 산해리 상수의 값을 나타낸다.
- [0434] 표 3 및 표 5 중, "pKa"란은, 특정 화합물의 산해리 상수의 값을 나타낸다. 또한, 산해리 상수는, 상술한 바와 같이, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값을, 계산에 의하여 구한 값이다.
- [0435] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs)
- [0436] 표 1~표 3 및 표 4~표 5 중, 조성물의 조제에 이용한 각 성분의 구조 또는 명칭을 하기에 나타낸다.
- [0437] <특정 화합물>

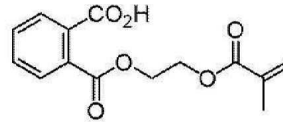
[0444] [화학식 18]



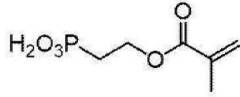
E-14



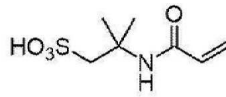
E-15



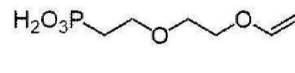
E-16



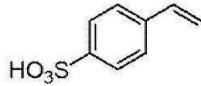
E-17



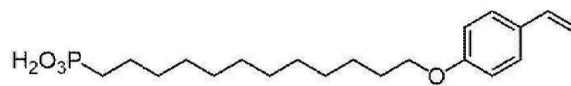
E-18



E-19



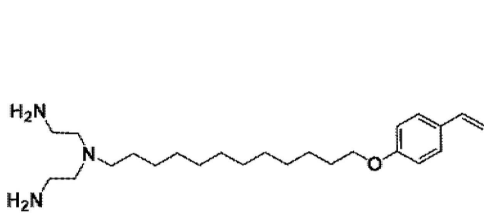
E-20



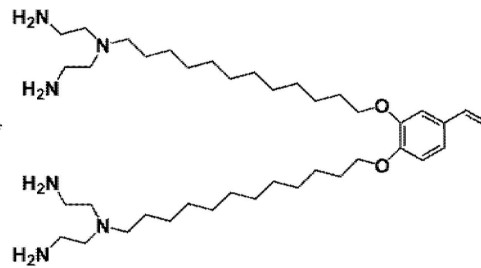
E-21

[0445]

[0446] [화학식 19]

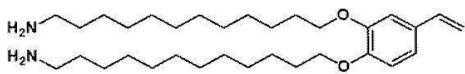


E-23

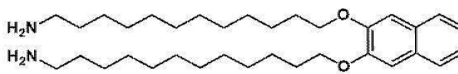


E-24

[0447]

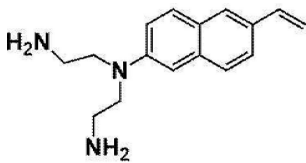


E-25

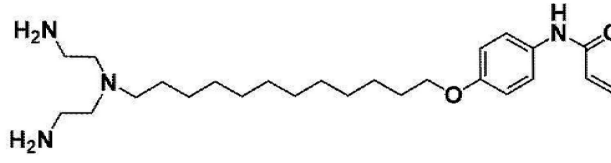


E-26

[0448]

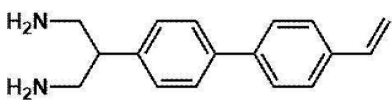


E-27

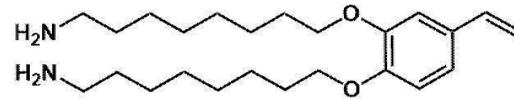


E-28

[0449]

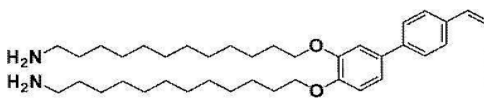


E-29

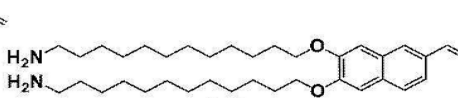


E-30

[0450]

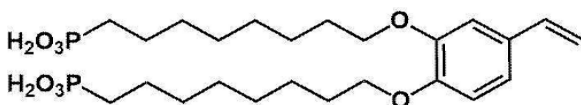


E-31

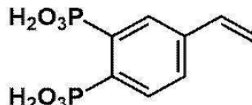


E-32

[0451]

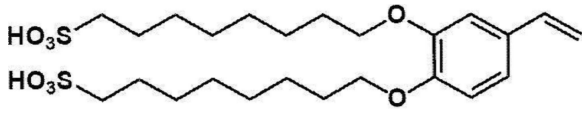


E-33



E-34

[0452]



E-35

[0453]

[0454]

<비교 화합물>

[0455]

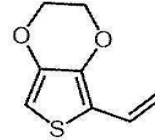
특정 화합물과의 비교에 이용한 비교 화합물 (CE-1~CE-2)의 구조를 이하에 나타낸다.

