(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0124033
(43) 공개일자 2023년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2020.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01) *B82Y 30/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7024669
(22) 출원일자(국제) 2021년11월30일
심사청구일자 2023년07월19일
(85) 번역문제출일자 2023년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/043781
(87) 국제공개번호 WO 2022/138010
국제공개일자 2022년06월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-214869 2020년12월24일 일본(JP)

(71) 출원인
도쿄 오카 고교 가부시키가이샤
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지
(72) 발명자
야마우치 겐이치
일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지도쿄 오카 고교 가부시키가이샤 내
노다 구니히로
일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지도쿄 오카 고교 가부시키가이샤 내
시오타 다이
일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지도쿄 오카 고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **금속 산화물막 형성성 조성물, 이를 이용한 금속 산화물막의제조 방법, 및 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법**

(57) 요 약

400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제된 금속 산화물막을 부여하는 금속 산화물막 형성성 조성물, 이를 이용한 금속 산화물막의 제조 방법, 및 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하고, 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 nm 이하이며, 상기 캡핑제는, 알콕시 실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르복시산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상이다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/09 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
H01L 21/027 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하는 금속 산화물막 형성성 조성물이고,

상기 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 ㎚ 이하이며,

상기 캡핑제는, 알콕시 실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르복시산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상인 금속 산화물막 형성성 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 클러스터와 상기 캡핑제의 합계에 대한 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 질량비는, 50 질량% 이상인 금속 산화물막 형성성 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

추가로, 계면 활성제를 함유하는 금속 산화물막 형성성 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노 클러스터에 포함되는 금속은, 아연, 이트륨, 하프늄, 지르코늄, 란탄, 세륨, 네오디뮴, 가돌리늄, 홀뮴, 루테튬, 탄탈, 티탄, 규소, 알루미늄, 안티몬, 주석, 인듐, 텅스텐, 구리, 바나듐, 크롬, 니오브, 몰리브덴, 루테늄, 로듐, 레늄, 이리듐, 게르마늄, 갈륨, 탈륨, 및 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 금속 산화물막 형성성 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하는 도막 형성 공정과,

상기 도막을 가열하는 가열 공정

을 포함하는, 금속 산화물막의 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 가열 공정에 있어서의 가열 온도가 400℃ 이상인 제조 방법.

청구항 7

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,

상기 금속 산화물막이 메탈 하드 마스크인 제조 방법.

청구항 8

금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하고, 상기 도막을 가열하여 얻어지는 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법으로서,

금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하도록 상기 금속 산화물막 형성성 조성물을 구성하는 것을 포함하고,

상기 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 ㎚ 이하이며,

상기 캡핑제는, 알콕시 실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르복시산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 금속 산화물막 형성성 조성물, 이를 이용한 금속 산화물막의 제조 방법, 및 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 반도체 디바이스 제조 등에 있어서의 에칭 가공에서는, 포토레지스트나 전자선 레지스트 등의 레지스트 재료를 피(被)에칭 기체(基體) 표면에 도포하고, 리소그래피 기술에 의해서 패턴 형성한 레지스트막을 에칭 마스크로서 에칭을 수행하는 것에 의해, 피에칭 기체에 소정의 패턴을 형성하고 있다.

[0003] 여기서, 피에칭 기체의 에칭 레이트에 따라서는, 피에칭 기체에 대한 레지스트막의 에칭 선택성의 문제로부터, 레지스트막이 에칭 마스크로서 충분히 기능하지 않는 경우가 있다. 이 때문에, 그러한 피에칭 기체를 에칭하는 경우에는, 하드 마스크로 칭해지는 에칭 마스크를 마련하여, 피에칭 기체에 대한 에칭 마스크의 에칭 선택성을 높게 유지하는 것이 수행되고 있다. 하드 마스크로서는, 예를 들면, 산화 지르코늄 나노 입자 등의 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 금속 산화물막으로 이루어지는 하드 마스크가 공지이다(특허문헌 1을 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특표2020-503409호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 종래의 금속 산화물막은, 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 조성물로 이루어지는 도막을 가열하여 형성된다. 본 발명자들이 검토했는데, 종래의 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 크기 때문에, 450℃의 고온에 있어서 본소성 하였을 때에 면내 균일성이 낮아지고, 그 결과, 본소성 후의 금속 산화물막을 드라이 에칭에 있어서의 하드 마스크로서 사용했을 경우에, 균일하게 드라이 에칭을 수행하는 것이 곤란하다는 것이 판명되었다.

[0006] 본 발명은, 이러한 종래의 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제된 금속 산화물막을 부여하는 금속 산화물막 형성성 조성물, 이를 이용한 금속 산화물막의 제조 방법, 및 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 열심히 연구를 거듭했다. 그 결과, 소정의 사이즈의 금속 산화물 나노 클러스터와, 소정의 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하고, 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분(無機分) 질량과 유기분(有機分) 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상인 금속 산화물막 형성성 조성물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

구체적으로는, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0008] 본 발명의 제1의 태양은, 금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하는 금속 산화물막 형성성 조성물이고,

[0009] 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 ㎚ 이하이며,

[0010] 상기 캡핑제는, 알콕시 실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르본산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

[0011] 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상인 금속 산화물막 형성성 조성물이다.

[0012] 본 발명의 제2의 태양은, 제1의 태양에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하는 도막 형성 공정과,

[0013] 상기 도막을 가열하는 가열 공정

[0014] 을 포함하는, 금속 산화물막의 제조 방법이다.

[0015] 본 발명의 제 3 태양은, 금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하고, 상기 도막을 가열하여 얻을 수 있는 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법으로서,

[0016] 금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유하도록 상기 금속 산화물막 형성성 조성물을 구성하는 것을 포함하고,

[0017] 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 ㎚ 이하이며,

[0018] 상기 캡핑제는, 알콕시 실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르복시산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

[0019] 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율이 25 질량% 이상인 방법이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제된 금속 산화물막을 부여하는 금속 산화물막 형성성 조성물, 이를 이용한 금속 산화물막의 제조 방법, 및 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] <금속 산화물막 형성성 조성물>

[0022] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 금속 산화물 나노 클러스터와, 캡핑제와, 기재와, 용제를 함유한다. 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제된 금속 산화물막을 부여할 수 있다.

[0023] 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율은, 25 질량% 이상이며, 바람직하고 30 질량% 이상이며, 보다 바람직하고 40 질량% 이상이다. 당해 비율이 상기의 범위 내이면, 무기분 질량의 비율을 높게 설정할 수 있고, 그 결과, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다. 당해 비율의 상한은, 특별히 한정되지 않고, 90 질량%이어도 되고, 80 질량%이어도 75 질량%이어도 된다.

