

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/189799 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010815

(22) 国際出願日: 2023年3月20日(20.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-051966 2022年3月28日(28.03.2022) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岸川 遥(KISHIKAWA Yo); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). ▲徳▼永 光(TOKUNAGA Hikaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代

田区 麹町 5 - 3 - 1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

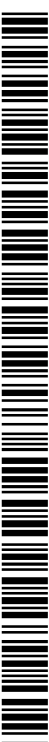
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SELF CROSS-LINKABLE POLYMER AND RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 自己架橋性ポリマー及びレジスト下層膜形成組成物

(57) Abstract: Provided is a polymer resin material capable of forming a thermally cured film at a lower temperature without a cross-linking agent or cross-linking catalyst. A self-cross-linkable polymer comprising unit structures A that have an aromatic ring and unit structures B that are organic groups with a connecting carbon atom, wherein: at least one kind of unit structure A is (i) a unit structure in which an -NR- bond connects at least two aromatic rings, (ii) a unit structure comprising a heterocyclic structure having at least one -NR- bond as a ring structural element, or (iii) a unit structure comprising an aromatic ring that has at least one -NR₂ substituent group; R is a hydrogen atom or alkoxyethyl group; at least some of the Rs in the entire polymer are alkoxyethyl groups; and the connecting carbon atom is a carbon atom in a unit structure B that forms a covalent bond with an aromatic ring in a unit structure A and is a carbon atom that does not form an aromatic ring.

(57) 要約: 架橋剤や架橋触媒がなくても、より低温で熱硬化膜を形成できるポリマー樹脂材料の提供。芳香族環を有する単位構造Aと、連結炭素原子を有する有機基である単位構造Bとを含む自己架橋性ポリマーであって、少なくとも一種の単位構造Aは、(i) -NR-結合が少なくとも2つの芳香族環を連結した単位構造、(ii) 少なくとも1つの-NR-結合を環構成要素とする複素環構造を含む単位構造、又は(iii) 少なくとも1つの-NR₂置換基を有する芳香族環を含む単位構造であって、Rが、水素原子又はアルコキシメチル基であり、全ポリマーのRのうち少なくとも一部はアルコキシメチル基であり、連結炭素原子とは、単位構造A中の芳香族環と共有結合を形成している単位構造B中の炭素原子であって、芳香族環を構成していない炭素原子である、自己架橋性ポリマー。



WO 2023/189799 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：自己架橋性ポリマー及びレジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板加工におけるリソグラフィー用に適したポリマー樹脂、該ポリマー樹脂を配合したレジスト下層膜形成組成物、当該レジスト下層膜形成組成物から得られるレジスト下層膜、当該レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法、及び当該組成物を用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、レジスト下層膜を含む半導体プロセス材料の更なる高品質化が要求されている。

[0003] 例えば、レジスト下層膜形成組成物にはこのような熱硬化膜を形成するために、主要成分となるポリマー樹脂に加え、架橋性化合物（架橋剤）や架橋反応を促進するための触媒（架橋触媒）が配合されているが、このような架橋剤や架橋触媒がなければ、超高温にでもしない限り熱硬化膜を形成できないのが通常である。しかし、架橋剤や架橋触媒がなくても、より低温で熱硬化膜を形成できるポリマー樹脂材料があれば、作業をよりシンプルにでき、コスト面でも有利である。また、架橋剤や架橋触媒を含むことで、エッチング耐性の低下、昇華成分の増加、光学定数の変化、平坦化性や埋め込み性の悪化などが起こる場合があり、材料設計としてこれらを含まずにレジスト下層膜を形成することが強く望まれている。

[0004] 特許文献1及び2には、有機膜形成用組成物に配合する重合体として、窒素原子上にプロパルギル基等の炭素-炭素三重結合を有する置換基を含む重合体を開示している。かかる炭素-炭素三重結合は分子間架橋基として適用され、不活性ガス中でも硬化膜を形成でき、高いエッチング耐性と良好な埋め込み性や平坦化性を示すことができるとされている。しかし、これら特許文献では窒素原子上に炭素-炭素三重結合を含む重合体を特徴としており、

それ以外の自己架橋性を有する重合体については開示がない。また、昇華成分や段差基板への塗布性については言及がない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-41059号公報

特許文献2：特開2019-44022号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本願発明が解決しようとする課題は、窒素原子上にMOM基（メトキシメチル基）等のアルコキシメチル基を有する重合体によって、架橋剤や架橋触媒を含まなくとも大気雰囲気中または窒素雰囲気中において、低温焼成または高温焼成のいずれでも熱硬化膜を形成可能なポリマー樹脂材料、及び該ポリマー樹脂を配合したレジスト下層膜形成組成物を提供することであり、これらは材料を構成する成分を減らすことができるため、コスト的にも有利になる。

また、より好ましくは、高いエッチング耐性や良好な埋め込み性や平坦化性に加えて、焼成時に発生する昇華物成分を低減し、段差基板に対して良好な塗布性を示すポリマー樹脂材料、及び該ポリマー樹脂を配合したレジスト下層膜形成組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下を包含する。

[1]

(A)

芳香族環を有する一種又は複数種の単位構造Aと、

(B)

1つ以上の連結炭素原子を有する有機基である一種又は複数種の単位構造Bと、を含む自己架橋性ポリマーであって、

前記単位構造 A のうち少なくとも一種の単位構造 A は、

(i)

少なくとも 1 つの $-NR-$ 結合が少なくとも 2 つの芳香族環を連結した構造を含む単位構造、

(i i)

少なくとも 1 つの $-NR-$ 結合を環構成要素とする複素環を含む単位構造であって、前記複素環が芳香族複素環でない場合、第一の芳香族環との縮合環を形成、及び／又は第二の芳香族環を含む置換基で置換されている、単位構造、又は

(i i i)

少なくとも 1 つの $-NR_2$ 置換基を有する少なくとも 1 つの芳香族環を含む単位構造、であって、

前記 R が、水素原子又はアルコキシメチル基であり、全ポリマーの R のうち少なくとも一部はアルコキシメチル基であり、

連結炭素原子とは、単位構造 A 中の芳香族環と共有結合を形成している単位構造 B 中の炭素原子であって、芳香族環を構成していない炭素原子である、自己架橋性ポリマー。

[2]

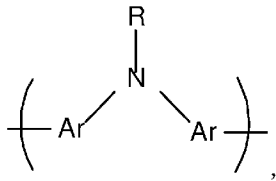
ノボラック樹脂である、請求項 1 に記載の自己架橋性ポリマー。

[3]

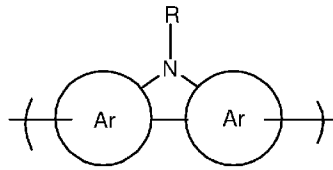
前記単位構造 A が、下記単位構造 (1 - 1) ~ (1 - 5) :

[化1]

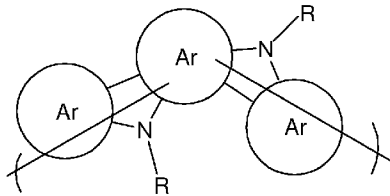
(I-1)



(I-2)



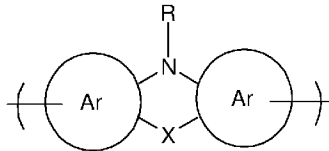
(I-3)



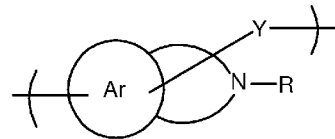
及びその位置異性体、

[化2]

(I-4)



(I-5)



から選択され、

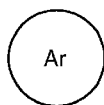
上記 (I-1) ~ (I-5) は任意選択的に更に置換基を有してもよく、

上記 (I-1) ~ (I-5) 中、R は [1] の定義と同一であり、

上記 (I-1) 中、それぞれの Ar は同一又は異なって、置換基を有してもよい芳香族環を表し、

上記 (I-2) ~ (I-5) 中、

[化3]



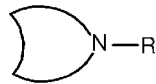
は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってもよく、

上記 (I-4) 中、X は CR¹R²、O、S、又は NR' を表し；R' は請

求項 1 の R の定義と同一であり、上記化学式 (I - 4) 中の R と同一でも異なってもよく ; R¹ 及び R² は、互いに同一又は異なって、芳香族環残基又は炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基であり、

上記 (I - 5) 中の

[化4]



は、縮合環式化合物中の、置換基を有してもよい複素環部分を表し、

Y は芳香族環を含む置換基であり、前記芳香族環部分及び前記複素環部分のいずれの置換基であってもよい、

前記 [1] 又は [2] に記載の自己架橋性ポリマー。

[4]

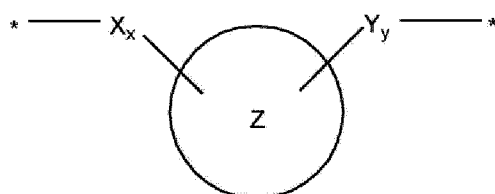
単位構造 B が、下記 (I I) 、 (I I I) 又は (I V) で表される構造を含む単位構造である、前記 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の自己架橋性ポリマー。

[化5]



(式 (I I) 中、R、及び R' はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 6 ~ 30 の芳香族環残基、置換基を有してもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環残基、又は置換基を有してもよい炭素原子数 10 以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基を表す。)

[化6]



(I I I)

[式 (I I I) 中、

Zは、置換基を有していてもよい炭素数4～25の単環、二環、三環又は四環式の縮合環であり、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよく、前記単環、二環、三環若しくは四環式の縮合環が、1又は複数の芳香族環と更に縮合環を形成して、五環式以上の縮合環となってもよく、

