



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0086641
(43) 공개일자 2020년07월17일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
H01L 21/033 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07F 7/0834 (2013.01)
C08G 77/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0002584
(22) 출원일자 2020년01월08일
심사청구일자 2020년01월08일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2019-001763 2019년01월09일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자
야노 도시하루
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쵸 나이</p> <p>미츠이 료
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쵸 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

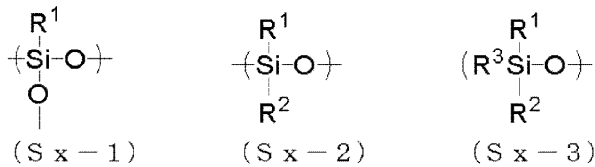
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 열경화성 규소 함유 화합물, 규소 함유 막 형성용 조성물 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

[과제] 알칼리 현상액 내성을 가지면서도 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 향상시킨다고 하는, 상반되는 성능을 달성할 수 있는 규소 함유 레지스트 하층막 재료에 이용할 수 있는 열경화성 규소 함유 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[해결수단] 하기 일반식 (Sx-1), (Sx-2) 및 (Sx-3)으로 표시되는 구조 단위 중 어느 하나 이상을 함유하는 것임을 특징으로 하는 열경화성 규소 함유 화합물.



(식 중, R¹은 치환기를 갖더라도 좋은 페닐기 및 방향환이 아닌 탄소수 3~10개의 고리 양쪽을 포함하는 1가의 유기기이다. R², R³은 상기 R¹ 또는 탄소수 1~30개의 1가의 유기기이다.)

(52) CPC특허분류

C08K 5/37 (2013.01)
G03F 7/0755 (2013.01)
G03F 7/0757 (2013.01)
H01L 21/0337 (2013.01)
H01L 21/3086 (2013.01)

(72) 발명자

마에다 가즈노리

일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

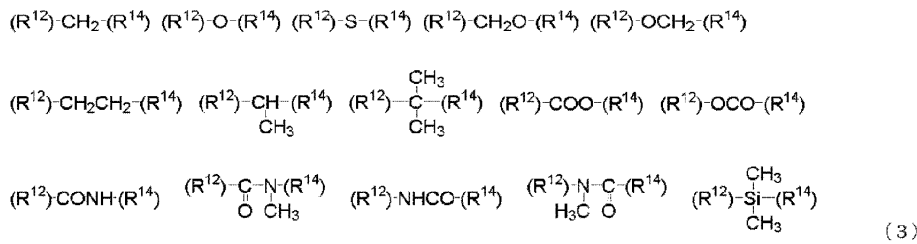
오기하라 츠토무

일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

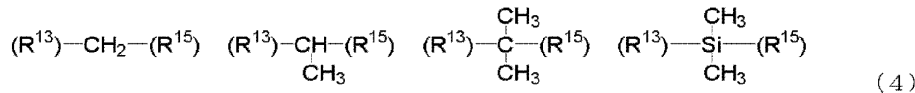
다치바나 세이이치로

일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

(식 중의 (R¹¹) 및 (R¹³)의 기재는 R¹²를 구성하는 것은 아니다.)



(식 중의 (R¹²) 및 (R¹⁴)의 기재는 R¹³을 구성하는 것은 아니다.)



(식 중의 (R¹³) 및 (R¹⁵)의 기재는 R¹⁴를 구성하는 것은 아니다.)

청구항 3

제1항에 기재한 열경화성 규소 함유 화합물과 가교 촉매를 포함하는 것임을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

청구항 4

제2항에 기재한 열경화성 규소 함유 화합물과 가교 촉매를 포함하는 것임을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

청구항 5

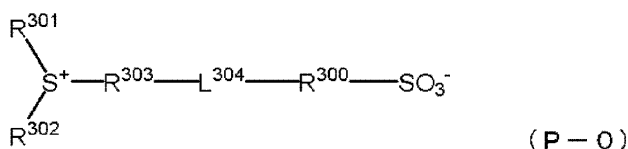
제3항에 있어서, 상기 가교 촉매가 술포늄염, 요오드늄염, 포스포늄염, 암모늄염, 알칼리 금속염, 또는 술포늄염, 요오드늄염, 포스포늄염 및 암모늄염 중 어느 하나를 구조의 일부로서 갖는 폴리실록산인 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 가교 촉매가 술포늄염, 요오드늄염, 포스포늄염, 암모늄염, 알칼리 금속염, 또는 술포늄염, 요오드늄염, 포스포늄염 및 암모늄염 중 어느 하나를 구조의 일부로서 갖는 폴리실록산인 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 1종 이상을 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

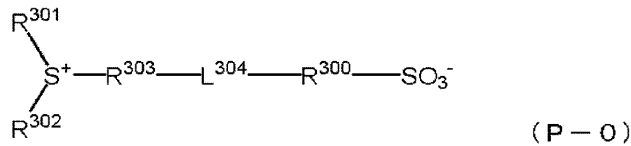


(식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고,

हेतेरो 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 8

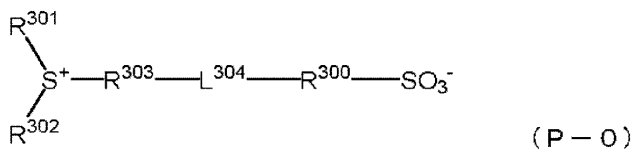
제4항에 있어서, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.



(식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 9

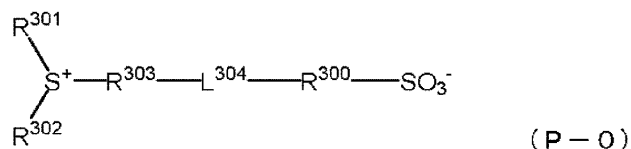
제5항에 있어서, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.



(식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 10

제6항에 있어서, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.

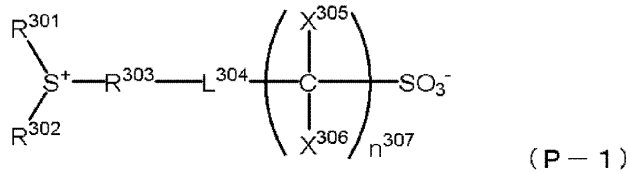


(식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고,

헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물이 하기 일반식 (P-1)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 규소 함유 막 형성용 조성물.



(식 중, X^{305} , X^{306} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 트리플루오로메틸기의 어느 하나를 나타내는데, 전부가 수소 원자로 되는 일은 없다. n^{307} 은 1~4의 정수를 나타낸다. R^{301} , R^{302} , R^{303} 및 L^{304} 는 상기과 마찬가지로.)

청구항 12

- (1) 피가공체 상에 유기 하층막을 형성하고, 그 위에 제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재한 규소 함유 막 형성용 조성물로 규소 함유 중간막을 형성하고, 또한 그 위에 상층 레지스트막을 형성하는 공정,
 - (2) 상기 상층 레지스트막을 노광, 현상하여 상층 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
 - (3) 상기 상층 레지스트 패턴을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 규소 함유 중간막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하고, 또한 상기 상층 레지스트 패턴이 전사된 상기 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 상기 규소 함유 중간막의 일부를 상기 유기 하층막의 상부에 남기고, 상기 유기 하층막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하여 유기 하층막 패턴을 형성하는 공정,
 - (4) 상기 유기 하층막 패턴 상부에 남은 상기 규소 함유 중간막을 박리액으로 제거하는 공정,
 - (5) 상기 유기 하층막 패턴을 덮도록 폴리실리콘, 아모르퍼스 실리콘, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 탄화규소 또는 이들의 복합 재료 중 어느 하나로 이루어진 무기 규소막을 CVD법 또는 ALD법에 의해서 형성하는 공정,
 - (6) 상기 무기 규소막의 일부를 드라이 에칭으로 제거하여 상기 유기 하층막 패턴의 상부를 노출시키는 공정, 및
 - (7) 상기 유기 하층막 패턴을 제거하여, 패턴 피치가 상기 상층 레지스트 패턴의 1/2인 무기 규소막 패턴을 형성하는 공정
- 을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

- (1) 피가공체 상에 유기 하층막을 형성하고, 그 위에 제11항에 기재한 규소 함유 막 형성용 조성물로 규소 함유 중간막을 형성하고, 또한 그 위에 상층 레지스트막을 형성하는 공정,
- (2) 상기 상층 레지스트막을 노광, 현상하여 상층 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- (3) 상기 상층 레지스트 패턴을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 규소 함유 중간막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하고, 또한 상기 상층 레지스트 패턴이 전사된 상기 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 상기 규소 함유 중간막의 일부를 상기 유기 하층막의 상부에 남기고, 상기 유기 하층막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하여 유기 하층막 패턴을 형성하는 공정,
- (4) 상기 유기 하층막 패턴 상부에 남은 상기 규소 함유 중간막을 박리액으로 제거하는 공정,
- (5) 상기 유기 하층막 패턴을 덮도록 폴리실리콘, 아모르퍼스 실리콘, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 탄화규소 또는 이들의 복합 재료 중 어느 하나로 이루어진 무기 규소막을 CVD법 또는 ALD법에 의해서 형성하는 공정,

(6) 상기 무기 규소막의 일부를 드라이 에칭으로 제거하여 상기 유기 하층막 패턴의 상부를 노출시키는 공정, 및

(7) 상기 유기 하층막 패턴을 제거하여, 패턴 피치가 상기 상층 레지스트 패턴의 1/2인 무기 규소막 패턴을 형성하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 공정 (4)에 있어서, 박리액은 불소 이온, 질소 함유 양이온의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 공정 (4)에 있어서, 박리액은 불소 이온, 질소 함유 양이온의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 피가공체는, 반도체 장치 기판 또는 이 반도체 장치 기판 상에 금속막, 합금막, 금속산화막, 금속질화막, 금속산화탄화막 또는 금속산화질화막이 성막된 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 피가공체는, 반도체 장치 기판, 또는 이 반도체 장치 기판 상에 금속막, 합금막, 금속산화막, 금속산화탄화막 또는 금속산화질화막이 성막된 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 피가공체를 구성하는 금속이 규소, 갈륨, 티탄, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 구리, 은, 금, 인듐, 비소, 팔라듐, 탄탈, 이리듐, 알루미늄, 철, 몰리브덴, 코발트 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 피가공체를 구성하는 금속이 규소, 갈륨, 티탄, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 구리, 은, 금, 인듐, 비소, 팔라듐, 탄탈, 이리듐, 알루미늄, 철, 몰리브덴, 코발트 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자 등의 제조 공정에 있어서의 리소그래피에서 이용되는 도포형 규소 함유 막을 형성하기 위한 열경화성 규소 함유 화합물, 이것을 포함하는 조성물 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레지스트 패턴 형성 시에 사용하는 노광광으로서, 1980년대에는 수은등의 g선(436 nm) 혹은 i선(365 nm)을 광원으로 하는 광노광이 널리 이용되었다. 한층 더 미세화를 위한 수단으로서, 노광 파장을 단파장화하는 방법이 유효하게 되어, 1990년대의 64 M비트(가공 치수가 0.25 μm 이하) DRAM(다이내믹 랜덤 액세스 메모리) 이후의 양산 프로세스에는, 노광 광원으로서는 i선(365 nm) 대신에 단파장의 KrF 엑시머 레이저(248 nm)가 이용되었다.

[0003] 그러나, 더욱 미세한 가공 기술(가공 치수가 0.2 μm 이하)을 필요로 하는 집적도 256 M 및 1 G 이상의 DRAM의 제조에는, 보다 단파장의 광원이 필요하게 되어, 10년 정도 전부터 ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 이용한 포토리소그래피가 본격적으로 검토되어 왔다. 당초 ArF 리소그래피는 180 nm 노드의 디바이스 제작부터 적용될 것이었

지만, KrF 엑시머 리소그래피는 130 nm 노드 디바이스 양산까지 연명되어, ArF 리소그래피의 본격 적용은 90 nm 노드부터이다. 또한, NA를 0.9까지 높인 렌즈와 조합하여 65 nm 노드 디바이스의 양산이 이루어지고 있다. 다음 45 nm 노드 디바이스에는 노광 파장의 단파장화가 추진되어, 파장 157 nm의 F₂ 리소그래피가 후보로 올랐다. 그러나, 투영 렌즈에 고가의 CaF₂ 단결정을 대량으로 이용하는 것으로 인한 스캐너의 비용 상승, 소프트 펠리클의 내구성이 극히 낮아 하드 펠리클을 도입함에 따른 광학계의 변경, 레지스트막의 에칭 내성 저하 등의 각종 문제에 의해, F₂ 리소그래피의 개발이 중지되고, ArF 액침 리소그래피가 도입되었다.

[0004] ArF 액침 리소그래피에 있어서는, 투영 렌즈와 웨이퍼의 사이에 굴절률 1.44의 물이 파셜 필(partial fill) 방식에 의해서 삽입되고, 이에 따라 고속 스캔이 가능하게 되어, NA 1.3급의 렌즈에 의해서 45 nm 노드 디바이스의 양산이 이루어지고 있다.

[0005] 32 nm 노드의 리소그래피 기술로서는, 파장 13.5 nm의 진공 자외광(EUV) 리소그래피가 후보로 올랐다. EUV 리소그래피의 문제점으로서의 레이저의 고효율화, 레지스트막의 고감도화, 고해상도화, 낮은 라인 엣지 러프니스(LER), 무결합 MoSi 적층 마스크, 반사 미러의 저수차화 등을 들 수 있고, 극복해야 할 문제가 산적되어 있다. 32 nm 노드의 또 하나의 후보인 고굴절률 액침 리소그래피는, 고굴절률 렌즈 후보인 LUAG의 투과율이 낮은 것과, 액체의 굴절률이 목표인 1.8에 도달하지 못하는 것으로 인해 개발이 중지되었다. 이와 같이, 범용 기술로서 이용되고 있는 광노광에서는, 광원의 파장에 유래하는 본질적인 해상도의 한계에 근접하고 있다.

[0006] 그래서 최근 주목을 받고 있는 미세화 기술의 하나로서, 1번째의 노광과 현상으로 패턴을 형성하고, 2번째의 노광으로 1번째의 패턴의 공간에서 정확히 패턴을 형성하는 더블 패턴링 프로세스가 있다(비특허문헌 1). 더블 패턴링 방법으로서의 많은 프로세스가 제안되어 있다. 예를 들면, (1) 1번째의 노광과 현상으로 라인과 스페이스가 1:3의 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 드라이 에칭으로 하층의 하드 마스크를 가공하고, 그 위에 하드 마스크를 또 한층 깔아 1번째 노광의 스페이스 부분에 포토레지스트막의 노광과 현상으로 라인 패턴을 형성하고, 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공하여 처음 패턴의 피치의 반의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 방법이다. 또한 (2) 1번째의 노광과 현상으로 스페이스와 라인이 1:3의 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 하층의 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공하고, 그 위에 포토레지스트막을 도포하고, 하드 마스크가 남아 있는 부분에 2번째의 스페이스 패턴을 노광하여, 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공한다. 모두 2회의 드라이 에칭으로 하드 마스크를 가공한다.

[0007] 전자의 방법에서는 하드 마스크를 2회 깔 필요가 있고, 후자의 방법에서는 하드 마스크는 1층으로 끝나지만, 라인 패턴과 비교하여 해상이 곤란한 트렌치 패턴을 형성할 필요가 있다. 또한, 후자의 방법에서는 트렌치 패턴의 형성에 네거티브형 레지스트 재료를 사용하는 방법이 있다. 이 방법에서는 포지티브형 현상 패턴으로 라인을 형성하는 것과 동일한 높은 콘트라스트의 광을 이용할 수 있지만, 포지티브형 레지스트 재료와 비교하여 네거티브형 레지스트 재료의 용해 콘트라스트가 낮다. 그 때문에, 포지티브형 레지스트 재료로 라인을 형성하는 경우와 네거티브형 레지스트 재료로 동일한 치수의 트렌치 패턴을 형성하는 경우를 비교하면, 네거티브형 레지스트 재료를 사용한 쪽이 해상성이 낮다. 후자의 방법으로, 포지티브형 레지스트 재료를 이용하여 넓은 트렌치 패턴을 형성하고 나서 기판을 가열하여 트렌치 패턴을 쉬링크(shrink)하는 서멀 플로우법이나, 현상 후의 트렌치 패턴 상에 수용성의 막을 코트하고 나서 가열하여 레지스트막 표면을 가교시킴으로써 트렌치를 쉬링크하는 RELACS법을 적용시키는 것도 생각할 수 있지만, 근접 바이어스(proximity bias)가 열화된다고 하는 결점이나 프로세스가 더욱 번잡하게 되어 스루풋이 저하하는 결점이 생긴다.

[0008] 전자, 후자 어느 방법에서나 기판 가공의 에칭은 2회 필요하기 때문에, 스루풋의 저하와 2회의 에칭에 의한 패턴의 변형이나 위치 어긋남이 생기는 문제가 있다.

[0009] 에칭을 1회로 끝내기 위해서, 1번째의 노광에서 네거티브형 레지스트 재료를 이용하고, 2번째의 노광에서 포지티브형 레지스트 재료를 이용하는 방법이 있다. 1번째의 노광에서 포지티브형 레지스트 재료를 이용하고, 2번째의 노광에서 포지티브형 레지스트 재료가 용해하지 않는 탄소 4 이상의 고급 알코올에 용해시킨 네거티브형 레지스트 재료를 이용하는 방법도 있다. 이들의 경우, 해상성이 낮은 네거티브형 레지스트 재료를 사용하기 때문에 해상성의 열화가 생긴다.

[0010] 그 밖의 방법으로서, 1번째의 노광과 현상에서 형성된 패턴을, 반응성의 금속 화합물로 처리하여, 패턴을 불용화한 후, 새롭게 1번째의 패턴과 패턴의 사이에 2번째의 패턴을 노광, 현상으로 형성하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0011] 이러한 더블 패턴링에 있어서 가장 결정적인 문제가 되는 것은, 1번째의 패턴과 2번째의 패턴의 맞춤 정밀도이

다. 위치 어긋남의 크기가 라인의 치수 변동으로 되기 때문에, 예컨대 32 nm의 라인을 10%의 정밀도로 형성하고자 하면 3.2 nm 이내의 맞춤 정밀도가 필요하게 된다. 현재의 스캐너의 맞춤 정밀도가 8 nm 정도이기 때문에, 대폭적인 정밀도의 향상이 필요하다.

[0012] 스캐너의 맞춤 정밀도의 문제나, 하나의 패턴을 2개로 분할하기가 어렵기 때문에, 1회의 노광으로 피치를 반분하는 방법이 검토되고 있다. 예컨대, 라인 패턴 양측의 측벽에 막을 붙여 이로써 피치를 반분하는 측벽 스페이서법이 제안되어 있다(비특허문헌 2). 이 측벽 스페이서법으로서는, 레지스트 하층의 하드 마스크와 그 측벽에 붙인 막과 막 사이의 스페이스에 매립한 막을 에칭 패턴으로서 이용하는 스페이서 스페이스법과, 레지스트 하층의 하드 마스크 측벽에 붙인 막을 에칭 패턴으로서 이용하는 스페이서 라인법이 제안되어 있다(비특허문헌 3).

[0013] 측벽 스페이서법으로서는, 더 코어가 되는 패턴에 CVD법에 의해, SiO₂, α-Si, α-C 등으로 측벽을 형성한 후, 드라이 에칭으로 코어 패턴을 제거함으로써 측벽을 패턴으로 하고, 패턴 피치를 반분하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 측벽을 형성할 때의 가열 온도가 150℃ 이상 필요하다. 이 때문에, 노광으로 형성된 레지스트 패턴을 코어로 한 경우, 이러한 고온에서는 패턴이 무너져 버리므로 스페이서의 코어로서는 강도가 불충분하다. 따라서, 형성되는 패턴은 원래의 레지스트 패턴과 비교하여 평활성이 열화된다.

[0014] 그 때문에, 이 레지스트 패턴을 직접 코어 패턴으로서 이용하는 것이 아니라, CVD-SiO₂나 CVD-C로 이루어지는 코어재를 이용하여, 이 코어재에 드라이 에칭에 의해 레지스트 패턴을 전사한 후, 그 패턴이 전사된 코어재에 측벽을 형성하고, 이어서 코어재를 제거함으로써 패턴 피치가 1/2인 패턴을 형성할 수 있다. 이때, 코어재가 되는 CVD-SiO₂나 CVD-C는 매우 강도가 높아 코어재로서 성능은 양호하다. 그러나, CVD법에 의한 측벽 스페이서법은 스루풋이나 기판의 평탄화가 곤란한 등의 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 2008-33174호 공보

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 5754 p 1508(2005)

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: J. Vac. Sci. Technol. B17(6), Nov/Dec 1999

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: 제4회 액침 심포지움(2007년) 강연 번호; PR-01, 제명; Implementation of immersion lithography to NAND/CMOS device manufacturing

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 일반적으로, 폴리실록산 화합물을 박리 세정하기 위해서는 불소 이온 함유 박리액이나 알칼리성 박리액이 사용된다. 지금까지 본 발명자들은, 알칼리성 박리액으로서, 암모니아 과산화수소수(암모니아 함유 과산화수소 수용액) 소위 SC1로 습식 박리 성능이 양호한 3층 레지스트용 규소 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서, 예컨대 일본 특허공개 2010-85893호 공보, 일본 특허공개 2010-85912호 공보, 일본 특허공개 2012-53253호 공보, 일본 특허공개 2015-28145호 공보, 일본 특허공개 2016-74774호 공보, 일본 특허공개 2016-177262호 공보 등을 제공하여 왔다. 그러나, 이들 재료는, 드라이 에칭 후에 하층막 패턴 상부에 잔류하는 규소 함유 재료를 SC1로 제거할 때, 기판 재질에 따라서는 과산화수소에 의한 기판의 변질에 의한 수율 저하가 생기는 경우가 있기 때문에, 과산화수소를 포함하지 않는 박리액에서의 박리성이 높은 것이 바람직하다. 마찬가지로, 불소 이온 함유 박리액에 있어서도, 불소 이온 함유 박리액에 의해 부식되어 버리는 기판 재질을 사용할 수 없기 때문에, 프로세스 적용 범위가 좁아져 버린다.

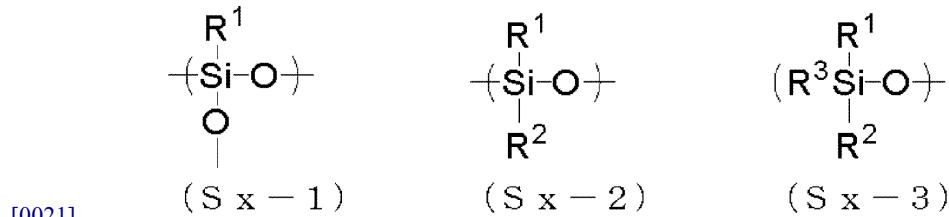
[0018] 그래서, 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 의한 박리성이 높은 재료가 요구되고 있다. 그래서 본

발명자들은 이 목적을 달성하기 위해서 검토를 거듭한 바, 과산화수소를 적용하지 않고서 알칼리성 박리액에 의한 박리성을 향상시키면, 상층 레지스트를 현상할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대하여도 용해성이 높아져, 레지스트 패턴이 레지스트 하층막으로부터 박리되는 현상에 조우하게 되었다.

[0019] 본 발명의 목적은, 알칼리 현상액 내성을 가지면서도 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 향상시킨다고 하는, 상반되는 성능을 달성할 수 있는 규소 함유 막 형성용 재료에 이용할 수 있는 열경화성 규소 함유 화합물 및 이것을 이용한 규소 함유 막 형성용 조성물, 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

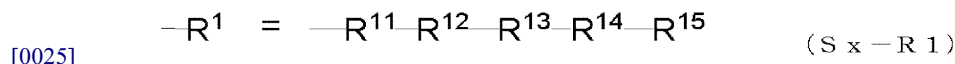
[0020] 상기 과제를 달성하기 위해서, 본 발명에서는, 하기 일반식 (Sx-1), (Sx-2) 및 (Sx-3)으로 표시되는 구조 단위 중의 어느 하나 이상을 함유하는 것인 열경화성 규소 함유 화합물을 제공한다.



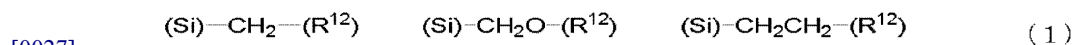
[0022] (식 중, R¹은 치환기를 갖더라도 좋은 페닐기 및 방향환이 아닌 탄소수 3~10개의 고리 양쪽을 포함하는 1가의 유기기이다. R², R³은 상기 R¹ 또는 탄소수 1~30개의 1가의 유기기이다.)

[0023] 이러한 열경화성 규소 함유 화합물이라면, 알칼리 현상액 내성을 가지면서도 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 향상시킨다고 하는, 상반되는 성능을 달성할 수 있는 규소 함유 레지스트 중간막(하층막) 재료가 되는 규소 함유 막 형성용 조성물에 이용할 수 있는 것으로 된다.

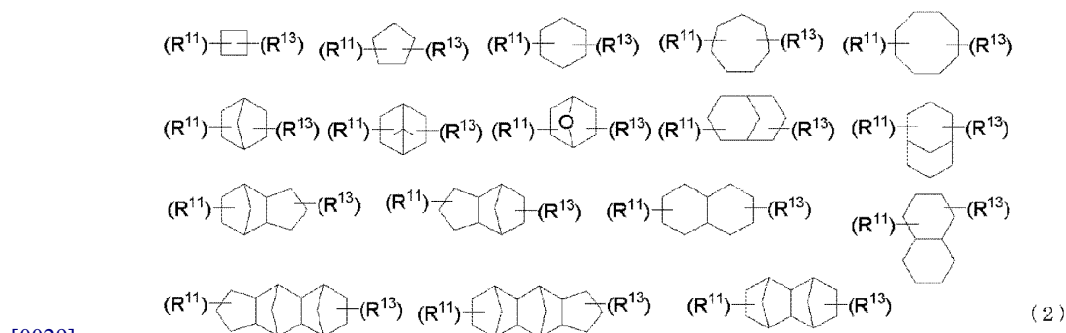
[0024] 또한, 상기 R¹이 하기 일반식 (Sx-R1)으로 표시되는 1가의 유기기인 것이 바람직하다.



