



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월08일
(11) 등록번호 10-2792339
(24) 등록일자 2025년04월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) C08G 77/28 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08G 77/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7028143
- (22) 출원일자(국제) 2019년04월09일
심사청구일자 2022년03월03일
- (85) 번역문제출일자 2020년09월29일
- (65) 공개번호 10-2020-0143675
- (43) 공개일자 2020년12월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/015411
- (87) 국제공개번호 WO 2019/198700
국제공개일자 2019년10월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-077668 2018년04월13일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150008065 A*
JP2016018051 A*
KR1020080081167 A
US20090162782 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1코
- (72) 발명자
시가키, 슈헤이
일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시킴가이사 재료 과학 연구소내
타케다, 사토시
일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시킴가이사 재료 과학 연구소내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 9 항

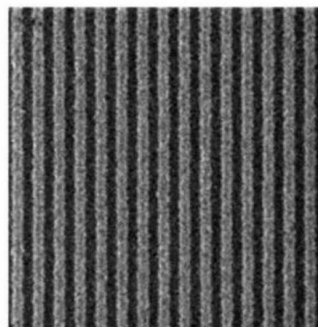
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 반도체기판용 프라이머 및 패턴형성방법

(57) 요약

레지스트막과의 밀착성이 높고, 박막으로 양호한 레지스트패턴의 형성이 가능한, 신규한 레지스트패턴용 표면개질제인 반도체기판용 프라이머, 기판 상에 표면개질제와 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기판, 패턴형성방법 및 반도체장치의 제조방법을 제공한다. 기판 상에 0.10 μm 이하의 레지스트패턴을 형성하기 전에 기판에 도포하 (뒷면에 계속)

대표도



SEM화상: 패턴선폭 16nm

여 기관과 레지스트패턴과의 밀착을 증강시키는 레지스트패턴용 표면개질제로서, 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물 또는 가수분해축합물 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴용 표면개질제로 한다.



(식 중, R¹은 -(CH₂)_nY기이고, Y는 시클로헥세닐기 등이고, n은 0~4의 정수이고, R²는 C1~4의 1가탄화수소기이고, X는 수소원자 또는 C1~4의 1가탄화수소기이고, a는 1~2, b는 0~1, c는 0~2의 수이고, a+b+c≤4이다.)

(52) CPC특허분류

C08L 83/08 (2013.01)

G03F 7/168 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

H01L 21/027 (2013.01)

(72) 발명자

시바야마, 와타루

일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내

나카지마, 마코토

일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내

명세서

청구범위

청구항 1

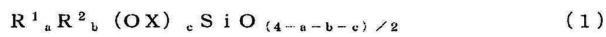
기판 상에 0.10 μm 이하의 레지스트패턴을 형성하기 전에 기판에 도포하여 기판과 레지스트패턴과의 밀착을 증강시키는 레지스트패턴용 표면개질제로서,

하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물,

하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는

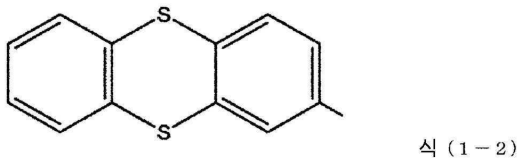
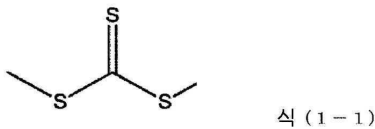
하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물

중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴용 표면개질제.



(식 중, R¹은 일반식: -(CH₂)_nY로 표시되는 1가의 유기기이고,

Y는 수소원자, 아세톡시기, γ-부티로락톤기, 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있는 C1~C6카르비놀기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 할로젠원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상이미드에서 유래하는 1가의 기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 C3~C6환상알케닐기, 페닐설폰기, p-톨릴설폰닐기, p-톨루엔설폰닐기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 나타내고,



n은 0~4의 정수이고,

R²는 C1~4의 1가탄화수소기이고,

X는 수소원자 또는 C1~4의 1가탄화수소기를 나타내고,

a는 1~2,

b는 0~1,

c는 0~2의 수이고,

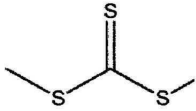
a+b+c ≤ 4이다.)

청구항 2

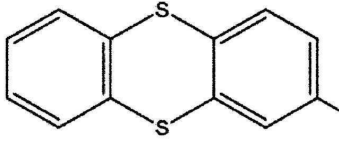
제1항에 있어서,

R¹이, 아세톡시기, γ-부티로락톤기, 디(트리플루오로메틸)하이드록시메틸기, 시클로헥세닐기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 펜타플루오로페닐기, 페난트레닐기, C1~C3알콕시실릴페닐기, 또는 하기 식(1-1), (1-2) 혹은 (1-

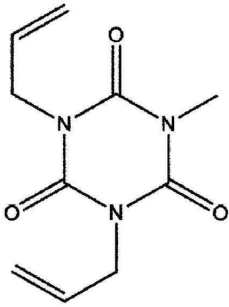
3)으로 표시되는 1가의 기



식 (1-1)



식 (1-2)



식 (1-3)

중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 표면개질제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 기관이, 금속 또는 무기계 반사방지막기관인, 표면개질제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 기관이, Si, SiN, SiON, TiSi, TiN 또는 Cr 증착되어 있을 수도 있는 유리를 포함하는, 표면개질제.

청구항 5

기관 상에, 제1항 또는 제2항에 기재된 표면개질제, 이어서 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기관.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 기관 상에, 실리콘하드마스크층을 추가로 갖는, 적층기관.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 표면개질제를 기관 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 패터닝이, ArF, EUV 또는 EB로 노광하는 공정을 포함하는, 패턴형성방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 표면개질제를 기판 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행하고, 이어서 기판을 에칭하는 공정을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 레지스트패턴용 표면개질제인 반도체기판용 프라이머, 기판 상에 표면개질제와 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기판, 패턴형성방법 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터 반도체디바이스의 제조에 있어서, 레지스트 조성물을 이용한 리소그래피프로세스가 행해지고 있다. 근래들어, 반도체디바이스의 고집적화에 수반하여, 배선 등의 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 패턴의 미세화에 수반하여, 보다 파장이 짧은 원자외선광, 진공자외선광, 전자선(EB), X선 등이 광원으로 사용되게 되었다. 특히 최근에는, KrF엑시머레이저(파장 248nm), ArF엑시머레이저(파장 193nm)와 같은 단파장광을 채용하고, 레지스트패턴을 형성하는 것이 행해지고 있다.

[0003] 이에 수반하여, 활성광선의 반도체기판으로부터의 난반사나 정재파의 영향이 큰 문제가 되며, 이에 이 문제를 해결하기 위해, 레지스트와 반도체기판 사이에 반사방지막(Bottom Anti-Reflective Coating: BARC)을 마련하는 방법이 널리 검토되고 있다. 이러한 반사방지막으로는, 그 사용의 용이함 등으로부터, 흡광기(크로모포어)를 갖는 폴리머를 포함하는 조성물로부터 형성되는 유기반사방지막에 대하여 수많은 검토가 행해지고 있다(예를 들어, 특허문헌 1).

[0004] 한편, 추가적인 미세가공기술에 적용되는 EUV(극단자외선, 파장 13.5nm)에서는, 반도체기판으로부터의 반사의 문제는 발생하지 않으나, 패턴미세화에 수반하는 레지스트패턴무너짐이 문제가 되므로, 레지스트와의 높은 밀착성을 갖는 레지스트 하층막의 검토가 행해지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공보 2008-501985호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 종래의 레지스트 하층막에는, 에칭공정에 있어서의 사이드에칭 등의 에칭불량이 일어나기 쉽다는 문제가 있다. 따라서, 종래의 하층막과 비교하여 막두께가 얇은 프라이머층에 의해 기판표면의 개질이 가능해지면, 사이드에칭 등의 에칭불량을 발생하는 일 없이, 포토레지스트의 밀착성이 개선되고, 첨단 리소그래피프로세스에 있어서의 포토레지스트해상성이 개선되는 것을 기대할 수 있다.

[0007] 본 발명은, 상기 사정을 개선하기 위해 이루어진 것으로, 레지스트막과의 밀착성이 높고, 박막으로 양호한 레지스트패턴의 형성이 가능한, 신규한 레지스트패턴용 표면개질제인 반도체기판용 프라이머, 기판 상에 표면개질제와 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기판, 패턴형성방법 및 반도체장치의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

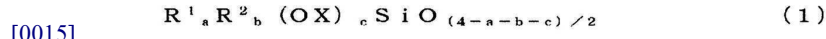
[0008] 본 발명은 이하를 포함한다.

[0009] [1] 기판 상에 0.10 μm, 바람직하게는 0.05 μm 이하의 레지스트패턴을 형성하기 전에 기판에 도포하여 기판과 레지스트패턴과의 밀착을 증강시키는 레지스트패턴용 표면개질제로서,

[0010] 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물,

- [0011] 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는
- [0012] 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물
- [0013] 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴용 표면개질제.

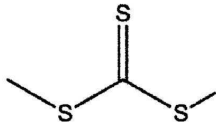
[0014] [화학식 1]



[0016] (식 중, R¹은 일반식: -(CH₂)_nY로 표시되는 1가의 유기기이고,

[0017] Y는 수소원자, 아세톡시기, γ-부티로락톤기, 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있는 C1~C6카르비놀기, 노보넨기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 할로젠원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기, 산소원자로 중단되어 있을 수도 있는 C1~C4알킬기, 페닐설포나미드기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드에서 유래하는 1가의 기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드에서 유래하는 1가의 기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 C3~C6환상알케닐기, 페닐설포나미드기, p-톨릴설포닐기, p-톨루엔설포닐기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 나타내고,

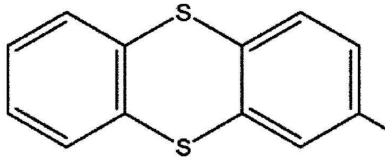
[0018] [화학식 2]



식 (1-1)

[0019]

[0020] [화학식 3]



식 (1-2)

[0021]

[0022] n은 0~4의 정수이고,

[0023] R²는 C1~4의 1가탄화수소기이고,

[0024] X는 수소원자 또는 C1~4의 1가탄화수소기를 나타내고,

[0025] a는 1~2,

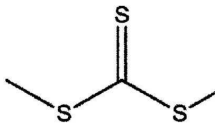
[0026] b는 0~1,

[0027] c는 0~2의 수이고,

[0028] a+b+c ≤ 4이다.)

