



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0007895  
(43) 공개일자 2021년01월20일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>G03F 7/004 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)<br/>G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)<br/>H01L 21/033 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)<br/>H01L 21/311 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>G03F 7/004 (2013.01)<br/>C08L 65/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0084965<br/>(22) 출원일자 2020년07월09일<br/>심사청구일자 2020년07월09일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2019-130218 2019년07월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤<br/>일본 도쿄도 지요다꾸 오페마치 2쥬메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>고리 다이스케<br/>일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시<br/>마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기<br/>노우 자이료 기쥬츠 쟁규쥬 나이</p> <p>이시와타 겐타<br/>일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시<br/>마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기<br/>노우 자이료 기쥬츠 쟁규쥬 나이</p> <p>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 김태홍</p> |
|---|---|

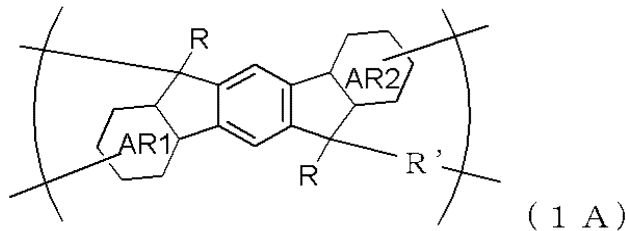
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기막 형성용 조성물, 패턴 형성 방법 및 중합체

(57) 요약

[과제] 본 발명은, 탄소 함량이 높은 인데노플루오렌 구조를 함유하고 또한 열경화성이 있는 중합체를 이용함으로써, 높은 에칭 내성, 우수한 비틀림 내성을 발현할 수 있는 유기막 형성용 조성물, 이것을 이용한 패턴 형성 방법, 및 이러한 유기막 형성용 조성물을 부여하는 중합체를 제공한다.

[해결수단] 유기막 형성용 조성물은 하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 것이다.



(상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

(52) CPC특허분류

*G03F 7/091* (2013.01)

*G03F 7/11* (2013.01)

*H01L 21/0332* (2013.01)

*H01L 21/0337* (2013.01)

*H01L 21/3081* (2013.01)

*H01L 21/3086* (2013.01)

*H01L 21/31144* (2013.01)

*H01L 21/32139* (2013.01)

(72) 발명자

**야마모토 야스유키**

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

**야노 도시하루**

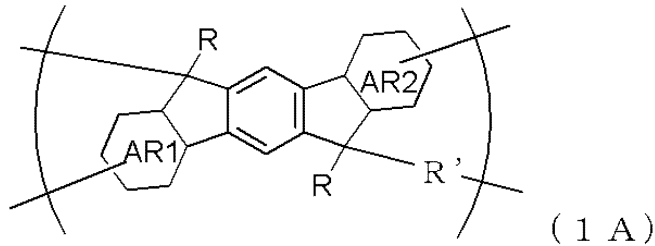
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마  
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우  
자이료 기쥬츠 쟁큐쵸 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

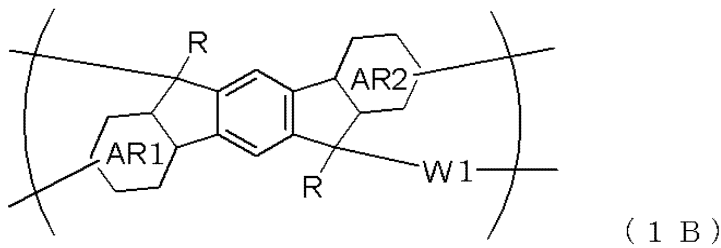
하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.



(상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

**청구항 2**

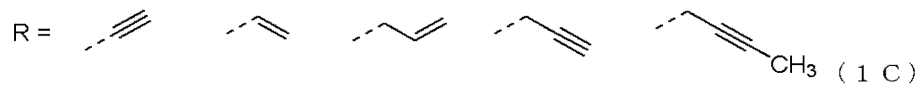
제1항에 있어서, 상기 일반식 (1A)가 하기 일반식 (1B)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.



(상기 일반식 (1B) 중, AR1, AR2, R 및 W1은 상기와 동일하다.)

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1A), (1B) 중의 R이 수소 원자이거나 또는 하기 식 (1C)로 표시되는 구조 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.



**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 W1로 표시되는 2가의 유기기가 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 카르바졸 고리 중 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 중합체가 중량 평균 분자량 1000~5000인 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 유기 용제는, 비점이 180℃ 미만인 유기 용제 1종 이상과, 비점이 180℃ 이상인 유기 용제 1종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기막 형성용 조성물이 계면활성제 및 가소제 중 1종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 유기막 형성용 조성물.

**청구항 8**

피가공체 상에 제1항에 기재된 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정,  
 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정,  
 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정,  
 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정,  
 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체에 에칭으로 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 9**

피가공체 상에 제1항에 기재된 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정,  
 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정,  
 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 유기 반사 방지막(BARC)을 형성하는 공정,  
 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정,  
 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정,  
 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 10**

피가공체 상에 제1항에 기재된 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정,  
 상기 유기막 상에 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정,  
 상기 무기 하드 마스크 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정,  
 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정,  
 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 무기 하드 마스크를 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막을 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 11**

피가공체 상에 제1항에 기재된 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정,  
 상기 유기막 상에 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정,  
 상기 무기 하드 마스크 상에 BARC를 형성하는 공정,  
 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정,  
 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정,  
 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 무기 하드 마스크에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정,  
 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 12**

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 무기 하드 마스크를 CVD법 혹은 ALD법에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 13**

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 방법으로서, 파장이 10 nm 이상 300 nm 이하인 광 리소그래피, 전자선에 의한 직접 묘화, 나노 임프린팅 또는 이들의 조합을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 14**

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 현상 방법으로서, 알칼리 현상 또는 유기 용제에 의한 현상을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 15**

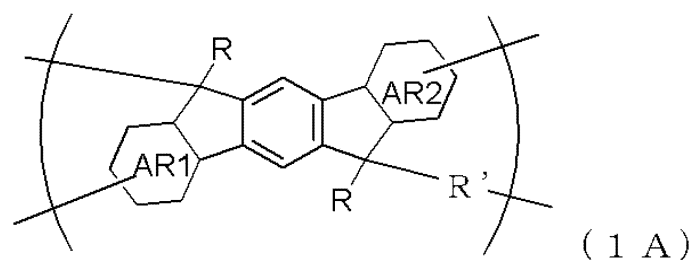
제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피가공체로서, 반도체 장치 기관, 금속막, 금속 탄화막, 금속 산화막, 금속 질화막, 금속 산화탄화막 또는 금속 산화질화막을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 금속으로서, 규소, 티탄, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 코발트, 구리, 은, 금, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 비소, 팔라듐, 철, 탄탈, 이리듐, 몰리브덴, 루테튬 또는 이들의 합금을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 17**

하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체.

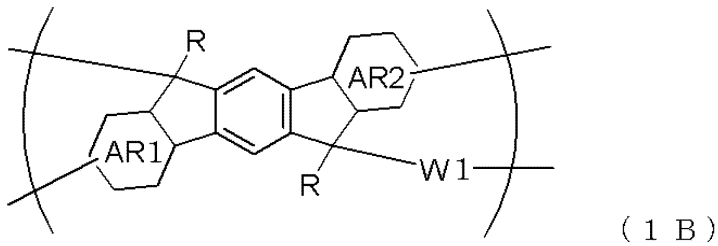


(상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향

고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

**청구항 18**

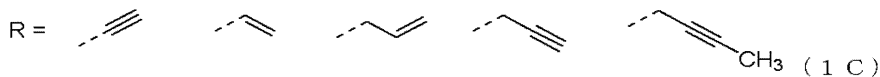
제17항에 있어서, 상기 일반식 (1A)가 하기 일반식 (1B)로 표시되는 것을 특징으로 하는 중합체.



(상기 일반식 (1B) 중, AR1, AR2, R 및 W1은 상기와 동일하다.)

**청구항 19**

제17항에 있어서, 상기 일반식 (1A), (1B) 중의 R이 수소 원자이거나 또는 하기 식 (1C)로 표시되는 구조 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중합체.



**청구항 20**

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 W1로 표시되는 2가의 유기기가 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 카르바졸 고리 중 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 유기막 형성용 조성물, 이 조성물을 이용하는 패턴 형성 방법, 및 이 조성물에 포함되는 중합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 반도체 소자의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 현재 범용 기술로서 이용되고 있는 광 노광을 이용한 리소그래피에 있어서는, 이용되는 광원에 대하여 어떻게 보다 미세하고 또한 정밀도가 높은 패턴 가공을 행할지에 대해서 여러 가지 기술 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 레지스트 패턴 형성시에 사용하는 리소그래피용 광원으로서, 집적도가 낮은 부분에서는 수은등의 g선(436 nm) 혹은 i선(365 nm)을 광원으로 하는 광 노광이 널리 이용되고 있다. 한편, 집적도가 높고 미세화가 필요한 부분에서는 보다 단파장의 KrF 엑시머 레이저(248 nm)나 ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 이용한 리소그래피도 실용화되고 있고, 더욱 미세화가 필요한 최첨단 세대에서는 극단 자외선(EUV, 13.5 nm)에 의한 리소그래피도 실용화가 가까워지고 있다.

[0004] 이와 같이 레지스트 패턴의 세선화가 진행되면, 전형적인 레지스트 패턴 형성 방법으로서 이용되는 단층 레지스트법에서는, 패턴 선폭에 대한 패턴의 높이의 비(중형비)가 커지고, 현상시에 현상액의 표면 장력에 의해 패턴 붕괴를 일으키는 것은 잘 알려져 있다. 그래서, 단차 기판 상에 높은 중형비의 패턴을 형성하는 데에는 드라이 에칭 특성이 다른 막을 적층시켜 패턴을 형성하는 다층 레지스트법이 우수한 것이 알려져 있고, 규소 함유 감광성 폴리머에 의한 포토레지스트층과, 탄소와 수소 및 산소를 주 구성 원소로 하는 유기계 폴리머, 예컨대 노블락계 폴리머에 의한 하층을 조합한 2층 레지스트법(특허문헌 1 등)이나, 단층 레지스트법에 이용되는 유기계 감광성 폴리머에 의한 포토레지스트층과 규소계 폴리머 혹은 규소계 CVD막에 의한 규소 함유 레지스트 하층막과 유기계 폴리머에 의한 유기막을 조합한 3층 레지스트법(특허문헌 2 등)이 개발되고 있다.

[0005] 이 3층 레지스트법에서는, 우선, 플루오로카본계의 드라이 에칭 가스를 이용하여 포토레지스트층의 패턴을 규소

함유 레지스트 하층막에 패턴 전사한 후, 그 패턴을 마스크로 하여, 산소 함유 가스에 의해 탄소 및 수소를 주 구성 원소로 하는 유기막에 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 이것을 마스크로 하여 피가공 기관 상에 드라이 에칭으로 패턴 형성을 행한다. 그러나, 20 nm 세대 이후의 반도체 소자 제조 프로세스에서는, 이 유기막 패턴을 하드 마스크로 하여 피가공 기관에 드라이 에칭으로 패턴 전사하면, 해당 유기막 패턴에서 비틀리거나 구부러지거나 하는 현상을 볼 수 있다.

[0006] 피가공 기관 바로 위에 형성되는 카본 하드 마스크로서는, 메탄 가스, 에탄 가스, 아세틸렌 가스 등을 원료로 하여 CVD법으로 제작한 비정질 카본(이후 CVD-C)막이 일반적이다. 이 CVD-C막에서는, 막 중의 수소 원자를 아주 적게 할 수 있어, 상기와 같은 패턴의 비틀림이나 굴곡에 대하여 매우 유효하다는 것이 알려져 있지만, 하지(下地)의 피가공 기관에 단차가 있는 경우, CVD 프로세스의 특성상 이러한 단차를 플랫폼하게 매립하기 어려운 것도 알려져 있다. 그 때문에, 단차가 있는 피가공 기관을 CVD-C막으로 매립한 후, 포토레지스트로 패터닝하면, 피가공 기관의 단차의 영향으로 포토레지스트의 도포면에 단차가 발생하고, 그 때문에 포토레지스트의 막 두께가 불균일하게 되어, 결과적으로 리소그래피시의 초점 여유도나 패턴 형상이 열화한다.

[0007] 한편, 피가공 기관 바로 위에 형성되는 카본 하드 마스크로서의 유기막을 회전 도포법에 의해 형성한 경우, 단차 기관의 단차를 평탄하게 매립할 수 있는 장점이 있는 것이 알려져 있다. 이 유기막 재료로 해당 기관을 평탄화하면, 그 위에 성막하는 규소 함유 레지스트 하층막이나 레지스트 상층막의 막 두께 변동이 억제되고, 리소그래피의 초점 여유도를 확대할 수 있어, 정상적인 패턴을 형성할 수 있다.

[0008] 그래서, 피가공 기관의 드라이 에칭 가공을 행할 때에 에칭 내성이 높아, 피가공 기관 상에 높은 평탄성을 갖는 막의 형성이 가능한 유기막을 회전 도포법에 의해 형성할 수 있는 유기막 재료 및 유기막을 형성하기 위한 방법이 요구되고 있다.

[0009] 종래, 이러한 유기막 재료에는 페놀계나 나프톨계 화합물에 대하여 축합제로서 케톤류나 알데히드류 등의 카르보닐 화합물이나 방향족 알코올류를 이용한 축합수지류가 다층 레지스트법용 유기막 형성용 재료로서 알려져 있다. 예컨대, 특허문헌 2에 기재된 플루오렌 비스페놀 노볼락 수지, 특허문헌 3에 기재된 비스페놀 화합물 및 이의 노볼락 수지, 특허문헌 4에 기재된 아다만탄 페놀 화합물의 노볼락 수지, 특허문헌 5에 기재된 비스나프톨 화합물 및 이의 노볼락 수지 등을 예시할 수 있다. 이러한 재료에 이용되는 수지는 탄소 밀도가 높은 나프탈렌, 플루오렌, 아다만탄 등을 주 골격으로 구성하고 있지만 에칭 내성, 비틀림 내성은 충분하지 않아 한층 더 에칭 개선이 요구되고 있다.

[0010] 에칭 내성을 손상시키지 않기 위해 산소와 같은 헤테로 원자를 포함하지 않는 유기막 재료용 수지로서, 특허문헌 6에 기재된 플루오렌 구조를 갖는 수지가 예시되지만, 경화막을 형성하기 위해 메틸올 화합물 등의 가교제를 첨가한 조성물을 이용함으로써 경화막을 형성하고 있기 때문에, 수지의 탄소 함량을 높였다고 해도 탄소 함량이 낮은 가교제가 포함되기 때문에 에칭 내성이 손상되는 문제가 있었다.

[0011] 게다가 탄소 밀도가 높은 부분 구조로서 인데노플루오렌 구조를 갖는 유기막 재료의 화합물 또는 중합체로서 특허문헌 7에 기재된 단분자형의 나프톨 구조를 갖는 단분자 화합물이나 그것을 이용한 노볼락 수지 등이 예시되지만, 산소 원자를 복수 포함하는 구조를 반복 단위에 이용하고 있기 때문에 에칭 내성의 개선 여지를 남기는 것이었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특허 공개 평성 제6-118651호 공보 등
- (특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허 공개 제2005-128509호 공보
- (특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 특허 공개 제2006-293298호 공보
- (특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본 특허 공개 제2006-285095호 공보
- (특허문헌 0005) [특허문헌 5] 일본 특허 공개 제2010-122656호 공보
- (특허문헌 0006) [특허문헌 6] 국제 공개 제2013/047106호 팜플렛

(특허문헌 0007) [특허문헌 7] 일본 특허 공개 2017-21337호 공보

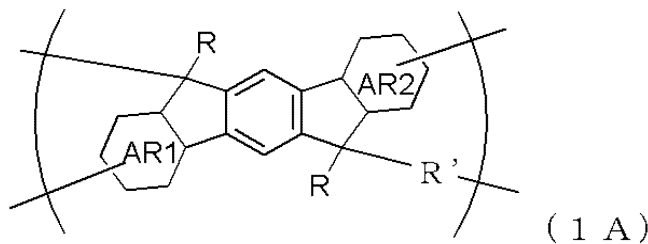
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 탄소 함량이 높은 인데노플루오렌 구조를 함유하고 또한 열경화성이 있는 중합체를 이용함으로써, 높은 예칭 내성, 우수한 비틀림 내성을 발현할 수 있는 유기막 형성용 조성물, 이것을 이용한 패턴 형성 방법, 및 이러한 유기막 형성용 조성물을 부여하는 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

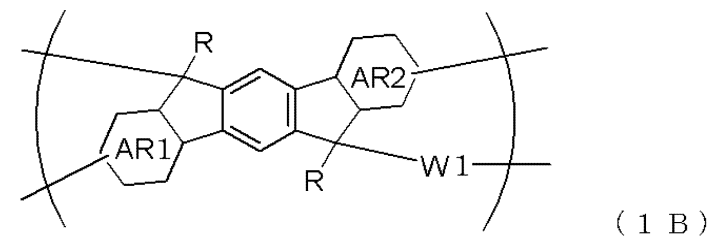
[0014] 상기 과제를 달성하기 위해, 본 발명에서는, 하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 유기막 형성용 조성물을 제공한다.



[0015] (상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

[0017] 일반식 (1A)로 표시되는 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되는 유기막을 가열하면, R로 표시되는 벤질 위치에 위치하는 수소기리의 탈수소를 수반하는 커플링 반응 또는 불포화 결합에 의한 열가교에 의해 예칭 내성이 높은 고탄소 구조인 인데노플루오렌 고리를 주 구성 성분으로 하는 유기막을 형성할 수 있다. 주 구조에 산소 원자 등의 헤테로 원자가 적고 탄소 함량이 높은 막이 되기 때문에 드라이 예칭 내성이 높은 유기막을 형성할 수 있다. 또한, 중합체의 반복 단위에 2개 이상의 가교기를 갖고 있기 때문에, 가교기수의 도입량에 제한이 있는 단분자 화합물을 이용한 경우에 비해 보다 치밀한 유기막을 형성할 수 있고, 내열성 및 비틀림 내성도 우수한 유기막을 형성할 수 있게 된다. 게다가 결정성이 높은 단분자가 아닌 분자량 분포를 갖는 중합체를 이용하고 있기 때문에 복잡한 구조나 다양한 재질의 기관에 대한 성막성이 우수하고, 승화물의 원인이 되는 저분자 성분 함량이 적기 때문에 베이크시에 발생하는 아웃 가스를 억제할 수 있다.

[0018] 상기 일반식 (1A)는 하기 일반식 (1B)로 표시되는 것이 바람직하다.



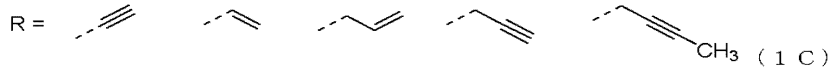
[0020] (상기 일반식 (1B) 중, AR1, AR2, R 및 W1은 상기와 동일하다.)