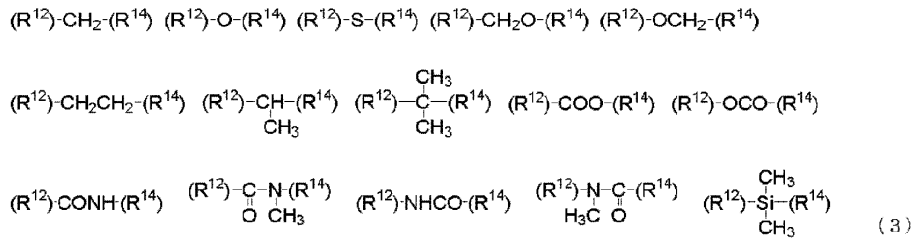
[0026] (식 중, R¹¹은 단결합 또는 하기 식 (1)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹²는 하기 식 (2)으로 표시되는 고리를 갖는 구조 중의 어느 하나이다. R¹³은 단결합 또는 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹⁴는 단결합 또는 하기 식 (4)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹⁵는 치환기를 갖더라도 좋은 페닐기이다. 단, R¹³과 R¹⁴가 동시에 단결합인 경우는, R¹⁵와 R¹²가 직접 결합한다. R¹⁴가 단결합인 경우, R¹⁵와 결합하는 R¹³은 탄소 원자(카르보닐기의 탄소는 제외한다) 또는 규소 원자의 부분에 한한다.)



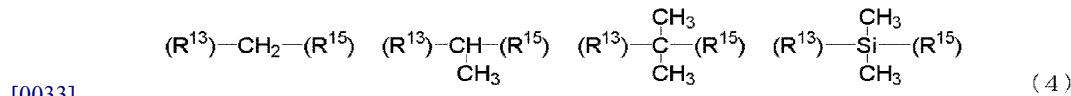
[0028] (식 중의 (Si) 및 (R¹²)의 기재는 R¹¹을 구성하는 것은 아니다.)



[0030] (식 중의 (R¹¹) 및 (R¹³)의 기재는 R¹²를 구성하는 것은 아니다.)



[0031] (식 중의 (R¹²) 및 (R¹⁴)의 기재는 R¹³을 구성하는 것은 아니다.)



[0032] (식 중의 (R¹³) 및 (R¹⁵)의 기재는 R¹⁴를 구성하는 것은 아니다.)

[0033] 이러한 구조라면 본 발명의 효과를 보다 높일 수 있다.

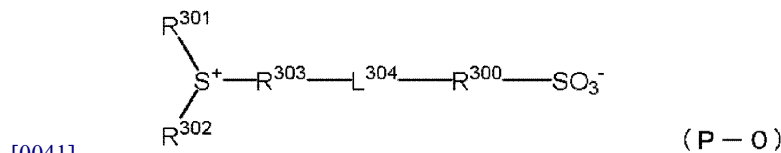
[0034] 또한 본 발명에서는, 상기한 열경화성 규소 함유 화합물과 가교 촉매를 포함하는 것인 규소 함유 막 형성용 조성물을 제공한다.

[0035] 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물을 포함하는 이러한 조성물은, 알칼리 현상액 내성을 가지면서도 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 향상시킨다고 하는, 상반되는 성능을 달성할 수 있는 규소 함유 레지스트 중간막(하층막) 재료가 된다.

[0036] 이때, 상기 가교 촉매가 술포늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 암모늄염, 알칼리 금속염, 또는 술포늄염, 요오도늄염, 포스포늄염 및 암모늄염 중 어느 하나를 구조의 일부로서 갖는 폴리실록산인 것이 바람직하다.

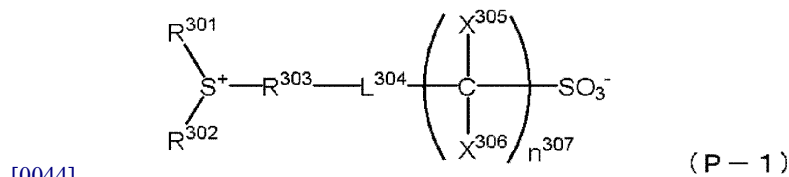
[0037] 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물에는 이러한 가교 촉매를 이용할 수 있다.

[0038] 또한, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 1종 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0039] (식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

[0040] 이때, 상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물이 하기 일반식 (P-1)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0041] (식 중, X³⁰⁵, X³⁰⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 트리플루오로메틸기의 어느 하나를 나타내는데, 전

부가 수소 원자로 되는 일은 없다. n^{307} 은 1~4의 정수를 나타낸다. R^{301} , R^{302} , R^{303} 및 L^{304} 는 상기와 마찬가지로.)

- [0046] 이러한 산발생제는, 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물과 조합함으로써 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 열화시키는 일 없이 상층 레지스트의 단면 형상의 직사각형화(矩形化)에 기여할 수 있는 규소 함유 레지스트 중간막(하층막)을 얻을 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명에서는
- [0048] (1) 피가공체 상에 유기 하층막을 형성하고, 그 위에 상술한 규소 함유 막 형성용 조성물로 규소 함유 중간막을 형성하고, 또한 그 위에 상층 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0049] (2) 상기 상층 레지스트막을 노광, 현상하여 상층 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- [0050] (3) 상기 상층 레지스트 패턴을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 규소 함유 중간막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하고, 또한 상기 상층 레지스트 패턴이 전사된 상기 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 상기 규소 함유 중간막의 일부를 상기 유기 하층막의 상부에 남기고, 상기 유기 하층막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하여 유기 하층막 패턴을 형성하는 공정,
- [0051] (4) 상기 유기 하층막 패턴 상부에 남은 상기 규소 함유 중간막을 박리액으로 제거하는 공정,
- [0052] (5) 상기 유기 하층막 패턴을 덮도록 폴리실리콘, 아모르피스 실리콘, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 탄화규소 또는 이들의 복합 재료 중 어느 하나로 이루어진 무기 규소막을 CVD법 또는 ALD법에 의해서 형성하는 공정,
- [0053] (6) 상기 무기 규소막의 일부를 드라이 에칭으로 제거하여 상기 유기 하층막 패턴의 상부를 노출시키는 공정, 및
- [0054] (7) 상기 유기 하층막 패턴을 제거하여, 패턴 피치가 상기 상층 레지스트 패턴의 1/2인 무기 규소막 패턴을 형성하는 공정
- [0055] 을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0056] 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물은 이러한 패턴 형성 방법에 이용할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 공정(4)에 있어서 박리액을 불소 이온, 질소 함유 양이온의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0058] 또한, 상기 피가공체를, 반도체 장치 기판 또는 이 반도체 장치 기판 상에 금속막, 합금막, 금속탄화막, 금속산화막, 금속질화막, 금속산화탄화막 또는 금속산화질화막이 성막된 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0059] 또한, 상기 피가공체를 구성하는 금속이 규소, 갈륨, 티탄, 텅스텐, hafnium, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 구리, 은, 금, 인듐, 비소, 팔라듐, 탄탈, 이리듐, 알루미늄, 철, 몰리브덴, 코발트 또는 이들의 합금인 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 패턴 형성 방법은 이러한 방법으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0061] 본 발명과 같은 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용한 지환식 구조를 갖는 규소 함유 레지스트 중간막(하층막)에서는, 지환 구조가 레지스트 패턴과 규소 함유 레지스트 중간막 사이에 현상액이 스며드는 것을 방지함으로써, 레지스트 패턴의 붕괴를 방지할 수 있다. 더욱이, 중간막에의 패턴 전사 후에는, 규소 함유 중간막 중의 지환 구조는 드라이 에칭에 의해 제거됨으로써 다공질성의 규소 함유 중간막으로 된다. 이 다공질성에 의해 회박한 알칼리성 박리액에 있어서도 용이하게 박리 제거하는 것이 가능하다고 하는 특징을 갖는다.
- [0062] 더욱이, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물로 얻어지는 규소 함유 중간막은, 유기 재료와의 사이에서 높은 에칭 선택성을 얻을 수 있으므로, 형성된 포토레지스트 패턴을, 규소 함유 중간막, 유기 하층막 또는 CVD 유기 하드 마스크에 순차 드라이 에칭 프로세스를 이용하여 전사할 수 있다. 특히, 미세화가 진행되고 있는 최근의 반도체 장치 제조 프로세스에서는, 현상 후의 패턴 붕괴를 방지하기 위해서 포토레지스트막의 막 두께를 얇게 하는 경향이 있고, 이에 따라 레지스트 하층막에의 패턴 전사가 곤란하게 되고 있다. 그러나, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용하면, 얇은 포토레지스트막을 에칭 마스크로서 사용하더라도, 드라이 에칭 중의

포토레지스트 패턴의 변형을 억제하여, 이 패턴을 기판에 높은 정밀도로 전사할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 본 발명의 패턴 형성 방법의 일례를 도시하는 개략도이다.

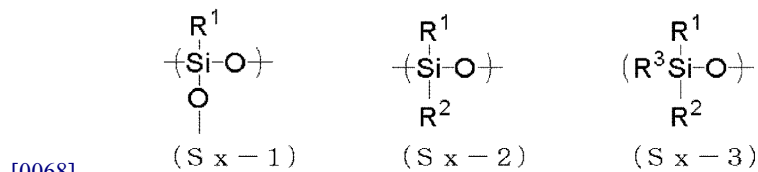
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 상술한 것과 같이, 알칼리 현상액 내성을 가지면서도 과산화수소를 함유하지 않은 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 향상시킨다고 하는, 상반되는 성능을 달성할 수 있는 규소 함유 막 형성용 재료에 이용할 수 있는 열경화성 규소 함유 화합물 및 이것을 이용한 규소 함유 막 형성용 조성물, 패턴 형성 방법의 개발이 요구되고 있었다.

[0065] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 종래의 규소 함유 레지스트 중간막(하층막)에 지환식 구조를 도입함으로써, 알칼리 현상액 내성을 확보하면서도, 드라이 에칭 후에 과산화수소를 포함하지 않는 알칼리성 박리액에 대한 용해성을 달성할 수 있다는 것을 알아냈다.

[0066] 즉, 노광 시의 상층 레지스트 패턴의 박리는, 규소 함유 중간막과의 사이로의 현상액의 스며들이라고 추찰된다. 그래서, 노광 현상 시에는 현상액이 레지스트 패턴과 중간막의 계면에 스며드는 것을 방지하기 위해서 지환식 구조를 도입했다. 이에 따라 지환식 구조 유래의 소수적 성질에 의해 현상액의 스며들이 억제되어, 밀착성이 좋은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 한편, 유기 하층막에의 패턴 전사 후에는, 규소 함유 중간막 중의 유기 성분인 지환 구조는 유기 하층막에의 드라이 에칭 가스에 의해 제거되고 있고, 제거된 후의 규소 함유 중간막 중에는 지환 구조 유래의 미세 구멍이 형성된다. 이 세공이 규소 함유 중간막의 표면적을 크게 하는 효과가 있고, 이에 따라 알칼리성 박리액과의 접촉이 가속되고, 그로써 박리 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0067] 즉, 본 발명은 하기 일반식 (Sx-1), (Sx-2) 및 (Sx-3)으로 표시되는 구조 단위 중 어느 하나 이상을 함유하는 것인 열경화성 규소 함유 화합물이다.

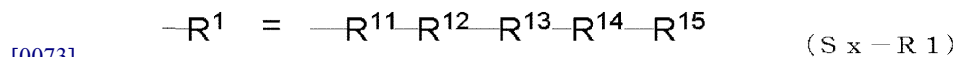


[0069] (식 중, R¹은 치환기를 갖더라도 좋은 페닐기 및 방향환이 아닌 탄소수 3~10개의 고리 양쪽을 포함하는 1가의 유기기이다. R², R³은 상기 R¹ 또는 탄소수 1~30개의 1가의 유기기이다.)

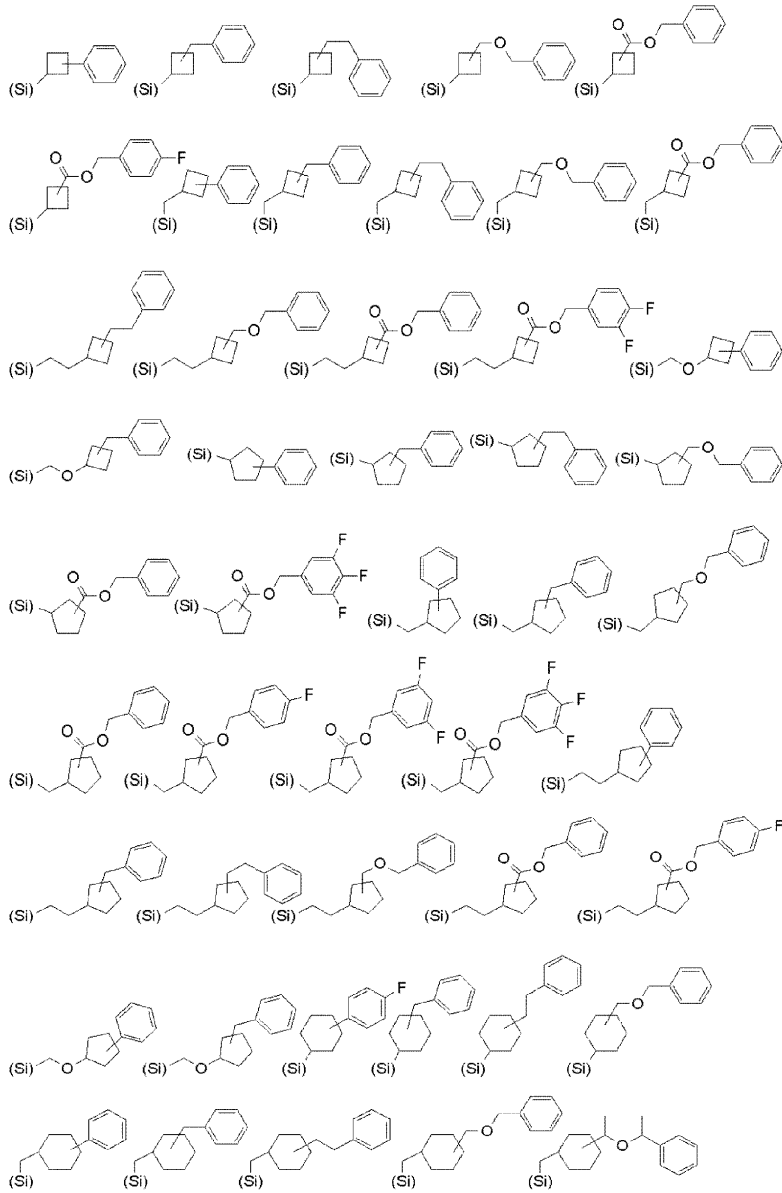
[0070] 이하, 본 발명에 관해서 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0071] <열경화성 규소 함유 화합물>

[0072] 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물은, 상기 일반식 (Sx-1), (Sx-2) 및 (Sx-3)으로 표시되는 구조 단위 중의 어느 하나 이상을 함유하는 것이다. 또한, 상기 일반식 (Sx-1), (Sx-2) 및 (Sx-3) 중의 R¹이 하기 일반식 (Sx-R1)으로 표시되는 1가의 유기기인 것이 바람직하다.

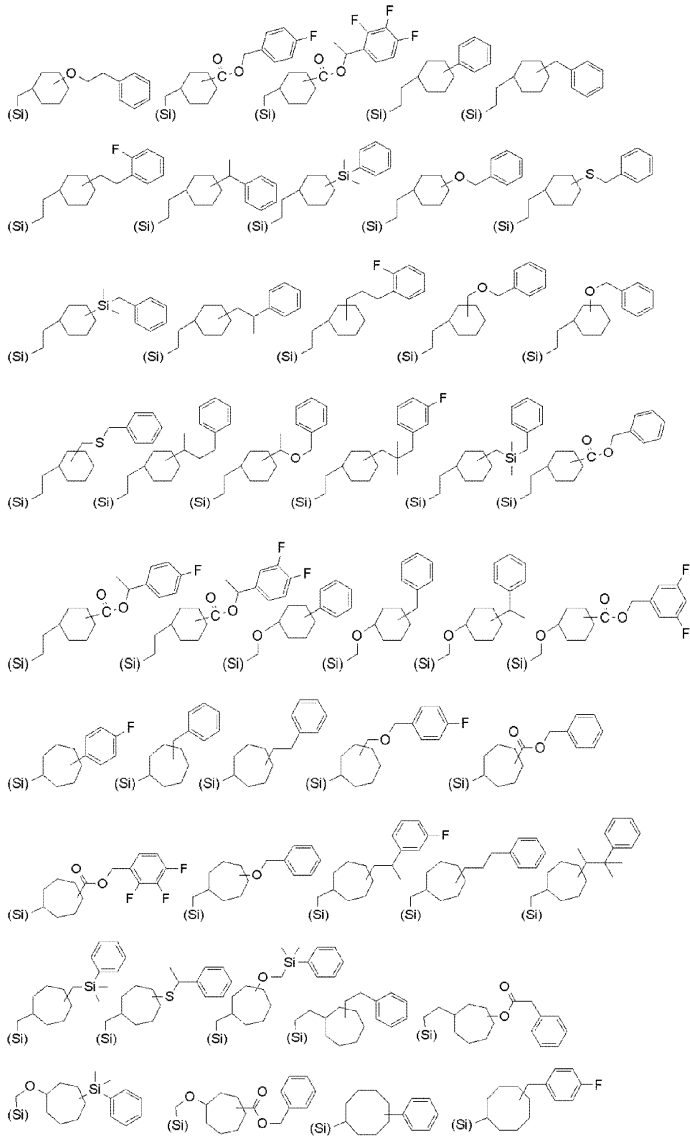


[0074] (식 중, R¹¹은 단결합 또는 하기 식 (1)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹²는 하기 식 (2)으로 표시되는 고리를 갖는 구조 중의 어느 하나이다. R¹³은 단결합 또는 하기 식 (3)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹⁴는 단결합 또는 하기 식 (4)으로 표시되는 구조 중의 어느 하나이다. R¹⁵는 치환기를 갖더라도 좋은 페닐기이다. 단, R¹³과 R¹⁴가 동시에 단결합인 경우는, R¹⁵와 R¹²가 직접 결합한다. R¹⁴가 단결합인 경우, R¹⁵와 결합하는 R¹³은 탄소 원자(카르보닐기의 탄소는 제외한다) 또는 규소 원자의 부분에 한한다.)



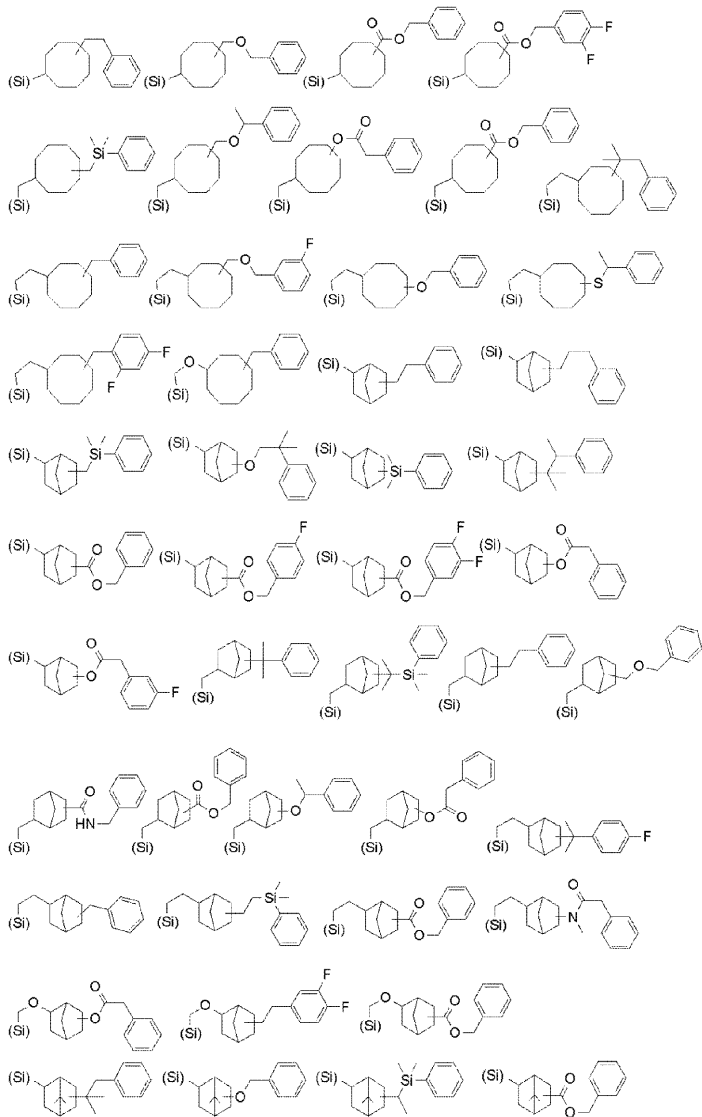
[0086]

[0087] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R¹을 구성하는 것은 아니다.)



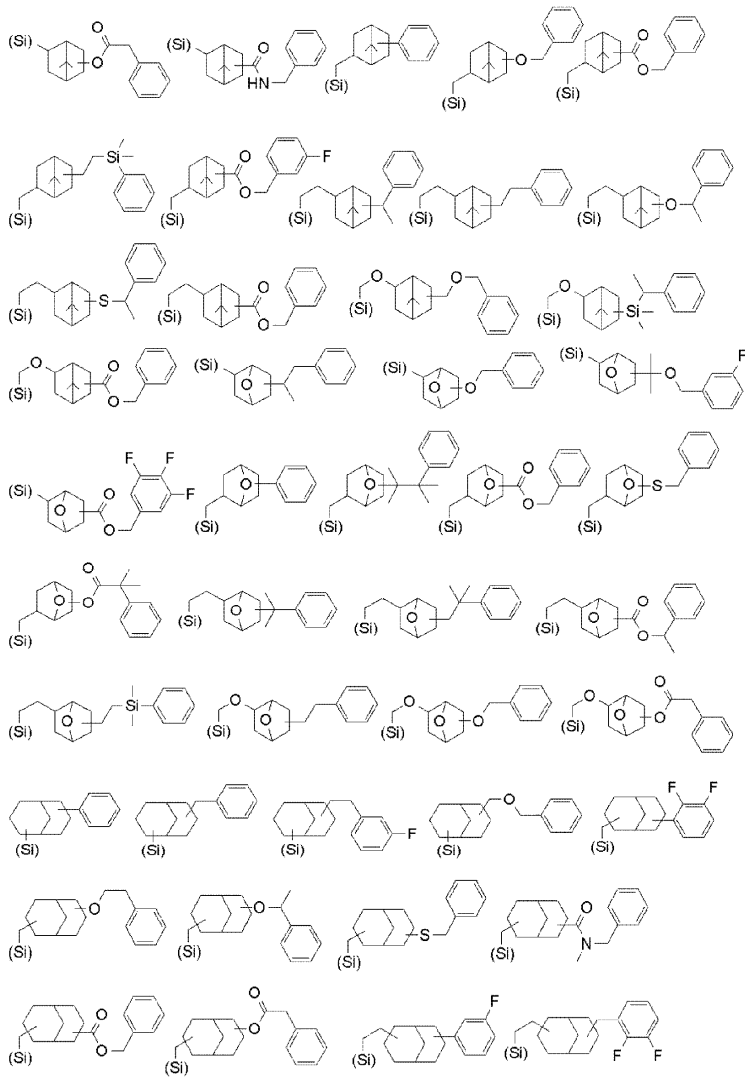
[0088]

[0089] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R¹을 구성하는 것은 아니다.)



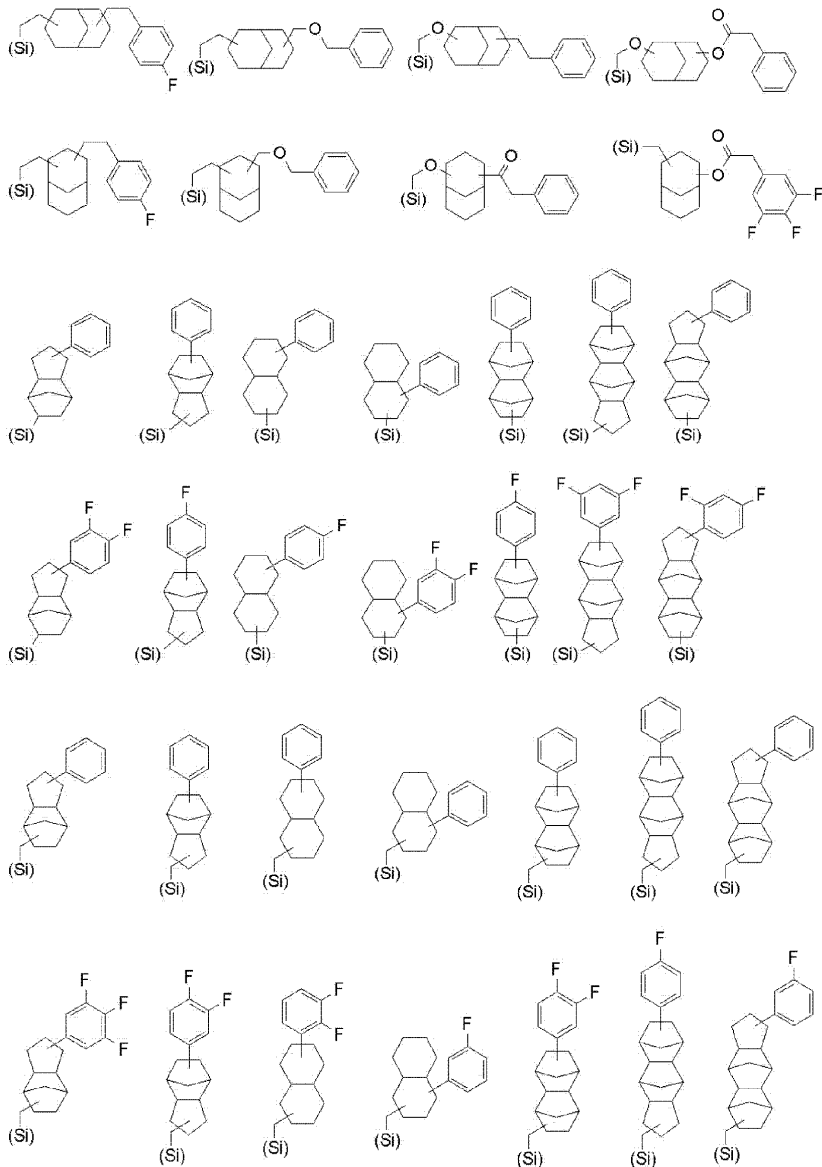
[0090]

[0091] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R¹을 구성하는 것은 아니다.)