[0456]

[화학식 20]



CE-1



CE-2

[0457]

[0458]

<용매>

[0459]

· PGME: 프로필렌글라이콜모노메틸에터

[0460]

· EtOH: 에탄올

[0461]

· IPA: 2-프로판올

[0462]

<중합 금지제>

[0463]

· A-1: 4-메톡시페놀

[0464]

· A-2: 1,4-벤조퀴논

[0465]

· A-3: 페노싸이아진

[0466]

· A-4: 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실

[0467]

· A-5: 2,2-다이페닐-1-피크릴하이드라질

[0468]

· A-6: 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실

[0469]

[표 1]

| | | 실시예 A1 | 실시예 A2 | 실시예 A3 | 실시예 A4 | 실시예 A5 | 실시예 A6 | 실시예 A7 | 실시예 A8 | 실시예 A9 | | | |
|---------|------------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|
| 조성물 | 특정 화합물 | 종류 | E-1 | E-2 | E-3 | E-4 | E-5 | E-6 | E-7 | E-8 | E-9 | | |
| | | 양(질량부) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | |
| | | 공액산 pKa | 10.7 | 7.0 | 8.2 | 8.7 | 9.4 | 9.8 | 9.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | |
| | | 종류 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | E-1 | |
| | | 양(질량부) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.10 | |
| | | 공액산 pKa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10.7 | |
| | | 종류 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 양(질량부) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 용매 | 중합 금지제 | 종류 | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME |
| | | | | 양(질량부) | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 |
| 합계(질량부) | 100 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| 평가 | 기판 수식 후의 순수 점축각 (deg.) | W | 75 | 65 | 50 | 70 | 48 | 73 | 48 | 60 | 75 | | |
| | | Al ₂ O ₃ 증착 저해성 | W | S | E | D | C | B | A | S | S | | |

[0470]

[0471]

[표 2]

| | | 실시예 A10 | 실시예 A11 | 실시예 A12 | 실시예 A13 | 실시예 A14 | 실시예 A15 | 실시예 A16 | 실시예 A17 | 비교예 CA1 | 비교예 CA2 | 비교예 CA3 | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| 조성물 | 특정 화합물 | 종류 | E-10 | E-11 | E-12 | E-13 | E-1 | E-1 | E-22 | - | CE-1 | CE-2 | |
| | | 양(질량부) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 3.00 | 0.001 | 0.01 | 0.10 | - | 0.10 | 0.10 |
| | | 공액산 pKa | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 9.4 | - | 10.7 | - |
| | | 종류 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 양(질량부) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 공액산 pKa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 중합 금지제 | 종류 | A-1 | A-2 | A-3 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 양(질량부) | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 용매 | 종류 | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME |
| | | 양(질량부) | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 | 간부 |
| 평가 | 기판 수식 후의 순수 접촉각 (deg.) Al ₂ O ₃ 증착 저해성 | 합계(질량부) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | | W | 80 | 81 | 82 | 50 | 77 | 70 | 75 | 70 | 30 | 104 | 30 |
| | | W | S | S | S | A- | S | A | A | B | F | F | F |

[0472]

[0473]

[표 3]

| | 실시예 B1 | 실시예 B2 | 실시예 B3 | 실시예 B4 | 실시예 B5 | 실시예 B6 | 실시예 B7 | 실시예 B8 | 비교예 CB1 |
|-----|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 조성물 | 종류 | E-14 | E-15 | E-16 | E-17 | E-18 | E-19 | E-20 | E-21 |
| | 양(질량부) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | pKa | 2.1 | 4.8 | 3.3 | 1.9 | 1.7 | 2.1 | -0.6 | 2.4 |
| | 종류 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 양(질량부) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | pKa | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 종류 | - | - | - | - | - | - | A-4 | A-5 |
| | 양(질량부) | - | - | - | - | - | - | 0.00001 | 0.00001 |
| | 중합 금지제 | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME | PGME |
| | 용매 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 | 잔부 |
| 평가 | 합계(질량부) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 기판 수식 후의 순수 질축각 (deg.) | 70 | 65 | 55 | 70 | 55 | 73 | 60 | 50 |
| | Al ₂ O ₃ 증착 저해성 | S | D | D | B | B | B | S | F |