X、Yは同一又は異なって、 $-CR^{31}R^{32}-$ 基を表し、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～6の炭化水素基を表し、

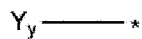
x、yはそれぞれ、X、Yの数を表し、それぞれ独立に0又は1を表し、

[化7]



は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子1」と呼ぶ）と結合（ $x = 1$ の場合）、又は炭素原子1から延びており（ $x = 0$ の場合）、

[化8]

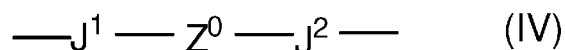


は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子2」と呼ぶ）と結合（ $y = 1$ の場合）、又は炭素原子2から延びており（ $y = 0$ の場合）、

前記炭素原子1と炭素原子2は同一でも異なってもよく、異なっている場合、同一の非芳香族単環に属していてもよいし、異なる非芳香族単環に属していてもよく、

*は結合の手であることを示す。]

[化9]



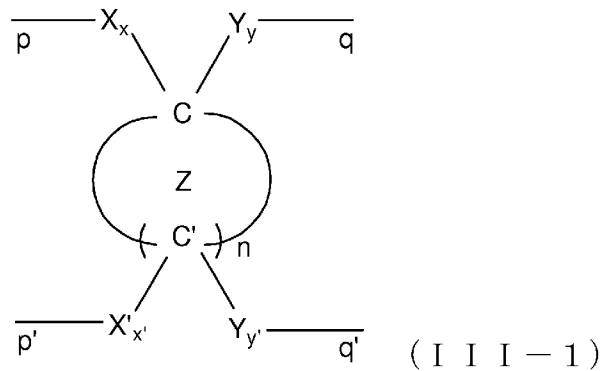
[式 (I V) 中、 Z^0 は置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の芳香

族環残基、脂肪族環残基又は、2つの芳香族環残基若しくは脂肪族環残基が単結合で連結された有機基を表し、 J^1 及び J^2 はそれぞれ独立に直接結合又は置換基を有していてもよい二価の有機基を表す。]

[5]

前記式(III)が、下記式(III-1)：

[化10]



[式(III-1)中、

Zは、置換基を有していてもよい4～17員の単環、二環、三環又は四環式の有機基であり、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよく、

前記単環、二環、三環及び四環式有機基に更に、1又は複数の芳香族環が縮合若しくは縮環して、五環式以上となってもよく、

C、C'はそれぞれ、前記Zのいずれかの非芳香族単環の環状部分を構成する原子群の中の1つの炭素原子を表わし、CとC'の属する非芳香族単環は同一でも異なってもよく、

nは前記炭素原子C'の数であり、0～2の整数を表し、

p、q、p'、q'は結合の手の数を表し、それぞれ独立に0又は1を表し、

nが0である場合、p及びqは1であり、

nが1及び2である場合、pとqの少なくともいずれか一方、それぞれの

C' の p' と q' の少なくともいずれか一方、はそれぞれ 1 であり、

n が 2 である場合、2 つの C' の属する非芳香族単環は同一でも異なってもよく、同一の場合、2 つの C' は直接結合していても、していなくてもよく、

X、Y、X'、Y' は同一又は異なって、 $-CR^1R^2-$ 基を表し、R¹及び R²はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数 1～3 の炭化水素基を表し、n が 2 の場合、2 つの X' は同一でも異なってもよく、2 つの Y' は同一でも異なってもよく、

x、y、x'、y' はそれぞれ、X、Y、X'、Y' の数を表し、それぞれ独立に 0 又は 1 を表す。]

である、前記 [4] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[6]

自己架橋性ポリマーの末端基が、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～30 の芳香族環残基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～10 の不飽和炭化水素基、水酸基又は水素原子である、前記 [1]～[5] のいずれか一項に記載の自己架橋性ポリマー。

[7]

熱酸発生剤、前記 [1]～[6] のいずれか一項記載の自己架橋性ポリマー、及び溶剤を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[8]

架橋剤を更に含む、前記 [7] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[9]

上記架橋剤が、アミノプラスト架橋剤又はフェノプラスト架橋剤である、前記 [8] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[10]

前記アミノプラスト架橋剤が、高度にアルキル化、アルコキシ化、若しくはアルコキシアルキル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、尿素、又はそれらのポリマーである、前記 [9] に記載のレジスト下

層膜形成組成物。

[1 1]

前記フェノプラスチック架橋剤が、高度にアルキル化、アルコキシ化、若しくはアルコキシアルキル化された芳香族化合物、又はそれらのポリマーである、前記 [9] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[1 2]

前記溶剤が、アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物である、前記 [7] ~ [1 1] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[1 3]

アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物がプロピレングリコール系溶剤、オキシソ酪酸エステル系溶剤、又はブチレングリコール系溶剤である、前記 [1 2] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[1 4]

アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物がプロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、又は2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸メチルである、前記 [1 2] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[1 5]

界面活性剤を更に含む、前記 [7] ~ [1 4] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[1 6]

半導体基板上の前記 [7] ~ [1 5] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であるレジスト下層膜。

[1 7]

前記 [7] ~ [1 5] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物

を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。

[18]

半導体基板上に前記 [7] ~ [15] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、

その上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンにより該レジスト下層膜をエッチングする工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[19]

半導体基板上に前記 [7] ~ [15] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、

その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[20]

半導体基板上に前記 [7] ~ [15] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、

その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、
パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、

ハードマスクを除去する工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[2 1]

半導体基板上に前記 [7] ~ [1 5] のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、

その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、
パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、

ハードマスクを除去する工程、及び

ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜（スペーサー）を形成する工程、

蒸着膜（スペーサー）をエッチングにより加工する工程、

パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜（スペーサー）を残す工程、及び

パターン化された蒸着膜（スペーサー）を介して、半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

[2 2]

前記ハードマスクが無機物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである前記 [1 9] ~ [2 1] のいずれか一項に記載の製造方法。

[2 3]

前記レジスト膜がナノインプリント法または自己組織化膜によってパター

ン形成される前記 [1 8] ~ [2 1] のいずれか一項に記載の製造方法。

[2 4]

ハードマスクの除去を、エッチングまたはアルカリ薬液のいずれかで行う、前記 [2 0] 又は [2 1] に記載の半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様である自己架橋性ポリマーは、架橋剤や架橋触媒を含まなくとも大気雰囲気中または窒素雰囲気中において、低温焼成または高温焼成のいずれでも熱硬化膜を形成でき、材料を構成する成分を減らすことができるため、コスト的にも有利になる。

更に、より好ましい態様では、本発明の一態様である自己架橋性ポリマーを配合したポリマー樹脂材料及び該ポリマー樹脂を配合したレジスト下層膜形成組成物は、高いエッチング耐性や良好な埋め込み性や平坦化性に加えて、焼成時に発生する昇華物成分を低減し、段差基板に対して良好な塗布性を示す。

発明を実施するための形態

[0009] [1 . 用語の定義]

本明細書において、本願発明の一態様であるノボラック樹脂に関する主な用語の定義について以下、説明する。個別に特段の記載がない限り、ノボラック樹脂に関しては以下の各用語の定義が適用される。

[0010] (1 - 1) 「ノボラック樹脂」

「ノボラック樹脂」とは、狭義のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂（いわゆるノボラック型フェノール樹脂）やアニリン・ホルムアルデヒド樹脂（いわゆるノボラック型アニリン樹脂）のみならず、一般に酸触媒の存在下あるいはそれと同等な反応条件下で、芳香族環との共有結合を可能とする官能基 [例えば、アルデヒド基、ケトン基、アセタール基、ケタール基、二級又は三級炭素に結合する水酸基又はアルコキシ基、アルキルアリアル基の α 位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基又はハロ基；ジビニルベンゼンやジシクロペンタジエンなどの炭素-炭素不飽和

結合など]を有する有機化合物と、芳香族環を有する化合物（好ましくは芳香族環上に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子含有置換基を有する）中の芳香族環との共有結合形成（置換反応、付加反応、縮合反応或いは付加縮合反応など）により形成される重合ポリマーを広く包含する広義の意味で用いられる。

[0011] 従って、本願明細書にいうノボラック樹脂は、前記官能基に由来する炭素原子（「連結炭素原子」と呼ぶ場合がある）を含む有機化合物が、連結炭素原子を介して芳香族環を有する化合物中の芳香族環と共有結合を形成することにより、複数の芳香族環を有する化合物を連結してポリマーを形成している。

[0012] 本明細書では、「ノボラック樹脂」を構成する単位構造として、単位構造A、単位構造B及び単位構造Cの用語を用いている。単位構造Aは芳香族環を有する化合物に由来する単位構造である。単位構造Bは単位構造Aの芳香族環との共有結合を可能とする官能基を有する化合物に由来する単位構造である。単位構造Cは複合単位構造A-Bと結合様式が等価な1つの単位構造であり、芳香族環を有し、かつ単位構造Aの芳香族環との共有結合を可能とする官能基を有する化合物に由来する単位構造である。結合様式が同一のため、単位構造Cは複合単位構造A-Bに置き換えることができる。

[0013] (1-2) 「残基」

「残基」とは、炭素原子またはヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子など）に結合する水素原子を結合の手に置き換えた有機基を指し、一価基であっても多価基であってもよい。たとえば、1つの水素原子を1つの結合の手に置き換えれば一価の有機基となり、2つの水素原子を結合の手に置き換えれば二価の有機基となる。

[0014] (1-3) 「芳香族環」（芳香族基、アリール基、アリーレン基）

「芳香族環」とは、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、及びそれらの残基[「芳香族基」、「アリール基」（一価の基の場合）又は「アリーレン基」（二価の基の場合）と呼ぶ場合もある]を包含する概念であり、単環式（芳

