

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0168378
(43) 공개일자 2024년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2019.01)
G03F 7/11 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7035246
(22) 출원일자(국제) 2023년03월20일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/010815
(87) 국제공개번호 WO 2023/189799
국제공개일자 2023년10월05일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-051966 2022년03월28일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2초메 5반 1고

(72) 발명자
키시카와, 요
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
토쿠나가, 히카루
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 자기가교성 폴리머 및 레지스트 하층막 형성 조성물**(57) 요약**

가교제나 가교촉매가 없어도, 보다 저온에서 열경화막을 형성할 수 있는 폴리머 수지재료를 제공한다. 방향족환을 갖는 단위구조A와, 연결탄소원자를 갖는 유기기인 단위구조B를 포함하는 자기가교성 폴리머로서, 적어도 1종의 단위구조A는, (i)-NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 단위구조, (ii)적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환구조를 포함하는 단위구조, 또는 (iii)적어도 1개의 -NR₂치환기를 갖는 방향족환을 포함하는 단위구조로서, R이, 수소원자 또는 알콕시메틸기이며, 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이며, 연결탄소원자란, 단위구조A 중의 방향족환과 공유결합을 형성하고 있는 단위구조B 중의 탄소원자로서, 방향족환을 구성하고 있지 않은 탄소원자인, 자기가교성 폴리머이다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/027 (2013.01)

C08G 2261/344 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A)

방향족환을 갖는 1종 또는 복수 종의 단위구조A와,

(B)

1개 이상의 연결탄소원자를 갖는 유기기인 1종 또는 복수 종의 단위구조B를 포함하는 자기가교성 폴리머로서,
상기 단위구조A 중 적어도 1종의 단위구조A는,

(i)

적어도 1개의 -NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 구조를 포함하는 단위구조,

(ii)

적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환을 포함하는 단위구조로서, 상기 복소환이 방향족 복소환이 아닌 경우, 제1의 방향족환과의 축합환을 형성, 및/또는 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환되어 있는, 단위구조, 또는

(iii)

적어도 1개의 -NR₂치환기를 갖는 적어도 1개의 방향족환을 포함하는 단위구조로서,

상기 R이, 수소원자 또는 알콕시메틸기이며, 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이며,

연결탄소원자란, 단위구조A 중의 방향족환과 공유결합을 형성하고 있는 단위구조B 중의 탄소원자로서, 방향족환을 구성하고 있지 않은 탄소원자인, 자기가교성 폴리머.

청구항 2

제1항에 있어서,

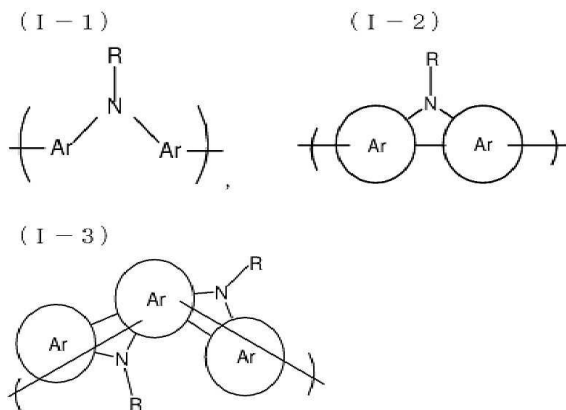
노블락 수지인, 자기가교성 폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서,

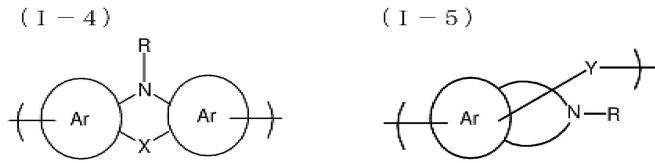
상기 단위구조A가, 하기 단위구조(I-1)~(I-5):

[화학식 75]



및 그의 위치이성체,

[화학식 76]



로부터 선택되고,

상기 (I-1)~(I-5)는 임의선택적으로 추가로 치환기를 가질 수도 있고,

상기 (I-1)~(I-5) 중, R은 [1]의 정의와 동일하며,

상기 (I-1) 중, 각각의 Ar은 동일 또는 상이하고, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환을 나타내고,

상기 (I-2)~(I-5) 중,

[화학식 77]

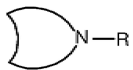


은, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도 있고,

상기 (I-4) 중, X는 CR¹R², O, S, 또는 NR' 를 나타내고; R' 는 제1항의 R의 정의와 동일하며, 상기 화학식(I-4) 중의 R과 동일할 수도 상이할 수도 있고; R¹ 및 R²는, 서로 동일 또는 상이하고, 방향족환 잔기 또는 탄소수 1~3의 지방족 탄화수소기이며,

상기 (I-5) 중의

[화학식 78]



은, 축합환식 화합물 중의, 치환기를 가질 수도 있는 복소환부분을 나타내고,

Y는 방향족환을 포함하는 치환기이며, 상기 방향족환부분 및 상기 복소환부분의 어느 치환기일 수도 있는,

자기가교성 폴리머.

청구항 4

제1항에 있어서,

단위구조B가, 하기 (II), (III) 또는 (IV)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조인, 자기가교성 폴리머.

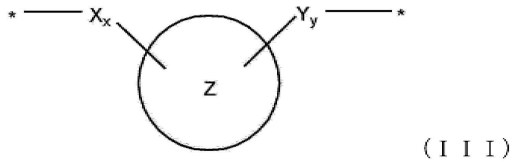
[화학식 79]



(식(II) 중, R, 및 R' 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족 환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 3~30의 복소환 잔기, 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는

탄소원자수 10 이하의 직쇄, 분지 혹은 환상의 알킬기를 나타낸다.)

[화학식 80]



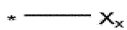
[식(III) 중,

Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 4~25의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 축합환이며, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환 중 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되고, 상기 단환, 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환이, 1 또는 복수의 방향족환과 추가로 축합환을 형성하여, 5환식 이상의 축합환으로 되어 있을 수도 있고,

X, Y는 동일 또는 상이하고, $-CR^{31}R^{32}$ -기를 나타내고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 탄화수소기를 나타내고,

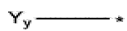
x, y는 각각, X, Y의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[화학식 81]



은, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자1」라고 부른다)와 결합(x=1인 경우), 또는 탄소원자1로부터 연장하고 있고(x=0인 경우),

[화학식 82]

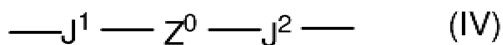


는, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자2」라고 부른다)와 결합(y=1인 경우), 또는 탄소원자2로부터 연장하고 있고(y=0인 경우),

상기 탄소원자1와 탄소원자2는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 상이한 경우, 동일한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고, 상이한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고,

*는 결합의 손인 것을 나타낸다.]

[화학식 83]



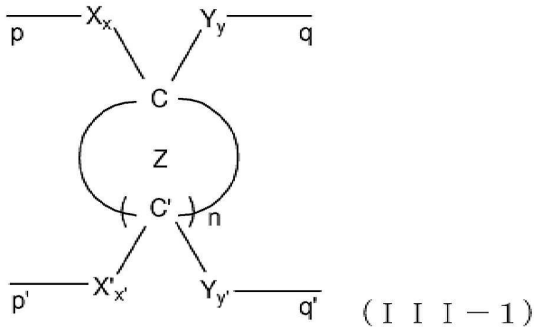
[식(IV) 중, Z^0 은 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족환 잔기, 지방족환 잔기 또는, 2개의 방향족환 잔기 혹은 지방족환 잔기가 단결합으로 연결된 유기기를 나타내고, J^1 및 J^2 는 각각 독립적으로 직접결합 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 2가의 유기기를 나타낸다.]

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 식(III)이, 하기 식(III-1):

[화학식 84]



[식(III-1) 중,

Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 4~17원의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 유기기이며, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환 중 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되고,

상기 단환, 2환, 3환 및 4환식 유기기에 추가로, 1 또는 복수의 방향족환이 축합 혹은 축환하여, 5환식 이상으로 되어 있을 수도 있고,

C, C' 는 각각, 상기 Z 중 어느 하나의 비방향족 단환의 환상 부분을 구성하는 원자군 중의 1개의 탄소원자를 나타내고, C와 C' 가 속하는 비방향족 단환은 동일할 수도 상이할 수도 있고,

n은 상기 탄소원자C' 의 수이며, 0~2의 정수를 나타내고,

p, q, p' , q' 는 결합의 손의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

n이 0인 경우, p 및 q는 1이며,

n이 1 및 2인 경우, p와 q 중 적어도 어느 일방, 각각의 C' 의 p' 와 q' 중 적어도 어느 일방은 각각 1이며,

n이 2인 경우, 2개의 C' 가 속하는 비방향족 단환은 동일할 수도 상이할 수도 있고, 동일한 경우, 2개의 C' 는 직접결합해 있을 수도, 하고 있지 않을 수도 있고,

X, Y, X' , Y' 는 동일 또는 상이하고, -CR¹R²-기를 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~3의 탄화수소기를 나타내고, n이 2의 경우, 2개의 X' 는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 2개의 Y' 는 동일할 수도 상이할 수도 있고,

x, y, x' , y' 는 각각, X, Y, X' , Y' 의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.]

인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

자기가교성 폴리머의 말단기가, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 불포화 탄화수소기, 수산기 또는 수소원자인, 자기가교성 폴리머.

청구항 7

열산발생제, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 자기가교성 폴리머, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

가교제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가교제가, 아미노플라스틱 가교제 또는 페노플라스틱 가교제인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아미노플라스틱 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜 우릴, 요소, 또는 그들의 폴리머인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 페노플라스틱 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 방향족 화합물, 또는 그들의 폴리머인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 용제가, 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜계 용제, 옥시이소부티르산에스테르계 용제, 또는 부틸렌글리콜계 용제인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서,

알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 또는 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 15

제7항에 있어서,

계면활성제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 16

반도체기판 상의 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 레지스트 하층막.

청구항 17

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트패턴의 형성방법.

청구항 18

반도체기판 상에 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
형성된 레지스트패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및
패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 19

반도체기판 상에 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및
패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 20

반도체기판 상에 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
하드마스크를 제거하는 공정, 및
패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 21

반도체기판 상에 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
하드마스크를 제거하는 공정, 및
하드마스크 제거 후의 레지스트 하층막에, 증착막(스페이서)을 형성하는 공정,

증착막(스페이서)을 에칭에 의해 가공하는 공정,

패턴화된 레지스트 하층막을 제거하여, 패턴화된 증착막(스페이서)을 남기는 공정, 및

패턴화된 증착막(스페이서)을 개재하여, 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하드마스크가 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성된 것인 제조방법.

청구항 23

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막이 나노임프린트법 또는 자기조직화막에 의해 패턴형성되는 제조방법.

청구항 24

제20항 또는 제21항에 있어서,

하드마스크의 제거를, 에칭 또는 알칼리약액 중 어느 하나로 행하는, 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체기판 가공에 있어서의 리소그래피용에 적합한 폴리머 수지, 이 폴리머 수지를 배합한 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 얻어지는 레지스트 하층막, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴의 형성방법, 및 해당 조성물을 이용한 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체장치 제조의 리소그래피 프로세스에 있어서, 레지스트 하층막을 포함하는 반도체 프로세스재료의 추가적인 고품질화가 요구되고 있다.

[0003] 예를 들어, 레지스트 하층막 형성 조성물에는 이러한 열경화막을 형성하기 위해, 주요성분이 되는 폴리머 수지에 더하여, 가교성 화합물(가교제)이나 가교반응을 촉진하기 위한 촉매(가교촉매)가 배합되어 있는데, 이러한 가교제나 가교촉매가 없으면, 초고온으로라도 하지 않는 한 열경화막을 형성할 수 없는 것이 통상이다. 그러나, 가교제나 가교촉매가 없어도, 보다 저온에서 열경화막을 형성할 수 있는 폴리머 수지재료가 있으면, 작업을 보다 심플하게 할 수 있어, 비용면에서도 유리하다. 또한, 가교제나 가교촉매를 포함함으로써, 에칭내성의 저하, 승화성분의 증가, 광학상수의 변화, 평탄화성이나 매립성의 악화 등이 일어나는 경우가 있어, 재료설계로서 이들을 포함하지 않고 레지스트 하층막을 형성하는 것이 강하게 요망되고 있다.

[0004] 특허문헌 1 및 2에는, 유기막형성용 조성물에 배합하는 중합체로서, 질소원자 상에 프로파길기 등의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 치환기를 포함하는 중합체를 개시하고 있다. 이러한 탄소-탄소 삼중결합은 분자간 가교기로서 적용되고, 불활성 가스 중에서도 경화막을 형성할 수 있어, 높은 에칭내성과 양호한 매립성이나 평탄화성을 나타낼 수 있다고 되어 있다. 그러나, 이들 특허문헌에서는 질소원자 상에 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 중합체를 특징으로 하고 있고, 그 이외의 자기가교성을 갖는 중합체에 대해서는 개시가 없다. 또한, 승화성분이나 단차기판에의 도포성에 대해서는 언급이 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2019-41059호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2019-44022호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

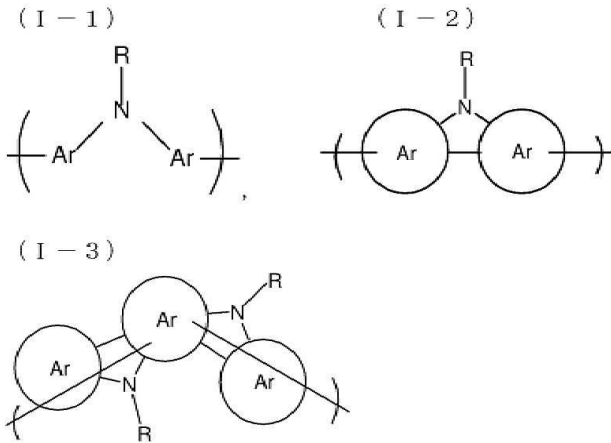
[0006] 이에 본원 발명이 해결하고자 하는 과제는, 질소원자 상에 MOM기(메톡시메틸기) 등의 알콕시메틸기를 갖는 중합체에 의해, 가교제나 가교촉매를 포함하지 않아도 대기분위기 중 또는 질소분위기 중에 있어서, 저온소성 또는 고온소성의 어느 것이어도 열경화막을 형성가능한 폴리머 수지재료, 및 이 폴리머 수지를 배합한 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공하는 것이며, 이들은 재료를 구성하는 성분을 줄일 수 있으므로, 비용적으로도 유리해진다.

[0007] 또한, 보다 바람직하게는, 높은 에칭내성이나 양호한 매립성이나 평탄화성에 더하여, 소성시에 발생하는 승화물 성분을 저감하고, 단차기판에 대하여 양호한 도포성을 나타내는 폴리머 수지재료, 및 이 폴리머 수지를 배합한 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

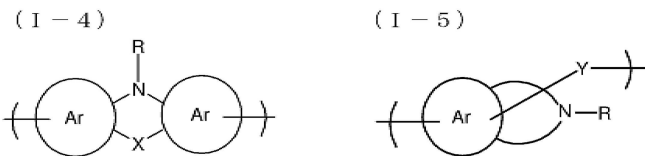
- [0008] 본 발명은 이하를 포함한다.
- [0009] [1]
- [0010] (A)
- [0011] 방향족환을 갖는 1종 또는 복수 종의 단위구조A와,
- [0012] (B)
- [0013] 1개 이상의 연결탄소원자를 갖는 유기기인 1종 또는 복수 종의 단위구조B를 포함하는 자기가교성 폴리머로서,
- [0014] 상기 단위구조A 중 적어도 1종의 단위구조A는,
- [0015] (i)
- [0016] 적어도 1개의 -NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 구조를 포함하는 단위구조,
- [0017] (ii)
- [0018] 적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환을 포함하는 단위구조로서, 상기 복소환이 방향족 복소환이 아닌 경우, 제1의 방향족환과의 축합환을 형성, 및/또는 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환되어 있는, 단위구조, 또는
- [0019] (iii)
- [0020] 적어도 1개의 -NR₂치환기를 갖는 적어도 1개의 방향족환을 포함하는 단위구조로서,
- [0021] 상기 R이, 수소원자 또는 알콕시메틸기이며, 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이며,
- [0022] 연결탄소원자란, 단위구조A 중의 방향족환과 공유결합을 형성하고 있는 단위구조B 중의 탄소원자로서, 방향족환을 구성하고 있지 않은 탄소원자인, 자기가교성 폴리머.
- [0023] [2]
- [0024] 노블락 수지인, [1]에 기재된 자기가교성 폴리머.
- [0025] [3]
- [0026] 상기 단위구조A가, 하기 단위구조(I-1)~(I-5):

[0027] [화학식 1]



[0028]
[0029] 및 그의 위치이성체,

[0030] [화학식 2]



[0031]
[0032]로부터 선택되고,

[0033] 상기 (I-1)~(I-5)는 임의선택적으로 추가로 치환기를 가질 수도 있고,

[0034] 상기 (I-1)~(I-5) 중, R은 [1]의 정의와 동일하며,

[0035] 상기 (I-1) 중, 각각의 Ar은 동일 또는 상이하고, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환을 나타내고,

[0036] 상기 (I-2)~(I-5) 중,

[0037] [화학식 3]

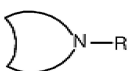


[0038]
[0039] 은, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도 있고,

[0040] 상기 (I-4) 중, X는 CR¹R², O, S, 또는 NR' 를 나타내고; R' 는 [1]의 R의 정의와 동일하며, 상기 화학식(I-4) 중의 R과 동일할 수도 상이할 수도 있고; R¹ 및 R²는, 서로 동일 또는 상이하고, 방향족환 잔기 또는 탄소수 1~3의 지방족 탄화수소기이며,

[0041] 상기 (I-5) 중의

[0042] [화학식 4]



[0043]
[0044] 는, 축합환식 화합물 중의, 치환기를 가질 수도 있는 복소환부분을 나타내고,

[0045] Y는 방향족환을 포함하는 치환기이며, 상기 방향족환부분 및 상기 복소환부분 중 어느 치환기일 수도 있는,

[0046] 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 자기가교성 폴리머.

[0047] [4]

[0048] 단위구조B가, 하기 (II), (III) 또는 (IV)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 자기가교성 폴리머.

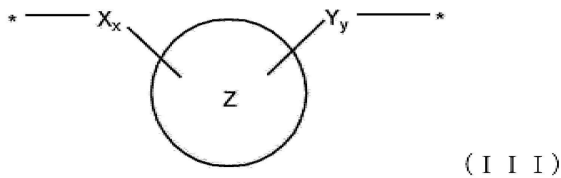
[0049] [화학식 5]



[0050]

[0051] (식(II) 중, R, 및 R' 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족 환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 3~30의 복소환 잔기, 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 10 이하의 직쇄, 분지 혹은 환상의 알킬기를 나타낸다.)

[0052] [화학식 6]



[0053]

[0054] [식(III) 중,

[0055] Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 4~25의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 축합환이며, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환의 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되고, 상기 단환, 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환이, 1 또는 복수의 방향족 환과 추가로 축합환을 형성하여, 5환식 이상의 축합환으로 되어 있을 수도 있고,

[0056] X, Y는 동일 또는 상이하고, $-\text{CR}^{\text{31}}\text{R}^{\text{32}}-$ 기를 나타내고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 탄화수소기를 나타내고,

[0057] x, y는 각각, X, Y의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[0058] [화학식 7]



[0060] 은, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자1」라고 부른다)와 결합(x=1인 경우), 또는 탄소원자1로부터 연장하고 있고(x=0인 경우),

[0061] [화학식 8]

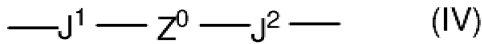


[0063] 은, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자2」라고 부른다)와 결합(y=1인 경우), 또는 탄소원자2로부터 연장하고 있고(y=0인 경우),

[0064] 상기 탄소원자1와 탄소원자2는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 상이한 경우, 동일한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고, 상이한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고,

[0065] *는 결합의 손인 것을 나타낸다.]

[0066] [화학식 9]



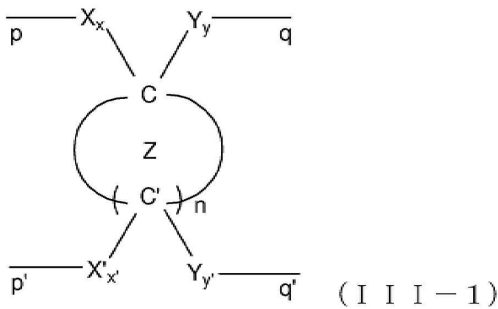
[0067]

[0068] [식(IV) 중, Z^0 은 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족환 잔기, 지방족환 잔기 또는, 2개의 방향족환 잔기 혹은 지방족환 잔기가 단결합으로 연결된 유기기를 나타내고, J^1 및 J^2 는 각각 독립적으로 직접결합 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 2가의 유기기를 나타낸다.]

[0069] [5]

[0070] 상기 식(III)이, 하기 식(III-1):

[0071] [화학식 10]



[0072]

[0073] [식(III-1) 중,

[0074] Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 4~17원의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 유기기이며, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환의 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되고,

[0075] 상기 단환, 2환, 3환 및 4환식 유기기에 추가로, 1 또는 복수의 방향족환이 축합 혹은 축환하여, 5환식 이상으로 되어 있을 수도 있고,

[0076] C, C' 는 각각, 상기 Z 중 어느 하나의 비방향족 단환의 환상 부분을 구성하는 원자군 중의 1개의 탄소원자를 나타내고, C와 C' 가 속하는 비방향족 단환은 동일할 수도 상이할 수도 있고,

[0077] n은 상기 탄소원자C' 의 수이며, 0~2의 정수를 나타내고,

[0078] p, q, p' , q' 는 결합의 순의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[0079] n이 0인 경우, p 및 q는 1이며,

[0080] n이 1 및 2인 경우, p와 q 중 적어도 어느 일방, 각각의 C' 의 p' 와 q' 중 적어도 어느 일방은 각각 1이며,

[0081] n이 2인 경우, 2개의 C' 가 속하는 비방향족 단환은 동일할 수도 상이할 수도 있고, 동일한 경우, 2개의 C' 는 직접결합해 있을 수도, 하고 있지 않을 수도 있고,

[0082] X, Y, X' , Y' 는 동일 또는 상이하고, $-CR^1R^2$ -기를 나타내고, R^1 및 R^2 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~3의 탄화수소기를 나타내고, n이 2인 경우, 2개의 X' 는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 2개의 Y' 는 동일할 수도 상이할 수도 있고,

[0083] x, y, x' , y' 는 각각, X, Y, X' , Y' 의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.]

[0084] 인, 상기 [4]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0085] [6]

[0086] 자기가교성 폴리머의 말단기가, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 불포화 탄화수소기, 수산기 또는 수소원자인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 자기가교성 폴리머.

- [0087] [7]
- [0088] 열산발생제, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 자기가교성 폴리머, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0089] [8]
- [0090] 가교제를 추가로 포함하는, 상기 [7]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0091] [9]
- [0092] 상기 가교제가, 아미노플라스트 가교제 또는 페노플라스트 가교제인, 상기 [8]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0093] [10]
- [0094] 상기 아미노플라스트 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜 우렐, 요소, 또는 그들의 폴리머인, 상기 [9]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0095] [11]
- [0096] 상기 페노플라스트 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 방향족 화합물, 또는 그들의 폴리머인, 상기 [9]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0097] [12]
- [0098] 상기 용제가, 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물인, 상기 [7]~[11] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0099] [13]
- [0100] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜계 용제, 옥시이소부티르산에스테르계 용제, 또는 부틸렌글리콜계 용제인, 상기 [12]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0101] [14]
- [0102] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥산, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 또는 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸인, 상기 [12]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0103] [15]
- [0104] 계면활성제를 추가로 포함하는, 상기 [7]~[14] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0105] [16]
- [0106] 반도체기판 상의 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 레지스트 하층막.
- [0107] [17]
- [0108] 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트패턴의 형성방법.
- [0109] [18]
- [0110] 반도체기판 상에 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0111] 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0112] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0113] 형성된 레지스트패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및

- [0114] 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
- [0115] 을 포함하는 반도체장치의 제조방법.
- [0116] [19]
- [0117] 반도체기판 상에 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0118] 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
- [0119] 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0120] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0121] 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
- [0122] 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및
- [0123] 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
- [0124] 을 포함하는 반도체장치의 제조방법.
- [0125] [20]
- [0126] 반도체기판 상에 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0127] 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
- [0128] 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0129] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0130] 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
- [0131] 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
- [0132] 하드마스크를 제거하는 공정, 및
- [0133] 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
- [0134] 을 포함하는 반도체장치의 제조방법.
- [0135] [21]
- [0136] 반도체기판 상에 상기 [7]~[15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0137] 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
- [0138] 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0139] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0140] 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
- [0141] 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
- [0142] 하드마스크를 제거하는 공정, 및
- [0143] 하드마스크 제거 후의 레지스트 하층막에, 증착막(스페이서)을 형성하는 공정,
- [0144] 증착막(스페이서)을 에칭에 의해 가공하는 공정,
- [0145] 패턴화된 레지스트 하층막을 제거하여, 패턴화된 증착막(스페이서)을 남기는 공정, 및
- [0146] 패턴화된 증착막(스페이서)을 개재하여, 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

- [0147] [22]
- [0148] 상기 하드마스크가 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성된 것인 상기 [19]~[21] 중 어느 하나에 기재된 제조방법.
- [0149] [23]
- [0150] 상기 레지스트막이 나노임프린트법 또는 자기조직화막에 의해 패턴형성되는 상기 [18]~[21] 중 어느 하나에 기재된 제조방법.
- [0151] [24]
- [0152] 하드마스크의 제거를, 에칭 또는 알칼리약액 중 어느 하나로 행하는, 상기 [20] 또는 [21]에 기재된 반도체장치의 제조방법.

발명의 효과

- [0153] 본 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머는, 가교제나 가교촉매를 포함하지 않아도 대기분위기 중 또는 질소분위기 중에 있어서, 저온소성 또는 고온소성의 어느 것이어도 열경화막을 형성할 수 있고, 재료를 구성하는 성분을 줄일 수 있으므로, 비용적으로도 유리해진다.
- [0154] 나아가, 보다 바람직한 태양에서는, 본 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머를 배합한 폴리머 수지재료 및 이 폴리머 수지를 배합한 레지스트 하층막 형성 조성물은, 높은 에칭내성이나 양호한 매립성이나 평탄화성에 더하여, 소성시에 발생하는 승화물성분을 저감하고, 단차기판에 대하여 양호한 도포성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0155] [1. 용어의 정의]
- [0156] 본 명세서에 있어서, 본원 발명의 일태양인 노블락 수지에 관한 주된 용어의 정의에 대하여 이하, 설명한다. 개별로 특별한 기재가 없는 한, 노블락 수지에 관해서는 이하의 각 용어의 정의가 적용된다.
- [0157] (1-1) 「노블락 수지」
- [0158] 「노블락 수지」란, 협의의 페놀·포름알데히드 수지(이른바 노블락형 페놀 수지)나 아닐린·포름알데히드 수지(이른바 노블락형 아닐린 수지)뿐만 아니라, 일반적으로 산촉매의 존재하 혹은 그와 동등한 반응조건하에서, 방향족환과의 공유결합을 가능으로 하는 관능기[예를 들어, 알데히드기, 케톤기, 아세탈기, 케탈기, 2급 또는 3급 탄소에 결합하는 수산기 또는 알콕시기, 알킬아릴기의 α 위치 탄소원자(벤질위치 탄소원자 등)에 결합하는 수산기, 알콕시기 또는 할로기; 디비닐벤젠이나 디시클로펜타디엔 등의 탄소-탄소 불포화결합 등]를 갖는 유기 화합물과, 방향족환을 갖는 화합물(바람직하게는 방향족환 상에, 산소원자, 질소원자, 황원자 등의 헤테로원자함유 치환기를 갖는다) 중의 방향족환과의 공유결합형성(치환반응, 부가반응, 축합반응 혹은 부가축합반응 등)에 의해 형성되는 중합 폴리머를 널리 포함하는 광의의 의미로 이용된다.
- [0159] 따라서, 본원 명세서에서 말하는 노블락 수지는, 상기 관능기에서 유래하는 탄소원자(「연결탄소원자」라고 부르는 경우가 있다)를 포함하는 유기 화합물이, 연결탄소원자를 개재하여 방향족환을 갖는 화합물 중의 방향족환과 공유결합을 형성함으로써, 복수의 방향족환을 갖는 화합물을 연결하여 폴리머를 형성하고 있다.
- [0160] 본 명세서에서는, 「노블락 수지」를 구성하는 단위구조로서, 단위구조A, 단위구조B 및 단위구조C의 용어를 이용하고 있다. 단위구조A는 방향족환을 갖는 화합물에서 유래하는 단위구조이다. 단위구조B는 단위구조A의 방향족환과의 공유결합을 가능으로 하는 관능기를 갖는 화합물에서 유래하는 단위구조이다. 단위구조C는 복합단위구조A-B와 결합양식이 등가인 1개의 단위구조이며, 방향족환을 갖고, 또한 단위구조A의 방향족환과의 공유결합을 가능으로 하는 관능기를 갖는 화합물에서 유래하는 단위구조이다. 결합양식이 동일하므로, 단위구조C는 복합단위구조A-B로 치환할 수 있다.
- [0161] (1-2) 「잔기」
- [0162] 「잔기」란, 탄소원자 또는 헤테로원자(질소원자, 산소원자, 황원자 등)에 결합하는 수소원자를 결합의 손으로 치환한 유기기를 가리키고, 1가기여도 다가기여도 된다. 예를 들어, 1개의 수소원자를 1개의 결합의 손으로 치환하면 1가의 유기기가 되고, 2개의 수소원자를 결합의 손으로 치환하면 2가의 유기기가 된다.