[0024] [금속 산화물 나노 클러스터]

[0025] 본 명세서에 있어서, 금속 산화물 나노 클러스터란, 금속 산화물의 집합체로서, 금속 산화물로부터 형성되는 복수의 면으로부터 구성되는 집합체를 말한다. 덧붙여, 금속 산화물 나노 클러스터는 금속 산화물로 이루어지고, 캡핑제는 포함하지 않는다. 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물이, 캡핑제와, 함께, 금속 산화물 나노 클러스터를 함유하면, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다.

[0026] 금속 산화물 나노 클러스터에 대한 X선 회절 측정에 의해, 상기의 면에 상당하는 회절 피크가 검출된다. 금속 산화물 나노 클러스터는, 결정, 미결정, 또는 비정질을 포함해도 된다. 금속 산화물 나노 클러스터에 포함되는 성분에 따라서, 금속 산화물 나노 클러스터의 X선 회절 패턴에는, 금속 원자의 면(결정면)에 기인하는 피크, 브로드한 상승부, 또는 브로드한 할로(halo)-패턴이 검출된다. 어느A 시료의 X선 회절 패턴에 피크뿐만 아니라, 브로드한 상승부나 브로드한 할로-패턴마저도 검출되지 않는 경우, 그 시료에는, 금속 산화물 나노 클러스터가 포함되지 않다고, 본 명세서에서는 판단하는 것으로 한다.

[0027] 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈는, 5 nm 이하이며, 바람직하게는 4 nm 이하이며, 보다 바람직하게는 3 nm 이하이다. 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 하한은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.5 nm 이상이어도 되고, 1 nm 이상이어도 2 nm 이상이어도 된다. 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈가 5 nm를 넘으면, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 어렵기 때문에, 450℃의 고온에 있어서 본소성했을 때에 면내 균일성이 낮아지기 쉽다고 생각할 수 있고, 결과적으로, 본소성 후의 금속 산화물막을 드라이 에칭에 있어서의 하드 마스크로서 사용했을 경우에, 균일하게 드라이 에칭을 수행하는 것이 곤란해지기 쉽다. 본 명세서에 있어서, 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈란, X선 산란 강도 분포 측정에 의해 검출된 스펙트럼에 있어서의 산란 피크의 반값폭으로부터 Halder-Wagner법으로 산출된 값을 말한다.

[0028] 금속 산화물 나노 클러스터에 포함되는 금속으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 아연, 이트륨, 하프늄, 지르코늄, 란탄, 세륨, 네오디뮴, 가돌리늄, 홀뮴, 루테튬, 탄탈, 티탄, 규소, 알루미늄, 안티몬, 주석, 인듐, 텅스텐, 구리, 바나듐, 크롬, 니오브, 몰리브덴, 루테늄, 로듐, 레늄, 이리듐, 게르마늄, 갈륨, 탈륨, 마그네슘을 들 수 있고, 제막성, 안정성 등의 관점으로부터, 아연, 이트륨, 하프늄, 및 지르코늄이 바람직하고, 지르코늄이 보다 바람직하다. 상기 금속은, 1종 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0029] 금속 산화물 나노 클러스터의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서의 용제 이외의 성분의 합계에 대해서, 예를 들면, 45~75 질량%이며, 바람직하게는 50~72 질량%이다. 금속 산화물 나노 클러스터의 사용량이 상기의 범위 내이면, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다.

[0030] [캡핑제]

[0031] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서, 금속 산화물 나노 클러스터의 표면의 일부 또는 전부는, 캡핑제로 덮여 있는 것이라고 추측된다. 캡핑제는, 알콕시실란, 페놀, 알코올, 카르복시산, 및 카르본산 할라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물이, 금속 산화물 나노 클러스터와 함께, 캡핑제를 함유하면, 얻어지는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다.

[0032] 캡핑제의 구체예로서는, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-도데실트리메톡시실란, n-도데실트리에톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, n-헥사데실트리에톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페네틸페닐트리메톡시실란, 페네틸에틸트리에톡시실란, 3-{2-메톡시[폴리(에틸렌옥시)]}프로필트리메톡시실란, 3-{2-메톡시[폴리(에틸렌옥시)]}프로필트리에톡시실란, 3-{2-메톡시[트리(에틸렌옥시)]}프로필트리메톡시실란, 3-{2-메톡시[트리(에틸렌옥시)]}프로필트리에톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, 비닐 트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 1-헥센일트리메톡시실란, 1-헥센일트리에톡시실란, 1-옥텐일트리메톡시실란, 1-옥텐일트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 및 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 알콕시실란; 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, n-헵탄올, n-헥산올, n-옥탄올, 올레일알코올, n-도데실알코올, n-옥타데칸올, 벤질알코올, 페놀, 및 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 등의 페놀류 또는 알코올류; 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(메톡시에톡시) 에톡시]아세트산, 올레인산, 라우린산, 벤조산, 2-아크릴로일옥시 에틸 숙신산, 2-아크릴로일옥시 에틸 프탈산 등의 산류; 및 이들 산류의 산 클로라이드 등의, 이들 산류의 산 할라이드류를 들 수 있고, 바람직하게는, 페놀류, 알코올류, 또는 산류로서 든 화합물이다.

[0033] 캡핑제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서의 용제 이외의 성분의 합계에 대해서, 예를 들면, 10~35 질량%이며, 바람직하게는 18~28 질량%이다. 캡핑제의 사용량이 상기의 범위 내이면,

유기분 질량의 비율이 너무 높아지지 않고, 그 결과, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다.

[0034] 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 클러스터와 상기 캡핑제의 합계에 대한 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 질량비는, 예를 들면, 50 질량% 이상이며, 바람직하게는 55 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 65 질량% 이상이다. 상기 질량비의 상한은, 예를 들면, 95 질량% 이하이며, 바람직하게는 90 질량% 이하이다.

[0035] [기재]

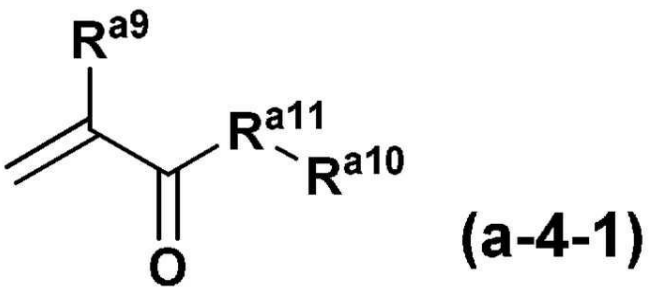
[0036] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 도막 형성성이나 도포성의 조정의 목적으로, 기재를 함유한다. 기재는, 1종 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 기재로서는, 특별히 한정되지 않고, 수지 등의 중합체나 저분자 화합물 등의 비중합체를 이용할 수 있다.