香族単環)のみならず多環式(芳香族多環)も包含するものとする。多環式の場合、少なくとも一つの単環は芳香族単環であるが、該芳香族単環と縮合環を形成する残りの単環は単環式複素環(複素単環)でも、単環脂環式炭化水素(脂環式単環)でもよい。

[0015] 芳香族環としては、ベンゼン、インデン、ナフタレン、アズレン、スチレン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ベンゾアントラセン、ピレン、クリセン、フルオレン、ビフェニル、コランヌレン、ペリレン、フルオランテン、ベンゾ [k] フルオランテン、ベンゾ [b] フルオランテン、ベンゾ [g h i] ペリレン、コロネン、ジベンゾ [g, p] クリセン、アセナフチレン、アセナフテン、ナフタセン、ペンタセン、シクロオクタテトラエン等の芳香族炭化水素環、より典型的にはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの芳香族炭化水素環や；フラン、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、チオフェン、ピロール、N-アルキルピロール、N-アリールピロール、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チアゾール、インドール、フェニルインドール、ビスインドールフルオレン、ビスインドールベンゾフルオレン、ビスインドールジベンゾフルオレン、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、チアントレン、フェノチアジン、フェノキサジン、キサントレン、アクリジン、フェナジン、カルバゾール、インドロカルバゾール等の芳香族複素環、より典型的には、フラン、チオフェン、ピロール、インドール、フェニルインドール、ビスインドールフルオレン、フェノチアジン、カルバゾール、インドロカルバゾールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0016] 芳香族環(たとえばベンゼン環、ナフタレン環など)は任意に置換基を有していてもよいが、係る置換基としては、ハロゲン原子、飽和又は不飽和の直鎖、分枝又は環状の炭化水素基(-R)(炭化水素鎖の途中で酸素原子により一回以上中断されていてもよい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、プロパルギル基などを包含する。)、アルコキシ基若しくはアリール

オキシ基（ $-OR$ 、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ を表す）、アルキルアミノ基 [$-NHR$ 若しくは $-NR_2$ （2つの R は互いに同じでも異なってもよい）、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ を表し、炭化水素鎖の途中で酸素原子により一回以上中断されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、プロパルギル基などを包含する。]、水酸基、アミノ基（ $-NH_2$ ）、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基（ $-CO_2R$ 若しくは $-OCOR$ 、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ を表す）、アミド基（ $-NHCO R$ 、 $-CONHR$ 、 $-NRCOR$ （2つの R は互いに同じでも異なってもよい）若しくは $-CONR_2$ （2つの R は互いに同じでも異なってもよい）、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ を表す）、スルホニル含有基（ $-SO_2 R$ 、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ または水酸基 $-OH$ を表す）、チオール基（ $-SH$ ）、スルフィド含有基（ $-SR$ 、ここで R は前記炭化水素基 $-R$ を表す）；エーテル結合を含む有機基 [$R^{11}-O-R^{11}$ （ R^{11} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基や、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などのアリール基を示す。）で示されるエーテル化合物の残基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基を含むエーテル結合を含む有機基]、アリール基等の置換基を挙げることができる。

[0017] 更に、1又は複数の芳香族環（ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレンなど）と、1又は複数の脂肪族環若しくは複素環との縮合環を有する有機基も含まれる。そして、ここにいう脂肪族環としては、シクロブタン、シクロブテン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロヘプテンを例示でき、複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンを例示できる。

[0018] 2つ以上の芳香族環がアルキレン基等の二価の連結基で連結された構造を有する有機基でもよい。

[0019] (1-4) 「複素環」

「複素環」は、脂肪族複素環と芳香族複素環の両方を包含し、単環式（複素単環）のみならず多環式（複素多環）も包含する概念とする。多環式の場合、少なくとも一つの単環は複素単環であるが、残りの単環は芳香族炭化水素単環でも、脂環式単環でもよい。芳香族複素環としては、前記（1-3）の例示を参照できる。前記（1-3）の芳香族環と同様、置換基を有していてもよい。

[0020] (1-5) 「非芳香族環」（脂肪族環）

「非芳香族単環」とは、芳香族に属しない単環系炭化水素のことであり、典型的には脂環式化合物の単環である。脂肪族単環（脂肪族複素単環を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）と呼んでもよい。前記（1-3）の芳香族環と同様、置換基を有していてもよい。

[0021] 非芳香族単環（脂肪族環、脂肪族単環）としては例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロブテン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロヘプテン等が挙げられる。

[0022] 「非芳香族多環」とは、芳香族に属しない多環式炭化水素のことであり、典型的には脂環式化合物の多環である。脂肪族多環〔脂肪族複素多環（多環を構成する単環の少なくとも一つが脂肪族複素環）を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい〕と呼んでもよい。非芳香族二環、非芳香族三環、非芳香族四環を包含する。

[0023] 「非芳香族二環」とは、芳香族に属しない二つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には二つの脂環式化合物の縮合環である。本明細書において、脂肪族二環（脂肪族複素二環を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）と呼ぶこともある。非芳香族二環としては、ビスシクロペンタン、ビスシクロオクタン、ビスシクロヘプテン等が挙げられる。

[0024] 「非芳香族三環」とは、芳香族に属しない三つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には三つの脂環式化合物（それぞれ複素環であってもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）の縮合環である。非芳香族三環としては、トリシクロオクタン、トリシクロノナン、トリシクロデカン等が挙げられる。

[0025] 「非芳香族四環」とは、芳香族に属しない四つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には四つの脂環式化合物（それぞれ複素環であってもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）の縮合環である。非芳香族四環としては、ヘキサデカヒドロピレンなどが挙げられる。

[0026] (1-6)

「環（部分）を構成する炭素原子」とは、置換基のない状態の炭化水素環（芳香族環、脂肪族環、複素環のいずれでもよい）について、当該環を構成する炭素原子を意味する。

[0027] (1-7)

「炭化水素基」とは、炭化水素から水素原子1つあるいは2つ以上を取り除いてできる基をいい、かかる炭化水素には、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、及び芳香族炭化水素が含まれる。

[0028] (1-8)

本願明細書のノボラック樹脂の単位構造を示す化学構造式には、便宜的に結合の手（*で表記）が記載されている場合があるが、かかる結合の手は、特段の記載がない限り、該単位構造中の結合可能な任意の結合位置を採ることができ、単位構造中の結合位置を何ら限定するものではない。

[0029] [2. 自己架橋性ポリマー [1]]

(2-1)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーは、

(A)

芳香族環を有する一種又は複数種の単位構造 A と、

(B)

1つ以上の連結炭素原子を有する有機基である一種又は複数種の単位構造Bと、を含む自己架橋性ポリマーである。

[0030] そして、前記単位構造Aのうち少なくとも一種の単位構造Aは、

(i)

少なくとも1つの-NR-結合が少なくとも2つの芳香族環を連結した構造を含む単位構造、

(ii)

少なくとも1つの-NR-結合を環構成要素とする複素環を含む単位構造であって、前記複素環が芳香族複素環でない場合、第一の芳香族環との縮合環を形成、及び/又は第二の芳香族環を含む置換基で置換されている、単位構造、又は

(iii)

少なくとも1つの-NR₂置換基を有する少なくとも1つの芳香族環を含む単位構造である。

ここで、前記Rは、水素原子又はアルコキシメチル基であり、全ポリマーのRのうち少なくとも一部はアルコキシメチル基であり、自己架橋性を付与することができる。アルコキシメチル基中のアルコキシとしては、炭素数1~10の炭化水素基が好ましく、炭素数1~3の炭化水素基本がより好ましく、メトキシメチル基が最も好ましい。

[0031] 全ポリマーのRのうち少なくとも一部はアルコキシメチル基であり、所望の自己架橋性を付与する観点から、どの程度の割合でアルコキシメチル基を含むかを調節する。

単位構造B中の1つの連結炭素原子〔前記(1-1)参照〕は、(i)2つの単位構造Aそれぞれの芳香族環と共有結合を形成してもよいし、(ii)1つの単位構造Aの芳香族環及びポリマー末端基と共有結合してもよい。後者(ii)の場合、単位構造B中には、少なくとも2つ、より好ましくは2つの連結炭素原子が含まれる。

また、連結炭素原子とは、単位構造 A 中の芳香族環と共有結合を形成することで、

単位構造 A と単位構造 B との共有結合を形成している、単位構造 B 中の炭素原子であって、芳香族環を構成していない炭素原子である。

なお、単位構造 A の芳香族環との共有結合には、後記 [(2 - 4 - 3 - 3) 、 (2 - 4 - 5 - 3) 及び (2 - 4 - 6)] する 1 つの単位構造 A と 1 つの単位構造 B とが結合した複合単位構造 A - B に等価な単位構造 C の芳香族環との共有結合も包含する。

[0032] (2 - 2)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーは、好ましくはノボラック樹脂 [前記 (1 - 1) 参照] である。

従って、本願明細書にいうノボラック樹脂は、官能基に由来する炭素原子 (「連結炭素原子」 に対応) を含む有機化合物 (単位構造 B) が、芳香族環を有する化合物中の芳香族環 (単位構造 A) と共有結合を形成することにより、複数の芳香族環を有する化合物を連結してポリマーを形成している。

[0033] (2 - 3 ; 単位構造 A)

(2 - 3 - 1)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造 A は、芳香族環を有する一種又は複数種の単位構造であって、

前記単位構造 A のうち少なくとも一種の単位構造 A は、

(i)

少なくとも 1 つの - N R - 結合が少なくとも 2 つの芳香族環を連結した構造を含む単位構造、

(i i)