[0092]

[0093] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R¹을 구성하는 것은 아니다.)



[0094]

[0095] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R¹을 구성하는 것은 아니다.)

[0096] 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물을 형성하기 위한 원료로서 사용되는 가수분해성 모노머로서는, 상기 (Sx-1)~(Sx-3)으로 표시되는 구조 단위를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 규소 상에 상기 R¹과 가수분해성의 기로서 1개, 2개 또는 3개의 염소, 브롬, 요오드, 아세톡시기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등을 갖는 것이며, 또한 R², R³으로서 탄소수 1~30의 1가의 유기기를 규소 상에 갖고 있는 것이라도 좋다.

[0097] 더욱이, 상기한 가수분해성 모노머와, 경우에 따라서는 이하의 가수분해성 모노머 (Sm)를 포함한 혼합물을 가수분해 축합함으로써 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물 (Sx)을 제조할 수 있다.

[0098] 가수분해성 모노머 (Sm)로서는 특별히 한정되지는 않지만, 예컨대 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리프로폭시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리프로폭시실란, 프로필트리아이소프로폭시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소

프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리프로폭시실란, 이소프로필트라이소프로폭시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 부틸트리프로폭시실란, 부틸트라이소프로폭시실란, sec-부틸트리메톡시실란, sec-부틸트리에톡시실란, sec-부틸트리프로폭시실란, sec-부틸트라이소프로폭시실란, t-부틸트리메톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, t-부틸트리프로폭시실란, t-부틸트라이소프로폭시실란, 시클로프로필트리메톡시실란, 시클로프로필트리에톡시실란, 시클로프로필트리프로폭시실란, 시클로프로필트라이소프로폭시실란, 시클로부틸트리메톡시실란, 시클로부틸트리에톡시실란, 시클로부틸트리프로폭시실란, 시클로부틸트라이소프로폭시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 시클로헥실트리프로폭시실란, 시클로헥실트라이소프로폭시실란, 시클로헥세닐트리메톡시실란, 시클로헥세닐트리에톡시실란, 시클로헥세닐트리프로폭시실란, 시클로헥세닐트라이소프로폭시실란, 시클로헥세닐에틸트리메톡시실란, 시클로헥세닐에틸트리에톡시실란, 시클로헥세닐에틸트리프로폭시실란, 시클로헥세닐에틸트라이소프로폭시실란, 시클로옥틸트리메톡시실란, 시클로옥틸트리에톡시실란, 시클로옥틸트리프로폭시실란, 시클로옥틸트라이소프로폭시실란, 시클로펜타디에닐프로필트리메톡시실란, 시클로펜타디에닐프로필트리에톡시실란, 시클로펜타디에닐프로필트리프로폭시실란, 시클로펜타디에닐프로필트라이소프로폭시실란, 비시클로헥테닐트리메톡시실란, 비시클로헥테닐트리에톡시실란, 비시클로헥테닐트리프로폭시실란, 비시클로헥테닐트라이소프로폭시실란, 비시클로헥틸트리메톡시실란, 비시클로헥틸트리에톡시실란, 비시클로헥틸트리프로폭시실란, 비시클로헥틸트라이소프로폭시실란, 아다만틸트리메톡시실란, 아다만틸트리에톡시실란, 아다만틸트리프로폭시실란, 아다만틸트라이소프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리프로폭시실란, 페닐트라이소프로폭시실란, 벤질트리메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 벤질트리프로폭시실란, 벤질트라이소프로폭시실란, 아니실트리메톡시실란, 아니실트리에톡시실란, 아니실트리프로폭시실란, 아니실트라이소프로폭시실란, 톨릴트리메톡시실란, 톨릴트리에톡시실란, 톨릴트리프로폭시실란, 톨릴트라이소프로폭시실란, 페네틸트리메톡시실란, 페네틸트리에톡시실란, 페네틸트리프로폭시실란, 페네틸트라이소프로폭시실란, 나프틸트리메톡시실란, 나프틸트리에톡시실란, 나프틸트리프로폭시실란, 나프틸트라이소프로폭시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸에틸디에톡시실란, 디메틸디프로폭시실란, 디메틸다이소프로폭시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디프로폭시실란, 디에틸다이소프로폭시실란, 디프로필디메톡시실란, 디프로필디에톡시실란, 디프로필디프로폭시실란, 디프로필다이소프로폭시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디이소프로필디프로폭시실란, 디이소프로필다이소프로폭시실란, 디부틸디메톡시실란, 디부틸디에톡시실란, 디부틸디프로폭시실란, 디부틸다이소프로폭시실란, 디sec-부틸디메톡시실란, 디sec-부틸디에톡시실란, 디sec-부틸디프로폭시실란, 디sec-부틸다이소프로폭시실란, 디t-부틸디메톡시실란, 디t-부틸디에톡시실란, 디t-부틸디프로폭시실란, 디t-부틸다이소프로폭시실란, 디시클로프로필디메톡시실란, 디시클로프로필디에톡시실란, 디시클로프로필디프로폭시실란, 디시클로프로필다이소프로폭시실란, 디시클로부틸디메톡시실란, 디시클로부틸디에톡시실란, 디시클로부틸디프로폭시실란, 디시클로부틸다이소프로폭시실란, 디시클로헥틸디메톡시실란, 디시클로헥틸디에톡시실란, 디시클로헥틸디프로폭시실란, 디시클로헥틸다이소프로폭시실란, 디시클로헥세닐디메톡시실란, 디시클로헥세닐디에톡시실란, 디시클로헥세닐디프로폭시실란, 디시클로헥세닐다이소프로폭시실란, 디시클로헥세닐에틸디메톡시실란, 디시클로헥세닐에틸디에톡시실란, 디시클로헥세닐에틸디프로폭시실란, 디시클로헥세닐에틸다이소프로폭시실란, 디시클로옥틸디메톡시실란, 디시클로옥틸디에톡시실란, 디시클로옥틸디프로폭시실란, 디시클로옥틸다이소프로폭시실란, 디시클로펜타디에닐프로필디메톡시실란, 디시클로펜타디에닐프로필디에톡시실란, 디시클로펜타디에닐프로필디프로폭시실란, 디시클로펜타디에닐프로필다이소프로폭시실란, 비스(비시클로헥테닐)디메톡시실란, 비스(비시클로헥테닐)디에톡시실란, 비스(비시클로헥테닐)디프로폭시실란, 비스(비시클로헥테닐)다이소프로폭시실란, 비스(비시클로헥틸)디메톡시실란, 비스(비시클로헥틸)디에톡시실란, 비스(비시클로헥틸)디프로폭시실란, 비스(비시클로헥틸)다이소프로폭시실란, 디아다만틸디메톡시실란, 디아다만틸디에톡시실란, 디아다만틸디프로폭시실란, 디아다만틸다이소프로폭시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 디페닐디프로폭시실란, 디페닐다이소프로폭시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸에틸에톡시실란, 디메틸페닐메톡시실란, 디메틸페닐에톡시실란, 디메틸벤질메톡시실란, 디메틸벤질에톡시실란, 디메틸페네틸메톡시실란, 디메틸페네틸에톡시실란 등을 예시할 수 있다.

[0099]

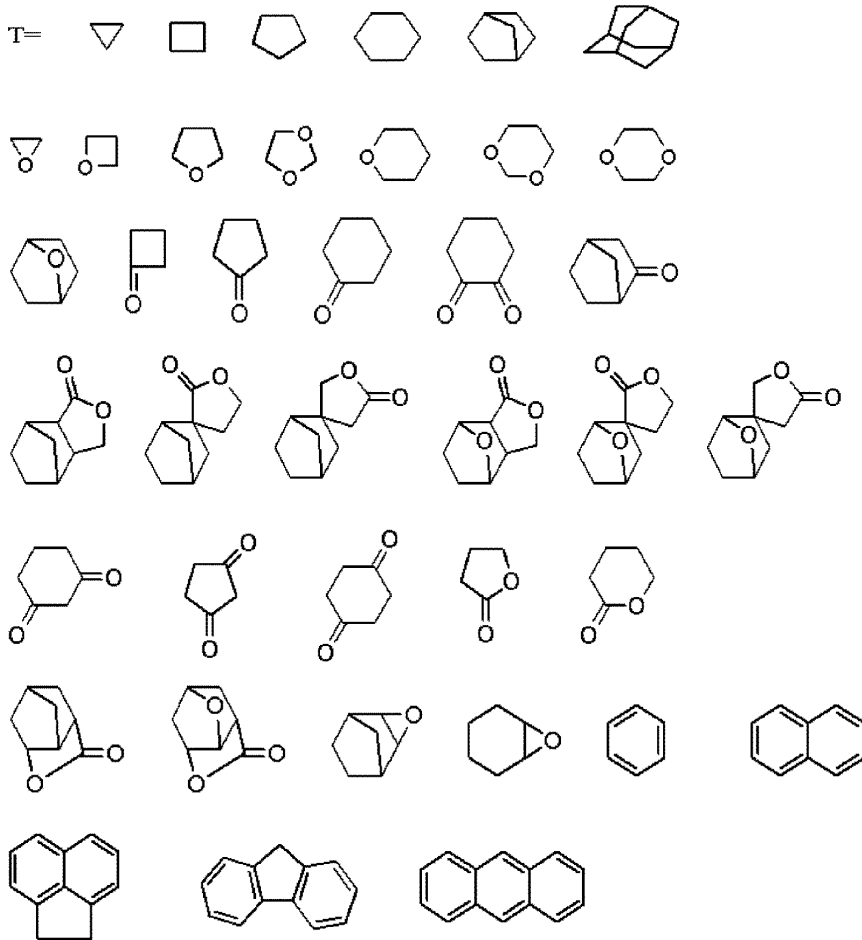
상기 화합물 중에서도 보다 바람직하게는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실

란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 시클로펜틸트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 시클로헥세닐트리메톡시실란, 시클로헥세닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 벤질트리메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 페네틸트리메톡시실란, 페네틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸에틸디에톡시실란, 디프로필디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸페닐메톡시실란, 디메틸벤질메톡시실란, 디메틸페네틸메톡시실란 등을 예시할 수 있다.

[0100] 상기 R², R³으로 표시되는 1가의 유기기의 다른 예로서, 탄소-산소 단결합 또는 탄소-산소 이중 결합을 하나 이상 갖는 유기기를 들 수 있다. 구체적으로는, 환상 에테르기, 에스테르기, 알콕시기, 히드록시기로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기를 갖는 유기기이다. 이 예로서 다음 일반식 (Sm-R)으로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0101] (P-Q₁-(S₁)_{v1}-Q₂)_u-(T)_{v2}-Q₃-(S₂)_{v3}-Q₄- (Sm-R)

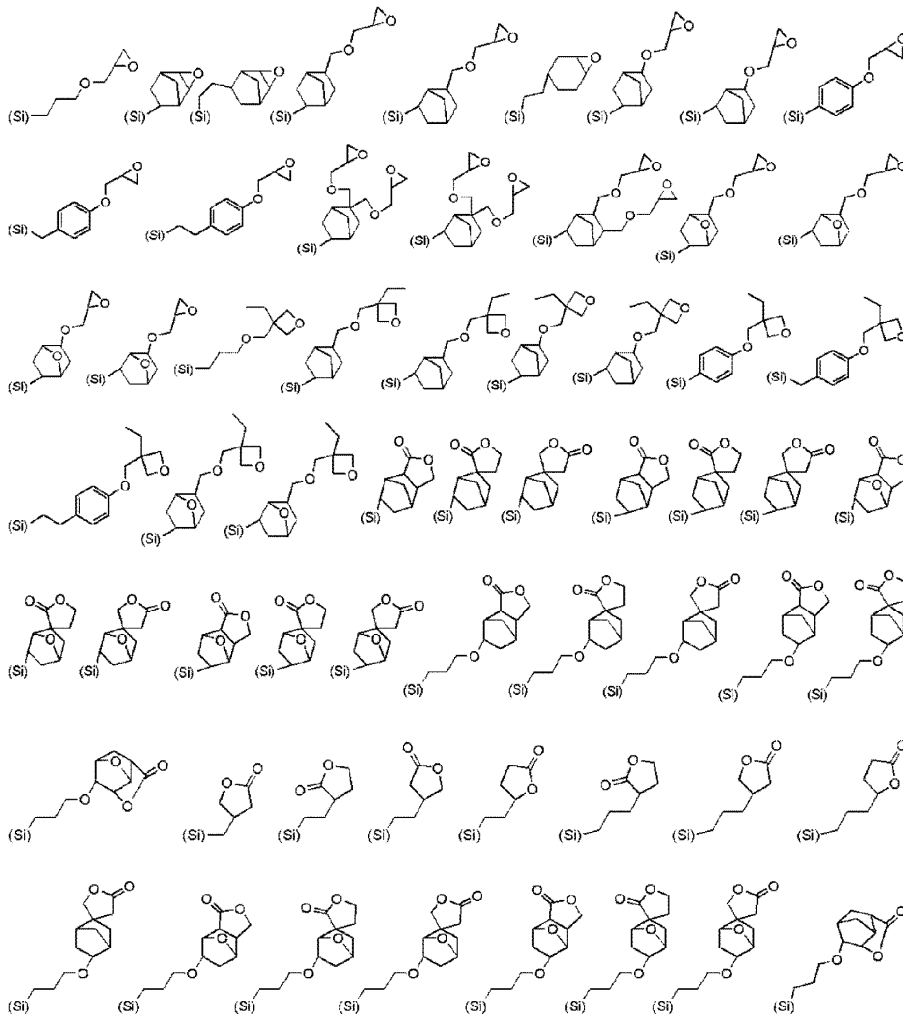
[0102] (일반식 (Sm-R) 중, P는 수소 원자, 환상 에테르기, 히드록실기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~6의 알킬카르보닐옥시기 또는 탄소수 1~6의 알킬카르보닐기이고, Q₁, Q₂, Q₃ 및 Q₄는 각각 독립적으로 -C_qH_(2q-p)P_p- (식 중, P는 상기와 마찬가지로, p는 0~3의 정수이고, q는 0~10의 정수(단, q=0은 단결합임을 나타낸다.)이다.), u는 0~3의 정수이고, S₁과 S₂는 각각 독립적으로 -O-, -CO-, -OCO-, -COO- 또는 -OCOO-을 나타낸다. v₁, v₂ 및 v₃은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. 이들과 함께, T는 탄소 이외의 2가의 원자, 지환, 방향환 또는 복소환을 포함하는 2가의 기이며, T로서, 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하여도 좋은 지환, 방향환 또는 복소환의 예를 이하에 나타낸다. T에 있어서 Q₂와 Q₃과 결합하는 위치는 특별히 한정되지 않지만, 입체적인 요인에 의한 반응성이나 반응에 이용하는 시판 시약의 입수성 등을 고려하여 적절하게 선택할 수 있다.)



[0103]
[0104] 일반식 (Sm-R)의 탄소-산소 단결합 또는 탄소-산소 이중 결합을 하나 이상 갖는 유기기의 바람직한 예로서 이하

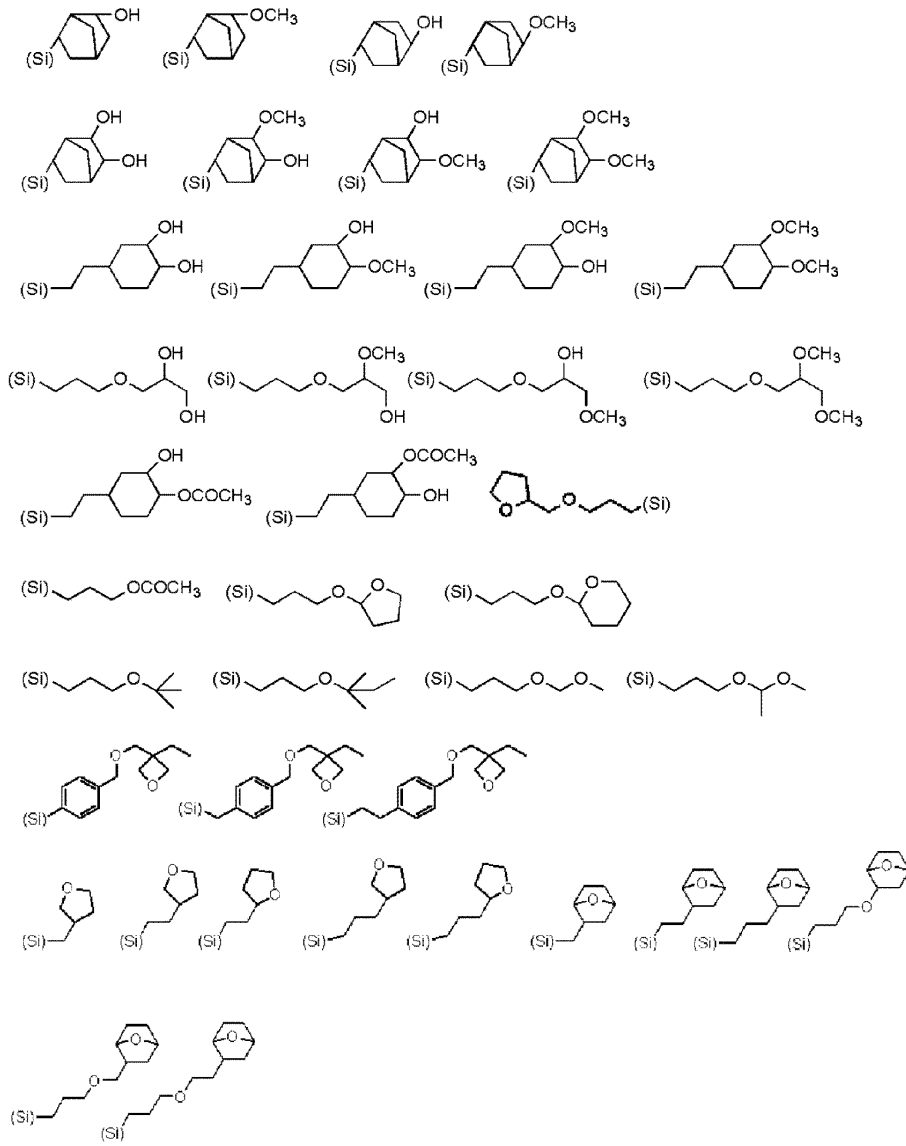
의 것을 들 수 있다. 또한, 하기 식 중에서, (Si)는 Si와의 결합 부위를 나타내기 위해서 기재했다.

화학식 22



[0105]

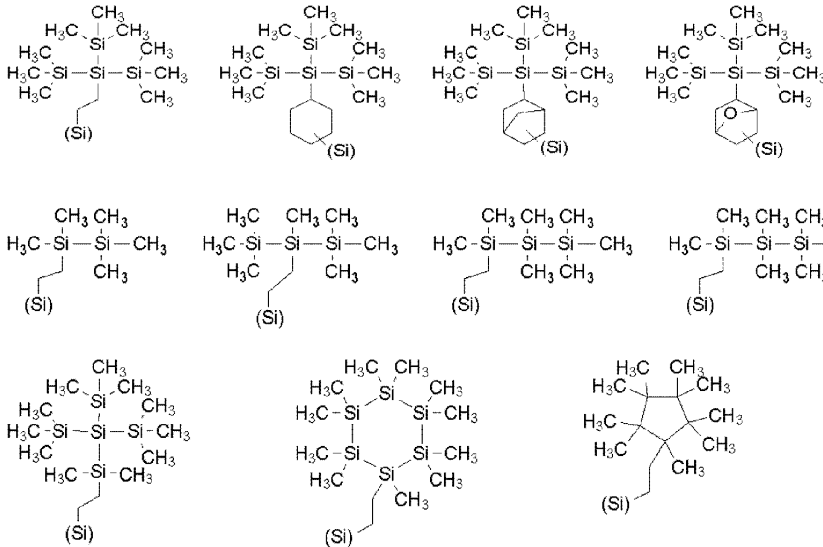
[0106] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R², R³을 구성하는 것은 아니다.)



[0107]

[0108] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R², R³을 구성하는 것은 아니다.)

[0109] 또한, R², R³의 유기기의 예로서, 규소-규소 결합을 포함하는 유기기를 이용할 수도 있다. 구체적으로는 하기의 것을 들 수 있다.



[0110]

[0111] (식 중의 (Si)는 결합 위치를 나타내기 위한 표시이고, R^2 , R^3 을 구성하는 것은 아니다.)

[0112] 또한, R^2 , R^3 의 유기기의 예로서, 산으로 분해하는 보호기를 갖는 유기기를 이용할 수도 있다. 구체적으로는 일본 특허공개 2013-167669호 공보의 (0058) 단락에서 (0059) 단락까지 예를 들고 있는 유기기, 일본 특허공개 2013-224279호 공보의 (0060) 단락에 기재되어 있는 규소 화합물로부터 얻어지는 유기기를 들 수 있다.

[0113] 더욱이, R^2 , R^3 의 유기기의 예로서, 불소 원자를 갖는 유기기를 이용할 수도 있다. 구체적으로는 일본 특허공개 2012-53253호 공보의 (0062) 단락에서 (0063) 단락에 기재되어 있는 규소 화합물로부터 얻어지는 유기기를 들 수 있다.

[0114] [규소 함유 화합물 (Sx)의 합성 방법]

[0115] (합성 방법 1: 산 촉매)

[0116] 본 발명의 규소 함유 화합물 (Sx)은, R^1 을 치환기로서 함유하는 모노머(구조 단위 (Sx-1)~(Sx-3)를 형성하기 위한 모노머), 또는 R^1 을 치환기로서 함유하는 모노머와 모노머 (Sm)의 혼합물(이하, 양자를 모노머라고 기재한다)을 산 촉매의 존재 하에 가수분해 축합을 행함으로써 제조할 수 있다.

[0117] 이때 사용되는 산 촉매는, 포름산, 아세트산, 옥살산, 말레산 등의 유기산, 불산, 염산, 브롬화수소산, 황산, 질산, 과염소산, 인산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 모노머 1 몰에 대하여 $1 \times 10^{-6} \sim 10$ 몰, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 5$ 몰, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{-4} \sim 1$ 몰이다.

[0118] 이들 모노머로부터 가수분해 축합에 의해 규소 함유 화합물을 얻을 때의 물의 양은, 모노머에 결합하고 있는 가수분해성 치환기 1 몰당 0.01~100 몰, 보다 바람직하게는 0.05~50 몰, 더욱 바람직하게는 0.1~30 몰을 첨가하는 것이 바람직하다. 100 몰 이하이면, 반응에 사용하는 장치가 작아져 경제적으로 된다.

[0119] 조작 방법으로서, 촉매 수용액에 모노머를 첨가하여 가수분해 축합 반응을 개시하게 한다. 이때, 촉매 수용액에 유기 용제를 가하여도 좋고, 모노머를 유기 용제로 희석해 두어도 좋고, 양쪽을 행하여도 좋다. 반응 온도는 0~100℃, 바람직하게는 5~80℃이다. 모노머의 적하 시에 5~80℃로 온도를 유지하고, 그 후 20~80℃에서 숙성시키는 방법이 바람직하다.