[0037] 기재의 질량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고 한다.)은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 700 이상 40000 이하이며, 보다 바람직하게는 900 이상 30000 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 1000 이상 20000 이하이다. Mw가 상기 범위 내이면, 도막 형성성 및 도포성이 양호해지기 쉽다. 또한, Mw가 4000 이하인 중합체 또는 비중합체를 이용함으로써, 요철(凹凸) 기판에 대한 갭 필링성이 양호해지기 쉽다. 덧붙여, 본 명세서에 있어서, Mw로서는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 값을 채용한다.

[0038] [아크릴계 수지(a-IV)]

[0039] 아크릴계 수지(a-IV)로서는, (메타)아크릴산에 유래하는 구성 단위, 및/또는 (메타)아크릴산 에스테르 등의 다른 모노머에 유래하는 구성 단위를 포함하는 것을 이용할 수 있다. (메타)아크릴산은, 아크릴산, 또는 메타크릴산이다. 아크릴계 수지(a-IV) 중의 구성 단위를 부여하는 모노머로서는, 전형적으로는 하기 식(a-4-1)로 나타내는 화합물이 바람직하게 이용된다.

화학식 1

[0040] 

(a-4-1)

[0041] 상기 식(a-4-1) 중, R^{a9}는, 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{a10}은, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. 이 유기기는, 상기 유기기 중에 헤테로 원자 등의 탄화수소기 이외의 결합이나 치환기를 포함하고 있어도 된다. 또한, 이 유기기는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상의 어느 것이어도 된다. R^{a11}은, -O-, 또는 $-NR^{a12}-$로 나타내는 기이다. R^{a12}는, 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기이다.

[0042] R^{a10}의 유기기 중의 탄화수소기 이외의 치환기로서는, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 한 특별히 한정되지 않고, 할로겐 원자, 수산기, 머캅토기, 설피드기, 시아노기, 이소시아노기, 시아나토기, 이소시아나토기, 티오시아나토기, 이소티오시아나토기, 시릴기, 실라놀기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 티오카르바모일기, 니트로기, 니트로소기, 카르복시기, 카르복실레이트기, 아실기, 아실 옥시기, 설피노기, 설포기, 설포네이토기, 포스피노기, 포스피닐기, 포스포노기, 포스포네이트기, 히드록시이미노기, 알킬 에테르기, 알킬티오에테르기, 아릴 에테르기, 아릴 티오에테르기, 아미노기($-NH_2$, -NHR, -NRR' : R 및 R'는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 상기 치환기에 포함되는 수소 원자는, 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 된다. 또한, 상기 치환기에 포함되는 탄화수소기는, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상의 어느 것이어도 된다.

[0043] 또한, R^{a10}으로서의 유기기는, 아크릴로일옥시기, 메타아크릴로일옥시기, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 반응성의 관능기를 가지고 있어도 된다.

[0044] 아크릴로일옥시기나 메타크리로일옥시기 등의, 불포화 이중 결합 등을 가지는 아실기는, 예를 들면, 에폭시기를 가지는 구성 단위를 포함하는 아크릴계 수지(a-IV)에 있어서의, 에폭시기의 적어도 일부에, 아크릴산이나 메타크릴산 등의 불포화 카르복시산을 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0045] 에폭시기의 적어도 일부에, 불포화 카르복시산을 반응시킨 후에, 반응에 의해 생성한 기에 다염기산 무수물을 반응시켜도 된다.

[0046] 다염기산 무수물의 구체예로서는, 무수 말레인산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논 테트라카르본산 2무수물, 3-메틸헥사히드로프탈 산 무수물, 4-메틸헥사히드로 무수 프탈산, 3-에틸헥사히드로 무수 프탈산, 4-에틸헥사히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 3-메틸테트라히드로 무수 프탈산, 4-메틸테트라히드로 무수 프탈산, 3-에틸테트라히드로 무수 프탈산, 및 4-에틸테트라히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다.

[0047] 또한, 아크릴계 수지(a-IV)가 가지는, 아크릴산이나 메타크릴산 등의 불포화 카르복시산에 유래하는 구성 단위에 대해서, 에폭시기와 불포화 이중 결합을 가지는 화합물을 반응시키는 것에 의해서, 아크릴계 수지(a-IV)에 불포화 이중 결합을 도입할 수 있다. 에폭시기와 불포화 이중 결합을 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 글리시딜 (메타)아크릴레이트나, 후술하는 식(a-4-1a)~(a-4-1o)로 나타내는 화합물을 이용할 수 있다.

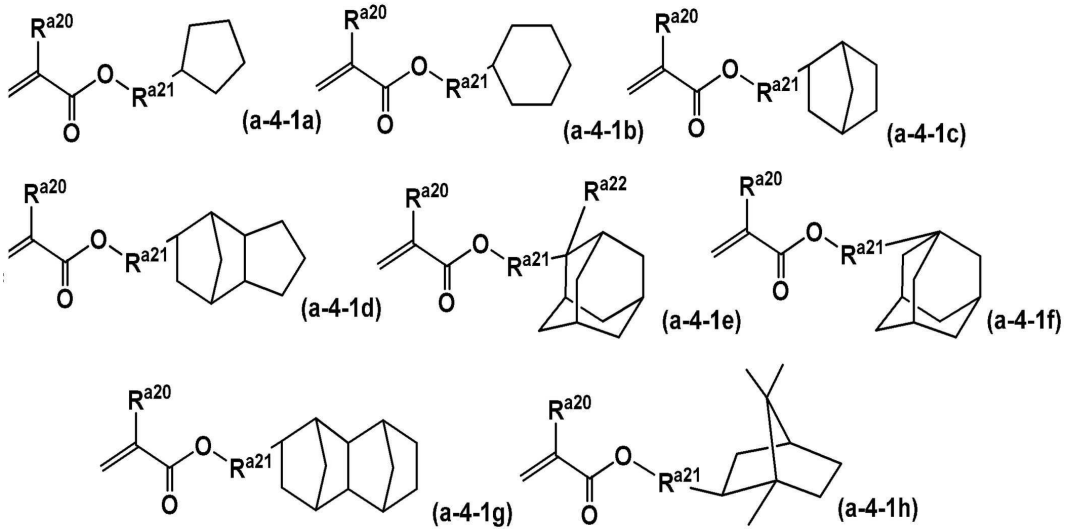
[0048] R^{a10}으로서는, 알킬기, 아릴기, 시클로알킬기, 폴리시클로알킬기, 시클로알킬 알킬기, 폴리시클로알킬 알킬기, 아랄킬기, 또는 복소환기가 바람직하고, 이들 기는, 할로겐 원자, 수산기, 알킬기, 또는 복소환기로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 산소 원자가 결합하여 에폭시기가 형성되어도 된다. 또한, 이들 기가 알킬렌 부분을 포함하는 경우, 알킬렌 부분은, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0049] 알킬기가, 직쇄상 또는 분기쇄상인 것인 경우, 그의 탄소 원자수는, 1 이상 20 이하가 바람직하고, 1 이상 15 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 10 이하가 특히 바람직하다. 적합한 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, n-노닐기, 이소노닐기, n-데실기, 이소데실기 등을 들 수 있다.