[0029] [2] R¹이, 아세톡시기, γ-부티로락톤기, 디(트리플루오로메틸)하이드록시메틸기, 시클로헥세닐기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 펜타플루오로페닐기, 페난트레닐기, C1~C3알콕시실릴페닐기, 페닐설포나미드기, 또는 하기 식(1-1), (1-2) 혹은 (1-3)으로 표시되는 1가의 기

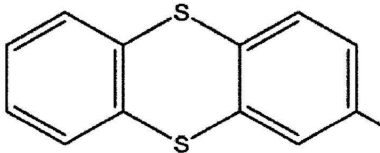
[0030] [화학식 4]



식 (1-1)

[0031]

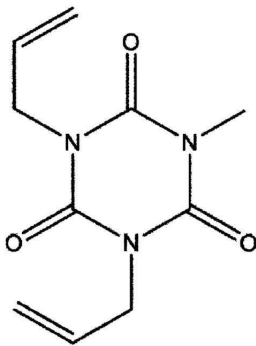
[0032] [화학식 5]



식 (1-2)

[0033]

[0034] [화학식 6]



식 (1-3)

[0035]

[0036] 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재된 표면개질제.

[0037] [3] 상기 기판이, 금속 또는 무기계 반사방지막기판인, [1] 또는 [2]에 기재된 표면개질제.

[0038] [4] 상기 기판이, Si, SiN, SiON, TiSi, TiN 또는 Cr 증착되어 있을 수도 있는 유리를 포함하는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 표면개질제.

[0039] [5] 기판 상에, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 표면개질제, 이어서 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기판.

[0040] [6] 상기 기판 상에, 실리콘하드마스크층을 추가로 갖는, [5]에 기재된 적층기판.

[0041] [7] [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 표면개질제를 기판 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

[0042] [8] 상기 패터닝이, ArF, EUV 또는 EB로 노광하는 공정을 포함하는, [7]에 기재된 패턴형성방법.

[0043] [9] [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 표면개질제를 기판 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행하고, 이어서 기판을 에칭하는 공정을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

[0044] [10] 상기 기판 상에, 스피온카본 또는 아모퍼스카본, 이어서 실리콘하드마스크층을 추가로 갖는, [5]에 기재된 적층기판.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따르면, 실란커플링제에 의한 웨이퍼표면의 개질에 의해 포토레지스트의 밀착성이 개선되고, 첨단 리소그래피프로세스에 있어서의 포토레지스트해상성이 개선된다. 또한, 실란커플링제의 막두께가 종래의 하층막과 비교하여 얇으므로, 에칭공정에 있어서의 사이드에칭 등의 에칭불량이 일어나기 어렵다는 이점이 있다.

[0046] 즉, 종래의 유기계 프라이머는, 기판과의 결합, 및 프라이머끼리간의 결합이 약하고, 수분에 의해 분해되기 쉬웠지만, 본 발명에 따른 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물은 Si계

이므로, 기판과의 결합, 및 프라이머끼리간의 결합이 강하고, 수분에 의해 분해되기 어렵다. 그 결과, 본 발명에 따른 표면개질제는, 기판과의 강한 밀착성, 프라이머끼리의 가교에 의한 밀착성의 개선에 의해, 높은 표면개질능력을 발휘한다.

[0047] 본 발명에 있어서, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는 표면개질제를 적용한 경우에는, 도포막을 형성한 후에 가수분해나 가수분해축합에 제공할 수 있다. 또한, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물을 포함하는 표면개질제를 적용한 경우에는, 도포막을 형성한 후에 가수분해축합에 제공할 수 있다. 일반적으로 이들은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물을 포함하는 표면개질제를 적용한 경우에 비교하여, 베이킹 후의 막을 보다 얇은 것으로 할 수 있다.

[0048] 나아가, 어떠한 표면개질제로부터 얻어지는 도포막도, 베이킹조건의 변경, 용제에 의한 제거 등에 의해 최종의 막두께나 표면개질의 정도를 제어할 수 있다. 또한, 어떠한 표면개질제로부터 얻어지는 도포막도, 도포 직후의 막두께의 후박 여하에 관계없이, 용제제거 후는 동일하도록 기판표면에 잔류하고, 막두께균일성이 양호하여, 우수한 리소그래피특성을 발휘한다.

[0049] 본원의 도포막은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 단분자막일 수도 있다.

[0050] 이에 따라, 본 발명에 따르면, 예를 들어 0.1nm~5nm(1~50Å) 정도의 막두께로 표면처리가 가능해진다.

[0051] 본 발명에 따른 표면개질제는, 기판과의 강한 밀착성, 프라이머끼리의 가교에 의한 밀착성의 개선을 통해, 레지스트무너짐을 방지하는 효과를 나타내는 것 외에, 평균조성식(1)에 있어서의 R¹을 적당히 선택함으로써 더욱 여러가지 효과를 부여할 수 있다. 예를 들어, R¹로서 광분해에 의해 산을 발생하는 기를 선택함으로써, 레지스트의 형상을 변화시키는 것이 가능하다. 또한, R¹로서 광분해 또는 열분해에 의해 친수화하는 기를 선택함으로써, 레지스트의 형상을 변화시키는 것이 가능하다. 또한, R¹로서 광분해에 의해 염기를 발생하는 기를 선택함으로써, 레지스트무너짐 방지효과를 강화하는 것이 가능하다. 나아가, R¹로서 기판을 소수화하는 기를 선택함으로써, 패턴무너짐을 방지하는 효과를 얻을 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 표면개질제에 의한 표면개질의 정도는, 예를 들어 실시예에 기재된 방법에 의한 수접촉각을 측정함으로써 평가할 수 있다. 도포 전후로 각각의 수접촉각의 차가 클수록, 표면개질정도가 커진다.

[0053] 본 발명에 따른 표면개질제는, 반도체기판의 에칭마스크로서 기능하는 막으로서도, 표면처리제로서도 사용이 가능하다.

[0054] 본 발명에 따른 표면개질제는, 유리기판뿐 아니라, Bare-Si 그 밖에, SiO₂, SiN, SiON, TiN 등 산화막, 질화막, 금속기판 상에 적용할 수 있고, 나아가 도포형 혹은 증착형 SiHM(실리콘하드마스크) 상, BARC 상, 도포형 SOC(스핀온카본, 탄소함유량이 높은 막) 상 또는 증착형 카본막(아모퍼스카본막 등) 상에도 적용이 가능하다.

[0055] 본 발명에 따른 표면개질제는, ArF, 전자선(EB), 극단자외선(EUV) 등의 단파장광에 의한 레지스트패턴 형성에 적용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 SiON 상에 프라이머층 및 포토레지스트를 형성하고, EUV노광기를 이용하여 노광하고, 패터닝한 결과를 나타내는 SEM사진이다.

도 2는 SiON 상에 프라이머층 및 포토레지스트를 형성하고, EUV노광기를 이용하여 노광하고, 패터닝한 결과를 나타내는 SEM사진이다.

도 3은 SiON 상에 프라이머층을 형성하는 일 없이, 포토레지스트를 형성하고, EUV노광기를 이용하여 노광하고, 패터닝한 결과를 나타내는 SEM사진이다.

도 4는 SiON 상에 프라이머층 및 포토레지스트를 형성하고, EUV노광기를 이용하여 노광하고, EB묘화기를 이용하여 묘화를 행한 결과를 나타내는 SEM사진이다.

도 5는 SiON 상에 프라이머층 및 포토레지스트를 형성하고, EB묘화기를 이용하여 묘화를 행한 결과를 나타내는 SEM사진이다.

도 6은 SiON 상에 프라이머층을 형성하는 일 없이, 포토레지스트를 형성하고, EB묘화기를 이용하여 묘화를 행한

결과를 나타내는 SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057]

[표면개질제]

[0058]

본 발명은, 기판 상에 0.1 μm 이하, 바람직하게는 0.05 μm 이하의 레지스트패턴을 형성하기 전에 기판에 도포하여 기판과 레지스트패턴과의 밀착을 증강시키는 레지스트패턴용 표면개질제에 관한 것이다.

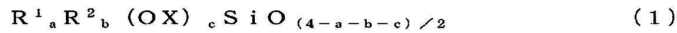
[0059]

본 발명에 따른 표면개질제는, 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는 하기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물 중 적어도 1종을 포함한다.

[0060]

[화학식 7]

[0061]



[0062]

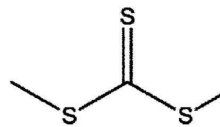
(식 중, R¹은 -(CH₂)_nY기이고,

[0063]

Y는 수소원자, 아세톡시기, γ -부티로락톤기, 할로겐원자로 치환되어 있을 수도 있는 C1~C6카르비닐기, 노보넨기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 할로겐원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기, 산소원자로 중단되어 있을 수도 있는 C1~C4알킬기, 페닐설폰아미드기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상이미드기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 C3~C6환상알케닐기, 페닐설폰기, 톨루일설폰기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 나타내고,

[0064]

[화학식 8]

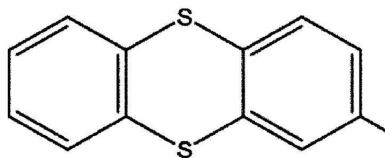


식 (1-1)

[0065]

[0066]

[화학식 9]



식 (1-2)

[0067]

[0068]

n은 0~4의 정수이고,

[0069]

R²는 C1~4의 1가탄화수소기이고,

[0070]

X는 수소원자 또는 C1~4의 1가탄화수소기를 나타내고,

[0071]

a는 1~2,

[0072]

b는 0~1,

[0073]

c는 0~2의 수이고,

[0074]

a+b+c \leq 4이다.)