[0021] 주쇄에 인데노플루오렌 구조가 도입된 중합체를 이용함으로써 탄소 밀도가 향상되고, 예칭 내성이나 비틀림 내성이 우수한 유기막을 형성할 수 있음과 더불어, W1의 구조를 적절하게 선택함으로써 용제 용해성이나 매립/평탄화 특성, 성막성, 기관에 대한 밀착성 등을 요구 성능에 따라 조정할 수 있게 된다.

[0022] 상기 일반식 (1A), (1B) 중의 R은 수소 원자이거나 또는 하기 식 (1C)로 표시되는 구조 중 어느 하나인 것이 바

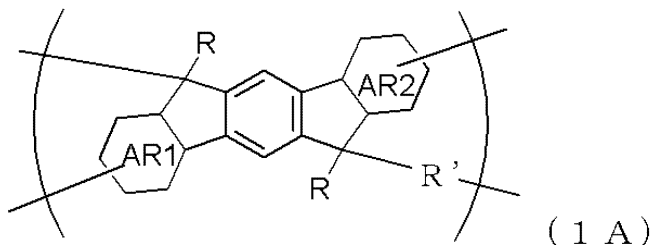


람직하다.



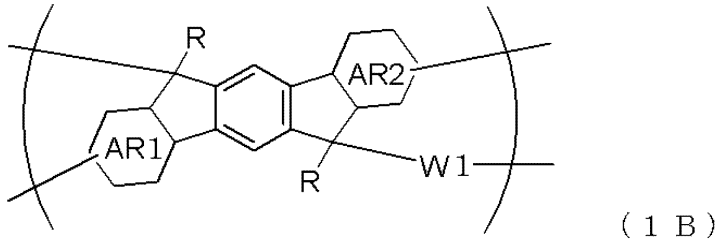
- [0023]
- [0024] 이러한 R을 가교기로서 중합체에 도입함으로써 충분한 열경화성과 함께 에칭 내성, 비틀림 내성, 매립/평탄화 특성이 우수한 유기막을 형성할 수 있다.
- [0025] 상기 W1로 표시되는 2가의 유기기가 적어도 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 카르바졸 고리 중 어느 하나를 갖는 것이 바람직하다.
- [0026] W1에 상기한 바와 같은 부분 구조가 도입된 중합체를 이용함으로써, 내열성, 에칭 내성, 비틀림 내성, 성막성이 우수한 유기막을 형성할 수 있다.
- [0027] 상기 중합체는 중량 평균 분자량 1000~5000인 것이 바람직하다.
- [0028] 이러한 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체를 포함하는 유기막 형성용 조성물이면, 유기 용제에 대한 용해성을 손상시키지 않고, 베이크시의 아웃 가스를 억제할 수 있게 된다.
- [0029] 상기 유기 용제는, 비점이 180℃ 미만인 유기 용제 1종 이상과, 비점이 180℃ 이상인 유기 용제 1종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 유기 용제가 상기 혼합물이면, 상기 중합체에 고비점 용제의 첨가에 의한 유기막의 열유동성이 부여됨으로써, 유기막 형성용 조성물은 고도의 매립/평탄화 특성을 모두 갖게 된다.
- [0031] 상기 유기막 형성용 조성물은 계면활성제 및 가소제 중 1종 이상을 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 첨가제를 포함하는 유기막 형성용 조성물이면, 도포성, 매립/평탄화 특성이 보다 우수해진다.
- [0033] 본 발명에서는, 피가공체 상에 상기 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체에 에칭으로 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0034] 상기 3층 레지스트 프로세스에 따른 패턴 형성 방법에 의해, 피가공 기판에 미세한 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서는, 피가공체 상에 상기 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 유기 반사 방지막(BARC)을 형성하는 공정, 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0036] 상기 4층 레지스트 프로세스에 따른 패턴 형성 방법에 의해, 피가공 기판에 미세한 패턴을 한층 더 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서는, 피가공체 상에 상기 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정, 상기 무기 하드 마스크 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 무기 하드 마스크를 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막을 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

- [0038] 이 3층 레지스트 프로세스에 따른 패턴 형성 방법에 의해, 피가공 기판에 미세한 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명에서는, 피가공체 상에 상기 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정, 상기 무기 하드 마스크 상에 BARC를 형성하는 공정, 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 무기 하드 마스크에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0040] 이 4층 레지스트 프로세스에 따른 패턴 형성 방법에 의해, 피가공 기판에 미세한 패턴을 보다 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0041] 상기 무기 하드 마스크를 CVD법 혹은 ALD법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 무기 하드 마스크를 CVD법 혹은 ALD법에 의해 형성하면, 피가공 기판에 미세한 패턴을 보다 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 방법으로서, 파장이 10 nm 이상 300 nm 이하인 광 리소그래피, 전자선에 의한 직접 묘화, 나노 임프린팅 또는 이들의 조합을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 방법으로서 상기 방법을 이용하면, 피가공 기판에 미세한 패턴을 보다 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0045] 현상 방법으로서, 알칼리 현상 또는 유기 용제에 의한 현상을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 현상 방법으로서, 알칼리 현상 또는 유기 용제에 의한 현상을 이용하면, 피가공 기판에 미세한 패턴을 보다 고정밀도로 형성할 수 있다.
- [0047] 상기 피가공체로서, 반도체 장치 기판, 금속막, 금속 탄화막, 금속 산화막, 금속 질화막, 금속 산화탄화막 또는 금속 산화질화막을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명에서는, 상기 피가공체로서, 예컨대, 상기한 것을 이용할 수 있다.
- [0049] 상기 금속으로서, 규소, 티탄, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 코발트, 구리, 은, 금, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 비소, 팔라듐, 철, 탄탈, 이리듐, 몰리브덴, 루테튬 또는 이들의 합금을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 금속으로서 이들의 것을 이용할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명에서는, 하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체를 제공한다.



- [0052] (상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)
- [0054] 일반식 (1A)로 표시되는 중합체이면, 열경화성을 가지며, 탄소 함량이 많은 인데노플루오렌 고리 구조를 포함하는 주쇄로 구성되기 때문에, 높은 굴곡 내성과 드라이 에칭 내성을 겸비하는 유기막을 형성할 수 있게 된다.

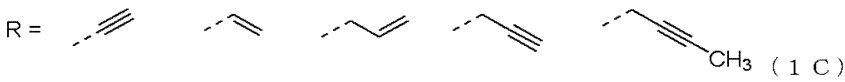
[0055] 상기 일반식 (1A)가 하기 일반식 (1B)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0056] (상기 일반식 (1B) 중, AR1, AR2, R 및 W1은 상기와 동일하다.)

[0058] 주쇄에 인데노플루오렌 구조가 도입되기 때문에 탄소 밀도가 향상되고, 에칭 내성 및 비틀림 내성이 우수한 유기막을 형성할 수 있게 됨과 더불어, W1의 구조에 의해 용제 용해성, 매립/평탄화 특성, 성막성, 기판에 대한 밀착성 등을 요구 성능에 따라 조정하는 것이 가능한 것이 된다.

[0059] 상기 일반식 (1A), (1B) 중의 R이 수소 원자이거나 또는 하기 식 (1C)로 표시되는 구조 중 어느 하나인 것이 바람직하다.



[0060] 이러한 R은 열가교기와 작용하여, 중합체는 반복 단위에 하나 이상의 가교기를 포함하는 것이 되기 때문에 치밀한 경화막을 형성할 수 있게 되고, 그 때문에, 에칭 내성, 비틀림 내성이 우수한 유기막을 형성하는 데 적합한 것이 된다.

[0062] 상기 W1로 표시되는 2가의 유기기가 적어도 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 카르바졸 고리 중 어느 하나를 갖는 것이 바람직하다.

[0063] 이러한 축합 탄소환 구조를 상기 중합체의 주 골격에 도입함으로써 탄소 밀도를 손상시키지 않고, 용제 용해성이 향상되어 성막성이 개선됨과 더불어 내열성을 손상시키지 않고 열유동성을 부여할 수 있다.

**발명의 효과**

[0064] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 반복 단위마다 열가교기를 가지며, 또한 에칭 내성이 우수한 고탄소 밀도 구조인 인데노플루오렌에 의해 주쇄 구조가 구성되어 있기 때문에, 고탄소 밀도 또한 열경화에 의해 치밀한 막을 형성할 수 있는 것이기 때문에, 에칭 내성과 비틀림 내성이 우수한 유기막을 형성하기 위해 유용한 것이다. 또한, 이 중합체를 포함하는 유기막 형성용 조성물은, 우수한 에칭 내성과 비틀림 내성을 가짐과 더불어, 내열성, 매립/평탄화 특성 등의 여러 가지 특성을 겸비한 유기막을 형성하는 데 유용한 재료가 된다. 그 때문에, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은, 예컨대 2층 레지스트 프로세스, 규소 함유 레지스트 하층막을 이용한 3층 레지스트 프로세스, 규소 함유 레지스트 하층막 및 유기 반사 방지막을 이용한 4층 레지스트 프로세스와 같은 다층 레지스트 프로세스에 있어서의 유기막 재료로서 매우 유용하다. 또한, 본 발명의 패턴 형성 방법이면, 다층 레지스트 프로세스에 있어서, 피가공 기판에 미세한 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0065] 도 1은 본 발명의 패턴 형성 방법의 일례를 나타낸 프로세스도이다.  
 도 2는 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 트렌치 패턴을 갖는 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 기판 상에 도포하여 형성된 유기막의 일례를 나타낸 단면도이다.

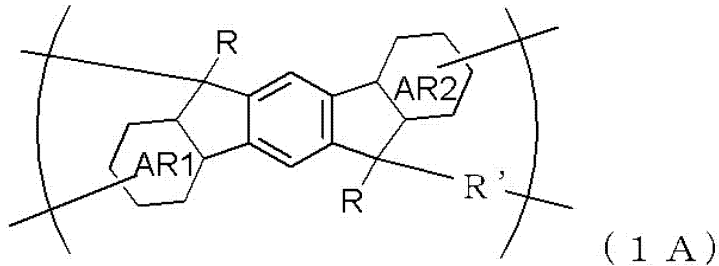
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0066] 전술한 바와 같이, 탄소 함량이 높은 인데노플루오렌 구조를 함유하고 또한 열경화성이 있는 중합체를 포함하는, 높은 에칭 내성, 우수한 비틀림 내성을 발현할 수 있는 유기막 형성용 조성물의 개발이 요구되고 있었다.

[0067] 본 발명자들은, 상기 과제에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복

단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 유기막 형성용 조성물이, 우수한 예칭 내성, 비틀림 내성을 가짐과 더불어 내열성, 매립/평탄화 특성, 성막성, 적은 승화물 성분 등의 여러 특성을 겸비한 유기막을 형성하는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0068] 즉, 본 발명은, 하기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 유기막 형성용 조성물이다.



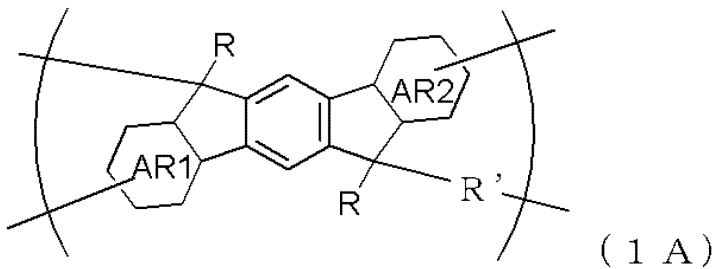
[0069] (상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

[0071] 또한, 본 발명은, 상기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체이다.

[0072] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

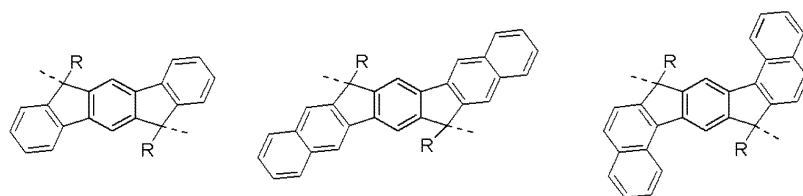
[0073] [중합체]

[0074] 본 발명의 유기막 형성용 조성물은, 하기 일반식 (1A)로 표시되는 반복 단위를 부분 구조로서 포함하는 중합체를 함유하는 것이다.

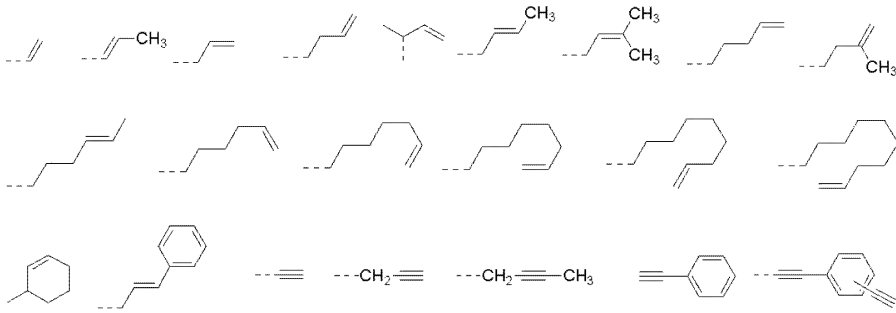


[0075] (상기 일반식 (1A) 중, AR1, AR2는 치환기를 가져도 좋은 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, R은 수소 원자 또는 탄소수 2~10의 불포화 결합을 갖는 1가의 유기기이며, R' 는 단결합 또는 W1이고, W1은 하나 이상의 방향 고리를 갖는 탄소수 6~80의 2가의 유기기이다.)

[0077] 상기 일반식 (1A) 중의 중합체의 AR1, AR2로 구성되는 주쇄의 부분 구조로는 하기의 것을 예시할 수 있다. 이 중합체는 이들 방향 고리 상에 비닐기, 에틸닐기, 에틸닐페닐기, 알릴기, 프로파길기, 아릴기, 알릴옥시기, 프로파길옥시기 등의 치환기를 갖는 것이어도 좋다. 하기의 것 중에 AR1, AR2가 모두 벤젠 고리인 것이 원료 입수의 용이성에서 바람직하다.



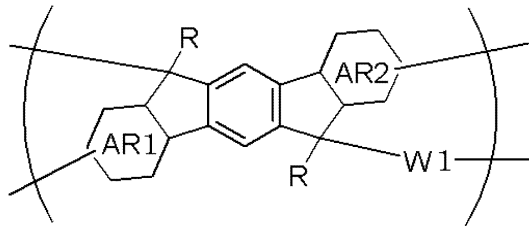
[0078] (상기 일반식 (1A) 중의 R로 표시되는 치환기로서, 수소 원자 또는 하기의 것을 예시할 수 있다. 이 중합체는 이들 방향 고리 상에 치환기를 가져도 좋고, 수산기, 메틸기, 메톡시기, 니트로기, 할로젠기, 트리플루오로메틸기 등을 예시할 수 있다.)



[0080]

[0081]

상기 일반식 (1A)는 하기 일반식 (1B)로 표시되는 것이어도 좋다.

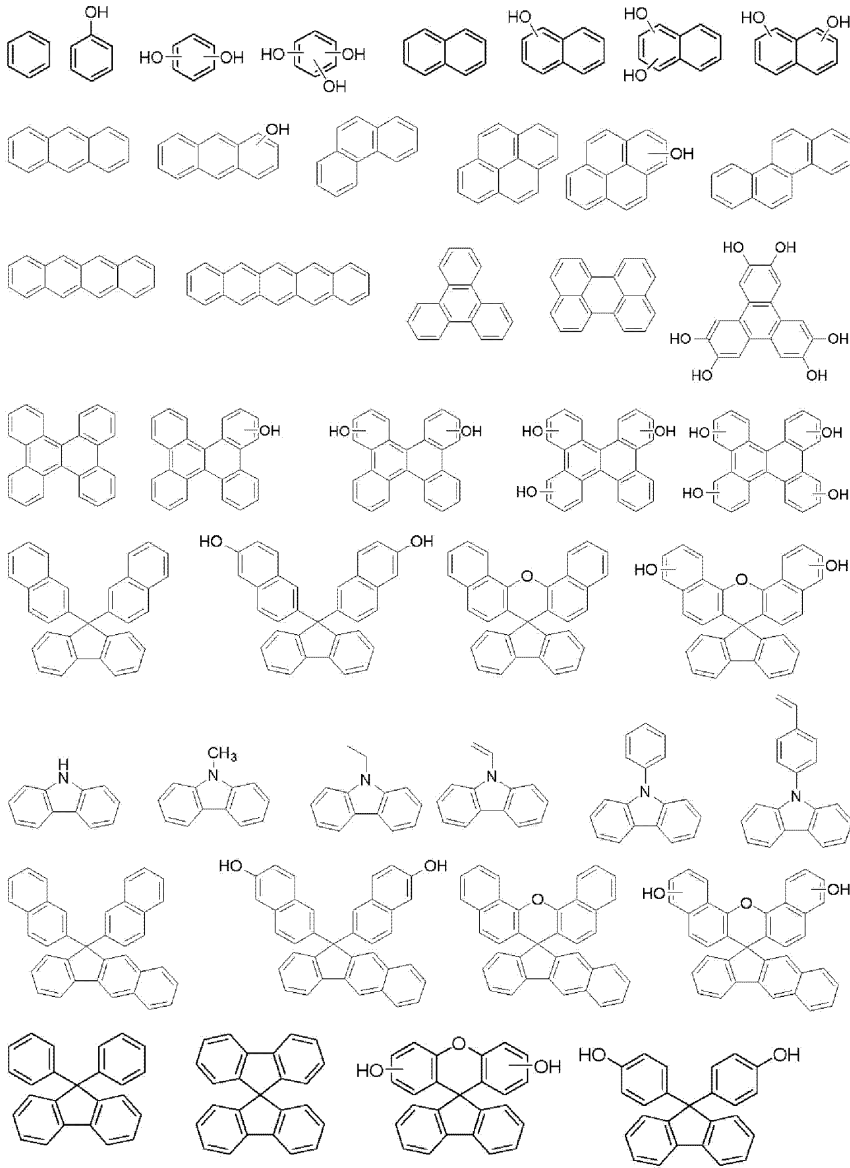


( 1 B )