[0120] 촉매 수용액에 가할 수 있거나 또는 모노머를 희석할 수 있는 유기 용제로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 아세톤, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 헥산, 아세트산에틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메틸아밀케톤, 부탄디올모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 부탄디올모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산t-부틸, 프로필렌글리콜모노t-부틸에테르아세

테이트, γ -부티로락톤 등 및 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

- [0121] 이들 용제 중에서 바람직한 것은 수용성인 것이다. 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올, 부탄디올모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 부탄디올모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 부탄디올모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 축합물 유도체, 아세톤, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 이 중에서 특히 바람직한 것은 비점이 100℃ 이하인 것이다.
- [0122] 또한, 유기 용제의 사용량은, 모노머 1 몰에 대하여 0~1,000 ml, 특히 0~500 ml이 바람직하다. 유기 용제의 사용량이 적어지면 반응 용기가 작아져 경제적이다.
- [0123] 그 후, 필요하면 축매의 중화 반응을 행하여, 반응 혼합물 수용액을 얻는다. 이때, 중화에 사용할 수 있는 알칼리성 물질의 양은, 축매에서 사용된 산에 대하여 0.1~2 당량이 바람직하다. 이 알칼리성 물질은 수용액에서 알칼리성을 보이는 것이라면 임의의 물질이라도 좋다.
- [0124] 이어서, 반응 혼합물로부터 가수분해 축합 반응으로 생성된 알코올 등의 부생물을 감압 제거 등으로 제거하는 것이 바람직하다. 이때 반응 혼합물을 가열하는 온도는, 첨가한 유기 용제와 반응에서 발생한 알코올 등의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 10~90℃, 더욱 바람직하게는 15~80℃이다. 또한 이때의 감압도는, 제거해야 할 유기 용제 및 알코올 등의 종류, 배기 장치, 응축 장치 및 가열 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 대기압 이하, 보다 바람직하게는 절대압으로 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 절대압으로 50 kPa 이하이다. 이때 제거되는 알코올량을 정확히 알기는 어렵지만, 생성된 알코올 등의 대략 80 질량% 이상이 제거되는 것이 바람직하다.
- [0125] 이어서, 반응 혼합물로부터 가수분해 축합에 사용한 산 축매를 제거하여도 좋다. 산 축매를 제거하는 방법으로서는, 물과 규소 함유 화합물을 혼합하여, 규소 함유 화합물을 유기 용제로 추출한다. 이때 사용하는 유기 용제로서는, 규소 함유 화합물을 용해할 수 있고, 물과 혼합시키면 2층 분리하는 것이 바람직하다. 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 헥산, 아세트산에틸, 시클로헥사논, 메틸아밀케톤, 부탄디올모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 부탄디올모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 부탄디올모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산 t-부틸, 프로피온산 t-부틸, 프로필렌글리콜모노 t-부틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜틸메틸에테르 등 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0126] 더욱이, 수용성 유기 용제와 수반용성 유기 용제의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 예컨대 메탄올-아세트산에틸 혼합물, 에탄올-아세트산에틸 혼합물, 1-프로판올-아세트산에틸 혼합물, 2-프로판올-아세트산에틸 혼합물, 부탄디올모노메틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 프로필렌글리콜모노메틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 에틸렌글리콜모노메틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 부탄디올모노에틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 프로필렌글리콜모노에틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 에틸렌글리콜모노에틸에테르-아세트산에틸 혼합물, 부탄디올모노프로필에테르-아세트산에틸 혼합물, 프로필렌글리콜모노프로필에테르-아세트산에틸 혼합물, 에틸렌글리콜모노프로필에테르-아세트산에틸 혼합물, 메탄올-메틸이소부틸케톤 혼합물, 에탄올-메틸이소부틸케톤 혼합물, 1-프로판올-메틸이소부틸케톤 혼합물, 2-프로판올-메틸이소부틸케톤 혼합물, 프로필렌글리콜모노메틸에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 에틸렌글리콜모노메틸에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 프로필렌글리콜모노에틸에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 에틸렌글리콜모노에틸에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 프로필렌글리콜모노프로필에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 에틸렌글리콜모노프로필에테르-메틸이소부틸케톤 혼합물, 메탄올-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 에탄올-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 1-프로판올-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 2-프로판올-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 프로필렌글리콜모노메틸에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 에틸렌글리콜모노메틸에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 프로필렌글리콜모노에틸에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 에틸렌글리콜모노에틸에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 프로필렌글리콜모노프로필에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 에틸렌글리콜모노프로필에테르-시클로펜틸메틸에테르 혼합물, 메탄올-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 에탄올-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 1-프로판올-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 2-프로판올-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 프로필렌글리콜모노메틸에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물

물, 에틸렌글리콜모노메틸에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 프로필렌글리콜모노에틸에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 에틸렌글리콜모노에틸에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 프로필렌글리콜모노프로필에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물, 에틸렌글리콜모노프로필에테르-프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 혼합물 등이 바람직하지만, 조합은 이들에 한정되지 않는다.

[0127] 또한, 수용성 유기 용제와 수난용성 유기 용제의 혼합 비율은 적절하게 선정되지만, 수난용성 유기 용제 100 질량부에 대하여, 수용성 유기 용제 0.1~1,000 질량부, 바람직하게는 1~500 질량부, 더욱 바람직하게는 2~100 질량부이다.

[0128] 이어서, 중성수로 세정하여도 좋다. 이 물은, 통상 탈이온수나 초순수라고 불리고 있는 것을 사용하면 된다. 이 물의 양은, 규소 함유 화합물 용액 1 L에 대하여 0.01~100 L, 바람직하게는 0.05~50 L, 보다 바람직하게는 0.1~5 L이다. 이 세정 방법은, 양쪽을 동일한 용기에 넣어 뒤섞은 후, 정치하여 수층을 분리하면 된다. 세정 횟수는 1회 이상이면 되지만, 10회 이상 세정하더라도 세정한 만큼의 효과는 얻어지지 않기 때문에, 바람직하게는 1~5회 정도이다.

[0129] 그 밖에 산 촉매를 제거하는 방법으로서, 이온 교환 수지에 의한 방법이나, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 에폭시 화합물로 중화한 후 제거하는 방법을 들 수 있다. 이들 방법은 반응에 사용된 산 촉매에 맞춰 적절하게 선택할 수 있다.

[0130] 이때의 수세 조작에 의해, 규소 함유 화합물의 일부가 수층으로 빠져나가, 실질적으로 분획 조작과 동등한 효과를 얻는 경우가 있기 때문에, 수세 횟수나 세정수의 양은 촉매 제거 효과와 분획 효과를 감안하여 적절하게 선택하면 된다.

[0131] 산 촉매가 잔류하고 있는 규소 함유 화합물 및 산 촉매가 제거된 규소 함유 화합물 용액의 어느 경우에도, 최종적인 용제를 가하여, 감압으로 용제 교환함으로써 원하는 규소 함유 화합물 용액을 얻는다. 이때의 용제 교환의 온도는, 제거해야 할 반응 용제나 추출 용제의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 10~90℃, 더욱 바람직하게는 15~80℃이다. 또한 이때의 감압도는, 제거해야 할 추출 용제의 종류, 배기 장치, 응축 장치 및 가열 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 대기압 이하, 보다 바람직하게는 절대압으로 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 절대압으로 50 kPa 이하이다.

[0132] 이때, 용제가 변함으로써 규소 함유 화합물이 불안정하게 되는 경우가 있다. 이것은 최종적인 용제와 규소 함유 화합물의 상성(相性)에 의해 발생하는데, 이것을 방지하기 위해서, 안정제로서, 일본 특허공개 2009-126940호 공보 (0181)~(0182) 단락에 기재되어 있는 환상 에테르를 치환기로서 갖는 1가 또는 2가 이상의 알코올을 가하여도 좋다. 가하는 양은, 용제 교환 전의 용액 중의 규소 함유 화합물 100 질량부에 대하여 0~25 질량부, 바람직하게는 0~15 질량부, 보다 바람직하게는 0~5 질량부이지만, 첨가하는 경우는 0.5 질량부 이상이 바람직하다. 용제 교환 전의 용액에, 필요하다면 환상 에테르를 치환기로서 갖는 1가 또는 2가 이상의 알코올을 첨가하여 용제 교환 조작을 행하면 된다.

[0133] 규소 함유 화합물은, 어떤 농도 이상으로 농축하면 더욱 축합 반응이 진행되어, 유기 용제에 대하여 재용해 불가능한 상태로 변화되어 버릴 우려가 있기 때문에, 적절한 농도의 용액 상태로 해 두는 것이 바람직하다. 또한, 너무 지나치게 얇으면 용제의 양이 과대하게 되기 때문에, 적절한 농도의 용액 상태로 해 두는 것이 경제적이며 바람직하다. 이때의 농도로서는 0.1~20 질량%가 바람직하다.

[0134] 규소 함유 화합물 용액에 가하는 최종적인 용제로서 바람직한 것은 알코올계용제이며, 특히 바람직한 것은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부탄디올 등의 모노알킬에테르 유도체이다. 구체적으로는, 부탄디올모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 부탄디올모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 부탄디올모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디아세톤알코올 등이 바람직하다.

[0135] 이들 용제가 주성분이면, 보조 용제로서 비알코올계 용제를 첨가하는 것도 가능하다. 이 보조 용제로서는, 아세톤, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 헥산, 아세트산에틸, 시클로헥산, 메틸아밀케톤, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산t-부틸, 프로피온산t-부틸, 프로필렌글리콜모노t-부틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜틸메틸에테르 등을 예시할 수 있다.

- [0136] 또한, 산 촉매를 이용한 다른 반응 조작으로서는, 모노머 또는 모노머의 유기 용제 용액에, 물 또는 함수 유기 용제를 첨가하여, 가수분해 반응을 개시하게 한다. 이때 촉매는 모노머 또는 모노머의 유기 용제 용액에 첨가하여도 좋고, 물 또는 함수 유기 용제에 첨가해 두어도 좋다. 반응 온도는 0~100℃, 바람직하게는 10~80℃이다. 물의 적하 시에 10~50℃로 가열하고, 그 후 20~80℃로 승온시켜 숙성시키는 방법이 바람직하다.
- [0137] 유기 용제를 사용하는 경우는 수용성인 것이 바람직하며, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 부탄디올모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 부탄디올모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 부탄디올모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 축합물 유도제 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0138] 유기 용제의 사용량은, 모노머 1 몰에 대하여 0~1,000 ml, 특히 0~500 ml이 바람직하다. 유기 용제의 사용량이 적은 쪽이 반응 용기가 작아져 경제적이다. 얻어진 반응 혼합물의 후처리는, 상기한 방법과 마찬가지로 후처리하여, 규소 함유 화합물을 얻을 수 있다.
- [0139] (합성 방법 2: 알칼리 촉매)
- [0140] 또한, 규소 함유 화합물 (Sx)은, 상술한 R¹을 치환기로서 함유하는 모노머와 모노머 (Sm)를 알칼리 촉매의 존재 하에 가수분해 축합을 행함으로써 제조할 수 있다. 이때 사용되는 알칼리 촉매는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 에틸메틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 디메틸모노에탄올아민, 모노메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디아자비스클로옥탄, 디아자비스클로시클로노넨, 디아자비스클로운데센, 헥사메틸렌테트라민, 아닐린, N,N-디메틸아닐린, 피리딘, N,N-디메틸아미노피리딘, 피롤, 피페라진, 피롤리딘, 피페리딘, 피콜린, 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드, 콜린하이드로옥사이드, 테트라프로필암모늄하이드로옥사이드, 테트라부틸암모늄하이드로옥사이드, 암모니아, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 규소 모노머 1 몰에 대하여 1×10⁻⁶ 몰~10 몰, 바람직하게는 1×10⁻⁵ 몰~5 몰, 보다 바람직하게는 1×10⁻⁴ 몰~1 몰이다.
- [0141] 상기한 모노머로부터 가수분해 축합에 의해 규소 함유 화합물을 얻을 때의 물의 양은, 모노머에 결합하고 있는 가수분해성 치환기 1 몰당 0.1~50 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 50 몰 이하이면, 반응에 사용하는 장치가 작아져 경제적으로 된다.
- [0142] 조작 방법으로서, 촉매 수용액에 모노머를 첨가하여 가수분해 축합 반응을 개시하게 한다. 이때, 촉매 수용액에 유기 용매를 가하여도 좋고, 모노머를 유기 용매로 희석해 두어도 좋고, 양쪽을 행하여도 좋다. 반응 온도는 0~100℃, 바람직하게는 5~80℃이다. 모노머의 적하 시에 5~80℃로 온도를 유지하고, 그 후 20~80℃에서 숙성시키는 방법이 바람직하다.
- [0143] 알칼리 촉매 수용액에 가할 수 있거나 또는 모노머를 희석할 수 있는 유기 용매로서는, 산 촉매 수용액에 가할 수 있는 것으로서 예시한 유기 용제와 같은 것이 바람직하게 이용된다. 또한, 유기 용매의 사용량은, 경제적으로 반응을 행할 수 있기 때문에, 모노머 1 몰에 대하여 0~1,000 ml가 바람직하다.
- [0144] 그 후, 필요하면 촉매의 중화 반응을 행하여, 반응 혼합물 수용액을 얻는다. 이때, 중화에 사용할 수 있는 산성 물질의 양은, 촉매에서 사용된 알칼리성 물질에 대하여 0.1~2 당량이 바람직하다. 이 산성 물질은 수중에서 산성을 보이는 것이라면 임의의 물질이라도 좋다.
- [0145] 이어서, 반응 혼합물로부터 가수분해 축합 반응으로 생성된 알코올 등의 부생물을 감압 제거 등으로 제거하는 것이 바람직하다. 이때 반응 혼합물을 가열하는 온도는, 첨가한 유기 용매와 반응에서 발생한 알코올의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 10~90℃, 더욱 바람직하게는 15~80℃이다. 또한 이때의 감압도는, 제거해야 할 유기 용제 및 알코올의 종류, 배기 장치, 응축 장치 및 가열 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 대기압 이하, 보다 바람직하게는 절대압으로 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 절대압으로 50 kPa 이하이다. 이때 제거되는 알코올량을 정확히 알기는 어렵지만, 생성된 알코올의 대략 80 질량% 이상이 제거되는 것이 바람직하다.
- [0146] 이어서, 가수분해 축합에 사용한 촉매를 제거하기 위해서, 규소 함유 화합물을 유기 용제로 추출한다. 이때 사

용하는 유기 용제로서는, 규소 함유 화합물을 용해할 수 있고, 물과 혼합시키면 2층 분리하는 것이 바람직하다. 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 헥산, 아세트산에틸, 시클로헥사논, 메틸아미케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산t-부틸, 프로피온산t-부틸, 프로필렌글리콜모노t-부틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥틸메틸에테르 등 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0147] 이어서, 가수분해 촉합에 사용한 알칼리 촉매를 제거하기 위해서, 규소 함유 화합물을 유기 용제로 추출한다. 이때 사용하는 유기 용제로서는, 규소 함유 화합물을 용해할 수 있고, 물과 혼합시키면 2층 분리하는 것이 바람직하다. 또한, 수용성 유기 용제와 난용성 유기 용제의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0148] 알칼리 촉매를 제거할 때에 이용되는 유기 용제의 구체예는, 산 촉매를 제거할 때에 이용되는 것으로서 구체적으로 예시한 상술한 유기 용제나, 수용성 유기 용제와 난용성 유기 용제의 혼합물과 같은 것을 이용할 수 있다.

[0149] 또한, 수용성 유기 용제와 난용성 유기 용제의 혼합 비율은 적절하게 선정되지만, 난용성 유기 용제 100 질량부에 대하여, 수용성 유기 용제 0.1~1,000 질량부, 바람직하게는 1~500 질량부, 더욱 바람직하게는 2~100 질량부이다.

[0150] 이어서, 중성수로 세정한다. 이 물은 통상 탈이온수나 초순수라고 불리고 있는 것을 사용하면 된다. 이 물의 양은, 규소 함유 화합물 용액 1 L에 대하여 0.01~100 L, 바람직하게는 0.05~50 L, 보다 바람직하게는 0.1~5 L이다. 이 세정 방법은, 양쪽을 동일한 용기에 넣어 뒤섞은 후, 정치하여 수층을 분리하면 된다. 세정 횟수는 1회 이상이면 되지만, 10회 이상 세정하더라도 세정한 만큼의 효과는 얻어지지 않기 때문에, 바람직하게는 1~5회 정도이다.

[0151] 세정 완료된 규소 함유 화합물 용액에 최종적인 용매를 가하여, 감압으로 용매 교환함으로써 원하는 규소 함유 화합물 용액을 얻는다. 이때의 용매 교환의 온도는, 제거해야 할 추출 용제의 종류에 따르지만, 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 10~90℃, 더욱 바람직하게는 15~80℃이다. 또한 이때의 감압도는, 제거해야 할 추출 용제의 종류, 배기 장치, 응축 장치 및 가열 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 대기압 이하, 보다 바람직하게는 절대압으로 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 절대압으로 50 kPa 이하이다.

[0152] 규소 함유 화합물 용액에 가하는 최종적인 용매로서 바람직한 것은 알코올계 용매이며, 특히 바람직한 것은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 모노알킬에테르, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 모노알킬에테르이다. 구체적으로는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디아세톤알코올 등이 바람직하다.

[0153] 또한, 알칼리 촉매를 이용한 다른 반응 조작으로서, 모노머 또는 모노머의 유기 용액에, 물 또는 함수 유기 용매를 첨가하여, 가수분해 반응을 개시하게 한다. 이때 촉매는 모노머 또는 모노머의 유기 용액에 첨가하여도 좋고, 물 또는 함수 유기 용매에 첨가해 두어도 좋다. 반응 온도는 0~100℃, 바람직하게는 10~80℃이다. 물의 적하 시에 10~50℃로 가열하고, 그 후 20~80℃로 승온시켜 숙성시키는 방법이 바람직하다.

[0154] 모노머의 유기 용액 또는 함수 유기 용매로서 사용할 수 있는 유기 용매로서는 수용성인 것이 바람직하며, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 아세톤, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 촉합물 유도체 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0155] 상기 합성 방법 1 또는 2에 의해 얻어지는 규소 함유 화합물의 분자량은, 모노머의 선택뿐만 아니라, 중합 시의 반응 조건 제어에 의해 조절할 수 있지만, 중량 평균 분자량이 100,000을 초과하는 것을 이용하면, 케이스에 따라서는 이물의 발생이나 도포 얼룩이 생기는 경우가 있어, 100,000 이하, 보다 바람직하게는 200~50,000, 나아가서는 300~30,000인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중량 평균 분자량에 관한 데이터는, 검출기

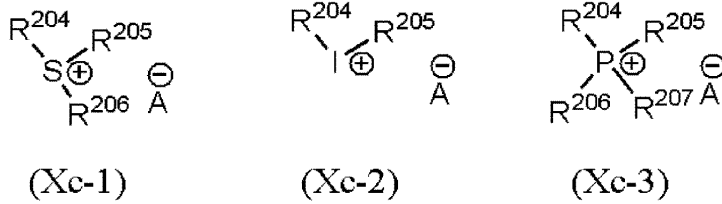
로서 RI, 용리 용제로서 테트라히드로푸란을 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용하여, 폴리스티렌 환산으로 분자량을 나타낸 것이다.

- [0156] 본 발명의 규소 함유 화합물은, 상기한 가수분해성 모노머를 상기한 산 또는 알칼리 촉매를 이용한 조건으로 제조할 수 있다.
- [0157] 또한, 이들 가수분해성 모노머와 하기 일반식 (Mm)으로 표시되는 가수분해성 금속 화합물의 혼합물을 상기한 산 또는 알칼리 촉매를 이용한 조건으로 제조한 폴리실록산 유도체를 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물의 성분으로서 이용할 수 있다.
- [0158] $U(OR^7)_{m7}(OR^8)_{m8}$ (Mm)
- [0159] (식 중, R^7 , R^8 은 탄소수 1~30의 유기기이고, $m7+m8$ 은 U의 종류에 따라 결정되는 가수와 동수이며, $m7$, $m8$ 은 0 이상의 정수, U는 주기율표의 III족, IV족 또는 V족의 원소로 탄소 및 규소를 제외하는 것이다.)
- [0160] 이때 사용되는 가수분해성 금속 화합물 (Mm)로서 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0161] U가 붕소인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 보론메톡시드, 보론에톡시드, 보론프로폭시드, 보론부톡시드, 보론아밀옥시드, 보론헥실옥시드, 보론시클로펜톡시드, 보론시클로헥실옥시드, 보론알릴옥시드, 보론페녹시드, 보론메톡시에톡시드, 붕산, 산화붕소 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0162] U가 알루미늄인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 알루미늄메톡시드, 알루미늄에톡시드, 알루미늄프로폭시드, 알루미늄부톡시드, 알루미늄아밀옥시드, 알루미늄헥실옥시드, 알루미늄시클로펜톡시드, 알루미늄시클로헥실옥시드, 알루미늄알릴옥시드, 알루미늄페녹시드, 알루미늄메톡시에톡시드, 알루미늄에톡시에톡시드, 알루미늄디프로폭시에틸아세토아세테이트, 알루미늄부톡시에틸아세토아세테이트, 알루미늄프로폭시비스에틸아세토아세테이트, 알루미늄부톡시비스에틸아세토아세테이트, 알루미늄2,4-펜탄디오네이트, 알루미늄2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0163] U가 갈륨인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 갈륨메톡시드, 갈륨에톡시드, 갈륨프로폭시드, 갈륨부톡시드, 갈륨아밀옥시드, 갈륨헥실옥시드, 갈륨시클로펜톡시드, 갈륨시클로헥실옥시드, 갈륨알릴옥시드, 갈륨페녹시드, 갈륨메톡시에톡시드, 갈륨에톡시에톡시드, 갈륨디프로폭시에틸아세토아세테이트, 갈륨디부톡시에틸아세토아세테이트, 갈륨프로폭시비스에틸아세토아세테이트, 갈륨부톡시비스에틸아세토아세테이트, 갈륨2,4-펜탄디오네이트, 갈륨2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0164] U가 이트륨인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 이트륨메톡시드, 이트륨에톡시드, 이트륨프로폭시드, 이트륨부톡시드, 이트륨아밀옥시드, 이트륨헥실옥시드, 이트륨시클로펜톡시드, 이트륨시클로헥실옥시드, 이트륨알릴옥시드, 이트륨페녹시드, 이트륨메톡시에톡시드, 이트륨에톡시에톡시드, 이트륨디프로폭시에틸아세토아세테이트, 이트륨디부톡시에틸아세토아세테이트, 이트륨프로폭시비스에틸아세토아세테이트, 이트륨부톡시비스에틸아세토아세테이트, 이트륨2,4-펜탄디오네이트, 이트륨2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0165] U가 게르마늄인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 게르마늄메톡시드, 게르마늄에톡시드, 게르마늄프로폭시드, 게르마늄부톡시드, 게르마늄아밀옥시드, 게르마늄헥실옥시드, 게르마늄시클로펜톡시드, 게르마늄시클로헥실옥시드, 게르마늄알릴옥시드, 게르마늄페녹시드, 게르마늄메톡시에톡시드, 게르마늄에톡시에톡시드 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0166] U가 티탄인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 티탄메톡시드, 티탄에톡시드, 티탄프로폭시드, 티탄부톡시드, 티탄아밀옥시드, 티탄헥실옥시드, 티탄시클로펜톡시드, 티탄시클로헥실옥시드, 티탄알릴옥시드, 티탄페녹시드, 티탄메톡시에톡시드, 티탄에톡시에톡시드, 티탄디프로폭시비스에틸아세토아세테이트, 티탄디부톡시비스에틸아세토아세테이트, 티탄디프로폭시비스2,4-펜탄디오네이트, 티탄디부톡시비스2,4-펜탄디오네이트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0167] U가 hafnium인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, hafnium메톡시드, hafnium에톡시드, hafnium프로폭시드, hafnium부톡시드, hafnium아밀옥시드, hafnium헥실옥시드, hafnium시클로펜톡시드, hafnium시클로헥실옥시드, hafnium알릴옥시드, hafnium페녹시드, hafnium메톡시에톡시드, hafnium에톡시에톡시드, hafnium디프로폭시비스에틸아세토아세테이트, hafnium디부톡시비스에틸아세토아세테이트, hafnium디프로폭시비스2,4-펜탄디오네이트

트, 하프늄디부톡시비스(2,4-펜탄디오네이트) 등을 모노머로서 예시할 수 있다.

- [0168] U가 주석인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시주석, 에톡시주석, 프로폭시주석, 부톡시주석, 페녹시주석, 메톡시에톡시주석, 에톡시에톡시주석, 주석2,4-펜탄디오네이트, 주석2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0169] U가 비소인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시비소, 에톡시비소, 프로폭시비소, 부톡시비소, 페녹시비소 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0170] U가 안티몬인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시안티몬, 에톡시안티몬, 프로폭시안티몬, 부톡시안티몬, 페녹시안티몬, 아세트산안티몬, 프로피온산안티몬 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0171] U가 니오븀인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시니오븀, 에톡시니오븀, 프로폭시니오븀, 부톡시니오븀, 페녹시니오븀 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0172] U가 탄탈인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시탄탈, 에톡시탄탈, 프로폭시탄탈, 부톡시탄탈, 페녹시탄탈 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0173] U가 비스무트인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시비스무트, 에톡시비스무트, 프로폭시비스무트, 부톡시비스무트, 페녹시비스무트 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0174] U가 인의 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리프로필포스페이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리프로필포스파이트, 오산화인 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0175] U가 바나듐인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 바나듐옥사이드비스(2,4-펜탄디오네이트), 바나듐 2,4-펜탄디오네이트, 바나듐트리부톡시드옥사이드, 바나듐트리프로폭시드옥사이드 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0176] U가 지르코늄인 경우, 일반식 (Mm)으로 표시되는 화합물로서, 메톡시지르코늄, 에톡시지르코늄, 프로폭시지르코늄, 부톡시지르코늄, 페녹시지르코늄, 지르코늄디부톡시드비스(2,4-펜탄디오네이트), 지르코늄디프로폭시드비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트) 등을 모노머로서 예시할 수 있다.
- [0177] <규소 함유 막 형성용 조성물>
- [0178] 또한 본 발명에서는, 상술한 본 발명의 열경화성 규소 함유 화합물과 가교 촉매를 포함하는 것인 규소 함유 막 형성용 조성물을 제공한다. 이하에, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물에 배합될 수 있는 원료에 관해서 말한다.
- [0179] (가교 촉매)
- [0180] 본 발명에서는, 가교 촉매 (Xc)를 규소 함유 막 형성용 조성물에 배합하여도 좋다. 배합 가능한 가교 촉매로서, 하기 일반식 (Xc0)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0181] L_aH_bA (Xc0)
- [0182] (식 중, L은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 슬포늄, 요오도늄, 포스포늄 또는 암모늄이다. A는 비구핵성 카운터 이온이다. a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수이며, a+b는 비구핵성 카운터 이온의 가수이다.)
- [0183] 구체적인 (Xc0)로서 본 발명에서 사용되는 가교 촉매로서는, 하기 일반식 (Xc-1)의 슬포늄염, (Xc-2)의 요오도늄염, (Xc-3)의 포스포늄염, (Xc-4)의 암모늄염, 알칼리 금속염 등을 들 수 있다.

[0184] 술포늄염 (Xc-1), 요오도늄염 (Xc-2), 포스포늄염 (Xc-3)으로서 이하의 것이 예시된다.

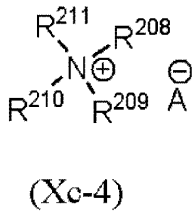


[0185]

[0186] (식 중, R²⁰⁴, R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷은 각각 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 탄소수 7~12의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기 등에 의해서 치환되어 있어도 좋다. 또한, R²⁰⁵와 R²⁰⁶은 고리를 형성하여도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는, R²⁰⁵, R²⁰⁶은 각각 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다. A⁻는 비구핵성 카운터 이온을 나타낸다.)

[0187]

또한, 암모늄염 (Xc-4)으로서 이하의 것이 예시된다.