[0075]

평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 분자량은, 예를 들어 100~999이다.

[0076]

상기 「산소원자로 중단되어 있을 수도 있는 C1~C4알킬기」, 「C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드기」, 「C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상이미드기」, 「C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상알케닐기」에 있어서의 전형적인 알킬기로는

직쇄 또는 분지를 갖는 탄소수 1~3 또는 1~4의 알킬기이고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등을 들 수 있다. 또한 환상알킬기를 이용할 수 있으며, 예를 들어, 시클로프로필기 등을 들 수 있다.

[0077] 산소원자로 중단되어 있는 C1~C4알킬기로는, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 메톡시프로필기, 에톡시메틸기, 에톡시에틸기 등을 들 수 있다.

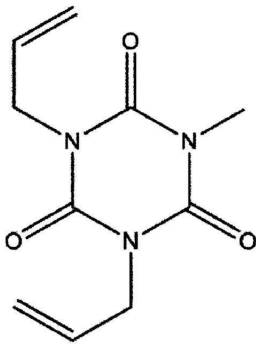
[0078] C2~C5알케닐기로는, 알릴기, 비닐기(에테닐기), 프로페닐기 및 부테닐기를 들 수 있는데, 바람직하게는 알릴기이다.

[0079] 환상아미드에서 유래하는 1가의 기로는, α-락탐(삼원환), β-락탐(사원환), γ-락탐(오원환), δ-락탐(육원환)에서 유래하는 1가의 기를 들 수 있다.

[0080] 환상이미드에서 유래하는 1가의 기로는, 예를 들어 이소시아눌기이다. 본원의 환상이미드에서 유래하는 1가의 기로서 바람직하게는, 2,4위(位)의 질소원자 상의 치환기가 수소원자, 메틸기, 또는 C2~C5알케닐기인 이소시아눌기이다.

[0081] 더욱 바람직하게는, 하기의 식(1-3)의 구조를 갖는 1가의 기이다.

[0082] [화학식 10]



식 (1-3)

[0083] 상기 「C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 C3~C6환상알케닐기」에 있어서의 전형적인 환상알케닐기로는, 1-시클로펜테닐기, 2-시클로펜테닐기, 3-시클로펜테닐기, 1-메틸-2-시클로펜테닐기, 1-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-1-시클로펜테닐기, 2-메틸-2-시클로펜테닐기, 2-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-4-시클로펜테닐기, 2-메틸-5-시클로펜테닐기, 2-메틸렌-시클로펜테닐기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜테닐기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0085] 「C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상알케닐기」로는, 예를 들어 1개의 수소원자가, 상기 C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환된 상기 환상알케닐기 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 「할로겐원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기」에 있어서의 전형적인 아릴기로는 탄소수 6~30의 아릴기를 들 수 있고, 예를 들어 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로르페닐기, m-클로르페닐기, p-클로르페닐기, o-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-메르캅토페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-아미노페닐기, p-시아노페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, o-비페닐릴기, m-비페닐릴기, p-비페닐릴기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기 및 4-트리에톡시실릴페닐기 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 「C1~C3알콕시페닐기」, 「할로겐원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기」에 있어서의 전형적인 알콕시기로는, 탄소수 1~3의 직쇄, 분지, 환상의 알킬부분을 갖는 알콕시기를 들 수 있고, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기 등을, 또한 환상의 알콕시기로는 시클로프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0088] 「C1~C3알콕시페닐기」로는, 예를 들어 4-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-(메톡시메톡시)페닐기, 4-(1-메톡시에톡시)페닐기 등을 들 수 있다.

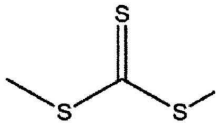
[0089] 상기 「할로겐원자로 치환되어 있을 수도 있는 C1~C6카르비닐기」, 「할로겐원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기」에 있어서의 전형적인 할로겐원자로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들

수 있다.

[0090] 할로겐원자로 치환되어 있을 수도 있는 C1~C6카르비놀기로는, 디(트리플루오로메틸)하이드록시메틸기, 1,1-디(트리플루오로메틸)-1-하이드록시에틸기 등을 들 수 있다.

[0091] 바람직한 R¹로는, 아세톡시기, γ -부티로락톤기, 디(트리플루오로메틸)하이드록시메틸기, 시클로헥세닐기, 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 펜타플루오로페닐기, 페난트레닐기, C1~C3알콕시실릴페닐기, 페닐설폰아미드기, 또는 하기 식(1-1), (1-2) 혹은 (1-3)으로 표시되는 1가의 기

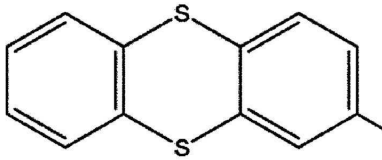
[0092] [화학식 11]



식 (1-1)

[0093]

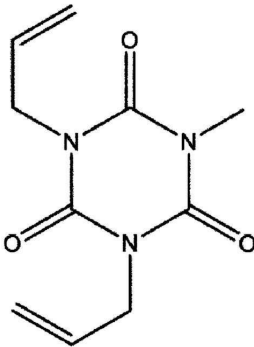
[0094] [화학식 12]



식 (1-2)

[0095]

[0096] [화학식 13]



식 (1-3)

[0097]

[0098] 를 들 수 있다.

[0099] R²는 C1~4의 1가탄화수소기이고, 구체적으로는 직쇄 또는 분지를 갖는 탄소수 1~4의 알킬기이고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등을 들 수 있다.

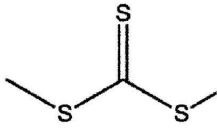
[0100] 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물 각각은 1종 또는 2종 이상으로 할 수 있고, 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물을 각 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 바람직하게는 1종 또는 2종이다.

[0101] 2종을 조합하는 경우, 예를 들어,

[0102] (1a) Y가 톨루일기, C1~C3알콕시페닐기, 할로겐원자 혹은 C1~C3알콕시실릴기로 치환되어 있을 수도 있는 C6~C30아릴기, 페닐설폰아미드기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드에서 유래하는 1가의 기, C1~C3알킬기 혹은 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상이미드에서 유래하는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과,

[0103] (2a) Y가 페닐설폰아미드기, 페닐설폰기, p-톨릴설폰닐기, p-톨루엔설폰닐기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과의 조합이다.

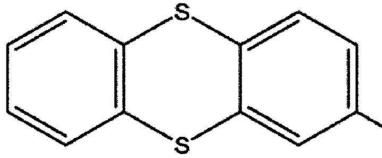
[0104] [화학식 14]



식 (1-1)

[0105]

[0106] [화학식 15]



식 (1-2)

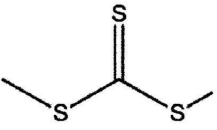
[0107]

[0108] 2종 이상을 조합하는 경우, 예를 들어,

[0109] (1a) Y가 C2~C5알케닐기로 치환되어 있을 수도 있는 환상아미드에서 유래하는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식 (1)로 표시되는 화합물과,

[0110] (2a) Y가 페닐설폰아미드기, 페닐설폰기, p-톨릴설폰닐기, p-톨루엔설폰닐기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과의 조합이다.

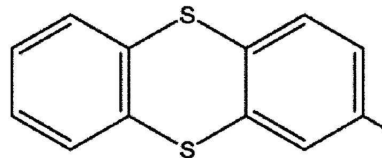
[0111] [화학식 16]



식 (1-1)

[0112]

[0113] [화학식 17]



식 (1-2)

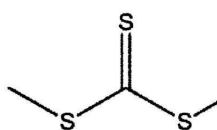
[0114]

[0115] 2종 이상을 조합하는 경우, 예를 들어,

[0116] (1a) Y가 C2~C5알케닐기인 이소시아놀기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과,

[0117] (2a) Y가 페닐설폰아미드기, 페닐설폰기, p-톨릴설폰닐기, p-톨루엔설폰닐기 또는 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과의 조합이다.

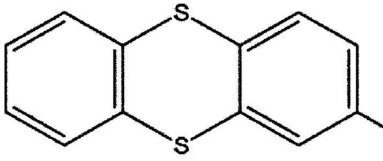
[0118] [화학식 18]



식 (1-1)

[0119]

[0120] [화학식 19]



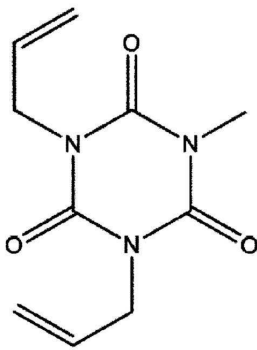
식 (1-2)

[0121]

[0122] 2종 이상을 조합하는 경우, 예를 들어,

[0123] (1a) 상기 R¹이, γ-부티로락톤기, 디(트리플루오로메틸)하이드록시메틸기, 시클로헥세닐기, 톨루일기, C1-C3알콕시페닐기, 펜타플루오로페닐기, 페난트레닐기, C1-C3알콕시실릴페닐기, 페닐설포아미드기 또는 하기 식(1-3)으로 표시되는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과,

[0124] [화학식 20]

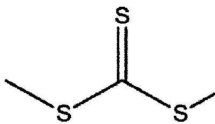


식 (1-3)

[0125]

[0126] (2a) 상기 R¹이, 페닐설포아미드기 또는, 하기 식(1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 1가의 기를 갖는 상기 평균조성식(1)로 표시되는 화합물과의 조합이다.