- [0163] (1-3) 「방향족환」(방향족기, 아틸기, 아틸렌기)
- [0164] 「방향족환」이란, 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환, 및 그들의 잔기[「방향족기」, 「아틸기」(1가의 기의 경우) 또는 「아틸렌기」(2가의 기의 경우)라고 부르는 경우도 있다]를 포함하는 개념이며, 단환식(방향족 단환)뿐만 아니라 다환식(방향족 다환)도 포함하는 것으로 한다. 다환식의 경우, 적어도 하나의 단환은 방향족 단환인데, 이 방향족 단환과 축합환을 형성하는 나머지 단환은 단환식 복소환(복소단환)이어도, 단환지환식 탄화수소(지환식단환)이어도 된다.
- [0165] 방향족환으로는, 벤젠, 인텐, 나프탈렌, 아줄렌, 스티렌, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 쿠멘, 안트라센, 페난트렌, 트리페닐렌, 벤조안트라센, 피렌, 크리센, 플루오렌, 비페닐, 코라놀렌, 페틸렌, 플루오란텐, 벤조[k]플루오란텐, 벤조[b]플루오란텐, 벤조[ghi]페틸렌, 코로넨, 디벤조[g,p]크리센, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 나프타센, 펜타센, 시클로옥타테트라엔 등의 방향족 탄화수소환, 보다 전형적으로는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등의 방향족 탄화수소환이나; 푸란, 피란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 티오펜, 피롤, N-알킬피롤, N-아릴피롤, 이미다졸, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 티아졸, 인돌, 페닐인돌, 비스인돌플루오렌, 비스인돌벤조플루오렌, 비스인돌디벤조플루오렌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진, 카바졸, 인돌로카바졸 등의 방향족 복소환, 보다 전형적으로는, 푸란, 티오펜, 피롤, 인돌, 페닐인돌, 비스인돌플루오렌, 페노티아진, 카바졸, 인돌로카바졸을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 방향족환(예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환 등)은 임의로 치환기를 갖고 있을 수도 있는데, 이러한 치환기로는, 할로젠원자, 포화 또는 불포화의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기(-R)(탄화수소쇄의 도중에서 산소원자에 의해 1회 이상 중단되어 있을 수도 있다. 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 프로파길기 등을 포함한다.), 알콕시기 혹은 아릴옥시기(-OR, 여기서 R은 상기 탄화수소기-R를 나타낸다), 알킬아미노기[-NHR 혹은 -NR₂(2개의 R은 서로 동일할 수도 상이할 수도 있다), 여기서 R은 상기 탄화수소기-R를 나타내고, 탄화수소쇄의 도중에서 산소원자에 의해 1회 이상 중단되어 있을 수도 있는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 프로파길기 등을 포함한다.], 수산기, 아미노기(-NH₂), 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 에스테르기(-CO₂R 혹은 -OCOR, 여기서 R은 상기 탄화수소기-R를 나타낸다), 아마이드기(-NHCOR, -CONHR, -NRCOR(2개의 R은 서로 동일할 수도 상이할 수도 있다) 혹은 -CONR₂(2개의 R은 서로 동일할 수도 상이할 수도 있다), 여기서 R은 상기 탄화수소기-R를 나타낸다), 설포닐함유기(-SO₂R, 여기서 R은 상기 탄화수소기-R 또는 수산기-OH를 나타낸다), 티올기(-SH), 설파이드함유기(-SR, 여기서 R은 상기 탄화수소기-R를 나타낸다); 에테르결합을 포함하는 유기기[R¹¹-O-R¹¹(R¹¹은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1-6의 알킬기나, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 피레닐기 등의 아틸기를 나타낸다.)로 표시되는 에테르 화합물의 잔기; 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기를 포함하는 에테르결합을 포함하는 유기기], 아틸기 등의 치환기를 들 수 있다.
- [0167] 나아가, 1 또는 복수의 방향족환(벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등)과, 1 또는 복수의 지방족환 혹은 복소환과의 축합환을 갖는 유기기도 포함된다. 그리고, 여기서 말하는 지방족환으로는, 시클로부탄, 시클로부텐, 시클로펜탄, 시클로펜텐, 시클로헥산, 시클로헥센, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 시클로헵탄, 시클로헵텐을 예시할 수 있고, 복소환으로는, 푸란, 티오펜, 피롤, 이미다졸, 피란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린을 예시할 수 있다.
- [0168] 2개 이상의 방향족환이 알킬렌기 등의 2가의 연결기로 연결된 구조를 갖는 유기기여도 된다.
- [0169] (1-4) 「복소환」
- [0170] 「복소환」은, 지방족 복소환과 방향족 복소환의 양방을 포함하고, 단환식(복소단환)뿐만 아니라 다환식(복소다환)도 포함하는 개념으로 한다. 다환식의 경우, 적어도 하나의 단환은 복소단환인데, 나머지 단환은 방향족 탄화수소 단환이어도, 지환식 단환이어도 된다. 방향족 복소환으로는, 상기 (1-3)의 예시를 참조할 수 있다. 상기 (1-3)의 방향족환과 마찬가지로, 치환기를 갖고 있을 수도 있다.
- [0171] (1-5) 「비방향족환」(지방족환)
- [0172] 「비방향족 단환」이란, 방향족에 속하지 않는 단환계 탄화수소이며, 전형적으로는 지환식 화합물의 단환이다. 지방족 단환(지방족 복소단환을 포함하고 있을 수도 있고, 방향족 화합물에 속하지 않는 한 불포화결합을 포함하고 있을 수도 있다)이라 불려도 된다. 상기 (1-3)의 방향족환과 마찬가지로, 치환기를 갖고 있을 수도 있다.

- [0173] 비방향족 단환(지방족환, 지방족 단환)으로는 예를 들어, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로부텐, 시클로펜탄, 시클로펜텐, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 시클로헵탄, 시클로헵텐 등을 들 수 있다.
- [0174] 「비방향족 다환」이란, 방향족에 속하지 않는 다환식 탄화수소이며, 전형적으로는 지환식 화합물의 다환이다. 지방족 다환[지방족 복소다환(다환을 구성하는 단환 중 적어도 하나가 지방족 복소환)을 포함할 수도 있고, 방향족 화합물에 속하지 않는 한 불포화결합을 포함하고 있을 수도 있다]이라 불려도 된다. 비방향족 2환, 비방향족 3환, 비방향족 4환을 포함한다.
- [0175] 「비방향족 2환」이란, 방향족에 속하지 않는 2개의 단환계 탄화수소로 구성되는 축합환이며, 전형적으로는 2개의 지환식 화합물의 축합환이다. 본 명세서에 있어서, 지방족 2환(지방족 복소2환을 포함할 수도 있고, 방향족 화합물에 속하지 않는 한 불포화결합을 포함하고 있을 수도 있다)이라 부르는 경우도 있다. 비방향족 2환으로는, 비시클로펜탄, 비시클로옥탄, 비시클로헵텐 등을 들 수 있다.
- [0176] 「비방향족 3환」이란, 방향족에 속하지 않는 3개의 단환계 탄화수소로 구성되는 축합환이며, 전형적으로는 3개의 지환식 화합물(각각 복소환일 수도 있고, 방향족 화합물에 속하지 않는 한 불포화결합을 포함하고 있을 수도 있다)의 축합환이다. 비방향족 3환으로는, 트리시클로옥탄, 트리시클로노난, 트리시클로데칸 등을 들 수 있다.
- [0177] 「비방향족 4환」이란, 방향족에 속하지 않는 4개의 단환계 탄화수소로 구성되는 축합환이며, 전형적으로는 4개의 지환식 화합물(각각 복소환일 수도 있고, 방향족 화합물에 속하지 않는 한 불포화결합을 포함하고 있을 수도 있다)의 축합환이다. 비방향족 4환으로는, 헥사테카하이드로피렌 등을 들 수 있다.
- [0178] (1-6)
- [0179] 「환(부분)을 구성하는 탄소원자」란, 치환기가 없는 상태의 탄화수소환(방향족환, 지방족환, 복소환 중 어느 것이어도 된다)에 대하여, 해당 환을 구성하는 탄소원자를 의미한다.
- [0180] (1-7)
- [0181] 「탄화수소기」란, 탄화수소로부터 수소원자 1개 혹은 2개 이상을 제거하여 생기는 기를 말하고, 이러한 탄화수소에는, 포화 또는 불포화의 지방족 탄화수소, 포화 또는 불포화의 지환식 탄화수소, 및 방향족 탄화수소가 포함된다.
- [0182] (1-8)
- [0183] 본원 명세서의 노볼락 수지의 단위구조를 나타내는 화학구조식에는, 편의적으로 결합의 순(*로 표기)이 기재되어 있는 경우가 있는데, 이러한 결합의 순은, 특별한 기재가 없는 한, 이 단위구조 중의 결합가능한 임의의 결합위치를 채용할 수 있고, 단위구조 중의 결합위치를 전혀 한정하는 것은 아니다.
- [0184] [2. 자기가교성 폴리머[1]]
- [0185] (2-1)
- [0186] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머는,
- [0187] (A)
- [0188] 방향족환을 갖는 1종 또는 복수 종의 단위구조A와,
- [0189] (B)
- [0190] 1개 이상의 연결탄소원자를 갖는 유기기인 1종 또는 복수 종의 단위구조B를 포함하는 자기가교성 폴리머이다.
- [0191] 그리고, 상기 단위구조A 중 적어도 1종의 단위구조A는,
- [0192] (i)
- [0193] 적어도 1개의 -NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 구조를 포함하는 단위구조,
- [0194] (ii)
- [0195] 적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환을 포함하는 단위구조로서, 상기 복소환이 방향족 복소환이 아닌 경우, 제1의 방향족환과의 축합환을 형성, 및/또는 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환되어 있는,

단위구조, 또는

- [0196] (iii)
- [0197] 적어도 1개의 -NR₂치환기를 갖는 적어도 1개의 방향족환을 포함하는 단위구조이다.
- [0198] 여기서, 상기 R은, 수소원자 또는 알콕시메틸기이며, 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이며, 자기가교성을 부여할 수 있다. 알콕시메틸기 중의 알콕시로는, 탄소수 1~10의 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1~3의 탄화수소기본이 보다 바람직하고, 메톡시메틸기가 가장 바람직하다.
- [0199] 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이며, 원하는 자기가교성을 부여하는 관점에서, 어느 정도의 비율로 알콕시메틸기를 포함할지를 조절한다.
- [0200] 단위구조B 중의 1개의 연결탄소원자[상기 (1-1) 참조]는, (i)2개의 단위구조A 각각의 방향족환과 공유결합을 형성하고 있을 수도 있고, (ii)1개의 단위구조A의 방향족환 및 폴리머 말단기와 공유결합하고 있을 수도 있다. 후자(ii)의 경우, 단위구조B 중에는, 적어도 2개, 보다 바람직하게는 2개의 연결탄소원자가 포함된다.
- [0201] 또한, 연결탄소원자란, 단위구조A 중의 방향족환과 공유결합을 형성함으로써,
- [0202] 단위구조A와 단위구조B의 공유결합을 형성하고 있는, 단위구조B 중의 탄소원자로서, 방향족환을 구성하고 있지 않은 탄소원자이다.
- [0203] 한편, 단위구조A의 방향족환과의 공유결합에는, 후기[(2-4-3-3), (2-4-5-3) 및 (2-4-6)]하는 1개의 단위구조A와 1개의 단위구조B가 결합한 복합단위구조A-B에 등가인 단위구조C의 방향족환과의 공유결합도 포함한다.
- [0204] (2-2)
- [0205] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머는, 바람직하게는 노블락 수지[상기 (1-1) 참조]이다.
- [0206] 따라서, 본원 명세서에서 말하는 노블락 수지는, 관능기에서 유래하는 탄소원자(「연결탄소원자」에 대응)를 포함하는 유기 화합물(단위구조B)이, 방향족환을 갖는 화합물 중의 방향족환(단위구조A)과 공유결합을 형성함으로써, 복수의 방향족환을 갖는 화합물을 연결하여 폴리머를 형성하고 있다.
- [0207] (2-3; 단위구조A)
- [0208] (2-3-1)
- [0209] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조A는, 방향족환을 갖는 1종 또는 복수 종의 단위구조로서,
- [0210] 상기 단위구조A 중 적어도 1종의 단위구조A는,
- [0211] (i)
- [0212] 적어도 1개의 -NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 구조를 포함하는 단위구조,
- [0213] (ii)
- [0214] 적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환을 포함하는 단위구조로서, 상기 복소환이 방향족 복소환이 아닌 경우, 제1의 방향족환과의 축합환을 형성, 및/또는 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환되어 있는, 단위구조, 또는
- [0215] (iii)
- [0216] 적어도 1개의 -NR₂치환기를 갖는 적어도 1개의 방향족환을 포함하는 단위구조이다.
- [0217] 여기서, R은, 수소원자 또는 알콕시메틸기이며, 전체 폴리머의 R 중 적어도 일부는 알콕시메틸기이다.
- [0218] 상기 (i)에서 말하는 -NR-결합에 의한 방향족환의 연결은, 반드시 직접, -NR-결합이 방향족환에 공유결합하고 있을 필요는 없고, 2가의 유기기(예를 들어 2가의 탄화수소쇄)를 개재하여 간접적으로 공유결합하는 태양도 포함한다. 또한, 복수의 -NR-결합끼리가, 2가의 유기기(예를 들어 2가의 탄화수소쇄)로 연결되고, 이러한 연결된 복수의 -NR-결합에 의해, 2개의 방향족환이 연결되어 있는 태양도 포함한다.
- [0219] 또한, 상기 (ii)에서 말하는 복소환을 포함하는 단위구조는, 상기 복소환과 하나 또는 복수의 제1의 방향족환과의 축합환인 태양 또는, 상기 복소환 혹은 상기 축합환을 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환하고 있는

태양도 포함한다. 그리고, 상기 축합환의 상기 치환기로의 치환은, 복소환부분에서의 치환이어도 되고, 제1의 방향족환부분에서의 치환이어도 된다. 단, 상기 복소환이 방향족 복소환이 아닌 경우, 제1의 방향족환과의 축합환을 형성, 및/또는 제2의 방향족환을 포함하는 치환기로 치환되어 있다. 단위구조A는 방향족환을 갖는 단위 구조이기 때문이다. 여기서, -NR₂-결합이 방향족환 내에 포함되어 있는 구체예로는, 피롤환 등의 방향족환이나 카바졸 등의 축합방향족환을 들 수 있다.

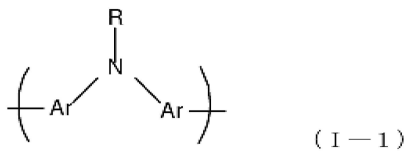
[0220] 또한, 상기 (iii)에서 말하는 -NR₂치환기를 갖는 방향족환을 포함하는 단위구조는, 헤테로원자함유 치환기로서, -NR₂치환기를 갖는 방향족환(방향족 탄화수소환뿐만 아니라 방향족 복소환도 포함)을 갖는 태양이며, -NR₂치환기의 2개의 R 중, 적어도 1개가 알콕시메틸기인 것이 바람직하고, 1개가 알콕시메틸기인 것이 보다 바람직하다. 또한 방향족환으로는, 복수의 방향족 단환으로 이루어지는 축합환이 바람직하다.

[0221] (2-3-2)

[0222] (2-3-2-1)

[0223] 단위구조A 중, (i)적어도 1개의 -NR-결합이 적어도 2개의 방향족환을 연결한 구조를 포함하는 단위구조에서는, 하기 식(I-1):

[0224] [화학식 11]



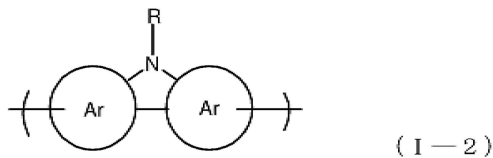
[0225]

[0226] [여기서, Ar은 동일 또는 상이하고, 방향족환을 나타내고, R은 수소원자 또는 알콕시메틸기를 나타낸다.]

[0227] 의 단위구조가 전형적인데,

[0228] 하기 식(I-2) 및 (I-3):

[0229] [화학식 12]



[0230]

[0231] [

[0232] [화학식 13]

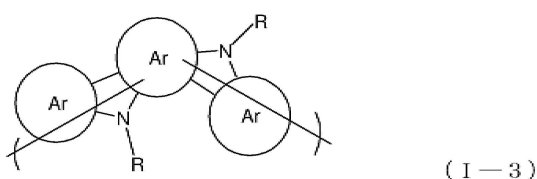


[0233]

[0234] 은, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도 있고,

[0235] R은 수소원자 또는 알콕시메틸기를 나타낸다.]

[0236] [화학식 14]



[0237]

[0238] 및 그의 위치이성체

[0239] [

[0240] [화학식 15]



[0241]

[0242] 는, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도 있고,

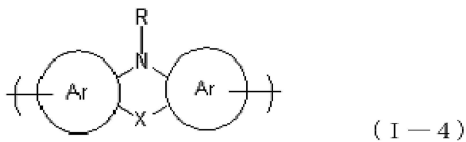
[0243] R은 수소원자 또는 알콕시메틸기를 나타낸다.]

[0244] 의 단위구조와 같이, -NR-결합에 의해 연결된 복수의 방향족환이, 별도, 환을 형성하도록 단결합으로 결합한 태양도 포함한다.

[0245] (2-3-2-2)

[0246] 또한, 단위구조A 중, (ii)적어도 1개의 -NR-결합을 환구성요소로 하는 복소환을 포함하는 단위구조로는, 예를 들어, 식(I-4) 및 (I-5):

[0247] [화학식 16]



[0248]

[0249] [

[0250] [화학식 17]



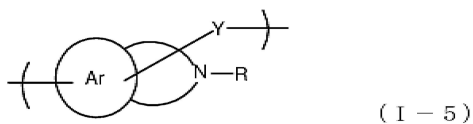
[0251]

[0252] 은, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도 있고,

[0253] R은 수소원자 또는 알콕시메틸기를 나타내고,

[0254] X는 C(R¹)(R²), O, S, 또는 NR' 를 나타내고; R' 는 R의 정의와 동일하며, R과 동일할 수도 상이할 수도 있고; R¹ 및 R²는, 서로 동일 또는 상이하고, 탄소수 1~3의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.]

[0255] [화학식 18]



[0256]

[0257] [

[0258] [화학식 19]

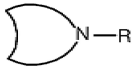


[0259]

[0260] 는, 축합환 중의, 치환기를 가질 수도 있는 방향족환부분을 나타내고, 각각은 서로 동일 또는 상이할 수도

있고,

[0261] [화학식 20]



[0262] 은, 축합환식 화합물 중의, 치환기를 가질 수도 있는 복소환부분을 나타내고,

[0264] R은 수소원자 또는 알콕시메틸기를 나타내고,

[0265] Y는 방향족환을 포함하는 치환기이며, 상기 방향족환부분 및 상기 복소환부분의 어느 치환기일 수도 있다.]

[0266] 의 단위구조를 예시할 수 있다.

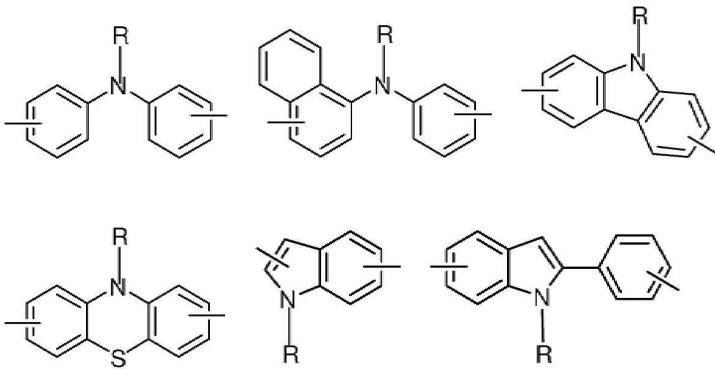
[0267] Y가 갖는 방향족환은, 직접, 식(I-5)의 축합환에 결합해 있을 수도 있고, 2개의 유기기를 개재하여, 식(I-5)의 축합환에 결합해 있을 수도 있다. 또한, Y가 갖는 방향족환은, 식(I-5)의 축합환에 직접결합해 있을 수도 있고, 2개의 연결기(예를 들어 2개의 탄화수소기)를 개재하여 간접적으로 결합해 있을 수도 있다.

[0268] 또한, Y로부터 나오는 다른 단위구조에의 결합의 순은, 바람직하게는 Y의 방향족환으로부터 연장하고 있다.

[0269] (2-3-3)

[0270] 바람직하게는, -NR-결합을 포함하는 단위구조A는 하기로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0271] [화학식 21]



[0272] (2-3-4)

[0274] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조A에 있어서의 「방향족환」에 대해서는 상기 (1-3)을 참조할 수 있다.

[0275] 바람직하게는, 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조A에 있어서의 「방향족환」은, 6~30, 또는 6~24의 탄소원자수를 갖는다.

[0276] 바람직하게는, 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조A에 있어서의 「방향족환」은, 1 혹은 복수의 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 피렌환; 또는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 피렌환과, 복소환 혹은 지방족환과의 축합환이다.

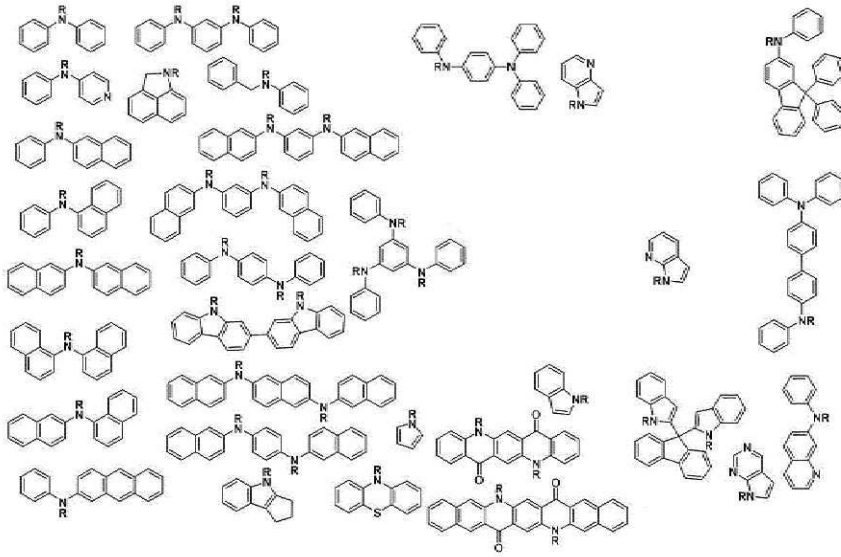
[0277] (2-3-5)

[0278] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조A에 있어서의 방향족환은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 추가로 치환기를 갖고 있을 수도 있다. 이러한 치환기로는, 상기 (1-3)을 참조할 수 있다.

[0279] (2-3-6)

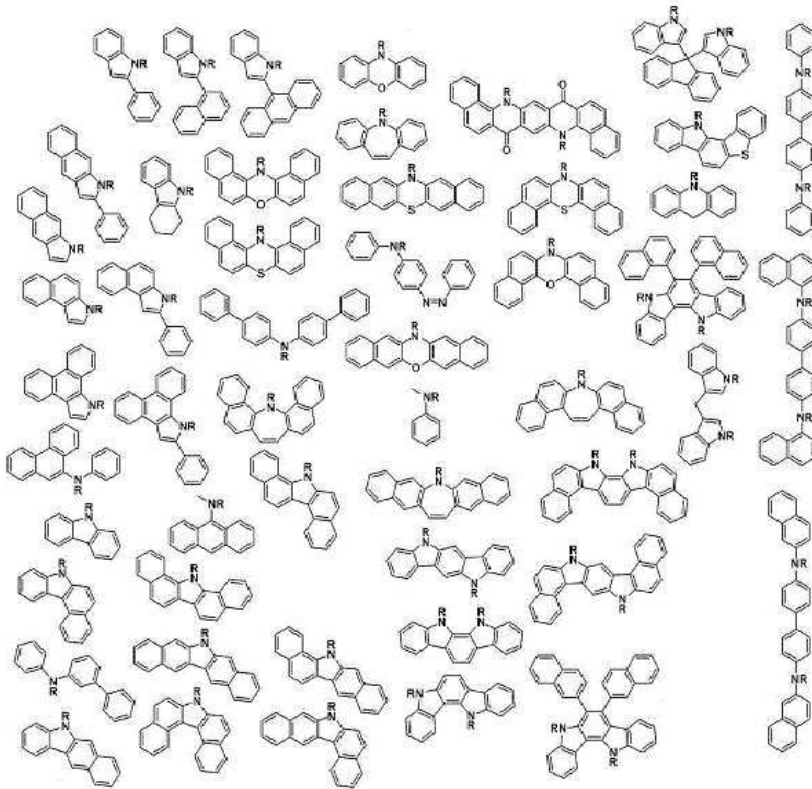
[0280] 바람직하게는, -NR-결합 또는 NR₂치환기를 갖는 단위구조A는, 하기로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0281] [화학식 22-1]



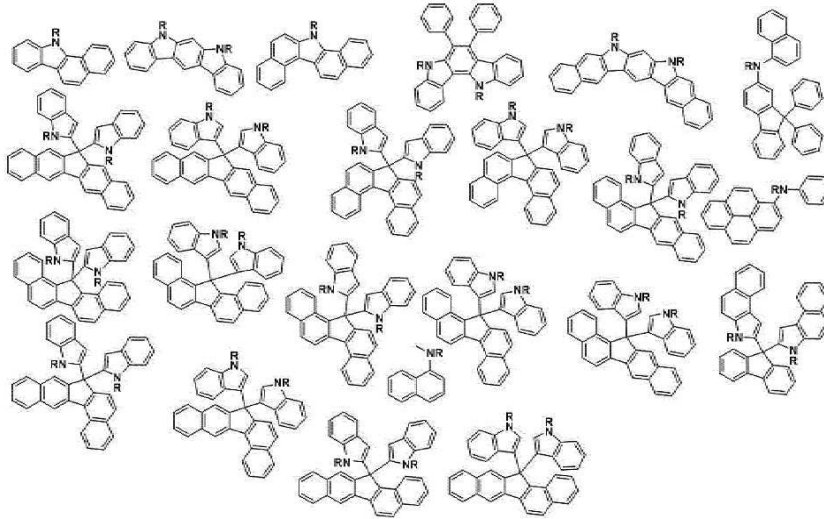
[0282]

[0283] [화학식 22-2]



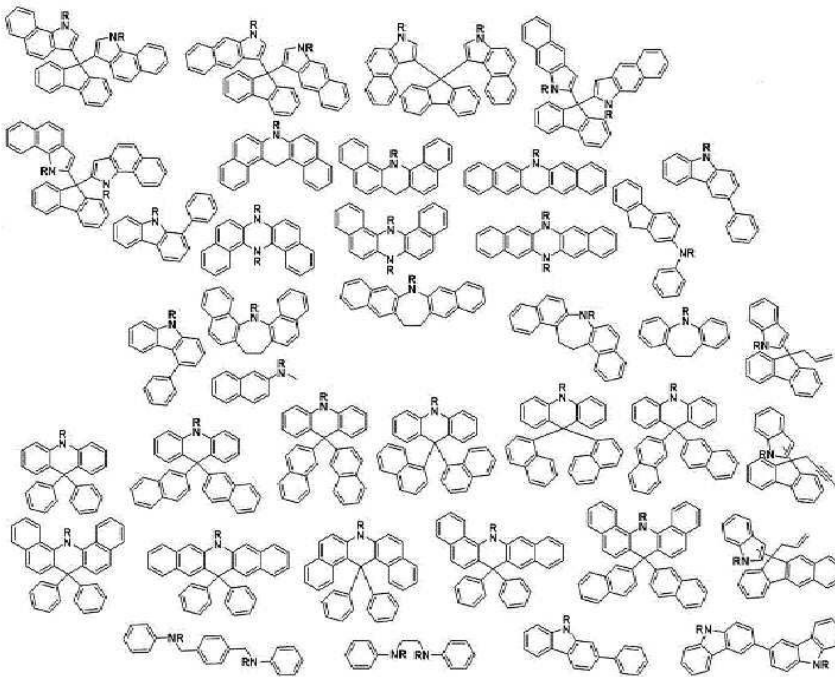
[0284]