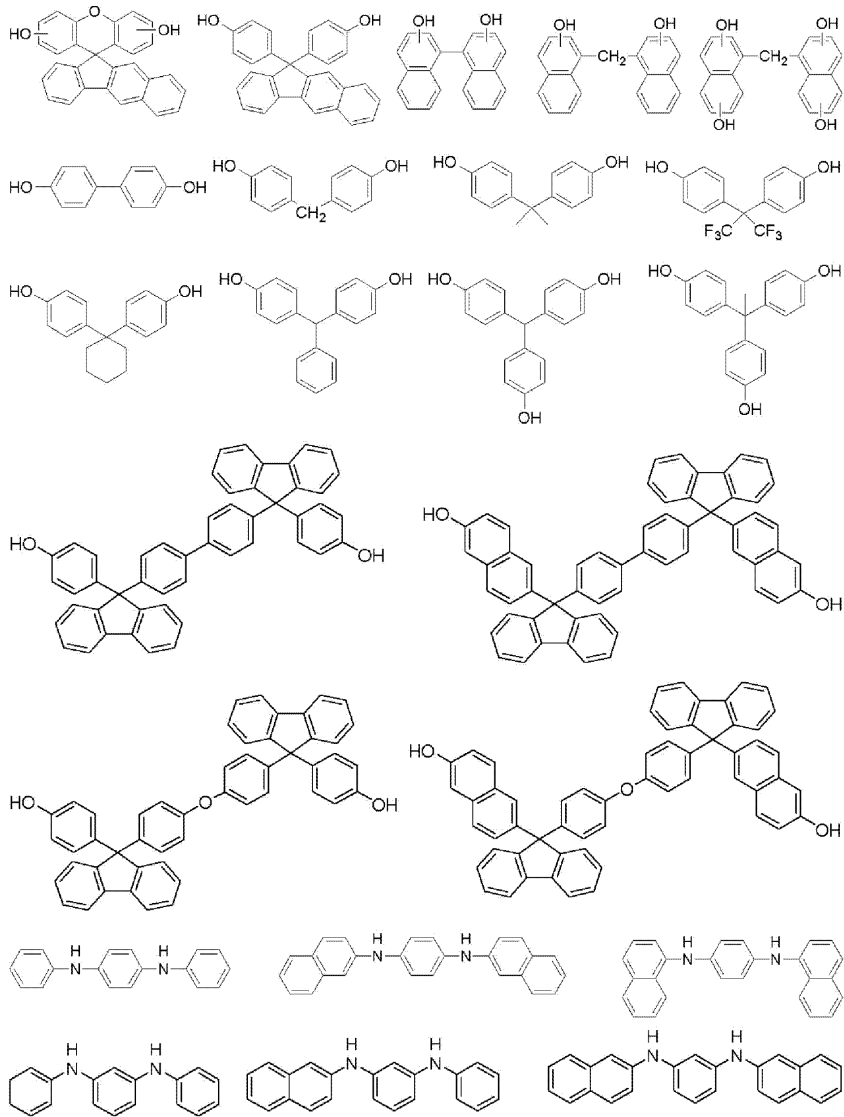
[0082]

[0083]

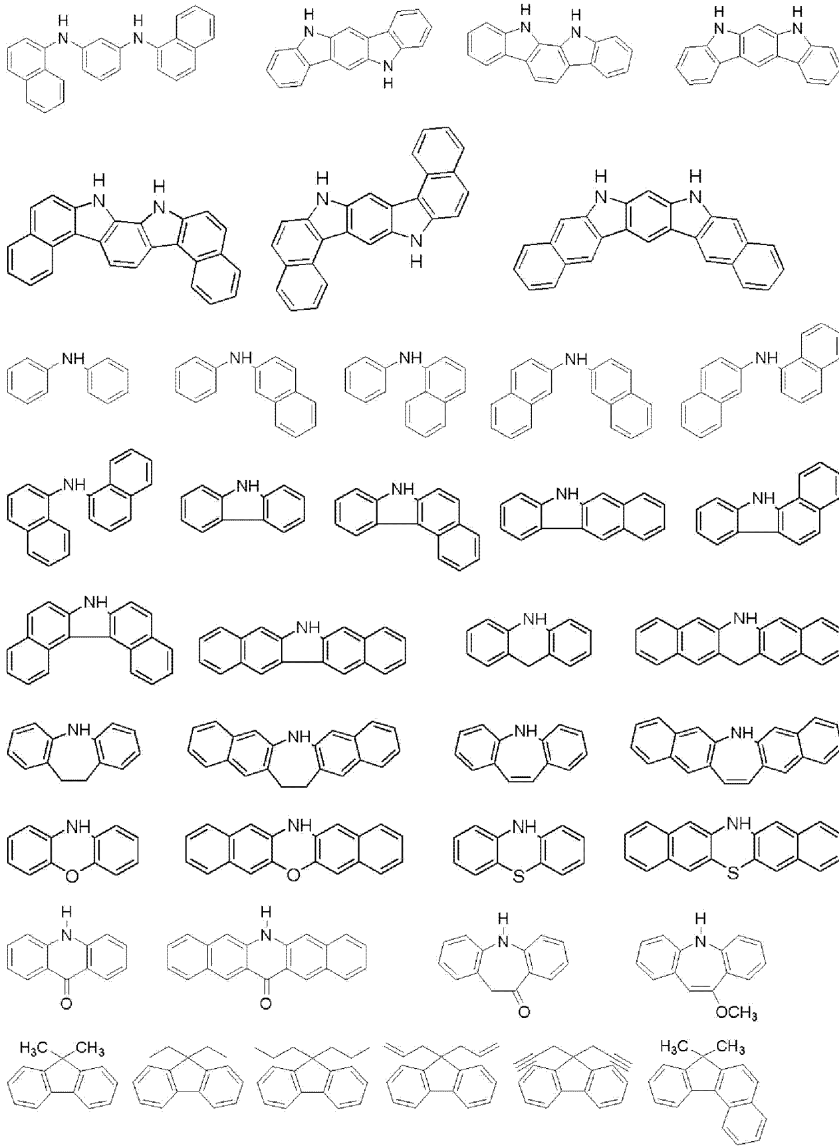
상기 일반식 중의 W1로 표시되는 부분 구조로서는 하기의 것 등을 예시할 수 있다. 이들은 방향 고리 상에 치환기를 가져도 좋고, 수산기, 알킬기, 메톡시기, 프로파길옥시기, 알릴옥시기, 니트로기, 할로젠기, 트리플루오로메틸기, 아세틸기, 비닐기, 에틸닐기, 에틸닐페닐기, 알릴기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 질소 원자 상의 수소 원자가 알킬기, 아세틸기, 프로파길기, 알릴기, 비닐기, 아릴기 등으로 치환되어도 좋다.



[0084]



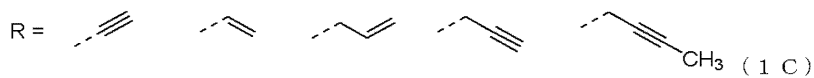
[0085]



[0086]

[0087]

상기 일반식 (1A), (1B) 중의 R이, 수소 원자이거나 또는 하기 중 어느 하나인 것이 경화성, 원료 입수의 용이성의 관점에서 바람직하다. 그 중에서도 수소, 프로파길기, 알릴기가 용제 용해성 부여 및 원료 입수의 용이성의 관점에서 보다 바람직하다.

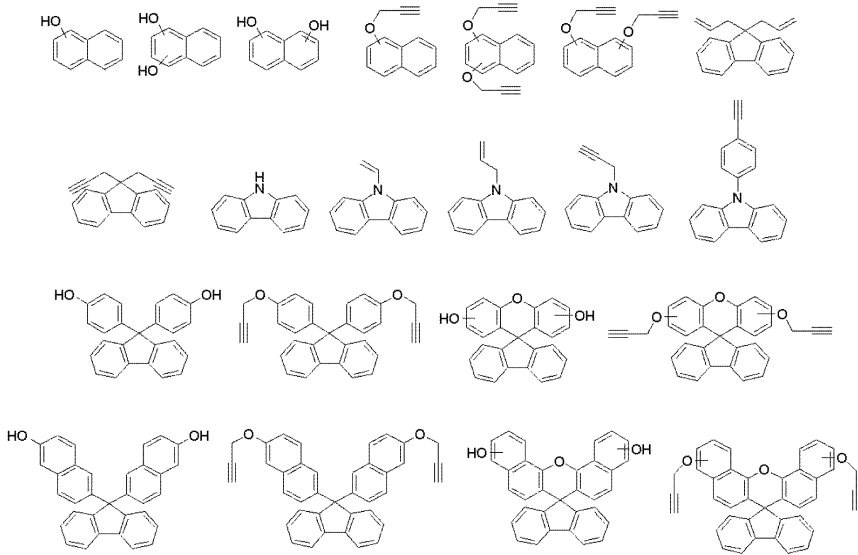


[0088]

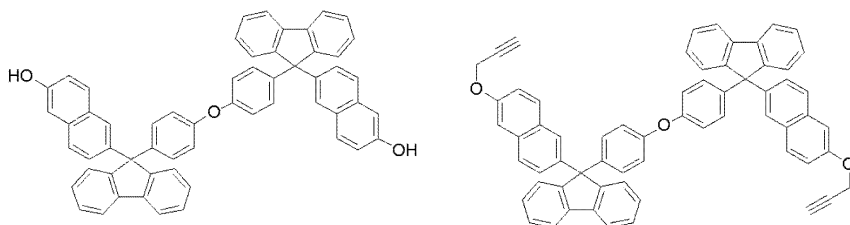
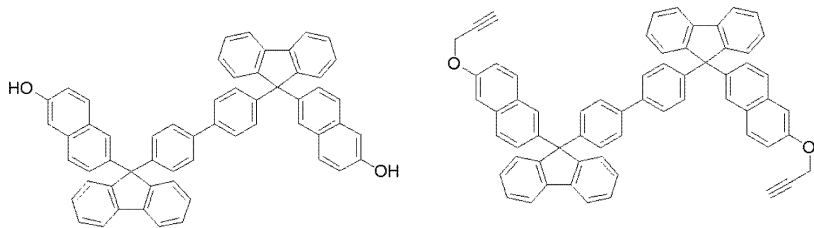
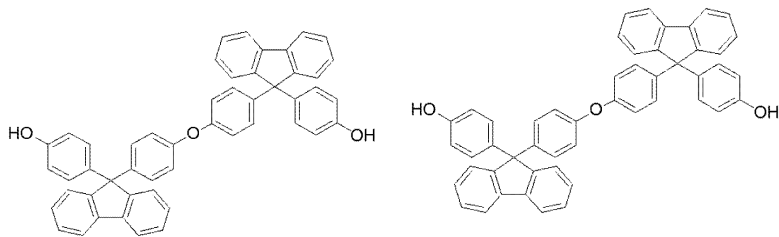
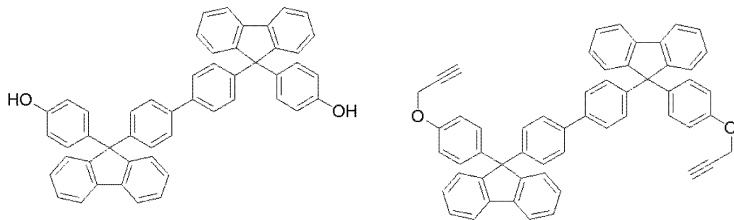
[0089]

상기 일반식 (1B) 중의 W1로 표시되는 2가의 유기기가 적어도 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 카르바졸 고리 중 어느 하나를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 하기의 것 등을 예시할 수 있다.





[0090]



[0091]

[0092]

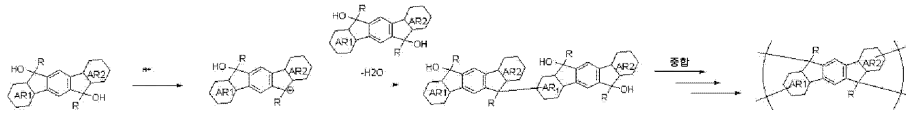
또한 상기 중합체의 Mw(중량 평균 분자량)가 1000~5000인 것이 바람직하고, 1000~4500인 것이 보다 바람직하다.

[0093]

이러한 분자량이면, 중합체의 유기 용제에 대한 용해성을 확보할 수 있고, 베이크시에 생기는 승화물을 억제할 수 있다. 또한, 중합체의 열유동성이 양호한 것이 되기 때문에, 중합체를 조성물에 배합했을 때에, 기관 상에 형성되어 있는 미세 구조를 양호하게 매립할 수 있게 될 뿐만 아니라, 기관 전체가 평탄해지는 유기막을 형성할 수 있다.

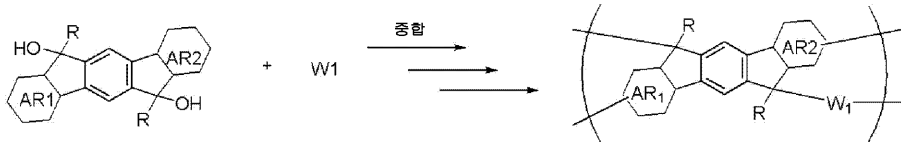
[0094] [중합체의 제조 방법 1]

[0095] 본 발명의 중합체의 제조 방법의 일례로서, 하기에 나타내는 R을 치환기로서 갖는 디올류를 모노머로서 이용한, 탈수를 수반하는 인데노플루오렌 고리의 방향 고리 상으로의 친전자 치환 반응을 들 수 있다. 하기 식 중의 AR1, AR2, R은 상기와 동일하다.



[0096]

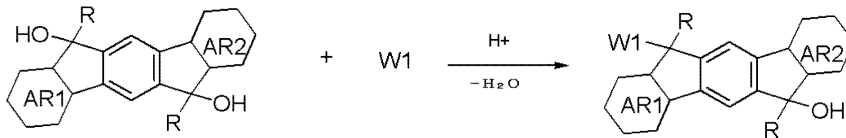
[0097] 상기 일반식 (1B)로 표시되는 W1을 부분 구조에 갖는 본 발명의 중합체를, 하기에 나타내는 디올류와 W1을 모노머로서 이용한 중축합에 의해 합성할 수 있다. 하기 반응식 중의 AR1, AR2, R, W1은 상기와 동일하다.



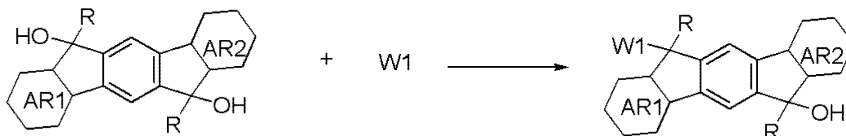
[0098]

[0099] 이 경우, 디올류와 W1이 혼재된 상태에서 2량화하는 경우, 하기의 2가지 패턴을 생각할 수 있다. 디올류끼리 반응하는 경우(패턴 1), 디올류와 W1이 반응하는 경우(패턴 2)가 있고, W1 또는 디올류와 반응할 가능성이 있기 때문에 중합도가 높아지면 복잡한 생성물을 부여하는 것이 예상된다. 그 때문에, 본 발명에서는 2개의 가능성을 고려한 화학식 (1B)로 표시되는 구조를 일반식으로 하고 있다.

패턴 1 :



패턴 2 :



[0100]

[0101] 상기 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체는, 통상, 유기 용매 중에서 산촉매의 존재 하, 실온 또는 필요에 따라 냉각 또는 가열 하에서 얻을 수 있다. 산촉매로서, 염산, 브롬화수소산, 황산, 질산, 인산, 헤테로폴리산 등의 무기산류, 옥살산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 등의 유기산류, 삼염화알루미늄, 알루미늄에톡시드, 알루미늄이소프로폭시드, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사염화주석, 사브롬화주석, 이염화디부틸주석, 디부틸주석디메톡시드, 디부틸주석옥사이드, 사염화티탄, 사브롬화티탄, 티탄(IV)메톡시드, 티탄(IV)에톡시드, 티탄(IV)이소프로폭시드, 산화티탄(IV) 등의 루이스산류를 이용할 수 있다.

[0102]

용매로서는, 특별히 제한은 없지만, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세롤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류, 디에틸에테르, 디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 염화메틸렌, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌 등의 염소계 용제류, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘 등의 탄화수소류, 아세트니트릴 등의 니트릴류, 아세톤, 에틸메틸케톤, 이소부틸메틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 디메틸술폰, N,N-디메틸포름아미드, 헥사메틸포스포릭트리아미드 등의 비프로톤성 극성 용매류를 예시할 수 있고, 이들을 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

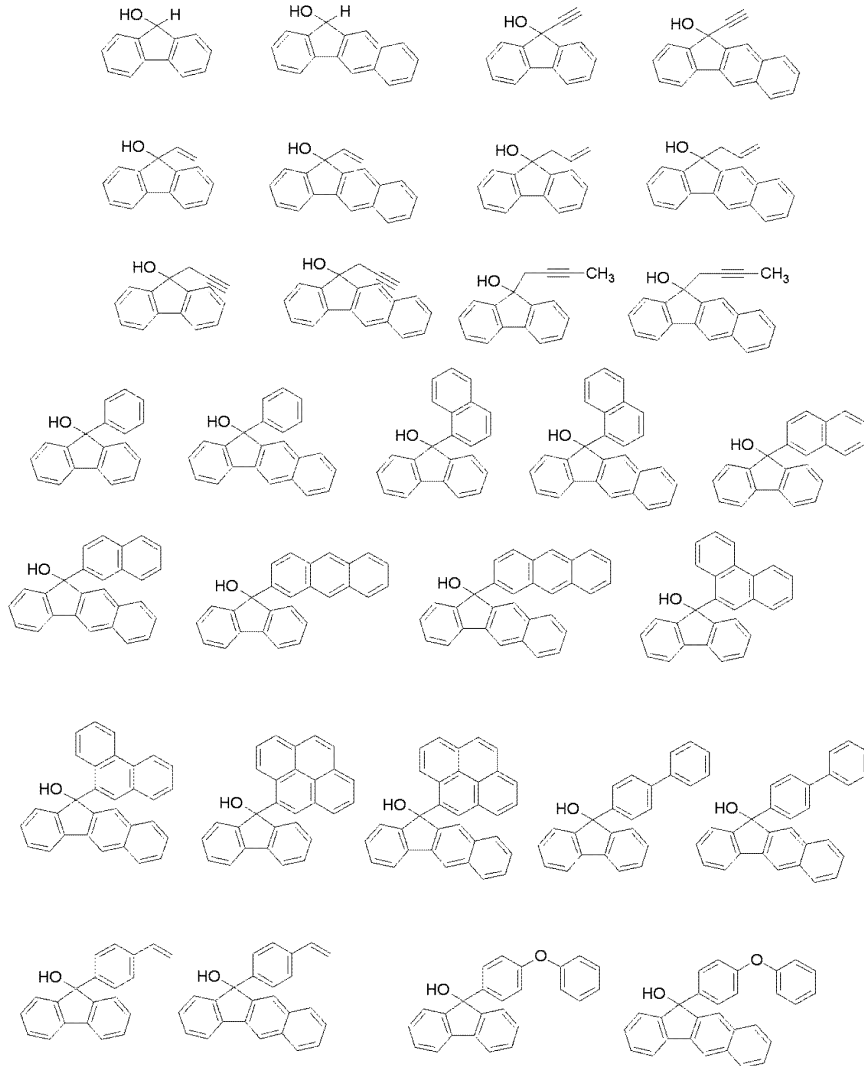
[0103]

반응 방법으로서, 상기 디올 화합물 단독 또는 디올 화합물과 W1을 모노머로서 이용하고, 촉매인 산촉매를 일

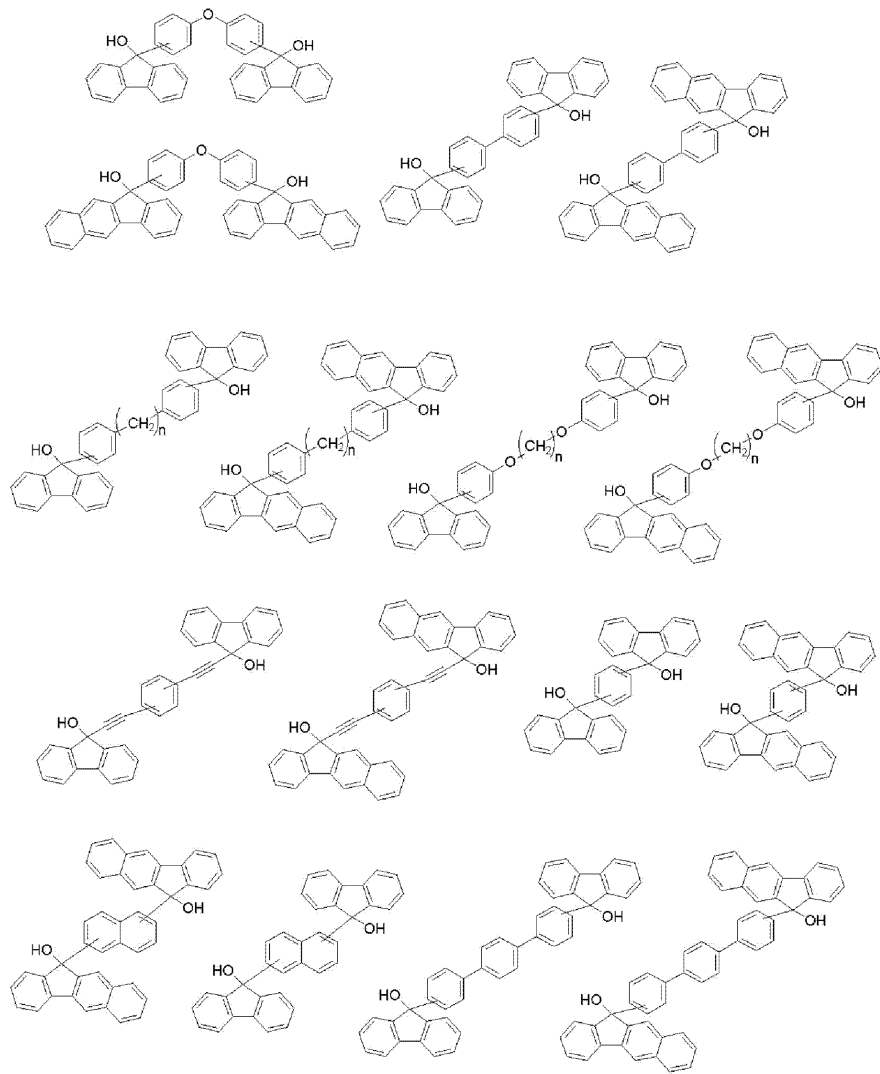
괄적으로 주입하는 방법, 모노머를 분산 또는 용해 후, 촉매를 일괄 또는 분할에 의해 첨가하는 방법이나 용제로 희석하여 적하하는 방법, 촉매를 분산 후 또는 용해 후, 모노머를 일괄 또는 분할에 의해 첨가하는 방법이나, 용제로 희석하여 적하하는 방법이 있다. 반응 종료 후, 반응에 사용한 촉매를 제거하기 위해 유기 용제에 희석한 후, 분액 세정을 행하여 목적물을 회수할 수 있다.