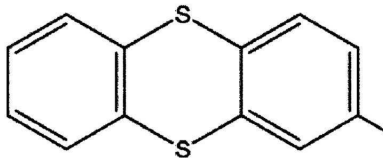
[0127] [화학식 21]



식 (1-1)

[0128]

[0129] [화학식 22]



식 (1-2)

[0130]

[0131] [가수분해물]

[0132] 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물은, 일반적으로는 공지의 방법으로 가수분해하여 얻을 수 있다. 가장 널리 알려져 있는 방법으로는, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물을 용매에 용해한 용액에, 순수 또는 순수 와 용매의 혼합용매를 적하 등의 방법으로 첨가하고, 온도 40℃ 이상에서 수시간 이상 가열, 교반하는 가수분해 방법이다. 이 방법에 있어서 이용하는 순수의 양은, 완전가수분해 및 부분가수분해의 목적에 따라 임의로 선택된다. 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 전체알콕시기에 대해 통상 0.5~100몰, 바람직하게는 1~10몰의 물을 이용한다. 가수분해는 가수분해촉매를 이용할 수 있는데, 가수분해촉매를 이용하지 않고 행할 수도 있다. 가수분해촉매를 이용하는 경우는, 가수분해성기의 1몰당 0.001~10몰, 바람직하게는 0.001~1몰의 가수분해촉매를 이

용할 수 있다. 가수분해와 축합을 행할 때의 반응온도는, 통상 2~150℃이다. 가수분해는 완전히 가수분해를 행하는 것도, 부분가수분해하는 것이어도 된다. 즉, 가수분해축합물 중에 가수분해물이나 모노머가 잔존해 있을 수도 있다.

[0133] 상기 가수분해물은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물 각각은 1종 또는 2종 이상으로 할 수 있고, 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물을 각 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 바람직하게는 1종 또는 2종이다.

[0134] 상기 가수분해물의 2종의 조합의 구체예로는, 상기 서술한 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 조합을 들 수 있다.

[0135] 상기의 가수분해법에 있어서는, 가수분해반응을 촉진하기 위해, 산촉매 또는 알칼리촉매를 사용하는 것이 일반적이다. 가수분해촉매로는, 산 또는 염기를 이용할 수 있다. 또한, 가수분해촉매로는, 금속킬레이트 화합물, 유기산, 무기산, 유기염기, 무기염기를 들 수 있다.

[0136] 가수분해촉매로서의 금속킬레이트 화합물은, 예를 들어 트리에톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-n-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-i-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-n-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-sec-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-t-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 디에톡시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디-n-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디-i-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디-n-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디-sec-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디-t-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노에톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-n-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-i-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-n-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-sec-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-t-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 테트라키스(아세틸아세토네이트)티탄, 트리에톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-n-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-i-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-n-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-sec-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-t-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 디에톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-n-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-i-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-n-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-sec-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-t-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노에톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-n-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-i-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-n-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-sec-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-t-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노(아세틸아세토네이트)트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 비스(아세틸아세토네이트)비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리스(아세틸아세토네이트)모노(에틸아세토아세테이트)티탄 등의 티탄킬레이트 화합물; 트리에톡시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리-n-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리-i-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리-n-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리-sec-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리-t-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디에톡시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디-n-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디-i-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디-n-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디-sec-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 디-t-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노에톡시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노-n-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노-i-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노-n-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노-sec-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 모노-t-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 테트라키스(아세틸아세토네이트)지르코늄, 트리에톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-n-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-i-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-n-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-sec-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-t-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디에톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-n-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-i-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-n-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-sec-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-t-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노에톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-n-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-i-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-n-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-sec-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-t-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)지

르코늄, 모노(아세틸아세토네이트)트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 비스(아세틸아세토네이트)비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리스(아세틸아세토네이트)모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄 등의 지르코늄킬레이트 화합물; 트리스(아세틸아세토네이트)알루미늄, 트리스(에틸아세토아세테이트)알루미늄 등의 알루미늄킬레이트 화합물; 등을 들 수 있다.

[0137] 가수분해촉매로서의 유기산은, 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 옥살산, 말레산, 메틸말론산, 아디프산, 세바스산, 몰식자산, 부티르산, 멜리트산, 아라키돈산, 2-에틸헥산산, 올레산, 스테아르산, 리놀산, 리놀레산, 살리실산, 안식향산, p-아미노안식향산, p-톨루엔설폰산, 벤젠설폰산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산, 말론산, 설펡산, 프탈산, 푸마르산, 구연산, 주석산 등을 들 수 있다.

[0138] 가수분해촉매로서의 무기산은, 예를 들어 염산, 질산, 황산, 불산, 인산 등을 들 수 있다.

[0139] 가수분해촉매로서의 유기염기는, 예를 들어 피리딘, 피롤, 피페라진, 피롤리딘, 피페리딘, 피콜린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 디메틸모노에탄올아민, 모노메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디아자비시클로옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데센, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 무기염기로는, 예를 들어 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다. 이들 촉매 중, 금속킬레이트 화합물, 유기산, 무기산이 바람직하고, 이들은 1종 혹은 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0140] 가수분해에 이용되는 유기용매로는, 예를 들어 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, i-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, 디에틸벤젠, i-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-i-프로필벤젠, n-아틸나프탈렌, 트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, t-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, 헵탄올-3, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸헵탄올-4, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 페닐메틸카르비놀, 디아세톤알코올, 크레졸 등의 모노알코올계 용매; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 펜탄디올-2,4, 2-메틸펜탄디올-2,4, 헥산디올-2,5, 헵탄디올-2,4, 2-에틸헥산디올-1,3, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세린 등의 다가알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤, 트리메틸노난온, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤알코올, 아세토페논, 펜톤 등의 케톤계 용매; 에틸에테르, i-프로필에테르, n-부틸에테르, n-헥실에테르, 2-에틸헥실에테르, 에틸렌옥사이드, 1,2-프로필렌옥사이드, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸부틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 sec-펜틸, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산 2-에틸부틸, 아세트산 2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산 n-노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-아밀, 옥살산디

에틸, 옥살산디-n-부틸, 유산메틸, 유산에틸, 유산n-부틸, 유산n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등의 에스테르계 용매; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-메틸피롤리돈 등의 함질소계 용매; 황화디메틸, 황화디에틸, 티오펜, 테트라하이드로티오펜, 디메틸설폭사이드, 설펜, 1,3-프로판설펜 등의 함황계 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 이용할 수 있다.

[0141] 특히, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤, 트리메틸노난온, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜타디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤알코올, 아세토펜, 펜톤 등의 케톤계 용매가 용액의 보존안정성의 점에서 바람직하다.

[0142] 가열온도 및 가열시간은, 적당히 필요에 따라 선택할 수 있다. 예를 들어, 50℃에서 24시간, 가열, 교반하는 방법, 환류하에서 8시간 가열, 교반하는 등의 방법을 들 수 있다. 한편, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물이 가수분해하는 한, 가열하지 않고, 실온하에서 교반하는 방법도 사용가능하다.

[0143] [가수분해촉합물]

[0144] 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해촉합물은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물을, 물을 함유하는 용매에 용해시키고, 촉매의 존재하, 가수분해촉합반응을 행한 후, 물을 함유하는 용매, 촉매 등을 감압유거하여 얻을 수 있다. 바람직한 촉매로서, 예를 들어, 염산, 질산 등의 무기산, 및 포름산, 옥살산, 푸마르산, 말레산, 빙아세트산, 무수아세트산, 프로피온산, n-부티르산 등의 유기산을 들 수 있다. 사용하는 촉매의 양은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 전체질량에 대해, 예를 들어 0.001질량% 내지 1질량%이다. 상기 가수분해촉합반응은, 예를 들어, 30℃ 내지 80℃의 온도조건으로 실시된다. 상기 가수분해촉합반응시의 pH는 특별히 한정되지 않으나, 통상 2 이상 5 미만이다. 또한, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물 이외의 화합물을 첨가하여, 가수분해공촉합물로 할 수도 있다.

[0145] 상기 가수분해촉합물은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해촉합물 각각은 1종 또는 2종 이상으로 할 수 있고, 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해촉합물을 각 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 바람직하게는 1종 또는 2종이다.

[0146] 상기 가수분해촉합물의 2종의 조합의 구체예로는, 상기 서술한 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 조합을 들 수 있다.

[0147] 상기 가수분해촉합물의 중량평균분자량(Mw)은 1,000~50,000이다. 바람직한 중량평균분자량은, 1,200~20,000이다. 중량평균분자량 1,000~50,000의 촉합물을 얻을 수 있다. 또한, 상기 가수분해촉합물의 중량평균분자량, 예를 들어 300~999, 예를 들어 300~1,000, 예를 들어 300~2,000, 예를 들어 300~3,000의 올리고머일 수도 있다. 중량평균분자량은 GPC분석에 의한 폴리스티렌환산으로 얻어지는 분자량이다. GPC의 측정조건은, 예를 들어 GPC장치(상품명 HLC-8220GPC, 토소주식회사제), GPC컬럼(상품명 Shodex KF803L, KF802, KF801, 쇼와덴코제), 컬럼온도는 40℃, 용리액(용출용매)은 테트라하이드로푸란, 유량(유속)은 1.0ml/분, 표준시료는 폴리스티렌(쇼와덴코주식회사제)을 이용하여 행할 수 있다.

[0148] [도포액의 조제]

[0149] 본 발명에 따른 표면개질제의 도포액은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해촉합물, 및 필요에 따라 기타 성분을 함유하고, 그들을 적당한 용매에 용해함으로써 조제할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 이러한 도포액이 얻어지는 한, 그 조제방법은 한정되지 않는다. 예를 들어, 각 성분을, 사용하는 용매 중에 순차, 첨가하여 혼합할 수도 있다. 이 경우, 각 성분의 첨가순서는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 각 성분을 각각 사용하는 용매 중에 용해한 용액을 혼합할 수도 있다.