少なくとも 1 つの - N R - 結合を環構成要素とする複素環を含む単位構造であって、前記複素環が芳香族複素環でない場合、第一の芳香族環との縮合環を形成、及び / 又は第二の芳香族環を含む置換基で置換されている、単位構造、又は

(i i i)

少なくとも1つの $-NR_2$ 置換基を有する少なくとも1つの芳香族環を含む単位構造、である。

ここで、Rは、水素原子又はアルコキシメチル基であり、全ポリマーのRのうち少なくとも一部はアルコキシメチル基である。

前記(i)にいう $-NR-$ 結合による芳香族環の連結は、必ずしも直接、 $-NR-$ 結合が芳香族環に共有結合している必要はなく、二価の有機基（たとえば二価の炭化水素鎖）を介して間接的に共有結合する態様も包含する。また、複数の $-NR-$ 結合同士が、二価の有機基（たとえば二価の炭化水素鎖）で連結され、かかる連結された複数の $-NR-$ 結合により、2つの芳香族環が連結されている態様も包含する。

また、前記(i i)にいう複素環を含む単位構造は、前記複素環と一つ又は複数の第一の芳香族環との縮合環である態様又は、前記複素環若しくは前記縮合環を第二の芳香族環を含む置換基で置換している態様も包含する。そして、前記縮合環の前記置換基での置換は、複素環部分での置換でもよいし、第一の芳香族環部分での置換でもよい。但し、前記複素環が芳香族複素環でない場合、第一の芳香族環との縮合環を形成、及び／又は第二の芳香族環を含む置換基で置換されている。単位構造Aは芳香族環を有する単位構造だからである。ここで、 $-NR-$ 結合が芳香族環内に含まれている具体例としては、ピロール環等の芳香族環やカルバゾール等の縮合芳香族環を挙げることができる。

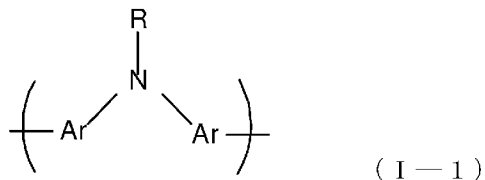
また、前記(i i i)にいう $-NR_2$ 置換基を有する芳香族環を含む単位構造は、ヘテロ原子含有置換基として、 $-NR_2$ 置換基を有する芳香族環（芳香族炭化水素環のみならず芳香族複素環も包含）を有する態様であり、 $-NR_2$ 置換基の2つのRのうち、少なくとも1つがアルコキシメチル基であることが好ましく、1つがアルコキシメチル基であることがより好ましい。また芳香族環としては、複数の芳香族単環からなる縮合環が好ましい。

[0034] (2-3-2)

(2-3-2-1)

単位構造Aのうち、(i) 少なくとも1つの-NR-結合が少なくとも2つの芳香族環を連結した構造を含む単位構造では、下記式(1-1)：

[化11]

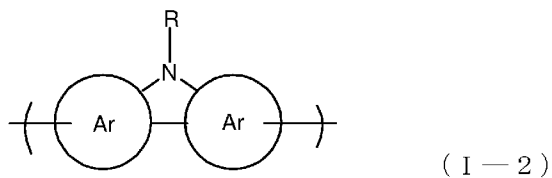


[ここで、Arは同一又は異なって、芳香族環を表し、Rは水素原子又はアルコキシメチル基を表す。]

の単位構造が典型的であるが、

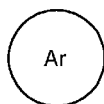
下記式(1-2)及び(1-3)：

[化12]



[

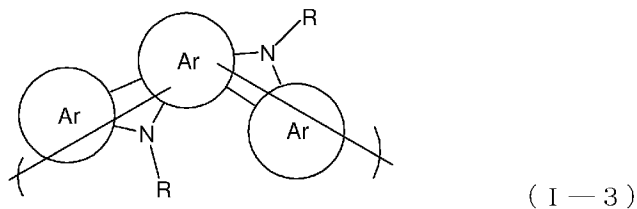
[化13]



は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってもよく、

Rは水素原子又はアルコキシメチル基を表す。]

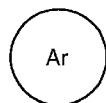
[化14]



及びその位置異性体

[

[化15]



は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってもよく、

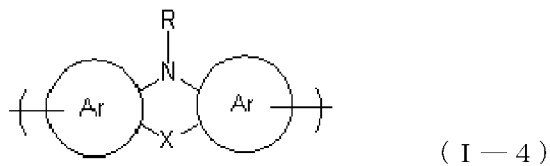
Rは水素原子又はアルコキシメチル基を表す。]

の単位構造のように、 $-NR-$ 結合により連結された複数の芳香族環が、別途、環を形成するように単結合で結合した態様も包含する。

[0035] (2-3-2-2)

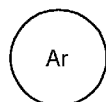
また、単位構造Aのうち、(ii)少なくとも1つの $-NR-$ 結合を環構成要素とする複素環を含む単位構造としては、例えば、式(1-4)及び(1-5)：

[化16]



[

[化17]



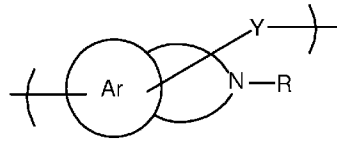
は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってもよく、

Rは水素原子又はアルコキシメチル基を表し、

Xは $C(R^1)(R^2)$ 、O、S、又は NR' を表し； R' はRの定義と同一であり、Rと同一でも異なってもよく； R^1 及び R^2 は、互いに同一又

は異なって、炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基を表す。]

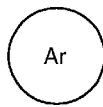
[化18]



(I - 5)

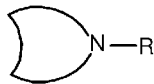
[

[化19]



は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってもよく、

[化20]



は、縮合環式化合物中の、置換基を有してもよい複素環部分を表し、

Rは水素原子又はアルコキシメチル基を表し、

Yは芳香族環を含む置換基であり、前記芳香族環部分及び前記複素環部分のいずれの置換基であってもよい。]

の単位構造を例示することができる。

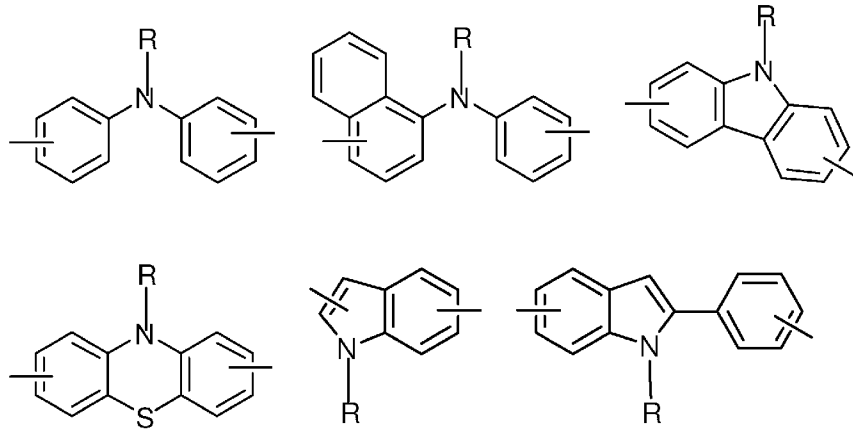
Yの有する芳香族環は、直接、式 (I - 5) の縮合環に結合していてもよいし、二価の有機基を介して、式 (I - 5) の縮合環に結合していてもよい。また、Yが有する芳香族環は、式 (I - 5) の縮合環に直接結合していてもよいし、二価の連結基 (たとえば二価の炭化水素基) を介して間接的に結合していてもよい。

また、Yからでる他の単位構造への結合の手は、好ましくはYの芳香族環から延びている。

[0036] (2 - 3 - 3)

好ましくは、 $-NR-$ 結合を含む単位構造Aは下記から選択される少なくとも1種である。

[化21]



[0037] (2-3-4)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造Aにおける「芳香族環」については前記(1-3)を参照できる。

好ましくは、本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造Aにおける「芳香族環」は、6~30、又は6~24の炭素原子数を有する。

好ましくは、本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造Aにおける「芳香族環」は、1若しくは複数のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環；又はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環と、複素環若しくは脂肪族環との縮合環である。

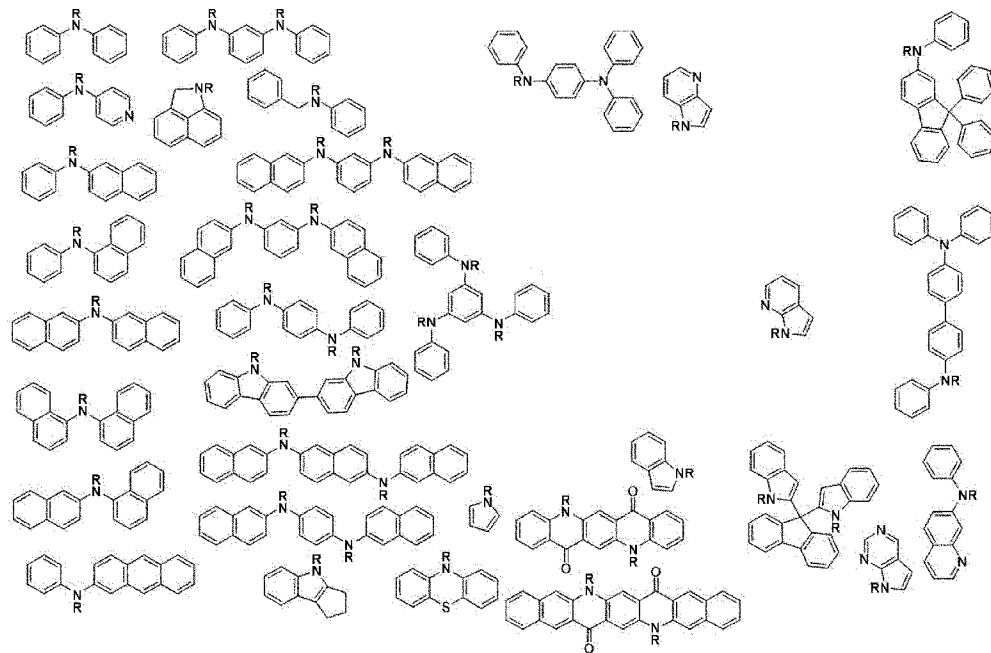
[0038] (2-3-5)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造Aにおける芳香族環は、本発明の効果を損なわない限り更に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、前記(1-3)を参照できる。