[0285] [화학식 22-3]



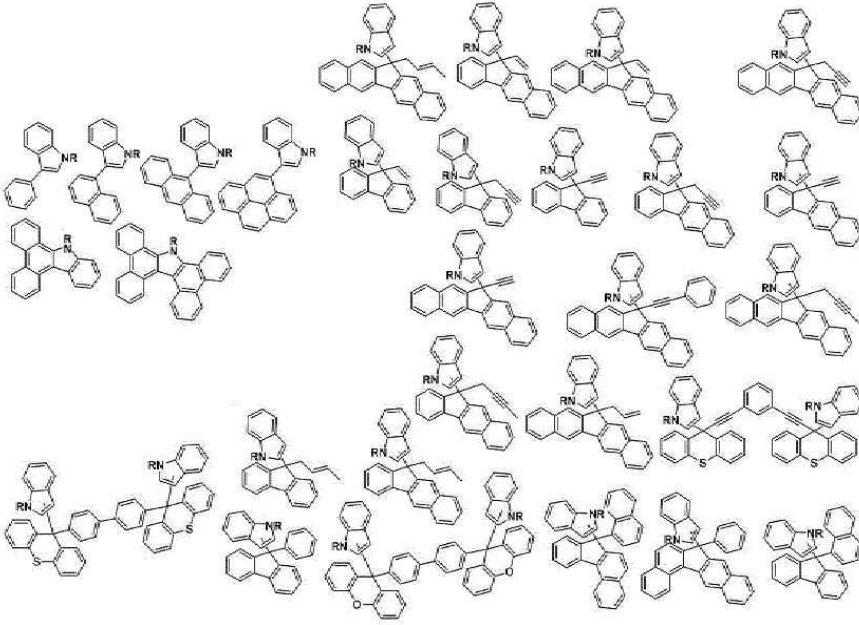
[0286]

[0287] [화학식 22-4]



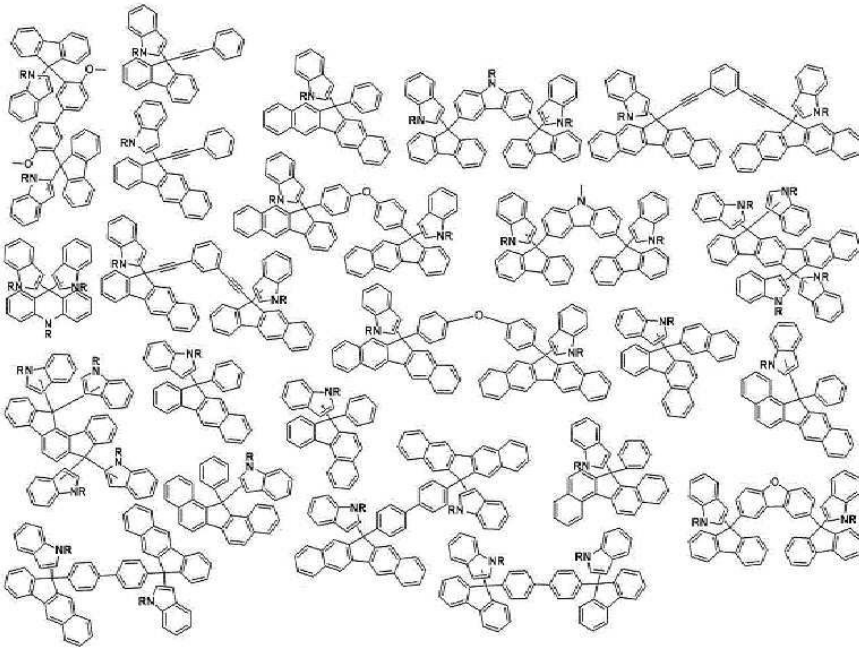
[0288]

[0289] [화학식 22-5]



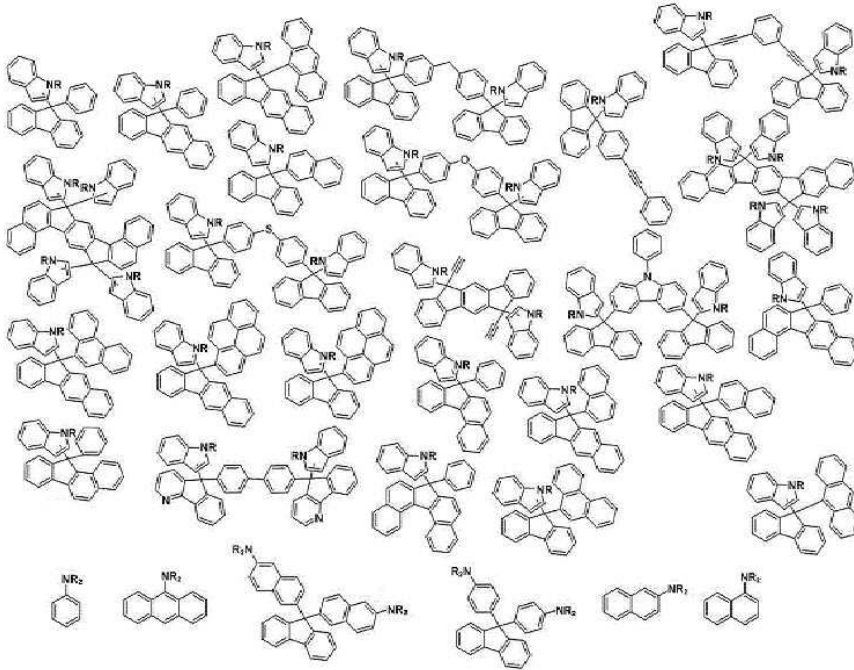
[0290]

[0291] [화학식 22-6]



[0292]

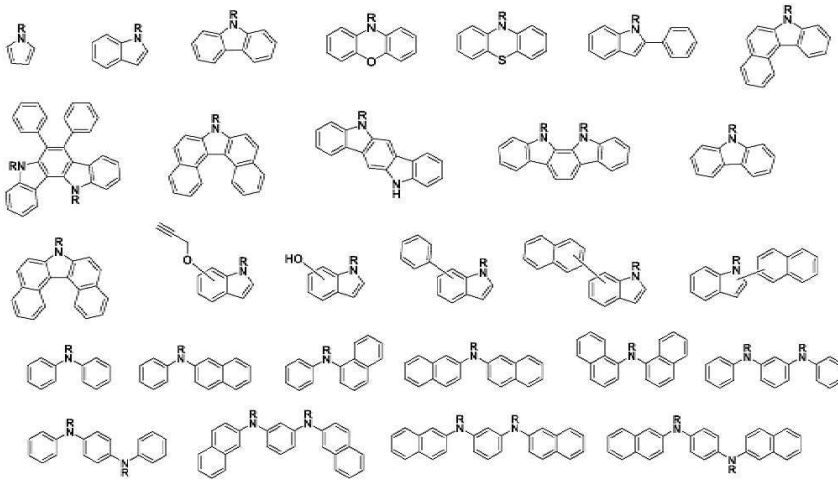
[0293] [화학식 22-7]



[0294]

[0295] 진술한 골격 중에서도 보다 바람직한 골격으로서 이하를 들 수 있다.

[0296] [화학식 22-8]



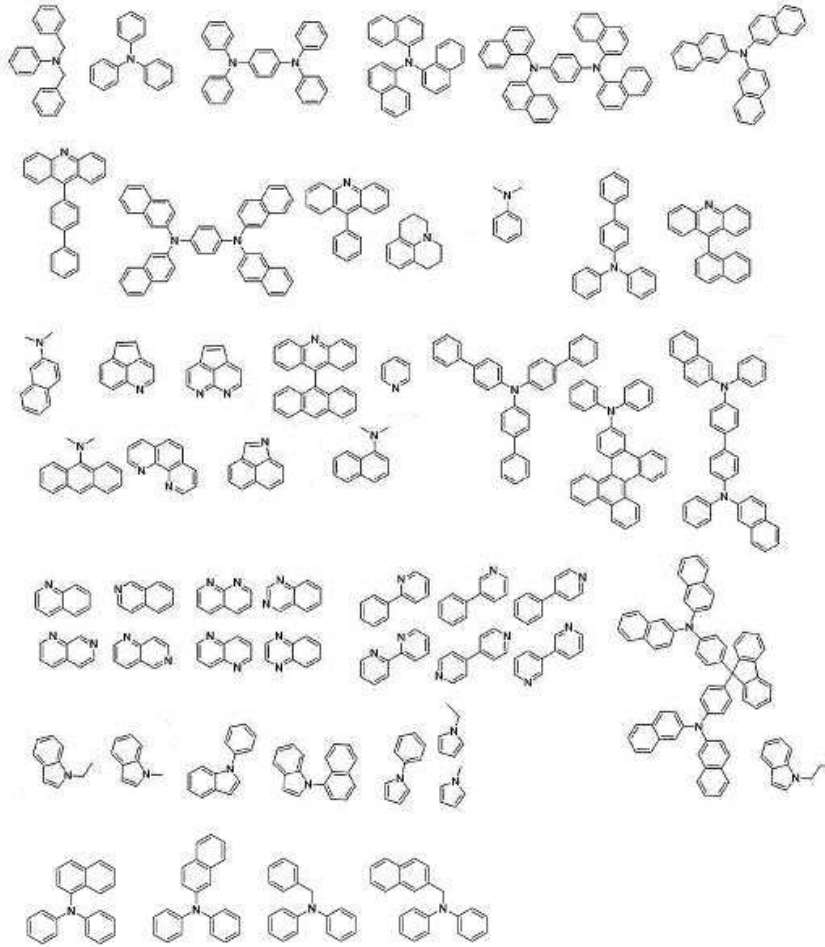
[0297]

[0298] (2-3-7)

[0299] 단위구조A에는, -NR-결합이나 NR₂치환기(여기서, R은, 수소원자 또는 알콕시메틸기)를 갖지 않는 단위구조를 임의선택적으로 포함하고 있을 수도 있고, 이하의 것을 예시할 수 있다.

[0300] (아민골격의 예)

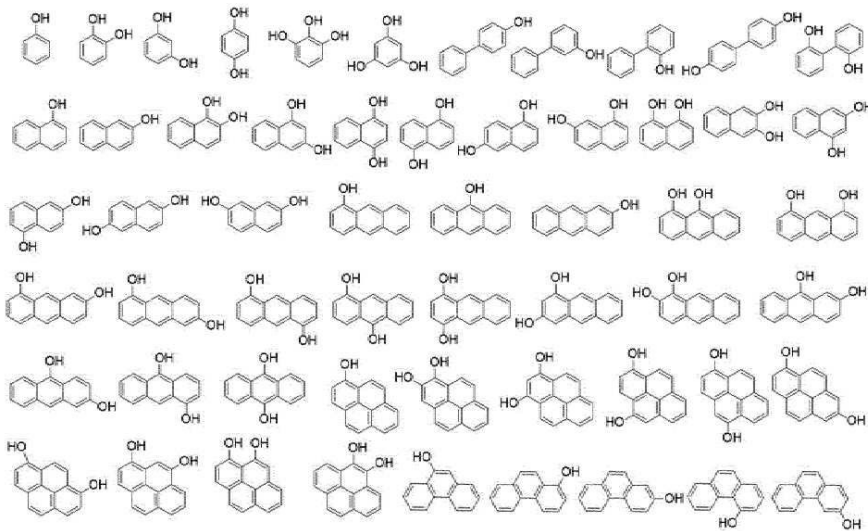
[0301] [화학식 23]



[0302]

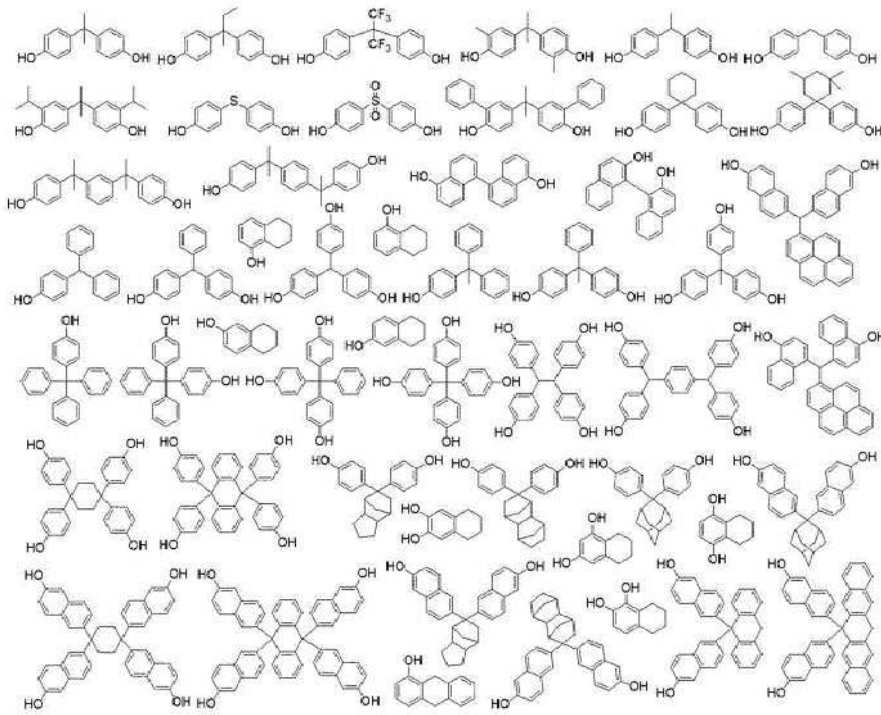
[0303] (페놀골격의 예)

[0304] [화학식 24-1]



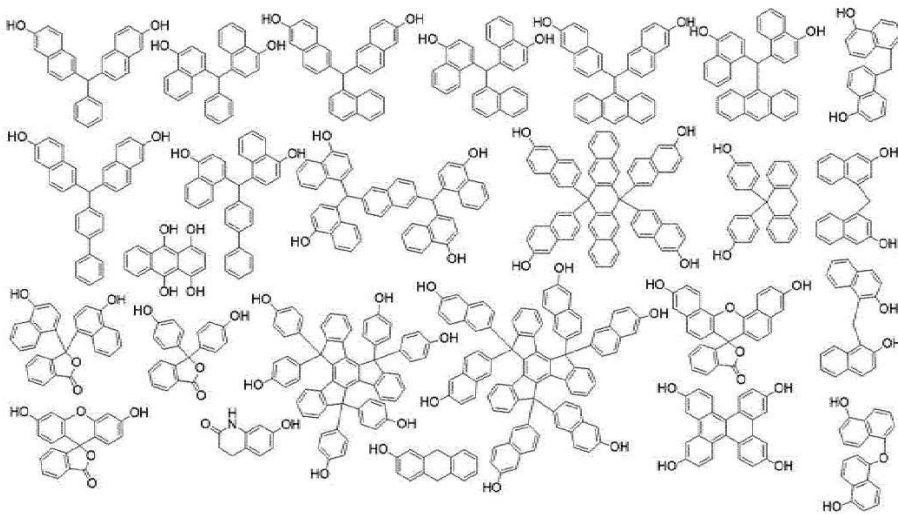
[0305]

[0306] [화학식 24-2]



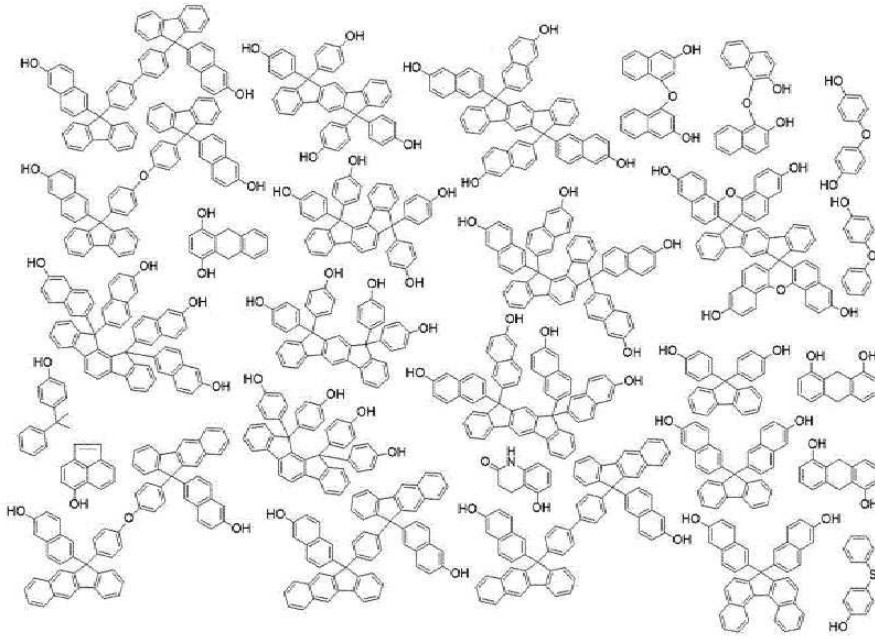
[0307]

[0308] [화학식 24-3]



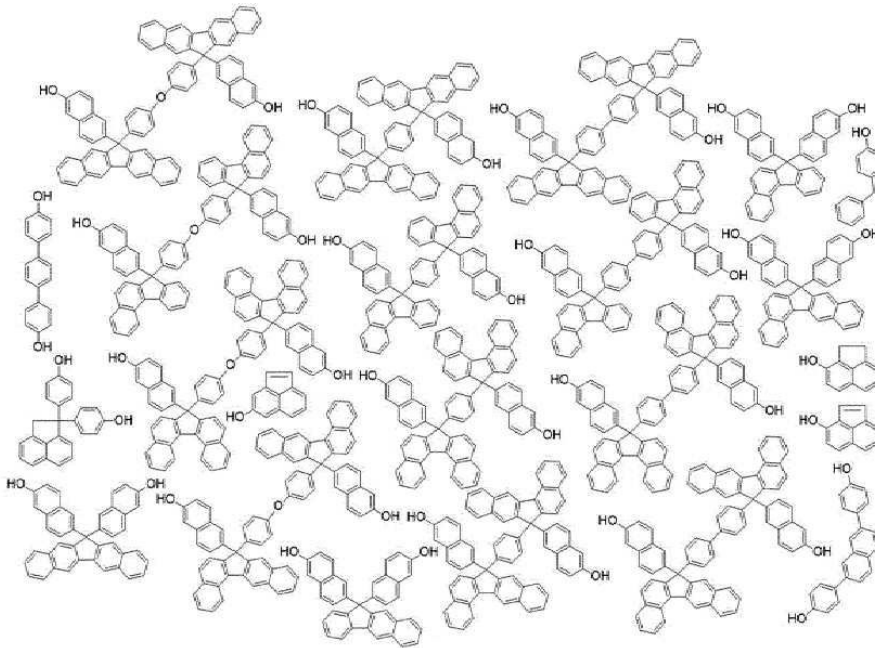
[0309]

[0310] [화학식 24-4]



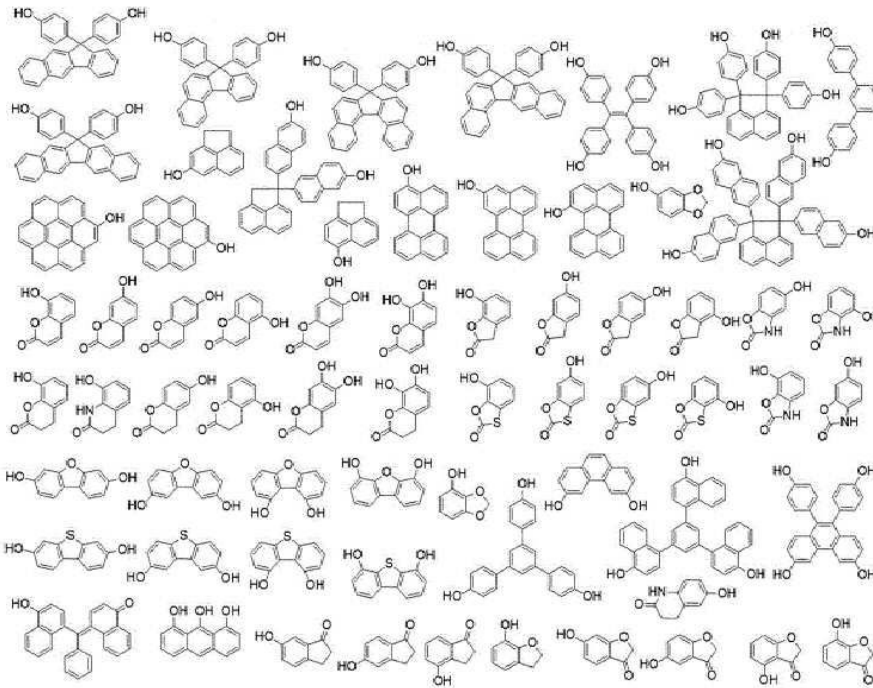
[0311]

[0312] [화학식 24-5]



[0313]

[0314] [화학식 24-6]

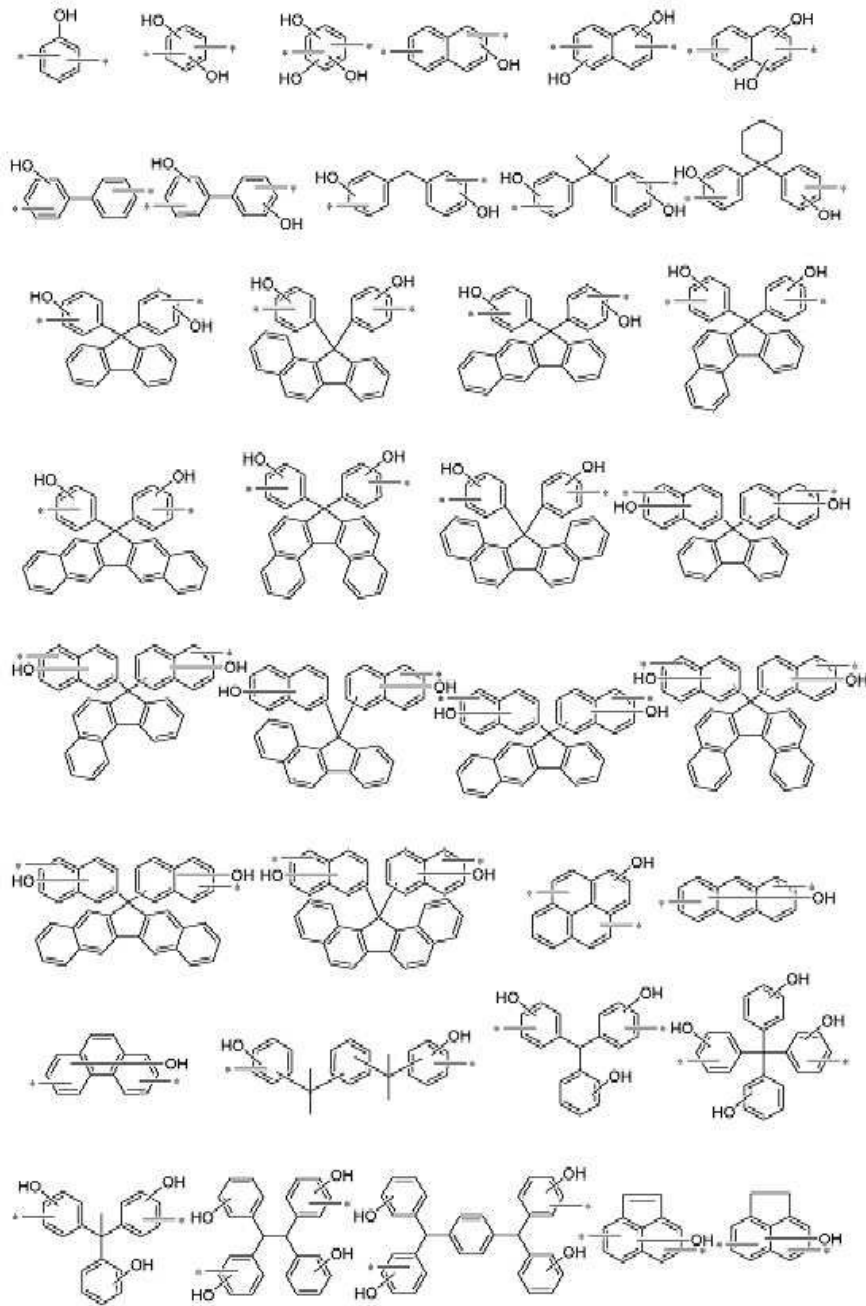


[0315]

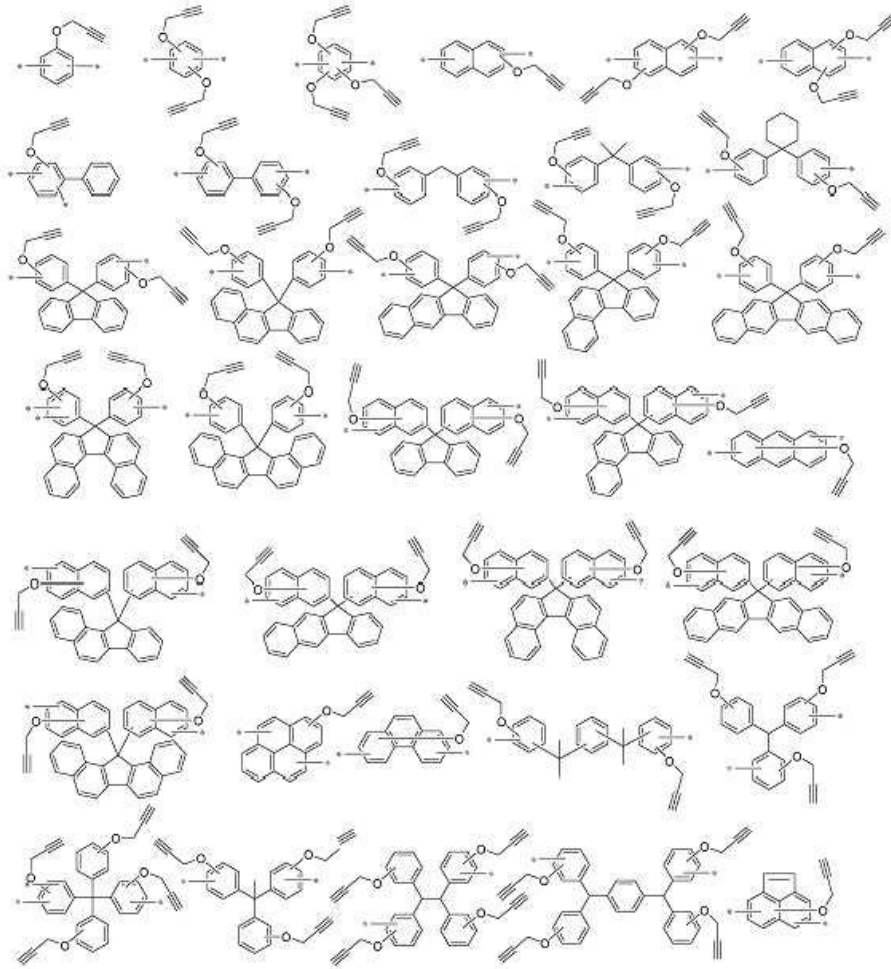
[0316] 특히, -NR-결합이나 NR₂치환기를 갖는 단위구조A 이외의 단위구조A이기는 하나, 바람직한 페놀골격을 갖는 단위 구조A로서, 예를 들어, 이하의 단위구조를 포함하고 있을 수도 있다.