[0150] 또한, 본 발명의 도포액에는, 그 pH의 조정을 목적으로, 상기 용액에 미리 산을 혼합할 수 있다. 산의 양은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 규소원자의 1몰에 대해 0.01~2.5몰이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2몰이다.

[0151] 상기에서 이용하는 산으로는, 염산, 질산, 황산, 인산의 무기산; 포름산, 아세트산, 사과산 등의 모노카르본산류; 옥살산; 구연산, 프로피온산, 석신산 등의 다가카르본산류 등의 유기산을 들 수 있다. 이들 중, 용액상태의 산은 그대로 이용할 수 있는데, 도포액에 함유되는 용매로 희석하여 이용하는 것이 바람직하다. 그 이외의

산은, 도포액의 용매에 적당한 농도로 용해하여 이용하는 것이 바람직하다.

- [0152] 용매는, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물을 조제할 때에 이용되는 유기용매나, 이들 용액의 농축, 희석 또는 다른 용매로 치환할 때에 이용하는 용매를 이용할 수 있다. 용매는, 1종이든 복수종이든 임의로 선택하여 이용할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 도포액으로부터 경화막을 제작할 때, 본 발명의 도포액은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해물, 또는 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물과 상기 서술한 용매를 포함하는 형태이므로, 그대로 기관에의 도포에 이용할 수 있다. 또한, 농도조정, 도막의 평탄성의 확보, 도포액의 기관에의 습윤성의 향상, 도포액의 표면장력, 극성, 비점의 조정 등의 목적으로, 상기 서술한 용매, 더 나아가서는 기타 각종 용매를 첨가하여, 도포액으로서 이용할 수도 있다.
- [0154] [기타 성분]
- [0155] 표면개질체에 포함되어 있을 수도 있는 기타 성분에 대하여 이하에 설명한다.
- [0156] 본 발명의 표면개질체는 경화축매를 함유할 수 있다. 경화축매는, 가수분해축합물을 함유하는 도포막을 가열하고 경화시킬 때에 경화축매의 기능을 한다. 경화축매로는, 암모늄염, 포스핀류, 포스포늄염, 셀포늄염을 이용할 수 있다. 구체예는 W02017/145809에 기재되어 있는 바와 같다.
- [0157] 그 중에서도 경화축매로는 질소함유실란 화합물이 바람직하다. 질소함유실란 화합물로는 N-(3-트리에톡시실릴 프로필)-4,5-디하이드로이미다졸(IMIDTEOS) 등의 이미다졸환함유실란 화합물을 들 수 있다.
- [0158] 평균조성식(1)로 표시되는 화합물을 용매 중에서 축매를 이용하여 가수분해하고, 축합하여 얻어지는 가수분해축합물(폴리머)은, 감압증류 등에 의해 부생성물인 알코올이나 이용한 가수분해축매나 물을 동시에 제거할 수 있다. 또한, 가수분해에 이용한 산이나 염기축매를 중화나 이온교환에 의해 제거할 수 있다. 그리고 본 발명의 표면개질체에는, 그의 가수분해축합물을 포함하는 표면개질체의 안정화를 위해 유기산, 물, 알코올, 또는 그들의 조합을 첨가할 수 있다.
- [0159] 상기 유기산으로는, 예를 들어 옥살산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 말론산, 메틸말론산, 석신산, 말레산, 사과산, 주석산, 프탈산, 구연산, 글루타르산, 구연산, 유산, 살리실산 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 옥살산, 말레산 등이 바람직하다. 첨가하는 유기산은, 평균조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물 100 질량부에 대해 0.1~5.0질량부이다. 또한 첨가하는 물은 순수, 초순수, 이온교환수 등을 이용할 수 있고, 그 첨가량은 표면개질체 100질량부에 대해 1~20질량부로 할 수 있다. 또한 첨가하는 알코올로는 도포 후의 가열에 의해 비산하기 쉬운 것이 바람직하고, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 등을 들 수 있다. 첨가하는 알코올은 표면개질체 100질량부에 대해 1~20질량부로 할 수 있다.
- [0160] 따라서, 표면개질체는, 물, 산, 및 경화축매로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 표면개질체는, 상기의 성분 이외, 필요에 따라 유기폴리머 화합물, 광산발생제 및 계면활성제 등을 포함할 수 있다.
- [0161] 유기폴리머 화합물을 사용함으로써, 본 발명의 표면개질체로부터 형성되는 막의 드라이에칭속도(단위시간당 막 두께의 감소량), 감쇠계수 및 굴절률 등을 조정할 수 있다.
- [0162] 본 발명의 표면개질체에 포함되는 광산발생제로는, 오늄염 화합물, 설포늄염 화합물, 및 디설포닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다. 오늄염 화합물로는 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 디페닐요오도늄피플루오로노말옥탄설포네이트, 디페닐요오도늄캄페르설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄캄페르설포네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 요오도늄염 화합물, 및 트리페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 트리페닐설포늄캄페르설포네이트 및 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 설포늄염 화합물 등을 들 수 있다.
- [0163] 설포늄염 화합물로는, 예를 들어 N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)석신이미드, N-(노나플루오로노말부탄설포닐옥시)석신이미드, N-(캄페르설포닐옥시)석신이미드 및 N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있다.
- [0164] 디설포닐디아조메탄 화합물로는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸설포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실설포

닐)디아조메탄, 비스(페닐설폰닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설폰닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠설폰닐)디아조메탄, 및 메틸설폰닐-p-톨루엔설폰닐디아조메탄 등을 들 수 있다.

[0165] 광산발생제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 광산발생제가 사용되는 경우, 그 비율로는, 평균 조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물 100질량부에 대해, 0.01~15질량부, 또는 0.1~10질량부, 또는 0.5~1질량부이다.

[0166] 계면활성제는, 본 발명의 표면개질제를 기관에 도포했을 때에, 편흡 및 스트리에이션 등의 발생을 억제하는데 유효하다. 본 발명의 표면개질제에 포함되는 계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱(등록상표) EF301, EF303, EF352 ((주)토크프로덕츠제), 메가팍(등록상표) F171, F173, R-08, R-30, R-30N, R-40LM(DIC(주)제), 플루오라드(등록상표) FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제), 아사히가드(등록상표) AG710, 서플론(등록상표) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(주)제) 등의 불소계 계면활성제, 및 오가노실록산폴리머-KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 사용할 수도 있다. 계면활성제가 사용되는 경우, 그 비율로는, 평균 조성식(1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합물 100질량부에 대해 0.0001~5질량부, 또는 0.001~1질량부, 또는 0.01~1질량부이다.

[0167] 또한, 본 발명의 표면개질제에는, 레올로지조정제 및 접착보조제 등을 첨가할 수 있다. 레올로지조정제는, 표면개질제의 유동성을 향상시키는데 유효하다. 접착보조제는, 반도체기관 또는 레지스트와 하층막의 밀착성을 향상시키는데 유효하다.

[0168] 본 발명의 표면개질제에 사용되는 용매로는, 상기의 고형분을 용해할 수 있는 용매이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 그러한 용매로는, 예를 들어, 물(이온교환수, 초순수), 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 메틸이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 유산에틸, 유산프로필, 유산이소프로필, 유산부틸, 유산이소부틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산이소프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-하이드록시-3-메틸부티르산메틸, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시프로필아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세토아세트산메틸, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 4-메틸-2-헵탄올, 및 γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0169] 바람직하게는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메

틸에테르, 초순수이다.

- [0170] 본 발명에 따른 표면개질제는, Bare-Si 외, SiO₂, SiN, SiON, TiN 등 산화막, 질화막, 금속기판 상에 적용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 기판은 금속 또는 무기계 반사방지막기판이다. 바람직하게는, 상기 기판은, Si, SiN, SiON, TiSi, TiN 또는 Cr 증착되어 있을 수도 있는 유리이다.
- [0171] 나아가, 본 발명에 따른 표면개질제는, 도포형 또는 증착형 SiHM 상, BARC 상, 도포형 SOC(스핀온카본, 탄소함유량이 높은 막), 증착형의 아모퍼스카본 상에도 적용이 가능하다.
- [0172] [적층기판]
- [0173] 기판 상에, 본 발명에 따른 표면개질제, 이어서 레지스트패턴이 차례로 적층한 적층기판으로 할 수 있다. 바람직하게는, 해당 적층기판은, 기판 상에 실리콘하드마스크층을 추가로 갖는다. 상기 실리콘하드마스크층의 아래에, 추가로 상기 스핀온카본층이나 아모퍼스카본층이 형성되는 경우도 있다.
- [0174] 실리콘하드마스크층, 스핀온카본층 및 아모퍼스카본층의 막두께는, 예를 들어 5nm~2000nm이다.
- [0175] [레지스트패턴 형성방법, 반도체장치의 제조방법]
- [0176] 본 발명에 따른 표면개질제를 기판 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행함으로써 패턴을 형성할 수 있다. 바람직하게는 상기 베이킹 후, 포토레지스트 조성물의 도포 전에 용제로 개질하는 공정을 추가로 포함한다. 바람직하게는, 상기 패터닝은, ArF, EUV 또는 EB로 노광하는 공정을 포함한다. 보다 바람직하게는 EUV(파장 13.5nm) 또는 EB(전자선)이고, 가장 바람직하게는 EUV(파장 13.5nm)이다.
- [0177] 상기 패턴으로서 바람직한 것은, 레지스트패턴이다.
- [0178] 본 발명에 따른 반도체장치의 제조방법은, 본 발명에 따른 표면개질제를 기판 상에 도포하고, 베이킹한 후, 포토레지스트 조성물을 도포하고, 패터닝을 행하고, 이어서 기판을 에칭하는 공정을 포함하는, 반도체장치의 제조방법이다.
- [0179] 본 발명에 따른 표면개질제를 기판 상에 도포함으로써 도포막을 제작한다. 도포방법은 스핀코트법 등의 상법에 따라 행해진다. 이 막을 베이킹한 후, 그 위에 포토레지스트 조성물을 도포하여 레지스트를 형성하는 공정을 행할 수 있다. 베이킹온도, 시간은 통상 80~300℃, 0.5~5분간이다.
- [0180] 본원의 표면개질제의 도포막 형성 후, 추가로 포토레지스트 조성물의 도포 전에 용제로 처리하는 공정을 포함할 수도 있다. 본 목적에서 사용되는 용매는, 포토레지스트 조성물에 사용되는 용매가 이용되는데, 예를 들어 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 메틸이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 유산에틸, 유산프로필, 유산이소프로필, 유산부틸, 유산이소부틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산이소프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-하이드록시-3-메틸부티르산메틸, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시프로필아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세토아세트산메틸, 톨루엔, 자일렌, 메

틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 4-메틸-2-펜탄올, 및 γ -부티로락톤이 이용되는데, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 시클로헥사논이 바람직하다. 용매를 스핀코트법 등의 방법으로 도포 후, 80°C~200°C로 가열하여 용매를 건조시킬 수도 있다.