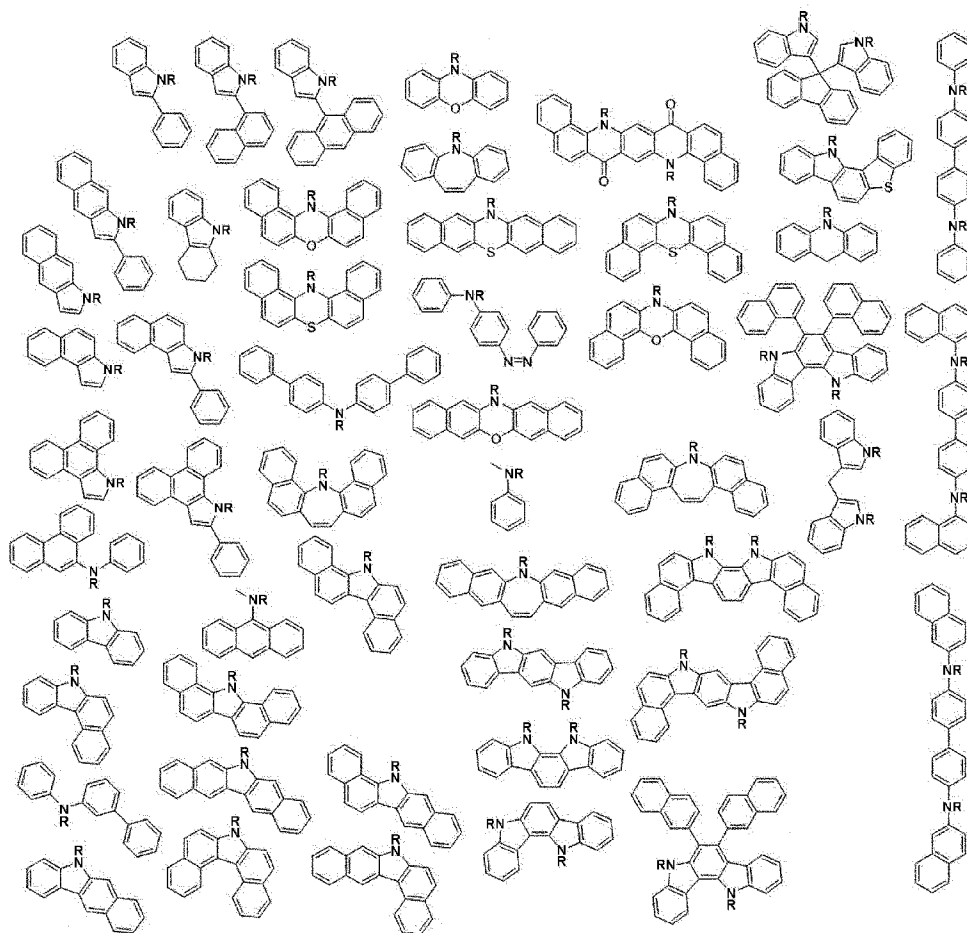
[0039] (2-3-6)

好ましくは、 $-NR-$ 結合または NR_2 置換基を有する単位構造Aは、下記から選択される少なくとも1種である。

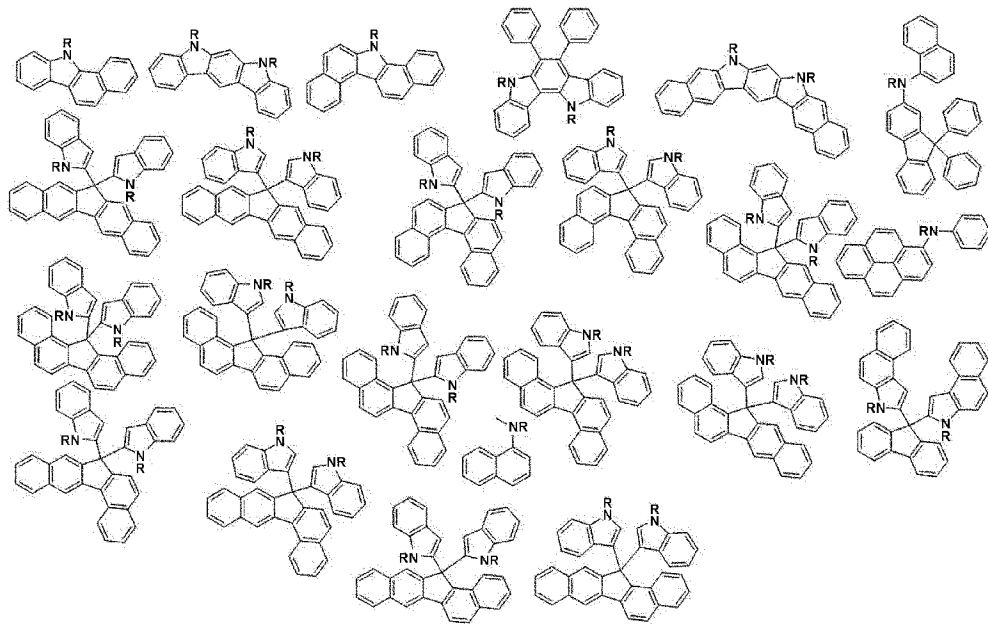
[化22-1]



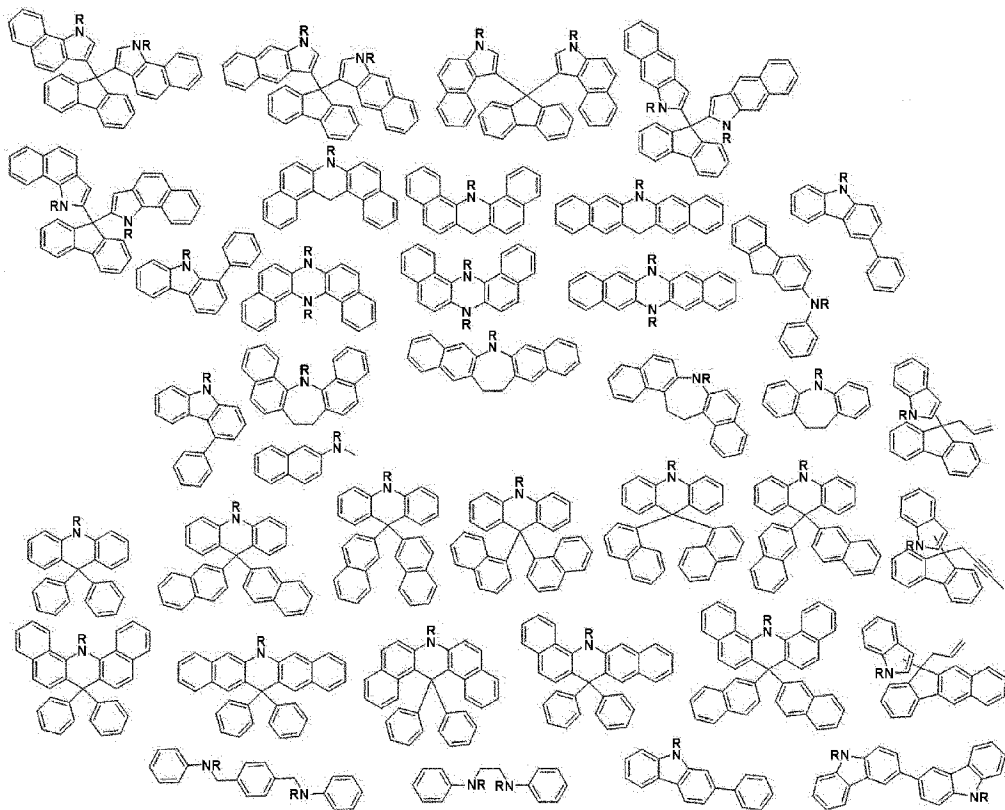
[化22-2]