[0317]

[화학식 25]



[0318]



[0319]

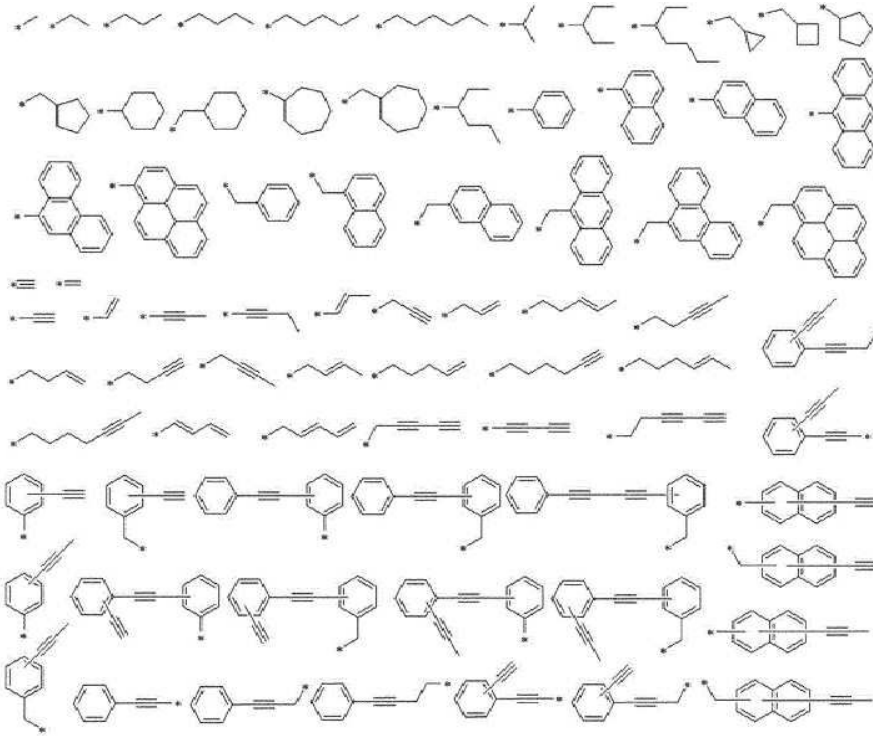
[0320]

(2-3-8)

[0321]

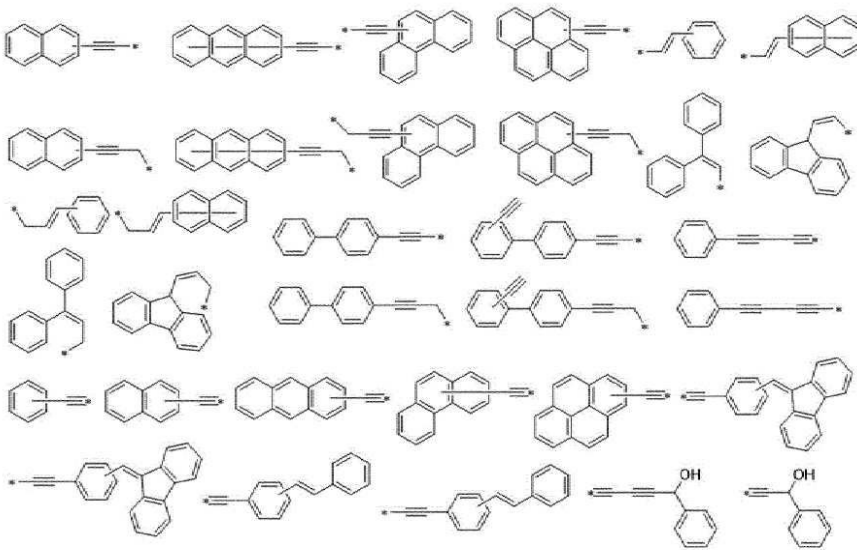
또한, 상기 (2-3-6)의 단위구조A골격의 NR 중 R=H의 경우에 있어서의, 아민골격의 NH의 H, NR₂치환기 중 R=H의 경우에 있어서의 NH₂의 적어도 일방의 H, 및 상기 (2-3-7)의 페놀골격의 OH의 H가 하기에 기재된 치환기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0322] [화학식 26-1]



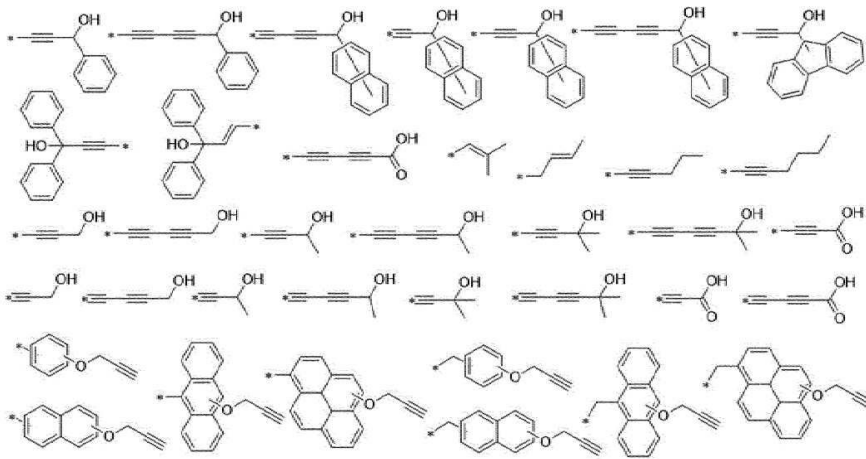
[0323]

[0324] [화학식 26-2]



[0325]

[0326] [화학식 26-3]



[0327]

[0328] (2-3-9)

[0329] 후기 (2-4-3-3), (2-4-5-3), (2-4-6) 등에서도 설명하는 바와 같이, 단위구조B로서도 기능할 수 있는 구조를 갖고 있는데, 이 구조가 방향족환을 갖고 있으므로,

[0330] 단위구조A로서; 혹은

[0331] 1개의 단위구조A와 1개의 단위구조B가 결합한 복합단위구조AB에 등가인 1개의 단위구조C로서 기능하는 경우도 임의선택적으로 포함하고 있을 수도 있다.

[0332] (2-4; 단위구조B)

[0333] (2-4-1)

[0334] 본원 발명의 일태양인 자기가교성 폴리머의 단위구조B는, 1개 이상의 연결탄소원자를 갖는 유기기인 1종 또는 복수 종의 단위구조이다.

[0335] 연결탄소원자에 대해서는, 상기 (1-1)에서 설명하였다.

[0336] 바람직하게는, 폴리머의 단위구조B는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 4-17원의 단환, 2환, 3환 혹은 4환식 유기기로서, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환 중 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되는 유기기를 포함하는 단위구조를 갖는다. 또한, 상기 단환, 2환, 3환식 또는 4환식 유기기에 추가로, 1 또는 복수의 방향족환이 축합 혹은 축환하여, 5환식 이상으로 되어 있을 수도 있다. 그리고, 1개 이상의 연결탄소원자는 방향족 단환을 구성하는 탄소원자가 아니고, 단위구조A[또는 단위결합C]의 방향족환과 공유결합함으로써, 단위구조A[또는 단위결합C]와 단위구조B가 결합하고 있다.

[0337] (2-4-2)

[0338] 바람직하게는, 단위구조B는 하기 식(II), (III) 또는 (IV)로 표시되는 구조를 포함하는 1종 또는 2종 이상의 단위구조를 나타낸다.

[0339] 이러한 단위구조는, 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의 이들의 식으로 표시되는 구조가, 2가 또는 3가의 연결기로 연결된 단위구조 등도 포함한다[후기 (2-4-4-3) 참조].

[0340] 그리고, 단위구조B는, 예를 들어 하기 식(II), (III) 또는 (IV) 중의 결합의 손을 개재하여, 단위구조A의 방향족환 상의 탄소원자와 공유결합함으로써, 단위구조A[또는 단위결합C]와 단위구조B가 결합하고 있다.

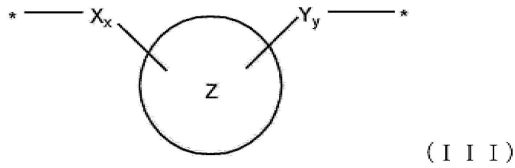
[0341] [화학식 27]



[0342]

[0343] [식(II) 중, R, 및 R' 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족 환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 3~30의 복소환 잔기, 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 10 이하의 직쇄, 분지 혹은 환상의 알킬기를 나타낸다.]

[0344] [화학식 28]



[0345]

[0346] [식(III) 중,

[0347] Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 4~25의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 축합환이며, 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환 중 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 되고, 상기 단환, 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환이, 1 또는 복수의 방향족 환과 추가로 축합환을 형성하여, 5환식 이상의 축합환으로 되어 있을 수도 있고,

[0348] X, Y는 동일 또는 상이하고, $-\text{CR}^{\text{31}}\text{R}^{\text{32}}$ -기를 나타내고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 탄화수소기를 나타내고,

[0349] x, y는 각각, X, Y의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[0350] [화학식 29]



[0352] 는, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자1」라고 부른다)와 결합(x=1인 경우), 또는 탄소원자1로부터 연장하고 있고(x=0인 경우),

[0353] [화학식 30]

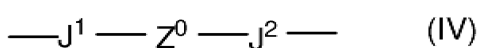


[0355] 은, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자2」라고 부른다)와 결합(y=1인 경우), 또는 탄소원자2로부터 연장하고 있고(y=0인 경우),

[0356] 상기 탄소원자1와 탄소원자2는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 상이한 경우, 동일한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고, 상이한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고,

[0357] *는 결합의 손인 것을 나타낸다.]

[0358] [화학식 31]



[0359]

[0360] [식(IV) 중, Z^0 은 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족 환 잔기, 지방족 환 잔기 또는, 2개의 방향족 환 잔기 혹은 지방족 환 잔기가 단결합으로 연결된 유기기를 나타내고, J^1 및 J^2 는 각각 독립적으로 직접결합 또는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 2가의 유기기를 나타낸다.]

- [0361] (2-4-3)
- [0362] (2-4-3-1)
- [0363] 단위구조B가 식(II)
- [0364] [화학식 32]



- [0365] 를 포함하는 경우,
- [0367] 식(II)에 있어서의 R, 및 R'의 정의 중, 「치환기」, 「방향족환」, 및 「복소환」에 대해서는 상기 (1-3)이나 (1-4)에서 설명한 것과 동일하다.
- [0368] 그리고, 식(II)에 있어서의 R, 및 R'의 정의 중, 「알킬기」로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기를 들 수 있다.
- [0369] 바람직하게는, R, 및 R'는, 각각 독립적으로 페닐, 나프탈레닐, 안트라세닐, 페난트레닐, 나프타세닐, 피레닐이다.
- [0370] (2-4-3-2)
- [0371] 식(II)의 2개의 결합의 손은, 방향족환을 갖는 다른 구조[단위구조A 또는 C에 상당]의 방향족환과 결합하는 것이 원칙인데, 폴리머 말단에 있어서는 폴리머 말단기[후기 (2-4-7) 참조]와 결합한다.
- [0372] 또한, 식(II)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조에는, 예를 들어, 서로 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의, 상기 식(II)의 구조가, 2가 또는 3가의 연결기와 결합하여, 이량체 또는 삼량체구조가 되어 있을 수도 있다. 이 경우, 각각의 상기 식(II)의 구조 중의 2개의 결합의 손 중의 일방이, 상기 연결기와 결합한다. 이러한 연결기로는 예를 들어, 2개 또는 3개의 방향족환을 갖는 연결기(단위구조A에 상당)를 들 수 있다. 구체적인 2가 또는 3가의 연결기의 예로는, 후기 (2-4-4-3)을 참조할 수 있다.
- [0373] (2-4-3-3)
- [0374] 한편, 식(II)의 R 및 R' 중 적어도 일방이 방향족환인 경우, 이러한 방향족환과 다른 단위구조B가 결합함과 함께, 식(II)의 일방의 결합의 손으로 단위구조A의 방향족환과 결합하면, 복합단위구조A-B와 등가인 하나의 단위구조C로서, 복합단위구조A-B 중 적어도 일부로 치환할 수도 있다.
- [0375] 이 때문에, 이러한 단위구조C를, 식(II)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조에 포함할 수도 있다. 이 경우, 식(II)의 다른 일방의 결합의 손은, 예를 들어, 폴리머 말단에 결합하거나, 다른 폴리머쇄 중의 방향족환과 결합하여 가교를 형성하는 것이 고려된다.

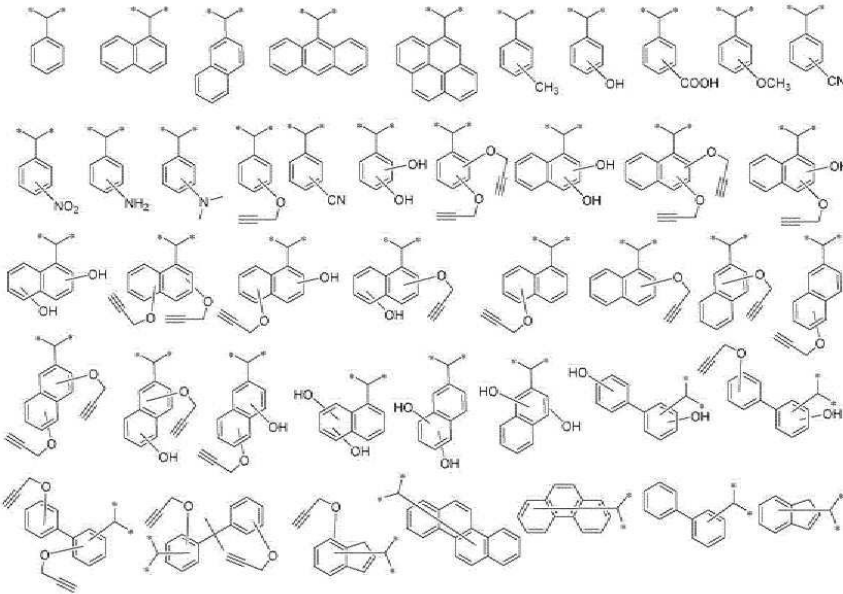
[0376] 이러한 단위구조C의 태양은, 후기 (2-4-6)에서, 식(V)에 대하여 보다 구체적으로 설명하고 있다.

[0377] 한편, 본 명세서 중에서, 단위구조A와의 결합에 언급하고 있는 경우, 명기하지 않아도, 단위구조C 중의 방향족 환과의 결합을 포함하는 것으로 해석해도 된다. 또한, 본 명세서 중에서, 단위구조B와의 결합에 언급하고 있는 경우, 명기하지 않아도, 단위구조C 중의 연결탄소원자와의 결합을 포함하는 것으로 해석해도 된다.

[0378] (2-4-3-4)

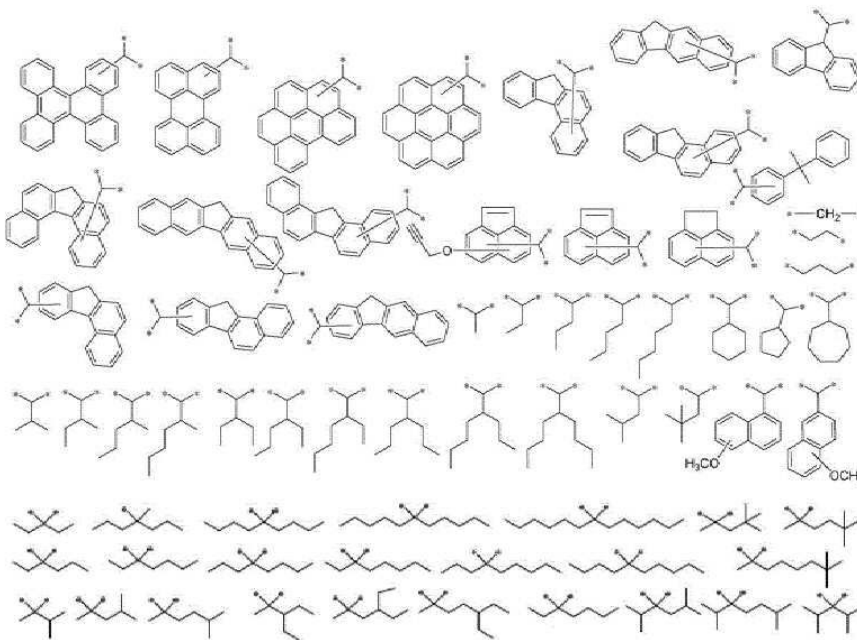
[0379] 식(II)로 표시되는 구조를 포함하는 유기기의 구체예를 약간 들면, 하기와 같다. *는 단위구조A와의 결합부위를 나타낸다. 말할 필요도 없이, 예시의 구조를 전체의 일부에 포함하고 있는 구조여도 된다.

[0380] [화학식 33-1]



[0381]

[0382] [화학식 33-2]



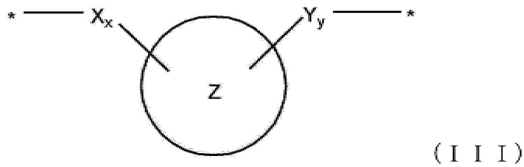
[0383]

[0384] (2-4-4)

[0385] (2-4-4-1)

[0386] 단위구조B가 식(III)

[0387] [화학식 34]



[0388]

[0389] 을 포함하는 경우,

[0390] 식(III) 중,

[0391] Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는, 탄소수 4~25의 단환, 또는 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환이다. 그리고, 여기서 말하는 탄소수는, 치환기를 제외한 단환, 또는 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환의 환골격을 구성하는 탄소 원자만의 수를 의미하고, 상기 단환 또는 축합환이 복소환인 경우의 복소환을 구성하는 헤테로원자의 수는 포함하지 않는다.

[0392] 상기 단환은 비방향족 단환이며; 상기 2환, 3환 및 4환을 구성하는 단환 중 적어도 1개는 비방향족 단환이며, 나머지 단환은 방향족 단환이어도 비방향족 단환이어도 된다.

[0393] 상기 단환, 또는 2환, 3환 혹은 4환식의 축합환이, 1 또는 복수의 방향족환과 추가로 축합환을 형성하여, 5환식 이상의 축합환으로 되어 있을 수도 있고, 이 5환식 이상의 축합환의 탄소수는 바람직하게는 40 이하이며, 여기서 말하는 탄소수는, 치환기를 제외한 상기 5환식 이상의 축합환의 환골격을 구성하는 탄소원자만의 수를 의미하고, 상기 5환식 이상의 축합환이 복소환인 경우의 복소환을 구성하는 헤테로원자의 수는 포함하지 않는다.

[0394] X, Y는 동일 또는 상이하고, $-CR^{31}R^{32}$ -기를 나타내고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소 원자수 1~6의 탄화수소기를 나타낸다.

[0395] x, y는 각각, X, Y의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0396] [화학식 35]



[0398] 는, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자1」라고 부른다)와 결합(x=1인 경우) 또는 탄소원자1로부터 연장하고 있고(x=0인 경우),

[0399] [화학식 36]



[0401] 은, Z의 상기 비방향족 단환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자(「탄소원자2」라고 부른다)와 결합(y=1인 경우) 또는 탄소원자2로부터 연장하고 있고(y=0인 경우), 탄소원자1와 탄소원자2는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 상이한 경우, 동일한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있고, 상이한 비방향족 단환에 속해 있을 수도 있다.

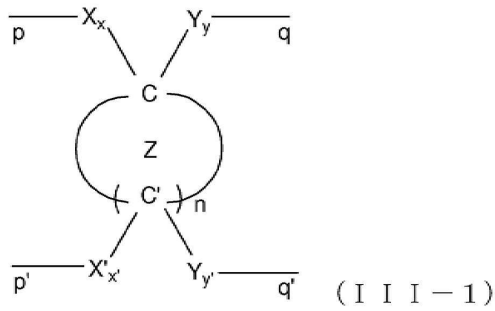
[0402] 또한, 식(III)에 있어서, 임의선택적으로, 탄소원자1 및 탄소원자2 이외의 연결탄소원자를 포함하고 있을 수도 있다[후기 (2-4-4-4) 참조]

[0403] 한편, Z가 3환식 이상의 축합환인 경우, 식(III) 중의 탄소원자1 및 2가 각각 속하는 1개 또는 2개의 비방향족 단환과 나머지 단환과의 축합환 중에 있어서의 순열위치관계는 임의이며, 탄소원자1와 탄소원자2가 각각 상이한 비방향족 단환(각각 「비방향족 단환1」 및 「비방향족 단환2」이라고 부른다)에 속하는 경우, 이 비방향족 단환1 및 비방향족 단환2의, 축합환 중에 있어서의 순열위치관계도 임의이다.

[0404] (2-4-4-2)

[0405] 식(III)의 일태양이 되는 단위구조로서, 이하에 나타나는 식(III-1)을 들 수 있다.

[0406] [화학식 37]



[0407]

[0408] 식(III-1) 중,

[0409] Z는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 4-17원의 단환, 2환, 3환 또는 4환식의 유기기이며, 이 유기기를 구성하는 하나 또는 복수의 단환 중, 적어도 하나의 단환은 비방향족 단환이며, 최대 4개의 비방향족 단환을 갖는다. 기타 단환은 방향족환이며, 나아가 추가의 방향족 단환과 축합환을 형성하여, 5환식 이상의 다환식 유기기가 될 수도 있다.

[0410] 여기서, 비방향족 단환이란, 방향족이 아닌 단환이며, 전형적으로는 지방족 단환(지방족 복소단환을 포함할 수도 있다)이다. 비방향족 단환으로는, 상기 (1-5)를 참조할 수 있다.

[0411] 또한, 방향족 단환 또는 방향족환으로는 예를 들어, 상기 (1-3)에서 예시한 것과 동일한데, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 피렌환 등을 바람직한 것으로서 들 수 있고, 이 치환기로는, 상기 (1-3)에서 예시한 것을 들 수 있다.

[0412] 비방향족 단환에는, 그 환상 부분을 구성하는 원자군 중의 1개의 탄소원자를 각각 나타내는 식(III)에서 말하는 C, C' [이른바 상기 (1-1)에서 말하는 연결탄소원자]가 존재할 수 있다. 이 중, 연결탄소원자C는 반드시 존재하는데, 연결탄소원자C'는 임의이며, C'의 수를 나타내는 식(III) 중의 n은 0~2이며, 바람직하게는 n은 0이다.

[0413] X, Y, X', Y'는 동일 또는 상이하고, -CR¹R²-기를 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~3의 탄화수소기를 나타내는데, 임의의 연결기에 불과하므로, X, Y, X', Y'의 수(0 또는 1)를 나타내는 x, y, x', y'는 전부 0일 수도 있다.

[0414] p, q, p', q'는 결합의 손의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내는데, 0인 경우, 수소원자로 치환되는 것을 의미한다.

[0415] 이들의 결합의 손은, 방향족환을 갖는 다른 구조(단위구조A 또는 C에 상당)의 방향족환과 결합하는 것이 원칙인데, 폴리머 말단에 있어서는 폴리머 말단기[후기 (2-4-7) 참조]와 결합한다.

[0416] 폴리머쇄를 형성하기 위해서는, 적어도 2개의 결합의 손이 필요하므로, n이 0인 경우, p 및 q는 1이며; n이 1인 경우, C 및 C' (이른바 연결탄소원자)로부터 연장하는 결합의 손은 적어도 1개는 존재하는 것을 전제로 하여, p와 q 중 적어도 일방, 및 p'와 q' 중 적어도 어느 일방은 1이며; 마찬가지로, n이 2인 경우, p와 q 중 적어도 일방, 및 각각의 C'의 p'와 q' 중 적어도 어느 일방은 1이다.

[0417] 2개 이상의 결합의 손을 갖는 경우, 이들 여분의 결합의 손은, 예를 들어, 폴리머 말단기와 결합하거나, 혹은 다른 폴리머쇄 중의 방향족환과 결합하여 가교를 형성하는 것이 고려된다.

[0418] (2-4-4-3)

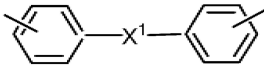
[0419] 서로 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의, 상기 식(III)의 구조가, 2가 또는 3가의 연결기와 결합하여, 이량체 또는 삼량체구조가 되어 있을 수도 있다.

[0420] 이 경우, 각각의 상기 식(III)의 구조 중의 결합의 손인 p 또는 q의 일방이, 상기 연결기와 결합한다. 그리고, n은 0이 아니고, 연결탄소원자C로부터 하나의 결합의 손, 및 연결탄소원자C'로부터 적어도 하나의 결합의 손이 제공된다.

[0421] 이러한 연결기로는 예를 들어, 단위구조A로서 이용할 수 있는 단위구조 중, 2개 또는 3개의 방향족환을 갖는 연

결기를 들 수 있고, 예를 들어, 하기 식의 2가 또는 3가의 연결기를 예시할 수 있다.

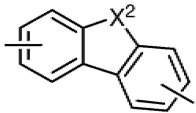
[0422] [화학식 38]



[0423]

[0424] [X^1 은, 단결합, 메틸렌기, 산소원자, 황원자, $-N(R^1)-$ 을 나타내고, R^1 은 수소원자 또는 탄소수 1~20의 탄화수소기(쇄상 탄화수소, 환상 탄화수소(방향족이어도 비방향족이어도 된다)를 포함)를 나타낸다.]

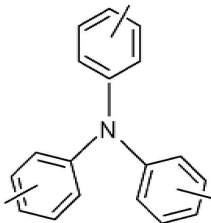
[0425] [화학식 39]



[0426]

[0427] [X^2 는, 메틸렌기, 산소원자, $-N(R^2)-$ 를 나타내고, R^2 는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 또는 탄소수 5~20의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.]

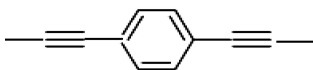
[0428] [화학식 40]



[0429]

[0430] 또는, 아세틸리드와 케톤의 부가반응에 의해, 연결탄소원자와의 공유결합을 형성할 수 있는 하기 식과 같은 2가의 연결기도 예시할 수 있다.

[0431] [화학식 41]

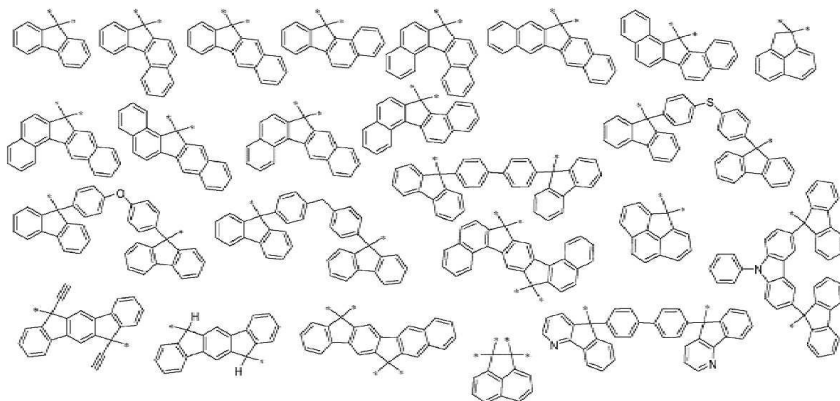


[0432]

[0433] (2-4-4-4)

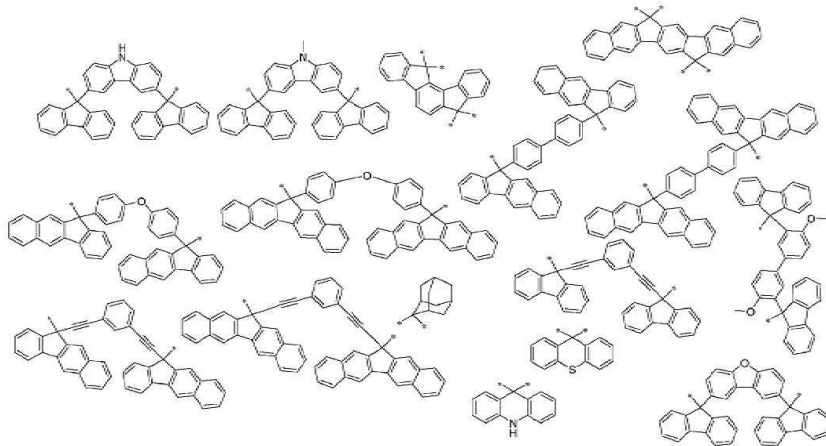
[0434] 식(III)으로 표시되는 구조를 포함하는 유기기의 구체예를 약간 들면, 하기와 같다. 말할 필요도 없이, 예시의 구조를 전체의 일부에 포함하고 있는 구조여도 된다.