[0181] 또한, 본 발명에 따른 표면개질체를 기판 상에 도포함으로써 도포막을 제작하고, 이 막을 베이크한 후, 그 위에 규소의 하드마스크를 형성하고, 그 위에 레지스트를 형성시킬 수도 있다.

[0182] 본 발명에 따른 표면개질체는, 반도체기판 상에 막두께 1nm~1,000nm의 피막을 형성할 수 있다. 막두께는 예를 들어 1nm~500nm, 0.1nm~500nm, 0.1nm~300nm, 0.1nm~200nm, 0.1nm~100nm, 0.1nm~50nm, 0.1nm~30nm, 0.1nm~20nm, 0.1nm~10nm이고, 가장 바람직하게는 0.1nm~8nm이다.

[0183] 상기 규소의 하드마스크로는, 가수분해성 실란을 가수분해하여 얻어진 폴리실록산을 이용할 수 있다. 예를 들어, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 및 페닐트리메톡시실란을 가수분해하여 얻어지는 폴리실록산을 예시할 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 표면개질체의 도포막의 위에 막두께 5~200nm로 피막을 형성할 수 있다.

[0184] 상기 포토레지스트 조성물로는 노광에 사용되는 광에 감광하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트의 어느 것이나 사용가능하다. 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트 등이 있다. 예를 들어, 쉬플리사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업(주)제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업(주)제 상품명 SEPR430 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, Proc.SPIE, Vol.3999, 330-334(2000), Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364(2000)나 Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은, 함불소원자폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

[0185] 또한, 전자선레지스트로는 네가티브형, 포지티브형 모두 사용가능하다. 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 알칼리가용성 바인더와 산발생제와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 전자선에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학증폭형 레지스트, 전자선에 의해 절단되어 알칼리용해속도를 변화시키는 부위를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학증폭형 레지스트 등이 있다. 이들 전자선레지스트를 이용한 경우도 조사원을 전자선으로 하여 포토레지스트를 이용한 경우와 마찬가지로 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0186] 레지스트용액은 도포한 후에 소성온도 70~150°C에서, 소성시간 0.5~5분간 행하고, 레지스트막두께는 10~1,000nm의 범위로 얻어진다. 예를 들어 EUV광(파장 13.5nm) 또는 전자선용에서는 10~50nm, ArF엑시머레이저(파장 193nm)용에서는 50~200nm, 바람직하게는 100~150nm로 할 수 있다. 본 발명에 따른 표면개질체, 레지스트용액, 현상액 등은, 스핀코트, 딥법, 스프레이법 등으로 피복할 수 있는데, 특히 스핀코트법이 바람직하다. 레지스트의 노광은 소정의 마스크를 통하여 노광이 행해진다. 노광에는, KrF엑시머레이저(파장 248nm), ArF엑시머레이저(파장 193nm) 및 EUV광(파장 13.5nm), 전자선 등을 사용할 수 있다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(PEB: Post Exposure Bake)을 행할 수도 있다. 노광 후 가열은, 가열온도 70°C~150°C, 가열시간 0.3~10분간에서 적당히, 선택된다.

[0187] 이어서, 현상액에 의해 현상을 행할 수 있다. 이에 따라, 예를 들어 포지티브형 포토레지스트가 사용된 경우는, 노광된 부분의 포토레지스트가 제거되어, 포토레지스트의 패턴이 형성된다.

[0188] 현상액으로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리금속수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화사급암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민수용액 등의 알칼리성 수용액을 예로서 들 수 있다. 추가로, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상의 조건으로는, 온도 5~50°C, 시간 10~600초에서 적당히 선택된다. 또한, 본 발명에서는 현상액으로서 유기용제를 이용할 수 있다.

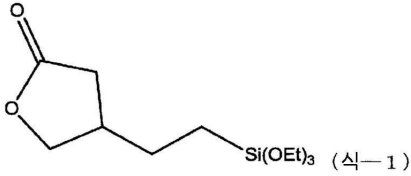
- [0189] 유기용제로는, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로폭시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 유산에틸, 유산부틸, 유산프로필, 탄산에틸, 탄산프로필, 탄산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, 피루브산부틸, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0190] 레지스트패턴은 에칭제거하여 패턴을 반전시킬 수 있다. 드라이에칭은 테트라플루오로메탄, 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 일산화탄소, 아르곤, 산소, 질소, 육불화황, 디플루오로메탄, 삼불화질소 및 삼불화염소 등의 가스를 이용하여 행할 수 있다. 특히 산소계의 가스에 의해 드라이에칭이 행해지는 것이 바람직하다.
- [0191] 상기와 같이 패턴이 형성된 포토레지스트막(상층)을 보호막으로 하여, 본 발명의 표면개질제의 하층에 형성된 실리콘하드마스크(중간층)를 에칭 등에 의해 제거하여 패턴화가 행해지고, 이어서 패턴화된 포토레지스트막(상층) 및 실리콘하드마스크(중간층)로 이루어지는 막을 보호막으로 하여, 스피온카본 또는 아모퍼스카본 등의 유기막(하층)을 제거하여 패턴화가 행해진다. 마지막으로, 패턴화된 실리콘하드마스크(중간층) 및 상기 유기막(하층)을 보호막으로 하여, 반도체기판의 가공이 행해진다.
- [0192] 또한, 기판 상에 상기 유기막을 형성하고 있지 않은 경우는, 패턴화된 포토레지스트 및 상기 유기막(중간층)으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여, 반도체기판의 가공이 행해진다.
- [0193] 포토레지스트막이 패턴화된 후, 우선, 포토레지스트막이 제거된 부분의 실리콘하드마스크(중간층)를 드라이에칭에 의해 제거하고, 상기 유기막(하층)을 노출시킨다. 실리콘하드마스크의 드라이에칭에는 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 일산화탄소, 아르곤, 산소, 질소, 육불화황, 디플루오로메탄, 삼불화질소 및 삼불화염소, 염소, 트리클로로보란 및 디클로로보란 등의 가스를 사용할 수 있다. 실리콘하드마스크의 드라이에칭에는 할로젠계 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 할로젠계 가스에 의한 드라이에칭에서는, 기본적으로 유기물질로 이루어지는 포토레지스트막, 상기 유기막은 제거되기 어렵다. 그에 반해, 규소원자를 많이 포함하는 실리콘하드마스크는 할로젠계 가스에 의해 재빨리 제거된다. 이에 따라, 실리콘하드마스크의 드라이에칭에 수반하는 포토레지스트의 막두께의 감소를 억제할 수 있다. 그리고, 그 결과, 포토레지스트를 박막으로 사용하는 것이 가능해진다.
- [0194] 실리콘하드마스크의 드라이에칭은 불소계 가스에 의한 것이 바람직하고, 불소계 가스로는, 예를 들어, 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 및 디플루오로메탄(CH₂F₂) 등을 들 수 있다.
- [0195] 그 후, 패턴화된 포토레지스트막 및 실리콘하드마스크로 이루어지는 막을 보호막으로 하여 유기하층막의 제거가 행해진다. 상기 유기막(하층)은 산소계 가스에 의한 드라이에칭에 의해 행해지는 것이 바람직하다. 규소원자를 많이 포함하는 실리콘하드마스크는, 산소계 가스에 의한 드라이에칭으로는 제거되기 어렵기 때문이다.
- [0196] 또한, 레지스트패턴을 제거하여, 본 발명에 따른 표면개질제에 포함되어 있던 평균조성식(1)로 표시되는 화합물, 그의 가수분해물, 또는 그의 가수분해축합물에 의한 리버스패턴(반전패턴)을 형성할 수도 있다.
- [0197] 실시예

[0198] 이하에 실시예 등을 참조하면서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은 하기의 태양으로 한정되는 것은 아니다.

[0199] [도포액의 조제]

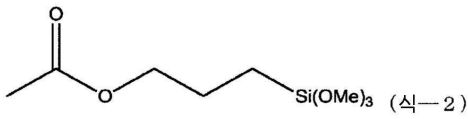
[0200] 식-1 내지 식-22에 기재된 Si 함유모노머 또는 식 23에 기재된 Si 함유폴리머(Mw=2300)를, 표 1에 기재된 비율로 용매에 용해하여, 조제예 1-23의 조제액을 얻었다.