[0104]

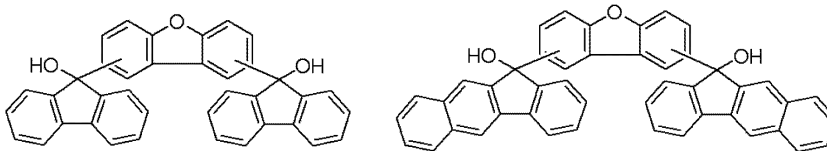
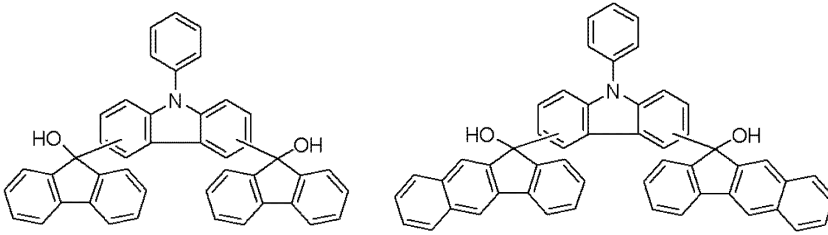
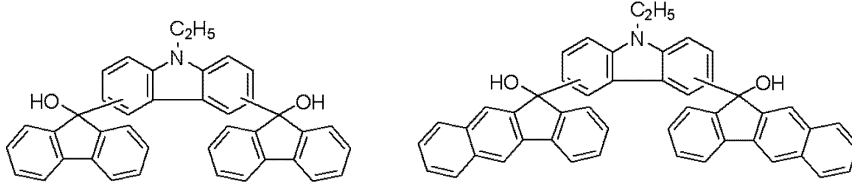
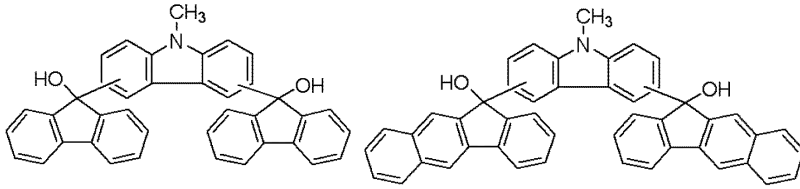
또한, 이들 반응에서는 상기 이외의 모노머와는 별도의 중축합 가능한 화합물을 이용하여 공중축합하는 것도 가능하다. 공중축합 가능한 화합물로서는 하기에 나타내는 바와 같은 플루오렌올류나 디올 화합물류를 예시할 수 있다. 이들의 화합물은 방향 고리 상에 비닐기, 에틸닐기, 에틸닐페닐기, 알릴기, 프로파길기, 아릴기, 알릴옥시기, 프로파길옥시기 등의 치환기를 가져도 좋다. 예칭 내성, 용제 용해성 부여의 관점에서 나프탈렌 고리, 플루오렌 구조, 카르바졸 구조를 갖는 것이 바람직하고, 이들은 상기에 나타낸 방법으로 반응을 행할 때에 동시 또는 별도 첨가하여 공중축합할 수 있다.



[0105]



[0106]



[0107]

[0108]

분액 세정을 행할 때에 사용하는 유기 용제로서는, 목적물을 용해할 수 있고, 물과 혼합하여도 2층 분리되는 것 이면 특별히 제한은 없지만, 예컨대 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 아세트산에틸, 아세트 산 n-부틸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸-t-부틸에테르, 에틸시클로펜틸메틸에 테르 등의 에테르류, 염화메틸렌, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌 등의 염소계 용제류, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이 때에 사용하는 세정수는, 통상, 탈이온수나 초순수라고 불리는 것을 사용하면 좋다. 세정 횟수는 1회 이상이면 좋지만, 10회 이상 세정하여도 세정한 만큼의 효과는 얻을 수 없기 때문에, 바 람직하게는 1~5회 정도이다.

[0109]

분액 세정시에 계 내의 산성 성분을 제거하기 위해, 염기성 수용액으로 세정을 행하여도 좋다. 염기로서는, 구 체적으로는, 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 토류 금속의 수산화물, 알칼리 토류 금속 의 탄산염, 암모니아, 및 유기 암모늄 등을 들 수 있다.

[0110]

또한, 분액 세정시에 계 내의 금속 불순물 또는 염기 성분을 제거하기 위해, 산성 수용액으로 세정을 행하여도 좋다. 산으로서는, 구체적으로는, 염산, 브롬화수소산, 황산, 질산, 인산, 헤테로폴리산 등의 무기산류, 옥살산, 푸마르산, 말레산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄 술폰산 등의 유기산류 등을 들 수 있다.

[0111]

상기 염기성 수용액, 산성 수용액에 의한 분액 세정은 어느 한쪽만이어도 좋지만, 조합하여 행할 수도 있다. 분 액 세정은, 염기성 수용액, 산성 수용액의 순으로 행하는 것이 금속 불순물 제거의 관점에서 바람직하다.

[0112]

상기 염기성 수용액, 산성 수용액에 의한 분액 세정 후, 계속해서 중성의 물로 세정하여도 좋다. 세정 횟수는 1 회 이상 행하면 좋지만, 바람직하게는 1~5회 정도이다. 중성수로서는, 상기 탈이온수나 초순수 등을 사용하면 좋다. 세정 횟수는 1회 이상이면 좋지만, 횟수가 적으면 염기 성분, 산성 성분을 제거할 수 없는 경우가 있다. 10회 이상 세정하여도 세정한 만큼의 효과를 얻을 수 있다고는 할 수 없기 때문에, 바람직하게는 1~5회 정도이 다.

[0113]

또한, 분액 조작 후의 반응 생성물은 감압 또는 상압에서 용제를 농축 건조(乾固) 또는 정출(晶出) 조작을 행하

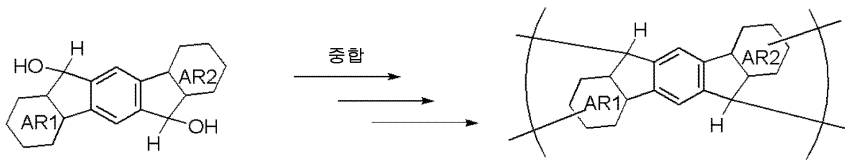
여 분체로서 회수할 수도 있지만, 유기막 형성용 조성물을 조제할 때의 조작성 개선을 위해, 적절한 농도의 용액 상태로 해 두는 것도 가능하다. 이 때의 농도로서는, 0.1~50 질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~30 질량%이다. 이러한 농도라면, 점도가 높아지기 어렵기 때문에 조작성을 손상시키는 것을 방지할 수 있고, 또한 용제의 양이 과대해지는 일이 없기 때문에 경제적이게 된다.

[0114] 이 때의 용제로서는, 중합체를 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없지만, 구체예를 들면, 시클로헥사논, 메틸-2-아밀케톤 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 젯산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류를 들 수 있고, 이들을 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

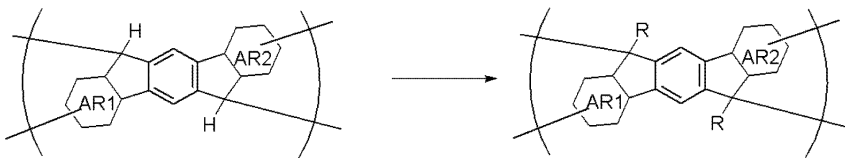
[0115] [중합체의 제조 방법 2]

[0116] 또한 본 발명의 유기막 형성용 조성물에 이용되는 중합체를 얻는 다른 방법으로서, 하기에 나타내는 R에 수소 원자를 갖는 디올류 또는 이 디올류와 W1을 이용한 중합에 의해 중간체를 얻은 후(단계 1), 수소 원자를 치환 반응에 의해 R로 변환하는 것(단계 2)에 의해 얻는 것도 가능하다. 하기 식 중의 AR1, AR2, W1, R은 상기와 동일하다.

[단계 1]

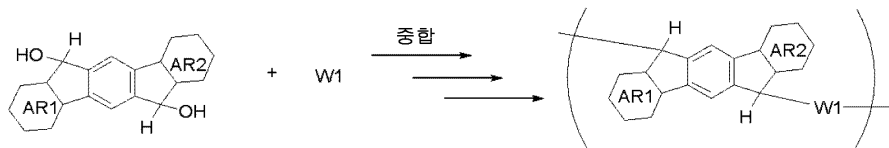


[단계 2]

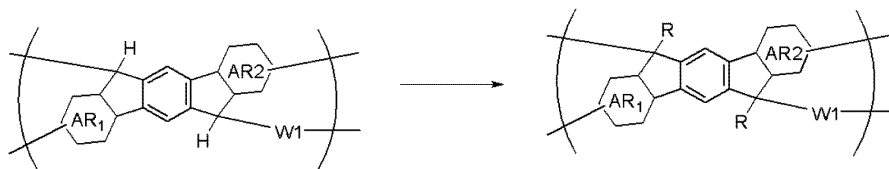


[0117]

[단계 1]

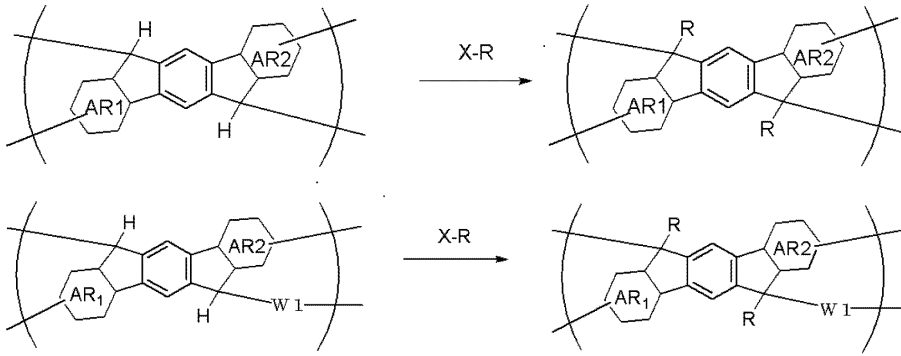


[단계 2]



[0118]

[0119] 이들 반응은 소망하는 치환기를 도입할 수 있는 반응이면 특별히 한정은 없지만, 예컨대 R의 할로겐화물 또는 토실레이트, 메실레이트와 염기 촉매를 이용한 치환 반응 등을 예시할 수 있다. 하기 식 중의 X는 할로겐, 토실기 또는 메실기를 나타낸다.



[0120]

[0121]

상기 치환 반응에는 염기 촉매로서는 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산세슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 인산칼륨 등의 무기 염기 화합물, 트리에틸아민, 피리딘, N-메틸모르폴린 등의 유기 아민 화합물 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로도 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.

[0122]

이 때에 이용되는 용매로서는, 상기 반응에 불활성인 용제라면 특별히 제한은 없지만, 에컨대, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용매, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 물 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있다.

[0123]

상기 중합체의 반응 방법 및 화합물의 회수 방법은, 중합체의 제조 방법 1의 반응, 회수 방법과 동일하다.

[0124]

이 방법으로 얻어지는 유기막 형성용 조성물에 이용되는 중합체의 조제에는 여러 가지 할로겐화물이나 토실레이트 및 메실레이트를 요구 성능에 맞춰 단독 또는 복수 조합하여 이용하는 것이 가능하다. 예컨대, 평탄화 특성의 향상에 기여하는 측쇄 구조, 예칭 내성, 내열성에 기여하는 강직한 방향 고리 구조 등을 갖는 것을 임의의 비율로 조합할 수 있다. 그 때문에 이들 중합체를 이용한 유기막 형성용 조성물은 매립/평탄화 특성과 예칭 내성을 높은 차원에서 양립시킬 수 있는 것이 된다.

[0125]

이상과 같이, 본 발명의 중합체라면, 높은 예칭 내성 및 우수한 비틀림 내성을 발현할 수 있는 유기막 형성용 조성물을 부여하는 것이 된다.

[0126]

[유기막 형성용 조성물]

[0127]

본 발명에서는, 일반식 (1A)로 표시되는 부분 구조를 반복 단위로서 갖는 중합체 및 유기 용제를 함유하는 유기막 형성용 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물에 있어서, 본 발명의 중합체를 단독 또는 복수 조합하여 이용할 수 있다.

[0128]

<개질제>

[0129]

본 발명의 유기막 형성용 조성물에는 블렌드용 화합물, 다른 폴리머 등의 개질제를 블렌드할 수도 있다. 상기 개질제는, 본 발명의 유기막 형성용 조성물과 혼합되어, 스핀 코팅의 성막성이나, 단차를 갖는 기판에서의 매립 특성을 향상시키는 역할을 갖는다. 이러한 개질제로서는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 2-페닐페놀, 3-페닐페놀, 4-페닐페놀, 3,5-디페닐페놀, 2-나프틸페놀, 3-나프틸페놀, 4-나프틸페놀, 4-트리틸페놀, 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀, 카테콜, 4-tert-부틸카테콜, 2-메톡시페놀, 3-메톡시페놀, 2-프로필페놀, 3-프로필페놀, 4-프로필페놀, 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 2-메톡시-5-메틸페놀, 2-tert-부틸-5-메틸페놀, 피로갈롤, 티몰, 이소티몰, 4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,2' 디메틸-4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,2' 디알릴-4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,2' 디플루오로-4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,2' 디페닐-4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,2' 디메톡시-4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스페놀, 2,3,2',3'-테트라히드로(1,1')-스피로비인덴-6,6'-디올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,3,2',3'-테트라히드로-(1,1')-스피로비인덴-6,6'-디올, 3,3,3',3',4,4'-헥사메틸-2,3,2',3'-테트라히드로(1,1')-스피로비인덴-6,6'-디올, 2,3,2',3'-테트라히드로(1,1')-스피로비인덴-5,5'-디올, 5,5'-디메틸-3,3,3',3'-테트라메틸-2,3,2',3'-테트라히드로(1,1')-스피로비인덴-6,6'-디올, 1-나프톨, 2-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 4-메톡시-1-나프톨, 7-메톡시-2-나프톨 및 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌 등의 디히드록시나프탈렌, 3-히드록시나프탈렌-2-카르복실산메틸, 인텐, 히드록시인텐, 벤조푸



란, 히드록시안트라센, 아세나프틸렌, 비페닐, 비스페놀, 트리스페놀, 디시클로펜타디엔, 테트라히드로인덴, 4-비닐시클로헥센, 노르보르나디엔, 5-비닐노르보르나-2-엔,  $\alpha$ -피넨,  $\beta$ -피넨, 리모넨 등의 노볼락 수지, 폴리히드록시스티렌, 폴리스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 폴리비닐안트라센, 폴리비닐카르바졸, 폴리인덴, 폴리아세나프틸렌, 폴리노보넨, 폴리시클로데센, 폴리테트라시클로데센, 폴리노르트리시클렌, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2004-205685호 공보에 기재된 나프톨디시클로펜타디엔 공중합체, 일본 특허 공개 제2005-128509호 공보에 기재된 플루오렌비스페놀노볼락 수지, 일본 특허 공개 제2005-250434호 공보에 기재된 아세나프틸렌 공중합체, 일본 특허 공개 제2006-227391호 공보에 기재된 페놀기를 갖는 폴러렌, 일본 특허 공개 제2006-293298호 공보에 기재된 비스페놀 화합물 및 이의 노볼락 수지, 일본 특허 공개 제2006-285095호 공보에 기재된 아다만탄 페놀 화합물의 노볼락 수지, 일본 특허 공개 제2010-122656호 공보에 기재된 비스나프톨 화합물 및 이의 노볼락 수지, 일본 특허 공개 제2008-158002호 공보에 기재된 폴러렌 수지 화합물 등을 블렌드할 수도 있다. 상기 개질제의 배합량은, 본 발명의 중합체 100 질량부에 대하여 0~1,000 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~500 질량부이다.

[0130] <유기 용제>

[0131] 본 발명의 유기막 형성용 조성물에 있어서 사용 가능한 유기 용제로서는, 상기 중합체, 산발생제, 가교제, 기타 첨가제 등의 재료에 포함되는 구성 성분이 용해되는 것이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 일본 특허 공개 제2007-199653호 공보 중의 (0091)~(0092) 단락에 기재되어 있는 용제 등의 비점이 180℃ 미만인 용제를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 2-헵타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 이들 중 2종 이상의 혼합물이 바람직하게 이용된다.