[0050] 시클로알킬기, 폴리시클로알킬기, 시클로알킬 알킬기, 폴리시클로알킬 알킬기, 및 이들 기 이외의 지환식기 함유 기에 있어서, 이들 기에 포함되는 지환식기의 적합한 예로서는, 시클로펜틸기, 및 시클로헥실기 등 단환의 지환식기나, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보닐기, 트리시클로노닐기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기, 비시클로[2.1.1]-헥실기, 비시클로[2.2.1]-헵틸기, 비시클로[2.2.2]-옥틸기, 비시클로[3.3.0]-옥틸기, 비시클로[4.3.0]-노닐기, 및 비시클로[4.4.0]-데실기 등의 폴리시클로알킬기를 들 수 있다.

[0051] 식(a4-1)로 나타내는, 시클로알킬기, 폴리시클로알킬기, 시클로알킬 알킬기, 폴리시클로알킬 알킬기, 및 이들 기 이외의 지환식기 함유 기를 R^{a10}으로서 가지는 화합물의 적합한 예로서는, 하기 식(a-4-1a)~(a-4-1h)로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 하기 식(a-4-1c)~(a-4-1h)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 하기 식(a-4-1c), 또는 하기 식(a-4-1d)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

화학식 2

[0052] 

[0053] 상기 식 중, R^{a20}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{a21}은 단결합 또는 탄소 원자수 1~6의 2가의 지방족 포화 탄화 수소기를 나타내고, R^{a22}는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기를 나타내다. R^{a21}로서는, 단결합, 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 에틸에틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기가 바람직하다. R^{a22}로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0054] 폴리시클로알킬 (메타)아크릴레이트(A-1)에 유래하는 구성 단위 및/또는 아랄킬 (메타)아크릴레이트(A-2)에 유래하는 구성 단위를 포함하는 아크릴계 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 아크릴계 수지는, (A-1)에 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우, 예를 들면, 상기 식(a-4-1c)~(a-4-1h)의 어느 하나로 나타내는 R^{a21}로서 단결합을 가지는 화합물인 (A-1)에 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 본 발명의 효과의 점에서, 바람직하다.

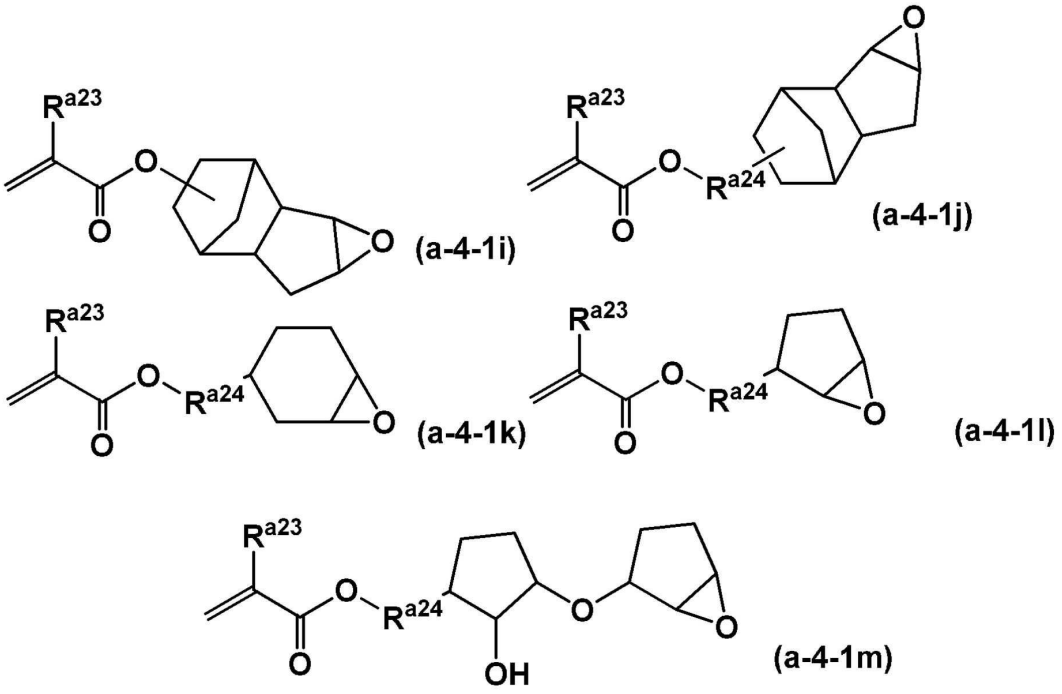
[0055] 식(a-4-1)로 나타내는 화합물이, 에폭시기를 가지는 쇄상의 기를 R^{a10}으로서 가지는 경우의, 식(a-4-1)로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산에폭시알킬 에스테르류를 들 수 있다.

[0056] 또한, 식(a-4-1)로 나타내는 화합물은, 지환식 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 에스테르이어도 된다. 지환식 에폭시기를 구성하는 지환식기는, 단환이어도 다환이어도 된다. 단환의 지환식기로서는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기를 들 수 있다. 또한, 다환의 지환식기로서는, 노르보르닐기, 이소보닐기, 트리시클로노닐기, 트리시클로데실기, 테트라시클로도데실기 등의 폴리시클로알킬을 들 수 있다.

[0057] 식(a-4-1)로 나타내는 화합물이 지환식 에폭시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트인 경우의 구체예로서는, 예를 들면 하기 식(a-4-1i)~(a-4-1m)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 3

[0058]



[0059] 또한, 식(a-4-1)로 나타내는 화합물의 다른 구체예로서는, (메타)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시 프로필 (메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 석신산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸-2-히드록시에틸 프탈산, 모노2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 에시드 포스페이트, 디 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 에시드 포스페이트, 2-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 헥사히드로프탈산, 글리세린 디(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시 프로필 (메타)아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴산 부가물, 0-페닐페놀 글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 폴리글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 시클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 글리세린 폴리글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 1-아크릴로일옥시 에틸 (메타)아크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올 1,3-디(메타)아크릴레이트, 2-카르복시에틸 (메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 모노머를 들 수 있다.