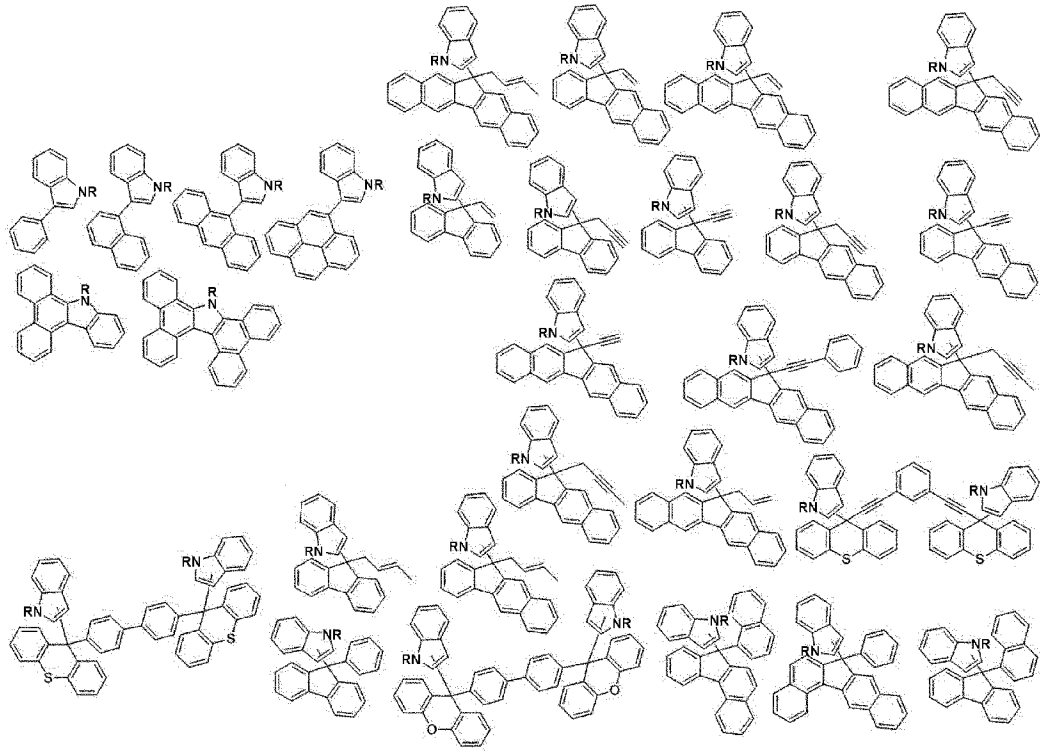
[化22-3]



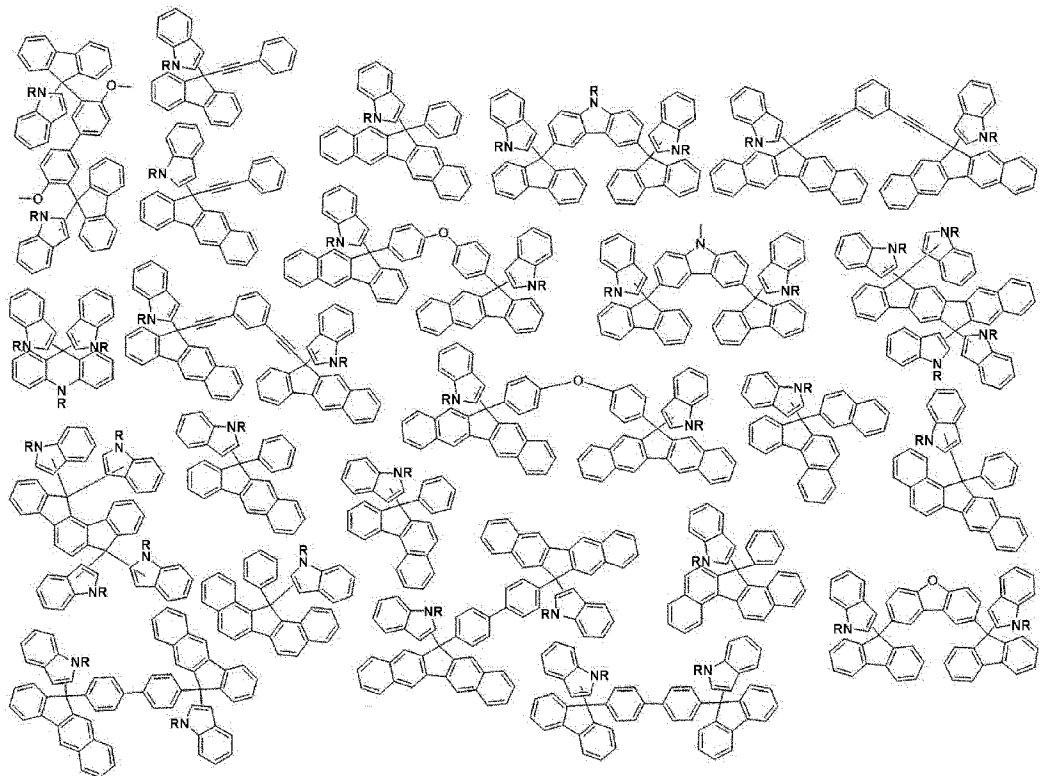
[化22-4]



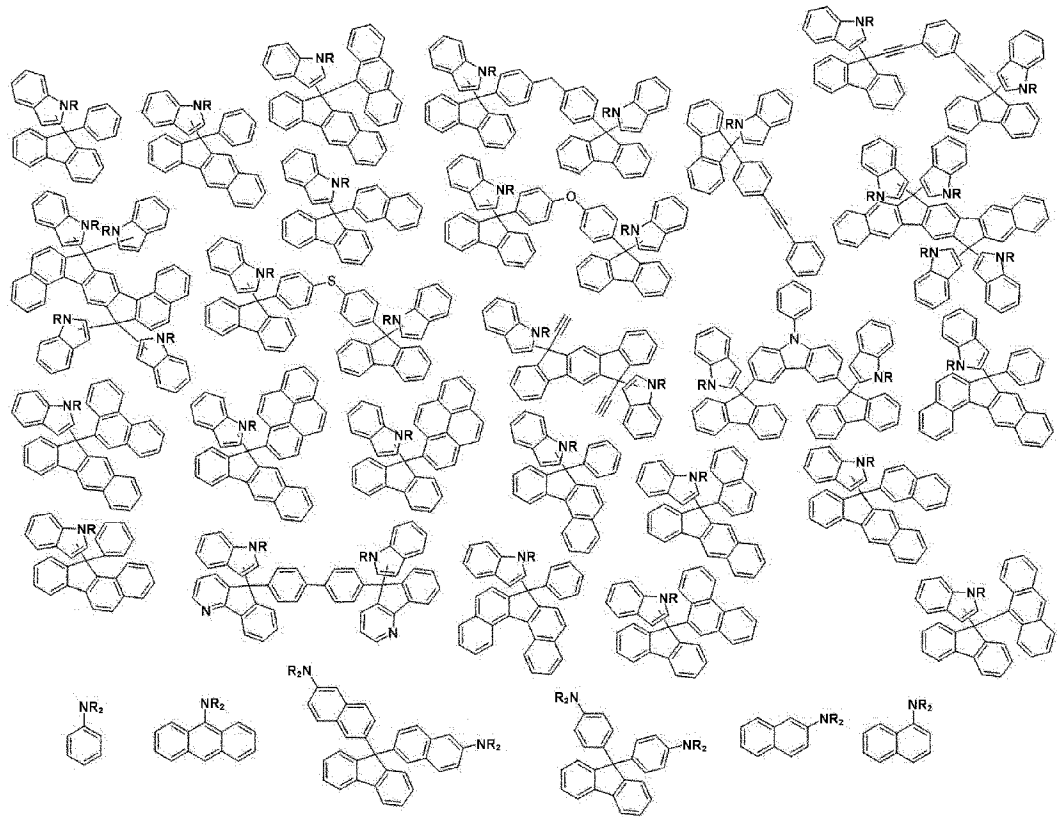
[化22-5]



[化22-6]

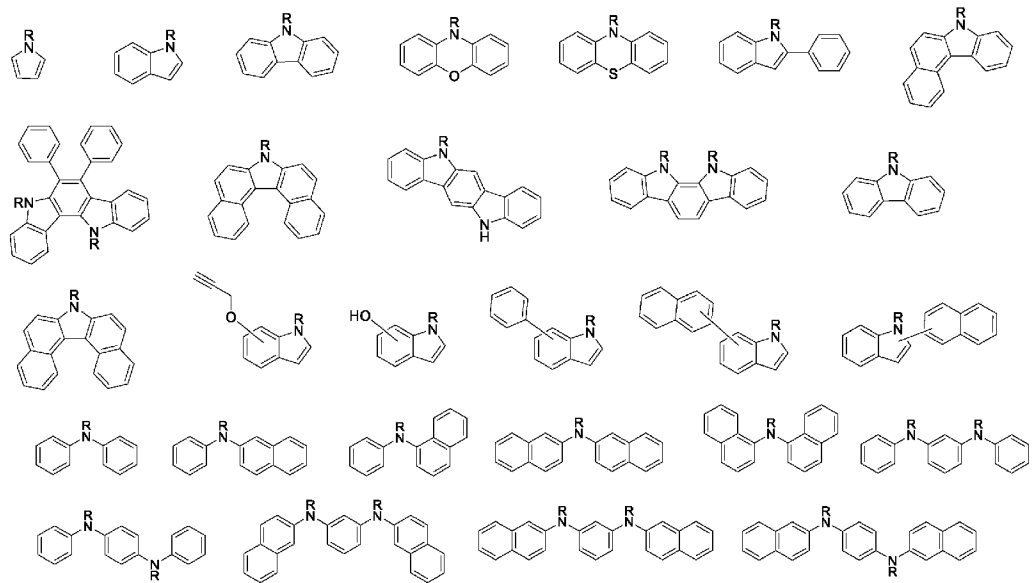


[化22-7]



[0040] 前述した骨格の中でもより好ましい骨格として以下を挙げる事ができる。

[化22-8]