[0435] [화학식 42-1]



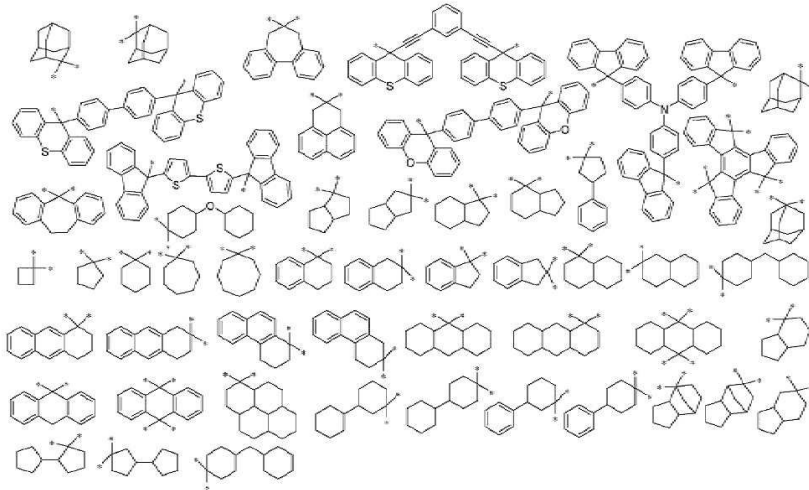
[0436]

[0437] [화학식 42-2]



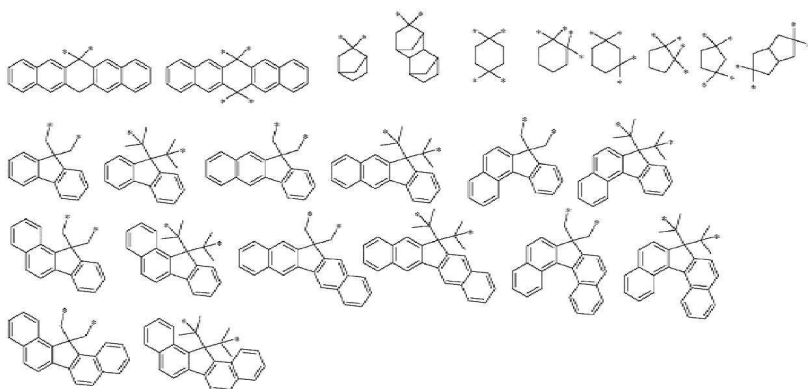
[0438]

[0439] [화학식 42-3]



[0440]

[0441] [화학식 42-4]



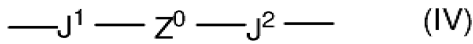
[0442]

[0443] (2-4-5)

[0444] (2-4-5-1)

[0445] 단위구조B가 식(IV)

[0446] [화학식 43]



[0447]

[0448] 를 포함하는 경우,

[0449] 식(IV)에 있어서의 Z⁰의 정의 중, 「방향족환」, 「치환기」, 「지방족환」에 대해서는 상기 (1-3), (1-5)에서 설명한 것과 동일하다.

[0450] 또한, 2개의 방향족환 잔기 혹은 지방족환 잔기가 단결합으로 연결된 유기기로는, 비페닐, 시클로헥실페닐, 비시클로헥실 등의 2개의 잔기를 들 수 있다.

[0451] J¹ 및 J²의 정의 중, 「2개의 유기기」는, 바람직하게는, 치환기로서 하이드록실기 또는 할로기(예를 들어, 불소)를 가질 수도 있는 탄소원자수 1~6의 직쇄 또는 분지의 알킬렌기이다. 직쇄알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기를 들 수 있다.

[0452] (2-4-5-2)

[0453] 서로 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의, 상기 식(IV)의 구조가, 2가 또는 3가의 연결기와 결합하여, 이량체 또는 삼량체구조로 되어 있을 수도 있다.

[0454] 이 경우, 각각의 상기 식(IV)의 구조 중의 2개의 결합의 순 중의 일방이, 상기 연결기와 결합한다.

[0455] 이러한 연결기로는 예를 들어, 단위구조A로서 이용할 수 있는 단위구조 중, 2개 또는 3개의 방향족환을 갖는 연결기를 들 수 있다.

[0456] 구체적인 2가 또는 3가의 연결기의 예로는, 상기 (2-4-4-3)을 참조할 수 있다.

[0457] (2-4-5-3)

[0458] 한편, 식(IV)에는 방향족환이 포함되는 태양을 포함하고 있으므로, 이러한 태양의 경우, 식(IV)의 방향족환과 다른 단위구조B가 결합함과 함께, 식(IV)의 일방의 결합의 순으로 단위구조A의 방향족환과 결합하면, 복합단위구조A-B와 등가인 하나의 단위구조C로서, 적어도 1개의 복합단위구조AB와 치환해도 된다.

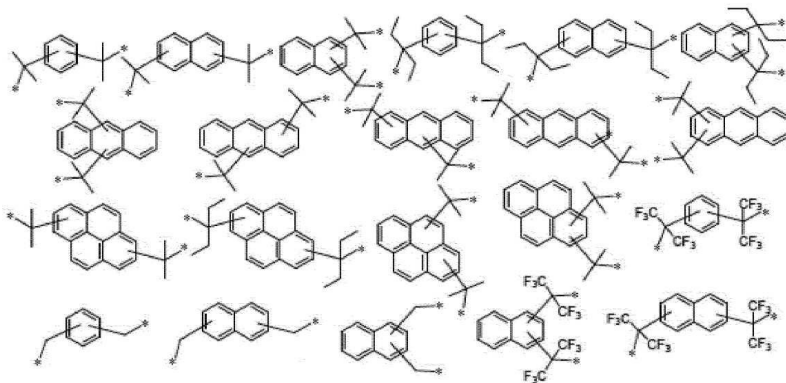
[0459] 이 때문에, 이러한 단위구조C를, 식(IV)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조에 포함해도 된다. 이 경우, 식(IV)의 다른 일방의 결합의 순은, 예를 들어, 폴리머 말단기에 결합하거나, 다른 폴리머쇄 중의 방향족환과 결합하여 가교를 형성하는 것이 고려된다.

[0460] 이러한 단위구조C의 태양은, 후기 (2-4-6)에서, 식(V)에 대하여 보다 구체적으로 설명하고 있다.

[0461] (2-4-5-4)

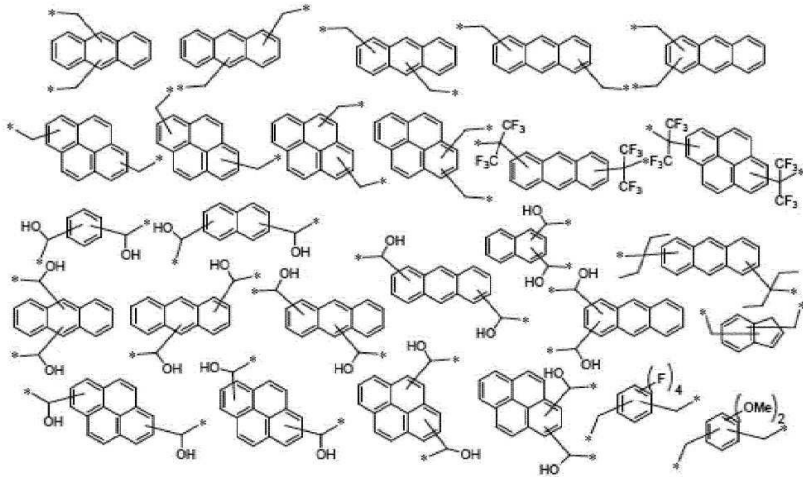
[0462] 식(IV)로 표시되는 구조를 포함하는 단위구조의 구체예를 약간 들면, 하기와 같다. *는 단위구조A와의 결합부위를 나타낸다. 말할 필요도 없이, 예시의 구조를 전체의 일부에 포함하고 있는 단위구조여도 된다.

[0463] [화학식 44-1]



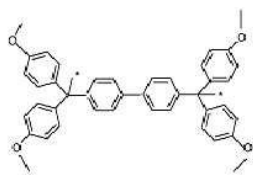
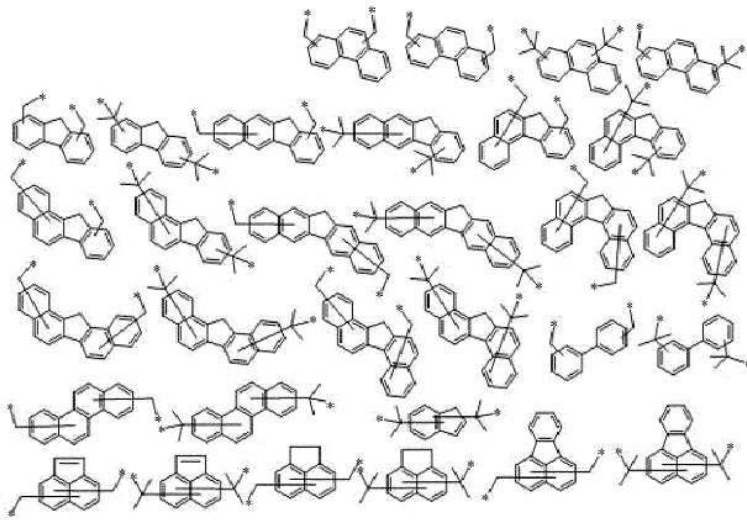
[0464]

[0465] [화학식 44-2]



[0466]

[0467] [화학식 44-3]



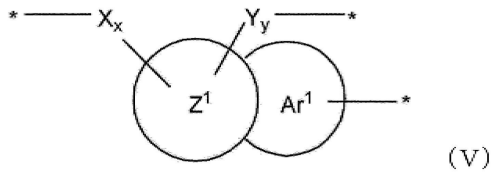
[0468]

[0469] (2-4-6)

[0470] (2-4-6-1)

[0471] 상기 (2-4-3-3), (2-4-5-3)의 태양과 마찬가지로, 상기 식(III)의 Z가 방향족환Ar¹을 포함하는 경우에 있어서, 이러한 식(III)으로부터 파생하여, 복합단위구조A-B 중 적어도 일부와 치환할 수 있는, 복합단위구조A-B와 등가인 하나의 단위구조C로서, 하기 식(V)의 구조를 포함하는 단위구조를 들 수 있다.

[0472] [화학식 45]



[0473]

[0474] 식(V) 중,

[0475] Z^1 은 적어도 1개의 비방향족 단환, Ar^1 은 Z^1 의 비방향족 단환과 축합환을 형성하고 있는 적어도 1개의 방향족 단환을 나타내고, Z 및 Ar^1 전체로서, 치환기를 갖고 있을 수도 있는, 탄소수 8~25의 2환, 3환, 4환 또는 5환식의 축합환을 구성한다. 그리고, 여기서 말하는 탄소수는, 치환기를 제외한 2환, 3환 또는 4환식의 축합환의 환골격을 구성하는 탄소원자만의 수를 의미하고, 상기 2환, 3환 또는 4환식의 축합환이 복소환인 경우의 복소환을 구성하는 헤테로원자의 수는 포함하지 않는다.

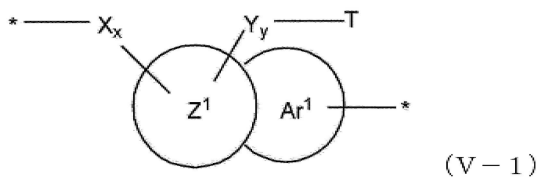
[0476] 상기 2환, 3환, 4환 혹은 5환식 유기기에 추가로, 1 또는 복수의 방향족환과 축합환을 형성하여, 6환식 이상으로 되어 있을 수도 있고, 이 6환식 이상의 축합환의 탄소수는 바람직하게는 40 이하이며, 여기서 말하는 탄소수는, 치환기를 제외한 상기 5환식 이상의 축합환의 환골격을 구성하는 탄소원자만의 수를 의미하고, 상기 6환식 이상의 축합환이 복소환인 경우의 복소환을 구성하는 헤테로원자의 수는 포함하지 않는다.

[0477] 또한, 해당 환상 유기기에 있어서의, Z^1 에 속하는 1 또는 2 이상의 비방향족 단환 및 Ar^1 에 속하는 1 또는 2 이상의 방향족 단환의 순서위치관계는 임의의 것을 포함한다. 예를 들어, Z^1 에 속하는 비방향족 단환이 2개 이상, Ar^1 에 속하는 방향족 단환이 2개 이상 있는 경우에, Z^1 에 속하는 비방향족 단환과 Ar^1 에 속하는 방향족 단환이, 교호로 배열하여 축합환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0478] 또한, X, Y, x, y는, 식(III) 중의 정의와 동일하다.

[0479] 식(V)의 일태양으로서, 하기 식(V-1)을 들 수 있다.

[0480] [화학식 46]



[0481]

[0482] [식(V-1) 중,

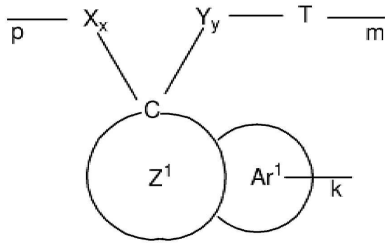
[0483] Z^1 , Ar^1 , X, Y, x 및 y는, 식(V) 중의 정의와 동일하며,

[0484] T는 폴리머 말단을 나타낸다.]

[0485] 식(V-1)에서는 연결탄소원자의 일방의 결합의 손이, 폴리머 말단T(수소원자; 수산기, 불포화 지방족 탄화수소기 등의 각종 관능기, 말단단위구조A, 다른 폴리머쇄 중의 단위구조A 등)과 결합하고 있는 경우, 복합단위구조A-B와 등가인 하나의 단위구조C로서, 적어도 1개의 복합단위구조A-B와 치환할 수도 있다. 즉, 식(V-1) 중의 상기 방향족환[식(V-1) 중의 Ar^1]과 다른 단위구조B가 결합함과 함께, 식(V-1)에 표시되는 나머지 연결탄소원자로부터의 결합의 손으로 단위구조A의 방향족환과 결합함으로써 폴리머쇄를 연장하고 있을 수도 있다.

[0486] 혹은, 식(V)의 일태양으로서, 복합단위구조A-B와 등가인 다른 단위구조C로서, 하기 식(V-2)의 구조를 포함하는 단위구조도 들 수 있다.

[0487] [화학식 47]



[0488]

[0489] 여기서, 식(V-2) 중,

[0490] Z^1 은 적어도 1개의 비방향족 단환, Ar^1 은 적어도 1개의 방향족 단환을 나타내고, Z 및 Ar^1 전체로서, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 8~17원의 2환식 이상의 축합환인 환상 유기기를 구성한다. 이 환상 유기기에 있어서의 각 방향족 단환 및 비방향족 단환의 배열·순서는 임의의 것을 포함한다.

[0491] 여기서, 「비방향족 단환」, 「방향족 단환」 또는 「방향족환」에 대해서는, 상기 (1-3), (1-5)에서 설명되어 있다.

[0492] 비방향족 단환에는, 그 환상 부분을 구성하는 원자군 중의 1개의 탄소원자를 나타내는 식(V-2)에서 말하는 C[이른바 상기 (1-1)에서 말하는 연결탄소원자]가 존재할 수 있다.

[0493] X, Y는 동일 또는 상이하고, $-CR^1R^2$ -기를 나타내고, R^1 및 R^2 는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자 또는 탄소원자수 1~3의 탄화수소기를 나타내는데, 임의의 연결기에 불과하므로, X, Y의 수(0 또는 1)를 나타내는 x, y는 전부 0일 수도 있다.

[0494] T는, 폴리머 말단기 또는 방향족환 잔기 Ar^2 를 나타내고, 이 방향족환 잔기에 대해서는 상기 (2-4-4-1)과 동일하다.

[0495] p는 단위구조A의 방향족환(단위구조C 중의 방향족환도 포함할 수 있다)과의 공유결합을 위한 1개의 결합의 수를 나타낸다.

[0496] 다른 한편으로, k, m은 단위구조B(단위구조C를 포함할 수도 있다)와의 공유결합을 위한 결합의 수의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 k는 0~2, m은 0 또는 1을 나타내고, k 및 m 중 적어도 일방은 0이 아니다(k, m이 0인 경우는, 결합의 수인 수소원자로 치환되는 것을 의미한다).

[0497] 이 때문에, 식(V-2)는, 복합단위구조A-B와 등가인 하나의 단위구조C로서, 복합단위구조A-B 중 적어도 일부로 치환될 수도 있다.

[0498] 한편, k가 2인 경우, 혹은 k가 1이고 m이 1인 경우, 여분의 결합의 수는 폴리머 말단기 또는 다른 폴리머쇄와의 가교를 형성하는 것이 된다.

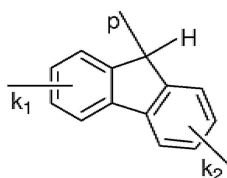
[0499] (2-4-6-2)

[0500] 보다 구체적인 구조로, 식(V), 특히 (V-1) 또는 (V-2)의 구조를 포함하는 단위구조C를 설명한다.

[0501] 예를 들어, 하기 구조는, T가 말단기인 수소원자이며, p와 k_1 , 또는 p와 k_2 에 의해, 복합단위구조A-B에 등가인 1개의 단위구조C가 될 수 있다.

[0502] 한편, k_1 과 k_2 에 의해 단위구조A로서도 기능할 수 있다.

[0503] [화학식 48]

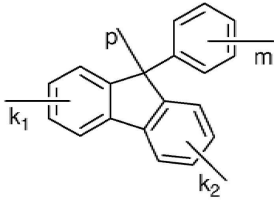


[0504]

[0505] 또한, 하기의 구조예에서는, T가 페닐기의 예를 나타내고 있다. 이 예에서는, p와 k₁, p와 k₂, 또는 p와 m에 의해, 복합단위구조A-B에 등가인 1개의 단위구조C가 될 수 있다.

[0506] 한편, k₁과 k₂, k₁과 m, 또는 k₂와 m에 의해 단위구조A로서도 기능할 수 있다.

[0507] [화학식 49]



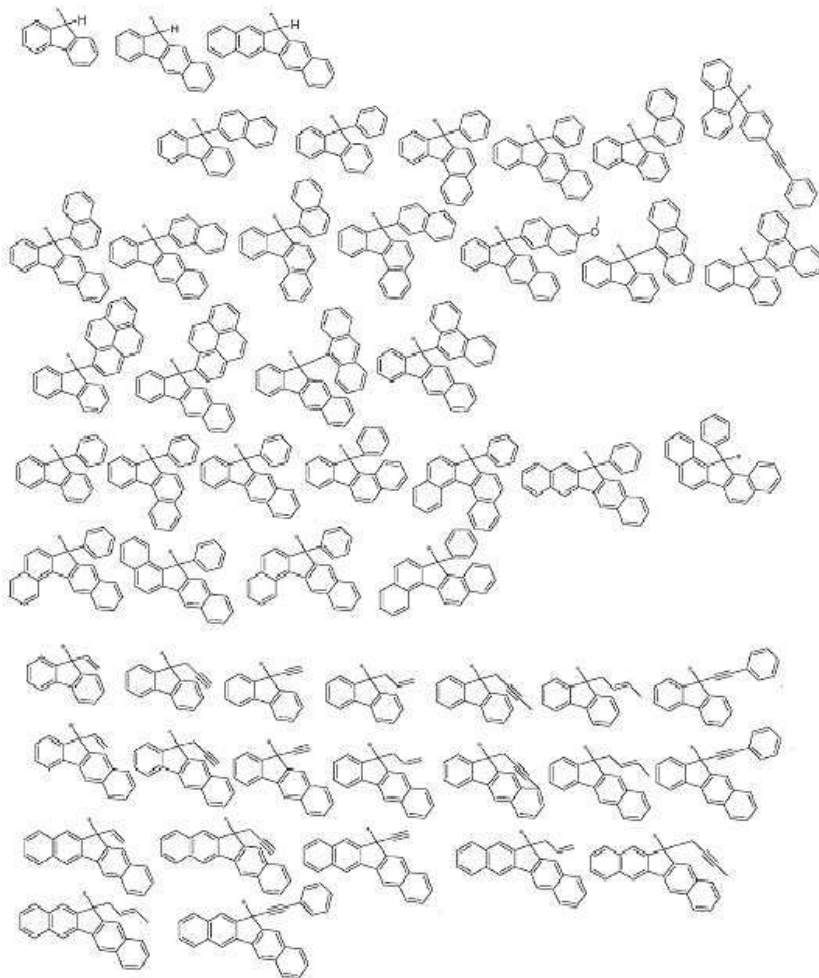
[0508]

[0509] (2-4-6-3)

[0510] 식(V)의 단위구조C(복합단위구조A-B에 등가인 1개의 단위구조)의 구체예를 약간 들면, 하기와 같다. *는 단위구조A와의 결합부위를 나타낸다.

[0511] 단위구조C에서는, 별도, 이들 구조 중의 방향족환으로부터 단위구조B와 결합하는 결합의 손이 연장하고 있는데, 하기의 구체예에서는, 이러한 결합의 손은 생략하고 있다. 말할 필요도 없이, 예시의 구조를 전체의 일부에 포함하고 있는 단위구조여도 된다.

[0512] [화학식 50]

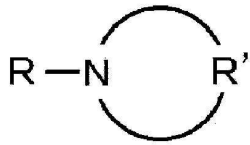


[0513]

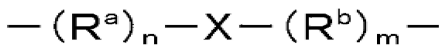
[0514] 한편, 상기 구체예에 있어서, 방향족환으로부터 결합의 손이 연장하고 있지 않은 경우, 폴리머 말단의 구체예가 된다.

- [0515] (2-4-7)
- [0516] 폴리머 말단에 있어서, 단위구조B는 폴리머 말단기와 공유결합을 형성한다. 이러한 폴리머 말단기는 단위구조A에서 유래하는 방향족환이어도 되고, 그렇지 않아도 된다.
- [0517] 폴리머 말단기로는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~30의 방향족환 잔기, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 불포화 탄화수소기, 수산기 또는 수소원자 등을 들 수 있다.
- [0518] (2-5: 노볼락 수지 합성방법)
- [0519] 본원 발명의 일태양인 노볼락 수지는, 공지의 방법에 의해 조제할 수 있다.
- [0520] 예를 들어, H-A-H로 표시되는 방향족환함유 화합물과 OHC-B, O=C-B, HO-B-OH, RO-B-OR 등으로 표시되는 함산소 화합물을 축합시킴으로써 조제할 수 있다. 여기서, 식 중, -A-는 단위구조A, -C(B)- 혹은 -B-는 단위구조B에 상당한다. R은 탄소원자수 약 1~3의 알킬기를 나타낸다. 방향족환함유 화합물, 함산소 화합물은 모두 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이 축합반응에 있어서는, 방향족환함유 화합물 1몰에 대하여, 함산소 화합물을 0.1~10몰, 바람직하게는 0.1~2몰의 비율로 이용할 수 있다.
- [0521] 축합반응에서 이용되는 촉매로는, 예를 들어 황산, 인산, 과염소산 등의 무기산류, p-톨루엔설폰산, p-톨루엔설폰산일수화물, 메탄설폰산, 트리플루오로메탄설폰산 등의 유기설폰산류, 포름산, 옥살산 등의 카르본산류를 사용할 수 있다. 촉매의 사용량은, 사용하는 촉매의 종류에 따라 상이한데, 방향족환함유 화합물(복수 종의 경우는 그들의 합계) 100질량부에 대하여, 통상 0.001~10,000질량부, 바람직하게는 0.01~1,000질량부, 보다 바람직하게는 0.05~100질량부이다.
- [0522] 축합반응은 무용제로도 행해지는데, 통상은 용제를 이용하여 행해진다. 용제로는 반응기질을 용해할 수 있고, 반응을 저해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 4-메틸테트라하이드로피란, 디옥산, 1,2-디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 톨루엔, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 축합반응온도는 통상 40℃~200℃, 바람직하게는 100℃~180℃이다. 반응시간은 반응온도에 따라 상이한데, 통상 5분~50시간, 바람직하게는 5분~24시간이다.
- [0523] 본 발명의 일태양에 따른 노볼락 수지의 중량평균 분자량은, 통상 500~100,000, 바람직하게는 600~50,000, 700~10,000, 또는 800~8,000이다.
- [0524] [3. 레지스트 하층막 형성 조성물[7]]
- [0525] (3-1)
- [0526] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물은, 열산발생제, 자기가교성 폴리머[1], 및 용제를 포함한다. 임의선택적으로, 가교제나 계면활성제를 추가로 포함할 수도 있다.
- [0527] 자기가교성 폴리머[1]에 대해서는, 상기 [2. 자기가교성 폴리머[1]]에서 이미 설명하였다.
- [0528] (3-2: 열산발생제)
- [0529] (3-2-1)
- [0530] 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 임의의 열산발생제를 이용할 수 있는데, 바람직하게는, 하기 식 (1)의 열산활성제를 이용할 수 있다.
- [0531] [화학식 51]
- [0532]
$$[(A^1 (SO_3)_n]^{n-} (B^1 H)^{n+} \quad (1)$$
- [0533] 여기서, 식(1) 중,
- [0534] A¹은, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 치환되어 있을 수도 있는 방향족환 잔기이며, 바람직하게는 메틸기, 트리플루오로메틸기, 나프틸기, 노보나닐메틸기, 디메틸페닐기 또는 톨릴기이다.
- [0535] 여기서, 「방향족환」 및 「잔기」에 대해서는, 각각 상기 (1-3) 및 (1-2)를 참조할 수 있다.

- [0536] 식(1) 중, n은 설포산음이온기의 수를 나타내고, 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다.
- [0537] 식(1) 중, B¹은 1종 또는 2종 이상의 반대염기이며, 일산염기이거나, 또는 이산염기 혹은 삼산염기의 일산염기 부분을 나타낸다. 이 때문에, B¹이 이산염기 또는 삼산염기인 경우, B¹에 상당하는 것이 2개 또는 3개 있으며, 그것이 서로 공유결합하고 있게 된다.
- [0538] 그리고, A¹과 B¹은 단결합 또는 연결기에 의해 연결되어 있을 수도 있다. 반대염기B¹ 중, 적어도 1종 이상의 염기가 피리딘보다 큰 pKa를 갖는 것이 바람직하다.
- [0539] 한편, 본 발명에 있어서, 피리딘보다 큰 pKa를 갖는 염기, 바람직하게는 6.5 이상의 pKa를 갖는 염기의 구체예로는, N-메틸모르폴린, N,N-디에틸아닐린, N-이소부틸모르폴린, N-알릴모르폴린 등을 들 수 있다.
- [0540] pKa의 측정에는, 예를 들어 전위차적정법[예를 들어, S.Xu et al., “Dissociation constants of alkanolamines”, Can. J. Chem.71, 1048(1993) 참조]에 의해, 수중에서의 pKa값, 바람직하게는 25℃에 있어서의 수중에서의 pKa값을 측정하여 비교할 수 있다. R.Linnell, J. Org. Chem. 1960, 25, 2, 290-290; 코타케 무니오 감수: “대유기화학 별권2, 유기화학상수편람”, p.584(1963), (아사쿠라서점); H.K.Hall Jr. et al., Tetrahedron Letters 53(2012) 1830-1832 등도 참고로 할 수 있다.
- [0541] (3-2-2)
- [0542] 바람직하게는, 상기 (3-2-1)의 식(1)에 있어서의 반대염기B¹은 R^IR^{II}R^{III}N이다.
- [0543] [식 중,
- [0544] R^I 및 R^{II}는 각각 독립적으로, 수소원자, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,
- [0545] R^I과 R^{II}는 헤테로원자를 개재하거나, 혹은 헤테로원자를 개재하지 않고 환을 형성하고 있을 수도 있고, 또는 방향족환을 개재하여 환을 형성하고 있을 수도 있고, 헤테로원자는 바람직하게는 산소원자, 질소원자 또는 황원자이며,
- [0546] R^{III}은 수소원자, 치환되어 있을 수도 있는 방향족환 잔기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,
- [0547] R^I과 R^{II}가 환을 형성하고 있지 않을 때, R^{III}은 수소원자, 또는 치환되어 있을 수도 있는 방향족환 잔기이다].
- [0548] 보다 바람직하게는, 성분(a)의 식(1)에 있어서의 반대염기B¹은,
- [0549] [화학식 52]
- [0550]
$$R^1R^2R^3N \quad (2)$$
- [0551] [식(2) 중,
- [0552] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,
- [0553] R³은 수소원자, 치환되어 있을 수도 있는 방향족기, 바람직하게는 치환되어 있을 수도 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피레닐, 또는 페난트레닐기를 나타낸다.],
- [0554] 또는
- [0555] 하기 식(3)의 환상 아민 화합물:
- [0556] [화학식 53]



- [0557]
- [0558] [식(3) 중,
- [0559] R은,
- [0560] 수소원자;
- [0561] 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 아마이드기, 알데히드기, (메트)아크릴로일기, 할로겐 원자(예를 들어, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 혹은 탄소수 1~10의 알콕시기가 치환해 있을 수도 있고, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 1~10의 하이드록시 알킬기, 탄소수 6~40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 혹은 에스테르결합을 포함하는 유기기; 또는
- [0562] 그들을 조합한 기이며,
- [0563] R' 는 방향족환으로서, 식(3) 중의 환상 아민의 환과 축합한 방향족환, 또는
- [0564] [화학식 54]



- [0565]
- [0566] 이며,
- [0567] R^a 및 R^b는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 알킬렌기를 나타내고,
- [0568] X는 O, S, SO₂, CO, CONH, COO, 또는 NH이며,
- [0569] n 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.]
- [0570] 로 표시되는 염기이다.
- [0571] 바람직하게는, 식(3) 중의 R은, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 이소부틸기, 알릴기, 또는 시아노메틸기이다.
- [0572] 또한, 바람직하게는, 식(II) 중의 R' 가,
- [0573] [화학식 55]



- [0574]
- [0575] 로 표시되고, n 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.
- [0576] (3-2-3)
- [0577] 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A¹의 정의 중, 혹은 상기 (3-2-2)의 R^IR^{II}R^{III}N 중의 R^I, R^{II}, R^{III}의 정의 중, 혹은 R¹R²R³N 중의 R¹, R²의 정의 중에 있어서의, 「직쇄, 분지의 포화의 지방족 탄화수소기」로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있다.
- [0578] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A¹에 있어서의, 「환상의 포화의 지방족 탄화수소기」로는, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기,

2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.