[0060] 아크릴계 수지(a-IV) 중의 구성 단위를 부여하는 화합물로서, 본 발명의 효과의 점에서, 바람직하게는, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 석신산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸-2-히드록시에틸 프탈산, 탄소 원자수 1~5의 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리시클로알킬 (메타)아크릴레이트(A-1), 또는 아랄킬 (메타)아크릴레이트(A-2)를 들 수 있다. 상기 (A-1)로서는, 예를 들면, 상기 식(a-4-1c)~(a-4-1h)의 어느 하나로 나타내는 R^{a21}로서 단결합을 가지는 화합물을 들 수 있고, 상기 (A-2)로서는, 예를 들면, 벤질 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0061] 아크릴계 수지(a-IV)에 있어서, 상기 바람직한 화합물에 유래하는 구성 단위의 양은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않고, 전(全) 구성 단위의 양에 대해서, 예를 들면, 10 질량% 이상이며, 30 질량% 이상이 바람직하다. 상한은 적절히 설정하면 되고, 예를 들면, 100 질량% 이하이어도 되고, 90 질량% 이하이어도 된다.

[0062] 또한, 아크릴계 수지(a-IV)는, (메타)아크릴산 에스테르 이외의 모노머를 중합시킨 것이어도 된다. 이러한 모노

머로서는, (메타)아크릴 아미드류, 불포화 카르복시산류, 아릴 화합물, 비닐 에테르류, 비닐 에스테르류, 스티렌류 등을 들 수 있고, 비닐 에테르류 또는 스티렌류가 바람직하다. 이들 모노머는, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0063] (메타)아크릴아미드류로서는, (메타)아크릴아미드, N-알킬(메타)아크릴아미드, N-아릴(메타)아크릴아미드, N,N-디알킬(메타)아크릴아미드, N,N-디아릴(메타)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐(메타)아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0064] 불포화 카르복시산류로서는, 크로톤산 등의 모노카르복시산; 말레인산, 프말산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등의 디카르복시산; 이들 디카르복시산의 무수물; 등을 들 수 있다.

[0065] 아릴 화합물로서는, 아세트산 아릴, 카프로산 아릴, 카프릴산 아릴, 라우린산 아릴, 팔미틴산 아릴, 스테아린산 아릴, 벤조산 아릴, 아세토아세트산 아릴, 락트산 아릴 등의 아릴 에스테르류; 아릴옥시에탄올; 등을 들 수 있다.

[0066] 비닐에테르류로서는, 헥실 비닐 에테르, 옥틸비닐 에테르, 데실비닐 에테르, 에틸헥실비닐 에테르, 메톡시에틸비닐 에테르, 에톡시에틸비닐 에테르, 클로로에틸비닐 에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐 에테르, 2-에틸부틸비닐 에테르, 히드록시에틸비닐 에테르, 디에틸렌글리콜비닐 에테르, 디메틸아미노에틸비닐 에테르, 디에틸아미노에틸비닐 에테르, 부틸아미노에틸비닐 에테르, 벤질비닐 에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐 에테르 등의 알킬비닐 에테르; 비닐페닐 에테르, 비닐톨릴 에테르, 비닐클로로페닐 에테르, 비닐-2,4-디클로로페닐 에테르, 비닐나프틸 에테르, 비닐안트라닐 에테르 등의 비닐아릴 에테르; 등을 들 수 있다.

[0067] 비닐에스테르류로서는, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 트리메틸 아세테이트, 비닐 디에틸 아세테이트, 비닐 발레레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시 아세테이트, 비닐 부톡시 아세테이트, 비닐 페닐 아세테이트, 비닐 아세토 아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐-β-페닐부티레이트, 벤조산 비닐, 살리실산 비닐, 클로로벤조산 비닐, 테트라클로로벤조산 비닐, 나프토산 비닐 등을 들 수 있다.

[0068] 스티렌류로서는, 스티렌; 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 클로로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등의 알킬스티렌; 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등의 알콕시스티렌; 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 테트라클로로스티렌, 펜타클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오도스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브로모-4-트리플루오로메틸스티렌, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌 등의 할로스티렌; 등을 들 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은 금속 산화물 나노 클러스터를 포함하기 때문에, 기재가 아크릴계 수지이어도 기판 가공에 필요한 에칭 내성을 부여할 수 있지만, 에칭 내성의 향상 등의 점에서, 기재로서, 방향환을 포함하는 중합체, 방향환을 포함하는 비중합체, 또는 이들 양쪽을 추가로 이용해도 된다.

[0070] 방향환을 포함하는 비중합체로서는, 비스페닐플루오렌 골격, 비스나프틸플루오렌 골격, 메틸렌 디나프탈렌 골격, 테트라벤조나프탈렌 골격, 또는 칼릭스아렌 골격을 가지는 화합물(X)을 들 수 있다. 이들 화합물은 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기의 예로서는, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐옥시기, 스티릴기, 알릴기, 프로파르길기, 디글리시딜 아미노기, 디프로파르길 아미노기 등의 중합성기 또는 상기 중합성기를 포함하는 유기기인 것이 경화성 등의 점에서 바람직하다.

[0071] 방향환을 포함하는 중합체로서는,

[0072] · 화합물(X)을 구성하는 골격을 반복 구조로서 가지는 수지,

[0073] · 벤젠 골격, 나프탈렌 골격, 비페닐 골격, 및/또는 안트라센 골격을 반복 구조로서 가지는 수지,

[0074] · 화합물(X)의 축합체

[0075] 등을 들 수 있다. 축합체는, 화합물(X)에 대하여, 알데히드류, 알콕시기를 가지는 화합물류, 알카노일옥시기를 가지는 화합물류, 트리옥산류, 및 플루오레논류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 작용시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 또한, 방향환을 포함하는 중합체로서는, 공지의 노볼락 수지 등을 이용해도 된다.

[0076] [노볼락 수지(a-II)]

[0077] 노볼락 수지(a-II)로서는, 종래부터 감광성 조성물에 배합되어 있는 여러가지의 노볼락 수지를 이용할 수 있다. 노볼락 수지(a-II)로서는, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물(이하, 간단하게 「페놀류」라고 한다.)과 알데히드류를 산촉매 하에서 부가 축합시킴으로써 얻어지는 것이 바람직하다.