[0188]

[0189] (식 중, R²⁰⁸, R²⁰⁹, R²¹⁰, R²¹¹은 R²⁰⁴, R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷과 마찬가지로, 수소 원자라도 좋다. R²⁰⁸과 R²⁰⁹, R²⁰⁸과 R²¹⁰와 R²¹⁰은 고리를 형성하여도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는, R²⁰⁸과 R²⁰⁹ 및 R²⁰⁸과 R²⁰⁹와 R²¹⁰은 탄소수 3~10의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0190]

상기 R²⁰⁴, R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷, R²⁰⁸, R²⁰⁹, R²¹⁰, R²¹¹은 상호 동일하더라도 다르더라도 좋으며, 구체적으로는 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기 등을 들 수 있고, 2-옥소프로필기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기 등이나, p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는 벤질기, 페닐에틸기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다.

[0191]

A⁻의 비구핵성 카운터 이온으로서는 수산 이온, 포름산 이온, 아세트산 이온, 프로피온산 이온, 부탄산 이온, 펜탄산 이온, 헥산산 이온, 헵탄산 이온, 옥탄산 이온, 노난산 이온, 데칸산 이온, 올레인산 이온, 스테아린산 이온, 리놀레산 이온, 리놀렌산 이온, 안식향산 이온, 프탈산 이온, 이소프탈산 이온, 테레프탈산 이온, 살리실산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 모노클로로아세트산 이온, 디클로로아세트산 이온, 트리클로로아세트산 이온, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온, 질산 이온, 아질산 이온, 염소산 이온, 브롬산 이온, 메탄술폰산 이온, 파라톨루엔술폰산 이온, 모노메틸황산 이온 등의 1가의 이온, 1가 또는 2가의 옥살산 이온, 말론산 이온, 메틸말론산 이온, 에틸말론산 이온, 프로필말론산 이온, 부틸말론산 이온, 디메틸말론산 이온, 디에틸말론산 이온, 숙신산 이온, 메틸숙신산 이온, 글루타르산 이온, 아디프산 이온, 이타론산 이온, 말레산 이온, 푸마르산 이온, 시트라론산 이온, 시트르산 이온, 탄산 이온, 황산 이온 등을 들 수 있다.

[0192] 알칼리 금속염으로서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 마그네슘, 칼슘의 수산염, 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 부탄산염, 펜탄산염, 헥산산염, 헵탄산염, 옥탄산염, 노난산염, 데칸산염, 올레인산염, 스테아린산염, 리놀레산염, 리놀렌산염, 안식향산염, 프탈산염, 이소프탈산염, 테레프탈산염, 살리실산염, 트리플루오로아세트산염, 모노클로로아세트산염, 디클로로아세트산염, 트리클로로아세트산염 등의 1가의 염, 1가 또는 2가의 옥살산염, 말론산염, 메틸말론산염, 에틸말론산염, 프로필말론산염, 부틸말론산염, 디메틸말론산염, 디에틸말론산염, 숙신산염, 메틸숙신산염, 글루타르산염, 아디프산염, 이타콘산염, 말레산염, 푸마르산염, 시트라콘산염, 시트르산염, 탄산염 등을 들 수 있다.

[0193] 술포늄염 (Xc-1)으로서, 구체적으로는 포름산트리페닐술포늄, 아세트산트리페닐술포늄, 프로피온산트리페닐술포늄, 부탄산트리페닐술포늄, 안식향산트리페닐술포늄, 프탈산트리페닐술포늄, 이소프탈산트리페닐술포늄, 테레프탈산트리페닐술포늄, 살리실산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산트리페닐술포늄, 트리플루오로아세트산트리페닐술포늄, 모노클로로아세트산트리페닐술포늄, 디클로로아세트산트리페닐술포늄, 트리클로로아세트산트리페닐술포늄, 수산화트리페닐술포늄, 질산트리페닐술포늄, 염화트리페닐술포늄, 브롬화트리페닐술포늄, 옥살산트리페닐술포늄, 말론산트리페닐술포늄, 메틸말론산트리페닐술포늄, 에틸말론산트리페닐술포늄, 프로필말론산트리페닐술포늄, 부틸말론산트리페닐술포늄, 디메틸말론산트리페닐술포늄, 디에틸말론산트리페닐술포늄, 숙신산트리페닐술포늄, 메틸숙신산트리페닐술포늄, 글루타르산트리페닐술포늄, 아디프산트리페닐술포늄, 이타콘산트리페닐술포늄, 말레산트리페닐술포늄, 푸마르산트리페닐술포늄, 시트라콘산트리페닐술포늄, 시트르산트리페닐술포늄, 탄산트리페닐술포늄, 옥살산비스트리페닐술포늄, 말레산비스트리페닐술포늄, 푸마르산비스트리페닐술포늄, 시트라콘산비스트리페닐술포늄, 시트르산비스트리페닐술포늄, 탄산비스트리페닐술포늄 등을 들 수 있다.

[0194] 또한, 요오도늄염 (Xc-2)으로서 구체적으로는, 포름산디페닐요오도늄, 아세트산디페닐요오도늄, 프로피온산디페닐요오도늄, 부탄산디페닐요오도늄, 안식향산디페닐요오도늄, 프탈산디페닐요오도늄, 이소프탈산디페닐요오도늄, 테레프탈산디페닐요오도늄, 살리실산디페닐요오도늄, 트리플루오로메탄술포산디페닐요오도늄, 트리플루오로아세트산디페닐요오도늄, 모노클로로아세트산디페닐요오도늄, 디클로로아세트산디페닐요오도늄, 트리클로로아세트산디페닐요오도늄, 수산화디페닐요오도늄, 질산디페닐요오도늄, 염화디페닐요오도늄, 브롬화디페닐요오도늄, 요오드화디페닐요오도늄, 옥살산디페닐요오도늄, 말레산디페닐요오도늄, 푸마르산디페닐요오도늄, 시트라콘산디페닐요오도늄, 시트르산디페닐요오도늄, 탄산디페닐요오도늄, 옥살산비스디페닐요오도늄, 말레산비스디페닐요오도늄, 푸마르산비스디페닐요오도늄, 시트라콘산비스디페닐요오도늄, 시트르산비스디페닐요오도늄, 탄산비스디페닐요오도늄 등을 들 수 있다.

[0195] 또한, 포스포늄염 (Xc-3)으로서 구체적으로는, 포름산테트라에틸포스포늄, 아세트산테트라에틸포스포늄, 프로피온산테트라에틸포스포늄, 부탄산테트라에틸포스포늄, 안식향산테트라에틸포스포늄, 프탈산테트라에틸포스포늄, 이소프탈산테트라에틸포스포늄, 테레프탈산테트라에틸포스포늄, 살리실산테트라에틸포스포늄, 트리플루오로메탄술포산테트라에틸포스포늄, 트리플루오로아세트산테트라에틸포스포늄, 모노클로로아세트산테트라에틸포스포늄, 디클로로아세트산테트라에틸포스포늄, 트리클로로아세트산테트라에틸포스포늄, 수산화테트라에틸포스포늄, 질산테트라에틸포스포늄, 염화테트라에틸포스포늄, 브롬화테트라에틸포스포늄, 요오드화테트라에틸포스포늄, 옥살산테트라에틸포스포늄, 말레산테트라에틸포스포늄, 푸마르산테트라에틸포스포늄, 시트라콘산테트라에틸포스포늄, 시트르산테트라에틸포스포늄, 탄산테트라에틸포스포늄, 옥살산비스테트라에틸포스포늄, 말레산비스테트라에틸포스포늄, 푸마르산비스테트라에틸포스포늄, 시트라콘산비스테트라에틸포스포늄, 시트르산비스테트라에틸포스포늄, 탄산비스테트라에틸포스포늄, 포름산테트라페닐포스포늄, 아세트산테트라페닐포스포늄, 프로피온산테트라페닐포스포늄, 부탄산테트라페닐포스포늄, 안식향산테트라페닐포스포늄, 프탈산테트라페닐포스포늄, 이소프탈산테트라페닐포스포늄, 테레프탈산테트라페닐포스포늄, 살리실산테트라페닐포스포늄, 트리플루오로메탄술포산테트라페닐포스포늄, 트리플루오로아세트산테트라페닐포스포늄, 모노클로로아세트산테트라페닐포스포늄, 디클로로아세트산테트라페닐포스포늄, 트리클로로아세트산테트라페닐포스포늄, 수산화테트라페닐포스포늄, 질산테트라페닐포스포늄, 염화테트라페닐포스포늄, 브롬화테트라페닐포스포늄, 요오드화테트라페닐포스포늄, 옥살산테트라페닐포스포늄, 말레산테트라페닐포스포늄, 푸마르산테트라페닐포스포늄, 시트라콘산테트라페닐포스포늄, 시트르산테트라페닐포스포늄, 탄산테트라페닐포스포늄, 옥살산비스테트라페닐포스포늄, 말레산비스테트라페닐포스포늄, 푸마르산비스테트라페닐포스포늄, 시트라콘산비스테트라페닐포스포늄, 시트르산비스테트라페닐포스포늄, 탄산비스테트라페닐포스포늄 등을 들 수 있다.

[0196] 한편, 암모늄염 (Xc-4)으로서 구체적으로는, 포름산테트라메틸암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 프로피온산테트라메틸암모늄, 부탄산테트라메틸암모늄, 안식향산테트라메틸암모늄, 프탈산테트라메틸암모늄, 이소프탈산테트라메틸암모늄, 테레프탈산테트라메틸암모늄, 살리실산테트라메틸암모늄, 트리플루오로메탄술포산테트라메틸암모

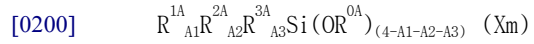
념, 트리플루오로아세트산테트라메틸암모늄, 모노클로로아세트산테트라메틸암모늄, 디클로로아세트산테트라메틸
 암모늄, 트리클로로아세트산테트라메틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 질산테트라메틸암모늄, 염화테트라메틸
 암모늄, 브롬화테트라메틸암모늄, 요오드화테트라메틸암모늄, 모노메틸황산테트라메틸암모늄, 옥살산테트라메틸
 암모늄, 말론산테트라메틸암모늄, 말레산테트라메틸암모늄, 푸마르산테트라메틸암모늄, 시트라콘산테트라메틸암
 모늄, 시트르산테트라메틸암모늄, 탄산테트라메틸암모늄, 옥살산비스테트라메틸암모늄, 말론산비스테트라메틸암
 모늄, 말레산비스테트라메틸암모늄, 푸마르산비스테트라메틸암모늄, 시트라콘산비스테트라메틸암모늄, 시트르산
 비스테트라메틸암모늄, 탄산비스테트라메틸암모늄, 포름산테트라에틸암모늄, 아세트산테트라에틸암모늄, 프로피
 온산테트라에틸암모늄, 부탄산테트라에틸암모늄, 안식향산테트라에틸암모늄, 프탈산테트라에틸암모늄, 이소프탈
 산테트라에틸암모늄, 테레프탈산테트라에틸암모늄, 살리실산테트라에틸암모늄, 트리플루오로메탄술폰산테트라에
 틸암모늄, 트리플루오로아세트산테트라에틸암모늄, 모노클로로아세트산테트라에틸암모늄, 디클로로아세트산테트
 라에틸암모늄, 트리클로로아세트산테트라에틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 질산테트라에틸암모늄, 염화테트
 라에틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 요오드화테트라에틸암모늄, 모노메틸황산테트라에틸암모늄, 옥살산테트
 라에틸암모늄, 말론산테트라에틸암모늄, 말레산테트라에틸암모늄, 푸마르산테트라에틸암모늄, 시트라콘산테트라
 에틸암모늄, 시트르산테트라에틸암모늄, 탄산테트라에틸암모늄, 옥살산비스테트라에틸암모늄, 말론산비스테트라
 에틸암모늄, 말레산비스테트라에틸암모늄, 푸마르산비스테트라에틸암모늄, 시트라콘산비스테트라에틸암모늄, 시
 트르산비스테트라에틸암모늄, 탄산비스테트라에틸암모늄, 포름산테트라프로필암모늄, 아세트산테트라프로필암모
 념, 프로피온산테트라프로필암모늄, 부탄산테트라프로필암모늄, 안식향산테트라프로필암모늄, 프탈산테트라프로
 필암모늄, 이소프탈산테트라프로필암모늄, 테레프탈산테트라프로필암모늄, 살리실산테트라프로필암모늄, 트리플
 루오로메탄술폰산테트라프로필암모늄, 트리플루오로아세트산테트라프로필암모늄, 모노클로로아세트산테트라프로
 필암모늄, 디클로로아세트산테트라프로필암모늄, 트리클로로아세트산테트라프로필암모늄, 수산화테트라프로필암
 모늄, 질산테트라프로필암모늄, 염화테트라프로필암모늄, 브롬화테트라프로필암모늄, 요오드화테트라프로필암모
 념, 모노메틸황산테트라프로필암모늄, 옥살산테트라프로필암모늄, 말론산테트라프로필암모늄, 말레산테트라프로
 필암모늄, 푸마르산테트라프로필암모늄, 시트라콘산테트라프로필암모늄, 시트르산테트라프로필암모늄, 탄산테트
 라프로필암모늄, 옥살산비스테트라프로필암모늄, 말론산비스테트라프로필암모늄, 말레산비스테트라프로필암모
 념, 푸마르산비스테트라프로필암모늄, 시트라콘산비스테트라프로필암모늄, 시트르산비스테트라프로필암모늄, 탄산비
 스테트라프로필암모늄, 포름산테트라부틸암모늄, 아세트산테트라부틸암모늄, 프로피온산테트라부틸암모늄, 부탄
 산테트라부틸암모늄, 안식향산테트라부틸암모늄, 프탈산테트라부틸암모늄, 이소프탈산테트라부틸암모늄, 테레프
 탈산테트라부틸암모늄, 살리실산테트라부틸암모늄, 트리플루오로메탄술폰산테트라부틸암모늄, 트리플루오로아세
 트산테트라부틸암모늄, 모노클로로아세트산테트라부틸암모늄, 디클로로아세트산테트라부틸암모늄, 트리클로로아
 세트산테트라부틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 질산테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라
 부틸암모늄, 요오드화테트라부틸암모늄, 메탄술폰산테트라부틸암모늄, 모노메틸황산테트라부틸암모늄, 옥살산테
 트라부틸암모늄, 말론산테트라부틸암모늄, 말레산테트라부틸암모늄, 푸마르산테트라부틸암모늄, 시트라콘산테트
 라부틸암모늄, 시트르산테트라부틸암모늄, 탄산테트라부틸암모늄, 옥살산비스테트라부틸암모늄, 말론산비스테트
 라부틸암모늄, 말레산비스테트라부틸암모늄, 푸마르산비스테트라부틸암모늄, 시트라콘산비스테트라부틸암모
 념, 시트르산비스테트라부틸암모늄, 탄산비스테트라부틸암모늄, 포름산트리메틸페닐암모늄, 아세트산트리메틸페닐암
 모늄, 프로피온산트리메틸페닐암모늄, 부탄산트리메틸페닐암모늄, 안식향산트리메틸페닐암모늄, 프탈산트리메틸
 페닐암모늄, 이소프탈산트리메틸페닐암모늄, 테레프탈산트리메틸페닐암모늄, 살리실산트리메틸페닐암모늄, 트리
 플루오로메탄술폰산트리메틸페닐암모늄, 트리플루오로아세트산트리메틸페닐암모늄, 모노클로로아세트산트리메틸
 페닐암모늄, 디클로로아세트산트리메틸페닐암모늄, 트리클로로아세트산트리메틸페닐암모늄, 수산화트리메틸페닐
 암모늄, 질산트리메틸페닐암모늄, 염화트리메틸페닐암모늄, 브롬화트리메틸페닐암모늄, 요오드화트리메틸페닐암
 모늄, 메탄술폰산트리메틸페닐암모늄, 모노메틸황산트리메틸페닐암모늄, 옥살산트리메틸페닐암모늄, 말론산트리
 메틸페닐암모늄, 말레산트리메틸페닐암모늄, 푸마르산트리메틸페닐암모늄, 시트라콘산트리메틸페닐암모늄, 시트
 르산트리메틸페닐암모늄, 탄산트리메틸페닐암모늄, 옥살산비스트리메틸페닐암모늄, 말론산비스트리메틸페닐암모
 념, 말레산비스트리메틸페닐암모늄, 푸마르산비스트리메틸페닐암모늄, 시트라콘산비스트리메틸페닐암모늄, 시트
 르산비스트리메틸페닐암모늄, 탄산비스트리메틸페닐암모늄, 포름산트리에틸페닐암모늄, 아세트산트리에틸페닐암
 모늄, 프로피온산트리에틸페닐암모늄, 부탄산트리에틸페닐암모늄, 안식향산트리에틸페닐암모늄, 프탈산트리에틸
 페닐암모늄, 이소프탈산트리에틸페닐암모늄, 테레프탈산트리에틸페닐암모늄, 살리실산트리에틸페닐암모늄, 트리
 플루오로메탄술폰산트리에틸페닐암모늄, 트리플루오로아세트산트리에틸페닐암모늄, 모노클로로아세트산트리에틸
 페닐암모늄, 디클로로아세트산트리에틸페닐암모늄, 트리클로로아세트산트리에틸페닐암모늄, 수산화트리에틸페닐
 암모늄, 질산트리에틸페닐암모늄, 염화트리에틸페닐암모늄, 브롬화트리에틸페닐암모늄, 요오드화트리에틸페닐암
 모늄, 메탄술폰산트리에틸페닐암모늄, 모노메틸황산트리에틸페닐암모늄, 옥살산트리에틸페닐암모늄, 말론산트리

에틸페닐암모늄, 말레산트리에틸페닐암모늄, 푸마르산트리에틸페닐암모늄, 시트라콘산트리에틸페닐암모늄, 시트르산트리에틸페닐암모늄, 탄산트리에틸페닐암모늄, 옥살산비스트리에틸페닐암모늄, 말론산비스트리에틸페닐암모늄, 말레산비스트리에틸페닐암모늄, 푸마르산비스트리에틸페닐암모늄, 시트라콘산비스트리에틸페닐암모늄, 시트르산비스트리에틸페닐암모늄, 탄산비스트리에틸페닐암모늄, 포름산벤질디메틸페닐암모늄, 아세트산벤질디메틸페닐암모늄, 프로피온산벤질디메틸페닐암모늄, 부탄산벤질디메틸페닐암모늄, 안식향산벤질디메틸페닐암모늄, 프탈산벤질디메틸페닐암모늄, 이소프탈산벤질디메틸페닐암모늄, 테레프탈산벤질디메틸페닐암모늄, 살리실산벤질디메틸페닐암모늄, 트리플루오로메탄술포산벤질디메틸페닐암모늄, 트리플루오로아세트산벤질디메틸페닐암모늄, 모노클로로아세트산벤질디메틸페닐암모늄, 디클로로아세트산벤질디메틸페닐암모늄, 트리클로로아세트산벤질디메틸페닐암모늄, 수산화벤질디메틸페닐암모늄, 질산벤질디메틸페닐암모늄, 염화벤질디메틸페닐암모늄, 브롬화벤질디메틸페닐암모늄, 요오드화벤질디메틸페닐암모늄, 메탄술포산벤질디메틸페닐암모늄, 모노메틸황산벤질디메틸페닐암모늄, 옥살산벤질디메틸페닐암모늄, 말론산벤질디메틸페닐암모늄, 말레산벤질디메틸페닐암모늄, 푸마르산벤질디메틸페닐암모늄, 시트라콘산벤질디메틸페닐암모늄, 시트르산벤질디메틸페닐암모늄, 탄산벤질디메틸페닐암모늄, 옥살산비스벤질디메틸페닐암모늄, 말론산비스벤질디메틸페닐암모늄, 말레산비스벤질디메틸페닐암모늄, 푸마르산비스벤질디메틸페닐암모늄, 시트라콘산비스벤질디메틸페닐암모늄, 시트르산비스벤질디메틸페닐암모늄, 탄산비스벤질디메틸페닐암모늄 등을 예시할 수 있다.

[0197] 알칼리 금속염으로서, 포름산리튬, 아세트산리튬, 프로피온산리튬, 부탄산리튬, 안식향산리튬, 프탈산리튬, 이소프탈산리튬, 테레프탈산리튬, 살리실산리튬, 트리플루오로메탄술포산리튬, 트리플루오로아세트산리튬, 모노클로로아세트산리튬, 디클로로아세트산리튬, 트리클로로아세트산리튬, 수산화리튬, 질산리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 메탄술포산리튬, 옥살산수소리튬, 말론산수소리튬, 말레산수소리튬, 푸마르산수소리튬, 시트라콘산수소리튬, 시트르산수소리튬, 탄산수소리튬, 옥살산리튬, 말론산리튬, 말레산리튬, 푸마르산리튬, 시트라콘산리튬, 시트르산리튬, 탄산리튬, 포름산나트륨, 아세트산나트륨, 프로피온산나트륨, 부탄산나트륨, 안식향산나트륨, 프탈산나트륨, 이소프탈산나트륨, 테레프탈산나트륨, 살리실산나트륨, 트리플루오로메탄술포산나트륨, 트리플루오로아세트산나트륨, 모노클로로아세트산나트륨, 디클로로아세트산나트륨, 트리클로로아세트산나트륨, 수산화나트륨, 질산나트륨, 염화나트륨, 브롬화나트륨, 요오드화나트륨, 메탄술포산나트륨, 옥살산수소나트륨, 말론산수소나트륨, 말레산수소나트륨, 푸마르산수소나트륨, 시트라콘산수소나트륨, 시트르산수소나트륨, 탄산수소나트륨, 옥살산나트륨, 말론산나트륨, 말레산나트륨, 푸마르산나트륨, 시트라콘산나트륨, 시트르산나트륨, 탄산나트륨, 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 부탄산칼륨, 안식향산칼륨, 프탈산칼륨, 이소프탈산칼륨, 테레프탈산칼륨, 살리실산칼륨, 트리플루오로메탄술포산칼륨, 트리플루오로아세트산칼륨, 모노클로로아세트산칼륨, 디클로로아세트산칼륨, 트리클로로아세트산칼륨, 수산화칼륨, 질산칼륨, 염화칼륨, 브롬화칼륨, 요오드화칼륨, 메탄술포산칼륨, 옥살산수소칼륨, 말론산수소칼륨, 말레산수소칼륨, 푸마르산수소칼륨, 시트라콘산수소칼륨, 시트르산수소칼륨, 탄산수소칼륨, 옥살산칼륨, 말론산칼륨, 말레산칼륨, 푸마르산칼륨, 시트라콘산칼륨, 시트르산칼륨, 탄산칼륨 등을 예시할 수 있다.

[0198] 본 발명에 있어서, 가교 촉매 (Xc)로서, 술포늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 및 암모늄염 중의 어느 하나를 구조의 일부로서 갖는 폴리실록산 (Xc-10)을 규소 함유 막 형성용 조성물에 배합하여도 좋다.

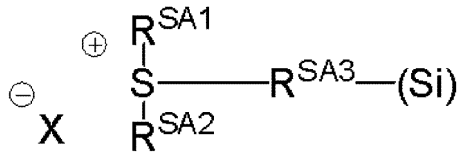
[0199] 여기서 사용되는 (Xc-10)를 제조하기 위해서 사용되는 원료로서, 하기 일반식 (Xm)으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



[0201] (식 중, R^{0A}는 탄소수 1~6의 탄화수소기이며, R^{1A}, R^{2A}, R^{3A} 중 적어도 하나는 암모늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 요오도늄염을 갖는 유기기이고, 다른 쪽이 수소 원자 또는 탄소수 1~30의 1가의 유기기이다. A1, A2, A3은 0 또는 1이며, 1≤A1+A2+A3≤3이다.)

[0202] 여기서, R^{0A}로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, 페닐기를 예시할 수 있다.

[0203] Xm으로서, 예컨대 술포늄염을 구조의 일부로서 갖는 가수분해성 규소 화합물로서 하기 일반식 (Xm-1)을 예시할 수 있다.



(X m - 1)

[0204]

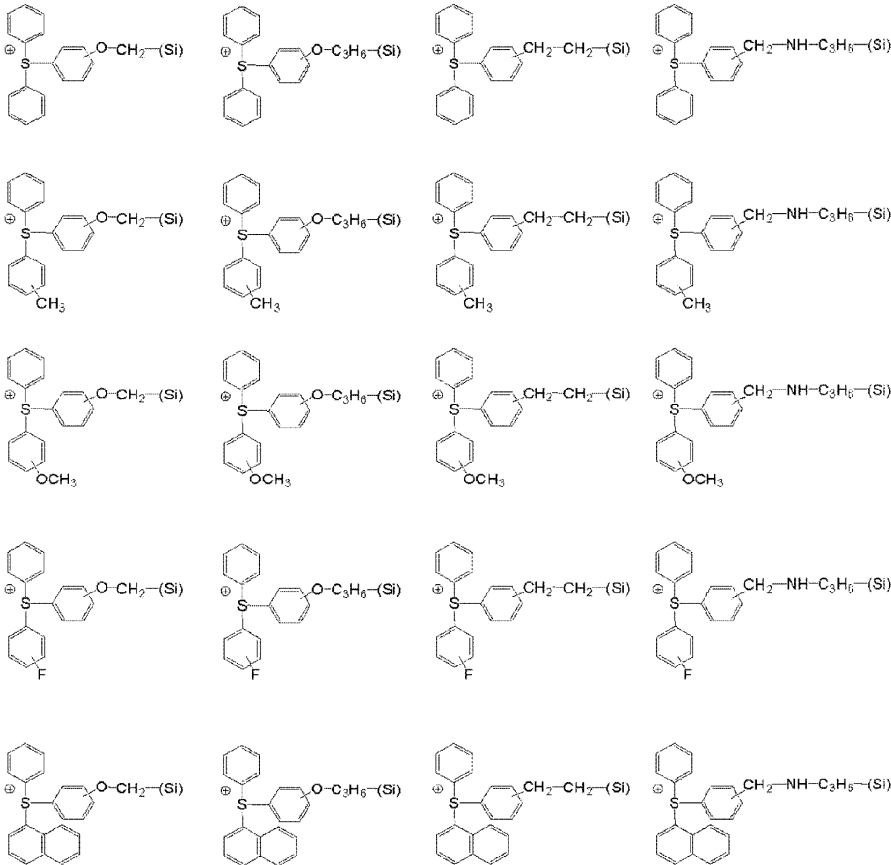
[0205]

(식 중, R^{SA1}, R^{SA2}는 각각 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 아릴옥시알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기, 할로젠 원자 등에 의해서 치환되어 있어도 좋은 1가의 유기기이다. 또한, R^{SA1}과 R^{SA2}는 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는, R^{SA1}, R^{SA2}는 각각 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다. R^{SA3}은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 의해서 치환되어 있어도 좋은 2가의 유기기이다.)