[0474]

[0475]

[표 4]

| | | 실시예 C1 | 실시예 C2 | 실시예 C3 | 실시예 C4 | 실시예 C5 | 실시예 C6 | 실시예 C7 | 실시예 C8 | 실시예 C9 | 실시예 C10 | |
|-----|------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|------|
| 조성물 | 특정 화합물 | 종류 | E-23 | E-24 | E-25 | E-26 | E-27 | E-28 | E-29 | E-30 | E-31 | E-32 |
| | | 양(질량부) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | 중합 금지제 | 공역산 pKa | 9.9 | 9.9 | 11.0 | 11.0 | 9.6 | 9.9 | 9.7 | 10.7 | 11.0 | 11.0 |
| | | 종류 | - | - | - | A-1 | - | A-6 | - | - | - | - |
| 평가 | 용매 | 양(질량부) | - | - | - | 0.0001 | - | 0.00001 | - | - | - | - |
| | | 종류 | PGME | PGME | PGME | EtOH | PGME | PGME | PGME | IPA | PGME | PGME |
| | 합계(질량부) | 양(질량부) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 기판 수식 후의 순수 점축각 (deg.) | 73 | 70 | 60 | 75 | 74 | 56 | 61 | 60 | 60 | 60 |
| 평가 | TaN 증착 저해성 | W | A | S | S | A | B | A | S | S | S | |
| | | W | A | S | S | A | B | A | S | S | S | |

[0476]

[0477] [표 5]

| | | | 실시에 D1 | 실시에 D2 | 실시에 D3 |
|---------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 조성물 | 특정 화합물 | 종류 | E-33 | E-34 | E-35 |
| | | 양(질량부) | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | | pKa | 2.4 | 1.4 | 1.8 |
| | 중합 금지제 | 종류 | - | - | - |
| | | 양(질량부) | - | - | - |
| | 용매 | 종류 | PGME | PGME | PGME |
| | | 양(질량부) | 잔부 | 잔부 | 잔부 |
| 합계(질량부) | | | 100 | 100 | 100 |
| 평가 | 기관 수식 후의 순수 접촉각 (deg.) | Cu | 61 | 70 | 70 |
| | TaN 증착 저해성 | Cu | S | A | S |

[0478]

[0479] 표 1~표 3 및 표 4~표 5의 결과로부터, 본 발명의 조성물은, ALD 피막 형성의 저해성이 높은 피막을 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

[0480] 한편, 비교예의 조성물은, 중합성기, 또는, 특정 관능기의 일방밖에 갖지 않는 화합물을 포함하고, 특정 화합물을 포함하지 않기 때문에, ALD 피막 형성의 저해성에 대하여 충분한 효과는 얻어지지 않았다.

[0481] 또, 실시예 A2와 실시예 A4의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 특정 관능기가 아미노기, 하이드라진기, 또는, 구아니딘기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0482] 실시예 A3과 실시예 A5의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 특정 관능기가 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는, 제3급 아미노기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0483] 실시예 A5와 실시예 A7의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 특정 관능기가 제1급 아미노기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0484] 실시예 A7 및 A13과, 실시예 A17의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 중합성기가, 방향족 바이닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아크릴아마이드기, 메타크릴아마이드기, 말레이미드기, 또는, 바이닐에터기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0485] 실시예 A5와 실시예 A6의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 중합성기가 스타이릴기, 또는 바이닐나프틸기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0486] 실시예 A1 및 실시예 A8~A12와, 실시예 A7 및 A13의 비교 등으로부터, 특정 화합물이 일반식 (1)로 나타나는 화합물인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0487] 실시예 B2~B6의 비교 등으로부터, 특정 화합물 중의 특정 관능기가 포스폰산기, 또는, 설포기인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0488] 실시예 B1 및 실시예 B7~B8과, 실시예 B4~B6의 비교 등으로부터, 특정 화합물이 일반식 (1)로 나타나는 화합물인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0489] 또, 실시예 C1~C10의 비교, 및 실시예 D1~D3의 비교 등으로부터, 특정 화합물이 일반식 (4)로 나타나는 화합물

인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0490]

또, 표 1 중의 실시예 A4에 있어서, 특정 화합물 E-4를 0.10질량부 이용하는 대신에, 특정 화합물 E-4를 0.095 질량부, 및 비교 화합물 CE-1을 0.005질량부 합하여 이용하고, 그 이외의 조건은 실시예 A4와 동일하게 하여 ALD 저해성을 평가한 경우에 대해서도, 실시예 A4와 동일한 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.