[0579] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A^1 의 정의 중, 혹은 상기 (3-2-2)의 $R^I R^{II} R^{III} N$ 중의 R^I , R^{II} , R^{III} 의 정의 중, 혹은 식(2) 중의 R^1 , R^2 의 정의 중에 있어서의, 「직쇄, 분지의 불포화의 지방족 탄화수소기」로는, 예를 들어 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-3-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에테닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-메틸-1-펜테닐기, 1-메틸-2-펜테닐기, 1-메틸-3-펜테닐기, 1-메틸-4-펜테닐기, 1-n-부틸에테닐기, 2-메틸-1-펜테닐기, 2-메틸-2-펜테닐기, 2-메틸-3-펜테닐기, 2-메틸-4-펜테닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 3-메틸-3-펜테닐기, 3-메틸-4-펜테닐기, 3-에틸-3-부테닐기, 4-메틸-1-펜테닐기, 4-메틸-2-펜테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 4-메틸-4-펜테닐기, 1,1-디메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-3-부테닐기, 1,2-디메틸-1-부테닐기, 1,2-디메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-3-부테닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에테닐기, 1,3-디메틸-1-부테닐기, 1,3-디메틸-2-부테닐기, 1,3-디메틸-3-부테닐기, 1-i-부틸에테닐기, 2,2-디메틸-3-부테닐기, 2,3-디메틸-1-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-3-부테닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부테닐기, 1-에틸-1-부테닐기, 1-에틸-2-부테닐기, 1-에틸-3-부테닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부테닐기, 2-에틸-2-부테닐기, 2-에틸-3-부테닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에테닐기, 1-메틸-1-에틸-2-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필-1-프로페닐기, 1-i-프로필-2-프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0580] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A^1 의 정의 중에 있어서의, 「환상의 불포화의 지방족 탄화수소기」로는, 예를 들어 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-시클로펜틸기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜틸기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0581] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A^1 의 정의 중에 있어서의, 혹은 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의, 「방향족환 잔기」 중, 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, 2,3-디메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2,5-디메틸페닐기, 2,6-디메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, o-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-니트로페닐기, 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, 1-피레닐기, 2-피레닐기 및 3-피레닐기 등을 들 수 있다.

[0582] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A^1 의 정의 중에 있어서의, 「방향족환 잔기」 중 방향족 복소환 잔기로는, 예를 들어 푸라닐기, 티오펜기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라닐기, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 퀴놀리디닐기, 인돌릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 크로메닐기, 티안트레닐기, 페노티아지닐기, 페녹사지닐기, 크산테닐기, 아크리디닐기, 페나지닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0583] $R^I R^{II} R^{III} N$ 중의 R^{III} 의 정의 중, 혹은 $R^1 R^2 R^3 N$ 중의 R^3 의 정의 중에 있어서의, 「방향족환」 또는 「방향족환」도,

위에 예시한 것과 동일하다.

[0584] 또한, 상기 (3-2-1)의 식(1)의 A¹의 정의 중, 혹은 상기 (3-2-2)의 R^IR^{II}R^{III}N 중의 R^I, R^{II}, R^{III}의 정의 중, 혹은 상기 (3-2-2)의 식(2) 중의 R¹, R², R³의 정의 중, 혹은 상기 (3-2-2)의 R^a, R^b의 정의 중에 있어서, 「치환되어 있을 수도 있다」에 대응하는 치환기로는, 예를 들어 니트로기, 아미노기, 시아노기, 설포기, 하이드록시기, 카르복실기, 알데히드기, 프로파길아미노기, 프로파길옥시기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 탄소원자수 6~40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 들 수 있다.

[0585] 한편, 상기 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기에 대해서는, 후기 (3-2-4)의 예시를 참조할 수 있다.

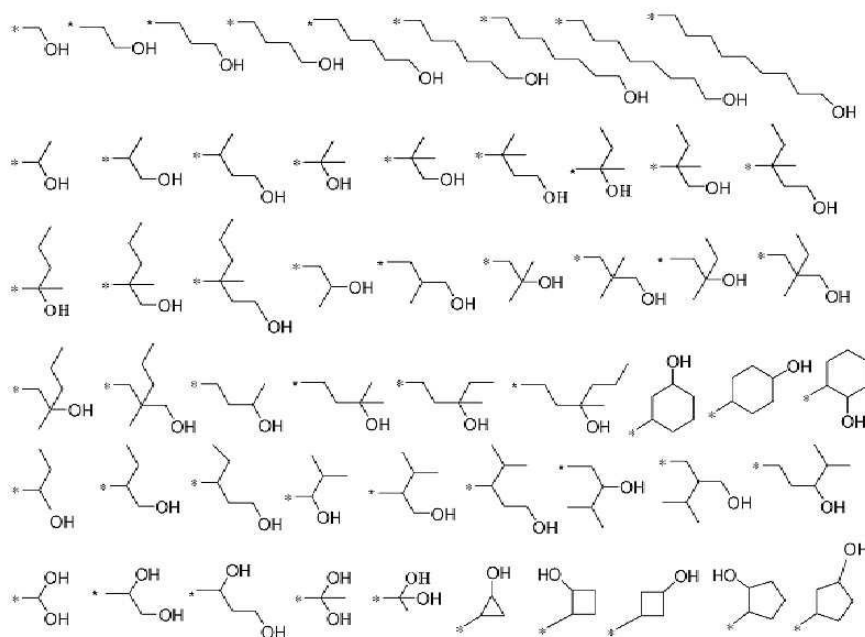
[0586] 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「알콕시기」로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기, 및 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0587] 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중, 혹은 R^a, R^b의 정의 중에 있어서의 「알킬렌기」에 대해서는, 이 항목(3-2-3) 중의 상기 「직쇄, 분지의 포화의 지방족 탄화수소기」 및 「환상의 포화의 지방족 탄화수소기」에 예시되는 알킬기의 수소원자를 추가의 결합의 손을 치환하여 얻어지는 알킬렌기를 예시할 수 있다.

[0588] 또한, 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「알케닐기」에 대해서는, 이 항목(3-2-3) 중의 상기 「직쇄, 분지의 불포화의 지방족 탄화수소기」 및 「환상의 불포화의 지방족 탄화수소기」의 예시를 참조할 수 있다.

[0589] 또한, 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「하이드록시알킬기」에 대해서는, 예를 들어 하기와 같은 유기기를 예시할 수 있다. 식 중의 *는 결합의 손이 연장하는 탄소원자를 나타낸다.

[0590] [화학식 56]

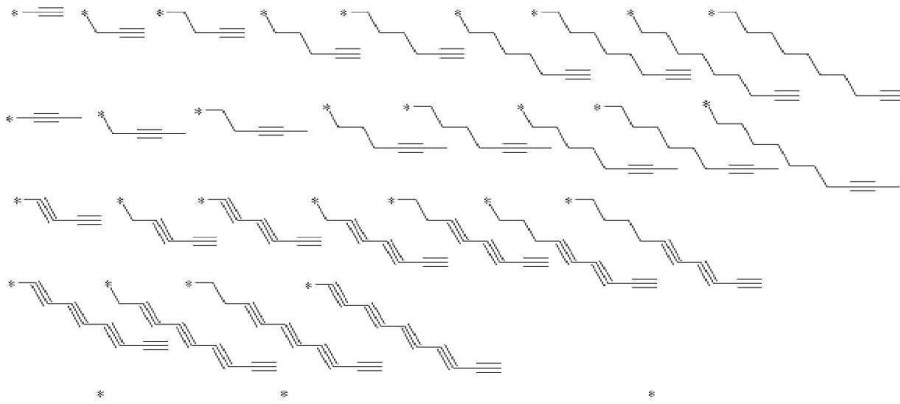


[0591]

[0592] 또한, 상기 (3-2-2)의 식(II)의 R의 정의 중에 있어서의 「알키닐기」에 대해서는, 지방족 탄화수소쇄에 결합한

태양(쇄의 말단에 결합, 혹은 쇠의 중간부분에 삽입)이나, 상기 태양에 있어서 추가로 헤테로원자(산소원자, 질소원자 등)를 포함하는 태양, 혹은 복수의 알킬닐기가 연결한 태양 등을 포함하고, 예를 들어 하기와 같은 유기기를 예시할 수 있다. 식 중의 *는 결합의 손이 연장하는 탄소원자를 나타낸다.

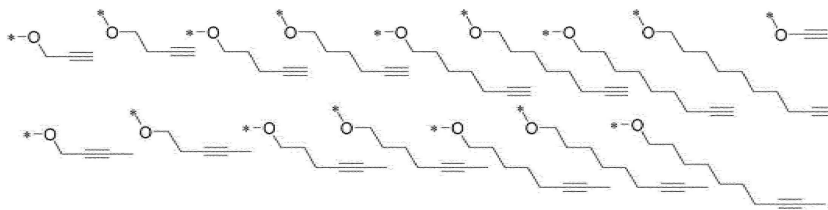
[0593] [화학식 57]



[0594]

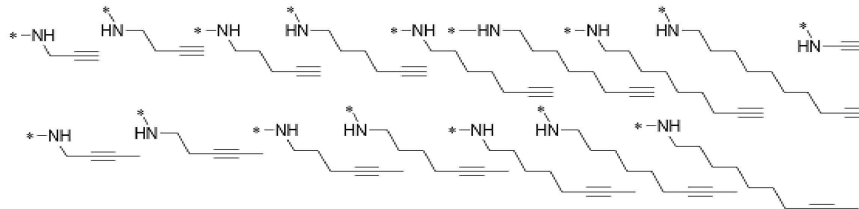
[0595] 이하의 예는, R의 쇠의 중간부분에 헤테로원자가 결합하는 태양이다.

[0596] [화학식 58-1]



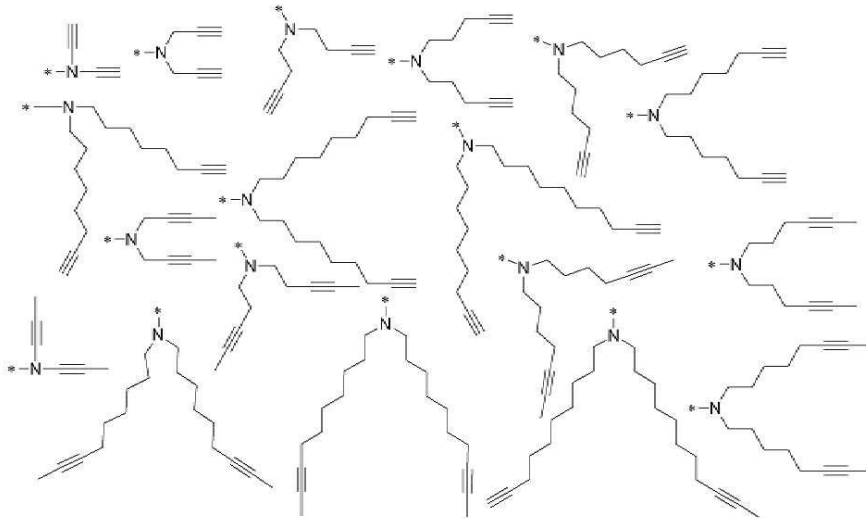
[0597]

[0598] [화학식 58-2]



[0599]

[0600] [화학식 58-3]



[0601]

[0602] (3-2-4)

[0603] 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「에테르결합을 포함하는 유기기」는, $R^{11}-O-R^{11}$ (R^{11} 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기, 나프틸기, 나프틸렌기, 안트라닐기, 피레닐기를 나타낸다.)로 표시되는 에테르 화합물의 잔기로 할 수 있고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기를 포함하는 에테르결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

[0604] 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「케톤결합을 포함하는 유기기」는, $R^{21}-C(=O)-R^{21}$ (R^{21} 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기, 나프틸기, 나프틸렌기, 안트라닐기, 피레닐기를 나타낸다.)로 표시되는 케톤 화합물의 잔기로 할 수 있고, 예를 들어 아세톡시기나 벤조일기를 포함하는 케톤결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

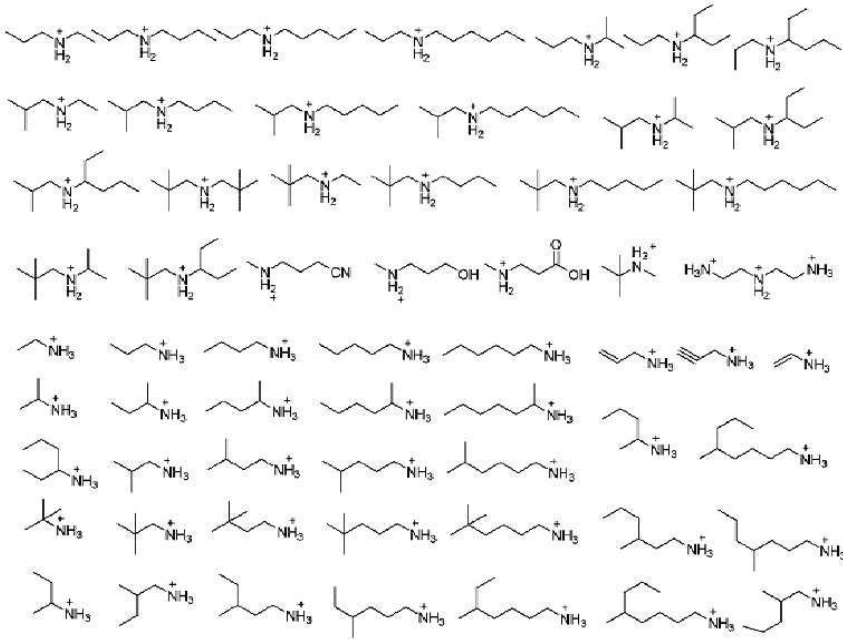
[0605] 상기 (3-2-2)의 식(3)의 R의 정의 중에 있어서의 「에스테르결합을 포함하는 유기기」는, $R^{31}-C(=O)O-R^{31}$ (R^{31} 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기, 나프틸기, 나프틸렌기, 안트라닐기, 피레닐기를 나타낸다.)로 표시되는 에스테르 화합물의 잔기로 할 수 있고, 예를 들어 메틸에스테르나 에틸에스테르, 페닐에스테르 등의 에스테르결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

[0606] (3-2-5)

[0607] 식(1)로 표시되는 열산발생제로는, 하기에 표시되는 반대염기양이온의 예와 설펡산음이온의 예 중 적어도 1개씩을 전하가 중성이 되도록 임의로 조합한 것을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

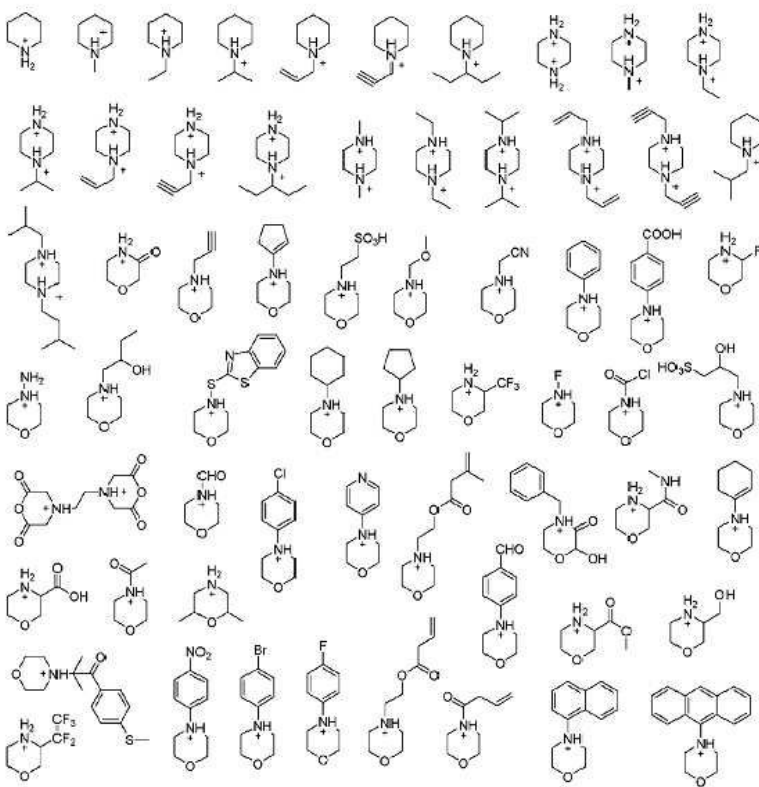
[0608] (3-2-5-1: 반대염기양이온의 예)

[0613] [화학식 59-3]



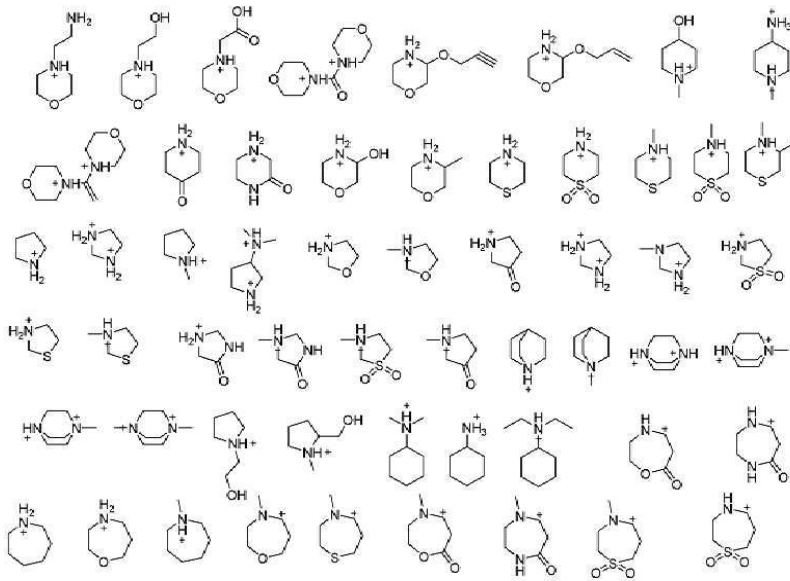
[0614]

[0615] [화학식 59-4]



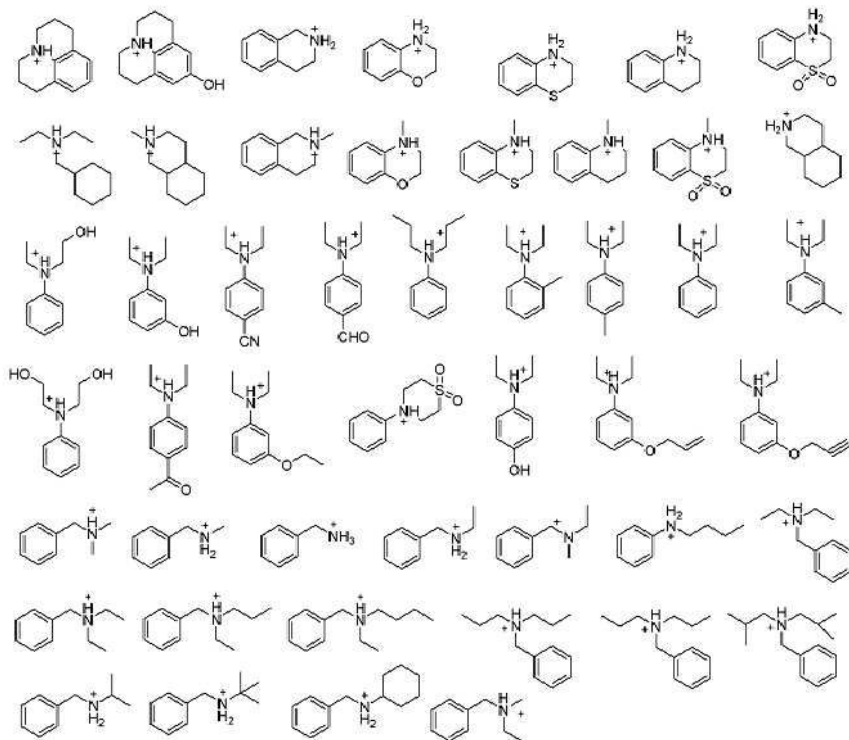
[0616]

[0617] [화학식 59-5]



[0618]

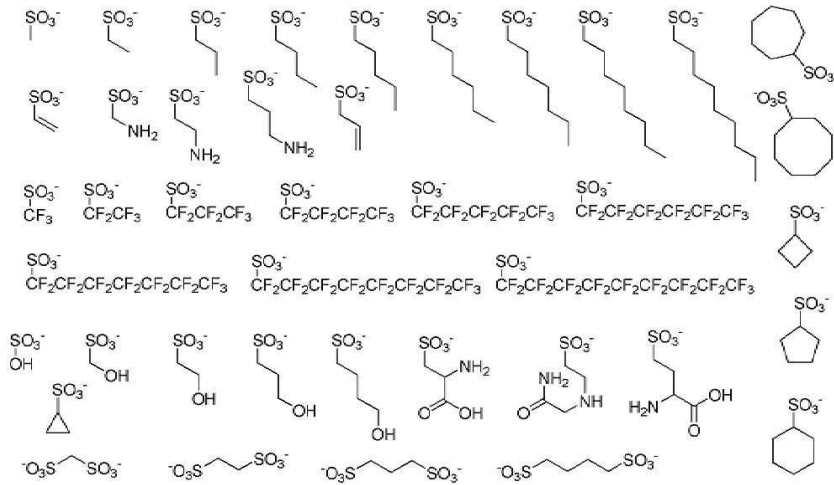
[0619] [화학식 59-6]



[0620]

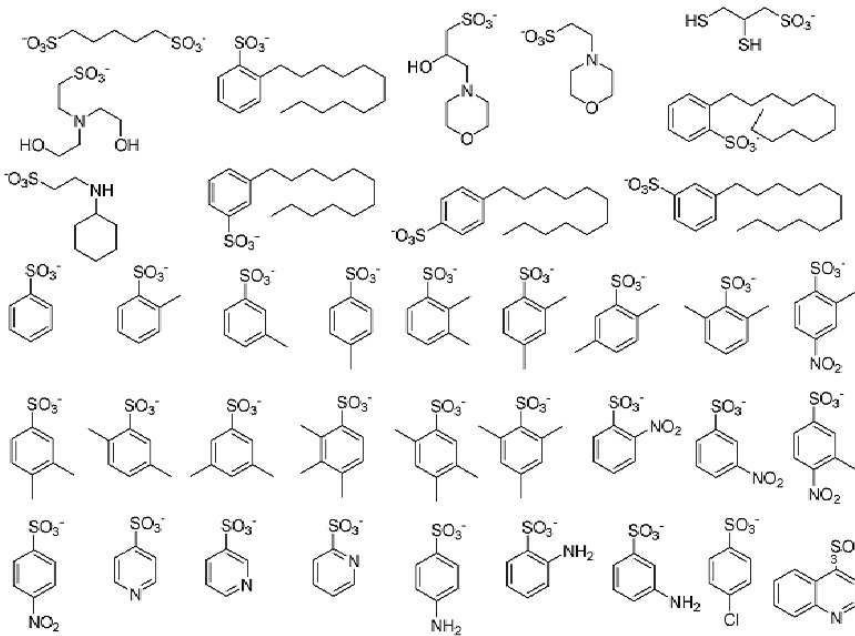
[0621] (3-2-5-2: 설펜산음이온의 예)

[0622] [화학식 60-1]



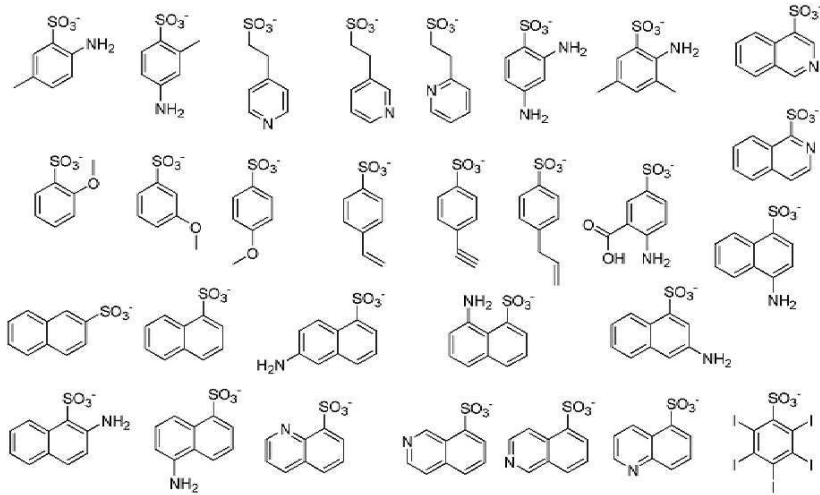
[0623]

[0624] [화학식 60-2]



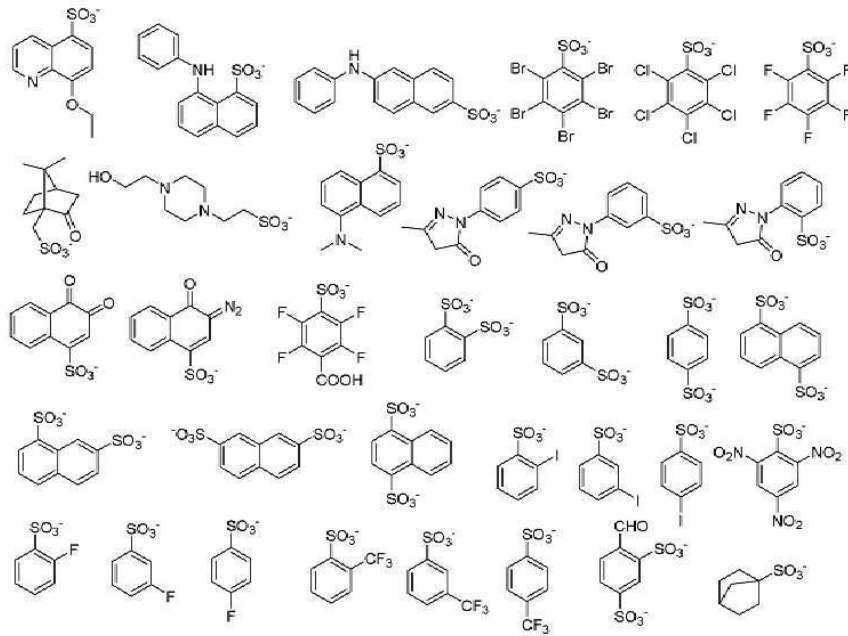
[0625]

[0626] [화학식 60-3]



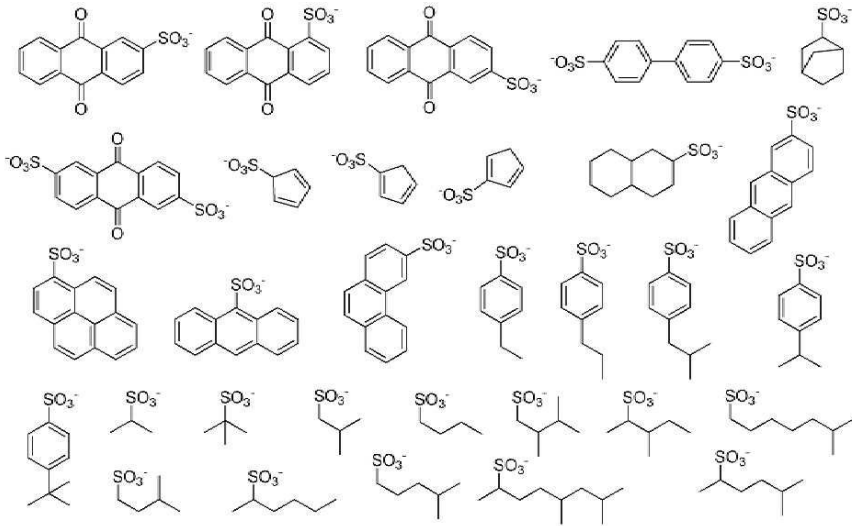
[0627]

[0628] [화학식 60-4]



[0629]

[0630] [화학식 60-5]