[0206]

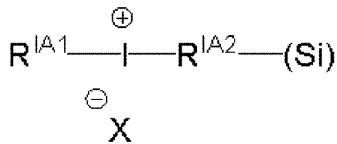
X⁻로서는 수산 이온, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온, 포름산 이온, 아세트산 이온, 프로피온산 이온, 부탄산 이온, 펜탄산 이온, 헥산산 이온, 헵탄산 이온, 옥탄산 이온, 노난산 이온, 데칸산 이온, 올레인산 이온, 스테아린산 이온, 리놀레산 이온, 리놀렌산 이온, 안식향산 이온, p-메틸안식향산 이온, p-t-부틸안식향산 이온, 프탈산 이온, 이소프탈산 이온, 테레프탈산 이온, 살리실산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 모노클로로아세트산 이온, 디클로로아세트산 이온, 트리클로로아세트산 이온, 질산 이온, 염소산 이온, 과염소산 이온, 브롬산 이온, 요오드산 이온, 메탄술폰산 이온, 벤젠술폰산 이온, 톨루엔술폰산 이온, 모노메틸황산 이온, 황산수소 이온, 옥살산 이온, 말론산 이온, 메틸말론산 이온, 에틸말론산 이온, 프로필말론산 이온, 부틸말론산 이온, 디메틸말론산 이온, 디에틸말론산 이온, 숙신산 이온, 메틸숙신산 이온, 글루타르산 이온, 아디프산 이온, 이타콘산 이온, 말레산 이온, 푸마르산 이온, 시트라콘산 이온, 시트르산 이온, 탄산 이온 등을 들 수 있다.

[0207] 상기 일반식 (X_{m-1})으로 표시되는 화합물로서는 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다.



[0208]

[0209] 예컨대, 요소도염염을 구조의 일부로서 갖는 가수분해성 규소 화합물로서 하기 일반식 (X_{m-2})을 예시할 수 있다.

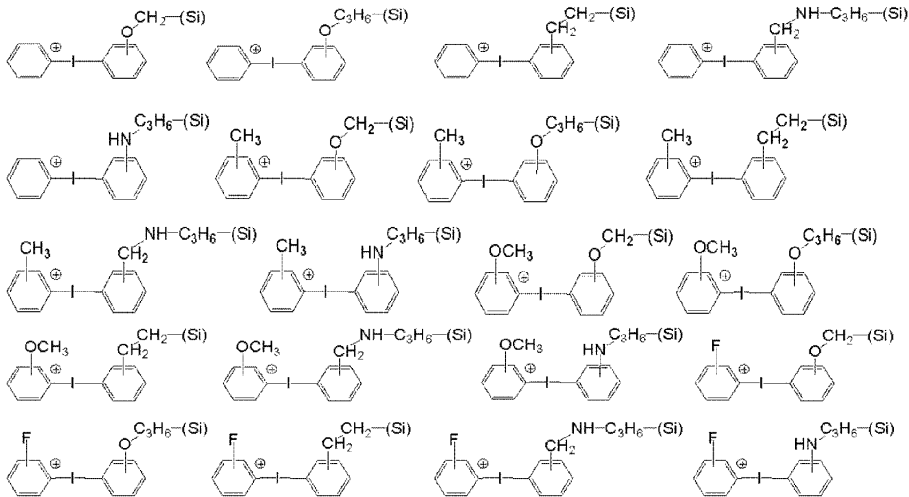


(X_{m-2})

[0210]

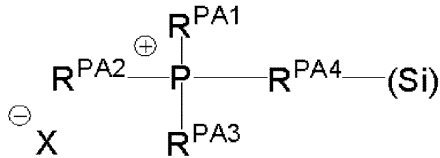
[0211] (식 중, R^{IA1}은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기, 할로젠 원자 등에 의해서 치환되어 있어도 좋은 1가의 유기기이다. R^{IA2}는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 의해서 치환되어 있어도 좋은 2가의 유기기이다. X⁻는 상기와 마찬가지로.)

[0212] 상기 일반식 (X_m-2)으로 표시되는 화합물로서는 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다.



[0213]

[0214] 예컨대, 포스포늄염을 구조의 일부로서 갖는 가수분해성 규소 화합물로서 하기 일반식 (X_m-3)을 예시할 수 있다.

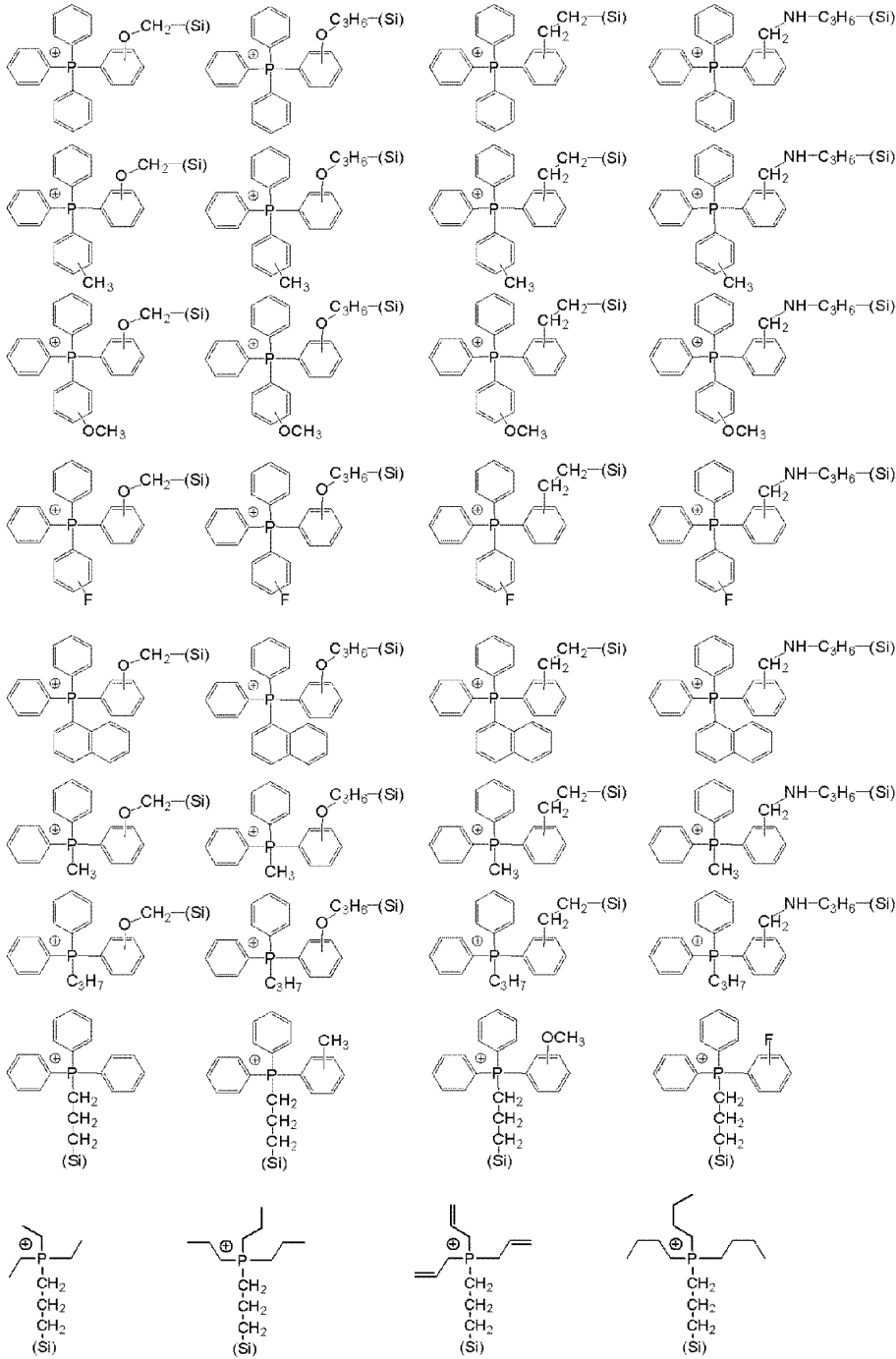


(X_m-3)

[0215]

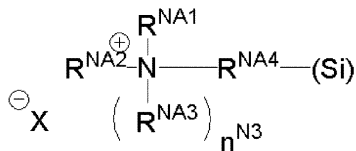
[0216] (식 중, R^{PA1}, R^{PA2}, R^{PA3}은 각각 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기, 할로젠 원자 등에 의해서 치환되어 있어도 좋다. 또한, R^{PA1}과 R^{PA2}는 이들이 결합하는 인 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는, R^{PA1}, R^{PA2}는 각각 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다. R^{PA4}는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 의해서 치환되어 있어도 좋다. X⁻는 상기와 마찬가지로.)

[0217] 상기 일반식 (X_m-3)으로 표시되는 화합물로서는 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다.



[0218]

[0219] 예컨대, 암모늄염을 구조의 일부로서 갖는 가수분해성 규소 화합물로서 하기 일반식 (X_m-4)을 예시할 수 있다.



[0220]

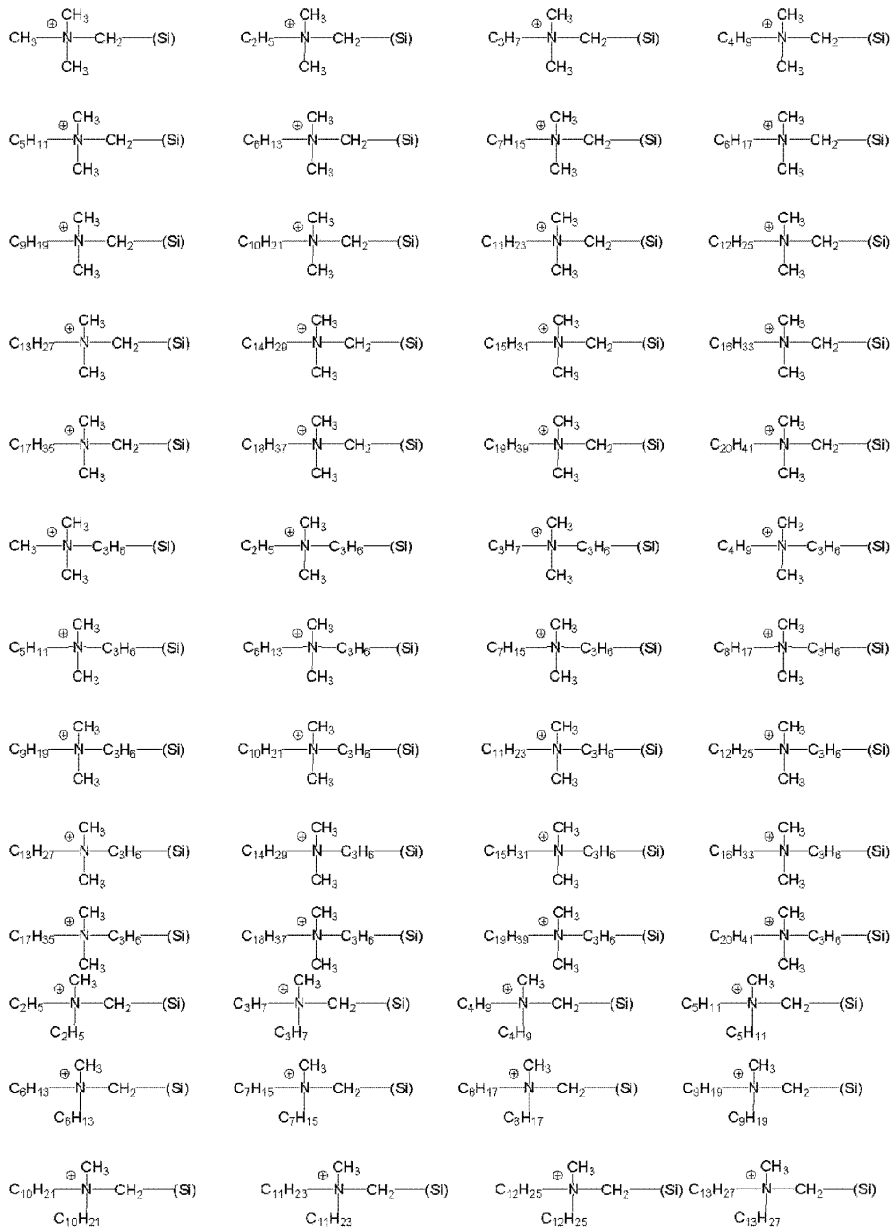
(X_m-4)

[0221]

(식 중, R^{NA1}, R^{NA2}, R^{NA3}은 각각 수소, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 아릴옥시알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 의해서

치환되어 있어도 좋은 1가의 유기기이다. 또한, R^{NA1}과 R^{NA2}는 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는, R^{NA1}, R^{NA2}는 각각 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 질소를 포함한 환상 복소환, 복소 방향환을 나타낸다. R^{NA4}는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 탄소수 6~20의 치환 혹은 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 의해서 치환되어 있어도 좋은 2가의 유기기이고, R^{NA1}과 R^{NA2}, R^{NA1}과 R^{NA4}로 환상 구조를 형성하며 또 불포화 질소를 포함하는 경우는 n^{NA3}=0, 그 이외에는 n^{NA3}=1이다. X⁻는 상기와 마찬가지로.)

[0222] 상기 일반식 (Xm-4)으로 표시되는 화합물로서는 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다.



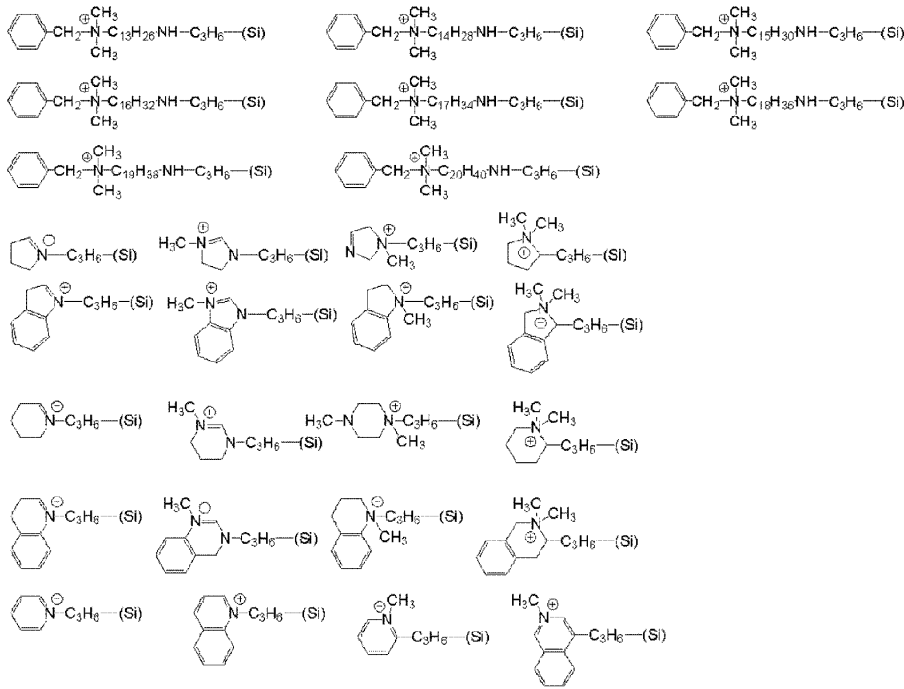
[0223]



[0227]



[0228]



[0229]

[0230]

(Xc-10)을 제조하기 위해서, 상기 (Xm-1), (Xm-2), (Xm-3), (Xm-4)와 동시에 사용되는 가수분해성 규소 화합물로서, 상술한 모노머 (Sm)를 예시할 수 있다.

[0231]

이와 같이 표시되는 모노머 (Xm-1), (Xm-2), (Xm-3), (Xm-4)의 1종 이상과 (Sm)의 1종 이상을 선택하고, 반응 전 또는 반응 중에 혼합하여 (Xc-10)을 형성하는 반응 원료로 할 수 있다. 반응 조건은 규소 함유 화합물 (Sx)의 합성 방법과 같은 방법이라도 좋다.

[0232]

얻어지는 규소 함유 화합물 (Xc-10)의 분자량은, 모노머의 선택뿐만 아니라, 중합 시의 반응 조건 제어에 의해 조정할 수 있지만, 중량 평균 분자량이 100,000을 초과하는 것을 이용하면, 케이스에 따라서는 이물의 발생이나 도포 얼룩이 생기는 경우가 있어, 100,000 이하, 보다 바람직하게는 200~50,000, 나아가서는 300~30,000인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중량 평균 분자량에 관한 데이터는, 검출기로서 RI, 용리 용제로서 테트라히드로푸란을 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용하여, 폴리스티렌 환산으로 분자량을 나타낸 것이다.

[0233]

또한, 상기 가교 촉매 (Xc-1), (Xc-2), (Xc-3), (Xc-4), (Xc-10)는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 가교 촉매의 첨가량은, 베이스 폴리머(예컨대 상기 방법으로 얻어진 규소 함유 화합물 (Sx)) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~50 질량부, 보다 바람직하게는 0.1~40 질량부이다.

[0234]

본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물에는 하기의 원료를 추가로 배합할 수도 있다.

[0235]

(유기산)

[0236]

본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물의 안정성을 향상시키기 위해서, 탄소수가 1~30인 1가 또는 2가 이상의 유기산을 첨가하는 것이 바람직하다. 이때 첨가하는 산으로서, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 올레인산, 스테아린산, 리놀레산, 리놀렌산, 안식향산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 살리실산, 트리플루오로아세트산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 에틸말론산, 프로필말론산, 부틸말론산, 디메틸말론산, 디에틸말론산, 숙신산, 메틸숙신산, 글루타르산, 아디프산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 시트르산 등을 예시할 수 있다. 특히 옥살산, 말레산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 시트르산 등이 바람직하다. 또한, 안정성을 유지하기 위해서 2종 이상의 산을 혼합하여 사용하여도 좋다. 첨가량은 조성물에 포함되는 규소 100 질량부에 대하여 0.001~25 질량부, 바람직하게는 0.01~15 질량부, 보다 바람직하게는 0.1~5 질량부이다.

[0237]

혹은 상기 유기산을 조성물의 pH로 환산하여, 바람직하게는 0 ≤ pH ≤ 7, 보다 바람직하게는 0.3 ≤ pH ≤ 6.5, 더욱 바람직하게는 0.5 ≤ pH ≤ 6이 되도록 배합하는 것이 좋다.

[0238]

(물)

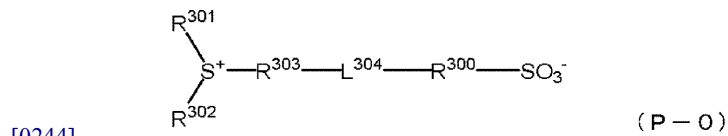
[0239] 본 발명에서는 조성물에 물을 첨가하여도 좋다. 물을 첨가하면, 조성물 중의 폴리실록산 화합물이 수화되기 때문에, 리소그래피 성능이 향상된다. 조성물의 용제 성분에 있어서의 물의 함유율은 0 질량% 초과 50 질량% 미만이며, 특히 바람직하게는 0.3~30 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5~20 질량%이다. 첨가량이 50 질량% 미만이면, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용하여 제작한 규소 함유 중간막의 균일성이 나빠질 우려가 없고, 링깅이 발생하는 일도 없다. 한편, 첨가량이 0 질량%를 초과하는 양이면, 리소그래피 성능이 저하할 우려가 없다.

[0240] 물을 포함하는 전체 용제의 사용량은, 베이스 폴리머인 폴리실록산 화합물(규소 함유 화합물 (Sx)) 100 질량부에 대하여 100~100,000 질량부, 특히 200~50,000 질량부가 적합하다.

[0241] (광산발생제)

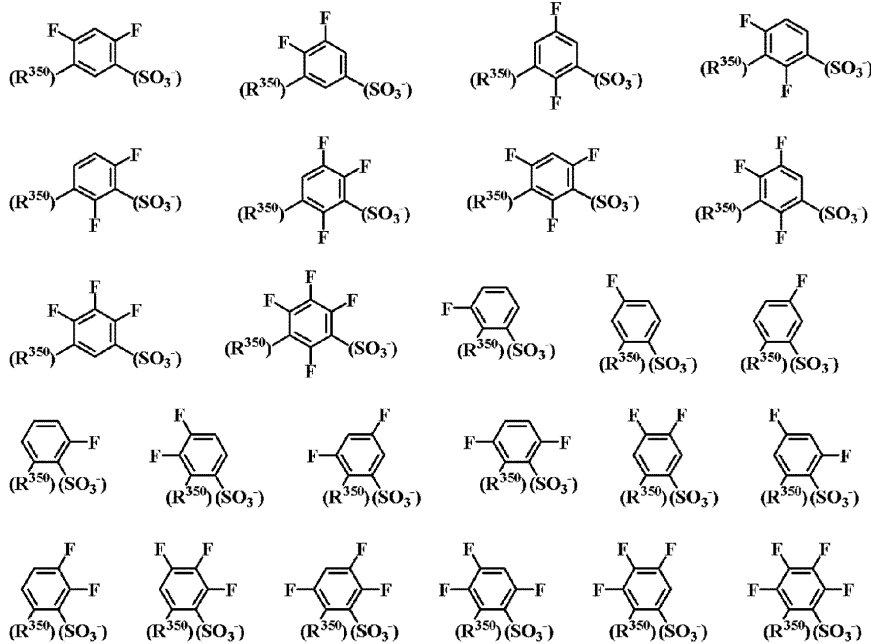
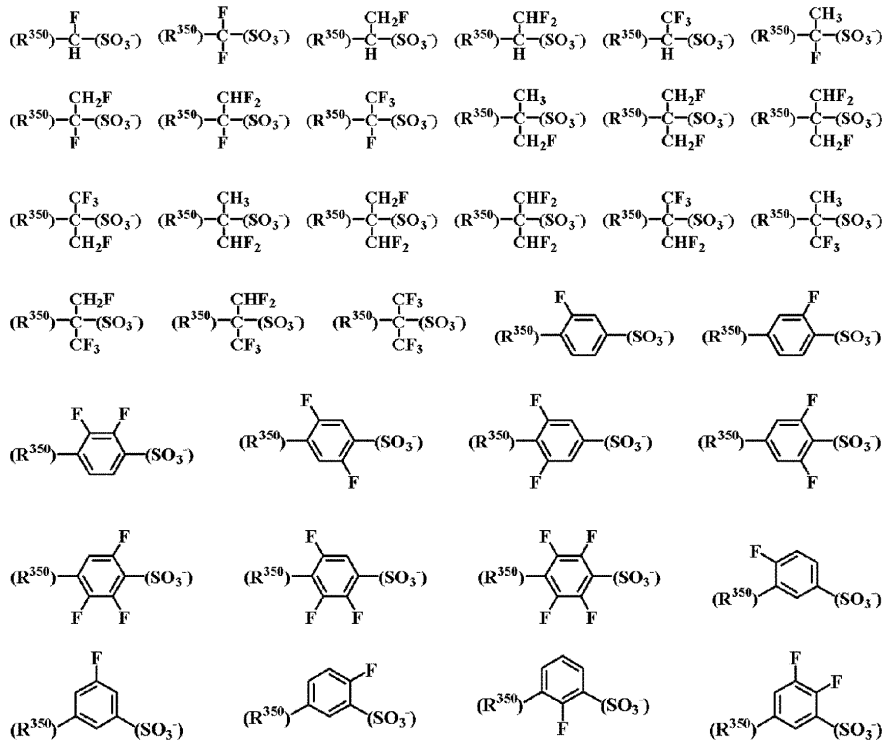
[0242] 본 발명에서는 조성물에 광산발생제를 첨가하여도 좋다. 본 발명에서 사용되는 광산발생제로서, 구체적으로는 일본 특허공개 2009-126940호 공보 (0160)~(0179) 단락에 기재되어 있는 재료를 첨가할 수 있다.

[0243] 그 밖에, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물(예컨대, EUV 리소그래피용 규소 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)은, 하기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물(음이온부와 양이온부를 1 분자 중에 갖는 화합물)의 1종 또는 2종 이상을 포함하여도 좋다.



[0245] (식 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기, R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰² 혹은 R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다.)

[0246] 상기 일반식 (P-0) 중, R³⁰⁰은 1 또는 2 이상의 불소 원자로 치환된 2가의 유기기이다. 상기 2가의 유기기는, 예컨대 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기 등의 2가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰⁰으로서 구체적으로는 하기 식으로 표시되는 것이 예시된다.