[0201] [화학식 23]



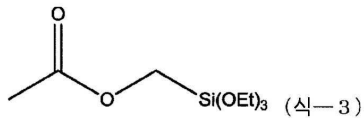
[0202]

[0203] [화학식 24]



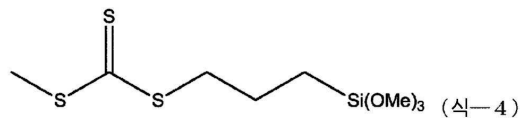
[0204]

[0205] [화학식 25]



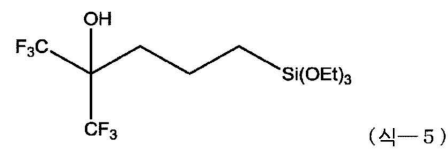
[0206]

[0207] [화학식 26]



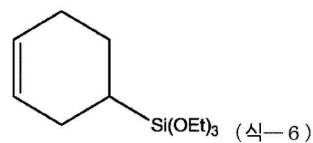
[0208]

[0209] [화학식 27]



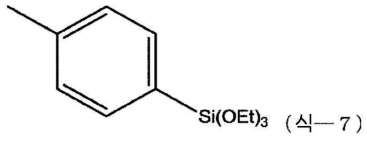
[0210]

[0211] [화학식 28]



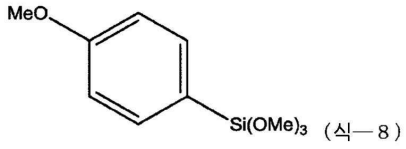
[0212]

[0213] [화학식 29]



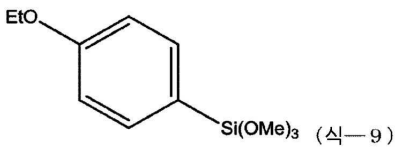
[0214]

[0215] [화학식 30]



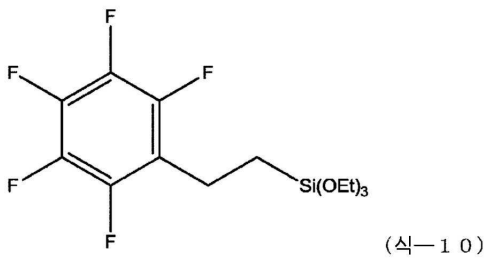
[0216]

[0217] [화학식 31]



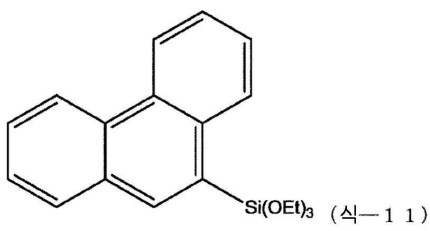
[0218]

[0219] [화학식 32]



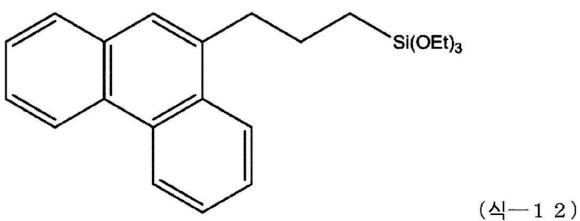
[0220]

[0221] [화학식 33]



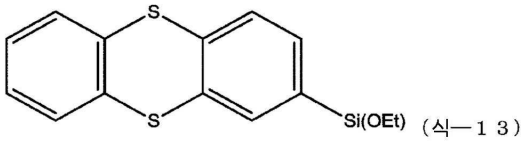
[0222]

[0223] [화학식 34]



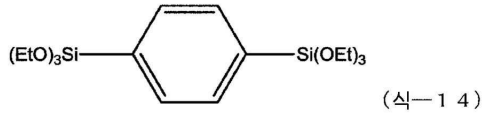
[0224]

[0225] [화학식 35]



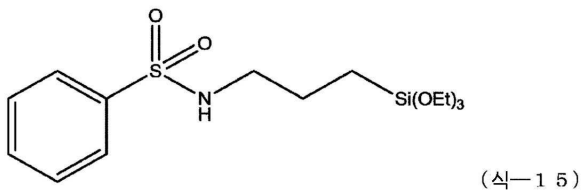
[0226]

[0227] [화학식 36]



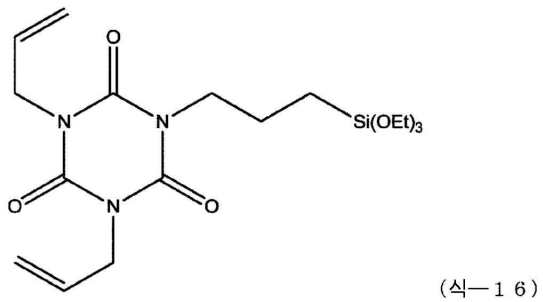
[0228]

[0229] [화학식 37]



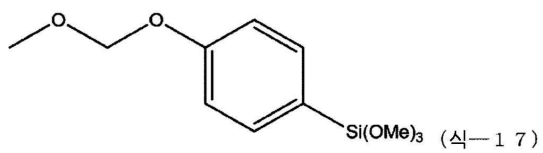
[0230]

[0231] [화학식 38]



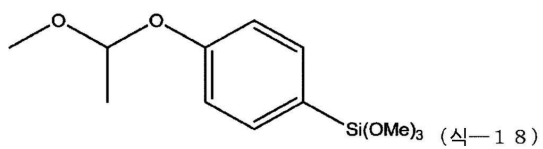
[0232]

[0233] [화학식 39]



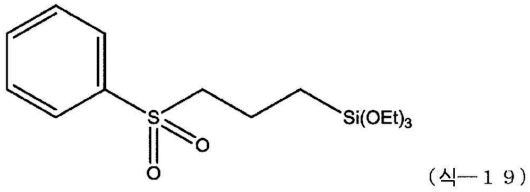
[0234]

[0235] [화학식 40]



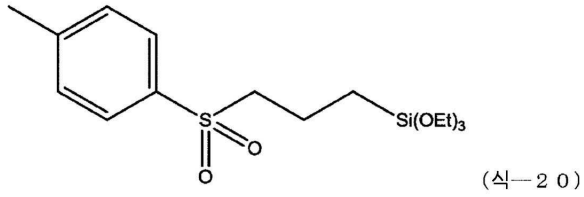
[0236]

[0237] [화학식 41]



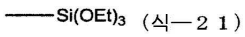
[0238]

[0239] [화학식 42]



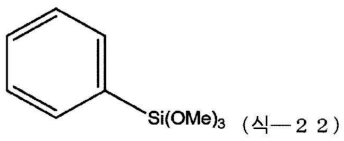
[0240]

[0241] [화학식 43]



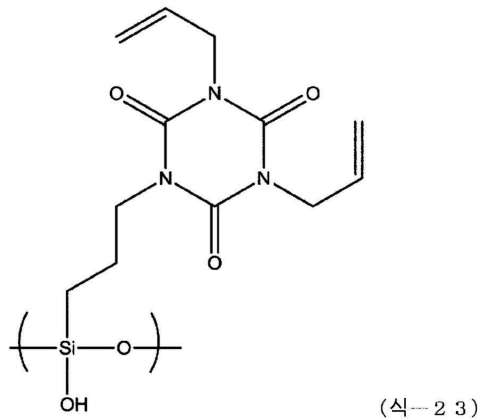
[0242]

[0243] [화학식 44]



[0244]

[0245] [화학식 45]



[0246]

[0247] 표 1 중에서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트는 PGMEA, 프로필렌글리콜모노에틸에테르는 PGEE, 프로필렌글리콜모노메틸에테르는 PGME, 초순수는 DIW라 약칭하였다. 또한, 각 성분의 함유비율은 질량부로 나타낸다.

[0248] [표 1]

표 1

조제예	표면개질제종	함유비율(질량부)				
		표면개질제	용제			
			PGEE	PGMEA	PGME	DIW
1	식-1	0.10	75	12	5	8
2	식-2	0.10	75	12	5	8
3	식-3	0.10	75	12	5	8
4	식-4	0.10	75	12	5	8
5	식-5	0.10	75	12	5	8
6	식-6	0.10	75	12	5	8
7	식-7	0.10	75	12	5	8
8	식-8	0.10	75	12	5	8
9	식-9	0.10	75	12	5	8
10	식-10	0.10	75	12	5	8
11	식-11	0.10	75	12	5	8
12	식-12	0.10	75	12	5	8
13	식-13	0.10	75	12	5	8
14	식-14	0.10	75	12	5	8
15	식-15	0.10	75	12	5	8
16	식-16	0.10	75	12	5	8
17	식-17	0.10	75	12	5	8
18	식-18	0.10	75	12	5	8
19	식-19	0.10	75	12	5	8
20	식-20	0.10	75	12	5	8
21	식-21	0.10	75	12	5	8
22	식-22	0.10	75	12	5	8
23	식-23	0.10	75	12	5	8

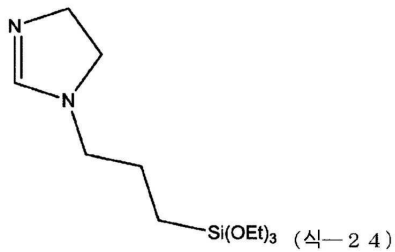
[0249]

[0250]

다음에, 표 2와 같이 각 조제예에 대해 pH조정제 및 경화촉매를 첨가하여 도포액1-23을 얻었다. pH조정제는 말레산, 경화촉매는 하기의 식-24에 나타내는 것을 이용하였다. 각 성분의 함유비율은 질량부로 표시한다.