[0132] 이러한 유기막 형성용 조성물이라면, 회전 도포로 도포할 수 있고, 또한 본 발명의 중합체를 함유하기 때문에, 양호한 드라이 에칭 내성을 가짐과 더불어 내열성 및 고도의 매립/평탄화 특성을 모두 갖는 유기막 형성용 조성물을 부여하는 것이 된다.

[0133] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물에는 유기 용제로서, 상기 비점이 180℃ 미만인 용제에 비점이 180℃ 이상인 고비점 용제를 첨가하는 것도 가능하다(비점이 180℃ 미만인 용제와 비점이 180℃ 이상인 용제의 혼합물). 고비점 유기 용제로서는, 본 발명의 중합체를 용해할 수 있는 것이면, 탄화수소류, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 염소계 용제 등의 제한은 특별히 없지만, 구체예로서 1-옥탄올, 2-에틸헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 1-운데칸올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-헵탄디올, 2-메틸-2,4-헵탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세린, 아세트산 n-노닐, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노벤질에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르, 디에틸렌글리콜모노벤질에테르, 디에틸렌글리콜디아에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리아세틴, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 트리에틸렌글리콜디아세테이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 말론산디헥실, 숙신산디에틸, 숙신산디프로필, 숙신산디부틸, 숙신산디헥실, 아디프산디메틸, 아디프산디에틸, 아디프산디부틸 등을 예시할 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 이용하여도 좋다.

[0134] 상기 고비점 용제의 비점은, 유기막 형성용 조성물을 열처리하는 온도에 맞춰 적절하게 선택하면 좋고, 첨가하는 고비점 용제의 비점은 180℃~300℃인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 200℃~300℃이다. 이러한 비점이라면 비점이 너무 낮음에 따라 베이킹(열처리)했을 때의 휘발이 지나치게 빨라질 우려가 없기 때문에, 충분한 열유동성을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 비점이라면 비점이 높기 때문에 베이킹 후에도 막 중에 휘발되지 않고 잔존해버리는 일이 없기 때문에, 에칭 내성 등의 막 물성에 악영향을 미칠 우려가 없다.



- [0135] 또한, 상기 고비점 용제를 사용하는 경우, 고비점 용제의 배합량은, 비점 180℃ 미만의 용제 100 질량부에 대하여 1~30 질량부로 하는 것이 바람직하다. 이러한 배합량이면, 배합량이 너무 적어 베이킹시에 충분한 열유동성을 부여할 수 없게 되거나, 배합량이 너무 많아 유기막 중에 잔존하여 에칭 내성 등의 막 물성의 열화로 이어지거나 할 우려가 없다.
- [0136] 이러한 유기막 형성용 조성물이면, 본 발명의 중합체에 고비점 용제의 첨가에 의한 열유동성이 부여됨으로써, 고도의 매립/평탄화 특성을 모두 갖는 것이 된다.
- [0137] <산발생제>
- [0138] 본 발명의 유기막 형성용 조성물에 있어서는, 경화 반응을 더욱 촉진시키기 위해 산발생제를 첨가할 수 있다. 산발생제에는 열분해에 의해 산을 발생하는 것이나, 광 조사에 의해 산을 발생하는 것이 있지만, 어느 것이나 첨가할 수 있다. 구체적으로는, 일본 특허 공개 제2007-199653호 공보 중의 (0061)~(0085) 단락에 기재되어 있는 재료를 첨가할 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.
- [0139] 상기 산발생제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 산발생제를 첨가하는 경우의 첨가량은, 본 발명의 중합체 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.05~50 질량부, 보다 바람직하게는 0.1~10 질량부이다.
- [0140] <계면활성제>
- [0141] 본 발명의 유기막 형성용 조성물에는, 스핀 코팅에 있어서의 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 첨가할 수 있다. 계면활성제로서는, 예컨대, 일본 특허 공개 제2009-269953호 공보 중의 (0142)~(0147)에 기재된 것을 이용할 수 있다.
- [0142] <가교제>
- [0143] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물에는, 경화성을 높이고, 상층에 형성되는 막과의 인터믹싱을 더욱 억제하기 위해, 가교제를 첨가할 수도 있다. 가교제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 여러 가지 계통의 가교제를 널리 이용할 수 있다. 일례로서, 멜라민계 가교제, 글리콜우릴계 가교제, 벤조구아나민계 가교제, 우레아계 가교제, β-히드록시알킬아미드계 가교제, 이소시아누레이트계 가교제, 아지리딘계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 에폭시계 가교제를 예시할 수 있다.
- [0144] 멜라민계 가교제로서, 구체적으로는, 핵사메톡시메틸화멜라민, 핵사부톡시메틸화멜라민, 이들의 알콕시 및/또는 히드록시 치환체, 및 이들의 부분 자기 축합체를 예시할 수 있다. 글리콜우릴계 가교제로서, 구체적으로는, 테트라메톡시메틸화글리콜우릴, 테트라부톡시메틸화글리콜우릴, 이들의 알콕시 및/또는 히드록시 치환체, 및 이들의 부분 자기 축합체를 예시할 수 있다. 벤조구아나민계 가교제로서, 구체적으로는, 테트라메톡시메틸화벤조구아나민, 테트라부톡시메틸화벤조구아나민, 이들의 알콕시 및/또는 히드록시 치환체, 및 이들의 부분 자기 축합체를 예시할 수 있다. 우레아계 가교제로서, 구체적으로는, 디메톡시메틸화디메톡시에틸렌우레아, 이의 알콕시 및/또는 히드록시 치환체, 및 이들의 부분 자기 축합체를 예시할 수 있다. β-히드록시알킬아미드계 가교제로서 구체적으로는, N,N,N',N'-테트라(2-히드록시에틸)아디프산아미드를 예시할 수 있다. 이소시아누레이트계 가교제로서 구체적으로는, 트리글리시딜이소시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트를 예시할 수 있다. 아지리딘계 가교제로서 구체적으로는, 4,4'-비스(에틸렌이미노카르보닐아미노)디페닐메탄, 2,2'-비스히드록시메틸부탄올-트리스[3-(1-아지리딘)프로피오네이트]를 예시할 수 있다. 옥사졸린계 가교제로서 구체적으로는, 2,2'-이소프로필리덴비스(4-벤질-2-옥사졸린), 2,2'-이소프로필리덴비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-이소프로필리덴비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-메틸렌비스(4,5-디페닐-2-옥사졸린), 2,2'-메틸렌비스-4-페닐-2-옥사졸린, 2,2'-메틸렌비스-4-tert-부틸-2-옥사졸린, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 1,3-페닐렌비스(2-옥사졸린), 1,4-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2-이소프로페닐옥사졸린 공중합체를 예시할 수 있다. 에폭시계 가교제로서 구체적으로는, 디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 폴리(메타크릴산글리시딜), 트리메틸올에탄트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르를 예시할 수 있다.
- [0145] <가소제>
- [0146] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물에는, 평탄화/매립 특성을 더욱 향상시키기 위해, 가소제를 첨가할 수 있다. 가소제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 여러 가지 계통의 가소제를 널리 이용할 수 있다. 일례로서, 프탈산에스테르류, 아디프산에스테르류, 인산에스테르류, 트리멜리트산에스테르류, 시트르산에스테르류 등의 저

분자 화합물, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 일본 특허 공개 제2013-253227호에 기재된 폴리아세탈계 중합체 등의 폴리머를 예시할 수 있다.

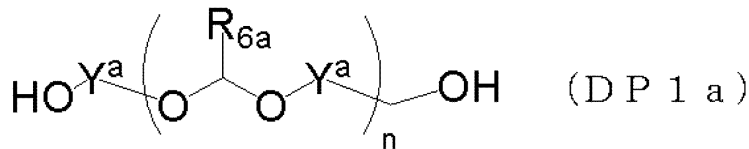
[0147] <열분해성 중합체>

[0148] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물에는, 매립/평탄화 특성을 가소제와 동일하게 부여하기 위한 첨가제로서, 예컨대, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 구조를 갖는 액상 첨가제, 또는 30℃~250℃ 사이의 중량 감소율이 40 질량% 이상이며, 또한 중량 평균 분자량이 300~200,000인 열분해성 중합체가 바람직하게 이용된다. 이 열분해성 중합체는, 하기 일반식 (DP1), (DP1a)로 표시되는 아세탈 구조를 갖는 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다.



[0149]

[0150] (식 중, R<sub>6</sub>은 수소 원자 또는 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~30의 포화 혹은 불포화의 1가 유기기이다. Y<sub>1</sub>은 탄소수 2~30의 포화 또는 불포화의 2가 유기기이다.)



[0151]

[0152] (식 중, R<sub>6a</sub>는 탄소수 1~4의 알킬기이다. Y<sup>a</sup>는 탄소수 4~10의 포화 또는 불포화의 2가 탄화수소기이며, 에테르 결합을 갖고 있어도 좋다. n은 평균 반복 단위수를 나타내고, 3~500이다.)

[0153] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 본 발명의 유기막 형성용 조성물은 반도체 장치 제조용 평탄화 재료의 용도에 이용할 수 있다.

[0154] 또한, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은, 2층 레지스트 프로세스, 규소 함유 레지스트 하층막을 이용한 3층 레지스트 프로세스, 무기 하드 마스크 및 유기 반사 방지막을 이용한 4층 레지스트 프로세스 등과 같은 다층 레지스트 프로세스용 유기막 재료로서 매우 유용하다.

[0155] [유기막의 형성 방법]

[0156] 상기 유기막 형성용 조성물을 이용하여, 리소그래피에서 이용되는 다층 레지스트막의 유기막 또는 반도체 제조용 평탄화막으로서 기능하는 유기막을 형성한다.

[0157] 상기 유기막 형성 방법에서는, 상기 유기막 형성용 조성물을, 스핀 코트법 등으로 피가공 기관 상에 코팅한다. 스핀 코트법 등을 이용함으로써, 양호한 매립 특성을 얻을 수 있다. 스핀 코트 후, 용매를 증발시키고, 레지스트 상층막이나 레지스트 하층막과의 믹싱 방지를 위해, 가교 반응을 촉진시키기 위해 베이크(열처리)를 행한다. 베이크는 100℃ 이상 600℃ 이하, 10~600초의 범위 내에서 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200℃ 이상 500℃ 이하, 10~300초의 범위 내에서 행한다. 디바이스 손상이나 웨이퍼 변형에 미치는 영향을 고려하면, 리소그래피의 웨이퍼 프로세스에서의 가열 온도의 상한을 600℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500℃ 이하이다.

[0158] 또한, 상기 유기막의 형성 방법에서는, 피가공 기관 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 상기 동일 스핀 코트법 등으로 코팅하고, 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 산소 농도 0.1% 이상 21% 이하의 분위기 중에서 소성하여 경화시킴으로써 유기막을 형성할 수도 있다.

[0159] 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이러한 산소 분위기 중에서 소성함으로써, 충분히 경화된 유기막을 얻을 수 있다. 베이크 중의 분위기로서는 공기 중이라도 상관없지만, 산소를 저감시키기 위해 N<sub>2</sub>, Ar, He 등의 불활성 가스를 봉입해 두는 것은, 유기막의 산화를 방지하기 위해 바람직하다. 산화를 방지하기 위해서는 산소 농도를 컨트롤할 필요가 있으며, 바람직하게는 1000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 100 ppm 이하이다. 베이크 중의 유기막의 산화를 방지하면, 흡수가 증대되거나 예칭 내성이 저하되거나 하는 일이 없기 때문에 바람직하다.

- [0160] 상기 유기막의 형성 방법은, 그 우수한 매립/평탄화 특성에 의해, 피가공 기관의 요철에 관계없이 평탄한 유기막을 얻을 수 있기 때문에, 높이 30 nm 이상의 구조체 또는 단차를 갖는 피가공 기관 상에 평탄한 유기막을 형성하는 경우에 매우 유용하다.
- [0161] 또한, 이 레지스트 하층막, 반도체 장치 제조용 평탄화막 등의 유기막의 두께는 적절하게 선정되지만, 30~20,000 nm로 하는 것이 바람직하고, 50~15,000 nm로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0162] [패턴 형성 방법]
- [0163] 본 발명에서는, 이러한 유기막 형성용 조성물을 이용한 3층 레지스트 프로세스에 따른 패턴 형성 방법으로서, 피가공체 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체에 에칭으로 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0164] 상기 3층 레지스트 프로세스의 규소 함유 레지스트 하층막은, 산소 가스 또는 수소 가스에 의한 에칭 내성을 나타내기 때문에, 상기 3층 레지스트 프로세스에 있어서, 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 행하는 유기막의 드라이 에칭을 산소 가스 또는 수소 가스를 주체로 하는 에칭 가스를 이용하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0165] 상기 3층 레지스트 프로세스의 규소 함유 레지스트 하층막으로서, 폴리실록산 베이스의 하층막도 바람직하게 이용된다. 규소 함유 레지스트 하층막에 반사 방지 효과를 갖게 함으로써, 반사를 억제할 수 있다. 특히 193 nm 노광용으로서, 유기막으로서 방향족기를 많이 함유하고 기관과의 에칭 선택성이 높은 재료를 이용하면, k 값이 높아지고 기관 반사가 높아지지만, 규소 함유 레지스트 하층막으로서 적절한 k 값이 되는 흡수를 갖게 함으로써 반사를 억제할 수 있게 되어, 기관 반사를 0.5% 이하로 할 수 있다. 반사 방지 효과가 있는 규소 함유 레지스트 하층막으로서, 248 nm, 157 nm 노광을 위해 안트라센, 193 nm 노광을 위해 페닐기 또는 규소-규소 결합을 갖는 흡광기를 펜던트하고 산 혹은 열에 의해 가교되는 폴리실록산이 바람직하게 이용된다.
- [0166] 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 유기 반사 방지막(BARC)을 형성하여도 좋고, 이 경우, 피가공체 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소 함유 레지스트 하층막 재료를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 규소 함유 레지스트 하층막 상에 BARC를 형성하는 공정, 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 규소 함유 레지스트 하층막에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 규소 함유 레지스트 하층막을 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 전사된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정에 의해, 상기 피가공체에 패턴을 형성할 수 있다.
- [0167] 또한, 레지스트 하층막으로서 무기 하드 마스크를 형성하여도 좋고, 이 경우에는, 피가공 기관 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정, 상기 무기 하드 마스크 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 무기 하드 마스크를 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정에 의해, 상기 피가공체에 패턴을 형성할 수 있다.
- [0168] 상기한 바와 같이, 유기막 상에 무기 하드 마스크를 형성하는 경우는, CVD법이나 ALD법 등으로 규소산화막, 규소질화막, 및 규소산화질화막(SiON막)을 형성할 수 있다. 규소질화막의 형성 방법은, 예컨대 일본 특허 공개 제 2002-334869호 공보, 국제 공개 제 2004/066377호 팜플렛에 기재되어 있다. 무기 하드 마스크의 막 두께는 5~200 nm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100 nm이다. 또한, 무기 하드 마스크로서는, 반사 방지막으로서의 효과가 높은 SiON막이 가장 바람직하게 이용된다. SiON막을 형성할 때의 기관 온도는 300~500℃가 되기 때문에, 유기막은 300~500℃의 온도에 견딜 필요가 있다. 본 발명에서 이용하는 유기막 형성용 조성물은, 높은

내열성을 갖고 있어 300℃~500℃의 고온에 견딜 수 있기 때문에, CVD법 또는 ALD법으로 형성된 무기 하드 마스크와, 회전 도포법으로 형성된 유기막의 조합이 가능하다.

- [0169] 또한, BARC를 이용한 4층 레지스트 프로세스도 적합하고, 이 경우, 피가공체 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하는 공정, 상기 유기막 상에 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막으로부터 선택되는 무기 하드 마스크를 형성하는 공정, 상기 무기 하드 마스크 상에 BARC를 형성하는 공정, 상기 BARC 상에 포토레지스트 조성물을 이용하여 레지스트 상층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 공정, 상기 회로 패턴이 형성된 레지스트 상층막을 마스크로 하여 상기 BARC와 상기 무기 하드 마스크에 순차 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 무기 하드 마스크를 마스크로 하여 상기 유기막에 에칭으로 패턴 전사하는 공정, 상기 패턴이 형성된 유기막을 마스크로 하여 상기 피가공체를 에칭하여 상기 피가공체에 패턴을 형성하는 공정에 의해, 상기 피가공체에 패턴을 형성할 수 있다.
- [0170] 상기한 바와 같이, 무기 하드 마스크 상에 레지스트 상층막으로서 포토레지스트막을 형성하여도 좋지만, 무기 하드 마스크 상에 BARC를 스핀 코트에 의해 형성하고, 그 위에 레지스트 상층막을 형성하여도 좋다. 특히, 무기 하드 마스크로서 SiON막을 이용한 경우, SiON막과 BARC의 2층의 반사 방지막에 의해 1.0을 초과하는 고NA의 액침 노광에 있어서도 반사를 억제할 수 있게 된다. BARC를 형성하는 또 하나의 메리트로서는, SiON막 바로 위에서 포토레지스트 패턴의 트레일링을 저감시키는 효과가 있는 것이다.
- [0171] 상기 3층 레지스트 프로세스에 있어서의 레지스트 상층막은, 포지티브형이나 네거티브형 어느 쪽이라도 좋고, 통상 이용되고 있는 포토레지스트 조성물과 같은 것을 이용할 수 있다. 포토레지스트 조성물을 스핀 코트 후, 프리베이킹을 행하는데, 60~180℃에서 10~300초의 범위가 바람직하다. 그 후 통상적인 방법에 따라 노광을 행하고, 포스트 익스포저 베이킹(PEB), 현상을 더 행하여, 레지스트 패턴을 얻는다. 또한, 레지스트 상층막의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 30~500 nm가 바람직하고, 50~400 nm가 보다 바람직하다.
- [0172] 또한, 노광 광으로서, 파장 300 nm 이하의 고 에너지선, 구체적으로는 248 nm, 193 nm, 157 nm의 엑시머 레이저, 3~20 nm의 연X선, 전자빔, X선 등을 들 수 있다. 또한, 나노 임프린트, 이들의 조합을 이용할 수 있다.
- [0173] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 레지스트 상층막에 회로 패턴을 형성하는 방법으로서, 파장이 10 nm 이상 300 nm 이하인 광 리소그래피, 전자선에 의한 직접 묘화, 나노 임프린팅 또는 이들의 조합을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0174] 또한, 회로 패턴의 형성에 있어서, 알칼리 현상 또는 유기 용제에 의해 회로 패턴을 현상하는 것이 바람직하다.
- [0175] 다음에, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭을 행한다. 3층 레지스트 프로세스에 있어서의 규소 함유 레지스트 하층막이나 무기 하드 마스크의 에칭은, 플루오로카본계의 가스를 이용하여 상층 레지스트 패턴을 마스크로 하여 행한다. 이것에 의해, 규소 함유 레지스트 하층막 패턴이나 무기 하드 마스크 패턴을 형성한다.
- [0176] 이어서, 얻어진 규소 함유 레지스트 하층막 패턴이나 무기 하드 마스크 패턴을 마스크로 하여, 유기막의 에칭 가공을 행한다.
- [0177] 다음의 피가공 기판 등의 피가공체의 에칭도, 통상적인 방법에 의해 행할 수 있고, 예컨대 피가공 기판이 SiO<sub>2</sub>, SiN, 실리카계 저유전을 절연막이면, 프론트 가스를 주체로 한 에칭, 피가공 기판이 p-Si나 Al, W이면, 염소계, 브롬계 가스를 주체로 한 에칭을 행한다. 기판 가공을 프론트 가스로 에칭한 경우, 3층 레지스트 프로세스에 있어서의 규소 함유 레지스트 하층막 패턴은 기판 가공과 동시에 박리된다. 염소계, 브롬계 가스로 기판을 에칭한 경우는, 규소 함유 레지스트 하층막 패턴의 박리는 기판가공 후에 프론트 가스에 의한 드라이 에칭 박리를 별도로 행할 필요가 있다.
- [0178] 본 발명의 유기막 형성용 조성물에 의해 얻어지는 유기막은, 이들 피가공 기판 에칭시의 에칭 내성이 우수한 특징이 있다.
- [0179] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 피가공체로서, 반도체 장치 기판, 금속막, 금속 탄화막, 금속 산화막, 금속 질화막, 금속 산화탄화막 또는 금속 산화질화막을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0180] 또한, 상기 금속으로서, 규소, 티탄, 텅스텐, hafnium, 지르코늄, 크롬, 게르마늄, 코발트, 구리, 은, 금, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 비소, 팔라듐, 철, 탄탈, 이리듐, 몰리브덴, 루테튬 또는 이들의 합금을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0181] 또한, 피가공 기판으로서, 특별히 한정되지 않지만, Si, α-Si, p-Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, W, TiN, Al 등의 기



판이나, 상기 기판 상에 피가공층이 성막된 것 등이 이용된다. 피가공층으로서는, Si, SiO<sub>2</sub>, SiON, SiN, p-Si, α-Si, W, W-Si, Al, Cu, Al-Si 등 각종 Low-k막 및 그 스토퍼막이 이용되고, 통상 바람직하게는 50~10,000 nm, 보다 바람직하게는 100~5,000 nm의 두께로 형성할 수 있다. 또한, 피가공층을 성막하는 경우, 기판과 피가공층은, 다른 재질의 것이 이용된다.