[0078] (페놀류)

[0079] 노볼락 수지(a-II)를 제조할 때에 이용되는 페놀류로서는, 예를 들면, 페놀; o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸 등의 크레졸류; 2,3-크실레놀, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀 등의 크실레놀류; o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀 등의 에틸페놀류; 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 4-이소프로필페놀, o-부틸페놀, m-부틸페놀, p-부틸페놀, 및 p-tert-부틸페놀 등의 알킬페놀류; 2,3,5-트리메틸페놀, 및 3,4,5-트리메틸페놀 등의 트리알킬페놀류; 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르, 피로가롤, 및 플로로글리시놀 등의 다가 페놀류; 알킬레조르신, 알킬카테콜, 및 알킬하이드로퀴논 등의 알킬 다가 페놀류(어느 알킬기도 탄소 원자수 1 이상 4 이하이다.); α-나프톨; β-나프톨; 히드록시디페닐; 및 비스페놀 A 등을 들 수 있다. 이들 페놀류는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0080] (알데히드류)

[0081] 노볼락 수지(a-II)를 제조할 때에 이용되는 알데히드류로서는, 예를 들면, 포름알데히드, 파라포름알데히드, 푸르푸랄, 벤즈알데히드, 니트로벤즈알데히드, 및 아세트알데히드 등을 들 수 있다. 이들 알데히드류는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0082] (산촉매)

[0083] 노볼락 수지(a-II)를 제조할 때에 이용되는 산촉매로서는, 예를 들면, 염산, 황산, 질산, 인산, 및 아인산 등의 무기산류; 포름산, 옥살산, 아세트산, 디에틸황산, 및 파라톨루엔설폰산 등의 유기산류; 및 아세트산 아연 등의 금속 염류 등을 들 수 있다. 이들 산촉매는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0084] 기재의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서의 용제 이외의 성분의 합계에 대해서, 예를 들면, 0.5~35 질량%이며, 바람직하게는 1~25 질량%이며, 보다 바람직하게는 2~15 질량%이다. 기재의 사용량이 상기의 범위 내이면, 유기분 질량의 비율이 너무 높아지지 않고, 그 결과, 얻을 수 있는 금속 산화물막은, 400℃ 이하의 저온에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되기 쉽다.

[0085] 상기 금속 산화물막 형성성 조성물의 고형분에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 클러스터와 상기 기재의 합계에 대한 상기 금속 산화물 나노 클러스터의 질량비는, 예를 들면, 45 질량% 이상이며, 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 65 질량% 이상이다. 상기 질량비의 상한은, 예를 들면, 95 질량% 이하이며, 바람직하게는 90 질량% 이하이다.

[0086] [용제]

[0087] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 도포성이나 점도의 조정의 목적으로, 용제를 함유한다. 용제로서는, 전형적으로는 유기 용제가 이용된다. 유기 용제의 종류는, 금속 산화물막 형성성 조성물에 포함되는 성분을 균일하게 용해 또는 분산시킬 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다.

[0088] 용제로서 사용할 수 있는 유기 용제의 적합한 예로서는, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-프로필 에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-프로필 에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-프로필 에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜 모노알킬 에테르류; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류; 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 테트라히드로퓨란 등의 다른 에테르류; 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온 등의 케톤류; 2-히드록시프로피온산 메틸, 2-히드록시프로피온산 에틸 등의 락트산 알킬 에스테

르류; 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸, 에톡시 아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메틸-3-메톡시 부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 이소프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 이소부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 이소펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 이소프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥시부탄산 에틸 등의 다른 에스테르류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세토아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서의 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 금속 산화물막 형성성 조성물의 도포성의 점 등으로부터, 용제의 사용량은, 금속 산화물막 형성성 조성물 전체에 대해서, 예를 들면, 30~99.9 질량%이며, 바람직하게는 50~98 질량%이다.

[0090] [계면활성제]

[0091] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 도포성, 소포성, 레벨링성 등을 향상시키기 위해, 추가로 계면활성제(표면 조정제)를 함유해도 된다. 계면활성제는, 1종 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제를 들 수 있다.

[0092] 실리콘계 계면활성제로서는, 구체적으로는, BYK-077, BYK-085, BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-320, BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-335, BYK-341, BYK-344, BYK-345, BYK-346, BYK-348, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358, BYK-361, BYK-370, BYK-371, BYK-375, BYK-380, BYK-390(BYK Chemie사 제) 등을 들 수 있다.

[0093] 불소계 계면활성제로서는, 구체적으로는, F-114, F-177, F-410, F-411, F-450, F-493, F-494, F-443, F-444, F-445, F-446, F-470, F-471, F-472SF, F-474, F-475, F-477, F-478, F-479, F-480SF, F-482, F-483, F-484, F-486, F-487, F-172D, MCF-350SF, TF-1025SF, TF-1117SF, TF-1026SF, TF-1128, TF-1127, TF-1129, TF-1126, TF-1130, TF-1116SF, TF-1131, TF-1132, TF-1027SF, TF-1441, TF-1442(DIC사 제); 폴리폭스 시리즈의 PF-636, PF-6320, PF-656, PF-6520(옴노바사 제) 등을 들 수 있다.

[0094] 계면활성제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 금속 산화물막 형성성 조성물의 도포성, 소포성, 레벨링성의 점 등으로부터, 금속 산화물막 형성성 조성물에 있어서의 용제 이외의 성분의 합계에 대해서, 예를 들면, 0.01~0.15 질량%이며, 바람직하게는 0.05~0.1 질량%이다.

[0095] [그 외의 성분]

[0096] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물에는, 필요에 따라서, 분산제, 열중합 금지제, 소포제, 실란 커플링제, 착색제(안료, 염료), 무기 필러, 유기 필러, 가교제, 산발생제 등의 첨가제를 함유시킬 수 있다. 어느 첨가제도, 종래 공지의 것을 이용할 수 있다. 계면활성제로서는, 음이온계, 양이온계, 비이온계 등의 화합물을 들 수 있고, 열중합 금지제로서는, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노에틸 에테르 등을 들 수 있고, 소포제로서는, 실리콘계, 불소계 화합물 등을 들 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 용제의 존재하에서, 금속 산화물 나노 클러스터를 캡핑제로 처리한 후, 얻어진 슬러리에 기재, 임의로 용제, 임의로 계면활성제, 및 임의로 그 외의 성분을 첨가하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 예를 들면, 후술의 실시예로 나타내는 바와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0098] <금속 산화물막의 제조 방법>

[0099] 본 발명에 따른 금속 산화물막의 제조 방법은, 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하는 도막 형성 공정과, 상기 도막을 가열하는 가열 공정을 포함한다.