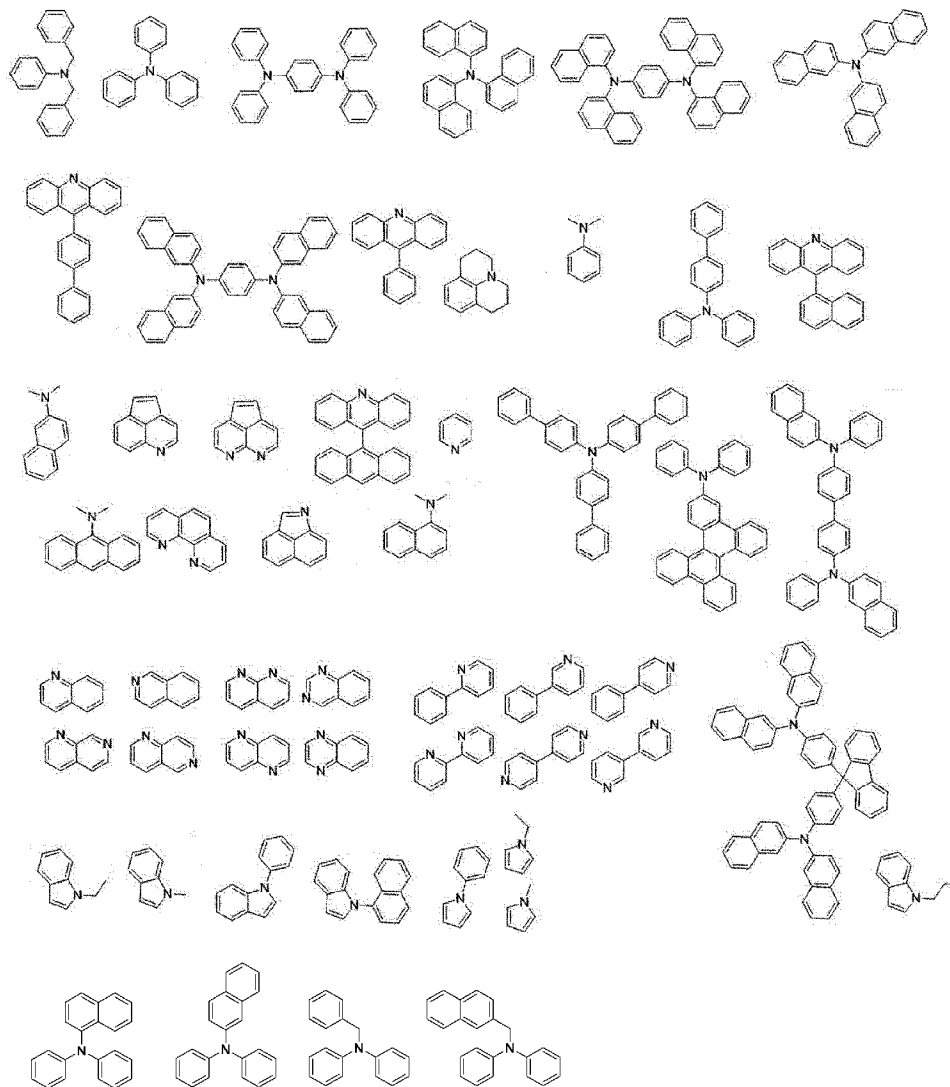


[0041] (2-3-7)

単位構造Aには、 $-NR-$ 結合や NR_2 置換基（ここで、Rは、水素原子又はアルコキシメチル基）を有さない単位構造を任意選択的に含んでもよく、以下のものが例示できる。

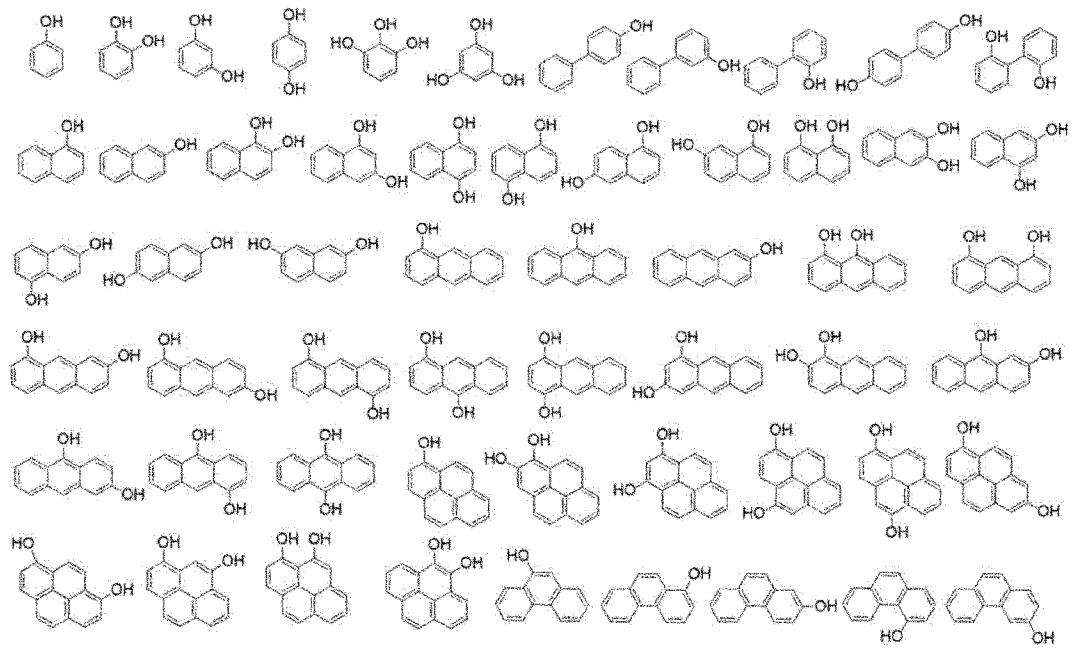
[0042] (アミン骨格の例)

[化23]

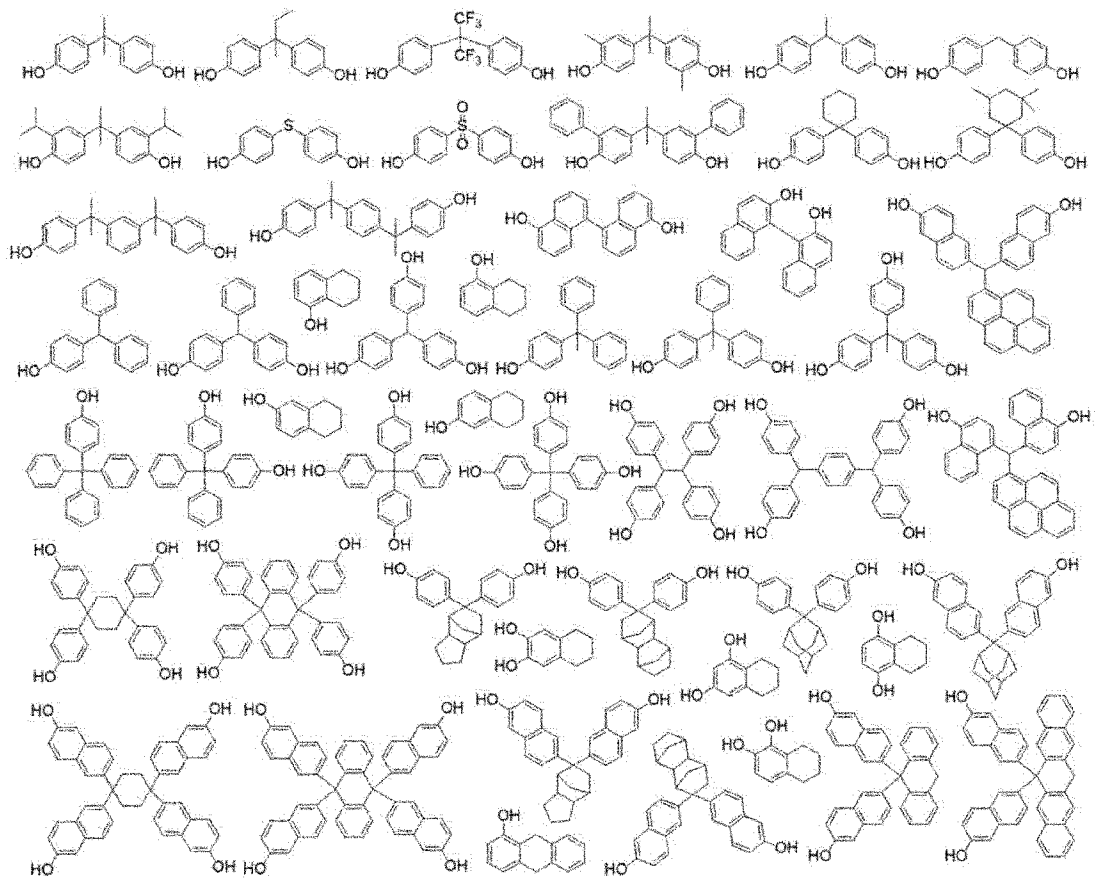


[0043] (フェノール骨格の例)

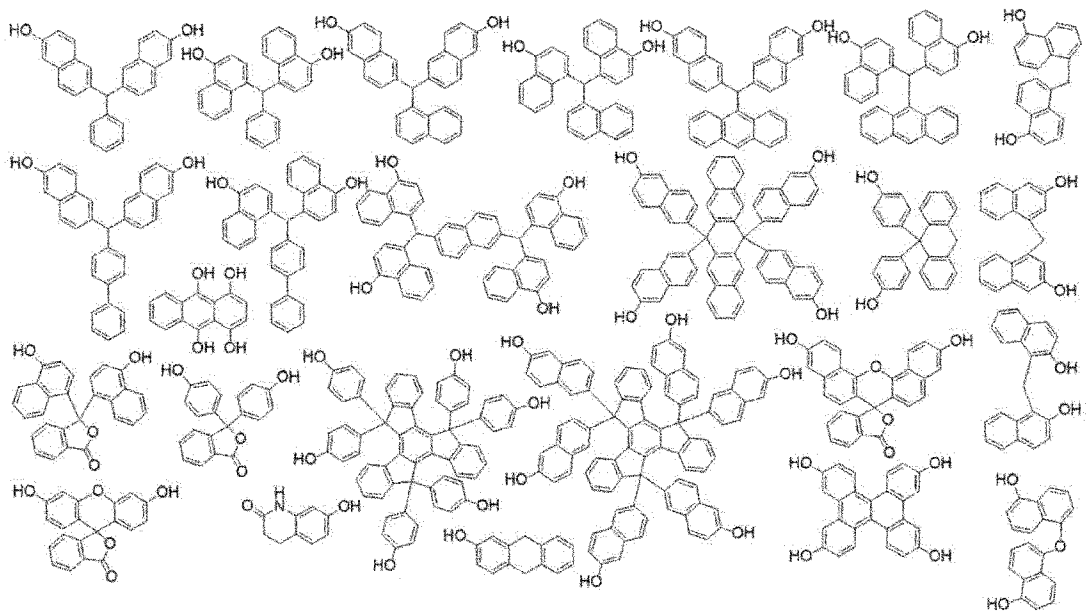
[化24-1]