[0182] 또한, 피가공 기판으로서, 높이 30 nm 이상의 구조체 또는 단차를 갖는 피가공 기판을 이용하는 것이 바람직하다.

[0183] 3층 레지스트 프로세스의 일례에 대해서, 도 1을 이용하여 구체적으로 나타내면 하기와 같다.

[0184] 3층 레지스트 프로세스의 경우, 도 1의 (A)에 도시된 바와 같이, 기판(1) 상에 적층된 피가공층(2) 상에 본 발명의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막(3)을 형성한 후, 규소 함유 레지스트 하층막(4)을 형성하고, 그 위에 레지스트 상층막(5)을 형성한다.

[0185] 이어서, 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이, 레지스트 상층막의 소용 부분(6)을 노광하고, PEB 및 현상을 행하여 레지스트 패턴(5a)을 형성한다[도 1의 (C)]. 이 얻어진 레지스트 패턴(5a)을 마스크로 하고, CF계 가스를 이용하여 규소 함유 레지스트 하층막(4)을 에칭 가공하여 규소 함유 레지스트 하층막 패턴(4a)을 형성한다[도 1의 (D)]. 레지스트 패턴(5a)을 제거한 후, 이 얻어진 규소 함유 레지스트 하층막 패턴(4a)을 마스크로 하여 유기막(3)을 산소 플라즈마 에칭하고, 유기막 패턴(3a)을 형성한다[도 1의 (E)]. 또한 규소 함유 레지스트 하층막 패턴(4a)을 제거한 후, 유기막 패턴(3a)을 마스크로 피가공층(2)을 에칭 가공하고, 패턴(2a)을 더 형성한다[도 1의 (F)].

[0186] 무기 하드 마스크를 이용하는 경우, 규소 함유 레지스트 하층막(4)이 무기 하드 마스크이며, BARC를 까는 경우는 규소 함유 레지스트 하층막(4) 또는 무기 하드 마스크와 레지스트 상층막(5) 사이에 BARC층을 설치한다. BARC의 에칭은 규소 함유 레지스트 하층막(4)의 에칭에 앞서 연속해서 행해지는 경우도 있고, BARC만의 에칭을 행하고 나서 에칭 장치를 바꾸는 등으로 규소 함유 레지스트 하층막(4)의 에칭을 행할 수 있다.

[0187] 이와 같이, 본 발명의 패턴 형성 방법이라면, 다층 레지스트 프로세스에 있어서, 피가공 기판에 미세한 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다.

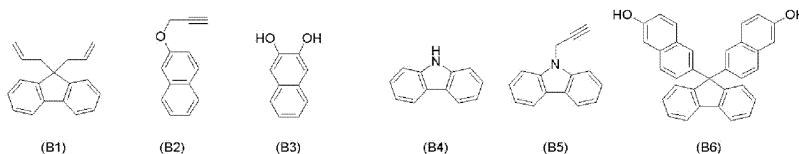
[0188] **실시예**

[0189] 이하, 합성예, 비교 합성예, 실시예, 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하였으나, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 분자량 및 분산도로서는, 테트라히드로푸란을 용리액으로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn)을 구하여, 분산도(Mw/Mn, 분자량 분포라고도 칭함)를 구하였다.

[0190] 합성예 중합체의 합성

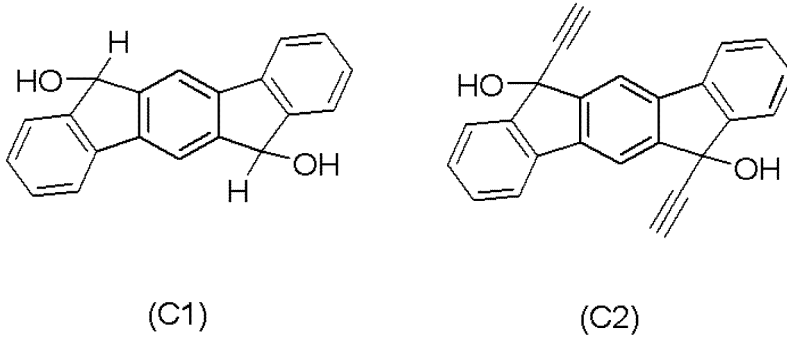
[0191] 중합체 (A1)~(A15)의 합성에는, 하기에 나타내는 화합물군 B: (B1)~(B6), 화합물군 C: (C1)~(C2)를 이용하였다.

[0192] 화합물군 B:



[0193]

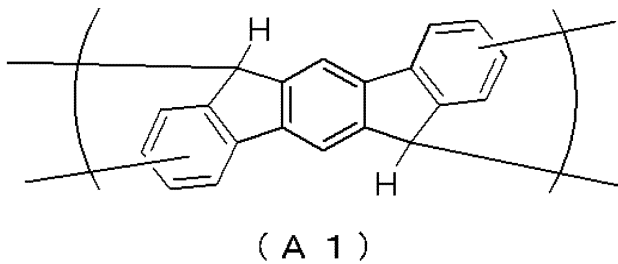
[0194] 화합물 C:



[0195]

[0196] [합성예 1] 중합체(A1)의 합성

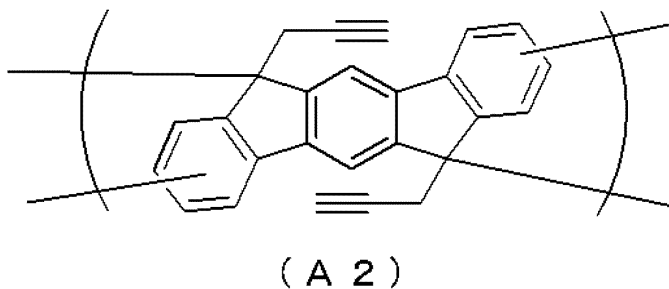
[0197] 화합물(C1)을 50.0 g 및 1,2-디클로로에탄 300 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 33.6 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 500 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 테트라히드로푸란(THF) 150 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 500 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 300 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A1)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3820, Mw/Mn=2.63이었다.



[0198]

[0199] [합성예 2] 중합체(A2)의 합성

[0200] 합성예 1에서 합성한 중합체(A1)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.7 g, 25% 수산화나트륨 수용액 38.4 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 프로파길브로마이드 19.0 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 3.0% 질산 수용액 50 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A2)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=4470, Mw/Mn=2.86이었다.

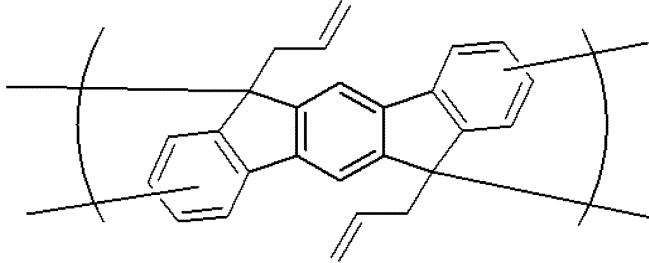


[0201]

[0202] [합성예 3] 중합체(A3)의 합성

[0203] 합성예 1에서 합성한 중합체(A1)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.7 g, 25% 수산화나트륨 수용액 38.4 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다.

알릴브로마이드 19.3 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 3.0% 질산 수용액 50 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A3)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=4260, Mw/Mn=2.74였다.



( A 3 )

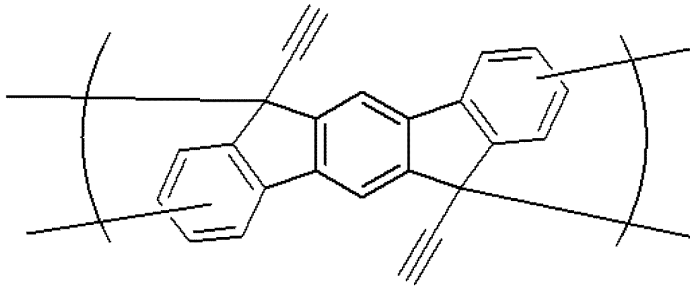
[0204]

[0205]

[합성예 4] 중합체(A4)의 합성

[0206]

화합물(C2)을 50.0 g 및 1,2-디클로로에탄 300 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 28.7 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 500 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 150 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 500 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 300 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A4)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3980, Mw/Mn=2.63이었다.



( A 4 )

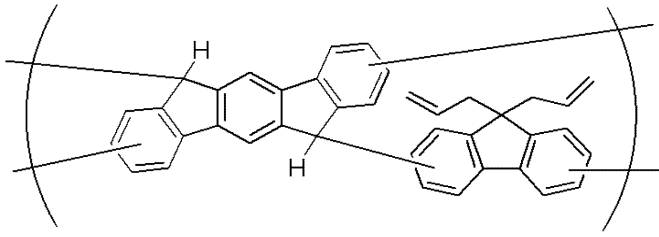
[0207]

[0208]

[합성예 5] 중합체(A5)의 합성

[0209]

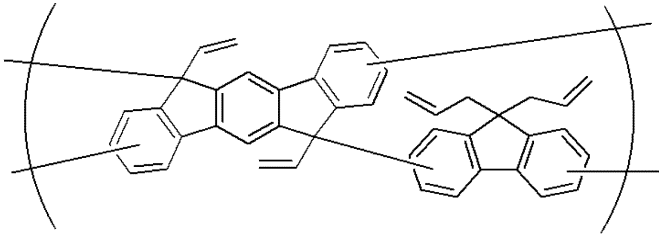
화합물(B1)을 36.1 g, 화합물(C2)을 30.0 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 20.1 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A5)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2380, Mw/Mn=2.45였다.



(A 5)

[합성예 6] 중합체(A6)의 합성

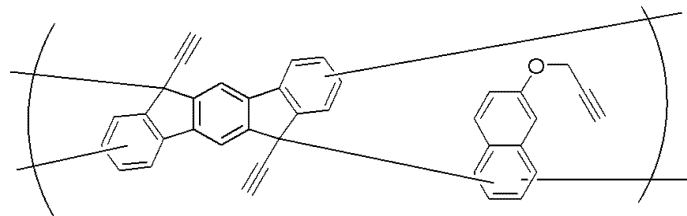
합성예 5에서 합성한 중합체(A5)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.3 g, 25% 수산화나트륨 수용액 16.1 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 비닐브로마이드 7.2 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 3.0% 질산수용액 50 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A6)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2960, Mw/Mn=2.65였다.



(A 6)

[합성예 7] 중합체(A7)의 합성

화합물(B2)을 22.9 g, 화합물(C2)을 30.0 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 17.2 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조하였다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A7)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2450, Mw/Mn=2.58이었다.



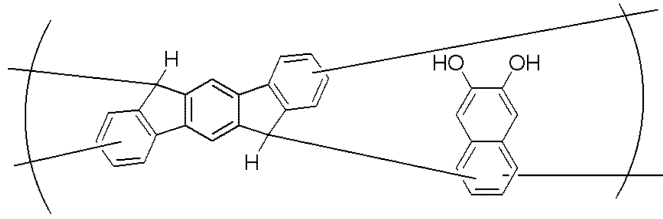
(A 7)

[합성예 8] 중합체(A8)의 합성

화합물(B3)을 23.5 g, 화합물(C1)을 30.0 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 20.1 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수



하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A8)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2150, Mw/Mn=2.24였다.



( A 8 )

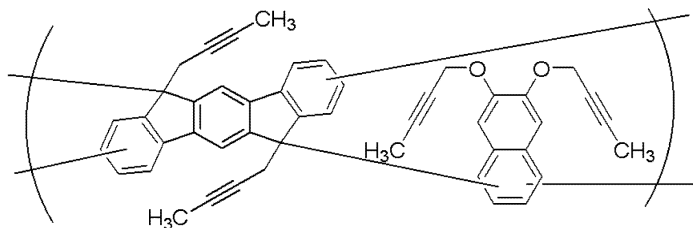
[0220]

[0221]

[합성에 9] 중합체(A9)의 합성

[0222]

합성에 8에서 합성한 중합체(A8)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.7 g, 25% 수산화나트륨 수용액 27.0 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 2-부티닐브로마이드 22.4 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 5.0% 질산 수용액 100 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A9)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3120, Mw/Mn=2.61이었다.



( A 9 )

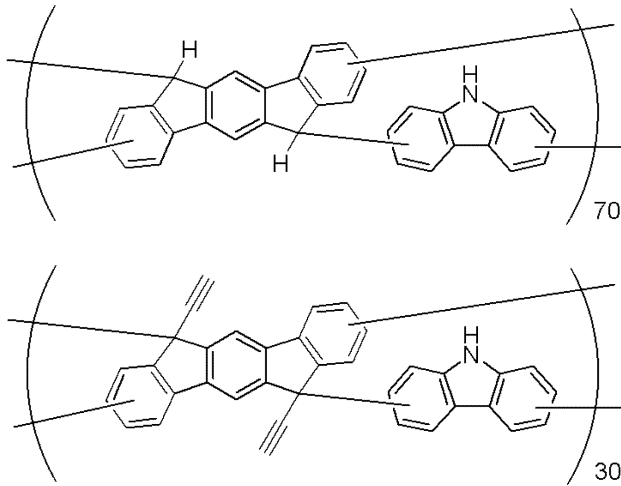
[0223]

[0224]

[합성에 10] 중합체(A10)의 합성

[0225]

화합물(B4)을 17.8 g, 화합물(C1)을 21.0 g, 화합물(C2)을 10.5 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 20.1 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A10)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2720, Mw/Mn=3.11이었다.



(A 1 0)

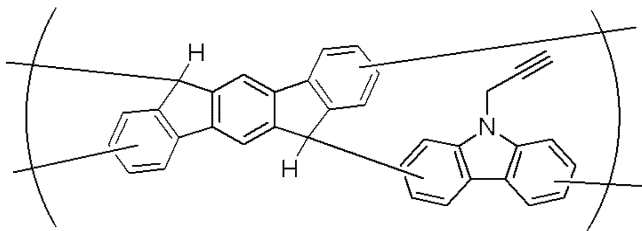
[0226]

[0227]

[합성에 11] 중합체(A11)의 합성

[0228]

화합물(B5)을 29.0 g, 화합물(C1)을 30.0 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 20.1 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A11)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2230, Mw/Mn=2.15였다.



(A 1 1)

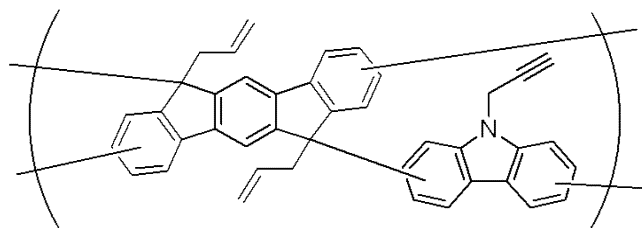
[0229]

[0230]

[합성에 12] 중합체(A12)의 합성

[0231]

합성에 11에서 합성한 중합체(A11)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.4 g, 25% 수산화나트륨 수용액 12.1 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 알릴브로마이드 9.2 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 3.0% 질산 수용액 50 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A12)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3020, Mw/Mn=2.43였다.

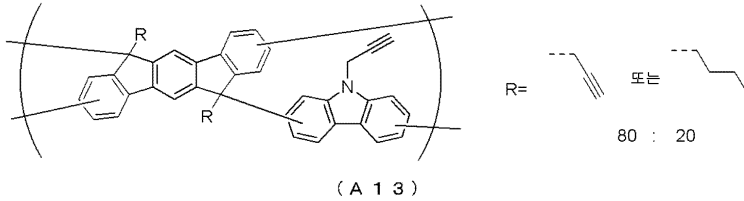


(A 1 2)

[0232]

[0233] [합성예 13] 중합체(A13)의 합성

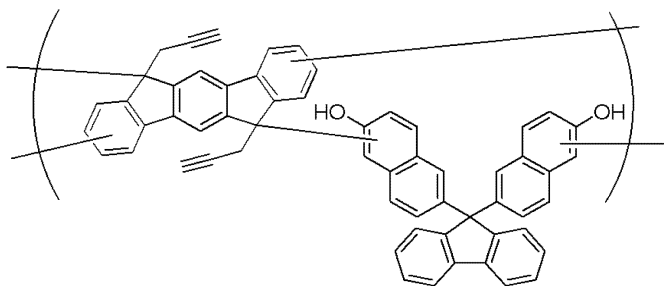
[0234] 합성예 11에서 합성한 중합체(A11)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.4 g, 25% 수산화나트륨 수용액 12.1 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 부틸브로마이드 1.0 g을 천천히 적하한 후, 내부 온도 50℃에서 8시간 동안 반응시킨 후, 프로파길브로마이드 8.1 g을 천천히 더 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 3.0% 질산 수용액 50 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A13)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3140, Mw/Mn=2.57이었다.



[0235]

[0236] [합성예 14] 중합체(A14)의 합성

[0237] 화합물(B6)을 40.9 g, 화합물(C1)을 20.0 g 및 1,2-디클로로에탄 400 g을 질소 분위기 하 내부 온도 70℃에서 현탁액으로 하였다. 메탄술폰산 13.4 g을 천천히 첨가하고, 발열이 그치는 것을 확인한 후, 내부 온도 70℃로 승온하여 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 600 g을 첨가하고, 유기층을 순수 200 g으로 6회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 200 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 600 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 400 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A14)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2640, Mw/Mn=2.24였다.