[0100] 상기 도막은, 예를 들면, 반도체 기판 등의 기판 상에 금속 산화물막 형성성 조성물을 도포하는 것에 의해, 형성할 수 있다. 도포 방법으로서는, 롤 코터, 리버스 코터, 바 코터 등의 접촉 전사형 도포 장치나, 스피너(회전식 도포 장치, 스핀 코터), 딥 코터, 스프레이 코터, 슬릿 코터, 커텐 플로우 코터 등의 비접촉형 도포 장치를 이용하는 방법을 들 수 있다. 또한, 금속 산화물막 형성성 조성물의 점도를 적절한 범위로 조정한 후에, 잉크젯법, 스크린 인쇄법 등의 인쇄법에 따라서 금속 산화물막 형성성 조성물의 도포를 수행하여, 원하는 형상으로 패

터닝된 도막을 형성해도 된다.

[0101] 기판으로서는, 금속막, 금속 탄화막, 금속 산화막, 금속 질화막, 또는 금속 산화질화막을 포함하는 것인 것이 바람직하다. 상기 기판을 구성하는 금속은, 규소, 티탄, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 구리, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 비소, 팔라듐, 철, 탄탈, 이리듐, 몰리브덴, 또는 이들의 합금 등을 들 수 있지만, 규소, 게르마늄, 갈륨을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 기판 표면은 요철(凹凸) 형상을 가지고 있어도 되고, 요철 형상은 패턴화된 유기계 재료이어도 된다.

[0102] 그 다음에, 필요에 따라서, 용제 등의 휘발 성분을 제거하여 도막을 건조시킨다. 건조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 핫 플레이트에서 80℃ 이상 140℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이상 130℃ 이하의 온도에서 60초 이상 150초 이하의 범위 내의 시간 건조하는 방법을 들 수 있다. 핫 플레이트에 의한 가열의 전에, 진공 건조 장치(VCD)를 이용하여 실온에서 감압 건조를 수행해도 된다.

[0103] 이와 같이 하여 도막을 형성한 후, 도막을 가열한다. 가열을 수행할 때의 온도는 특별히 한정되지 않고, 400℃ 이상이 바람직하고, 420℃ 이상이 보다 바람직하고, 430℃ 이상이 보다 더욱 바람직하다. 상한은 적절히 설정하면 되고, 예를 들면, 600℃ 이하로 되고, 드라이 에칭 때의 에칭 레이트 제어의 점 또는 면내 균일성의 점에서, 바람직하게는 550℃ 이하이다. 가열 시간은, 전형적으로는, 30초 이상 150초 이하가 바람직하고, 60초 이상 120초 이하가 보다 바람직하다. 가열 공정은, 단일의 가열 온도 하에서 수행하는 것이어도 되고, 가열 온도가 상이한 복수 단계로 이루어지는 것이어도 된다.

[0104] 이상과 마찬가지로 형성되는 금속 산화물막은, 예를 들면, 메탈 하드 마스크 또는 패턴 반전용 재료로서 적합하게 이용된다.

[0105] <금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법>

[0106] 본 발명에 따른 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법은, 상술한 대로이며, 다르게 표현하면, 금속 산화물막 형성성 조성물로 이루어지는 도막을 형성하고, 상기 도막을 가열하여 얻을 수 있는 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시키는 방법으로서, 상기 금속 산화물막 형성성 조성물을, 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물이 되도록 구성하는 것을 포함하는 것이다. 당해 방법에 의해, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 금속 산화물막의 체적 수축율을 저감시킬 수 있고, 400℃ 이상, 특히 450℃ 이상으로 가열할 때의 면내 균일성을 유지할 수 있다. 본 발명에 따른 금속 산화물막 형성성 조성물은, 상술한 대로이다.

[0107] 실시예

[0108] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

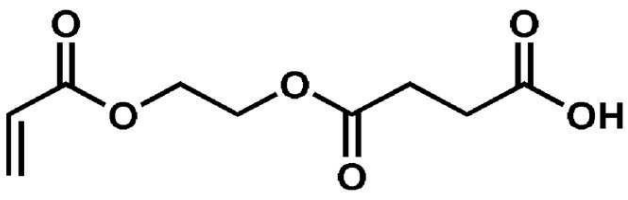
[0109] [금속 산화물막 형성성 조성물의 조제]

[0110] 이하의 각 분산액의 조제는, 일본 특개 2018-193481호 공보의 단락[0223]의 기재를 참조하여 수행했다.

[0111] · Z-2 분산액의 조제

[0112] 일본 특개 2018-193481호 공보의 단락[0223]의 기재에 근거하여서, 실온까지 냉각하여 얻은 ZrO_2의 슬러리를 원심 분리하여 웨트 케이크 A를 얻었다. 웨트 케이크 A의 중량의 0.2배의 2-아크릴로일옥시 에틸 숙신산(하기 식 참조)을 웨트 케이크 A에 가하고 교반했다. 재침전 후, 원심 분리에 의해 웨트 케이크 B를 얻었다. 웨트 케이크 B를 하룻밤 감압 건조하여, 분말을 얻었다. 얻어진 건조 분말에 대해서, 고형분 농도 48 질량%가 되도록, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(이하, 「PGMEA」라고 한다.)를 가하여 재분산한 후, 여과하여, Z-2 분산액을 얻었다.

화학식 4

[0113] 

[0114] ·Z-2 분산액에 대한 TG-DTA 측정

[0115] Z-2 분산액을 백금제 샘플팬에 놓고, TG-DTA에 의한 측정을 수행했다. 실온으로부터 200℃까지 10℃/min로 승온하고, 200℃에서 5 min 유지했을 때의 질량을 고형분 질량으로 했다. 다음에 200℃에서 710℃까지 10℃/min로 승온하고, 710℃에 이르렀을 때의 질량을 무기분 질량으로 했다. 이들 측정 결과로부터, 식: 유기분 중량 = 고형분 중량-무기분 중량에 의해 유기분 중량을 산출하고, 식: 무기분 질량/(무기분 질량+유기분 질량)에 의해, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율(질량%)을 산출했는데, 77 질량%였다. 또한, 식: 유기분 질량/(무기분 질량+유기분 질량)에 의해, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 유기분 질량의 비율(질량%)을 산출했는데, 23 질량%였다.

[0116] ·Z-2 분산액에 포함되는 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 측정

[0117] Z-2 분산액을 시료로서 이용하고, X선 회절 장치(SmartLab, 가부시키가이샤 리가크 제)에 의해, XRD 측정을 수행했다. 얻어진 결과를 부속 소프트웨어의 PDXL로 해석하고, Halder-Wagner법으로 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈(결정자 사이즈)를 구했는데, 8 nm였다.