[0249]

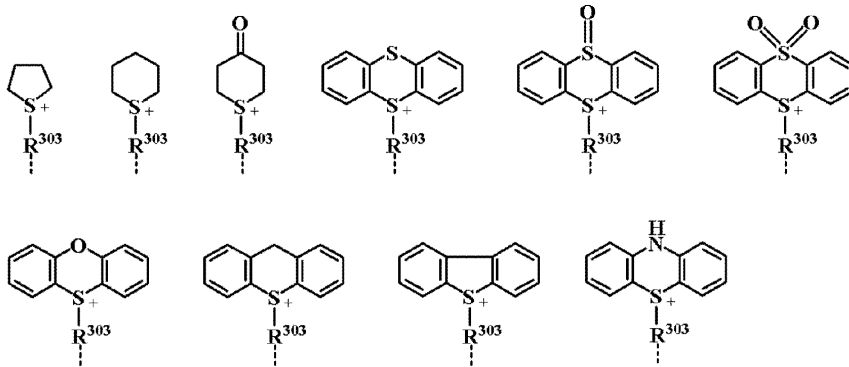
[0250]

또한 상기 식에서, (SO₃⁻)는 상기 일반식 (P-0) 중의 SO₃⁻기와의 결합 부위를 나타내기 위해서 기재한 것이다. 또한, (R³⁵⁰)은 상기 일반식 (P-0) 중의 양이온부가 L³⁰⁴를 통해 R³⁰⁰에 결합하고 있는 부분과의 결합 부위를 나타내기 위해서 기재한 것이다

[0251]

R³⁰¹ 및 R³⁰²는 각각 독립적으로 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기를 나타낸다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐

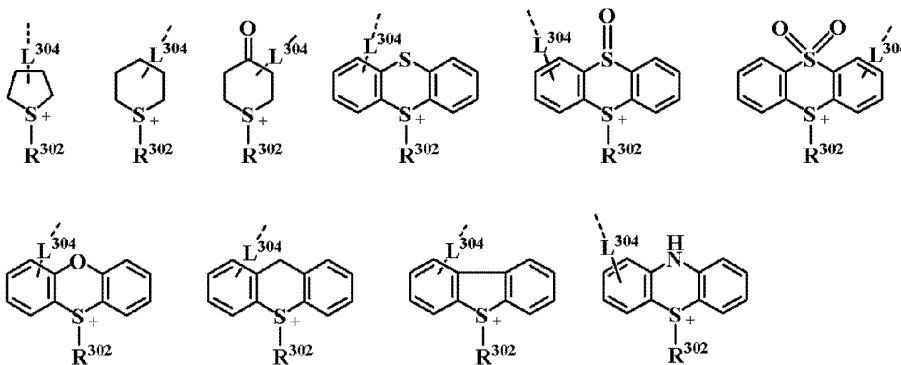
기, 핵세닐기, 시클로핵세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등이나, 4-히드록시페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 3-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-n-부틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기, n-프로폭시나프틸기, n-부톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰²는 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 그 경우에는 하기 식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0252]

[0253]

상기 일반식 (P-0) 중, R³⁰³은 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. R³⁰³으로서 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 직쇄상 알칸디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 포화 환상 탄화수소기, 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 불포화 환상 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부가 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기로 치환되어도 좋다. 혹은 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자와 같은 헤테로 원자와 치환되어 있어도 좋고, 그 결과 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 형성하여도 좋다. 또한, R³⁰¹과 R³⁰³은 상호 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 그 경우에는 하기 식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



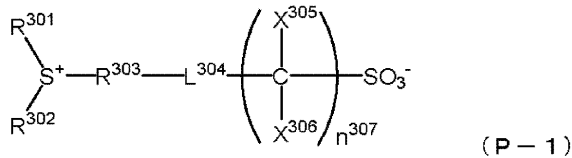
[0254]

[0255]

상기 일반식 (P-0) 중, L³⁰⁴는 단결합 또는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. L³⁰⁴로서 구체적으로는, 메틸렌기,

에틸렌기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 직쇄상 알칸디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 포화 환상 탄화수소기, 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 불포화 환상 탄화수소기를 들 수 있다. 또한 이들 기의 수소 원자의 일부가 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기와 같은 알킬기로 치환하여도 좋다. 혹은 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자와 같은 헤테로 원자와 치환되어도 좋고, 그 결과 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 형성하여도 좋다.

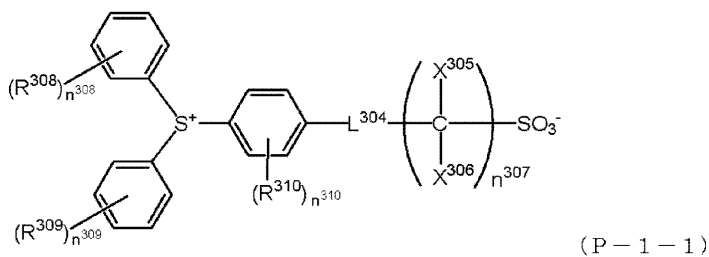
[0256] 상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 광산발생제는 바람직하게는 하기 일반식 (P-1)으로 표시된다.



[0257]

[0258] (식 중, X^{305} , X^{306} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 트리플루오로메틸기의 어느 하나를 나타내는데, 전부가 수소 원자가 되는 일은 없다. n^{307} 은 1~4의 정수를 나타낸다. R^{301} , R^{302} , R^{303} 및 L^{304} 는 상기과 마찬가지로.)

[0259] 상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 광산발생제는 보다 바람직하게는 하기 일반식 (P-1-1)으로 표시된다.

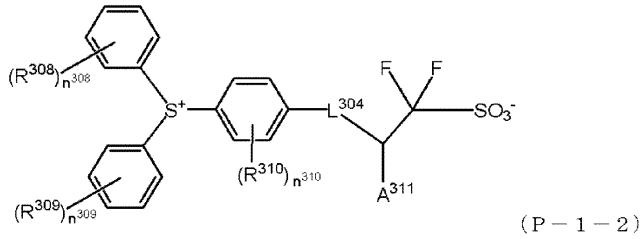


[0260]

[0261] 상기 일반식 (P-1-1) 중, R^{308} , R^{309} 및 R^{310} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자가 개재하여도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 옥사노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기 등을 예시할 수 있다. 또한 이들 기의 수소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자와 같은 헤테로 원자와 치환되어 있어도 좋고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자가 개재하고 있어도 좋으며, 그 결과 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 형성하거나 또는 개재하여도 좋다. 바람직하게는 메틸기, 메톡시기, tert-부틸기, tert-부톡시기이다.

[0262] 상기 일반식 (P-1-1) 중, n^{308} 및 n^{309} 는 각각 0~5의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 1이다. n^{310} 은 0~4의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 또는 2이다. L^{304} , X^{305} , X^{306} , n^{307} 에 관해서는 상기와 같다.

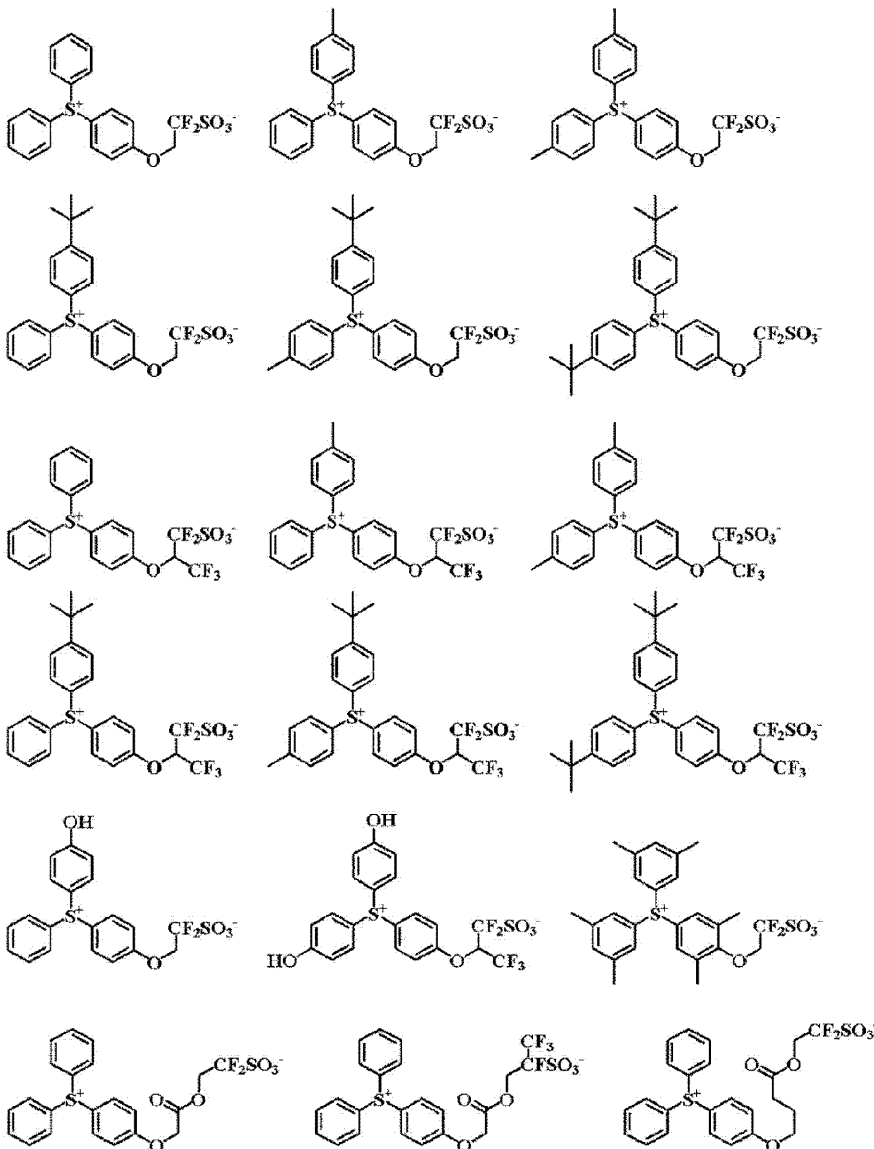
[0263] 상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 광산발생제는 더욱 바람직하게는 하기 일반식 (P-1-2)으로 표시된다.



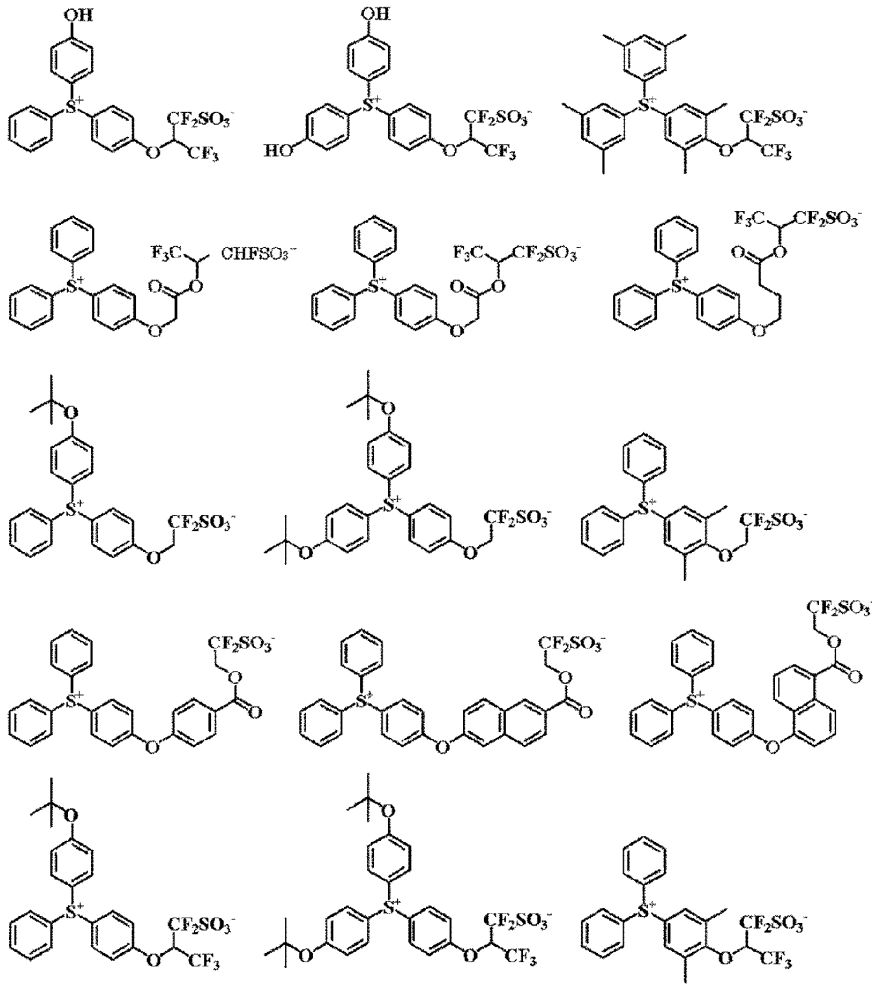
[0264]

[0265] (상기 일반식 (P-1-2) 중, A³¹¹은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R³⁰⁸, R³⁰⁹, R³¹⁰, n³⁰⁸, n³⁰⁹, n³¹⁰, L³⁰⁴에 관해서는 상기한 것과 같다.)

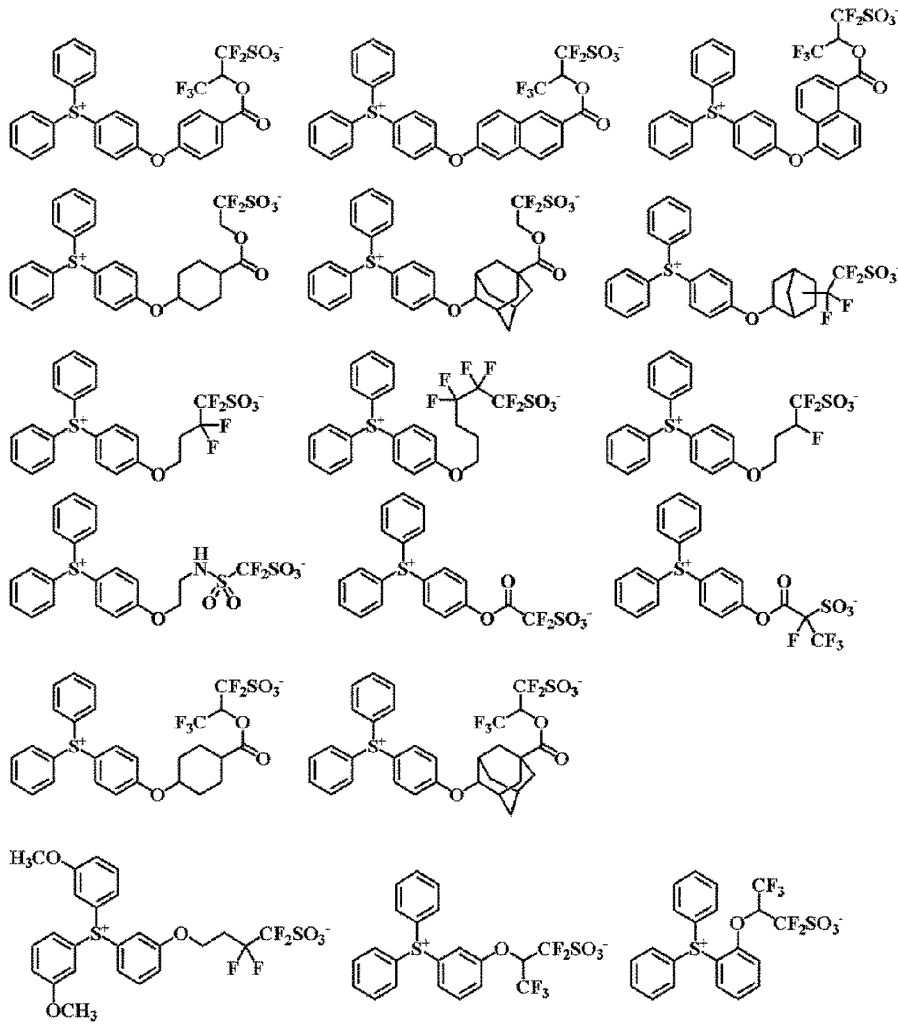
[0266] 상기 일반식 (P-0), (P-1), (P-1-1) 및 (P-1-2)으로 표시되는 광산발생제로서, 보다 구체적으로는 하기에 나타내는 구조를 들 수 있다. 단, 상기 광산발생제는 이들에 한정되는 것은 아니다.



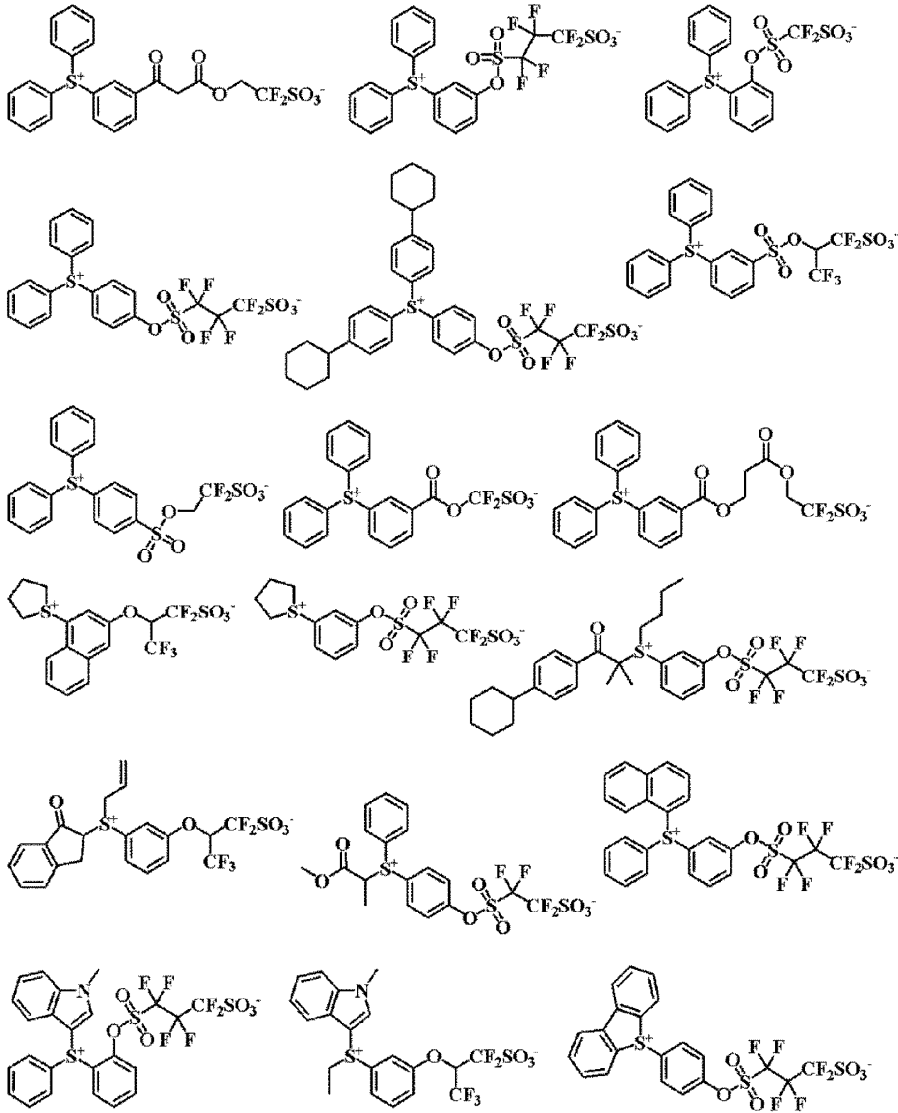
[0267]



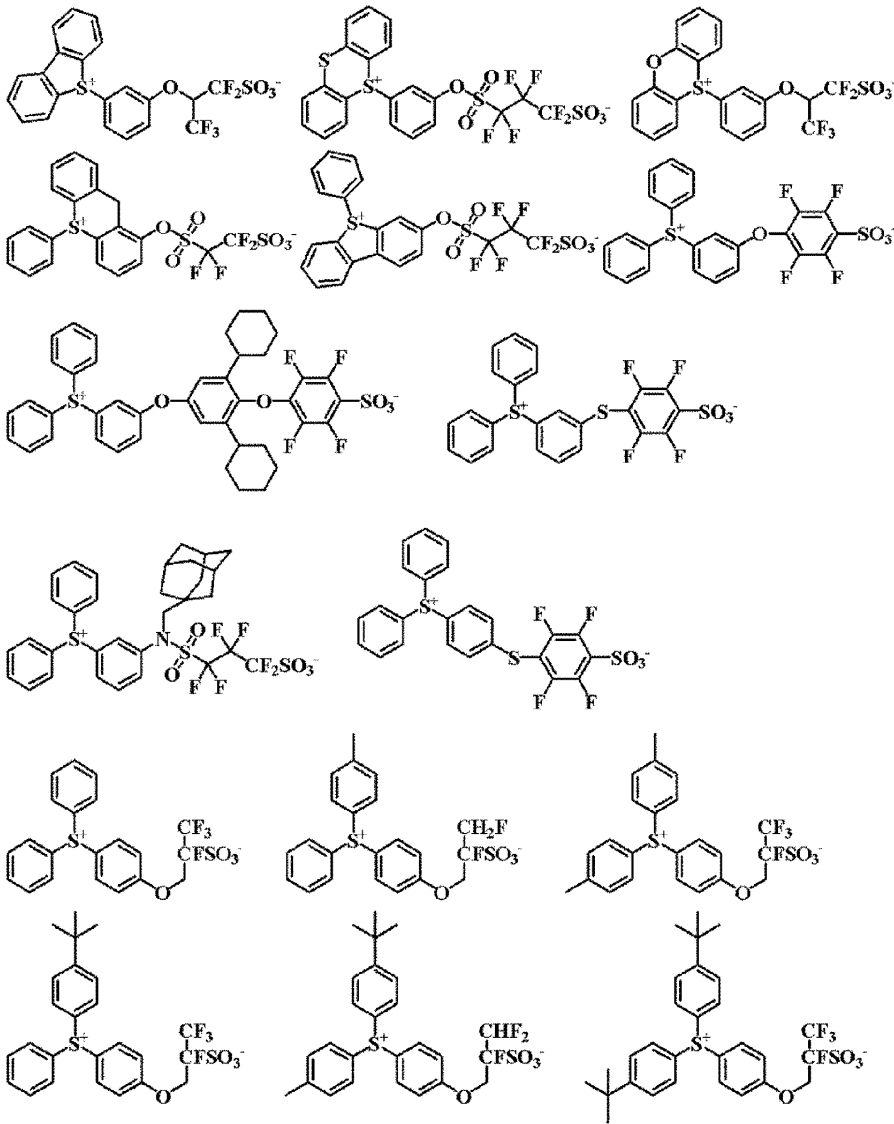
[0268]



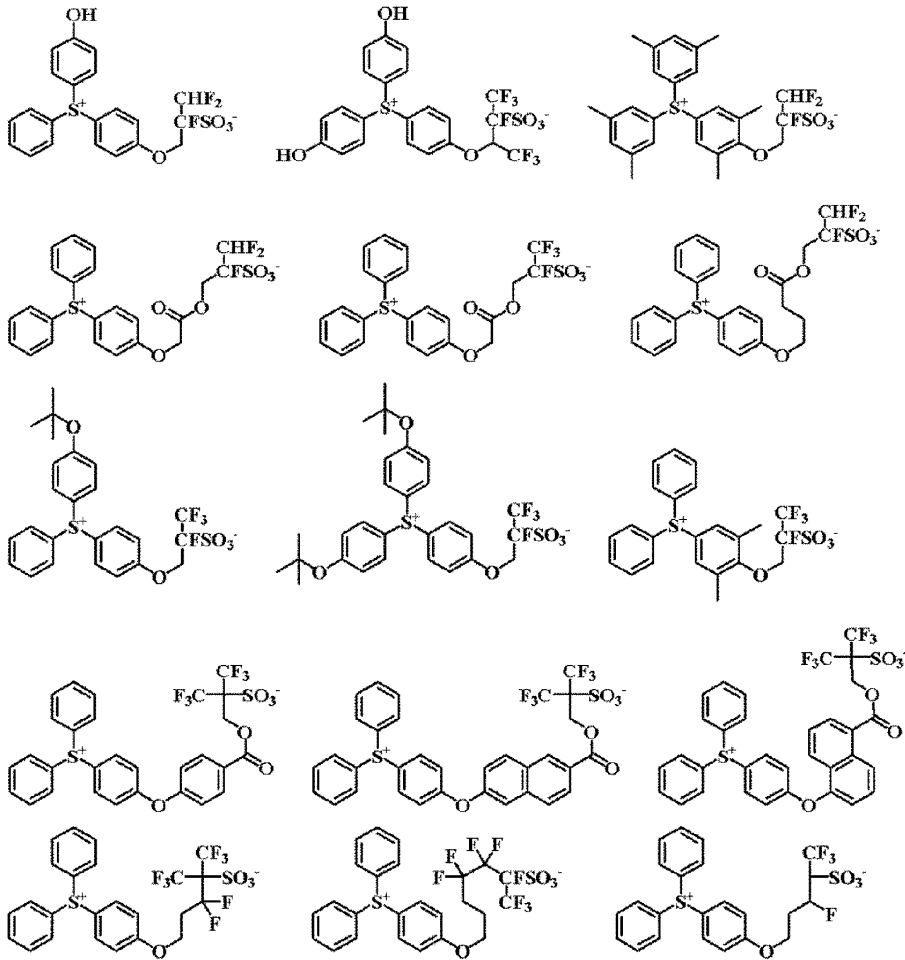
[0269]



[0270]



[0271]



[0272]

[0273]

상기 일반식 (P-0)으로 표시되는 화합물의 첨가량은, 열경화성 규소 함유 화합물(열가교성 폴리실록산) 100 질량부에 대하여 0.001~40 질량부이지만, 바람직하게는 0.1~40 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1~20 질량부이다. 이들과 같은 광산발생제를 첨가함으로써, 상층 레지스트의 노광부의 잔사를 줄이고, LWR가 작은 패턴을 형성할 수 있다.

[0274]

(안정제)

[0275]

또한, 본 발명에서는 조성물에 안정제를 첨가할 수 있다. 안정제로서 환상 에테르를 치환기로서 갖는 1가 또는 2가 이상의 알코올을 첨가할 수 있다. 특히 일본 특허공개 2009-126940호 공보 (0181)~(0182) 단락에 기재되어 있는 안정제를 첨가하면, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0276]

(계면활성제)

[0277]

또한, 본 발명에서는 필요에 따라서 조성물에 계면활성제를 배합할 수 있다. 이러한 것으로서, 구체적으로는 일본 특허공개 2009-126940호 공보 (0185) 단락에 기재되어 있는 재료를 첨가할 수 있다.