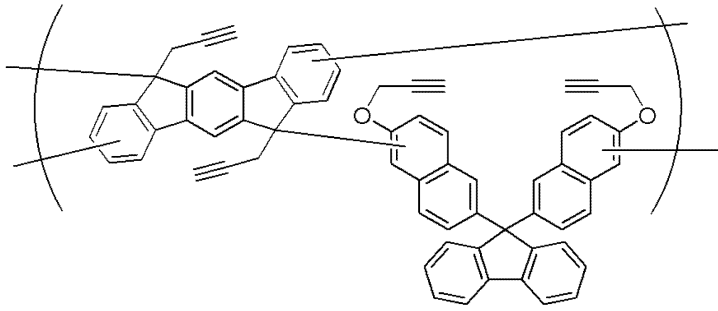


[0238]

[0239]

[0240] [합성예 15] 중합체(A15)의 합성

[0241] 합성예 14에서 합성한 중합체(A14)를 10.0 g, 테트라부틸암모늄아이오다이드 0.4 g, 25% 수산화나트륨 수용액 15.3 g, 톨루엔 50 g, 테트라히드로푸란 50 g을 질소 분위기 하, 내부 온도 50℃에서 균일 분산액으로 하였다. 프로파길브로마이드 11.4 g을 천천히 적하하고, 내부 온도 50℃에서 24시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 100 g을 첨가하고, 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 5.0% 질산 수용액 100 g으로 2회, 순수 50 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하고, 메탄올 150 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 폴리머를 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (A15)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3370, Mw/Mn=2.28이었다.



( A 1 5 )

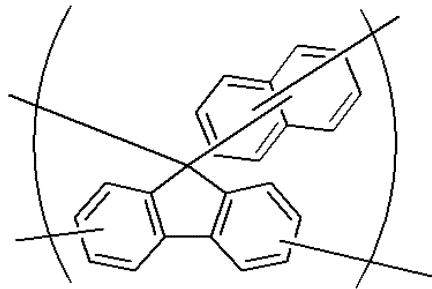
[0242]

[0243]

[비교 합성에 1] 중합체(R1)의 합성

[0244]

질소 분위기 하, 나프탈렌 12.8 g, 9-플루오레논 18.0 g을 첨가하고, 230℃까지 승온시켜 8시간 동안 반응을 행하였다. 반응 개시 직후부터 1시간 간격으로 메탄술폰산 0.25 ml를 모두 8회, 반응액에 첨가하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 반응액에 톨루엔 40 g을 첨가하고, 순수로 6회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF(테트라히드로푸란) 100 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 300 g에 정출시켰다. 침강한 결정을 여과로 분별하고, 메탄올 200 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 결정을 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (R1)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=2130, Mw/Mn=2.61이었다.



( R 1 )

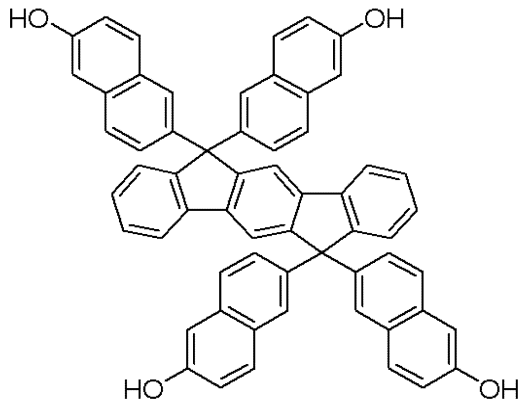
[0245]

[0246]

[비교 합성에 2] 화합물(R2)의 합성

[0247]

질소 분위기 하, 인데노[1,2-b]플루오렌-6,12-디온 10.0 g, 2-나프톨 40.9 g, 1,2-디클로로에탄 150 ml를 첨가하여 0℃에서 균일 분산액으로 한 후, 메탄술폰산 16.1 g과 3-메르캅토프로피온산 1.3 g의 혼합액을 천천히 적하하고, 60℃에서 6시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시키고, 거기에 메틸이소부틸케톤 300 g과 순수 100 g을 첨가하여 잠시 교반한 후, 불용분을 여과 분별하고 수층을 제거하였다. 또한 유기층을 순수 100 g으로 5회 세정을 행하고, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 아세트산에틸 100 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 메탄올 400 g에 정출시켰다. 침강한 결정을 여과로 분별하고, 메탄올 100 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 결정을 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (R2)를 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=860, Mw/Mn=1.02였다.



( R 2 )

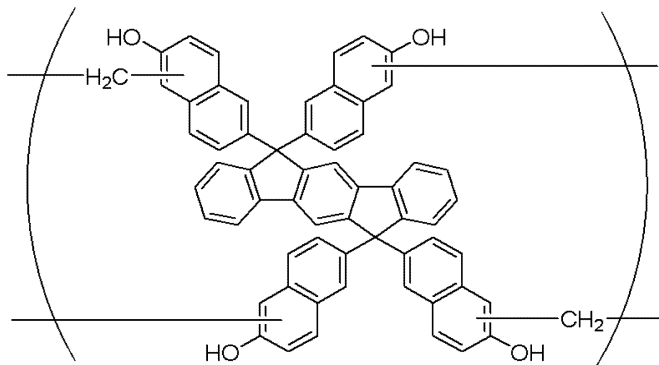
[0248]

[0249]

[비교 합성예 3] 중합체(R3)의 합성

[0250]

질소 분위기 하, 비교 합성예 2에서 합성한 화합물(R2) 10.0 g, 37% 포르말린 수용액 0.5 g, 및 2-메톡시-1-프로판올 40 g을 첨가하여 내부 온도 80℃에서 균일 용액으로 한 후, 20 중량% 파라톨루엔술폰산의 PGME 용액 1.0 g을 천천히 첨가하고, 내부 온도 110℃에서 8시간 동안 반응을 행하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 메틸이소부틸 케톤 200 g을 첨가하고, 유기층을 순수 50 g으로 5회 세정한 후, 유기층을 감압 건조시켰다. 잔사에 THF 40 g을 첨가하여 균일 용액으로 한 후, 헥산 100 g으로 폴리머를 재침시켰다. 침강한 폴리머를 여과로 분별하고, 헥산 80 g으로 2회 세정을 행하여 회수하였다. 회수한 결정을 70℃에서 진공 건조시킴으로써 (R3)을 얻었다. GPC에 의해 중량 평균 분자량(Mw), 분산도(Mw/Mn)를 구한 결과, Mw=3100, Mw/Mn=3.23이었다.



( R 3 )

[0251]

[0252]

상기에서 얻어진 중합체 및 화합물의 구조식, 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)를 표 1 및 2에 일람으로 하여 나타낸다.

표 1

합성예	중합체 또는 화합물	Mw	Mw/Mn	합성예	중합체 또는 화합물	Mw	Mw/Mn
1	(A 1)	3820	2.63	6	(A 6)	2960	2.65
2	(A 2)	4470	2.88	7	(A 7)	2450	2.58
3	(A 3)	4260	2.74	8	(A 8)	2150	2.24
4	(A 4)	3980	2.63	9	(A 9)	3120	2.61
5	(A 5)	2380	2.45	10	(A 10)	2720	3.11

[0253]

표 2

합성예	중합체 또는 화합물	Mw	Mw/Mn	합성예	중합체 또는 화합물	Mw	Mw/Mn
11	(A 11)	2230	2.15	15	(A 15)	3870	2.28
12	(A 12)	3020	2.43	비교 합성예 1	(R 1)	2130	2.61
13	(A 13)	3140	2.57	비교 합성예 2	(R 2)	860	1.02
14	(A 14)	2640	2.24	비교 합성예 3	(R 3)	3100	3.23

[0254]

[0255]

유기막 형성용 조성물(UDL-1~17, 비교 UDL1~4)의 조제

[0256]

상기 중합체 또는 화합물 (A1)~(A15) 및 (R1)~(R3), 첨가제로서 가교제(XL), 산발생제(AG), 고비점 용제로서 (S1) 1,6-디아세톡시헥산: 비점 260℃ 및 (S2) 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르: 비점 242℃를 이용하여, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 또는 시클로헥산(CyHO), FC-4430[스미토모쓰리엠(주) 제조] 0.1 질량%를 포함하는 용매 중에 표 3에 나타내는 비율로 용해시키고, 0.1 μm의 불소 수지제의 필터로 여과함으로써 유기막 형성용 조성물(UDL-1~17, 비교 UDL-1~4)을 각각 조제하였다.

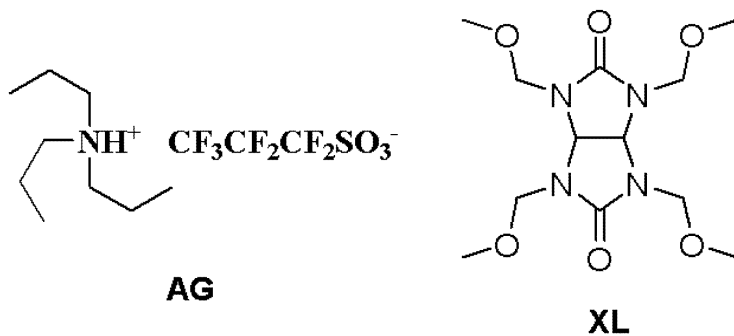
표 3

유기막 형성용 조성물	중합제 또는 화합물 (질량부)	첨가제(질량부)	고비점 용제(질량부)	용제(질량부)
UDL-1	A 1 (10)	-	-	CyHO (90)
UDL-2	A 2 (10)	-	-	CyHO (90)
UDL-3	A 3 (10)	-	-	CyHO (90)
UDL-4	A 4 (10)	-	-	CyHO (90)
UDL-5	A 5 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-6	A 6 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-7	A 7 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-8	A 8 (10)	-	-	PGMEA (90)
UDL-9	A 9 (10)	-	-	PGMEA (90)
UDL-10	A 10 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-11	A 11 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-12	A 12 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-13	A 13 (10)	-	-	PGMEA (45) CyHO (45)
UDL-14	A 14 (10)	-	-	PGMEA (90)
UDL-15	A 15 (10)	-	-	PGMEA (90)
UDL-16	A 1 (10)	-	S 1 (10)	PGMEA (80)
UDL-17	A 10 (10)	-	S 2 (10)	PGMEA (80)
비교UDL-1	R 1 (10)	-	-	CyHO (90)
비교UDL-2	R 1 (10)	AG (0.5) XL (0.5)	-	CyHO (90)
비교UDL-3	R 2 (10)	-	-	PGMEA (90)
비교UDL-4	R 3 (10)	-	-	PGMEA (90)

[0257]

[0258]

비교 UDL-2에 이용한 산발생제(AG), 가교제(XL)의 구조식을 이하에 나타낸다.



[0259]

[0260]

실시예 1 용매 내성 측정

[0261]

조제한 UDL-1~17, 비교 UDL-1~4를 실리콘 기판 상에 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 베이킹한 후, 막 두께를 측정하고, 그 위에 PGMEA 용매를 디스펜스하고, 30초간 방치하여 스핀 드라이하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여 PGMEA를 증발시키고, PGMEA 처리 전후의 막 두께를 측정하였다. 성막 후의 막 두께와 PGMEA 처리 후의 막 두께를 이용하여 잔막률을 구하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	유기막 형성용 조성물	성막 후 막 두께: a (Å)	PGMEA 처리 후 막 두께: b (Å)	b/a x 100 (%)
실시예 1-1	UDL-1	1998	1994	99.8
실시예 1-2	UDL-2	2007	2004	99.9
실시예 1-3	UDL-3	2007	2004	99.9
실시예 1-4	UDL-4	2015	2013	99.9
실시예 1-5	UDL-5	1997	1992	99.7
실시예 1-6	UDL-6	1986	1982	99.8
실시예 1-7	UDL-7	2010	2003	99.7
실시예 1-8	UDL-8	1998	1992	99.7
실시예 1-9	UDL-9	2015	2011	99.8
실시예 1-10	UDL-10	2014	2008	99.7
실시예 1-11	UDL-11	2003	1999	99.8
실시예 1-12	UDL-12	1988	1984	99.8
실시예 1-13	UDL-13	1999	1995	99.8
실시예 1-14	UDL-14	1991	1988	99.8
실시예 1-15	UDL-15	1994	1990	99.8
실시예 1-16	UDL-16	1986	1981	99.7
실시예 1-17	UDL-17	2014	2008	99.7
비교예 1-1	비교 UDL-1	1998	1370	68.6
비교예 1-2	비교 UDL-2	2000	1981	99.1
비교예 1-3	비교 UDL-3	2007	1999	99.6
비교예 1-4	비교 UDL-4	2003	1997	99.7

[0262]

[0263]

표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합체를 이용한 유기막(실시예 1-1~1-17)은, PGMEA 처리 후의 잔막물이 99% 이상이며, 열처리에 의해 가교 반응이 일어나 충분한 용제 내성을 발현하고 있다는 것을 알 수 있다. 그에 반해 중합체(R1)만을 이용한 (비교 UDL-1)은 가교 부위가 없기 때문에 중합체 단독으로는 용제 내성이 발현되지 않고, 용제 내성을 발현시키기 위해서는 산발생제와 가교제를 첨가할 필요가 있었다. 이들의 결과로부터 본 발명의 중합체 중에 도입한 부분 구조가 열가교기로서 유효하게 기능하고 있다는 것을 알 수 있다.

[0264]

실시예 2 정도 측정

[0265]

상기 UDL-1~17, 비교 UDL-1~4를 실리콘 기판 상에 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 200 nm의 도포막을 형성하였다. 이들 막을 도요테크니카사 제조 나노인텐터 SA2형 장치로 나노인텐테이션 시험을 행하여, 상기 도포막의 경도를 측정하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다



표 5

	유기막 형성용 조성물	경도 (Gpa)
실시예 2-1	UDL-1	0.75
실시예 2-2	UDL-2	0.75
실시예 2-3	UDL-3	0.76
실시예 2-4	UDL-4	0.79
실시예 2-5	UDL-5	0.69
실시예 2-6	UDL-6	0.70
실시예 2-7	UDL-7	0.75
실시예 2-8	UDL-8	0.67
실시예 2-9	UDL-9	0.68
실시예 2-10	UDL-10	0.71
실시예 2-11	UDL-11	0.71
실시예 2-12	UDL-12	0.70
실시예 2-13	UDL-13	0.68
실시예 2-14	UDL-14	0.65
실시예 2-15	UDL-15	0.68
실시예 2-16	UDL-16	0.74
실시예 2-17	UDL-17	0.63
비교예 2-1	비교 UDL-1	0.45
비교예 2-2	비교 UDL-2	0.48
비교예 2-3	비교 UDL-3	0.54
비교예 2-4	비교 UDL-4	0.58

[0266]

[0267]

표 5에 나타난 바와 같이 실시예 2-1~2-17은 비교예 2-1~2-4에 비해 경도가 크고, 실시예 2-1~2-17의 중합체는 비교예 2-1~2-4에 이용한 중합체 및 화합물에 비해, 보다 치밀하고 강도가 높은 막을 형성할 수 있다는 것이 확인되었다. 상기 UDL-1~17의 경화 후의 막은 고탄소 밀도의 인데노플루오렌 구조를 포함하고, 또한, 반복 단위마다 가교 구조가 도입되어 있어 치밀한 막을 형성할 수 있기 때문에 경도가 높은 결과가 되었다. 그에 반해 비교예 2-1에 이용한 중합체(R1)는 고탄소 밀도이지만, 중합체 자체에는 열경화성이 없기 때문에 막경도가 높은 값이 되지 않았다. 또한, 중합체(R1)는 가교제를 이용하여 용제 내성을 발현시킬 수 있지만, 가교제에 의해 중합체의 탄소 밀도가 손상되기 때문에, 경화막이 된 후에도 경도가 크게 상승하는 결과가 되지는 않았다. 비교예 2-3에서 이용한 화합물(R2), 비교예 2-4에서 이용한 중합체(R3)는 표 5에 나타난 바와 같이 가교제의 첨가 없이 경화막을 형성할 수 있지만 본 발명의 중합체에 비해 경도가 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0268]

실시예 3 에칭 시험

[0269]

[CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>계 가스에 의한 에칭 시험]

[0270]

상기 UDL-1~17, 비교 UDL-1~4를 실리콘 기판 상에 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 베이킹하여, 막 두께 200 nm가 되도록 유기막을 형성한 후, 하기 조건으로 CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>계 가스에 의한 에칭 시험을 행하였다. 이 경우, 도쿄일렉트론 주식회사 제조 드라이 에칭 장치 TE-8500을 이용하여, 에칭 전후의 폴리머막의 막 두께차를 구하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0271]

에칭 조건은 하기에 나타내는 바와 같다.

[0272]

챔버 압력 40.0 Pa

[0273]

RF 파워 1,000 W

- [0274] CHF<sub>3</sub> 가스 유량 10 ml/min
- [0275] CF<sub>4</sub> 가스 유량 100 ml/min
- [0276] He 가스 유량 200 ml/min
- [0277] 시간 20 sec
- [0278] 표 6에 있어서, 비교 UDL-1의 CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>계 가스에 의한 에칭에 의해 감소한 막 두께를 100으로 했을 때의 실시예, 비교예의 각각의 막감소를 비율로서 나타내었다. 그 비율이 작을수록, 에칭 내성이 우수하다.
- [0279] [O<sub>2</sub>계 가스에 의한 에칭 시험]
- [0280] 상기 UDL-1~17, 비교 UDL-1~4를 실리콘 기판 상에 도포하고, 공기 분위기 하, 대기중, 350℃에서 60초간 베이 크하여, 막 두께 200 nm가 되도록 유기막을 형성하고, 하기 조건으로 O<sub>2</sub>계 가스에 의한 에칭 시험을 행하였다. 이 경우, 도쿄일렉트론 주식회사 제조 드라이 에칭 장치 TE-8500을 이용하여, 에칭 전후의 폴리머막의 막 두께 차를 구하였다. 결과를 표 6에 함께 나타낸다.
- [0281] 에칭 조건은 하기에 나타내는 바와 같다.
- [0282] 챔버 압력 40.0 Pa
- [0283] RF 파워 100 W
- [0284] O<sub>2</sub> 가스 유량 30 ml/min
- [0285] N<sub>2</sub> 가스 유량 70 ml/min
- [0286] 시간 60 sec
- [0287] CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>계 가스에 의한 에칭 시험과 마찬가지로, 표 6에 있어서, 비교 UDL-1의 O<sub>2</sub>계 가스에 의한 에칭에 의해 감소한 막 두께를 100으로 했을 때의 실시예, 비교예의 각각의 막감소를 비율로서 나타내었다. 그 비율이 작을수록, 에칭 내성이 우수하다.