[0118] ·Z-1 분산액의 조제

[0119] ZrO_2의 슬러리를 얻기 위한, 물과 지르코늄(IV) 이소프로폭시드 이소프로판올($Zr(OCH(CH_3)_2)_4(HOCH(CH_3)_2)$의 몰비를, 1:3으로 변경한 이외는, 상술의 「Z-2 분산액의 조제」와 같이 조작을 수행하여, Z-1 분산액을 얻었다.

[0120] ·Z-1 분산액에 대한 TG-DTA 측정

[0121] Z-2 분산액을 대신하여 Z-1 분산액을 이용한 이외는, 상술의 「Z-2 분산액에 대한 TG-DTA 측정」과 마찬가지로 조작을 수행했는데, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율(질량%)은, 73 질량%로 산출되고, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 유기분 질량의 비율(질량%)은, 27 질량%로 산출되었다.

[0122] ·Z-1 분산액에 포함되는 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 측정

[0123] Z-2 분산액을 대신하여 Z-1 분산액을 이용한 이외는, 상술의 「Z-2 분산액에 포함되는 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 측정」과 마찬가지로 조작을 수행했는데, 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈(결정자 사이즈)는, 2.5 nm였다.

[0124] ·Z-3 분산액의 조제

[0125] 2-아크릴로일옥시 에틸 숙신산을 2-아크릴로일옥시 에틸 프탈산으로 변경한 이외는, 상술의 「Z-1 분산액의 조제」와 마찬가지로 조작을 수행하여, Z-3 분산액을 얻었다.

[0126] ·Z-3 분산액에 대한 TG-DTA 측정

[0127] Z-1 분산액을 대신하여 Z-3 분산액을 이용한 이외는, 상술의 「Z-1 분산액에 대한 TG-DTA 측정」과 마찬가지로 조작을 수행했는데, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율(질량%)은, 77 질량%로 산출되고, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 유기분 질량의 비율(질량%)은, 23 질량%로 산출되었다.

[0128] ·Z-3 분산액에 포함되는 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 측정

[0129] Z-1 분산액을 대신하여 Z-3 분산액을 이용한 이외는, 상술의 「Z-1 분산액에 포함되는 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈의 측정」과 마찬가지로 조작을 수행했는데, 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈(결정자 사이즈)는, 2.5 nm였다.

[0130] ·수지액의 조제

[0131] 메타크릴산에 유래하는 구조 단위 20 몰% 및 스티렌에 유래하는 구조 단위 80 몰%를 포함하는 아크릴계 수지(신나카무라 카가쿠사 제, NCF-3(상품명), Mw=10000) 50 질량부와, 메톡시 아세톤 50 질량부를 혼합하여, 수지액을 얻었다.

[0132] ·계면 활성제액의 조제

[0133] 시판의 계면 활성제(BYK Chemie사 제, BYK-333(상품명)) 1 질량부와, PGMEA 99 질량부를 혼합하여, 계면 활성제액을 얻었다.

[0134] 표 1에 나타내는 비율(단위: 질량부)로, Z-1 분산액, Z-2 분산액, 또는 Z-3 분산액에, 우선 수지액을 가하고,

다음에 계면 활성제액을 가하고, 마지막에 용제 PGMEA를 가하고, 교반하고, Φ0.2μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 조성물을 얻었다. 덧붙여, 표 1에 있어서, 괄호 내의 숫자는, 고형분의 비율(단위: 질량부)을 나타낸다.

[0135] [무기분 질량의 비율]

[0136] 표 1에 있어서, 「무기분 질량의 비율」은, 조성물의 고형분에 대해서, 무기분 질량과 유기분 질량의 합계에 대한 무기분 질량의 비율을 나타낸다. 구체적으로는, Z-1 분산액, Z-2 분산액, 또는 Z-3 분산액의 고형분 질량과, 수지액 중의 아크릴계 수지의 질량과, 계면 활성제액 중의 계면 활성제의 질량의 합계에 대한 Z-1 분산액, Z-2 분산액, 또는 Z-3 분산액의 무기분 질량의 비율(질량%)을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
Z－1 분산액 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈: 2.5nm	2 (1.1)	1.44 (0.792)		
Z－2 분산액 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈: 8nm				2 (1.1)
Z－3 분산액 금속 산화물 나노 클러스터의 사이즈: 2.5nm			2 (1.1)	
수지액	0.08 (0.04)	0.64 (0.32)	0.08 (0.04)	0.08 (0.04)
계면 활성제액	0.08 (0.0008)	0.08 (0.0008)	0.08 (0.0008)	0.08 (0.0008)
용제 (PMGEA)	17.84	17.84	17.84	17.84
캡핑제의 종류 *	A	A	B	A
무기분 질량의 비율 (질량%)	70	50	70	70

* A : 2-아크릴로일옥시 에틸 숙신산
B : 2-아크릴로일옥시 에틸 프탈산

[0137]

[0138] [금속 산화물막의 제작]

[0139] 6 인치의 실리콘 웨이퍼 상에 조성물을 적하하고, 2초에 500 rpm까지 가속한 후, 500 rpm으로 10초간, 스핀 코트를 수행했다. 그 후, 핫 플레이트를 이용하여, 100℃에서 120초간, 프리베이크를 수행하고, 하기 각 소성 온도로 90초간, 포스트베이크를 수행하여, 금속 산화물막을 얻었다. 덧붙여, 하기의 「실온」은, 실온에서 90초간, 방치한 것을 나타내고, 실제로는 포스트베이크를 수행하지 않았던 것을 의미한다.

[0140] 소성 온도: 실온, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 600℃

[0141] [막 두께의 측정]

[0142] 얻어진 금속 산화물막의 단면을 SEM으로 관찰하여, 막 두께를 측정했다. 결과를 표 2에 나타내다. 덧붙여, 표 2에 대해서는, 상술의 「금속 산화물막의 제작」에 있어서, 소성 온도를 실온으로 설정했을 경우의 막 두께를 100%로 하고, 다른 소성 온도에 있어서의 막 두께를 나타냈다.

표 2

소성 온도	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
실온	100%	100%	100%	100%
200	98%	98%	98%	95%
250	96%	92%	92%	85%
300	95%	92%	88%	77%
350	93%	86%	86%	77%
400	87%	81%	80%	74%
450	76%	68%	73%	70%
500	67%	64%	68%	66%
600	65%	63%	63%	62%

[0143]

[0144] 표 2로부터 알 수 있는 대로, 실시예에서는, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 억제되어 있던 것에 비하여, 비교예에서는, 400℃ 이하에서의 가열에 있어서 체적 수축이 현저한 것이 확인되었다.