[0278]

(기타 성분)

[0279]

또한, 본 발명에서는 필요에 따라서 조성물에 비점이 180도 이상인 고비점 용제를 첨가하는 것도 가능하다. 이 고비점 용제로서는, 1-옥탄올, 2-에틸헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 1-운데칸올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세린, 감마부티로락톤, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디아세톤알코올, 아세트산n-노닐, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 1,2-디아세톡시에탄, 1-아세톡시-2-메톡시에탄, 1,2-디아세톡시프로판, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르 등을 예시할 수 있다.

- [0280] [패턴 형성 방법]
- [0281] 또한, 본 발명에서는
- [0282] (1) 피가공체 상에 유기 하층막을 형성하고, 그 위에 상기 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물로 규소 함유 중간막을 형성하고, 또한 그 위에 상층 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0283] (2) 상기 상층 레지스트막을 노광, 현상하여 상층 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- [0284] (3) 상기 상층 레지스트 패턴을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 규소 함유 중간막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하고, 또한 상기 상층 레지스트 패턴이 전사된 상기 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 드라이 에칭으로 상기 규소 함유 중간막의 일부를 상기 유기 하층막의 상부에 남기고, 상기 유기 하층막에 상기 상층 레지스트 패턴을 전사하여 유기 하층막 패턴을 형성하는 공정,
- [0285] (4) 상기 유기 하층막 패턴 상부에 남은 상기 규소 함유 중간막을 박리액으로 제거하는 공정,
- [0286] (5) 상기 유기 하층막 패턴을 덮도록 폴리실리콘, 아모르퍼스 실리콘, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 탄화규소 또는 이들의 복합 재료 중 어느 하나로 이루어진 무기 규소막을 CVD법 또는 ALD법에 의해서 형성하는 공정,
- [0287] (6) 상기 무기 규소막의 일부를 드라이 에칭으로 제거하여 상기 유기 하층막 패턴의 상부를 노출시키는 공정, 및
- [0288] (7) 상기 유기 하층막 패턴을 제거하여, 패턴 피치가 상기 상층 레지스트 패턴의 1/2인 무기 규소막 패턴을 형성하는 공정
- [0289] 을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0290] 또한, 상기 공정(4)에 있어서, 박리액을 불소 이온, 질소 함유 양이온의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0291] 또한, 상기 피가공체를, 반도체 장치 기관 또는 이 반도체 장치 기관 상에 금속막, 합금막, 금속탄화막, 금속산화막, 금속질화막, 금속산화탄화막 또는 금속산화질화막이 성막된 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0292] 또한, 상기 피가공체를 구성하는 금속이 규소, 갈륨, 티탄, 텅스텐, hafnium, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 구리, 은, 금, 인듐, 비소, 팔라듐, 탄탈, 이리듐, 알루미늄, 철, 몰리브덴, 코발트 또는 이들의 합금인 것이 바람직하다.
- [0293] 3층 레지스트법에 의한 본 발명의 패턴 형성 방법은 다음과 같다(도 1 참조). 이 프로세스에서는, 우선 피가공체(1) 상에 유기 하층막(2)을 스핀 코트로 제작한다(도 1의 (a), (b)). 이 유기 하층막(2)은, 피가공체(1)를 에칭할 때의 마스크로서 작용하기 때문에, 에칭 내성이 높은 것이 바람직하고, 상층의 규소 함유 중간막과 믹싱하지 않을 것이 요구되기 때문에, 스핀 코트로 형성한 후에 열 혹은 산에 의해서 가교하는 것이 바람직하다.
- [0294] 그 위에 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용하여 규소 함유 중간막(3)을 스핀 코트법으로 성막하고(도 1(c)), 그 위에 포토레지스트막(4)을 스핀 코트법으로 성막한다(도 1(d)).
- [0295] 포토레지스트막(4)은, 정해진 방법에 따라서, 포토레지스트막(4)에 예컨대 ArF 엑시머 레이저광을 이용한 패턴 노광에 의한 광리소그래피에 의해 패턴 형성하고(도 1(e)), 개개의 포토레지스트막에 맞춘 조건에 의한 가열 처리 후, 알칼리 현상액에 의한 현상 조작, 그 후 필요에 따라서 린스를 행함으로써, 포지티브형의 레지스트 패턴(상층 레지스트 패턴)을 얻을 수 있다(도 1(f)).
- [0296] 이어서, 이 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 포토레지스트막에 대하여, 규소 함유 중간막(3)의 에칭 속도가 우세하게 높은 드라이 에칭 조건, 예컨대 불소계 가스 플라즈마에 의한 드라이 에칭에 의한 에칭을 행한다. 결과적으로 레지스트막의 사이드 에칭에 의한 패턴 변화의 영향을 거의 받지 않고서, 규소 함유 중간막 패턴을 얻을 수 있다(도 1(g)).
- [0297] 이어서, 위에서 얻은 상층 레지스트 패턴이 전사된 규소 함유 중간막 패턴을 갖는 기관에 대하여, 유기 하층막(2)의 에칭 속도가 우세하게 높은 드라이 에칭 조건, 예컨대 산소를 함유하는 가스 플라즈마에 의한 반응성 드라이 에칭이나, 수소-질소를 함유하는 가스 플라즈마에 의한 반응성 드라이 에칭을 행하여, 유기 하층막(2)을 에칭 가공한다. 이 에칭 공정에 의해 유기 하층막 패턴을 얻을 수 있다(도 1(h)). 이때, 드라이 에칭 후의 유기

막 패턴의 직사각형성을 유지하기 위해서, 유기막 패턴 상에 규소 함유 중간막의 일부를 잔류시킨다.

- [0298] 이 규소막의 잔사를 박리액을 이용하여 습식 처리함으로써 세정 제거한다(도 1(i)). 이때 사용되는 박리액으로는, 불소 이온 함유 박리액이나 질소 함유 양이온 함유 박리액이 바람직하다. 일반적으로는, 희불산, 불화암모늄 수용액, SC1, 테트라알킬암모늄 수용액, 테트라알킬암모늄 함유 유기 용제, 함유 테트라알킬암모늄 함유 유기 용제 등이 알려져 있지만, 기관의 재질에 따라 선택된다. 테트라알킬암모늄 수용액, 테트라알킬암모늄 함유 유기 용제는 기관 재질의 선택의 폭이 넓어서 가장 바람직하고, 불소 이온 함유 수용액이나 SC1은 적절한 기관 재질이라면 사용 가능하다.
- [0299] 이어서, 여기서 얻어진 유기 하층막 패턴을 딥도록 CVD법 또는 ALD법으로 폴리실리콘, 아모르퍼스 실리콘, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 탄화규소 또는 이들의 복합 재료 등으로 이루어지는 박막을 형성한다(도 1(j)). 이 박막을 드라이 에칭함으로써 유기막의 상부를 드러내게 한다(도 1(k)). 노출한 유기막을 습식 처리 또는 드라이 에칭으로 제거함으로써, 노광 패턴의 1/2 피치의 패턴을 형성할 수 있다(도 1(l)). 얻어진 패턴을 에칭 마스크로 하여, 피가공체(1)의 드라이 에칭, 예컨대 불소계 드라이 에칭이나 염소계 드라이 에칭을 이용함으로써, 피가공체를 정밀도 좋게 에칭 가공하여, 피가공체(1)에 노광 패턴의 1/2 피치의 패턴을 전사할 수 있다(도 1(m)).
- [0300] 또한, 상기한 3층 레지스트법에 의한 프로세스에 있어서, 유기 하층막(2) 대신에 CVD법으로 형성된 유기 하드 마스크를 적용하는 것도 가능하다. 그 경우도, 상기와 같은 수순으로 피가공체(1)의 가공이 가능하다.
- [0301] 또한, 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물은 다음과 같은 패턴 형성 방법에도 이용할 수 있다.
- [0302] (양태 1)
- [0303] 피가공체 상에 도포형 유기 하층막 재료를 이용하여 유기 하층막을 형성하고, 이 유기 하층막 상에 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용하여 규소 함유 중간막을 형성하고, 이 규소 함유 중간막 상에 화학 증폭형 레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트막을 형성하고, 가열 처리 후에 EUV광으로 상기 포토레지스트막을 노광하고, 알칼리 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막의 노광부를 용해시킴으로써 포지티브형 패턴을 형성하고, 이 포지티브형 패턴이 형성된 포토레지스트막을 마스크로 하여 상기 규소 함유 중간막에 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 이 패턴이 전사된 상기 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 상기 유기 하층막을 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 또한 이 패턴이 전사된 유기 하층막을 마스크로 하여 상기 피가공체에 드라이 에칭으로 패턴을 전사하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다(소위 「다층 레지스트법」).
- [0304] (양태 2)
- [0305] 피가공체 상에 탄소를 주성분으로 하는 유기 하드 마스크를 CVD법으로 형성하고, 이 유기 하드 마스크 상에 본 발명의 규소 함유 막 형성용 조성물을 이용하여 규소 함유 중간막을 형성하고, 이 규소 함유 중간막 상에 화학 증폭형 레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트막을 형성하고, 가열 처리 후에 EUV광으로 상기 포토레지스트막을 노광하고, 알칼리 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막의 노광부를 용해시킴으로써 포지티브형 패턴을 형성하고, 이 포지티브형 패턴이 형성된 포토레지스트막을 마스크로 하여 상기 규소 함유 중간막에 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 이 패턴이 전사된 규소 함유 중간막을 마스크로 하여 상기 유기 하드 마스크를 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 또한 이 패턴이 전사된 유기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 피가공체에 드라이 에칭으로 패턴을 전사하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다(소위 「다층 레지스트법」).
- [0306] 이러한 방법으로 패턴을 형성하면, 상기한 것과 같이, CVD막이나 유기 하층막의 조합을 최적화함으로써, 사이즈 변환차를 생기게 하는 일 없이 포토레지스트로 형성된 패턴을 기관 상에 형성할 수 있다.
- [0307] 포지티브형 패턴 형성 방법에서는, 포토레지스트막 형성, 가열 처리 후에, 노광을 행하고, 알칼리 현상액을 이용하여 알칼리 현상을 행하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻는다. 또한, 노광 후에 포스트 익스포저 베이킹(PEB)을 행하는 것이 바람직하다.
- [0308] 상기 알칼리 현상액으로서는 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등을 사용할 수 있다.
- [0309] **실시예**
- [0310] 이하, 합성에 및 실시예와 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 기재에 의해서 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 예에서 %는 질량%를 나타내고, 분자량 측정은 GPC에 의한 것으로 했다.
- [0311] [합성예 1]

[0312] 메탄올 120 g, 10% 질산 0.1 g 및 탈이온수 60 g의 혼합물에 화합물 2를 20.4 g, 화합물 3을 45.7 g 및 화합물 5를 17.7 g 함유하는 혼합물을 첨가하고, 12시간, 40℃로 유지하여, 가수분해 촉합시켰다. 반응 종료 후, 프로필렌글리콜에틸에테르(PGEE) 500 g을 가하고, 가수분해 촉합에 제공한 수분 및 부생 알코올을 감압으로 증류 제거하여, 폴리실록산 화합물 1의 PGEE 용액 450 g(화합물 농도 10%)를 얻었다. 이것의 폴리스티렌 환산 분자량을 측정하면, Mw=2,700이었다.

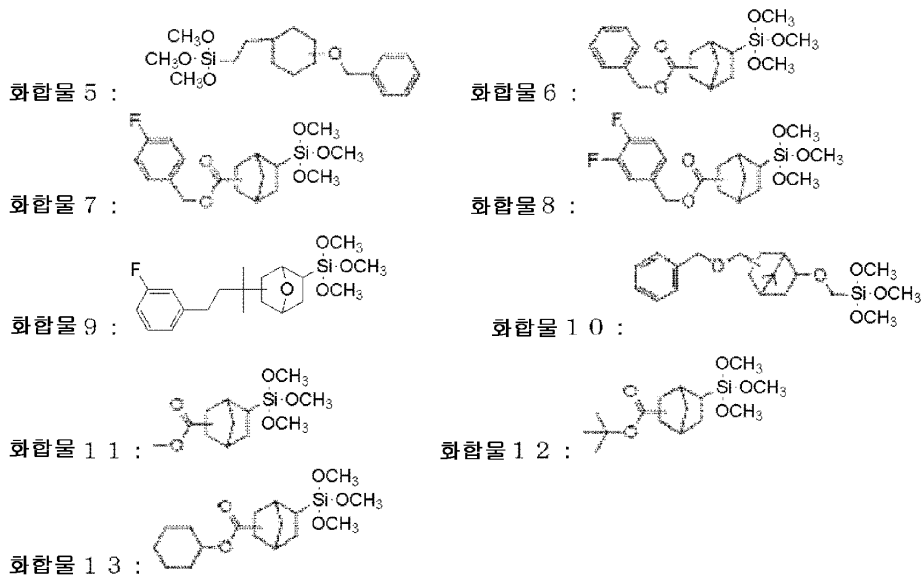
[0313] 합성예 1과 같은 조건으로 표 1에 나타낸 모노머를 사용하여, [합성예 2]부터 [합성예 10]까지 행하여, 각각 목적물인 폴리실록산 화합물 2~10을 얻었다.

표 1

합성예	반응 원료	Mw
1	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 5 : 17.7 g	2700
2	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 6 : 18.3 g	2600
3	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 7 : 19.2 g	2300
4	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 8 : 20.1 g	2200
5	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 9 : 19.9 g	2200
6	화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 10 : 20.5 g	2400
7	화합물 2 : 17.0 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 6 : 18.3 g, 화합물 11 : 7.3 g	2500
8	화합물 2 : 17.0 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 6 : 18.3 g, 화합물 12 : 8.3 g	2500
9	화합물 2 : 17.0 g, 화합물 3 : 45.7 g, 화합물 6 : 18.3 g, 화합물 13 : 9.0 g	2200
10	화합물 1 : 9.9 g, 화합물 2 : 20.4 g, 화합물 3 : 45.7 g	2400

[0314]

화합물 1 : $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ 화합물 2 : $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 화합물 3 : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$



[0315]

[0316] [실시에, 비교예]

[0317] 상기 합성예에서 얻어진 폴리실록산 화합물 1~10, 가교 촉매, 산, 광산발생제, 용제, 물을 표 2에 나타내는 비율로 혼합하고, 0.1 μm의 불소 수지제 필터로 여과함으로써, 폴리실록산 하층막 형성용 조성물 용액을 각각 조제하여, 각각 Sol. 1~18로 했다.

표 2

No.	폴리실록산 (질량부)	가교 촉매 (질량부)	광산발생제 (질량부)	산 (질량부)	용제 (질량부)	물 (질량부)
S o l . 1	화합물 1 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 2	화합물 2 (1)	TMPANO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 3	화합물 2 (1)	QMAMA (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 4	화합물 2 (1)	QMATFA (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 5	화합물 3 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 6	화합물 3 (1)	TPSMA (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 7	화합물 3 (1)	QBANO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 8	화합물 3 (1)	Ph ₂ ICl (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 9	화합물 3 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 10	화합물 3 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	말레산 (0.01)	PGEE (90) GBL(10)	물(10)
S o l . 11	화합물 3 (1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 12	화합물 4 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (90) PGME (10)	물(10)
S o l . 13	화합물 5 (1)	TMPANO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	말레산 (0.01)	PGEE (90) DAA (10)	물(10)
S o l . 14	화합물 6 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 15	화합물 7 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 16	화합물 8 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 17	화합물 9 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)
S o l . 18	화합물 10 (1)	TPSNO ₃ (0.01)	없음	말레산 (0.01)	PGEE (100)	물(10)

[0318]

[0319] 표 2 중, 약칭으로 나타낸 원료는 각각 이하와 같다.

[0320] TPSNO₃ 질산트리페닐술포늄

[0321] TPSMA 말레산모노(트리페닐술포늄)

[0322] QMAMA 말레산모노(테트라메틸암모늄)

[0323] QMATFA 트리플루오로아세트산테트라메틸암모늄

[0324] QBANO₃ 질산테트라부틸암모늄

[0325] Ph₂ICl 염화디페닐요오드늄

[0326] TMPANO₃ 질산트리메틸페닐암모늄

[0327] TPSNf 노나플루오로부탄술포산트리페닐술포늄

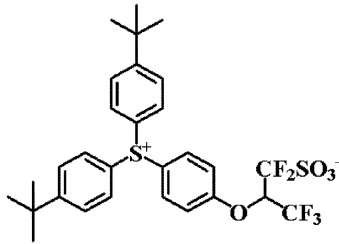
[0328] PAG-1 하기 식 참조

[0329] PGEE 프로필렌글리콜에틸에테르

[0330] PGME 프로필렌글리콜메틸에테르

[0331] GBL 감마부티로락톤

[0332] DAA · · · · · 디아세톤알코올



[0333] P A G - 1

[0334] [참고예]

[0335] [포지티브형 현상에 의한 패터닝 시험]

[0336] 실리콘 웨이퍼 상에, 신에츠카가쿠고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-102(카본 함유량 89 질량%)을 막 두께 200 nm로 형성했다. 그 위에 조제한 폴리실록산막 형성용 조성물 Sol. 1~18을 상기 스핀온 카본막 상에 도포하여 240℃에서 60초간 가열하여, 막 두께 20 nm의 폴리실록산막 필름 1~18을 제작했다.

[0337] 이어서, 상기 폴리실록산막 상에 표 3에 기재한 포지티브 현상용 ArF 레지스트 용액(PR-1)을 도포하고, 110℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 100 nm의 포토레지스트층을 형성했다. 또한 포토레지스트막 상에 표 4에 기재한 액침 보호막(TC-1)을 도포하고, 90℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 50 nm의 보호막을 형성했다.

[0338] 이어서, 이들을 ArF 액침 노광 장치(ASML사 제조; XT-1900i, NA 1.35, σ 0.97/0.77, 35도 다이폴 편광 조명)로 노광하고, 100℃에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상하여, 40 nm 1:1의 포지티브형의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.

[0339] 이 치수를 (주)히타치하이테크놀로지즈 제조 전자현미경(CG5000)으로 패턴 붕괴를, 단면 형상을 (주)히타치세이사쿠쇼 제조 전자현미경(S-9380)으로 관측했다(표 5).

표 3

No.	폴리머 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기 (질량부)	발수성 폴리머 (질량부)	용제 (질량부)
PR-1	ArF 레지스트 폴리머 1 (100)	PAG 1 (7.0)	퀵치 (1.0)	없음	PGMEA (2,500)

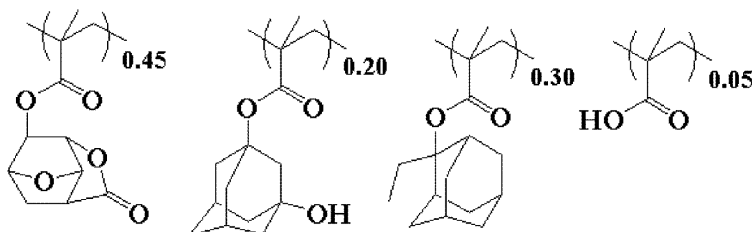
[0340]

[0341] ArF 레지스트 폴리머 1:

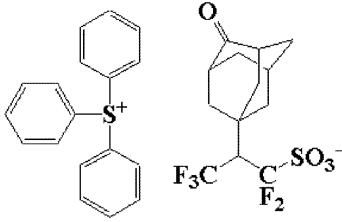
[0342] 분자량(Mw)=7,800

[0343] 분산도(Mw/Mn)= 1.78

[0344]

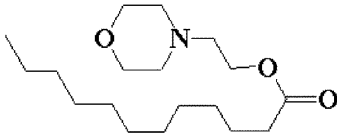


[0345] 산발생제: PAG1



[0346]

[0347] 염기: 켄처



[0348]

표 4

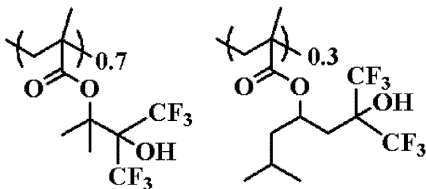
	폴리머 (질량부)	유기 용제 (질량부)
TC-1	보호막 폴리머 (100)	디아소아밀에테르 (2700) 2-메틸-1-부탄올 (270)

[0349]

[0350] 보호막 폴리머

[0351] 분자량(Mw)=8,800

[0352] 분산도(Mw/Mn)=1.69



[0353]

표 5

예	폴리실록산막	현상 후 패턴 단면 형상	패턴 붕괴
참고예 1	필름 1	수직 형상	없음
참고예 2	필름 2	수직 형상	없음
참고예 3	필름 3	수직 형상	없음
참고예 4	필름 4	수직 형상	없음
참고예 5	필름 5	수직 형상	없음
참고예 6	필름 6	수직 형상	없음
참고예 7	필름 7	수직 형상	없음
참고예 8	필름 8	수직 형상	없음
참고예 9	필름 9	수직 형상	없음
참고예 10	필름 10	수직 형상	없음
참고예 11	필름 11	수직 형상	없음
참고예 12	필름 12	수직 형상	없음
참고예 13	필름 13	수직 형상	없음
참고예 14	필름 14	수직 형상	없음
참고예 15	필름 15	수직 형상	없음
참고예 16	필름 16	수직 형상	없음
참고예 17	필름 17	수직 형상	없음
참고예 18	필름 18	수직 형상	없음

[0354]

[0355] 표 5에 나타난 것과 같이, 폴리실록산막을 레지스트 하층막으로서 사용한 바, 포지티브 현상에서는 수직 형상의 레지스트 단면을 얻을 수 있었다. 그리고, 패턴 붕괴가 없음이 확인되었다.

[0356] [실시예, 비교예]

[0357] [도포막 습식 에칭 시험]

[0358] 실리콘 웨이퍼 상에, 폴리실록산막 형성용 조성물 Sol. 1~18을 회전 도포하여, 240℃에서 60초간 가열 성막하고, 막 두께 20 nm의 필름 1~18 폴리실록산막을 제작하여, JA 울람사 제조 M-2000 고속 분광 엘립소미터로 측정했다. 이들 막을 레지스트의 알칼리 현상액인 2.38% 테트라메틸암모늄 수용액 중에서 23℃, 1분간 침지하고, 남은 폴리실록산막의 막 두께를 같은 식으로 측정하여, 그 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

No.	처리 전 막 두께 (Å)	처리 후 변화 (Å)	No.	처리 전 막 두께 (Å)	처리 후 변화 (Å)
필름 1	197.3	0.4	필름 10	202.7	0.3
필름 2	200.7	0.1	필름 11	197.1	0.4
필름 3	204.7	0.2	필름 12	198.3	0.2
필름 4	198.8	0.2	필름 13	202.6	0.4
필름 5	202.2	0.4	필름 14	202.0	0.3
필름 6	201.9	0.3	필름 15	201.1	0.4
필름 7	197.9	0.3	필름 16	197.3	0.2
필름 8	200.7	0.5	필름 17	196.8	0.1
필름 9	202.7	0.4	필름 18	197.6	0.2

[0359]

[0360] 폴리실록산막 형성용 조성물 Sol. 1~18로 형성된 필름 1~18 폴리실록산막은 알칼리 현상액에 대한 내성이 있다는 것을 알 수 있었다.

[0361] [드라이 에칭 후의 도포막의 습식 에칭 시험]

[0362] 실리콘 웨이퍼 상에, 폴리실록산막 형성용 조성물 Sol. 1~18을 회전 도포하고, 240℃에서 160초간 가열 성막하여, 막 두께 40 nm의 필름 1~18 폴리실록산막을 제작했다. 이어서, 도쿄일렉트론 제조 에칭 장치 Telius를 이용하여 하기 조건으로 드라이 에칭 처리를 행했다.

[0363] 챔버 압력 2.0 Pa

[0364] RF 파워 500 W

[0365] Ar 가스 유량 75 sccm

[0366] O₂ 가스 유량 45 sccm

[0367] 시간 120 sec

[0368] 얻어진 막을 0.5% 테트라메틸암모늄 수용액 중에서 50℃, 3분간 침지하고, 남은 막 두께를 JA 울람사 제조 M-2000 고속 분광 엘립소미터로 측정하여, 그 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

예	No.	처리 전 막 두께 (Å)	드라이 에칭 처리 후 막 두께 (Å)	알칼리 수용액 처리 후 막 두께 (Å)
실시에 1	필름 1	197.3	194.2	<5.0
실시에 2	필름 2	200.7	193.6	<5.0
실시에 3	필름 3	204.7	192.3	<5.0
실시에 4	필름 4	198.8	191.3	<5.0
실시에 5	필름 5	202.2	191.4	<5.0
실시에 6	필름 6	201.9	192.7	<5.0
실시에 7	필름 7	197.9	195.4	<5.0
실시에 8	필름 8	200.7	190.5	<5.0
실시에 9	필름 9	202.7	196.7	<5.0
실시에 10	필름 10	202.7	194.9	<5.0
실시에 11	필름 11	197.1	191.1	<5.0
실시에 12	필름 12	198.3	194.3	<5.0
실시에 13	필름 13	202.6	194.0	<5.0
실시에 14	필름 14	202.0	196.9	<5.0
실시에 15	필름 15	201.1	194.6	<5.0
실시에 16	필름 16	197.3	193.3	<5.0
실시에 17	필름 17	196.8	194.0	<5.0
비교예 1	필름 18	197.6	196.6	119.0

[0369]

[0370]

본 발명의 지환식 유기기 함유 폴리실록산막 형성용 조성물 Sol. 1~17로 형성된 필름 1~17 폴리실록산막을 드라이 에칭 처리한 후, 알칼리 수용액으로 처리한 바, 세정 박리 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 지환 구조를 포함하지 않는 필름 18은 알칼리 수용액에 대한 내성이 있다는 것을 알 수 있었다.

[0371]

또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지고 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

[0372]

- 1: 피가공체
- 2: 유기 하층막
- 3: 규소 함유 중간막
- 4: 상층 레지스트막.

도면

도면1