표 6

	유기막 형성용 조성물	CF <sub>4</sub> /CHF <sub>3</sub> 계 가스에 의한 에칭 시험		O <sub>2</sub> 계 가스에 의한 에칭 시험	
		막 두께 감소량 (A)	비교예 2-1을 100%로 했을 때의 막의 감소량	막 두께 감소량 (A)	비교예 2-1을 100%로 했을 때의 막의 감소량
실시예 3-1	UDL-1	794	88%	1115	88%
실시예 3-2	UDL-2	811	90%	1140	90%
실시예 3-3	UDL-3	794	88%	1126	89%
실시예 3-4	UDL-4	790	88%	1120	88%
실시예 3-5	UDL-5	815	91%	1148	90%
실시예 3-6	UDL-6	817	91%	1158	91%
실시예 3-7	UDL-7	824	92%	1170	92%
실시예 3-8	UDL-8	841	94%	1196	94%
실시예 3-9	UDL-9	835	93%	1184	93%
실시예 3-10	UDL-10	830	92%	1170	92%
실시예 3-11	UDL-11	818	91%	1161	91%
실시예 3-12	UDL-12	821	91%	1153	91%
실시예 3-13	UDL-13	820	91%	1160	91%
실시예 3-14	UDL-14	848	94%	1191	94%
실시예 3-15	UDL-15	835	93%	1184	93%
실시예 3-16	UDL-16	798	89%	1133	89%
실시예 3-17	UDL-17	836	93%	1186	93%
비교예 3-1	비교 UDL-1	898	100%	1270	100%
비교예 3-2	비교 UDL-2	987	110%	1413	111%
비교예 3-3	비교 UDL-3	927	103%	1299	102%
비교예 3-4	비교 UDL-4	926	103%	1304	103%

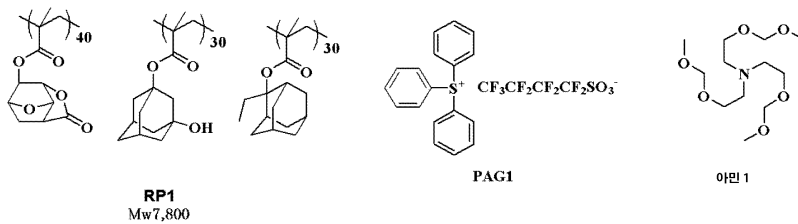
[0288]

[0289] 표 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 3-1~3-17과 비교예 3-1을 비교하면 CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>계 가스, O<sub>2</sub>계 가스의 어느 에칭 시험에 있어서나, 비교 UDL-1에 비해 에칭후의 막의 감소량이 작아, 에칭 내성이 우수한 막이 형성되고 있다는 것을 알 수 있다. 비교예 3-1과 3-2를 비교하면 가교제를 이용하여 경화막을 형성한 비교예 3-2에 있어서는, 가교제의 첨가에 의해 막의 탄소 함량이 저하됨으로써 에칭 내성이 약 10% 손상되는 결과가 되었다. 또한, 본 발명의 중합체를 이용한 실시예 3-1~3-17과 비교 합성예의 중합체 및 화합물을 이용한 비교예 3-1~3-4를 비교하면 경도의 측정 결과로부터 시사되는 바와 같이, 본 발명의 중합체는 고탄소 밀도 또한 열가교에 의해 치밀한 경화막으로 되어 있기 때문에 에칭 후의 막 두께 감소가 억제되고 있고, 에칭 내성이 우수한 결과가 되었다.

[0290] 실시예 4 패턴 에칭 시험

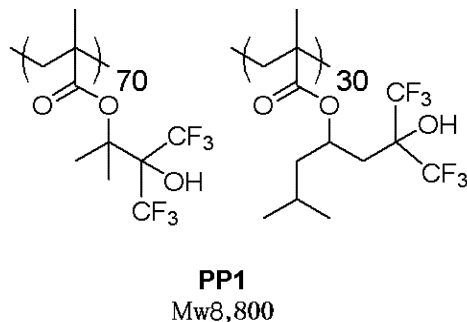
[0291] 상기 UDL1-1~17, 비교 UDL1-1~4를 막 두께 200 nm의 SiO<sub>2</sub>막이 형성된 직경 300 mm의 Si 웨이퍼 기판 상에 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 베이킹한 후의 막 두께 200 nm가 되도록 유기막을 형성하였다. 그 위에 규소 함유 레지스트 하층막 재료(SOG-1)를 도포하고 220℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 35 nm의 규소 함유 레지스트 하층막을 형성하고, 레지스트 상층막 재료(ArF용 SL 레지스트)를 도포하고, 105℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 100 nm의 레지스트 상층막을 형성하였다. 레지스트 상층막에 액침 보호막 재료(TC-1)를 도포하고 90℃에서 60초간 베이킹하여 막 두께 50 nm의 보호막을 형성하였다.

[0292] 레지스트 상층막 재료(ArF용 단층 레지스트)로서는, 하기 식으로 표시되는 폴리머(RP1) 100 질량부, 하기 식으로 표시되는 산발생제(PAG1) 6.6 질량부, 하기 식으로 표시되는 염기성 화합물(Amine1) 0.8 질량부를, FC-430[스미토모쓰리엠(주) 제조] 0.1 질량%를 포함하는 PGMEA 2500 질량부 중에 용해시키고, 0.1 μm의 불소 수지제의 필터로 여과함으로써 조제하였다.



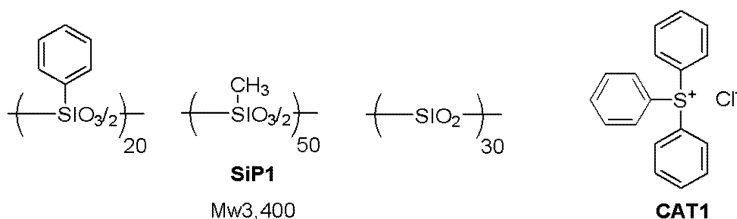
[0293]

[0294] 액침 보호막 재료(TC-1)로서는, 하기 식으로 표시되는 보호막 폴리머(PP1) 100 질량부를, 디이소아밀에테르 2700 질량부 및 2-메틸-1-부탄올 270 질량부를 포함하는 유기 용제 중에 용해시키고, 0.1 μm의 불소 수지제의 필터로 여과함으로써 조제하였다.



[0295]

[0296] 규소 함유 레지스트 하층막 재료(SOG-1)는, 하기 식으로 표시되는 폴리머(SiP1) 100 질량부, 및 가교 촉매(CAT1) 1 질량부를 FC-4430(스미토모쓰리엠사 제조) 0.1 질량%를 포함하는 프로필렌글리콜모노에틸에테르 4000 질량부 중에 용해시키고, 구멍 직경 0.1 μm의 불소 수지제의 필터로 여과함으로써 조제하였다.



[0297]

- [0298] 이어서, ArF 액침 노광 장치[(주)니콘 제조; NSR-S610C, NA 1.30,  $\sigma$  0.98/0.65, 35도 다이폴 s 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크]로 노광량을 바꾸면서 노광하고, 100℃에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상하여, 피치 100 nm에서 레지스트 선폭이 50 nm~30 nm 인 포지티브형의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.
- [0299] 다음에, 도쿄 일렉트론 제조 에칭 장치 Telius를 이용하여 드라이 에칭에 의한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 규소 함유 하층막의 가공을 행하고, 규소 함유 하층막을 마스크로 하여 유기막의 가공을 행하며, 유기막을 마스크로 하여 SiO<sub>2</sub>막의 가공을 행하였다.
- [0300] 에칭 조건은 하기에 나타내는 바와 같다.
- [0301] 레지스트 패턴의 SOG막에 대한 전사 조건
- [0302] 챔버 압력 10.0 Pa
- [0303] RF 파워 1,500 W
- [0304] CF<sub>4</sub> 가스 유량 15 sccm
- [0305] O<sub>2</sub> 가스 유량 75 sccm
- [0306] 시간 15 sec
- [0307] SOG막의 유기막에 대한 전사 조건
- [0308] 챔버 압력 2.0 Pa
- [0309] RF 파워 500 W
- [0310] Ar 가스 유량 75 sccm
- [0311] O<sub>2</sub> 가스 유량 45 sccm
- [0312] 시간 120 sec
- [0313] SiO<sub>2</sub>막에 대한 전사 조건
- [0314] 챔버 압력 2.0 Pa
- [0315] RF 파워 2,200 W
- [0316] C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> 가스 유량 20 sccm
- [0317] C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 가스 유량 10 sccm
- [0318] Ar 가스 유량 300 sccm
- [0319] O<sub>2</sub> 가스 유량 60 sccm
- [0320] 시간 90 sec
- [0321] 패턴 단면을 (주)히타치세이사쿠쇼 제조 전자현미경(S-4700)으로 관찰하고, 형상을 비교하여 표 7에 통합하였다.

표 7

	유기막 형성용 조성물	현상 후 패턴 형상	규소 함유 하층막 전사 에칭 후 형상	유기막 전사 에칭 후 형상	기판 전사 에칭 후 형상	기판 전사 에칭 후 패턴의 비틀림 없는 최소 치수 (nm)
실시에 4-1	UDL-1	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	27
실시에 4-2	UDL-2	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	27
실시에 4-3	UDL-3	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	27
실시에 4-4	UDL-4	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	26
실시에 4-5	UDL-5	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	29
실시에 4-6	UDL-6	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	29
실시에 4-7	UDL-7	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	27
실시에 4-8	UDL-8	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	30
실시에 4-9	UDL-9	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	30
실시에 4-10	UDL-10	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	28
실시에 4-11	UDL-11	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	28
실시에 4-12	UDL-12	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	29
실시에 4-13	UDL-13	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	30
실시에 4-14	UDL-14	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	31
실시에 4-15	UDL-15	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	30
실시에 4-16	UDL-16	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	27
실시에 4-17	UDL-17	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	32
비교예 4-1	비교 UDL-1	패턴 형상 불가	-	-	-	-
비교예 4-2	비교 UDL-2	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	42
비교예 4-3	비교 UDL-3	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	37
비교예 4-4	비교 UDL-4	수직 형상	수직 형상	수직 형상	수직 형상	35

[0322]

[0323]

표 7의 결과와 같이, 실시예 4-1~4-17의 결과로부터, UDL-1~17을 액침 리소그래피용 3층 레지스트의 유기막으로서 이용한 경우, 패턴 형상 평가에 있어서 현상 후의 레지스트 형상은 양호하며, 반사 방지막으로서의 유용한 효과를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 그에 반해, 비교예 4-1은 비교 UDL-1을 이용하였기 때문에 열경화성이 없어 용제 내성을 획득할 수 없으므로 규소 함유 레지스트 하층막 재료(SOG-1)의 도포시에 막이 용해되어 버려 패턴 형성을 할 수 없었다.

[0324]

에칭 후의 패턴 형상에 있어서 실시예 4-1~4-17은 현상 후의 레지스트 형상, 산소 에칭 후, 기판 가공 에칭 후의 유기막의 형상 모두 양호하였다. 노광에 의해 만들어진 레지스트 선폭에 따라, 기판 전사 후의 패턴 치수도 변화되고, 비교예 4-2에 있어서는 40 nm 정도, 비교예 4-3 및 4-4에 있어서는 35 nm 정도의 선폭에서 패턴 비틀림이 발생하였지만, 본 발명의 중합체를 이용한 실시예 4-1~4-17은 패턴 치수 35 nm보다 가는 선폭에 있어서도 비틀림이 없어, 높은 비틀림 내성을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 이 결과는, 본 발명의 중합체는 높은 경도를 갖고 있다는 사실로부터, 치밀한 고강도의 유기막이 형성되어 있다는 사실로부터도 시사된다.

[0325]

실시예 5 매립 특성 평가

[0326]

SiO<sub>2</sub> 기판 상에 두께 500 nm이고 직경이 160 nm인 밀집 홀 패턴이 형성되어 있는 SiO<sub>2</sub> 단차 기판 상에, UDL-1~17을 350°C에서 60초간 베이킹에 의해 평탄한 기판 상에서 80 nm의 막 두께가 되는 조건으로 도포하여 유기막을 형성하였다. 유기막을 형성한 기판을 할단하고, 홀의 바닥까지 유기막이 매립되어 있는지 여부를 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

	유기막 형성용 조성물	매립 특성
실시에 5-1	UDL-1	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-2	UDL-2	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-3	UDL-3	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-4	UDL-4	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-5	UDL-5	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-6	UDL-6	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-7	UDL-7	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-8	UDL-8	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-9	UDL-9	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-10	UDL-10	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-11	UDL-11	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-12	UDL-12	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-13	UDL-13	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-14	UDL-14	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-15	UDL-15	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-16	UDL-16	홀의 바닥까지 매립 양호
실시에 5-17	UDL-17	홀의 바닥까지 매립 양호

[0327]

[0328]

표 8에 나타난 바와 같이, 본 발명의 UDL-1~UDL-17을 이용하여 유기막을 형성한 실시예 5-1~5-17에서는, 모두 홀의 바닥까지 양호하게 매립되어 있어, 피가공 기관에 단차가 있는 경우도 충분한 매립 특성을 기대할 수 있으며, 다층 프로세스용 유기막 재료로서 유용한 특성을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0329]

실시에 6 평탄화 특성 평가

[0330]

유기막 형성용 조성물(UDL-1, 10, 16, 17, 비교 UDL-1, 3, 4)을 각각, 거대 고립 트렌치 패턴(트렌치 폭 10 μm, 트렌치 깊이 0.10 μm)을 갖는 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 기관 상에 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 소성한 후, 트렌치 부분과 비트렌치 부분의 유기막의 단차(도 2중의 델타)를, 파크시시스템사 제조 NX10 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 관찰하였다. 결과를 표 9에 나타낸다. 본 평가에 있어서, 단차가 작을수록, 평탄화 특성이 양호하다고 할 수 있다. 또한, 본 평가에서는, 깊이 0.10 μm의 트렌치 패턴을, 통상 막 두께 약 0.2 μm의 유기막 형성용 조성물을 이용하여 평탄화하고 있고, 평탄화 특성의 우열을 평가하기 위해 엄격한 평가 조건으로 되어 있다.

표 9

	유기막 형성용 조성물	단차 (nm)
실시에 6-1	UDL-1	80
실시에 6-2	UDL-10	75
실시에 6-3	UDL-16	70
실시에 6-4	UDL-17	70
비교예 6-1	비교UDL-1	90
비교예 6-2	비교UDL-3	85
비교예 6-3	비교UDL-4	90

[0331]

[0332]

표 9에 나타난 바와 같이, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은, 비교예 6-1~6-3에 비해, 트렌치 부분과 비트렌치 부분의 유기막의 단차가 작아, 평탄화 특성이 우수하다는 것이 확인되었다. 비교예 6-1~6-3에 있어서는 막

의 치밀성이 뒤떨어지기 때문에 베이크에 의해 생기는 막감소가 커지고, 단차 상부와 단차 하부의 막 두께차가 보다 강조되어 평탄성이 나빠진 것으로 추찰된다. 또한, 고비점 용제를 첨가한 실시예 6-3, 6-4와 첨가하지 않은 실시예 6-1, 6-2를 비교하면 고비점 용제의 첨가에 의해 평탄성이 개선되고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0333] 실시예 7 도포성 시험

[0334] 유기막 형성용 조성물(UDL-1~17 및 비교 UDL-3)을 표 10에 나타낸 Bare-Si 기판, 헥사메틸디실라잔(HMDS) 처리를 한 기판, SiON 처리를 한 기판 상에 각각 도포하고, 대기중, 350℃에서 60초간 베이크하여 막 두께 200 nm의 유기막을 형성하였다. 형성 후의 유기막을 광학현미경(니콘사 제조 ECLIPSE L200)을 이용하여 도포 이상이 없는 지 관찰을 행하였다. 확인 결과를 표 10에 나타낸다.

표 10

	유기막 형성용 조성물	Bare-Si 기판	HMDS 처리 기판	SiON 처리 기판
실시예 7-1	UDL-1	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-2	UDL-2	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-3	UDL-3	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-4	UDL-4	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-5	UDL-5	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-6	UDL-6	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-7	UDL-7	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-8	UDL-8	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-9	UDL-9	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-10	UDL-10	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-11	UDL-11	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-12	UDL-12	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-13	UDL-13	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-14	UDL-14	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-15	UDL-15	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-16	UDL-16	이상 없음	이상 없음	이상 없음
실시예 7-17	UDL-17	이상 없음	이상 없음	이상 없음
비교예 7-1	비교 UDL-3	이상 없음	핀홀 결함	이상 없음

[0335]

[0336] 표 10에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 UDL-1~UDL-17을 이용하여 유기막을 형성한 실시예 7-1~7-17은 기판의 존성이 없어, 도포 이상이 없는 균일한 유기막을 형성할 수 있었다. 비교예 7-1에 있어서는 단분자 화합물을 이용하고 있기 때문에 기판에 따라서는 응집이 일어나기 쉽고, 스플래시처럼 보여지는 핀홀 모양의 도포 결함이 다수 관찰되었다. 본 발명의 중합체를 포함하는 유기막 형성용 조성물을 이용함으로써 기판 의존성 없이 균일한 도포막을 형성할 수 있게 된다.

[0337] 이상과 같이, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은, 높은 에칭 내성을 가짐과 더불어 에칭시의 비틀림 내성이 우수하며, 초미세하고 또한 정밀도가 높은 패턴 가공을 위한 다층 레지스트 프로세스, 특히 3층 레지스트 프로세스용 유기막으로서 매우 유용하다.

[0338] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시로서, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이더라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

- [0339] 1 : 기판
- 2 : 피가공층
- 2a : 기판에 형성되는 패턴
- 3 : 유기막



3a : 유기막 패턴

4 : 규소 함유 레지스트 하층막

4a : 규소 함유 레지스트 하층막 패턴

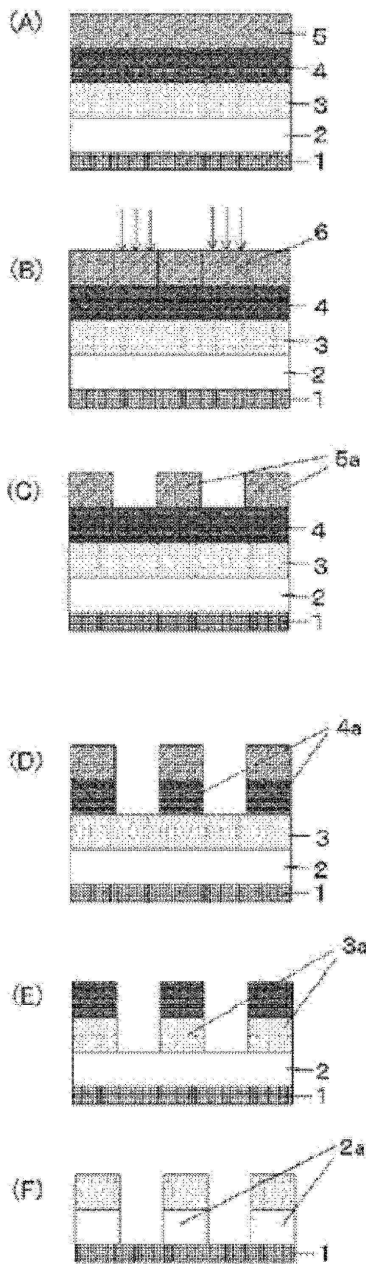
5 : 레지스트 상층막

5a : 레지스트 패턴

6 : 소용 부분

**도면**

**도면1**





도면2