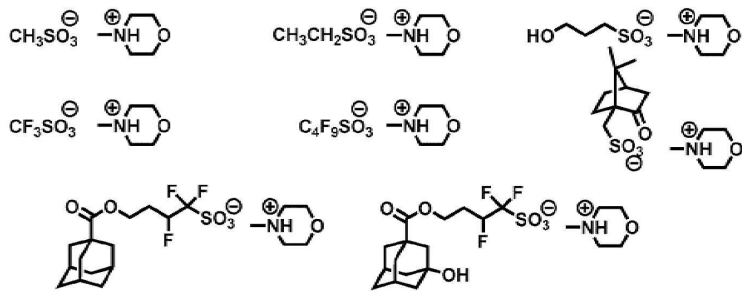


[0631]

[0632] (3-2-6)

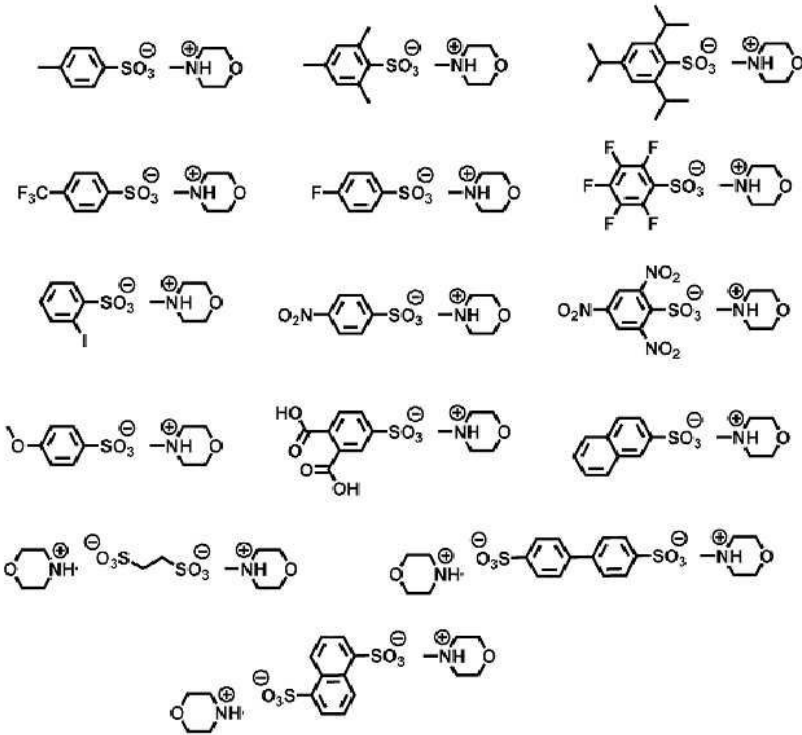
[0633] 보다 구체적으로는 이하의, 반대음이양이온과 설포산음이온의 조합인 열산발생체의 예를 들 수 있는데 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0634] [화학식 61-1]



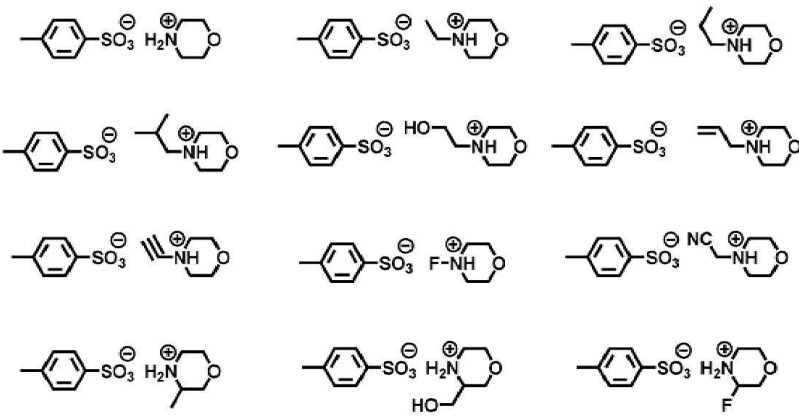
[0635]

[0636] [화학식 61-2]



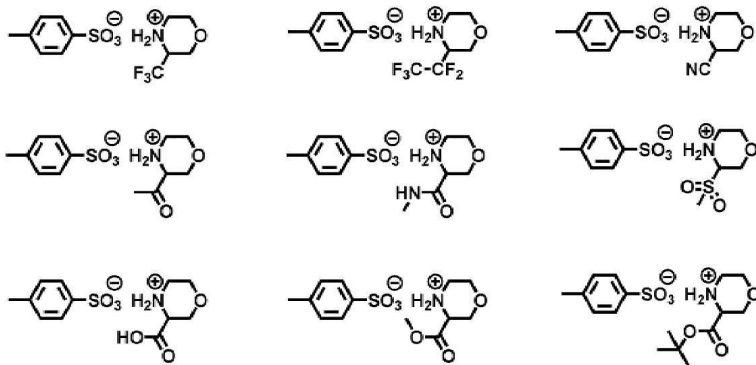
[0637]

[0638] [화학식 62-1]



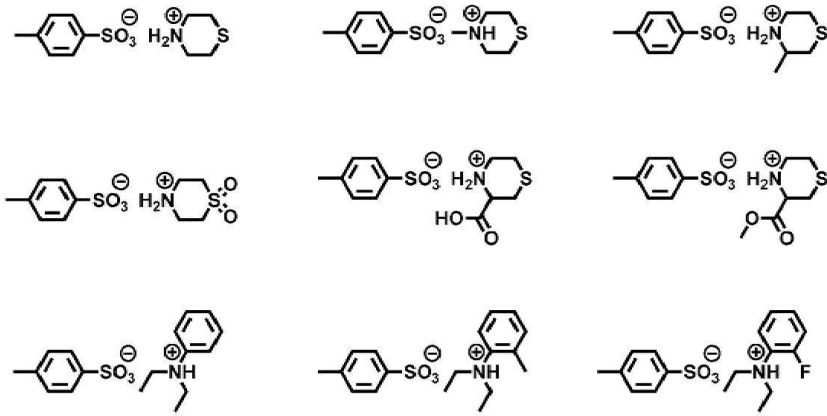
[0639]

[0640] [화학식 62-2]



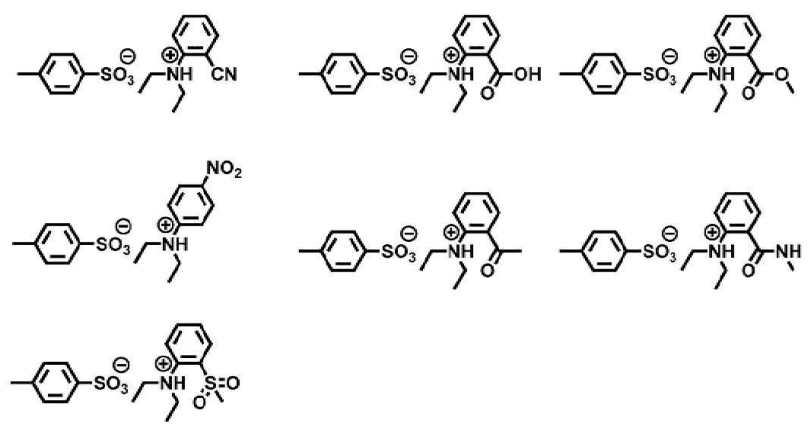
[0641]

[0642] [화학식 63-1]



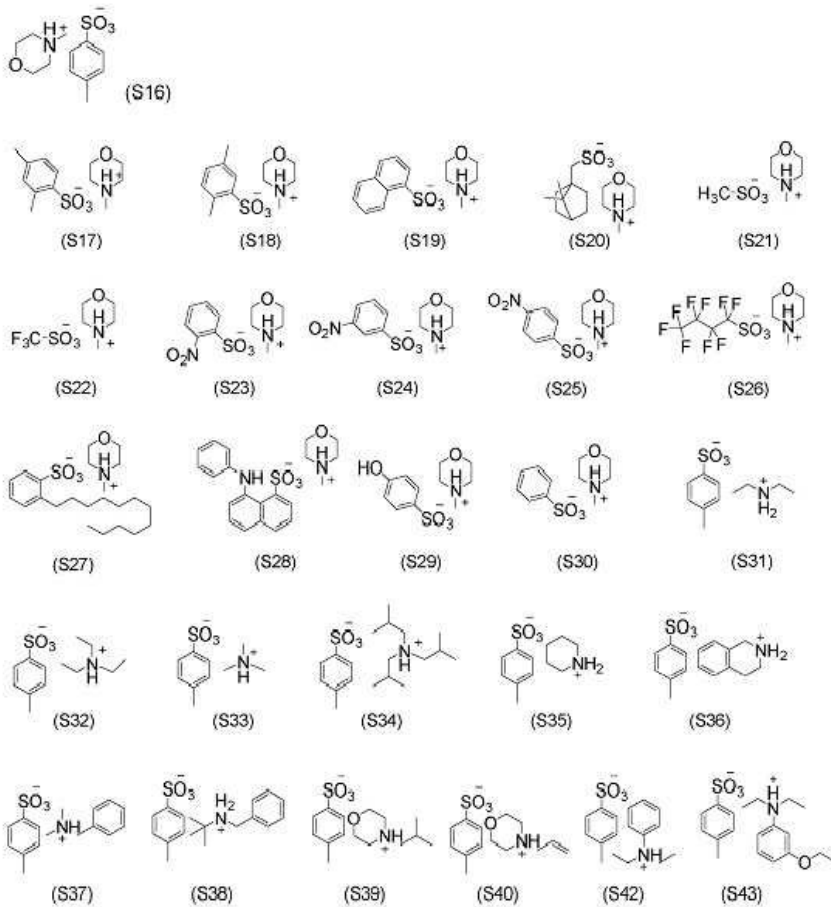
[0643]

[0644] [화학식 63-2]



[0645]

[0646] [화학식 64]



[0647]

[0648] (3-2-7)

[0649] 열산발생제량은 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 전체고형분에 대하여, 0.0001~20질량%, 바람직하게는 0.0005~10질량%, 더욱 바람직하게는 0.01~3질량%이다.

[0650] 또한, 본 발명의 일태양에 따른 열산발생제의 열분해개시온도, 즉 열산발생온도는 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 100℃ 이상, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이며, 다른 한편으로, 바람직하게는 400℃ 이하이다.

[0651] (3-3: 용제)

[0652] (3-3-1)

[0653] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물은, 용제를 포함한다.

[0654] 해당 용제는, 열산발생제, 자기가교성 폴리머[1], 및 필요에 따라 첨가되는 임의성분을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 특히, 나노임프린트용에 균일한 용액상태로 이용되는 경우에는, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피공정에 일반적으로 사용되는 용제를 병용하는 것이 주장된다.

[0655] 그러한 용제로는, 예를 들어, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 메틸이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 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, 에틸렌글리콜모노에틸

에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 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-메틸프로피온산메틸, 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-헥탄온, 3-헥탄온, 4-헥탄온, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 4-메틸-2-펜탄올, 및 γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0656] (3-3-2)

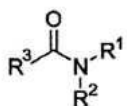
[0657] 또한, 산열발생제, 자기가교성 폴리머[1], 더 나아가서는 임의성분(아미노플라스틱 가교제 또는 페노플라스틱 가교제 등)의 균일용해성의 관점에서는, 용제로서 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 이러한 용제로서 바람직한 것으로서, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에토시키아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸을 들 수 있다.

[0658] 이들 중에서도 프로필렌글리콜계 용제(프로필렌글리콜모노메틸에테르 등), 옥시이소부티르산에스테르계 용제(2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸 등), 또는 부틸렌글리콜계 용제가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 이들 중에서도, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸, 유산에틸, 시클로헥사논이며, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸, 유산에틸, 시클로헥사논이 가장 바람직하다.

[0659] (3-3-3)

[0660] 또한, 비점이 160℃ 이상인 용제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 국제공개 제2018/131562호(A1)에 기재된 하기의 화합물을 이용할 수 있다.

[0661] [화학식 65]



[0662] 식(i)

[0663] 식(i)

[0664] (식(i) 중의 R¹, R² 및 R³은 각각 수소원자, 산소원자, 황원자 또는 아미드결합으로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~20의 알킬기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 되고, 서로 결합하여 환구조를 형성해도 된다.)

[0665] 혹은, 일본특허공개 2021-84974호 기재된, 1,6-디아세톡시헥산(비점 260℃), 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르(비점 242℃), 기타, 해당 공개공보의 단락 0082에 기재된 다양한 고비점 용매를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0666] 혹은, 일본특허공개 2019-20701호에 기재된, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(비점 213℃), 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(비점 217℃), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트(비점 247℃), 디프로필렌글리콜디메틸에테르(비점 171℃), 디프로필렌글리콜모노메틸에테르(비점 187℃), 디프로필렌글리콜모노부틸에테르(비점 231℃), 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르(비점 242℃), γ -부티로락톤(비점 204℃), 벤질알코올(비점 205℃), 프로필렌카보네이트(비점 242℃), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(비점 275℃), 1,6-디아세톡시헥산(비점 260℃), 디프로필렌글리콜(비점 230℃), 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트(비점 232℃), 기타, 해당 공개공보의 단락 0023~0031에 기재된 다양한 고비점 용매를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0667] (3-4: 기타임의성분)

[0668] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 이외에 필요에 따라 가교제, 계면활성제, 흡광제, 레올로지조정제, 점착보조제 등을 포함할 수 있다.

[0669] (3-4-1: 아미노플라스틱 가교제)

[0670] 아미노플라스틱 가교제로는, 고도로 알킬화, 알콕시화, 또는 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 요소, 그들의 폴리머 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이며, 메톡시메틸화 글리콜우릴, 부톡시메틸화 글리콜우릴, 메톡시메틸화 멜라민, 부톡시메틸화 멜라민, 메톡시메틸화 벤조구아나민, 부톡시메틸화 벤조구아나민, 메톡시메틸화 요소, 부톡시메틸화 요소, 메톡시메틸화 티오요소, 또는 메톡시메틸화 티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

[0671] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

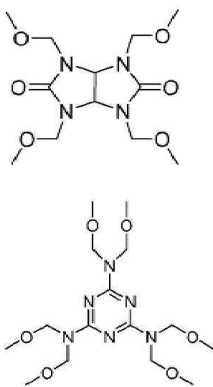
[0672] 바람직하게는, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 및 헥사메톡시메틸멜라민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0673] 아미노플라스틱 가교제는, 어느 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 아미노플라스틱 가교제는, 자체 공지의 방법 또는 그에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0674] 아미노플라스틱 가교제의 사용량은, 사용하는 도포용매, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동하는데, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 0.5질량% 이상, 또는 1.0질량% 이상이며, 80질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 20질량% 이하, 또는 10질량% 이하이다.

[0675] 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0676] [화학식 66]



[0677]

[0678] (3-4-2: 페노플라스틱 가교제)

[0679] 페노플라스틱 가교제로는, 고도로 알킬화, 알콕시화, 또는 알콕시알킬화된 방향족 화합물, 그들의 폴리머 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 1분자 중에 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이며, 2,6-디하이드록시페

틸-4-메틸페놀, 2,4-디하이드록시메틸-6-메틸페놀, 비스(2-하이드록시-3-하이드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-하이드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 비스(3-포르밀-4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)포르밀메탄, α, α-비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-4-포르밀톨루엔 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

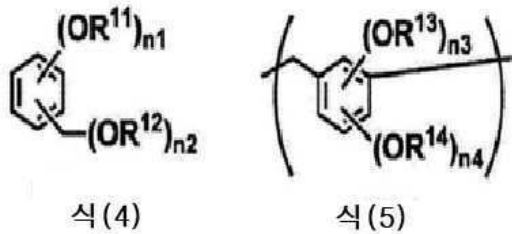
[0680] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0681] 페노플라스트 가교제는, 어느 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 페노플라스트 가교제는, 자체 공지의 방법 또는 그에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0682] 페노플라스트 가교제의 사용량은, 사용하는 도포용매, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상에 따라 변동하는데, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 0.5질량% 이상, 또는 1.0질량% 이상이며, 80질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 20질량% 이하, 또는 10질량% 이하이다.

[0683] 이러한 화합물은 상기 서술한 것 외에도 하기 식(4)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(5)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 예로서 들 수 있다.

[0684] [화학식 67]

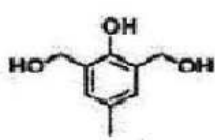


[0685] 상기 R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기이며, 이들 알킬기는 상기 서술한 예시를 이용할 수 있다. n₁은 1~4의 정수이며, n₂는 1~(5-n₁)의 정수이며, (n₁+n₂)는 2~5의 정수를 나타낸다. n₃은 1~4의 정수이며, n₄는 0~(4-n₃)이며, (n₃+n₄)는 1~4의 정수를 나타낸다. 올리고머 및 폴리머는 반복단위구조의 수가 2~100, 또는 2~50인 범위에서 이용할 수 있다.

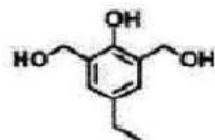
[0687] 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0688]

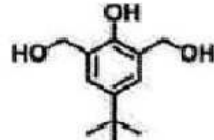
[화학식 68-1]



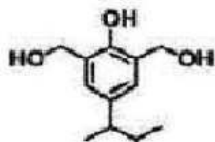
식(4-1)



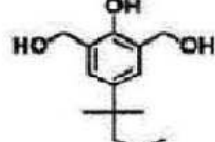
식(4-2)



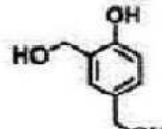
식(4-3)



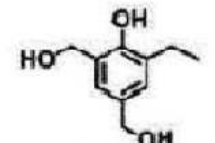
식(4-4)



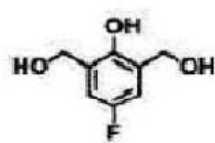
식(4-5)



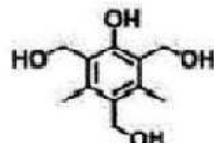
식(4-6)



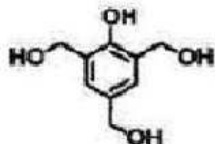
식(4-7)



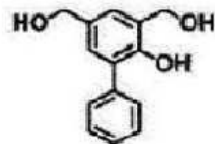
식(4-8)



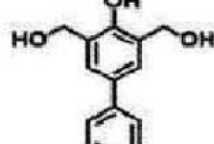
식(4-9)



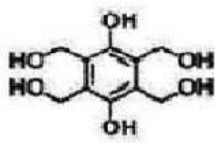
식(4-10)



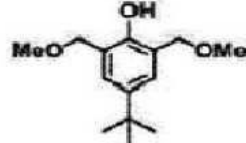
식(4-11)



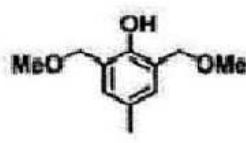
식(4-12)



식(4-13)



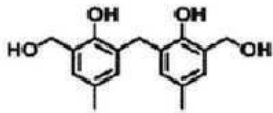
식(4-14)



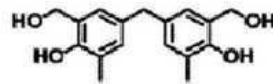
식(4-15)

[0689]

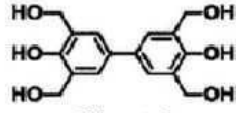
[0690] [화학식 68-2]



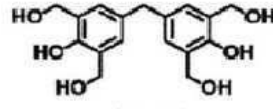
식(4-16)



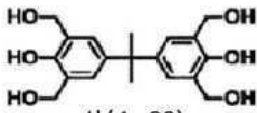
식(4-17)



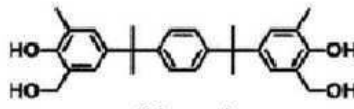
식(4-18)



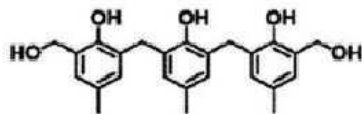
식(4-19)



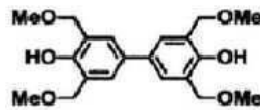
식(4-20)



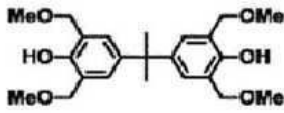
식(4-21)



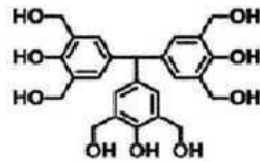
식(4-22)



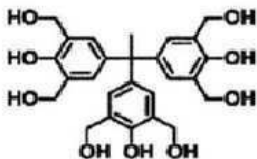
식(4-23)



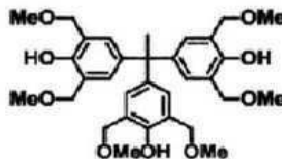
식(4-24)



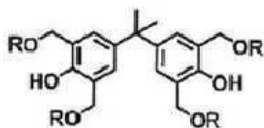
식(4-25)



식(4-26)



식(4-27)



R: -H 또는 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$

식(4-28)

[0691]

[0692]

(3-4-3: 계면활성제)

[0693]

본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 편축이나 스트레이이션 등의 발생이 없고, 표면열룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 계면활성제를 배합할 수 있다.

[0694]

계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)토켈프로덕츠제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30, R-40(대일본잉크(주)제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의

배합량은, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.

[0695] (3-4-4: 기타 첨가제)

[0696] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 가교반응을 촉진하기 위한 촉매로서, 식(1) 등의 열산발생제인 가교촉매 이외에, 구연산 등의 산성 화합물, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에는, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 기타 유기설폰산알킬에스테르 등의 열산발생제, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설폰늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 오늄염계 광산발생제류, 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로겐함유 화합물계 광산발생제류, 벤조인토실레이트, N-하이드록시석신이미드트리플루오로메탄설포네이트 등의 설폰산계 광산발생제류 등을 배합할 수도 있다.

[0697] 흡광제로는 예를 들어, 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC출판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회편)에 기재된 시판의 흡광제, 예를 들어, C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 및 124; C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C.I. Disperse Violet 43; C.I. Disperse Blue 96; C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 및 163; C.I. Solvent Orange 2 및 45; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C.I. Pigment Green 10; C.I. Pigment Brown 2 등을 호적하게 이용할 수 있다. 상기 흡광제는 통상, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.

[0698] 레올로지조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키고, 특히 베이킹공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막두께균일성의 향상이나 홀 내부에의 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높일 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산 유도체, 디노말부틸아디페이트, 디소부틸아디페이트, 디소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디프산 유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산 유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라하이드로푸르푸릴올레이트 등의 올레산 유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세릴스테아레이트 등의 스테아르산 유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지조정제는, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0699] 접착보조제는, 주로 기판 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리하지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류, 비닐트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시도시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환식 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소, 또는 티오요소 화합물을 들 수 있다. 이들 접착보조제는, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0700] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물의 고형분은 0.1~70질량%, 또는 0.1~60질량%이다. 고형분은 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 용제를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 가교가능한 수지를 1~99.9질량%, 또는 50~99.9질량%, 또는 50~95질량%, 또는 50~90질량%의 비율로 함유할 수 있다.

[0701] [4: 레지스트 하층막[16]]

[0702] 레지스트 하층막은, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 이용하여, 이하와 같이 형성할 수 있다.

[0703] 반도체장치의 제조에 사용되는 기판(예를 들어, 실리콘웨이퍼 기판, 이산화실리콘 피복기판(SiO₂기판), 실리콘나이트라이드 기판(SiN기판), 질화산화규소 기판(SiON기판), 티탄나이트라이드 기판(TiN기판), 텅스텐 기판(W기판), 유리 기판, ITO 기판, 폴리이미드 기판, 및 저유전율재료(low-k재료) 피복기판 등)의 위에, 스핀너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 도포하고, 그

후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 소성함으로써 레지스트 하층막이 형성된다. 소성하는 조건으로는, 소성온도 80℃~600℃, 소성시간 0.3~60분간 중에서 적당히 선택된다. 바람직하게는, 소성온도 150℃~400℃, 보다 바람직하게는 150℃~350℃, 소성시간 0.5~2분간이다. 소성시의 분위기기체로는 공기를 이용할 수도 있고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 이용할 수도 있다. 일태양에 있어서는 특히 산소농도가 1% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 형성되는 하층막의 막두께로는, 예를 들어, 10~1000nm이며, 또는 20~500nm이며, 또는 30~400nm이며, 또는 50~300nm이다. 또한, 기판으로서 석영 기판을 이용하면, 석영임프린트몰드의 레플리카(몰드레플리카)를 제작할 수 있다.

[0704] 또한, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 상에 밀착층 및/또는 99질량% 이하, 또는 50질량% 이하의 Si를 포함하는 실리콘층을 도포 또는 증착에 의해 형성할 수도 있다. 예를 들어, 일본특허공개 2013-202982호 공보나 일본특허 제5827180호 공보에 기재된 밀착층, 국제공개 제2009/104552호(A1)에 기재된 실리콘함유 레지스트 하층막(무기레지스트 하층막) 형성 조성물을 스펀코트로 형성하는 방법 외에, Si계의 무기재료막을 CVD법 등으로 형성할 수 있다.

[0705] 또한, 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을, 단차를 갖는 부분과 단차를 갖지 않는 부분을 갖는 반도체기판(이른바 단차기판) 상에 도포하고, 소성함으로써, 해당 단차를 갖는 부분과 단차를 갖지 않는 부분의 단차를 저감할 수 있다.

[0706] [5: 반도체장치의 제조방법[18]~[21]]

[0707] (5-1)

[0708] (i)

[0709] 본 발명의 일태양인 반도체장치의 제조방법은,

[0710] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

[0711] 형성된 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정,

[0712] 형성된 레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,

[0713] 형성된 레지스트패턴을 개재하여 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 패턴화하는 공정, 및

[0714] 패턴화된 레지스트 하층막을 개재하여 반도체기판을 가공하는 공정

[0715] 을 포함한다.

[0716] (ii)

[0717] 또한, 본 발명의 일태양인 반도체장치의 제조방법은,

[0718] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

[0719] 형성된 레지스트 하층막의 위에 하드마스크를 형성하는 공정,

[0720] 형성된 하드마스크의 위에 레지스트막을 형성하는 공정,

[0721] 형성된 레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,

[0722] 형성된 레지스트패턴을 개재하여 상기 하드마스크를 에칭하고, 패턴화하는 공정, 및

[0723] 패턴화된 하드마스크를 개재하여 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 패턴화하는 공정, 및

[0724] 패턴화된 레지스트 하층막을 개재하여 반도체기판을 가공하는 공정

[0725] 을 포함한다.

[0726] (iii)

[0727] 또한, 본 발명의 일태양인 반도체장치의 제조방법은,

[0728] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

[0729] 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,

- [0730] 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0731] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0732] 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
- [0733] 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
- [0734] 하드마스크를 제거하는 공정, 및
- [0735] 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정
- [0736] 을 포함한다.
- [0737] (iv)
- [0738] 또한, 본 발명의 일태양인 반도체장치의 제조방법은,
- [0739] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물[7]을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정,
- [0740] 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정,
- [0741] 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0742] 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정,
- [0743] 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정,
- [0744] 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,
- [0745] 하드마스크를 제거하는 공정, 및
- [0746] 하드마스크 제거 후의 레지스트 하층막에, 증착막(스페이서)을 형성하는 공정,
- [0747] 증착막(스페이서)을 에칭에 의해 가공하는 공정,
- [0748] 패턴화된 레지스트 하층막을 제거하여, 패턴화된 증착막(스페이서)을 남기는 공정, 및
- [0749] 패턴화된 증착막(스페이서)을 개재하여, 반도체기판을 가공하는 공정
- [0750] 을 포함한다.
- [0751] (5-2)
- [0752] 본 발명의 일태양인 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정은, 상기 [4: 레지스트 하층막[16]]에서 설명한 바와 같다.
- [0753] 상기 공정에 의해 형성한 레지스트 하층막 상에 실리콘함유막 등의 하드마스크를 제2의 레지스트 하층막으로서 형성하고, 그 위에 레지스트패턴을 형성할 수도 있다. 이 제2의 레지스트 하층막은, 도포막이어도 되고, CVD, PVD 등의 증착법으로 형성되는 SiON막, SiN막 또는 SiO₂막이어도 된다. 나아가 이 제2의 레지스트 하층막 상에 제3의 레지스트 하층막으로서 반사방지막(BARC)을 형성할 수도 있고, 이 제3의 레지스트 하층막은 반사방지능을 갖지 않는 레지스트형상 보정막일 수도 있다.
- [0754] 상기 레지스트패턴을 형성하는 공정에 있어서, 노광은 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 또는 직접 묘화에 의해 행해진다. 노광원에는, 예를 들어, g선, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV, 전자선을 사용할 수 있다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(Post Exposure Bake)이 행해진다. 그 후, 현상액(예를 들어 2.38질량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액, 아세트산부틸)에 의해 현상하고, 나아가 린스액 또는 순수로 행구고, 사용한 현상액을 제거한다. 그 후, 레지스트패턴의 건조 및 하지와의 밀착성을 높이기 위해 포스트베이킹을 행한다.
- [0755] 상기 레지스트패턴 형성 후에 행해지는 에칭공정은, 드라이에칭에 의해 행해진다. 드라이에칭에 사용하는 에칭 가스로서, 제2의 레지스트 하층막(오가노폴리실록산막)에 대해서는 예를 들어 CHF₃, CF₄, C₂F₆을 들 수 있고, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 형성된 제1의 레지스트 하층막에 대해서는 예를 들어 O₂, N₂O, NO₂를 들 수 있고, 단차 또는 오목부 및/또는 볼록부를 갖는 표면에 대해서는 예를 들어 CHF₃, CF₄, C₂F₆을 들 수

있다. 나아가, 이들 가스에 아르곤, 질소 또는 이산화탄소를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0756] (5-3)

[0757] 상기 레지스트막은, 나노임프린트법 또는 자기조직화막법에 의해 패턴형성할 수도 있다.