[0251]

[화학식 46]



[0252]

[0253] [표 2]

표 2

도포액	조제액	함유비율(질량부)		
		조제액	pH조정제 (말레산)	경화촉매 (식-24)
1	조제액1	100	0.01	0.00005
2	조제액2	100	0.01	0.00005
3	조제액3	100	0.01	0.00005
4	조제액4	100	0.01	0.00005
5	조제액5	100	0.01	0.00005
6	조제액6	100	0.01	0.00005
7	조제액7	100	0.01	0.00005
8	조제액8	100	0.01	0.00005
9	조제액9	100	0.01	0.00005
10	조제액10	100	0.01	0.00005
11	조제액11	100	0.01	0.00005
12	조제액12	100	0.01	0.00005
13	조제액13	100	0.01	0.00005
14	조제액14	100	0.01	0.00005
15	조제액15	100	0.01	0.00005
16	조제액16	100	0.01	0.00005
17	조제액17	100	0.01	0.00005
18	조제액18	100	0.01	0.00005
19	조제액19	100	0.01	0.00005
20	조제액20	100	0.01	0.00005
21	조제액21	100	0.01	0.00005
22	조제액22	100	0.01	0.00005
23	조제액23	100	0.01	0.00005

[0254]

[0255]

이하에 본원발명의 도포액을 이용한 평가결과를 나타낸다.

[0256]

[기관표면부착]

[0257]

Bare-Si 웨이퍼에 대해 도포액1-23을 도포하였다. 구체적으로는, CLEANTRACK(등록상표) ACT8(동경일렉트론)을 이용하고, 도포액1-23의 각각을 1ml 웨이퍼에 도포, 1500rpm으로 60초간 스핀코트한 후, 110℃에서 소성하였다. 도포액1-23의 각각의 도포막을 형성한 Bare-Si 기판의 막두께를 측정함으로써, 재료의 기관표면에서의 부착을 평가하였다. 재료막두께는 엘립소식 막두께측정장치 RE-3100(SCREEN)을 이용하여 측정하였다. 또한, 비교예 1로서, Bare-Si 웨이퍼 상의 자연산화막의 막두께를 비교로 하여 측정하였다. 측정결과를 하기 표 3에 기재한다.

[0258] [표 3]

표 3

	기관	도포액	막두께(Å)
실시예1	Bare-Si	도포액1	13
실시예2	Bare-Si	도포액2	22
실시예3	Bare-Si	도포액3	11
실시예4	Bare-Si	도포액4	25
실시예5	Bare-Si	도포액5	11
실시예6	Bare-Si	도포액6	11
실시예7	Bare-Si	도포액7	18
실시예8	Bare-Si	도포액8	19
실시예9	Bare-Si	도포액9	20
실시예10	Bare-Si	도포액10	14
실시예11	Bare-Si	도포액11	31
실시예12	Bare-Si	도포액12	11
실시예13	Bare-Si	도포액13	28
실시예14	Bare-Si	도포액14	17
실시예15	Bare-Si	도포액15	37
실시예16	Bare-Si	도포액16	30
실시예17	Bare-Si	도포액17	16
실시예18	Bare-Si	도포액18	15
실시예19	Bare-Si	도포액19	25
실시예20	Bare-Si	도포액20	20
실시예21	Bare-Si	도포액21	22
실시예22	Bare-Si	도포액22	31
실시예23	Bare-Si	도포액23	46
비교예1	Bare-Si	없음	10

[0259]

[0260] [기관표면개질]

[0261] Bare-Si 및 SiON(50nm)에 대해, 도포액1-23의 각각을 도포하였다. 구체적으로는, CLEANTRACK(등록상표) ACT8 (동경일렉트론)을 이용하고, 도포액1-23의 각각을 1ml 웨이퍼에 도포, 1500rpm으로 60초간 스핀코트한 후, 110°C에서 소성하였다. 도포액1-23의 각각의 도포막을 형성한 Bare-Si기관에 대해, 물의 접촉각을 측정하였다. 수 접촉각의 측정은, 항온항습환경(23°C±2°C, 45%RH±5%)에 있어서, 전자동접촉각계 DM-701(교와계면과학(주)제)을 사용하고, 액량 3µl, 착액 후 5초간 정지(靜止)하고 나서 측정하였다. 측정결과를 하기 표 4에 기재한다.

[0262] [표 4]

표 4

	기관	도포막	수접촉각(°)
실시예24	Bare-Si	도포액1	19
실시예25	Bare-Si	도포액2	12
실시예26	Bare-Si	도포액3	22
실시예27	Bare-Si	도포액4	38
실시예28	Bare-Si	도포액5	11
실시예29	Bare-Si	도포액6	17
실시예30	Bare-Si	도포액7	18
실시예31	Bare-Si	도포액8	15
실시예32	Bare-Si	도포액9	21
실시예33	Bare-Si	도포액10	22
실시예34	Bare-Si	도포액11	42
실시예35	Bare-Si	도포액12	21
실시예36	Bare-Si	도포액13	28
실시예37	Bare-Si	도포액14	39
실시예38	Bare-Si	도포액15	25
실시예39	Bare-Si	도포액16	62
실시예40	Bare-Si	도포액17	22
실시예41	Bare-Si	도포액18	14
실시예42	Bare-Si	도포액19	50
실시예43	Bare-Si	도포액20	56
실시예44	Bare-Si	도포액21	28
실시예45	Bare-Si	도포액22	30
실시예46	Bare-Si	도포액23	64
실시예47	SiON	도포액16	50
비교예2	Bare-Si	없음	16
비교예3	SiON	없음	22

[0263]

[0264] [EUV패터닝]

[0265] SiON(50nm)에 대해 도포액16을 도포하고, 도포액16의 막이 형성된 웨이퍼 상에 포토레지스트를 형성시켰다. 포토레지스트는 JSR제의 EUV-PR(EUV-포토레지스트)을 사용하였다. EUV노광기를 이용한 패터닝평가를 실시하였다. NXE3300(ASML제)을 이용하여 노광을 행하고, SEM(CG4100, HITACHI제)에 의한 관찰을 행하였다. 평가결과를 표 5에 나타낸다. 표 5 중에는, SEM관찰에 있어서 포토레지스트가 패턴무너짐을 일으키고 있는 경우는 패턴무너짐, 포토레지스트가 패턴무너짐을 일으키지 않고, 목적의 패턴이 형성되어 있는 것을 양호로 기재한다. 또한 표 중의 비교예 4는 SiON웨이퍼에 대해 HMDS처리를 100℃, 60초의 조건으로 실시한 후에 EUV노광기를 이용한 패터닝을 실시한 결과이다.

[0266] [표 5]

표 5

	패턴사이즈(nm)	기관처리	소성온도(°)	패터닝결과	도면
실시예48	16	도포액16	110	양호	도1
실시예49	16	도포액16	240	양호	도2
비교예4	16	HMDS	-	패턴무너짐	도3

[0267]

[0268] [EB패터닝]

[0269] SiON(50nm)에 대해 도포액19 및 20을 도포하고, 도포액19 및 20의 막이 형성된 웨이퍼 상에 포토레지스트층을 형성시켰다. 포토레지스트는 TOK제의 EUV-PR를 사용하였다. EB묘화기 ELS-G130(엘리오닉스제)을 이용하여 묘화를 행하고, SEM(CG4100, HITACHI제)에 의한 관찰을 행하였다. 평가결과를 표 6에 나타낸다. 표 6 중에는, SEM관찰에 있어서 포토레지스트가 패턴무너짐을 일으키고 있는 경우는 패턴무너짐, 목적의 패턴이 형성되어 있는 것을 양호로 기재한다. 또한 표 중의 비교예 5는 SiON웨이퍼에 대해 HMDS처리를 100℃, 60초의 조건으로 실시한 후에 EUV노광기를 이용한 패터닝을 실시한 결과이다.

[0270] [표 6]

표 6

	패턴사이즈 (nm)	기판처리	소성온도(°)	패터닝결과	도면
실시예50	19	도포액19	110	양호	도4
실시예51	19	도포액20	110	양호	도5
비교예5	25	HMDS	-	패턴무너짐	도6

[0271]

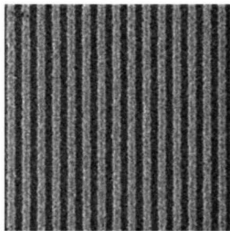
산업상 이용가능성

[0272] 산업상 이용가능성

[0273] 실란커플링제에 의한 웨이퍼표면의 개질에 의해 포토레지스트의 밀착성이 개선되고, 첨단 리소그래피프로세스에 있어서의 포토레지스트해상성이 개선된다. 또한 실란커플링제의 막두께가 종래의 하층막과 비교하여 얇으므로, 에칭공정에 있어서의 사이드에칭 등의 에칭불량이 일어나기 어렵다는 이점이 있다.

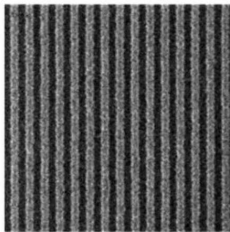
도면

도면1



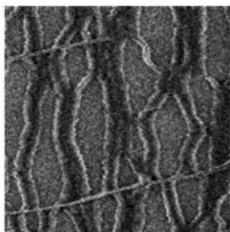
SEM화상: 패턴선폭 16nm

도면2



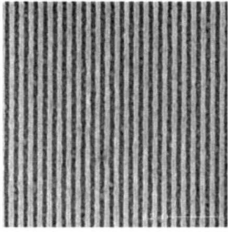
SEM화상: 패턴선폭 16nm

도면3



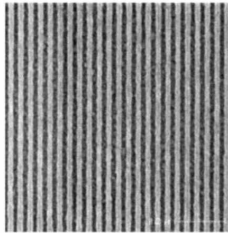
SEM화상: 패턴선폭 16nm

도면4



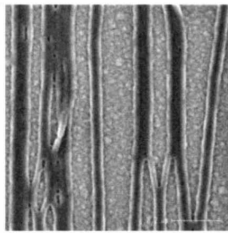
SEM화상: 패턴선폭 19nm

도면5



SEM화상: 패턴선폭 19nm

도면6



SEM화상: 패턴선폭 25nm