[0758] 나노임프린트법에서는, 레지스트 조성물을, 조사광에 대하여 투명하고, 패턴형성된 몰드(형)를 이용하여 성형한다. 또한, 자기조직화막법에서는, 디블록 폴리머(폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 등) 등의, 자연으로 나노미터오더의 규칙구조를 형성하는 자기조직화막을 이용하여 패턴형성한다.

[0759] 나노임프린트법에 있어서, 레지스트막이 되는 경화성 조성물을 적용하기 전에, 레지스트 하층막 상에, 임의선택적으로 실리콘층(하드마스크층)을 도포 또는 증착에 의해 형성하고, 나아가 레지스트 하층막 상 또는 실리콘층(하드마스크층) 상에 밀착층을 도포 또는 증착에 의해 형성하여, 밀착층 상에 레지스트막이 되는 경화성 조성물을 적용해도 된다.

[0760] (5-4)

[0761] 한편, 프로세스공정의 간략화나 가공기관에의 데미지저감을 목적으로 하여, 웨트에칭처리가 행해지는 경우도 있다. 이에 따라 가공치수의 변동이나 패턴러프니스의 저감을 억제하는 것으로 이어져, 수율 좋게 기관을 가공하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 상기 (5-1)(iii)(iv)에 있어서, 하드마스크의 제거를, 에칭 또는 알칼리약액 중 어느 하나로 행하는 것도 가능하다. 특히 알칼리약액을 이용하는 경우, 성분에 제약은 없으나 알칼리성분으로 하는 하기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0762] 알칼리성분으로서 예를 들어, 테트라메틸암모늄 수산화물, 테트라에틸암모늄 수산화물, 테트라프로필암모늄 수산화물, 테트라부틸암모늄 수산화물, 메틸트리프로필암모늄 수산화물, 메틸트리부틸암모늄 수산화물, 에틸트리메틸암모늄 수산화물, 디메틸디에틸암모늄 수산화물, 벤질트리메틸암모늄 수산화물, 헥사데실트리메틸암모늄 수산화물, 및 (2-하이드록시에틸)트리메틸암모늄 수산화물, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-부틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트라이소프로판올아민, 테트라하이드로푸르푸릴아민, N-(2-아미노에틸)피페라진, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 하이드록시에틸피페라진, 피페라진, 2-메틸피페라진, 트랜스-2,5-디메틸피페라진, 시스-2,6-디메틸피페라진, 2-피페리딘메탄올, 시클로헥실아민, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노넨-5 등을 들 수 있다. 또한, 특히 취급의 관점에서, 테트라메틸암모늄 수산화물 및 테트라에틸암모늄 수산화물이 특히 바람직하고, 무기염기를 제4급 암모늄 수산화물과 병용해도 된다. 무기염기로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화루비듐 등의 알칼리금속의 수산화물이 바람직하고, 수산화칼륨이 보다 바람직하다.

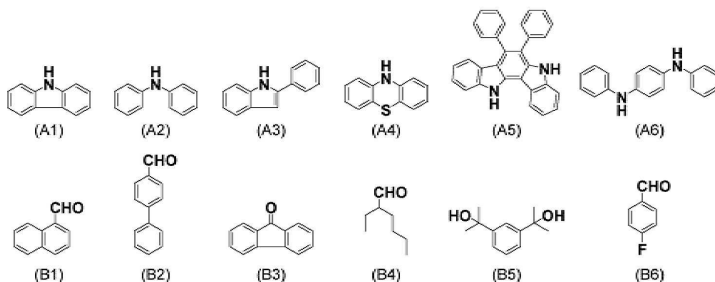
[0763] 실시예

[0764] [폴리머의 합성]

[0765] MOM기(메톡시메틸기) 등의 알콕시메틸기의 도입 전 폴리머로서 구조식(S1)~(S12)의 합성은, 하기에 나타내는 화합물군A, 화합물군B, 촉매군C, 용매군D, 재침전용매군E를 이용하였다.

[0766] ○화합물군A~B

[0767] [화학식 69]



[0768]

[0769] ○촉매군C, 용매군D, 재침전용매군E

[0770] 메탄설폰산: C1

[0771] 3-메르캅토프로피온산: C2

[0772] 1,4-디옥산: D1

[0773] 4-메틸테트라하이드로푸란(MTHP): D2

[0774] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(=PGMEA): D3

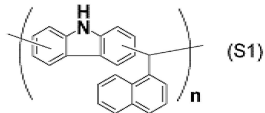
[0775] 메탄올: E1

[0776] 물: E2

[0777] [합성예 1]

[0778] 플라스크에 카바졸 18.0g, 1-나프토알데히드 16.8g, 메탄설폰산 8.28g, 3-메르캅토프로피온산 0.9g, 1,4-디옥산 100.5g을 넣었다. 그 후, 질소분위기, 환류하에서 약 2시간 반응시켰다. 반응 정지 후, 메탄올로 재침전시키고, 건조시킴으로써 수지(S1)를 얻었다. GPC에 의해 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw은 약 3,170이었다.

[0779] [화학식 70]



[0780]

[0781] [합성예 1~12]

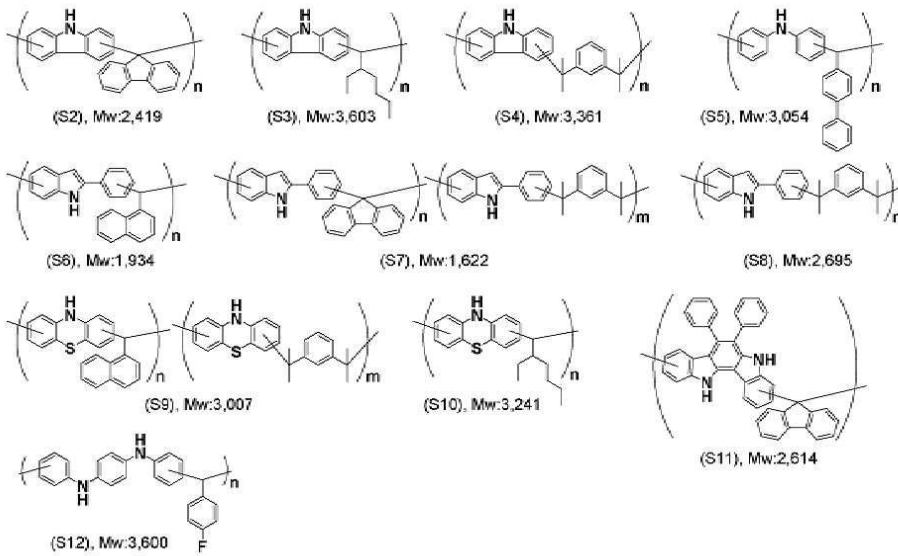
[0782] 화합물군A, 화합물군B, 촉매군C, 용매군D, 재침전용매군E을 여러 가지 변경하고, MOM기 도입 전 폴리머를 합성하였다. 한편, 실험조작은 합성예 1과 동일하다. 하기의 조건으로 합성하여, 폴리머(S1)~(S12)를 얻었다.

[0783] [표 1]

합성예	구조식	화합물	촉매	용매	온도/시간	재침전
1	S 1	A 1 / B 1 18.0g/16.8g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 100.5g	환류 / 2시간	E 1
2	S 2	A 1 / B 3 18.0g/19.4g	C 1 / C 2 20.7g/2.3g	D 2 89.2g	환류 / 1.5시간	E 1
3	S 3	A 1 / B 4 18.0g/13.8g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 93.5g	환류 / 2.3시간	E 1 / E 2
4	S 4	A 1 / B 5 18.0g/20.9g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 110.1g	환류 / 2.3시간	E 1
5	S 5	A 2 / B 2 10.0g/10.8g	C 1 0.1g	D 3 62.7g	115℃ / 6시간	E 1
6	S 6	A 3 / B 1 18.0g/14.6g	C 1 / C 2 7.16g/0.8g	D 2 92.7g	환류 / 2시간	E 1
7	S 7	A 3 / B 3 / B 5 18.0g/8.4g/9.1g	C 1 / C 2 17.9g/2.0g	D 2 62.8g	환류 / 6시간	E 1
8	S 8	A 3 / B 5 18.0g/18.1g	C 1 / C 2 17.9g/2.0g	D 2 64.3g	환류 / 2.3시간	E 1
9	S 9	A 4 / B 1 / B 5 18.0g/7.1g/8.8g	C 1 / C 2 3.5g/0.4g	D 2 75.1g	환류 / 4시간	E 1
10	S 10	A 4 / B 4 18.0g/11.6g	C 1 / C 2 6.9g/0.8g	D 2 61.3g	환류 / 1.5시간	E 1
11	S 11	A 5 / B 3 18.0g/7.9g	C 1 / C 2 8.5g/0.9g	D 2 51.1g	환류 / 2.5시간	E 1
12	S 12	A 6 / B 6 100.0g/47.7g	C 1 5.5g	D 3 459.7g	환류 / 4.5시간	E 1 / E 2

[0784]

[0785] [화학식 71]



[0786]

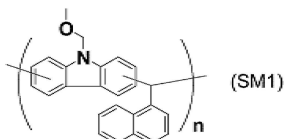
[0787] [MOM기 도입 폴리머의 합성]

[0788] 레지스트 하층막에 이용하는 MOM기 도입 폴리머로서 구조식(SM1)~(SM11)의 합성은, 폴리머(S1)~(S11)에의 MOM기 도입반응으로 합성하였다.

[0789] [합성예 13]

[0790] 플라스크에 폴리머(S1) 5.0g, N,N-디메틸포름아미드 20.0g을 넣고, 빙욕에서 0℃까지 냉각하였다. 계속해서, 수소화나트륨(55%) 0.7g, 클로로메틸메틸에테르 1.3g을 첨가한 후, 약 30분 교반하였다. 그 후, 빙욕으로부터 꺼내고, 천천히 실온까지 승온시키면서 22시간 숙성하였다. 반응 정지 후, 메탄올로 재침전시키고, 건조시킴으로써 수지(SM1)를 얻었다. GPC에 의해 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균 분자량Mw은 약 3,572였다. 얻어진 수지를 PGMEA 혹은 시클로헥사논(CYH)에 용해시켜, 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하여 이온교환을 4시간 실시함으로써, 목적의 화합물용액을 얻었다.

[0791] [화학식 72]



[0792]

[0793] [합성예 13~23]

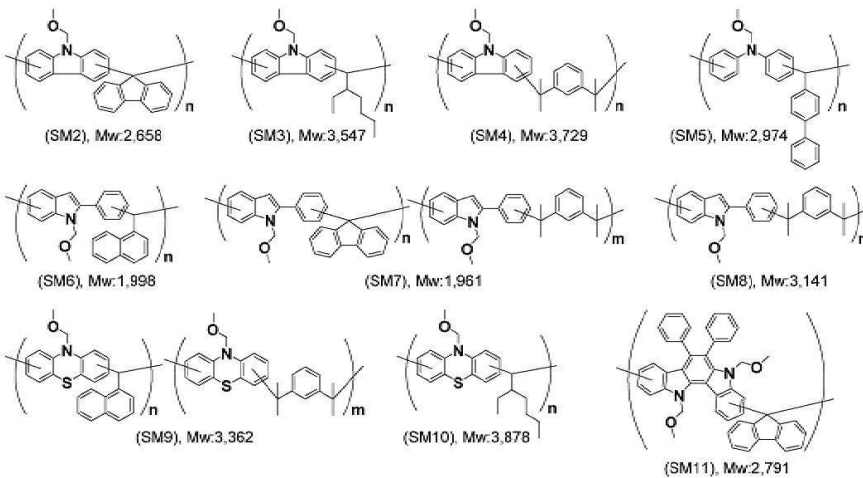
[0794] 용매량, 염기량을 여러 가지 변경하고, 레지스트 하층막에 이용하는 MOM기 도입 폴리머를 합성하였다. 한편, 실험조작은 합성예 12와 동일하다. 하기의 조건으로 합성하고, MOM기 도입 폴리머(SM1)~(SM11)를 얻었다.

[0795] [표 2]

합성예	구조식	폴리머	염기	용매	MOMC 1	온도 / 시간
13	SM 1	S 1 5.0 g	55% NaH 0.7 g	DMF 20.0 g	1.3 g	실온 / 22시간
14	SM 2	S 2 5.0 g	55% NaH 0.7 g	DMF 20.0 g	1.2 g	실온 / 20시간
15	SM 3	S 3 5.0 g	55% NaH 0.8 g	DMF 20.0 g	1.4 g	실온 / 22시간
16	SM 4	S 4 5.0 g	55% NaH 0.7 g	DMF 20.0 g	1.2 g	실온 / 19시간
17	SM 5	S 5 10.0 g	55% NaH 1.2 g	DMF 40.0 g	2.2 g	실온 / 18시간
18	SM 6	S 6 5.0 g	55% NaH 0.7 g	DMF 20.0 g	1.2 g	실온 / 21시간
19	SM 7	S 7 3.5 g	55% NaH 0.4 g	DMF 42.0 g	0.8 g	실온 / 2시간
20	SM 8	S 8 4.0 g	55% NaH 0.5 g	DMF 32.0 g	0.9 g	실온 / 4시간
21	SM 9	S 9 3.5 g	55% NaH 0.4 g	DMF 42.0 g	0.8 g	실온 / 2시간
22	SM 10	S 10 4.0 g	55% NaH 0.6 g	DMF 32.0 g	1.0 g	실온 / 4시간
23	SM 11	S 11 5.0 g	55% NaH 1.1 g	DMF 20.0 g	2.1 g	실온 / 20시간

[0796]

[0797] [화학식 73]



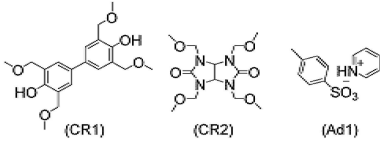
[0798]

[0799] [레지스트 하층막의 조정]

[0800]

폴리머(SM1)~(SM11) 또는 폴리머(S1)~(S12), 용매(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 시클로헥사논(CYH), 가교제(CR1~CR2), 산발생제(Ad1), 계면활성제로서 메가팍 R-30NML(DIC주식회사제, F1)을 하기 표의 중량비율(용매 이외의 성분)에 대하여 폴리머 100g으로 한 경우의 상대중량; 용매에 대해서는 용매 전량을 100g으로 한 경우의 각 용매의 상대중량)로 혼합, 0.1 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터로 여과함으로써, 레지스트 하층막재료(M1~M13, 비교M1~비교M14)를 조제하였다.

[0801] [화학식 74]



[0802]

[0803] [표 3-1]

조성물	폴리머	가교제	산발생제	계면활성제	용매 (토달100)		
					PGMEA	PGME	CYH
M1	합성예 13	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M2	합성예 14	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M3	합성예 15	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M4	합성예 16	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M5	합성예 17	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M6	합성예 18	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M7	합성예 19	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M8	합성예 20	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M9	합성예 21	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M10	합성예 22	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M11	합성예 23	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M12	합성예 15	CR1	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20
M13	합성예 16	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20

[0804]

[0805] [표 3-2]

조성물	폴리머	가교제	산발생제	계면활성제	용매 (토탈100)		
					PGMEA	PGME	CYH
비교 M1	합성예 1	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M2	합성예 2	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M3	합성예 3	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M4	합성예 4	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M5	합성예 5	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M6	합성예 6	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M7	합성예 7	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M8	합성예 8	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M9	합성예 9	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M10	합성예 10	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M11	합성예 11	없음	없음	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	-	-	0.1	30	0	70
비교 M12	합성예 12	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	70	20	10
비교 M13	합성예 9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60
비교 M14	합성예 9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60

[0806]

[0807] [레지스트용제에의 용출시험]

[0808]

실시예의 레지스트 하층막재료를, 스피너를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 60초간 소성함으로써 막두께 65nm가 되도록 레지스트 하층막을 형성하였다. 형성한 레지스트 하층막을 범용적인 시너인 PGME(프로필렌글리콜모노메틸에테르)/PGMEA=7/3에 60초간 침지 후, 100℃에서 30초간 소성을 행하였다. 시너침지 전후의 막두께를 비교함으로써, 용제에의 내성이 발현하는 소성온도를 확인하였다. 용제내성이 발현하는 소성온도에서 비교예를 60초간 소성하여 막두께 65nm가 되도록 레지스트 하층막을 형성하고, 전술한 방법과 동일하게 작업함으로써, 용제에의 내성을 확인하였다. MOM기가 도입됨으로써 폴리머에 자기가교성이 부여되어 있는 경우, MOM기가 도입되어 있지 않은 폴리머와 비교하여, 저온에서 용제에의 내성이 발현한다. 시너침지 전후에 막두께의 감소율이 1% 이하가 될 때의 소성온도가 비교예보다도 저온인 경우를 ○로 판단하였다.

[0809]

또한, 상기 하층막재료를 도쿄일렉트론주식회사제 ACT-8을 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 질소하에서 표 중에 기재된 소성온도·소정시간 소성하여, 65nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 상기와 마찬가지로 PGME/PGMEA=7/3에 60초간 침지 후, 100℃에서 30초간 소성을 행하였다. 시너침지 전후의 막두께를 비교함으로써, 용제에의 내성을 확인하였다. 시너침지 전후에 막두께의 감소율이 비교예보다도 작은 경우를 ○로 판단하였다(표 1).

[0810] [표 4]

(표 1)

실시에/비교예	조성물	용제내성 대기하 (자기가교성)	소성온도	용제내성 질소하
실시에 1	M1	○	400℃/60초	○
실시에 2	M3	○	400℃/60초	○
실시에 3	M5	○	400℃/60초	○
실시에 4	M2	○	400℃/60초	○
실시에 5	M4	○	400℃/60초	○
실시에 6	M6	○	400℃/60초	○
실시에 7	M8	○	400℃/60초	○
실시에 8	M10	○	400℃/60초	○
실시에 9	M9	○	400℃/60초	○
실시에10	M11	○	400℃/60초	○
비교예 1	비교 M1	×	400℃/60초	×
비교예 2	비교 M3	×	400℃/60초	×
비교예 3	비교 M5	×	400℃/60초	×
비교예 4	비교 M2	×	400℃/60초	×
비교예 5	비교 M4	×	400℃/60초	×
비교예 6	비교 M6	×	400℃/60초	×
비교예 7	비교 M8	×	400℃/60초	×
비교예 8	비교 M10	×	400℃/60초	×
비교예 9	비교 M9	×	400℃/60초	×
비교예10	비교 M11	×	400℃/60초	×

[0811]

[0812]

이상으로부터, 자기가교성을 갖지 않는 폴리머에 대하여 MOM기를 도입함으로써 자기가교성을 부여할 수 있는 것을 확인하였다. 한편, 일반적인 소성조건인 대기하에서 소성한 경우에 레지스트용제에의 용출이 큰 샘플(비교예 1-10)은, 레지스트 하층막으로서 사용할 수 없다. 그 때문에, 이후의 평가에서는 비교예로서, 비교예 11-13을 이용하였다.

[0813]

[광학상수 측정]

[0814]

비교예 및 실시에에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을, 스핀코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 핫플레이트 상에서 표 중에 기재된 소성온도·소정시간 소성하여, 막두께 50nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이들 레지스트 하층막을, 분광 엘립소미터를 이용하여 파장 193nm에서의 굴절률(n값) 및 광학 흡광계수(k값, 감쇠계수라고도 부른다)를 측정하였다(표 2).

[0815] [표 5]

(표 2)

실시예/비교예	조성물	소성온도	광학상수 n/k@193nm
실시예1	M1	350°C/60초	1.36/0.37
실시예2	M3	350°C/60초	1.52/0.27
실시예3	M5	240°C/60초	1.46/0.69
실시예4	M2	350°C/60초	1.42/0.47
실시예5	M4	350°C/60초	1.52/0.55
실시예6	M6	400°C/60초	1.51/0.64
실시예7	M8	400°C/60초	1.52/0.59
실시예8	M10	240°C/60초	1.59/0.40
실시예9	M9	240°C/60초	1.52/0.55
실시예 10	M11	400°C/60초	1.53/0.61
실시예 11	M12	240°C/60초	1.54/0.25
실시예 12	M13	240°C/60초	1.53/0.57
비교예 11	비교M12	400°C/60초	1.50/0.61
비교예 12	비교M13	240°C/60초	1.55/0.55
비교예 13	비교M14	400°C/60초	1.49/0.50

[0816]

[0817] [에칭속도의 측정]

[0818] 비교예 및 실시예의 레지스트 하층막재료를 스핀코터를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 핫플레이트 상에서 표 중에 기재된 소성온도·소정시간 소성하여, 65nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 에칭가스로서, O₂/N₂가스 또는 CF₄가스를 사용하여 드라이에칭속도를 측정하였다(표 3). 비교예에 대하여, 에칭속도가 느린 경우를 ○, 빠른 경우를 ×로 판단하였다.

[0819] 에칭측정에 이용한 에처 및 에칭가스는 이하의 것이다.

[0820] RIE-200NL(삼코제): CF₄ 50sccm

[0821] RIE-200NL(삼코제): O₂/N₂ 10sccm/200sccm

[0822] [표 6]

(표 3)

실시예/비교예	조성물	소성온도	에칭내성	
			CF ₄	O ₂ /N ₂
실시예1	M1	350℃/60초	○	○
실시예2	M3	350℃/60초	○	○
실시예3	M5	240℃/60초	○	○
실시예4	M2	350℃/60초	○	○
실시예5	M4	350℃/60초	○	○
실시예6	M6	400℃/60초	○	○
실시예7	M8	400℃/60초	○	○
실시예9	M9	240℃/60초	○	○
실시예 10	M11	400℃/60초	○	○
실시예 11	M12	240℃/60초	○	○
실시예 12	M13	240℃/60초	○	○
비교예 11	비교M12	400℃/60초	×	×
비교예 12	비교M13	240℃/60초	×	×
비교예 13	비교M14	400℃/60초	×	×

[0823]

[0824]

[0825]

[단차기판에의 도포성·피복성 시험]

단차기판에의 피복시험으로서, 100nm막두께의 SiO₂기판을 이용하였다. 단차기판의 경우, 레지스트 하층막은 기판종에 따라 도포성이 악화되는 경우가 있다. 그 때문에, 단차기판에 얼룩 없이 도포할 수 있는지 여부를 시험하였다. 얼룩 없이 도포할 수 있는 경우를 ○로 판단하였다. 상기 기판 중에 존재하는 트렌치폭 50nm, 피치 100nm의 트렌치에어리어(텐스패턴에어리어)에서, 평탄화성의 평가를 실시하였다. 텐스에어리어와 패턴이 형성되어 있지 않은 에어리어(오픈에어리어)의 피복막두께의 비교를 행하였다. 비교예 및 실시예에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 상기 기판에 도포 후, 핫플레이트 상에서 표 중에 기재된 소성온도·소정시간 소성하여, 65nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이 기판의 평탄화성을 히다찌하이테크놀로지스(주)제 주사형 전자현미경(S-4800)을 이용하여 관찰하고, 단차기판의 트렌치에어리어(패턴부)와 오픈에어리어(패턴 없는 부)의 막두께차(트렌치에어리어와 오픈에어리어의 도포단차이며 바이어스라고 부른다)를 측정함으로써 평탄화성을 평가하였다. 여기서, 평탄화성이란, 패턴이 존재하는 부분(트렌치에어리어(패턴부))과, 패턴이 존재하지 않는 부분(오픈에어리어(패턴 없는 부))에서, 그 상부에 존재하는 도포된 피복물의 막두께차(Iso-dense바이어스)가 작은 것을 의미한다. 비교예에 대하여, 바이어스가 개선되어 있는 것을 ○로 판단하였다(표 4).

[0826] [표 7]

(표 4)

실시예/비교예	조성물	막두께	소성온도	기판종	도포성	평탄화성
실시예 2	M3	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 3	M5	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 5	M4	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 7	M8	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 8	M10	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 9	M9	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 10	M11	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 11	M12	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	○
실시예 12	M13	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	○
비교예 11	비교M12	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○	×
비교예 12	비교M13	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○	×
비교예 13	비교M14	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○	×

[0827]

[0828] [단차기판에의 매립성 시험]

[0829] 단차기판에의 피복시험으로서, 100nm 막두께의 SiO₂기판을 이용하였다. 상기 기판 중에 존재하는 트렌치폭 50nm, 피치 100nm의 트렌치에어리어(덴스패턴에어리어)에서, 매립성의 평가를 실시하였다. 비교예 및 실시예에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 상기 기판에 도포 후, 핫플레이트 상에서 표 중에 기재된 소성온도·소정시간 소성하여, 65nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이 기판의 매립성을 히다찌하이테크놀로지스(주)제 주사형 전자현미경(S-4800)을 이용하여 관찰하였다. 트렌치의 바닥까지 레지스트 하층막이 충전되어 있는 경우를 매립성 ○로 판단하였다(표 5).

[0830] [표 8]

(표 5)

실시예/비교예	조성물	막두께	소성온도	기판종	매립성
실시예 1	M1	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○
실시예 2	M3	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○
실시예 3	M5	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
실시예 4	M2	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○
실시예 5	M4	65nm	350℃/60초	SiO ₂	○
실시예 7	M8	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○
실시예 8	M10	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
실시예 9	M9	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○
실시예 10	M11	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
실시예 11	M12	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
실시예 12	M13	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
비교예 11	비교M12	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○
비교예 12	비교M13	65nm	240℃/60초	SiO ₂	○
비교예 13	비교M14	65nm	400℃/60초	SiO ₂	○

[0831]

[0832] [승화물량 측정]

[0833] 승화물량의 측정은 국제공개 제2007/111147호 팜플렛에 기재되어 있는 승화물량 측정장치를 이용하여 실시하였다. 비교예 및 실시예에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물을 각각 실리콘웨이퍼에 도포하고, 300℃에서 60초간 소성 후에 막두께 65nm가 될 때의 승화물량을 측정하였다. 승화물량이 비교예보다도 적은 경우, ○로 판단하였다(표 6).

[0834] [표 9]

(표 6)

실시예/비교예	조성물	소성온도	승화물량
실시예1	M1	300℃/60초	○
실시예2	M3	300℃/60초	○
실시예3	M5	300℃/60초	○
실시예4	M2	300℃/60초	○
실시예5	M4	300℃/60초	○
실시예6	M6	300℃/60초	○
실시예7	M8	300℃/60초	○
실시예8	M10	300℃/60초	○
실시예9	M9	300℃/60초	○
실시예 10	M11	300℃/60초	○
실시예 11	M12	300℃/60초	○
실시예 12	M13	300℃/60초	○
비교예 13	비교M14	300℃/60초	×

[0835]

[0836] 이상과 같이, 실시예의 재료는 종래 재료와 달리, 가교제나 경화촉매를 포함하지 않고도 대기 중과 질소 중에서 경화성을 나타내므로, 자기가교성을 갖고 있다고 판단할 수 있다. 당연히, 종래 마찬가지로 가교제나 경화촉매를 포함하여 사용하는 것도 가능하다. 또한, 본 재료는 폴리머중 골격을 변경함으로써 광학상수나 에칭내성을 자유롭게 변경가능하며, 노광시의 반사를 억제가능해지기 때문에, 양호한 레지스트패턴을 형성할 수 있는 것에 더하여, 주요한 에칭가스인 불소계 또는 산소계 가스에 대하여 비교예보다 양호한 에칭내성을 나타낸다. 나아가 다양한 증착막 상에서도 양호한 도포성을 나타내고, 미세한 단차기판에의 매립성이나 평탄화성도 양호하다. 나아가, 승화물량도 적으므로, 장치오염이 적은 재료이다. 따라서, 다양화하는 반도체 제조프로세스에 대하여, 폭넓게 적용가능한 재료가 되는 것이 기대된다.