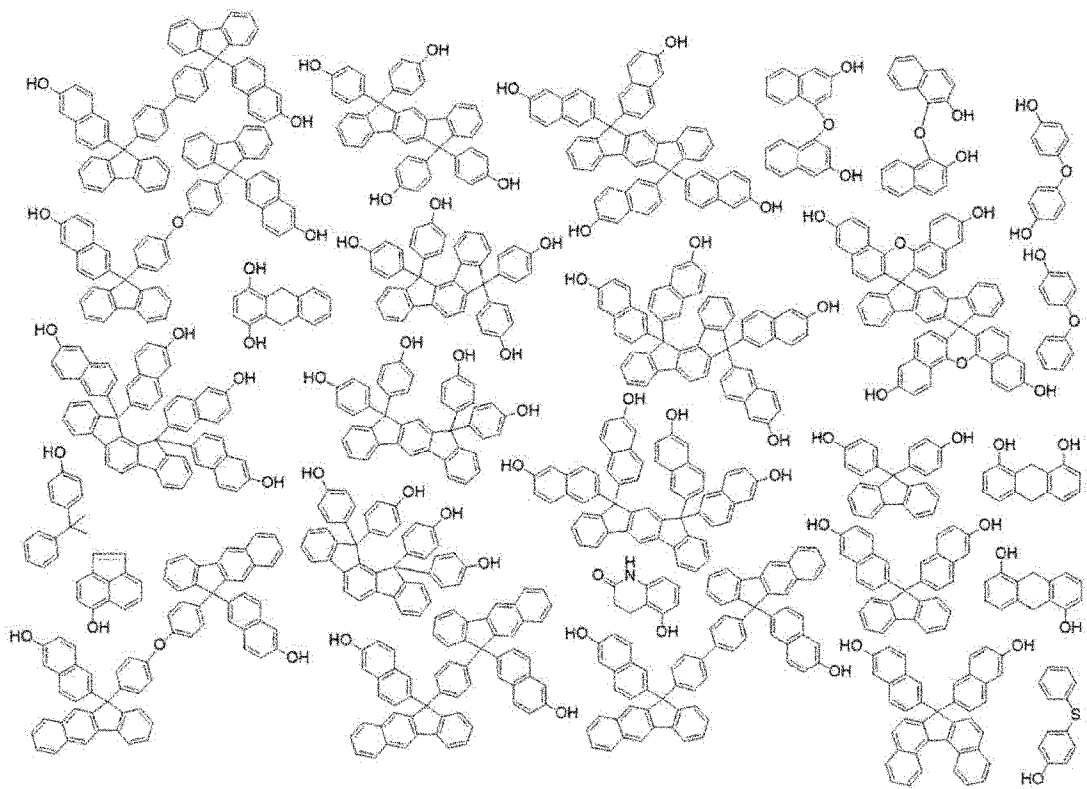
[化24-2]



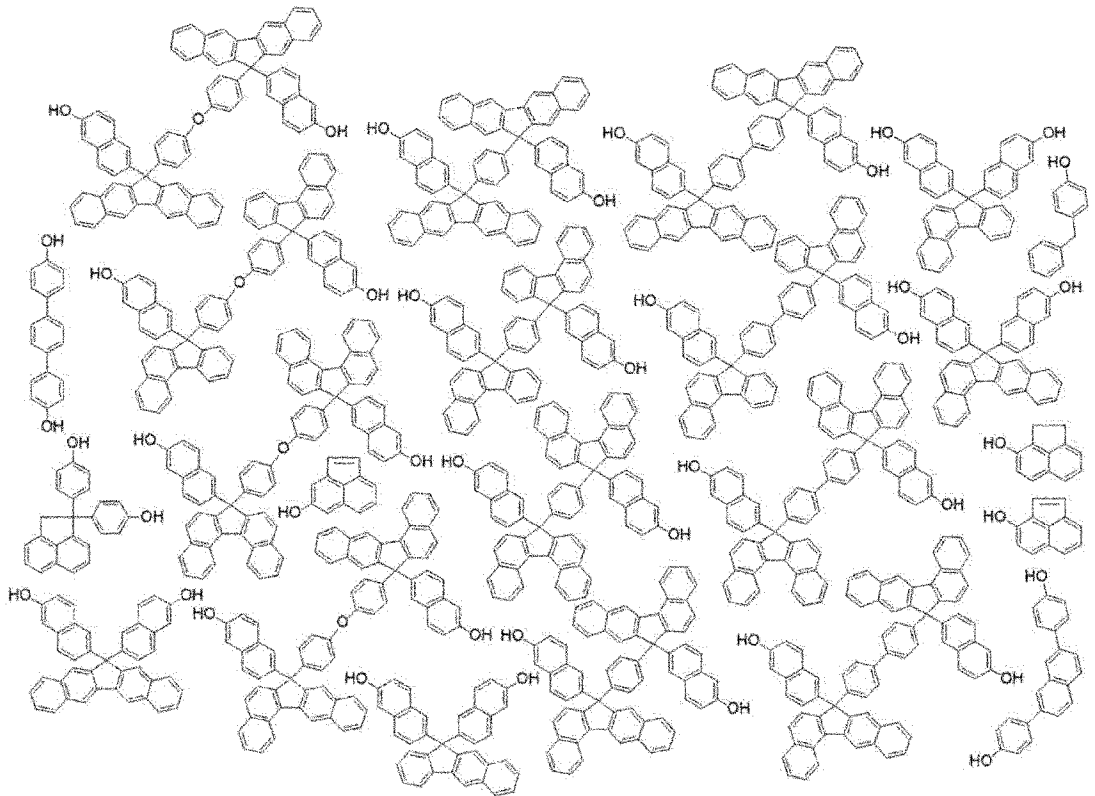
[化24-3]



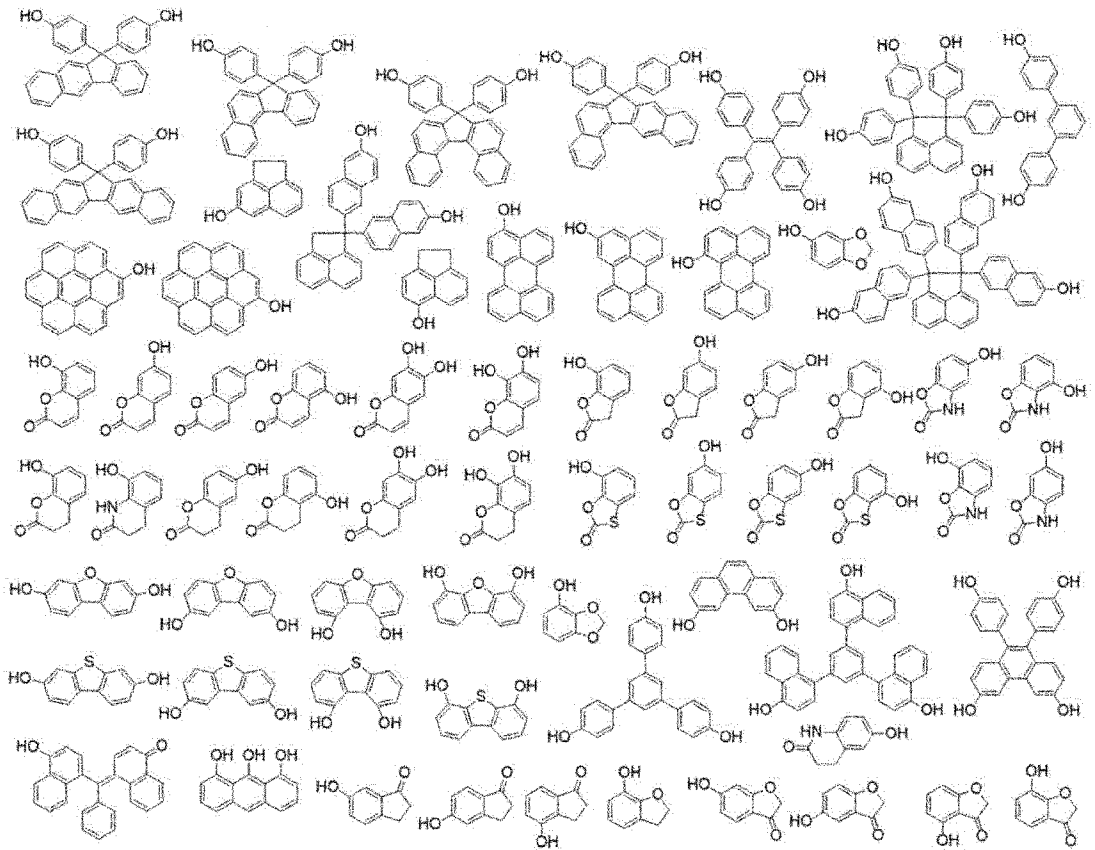
[化24-4]



[化24-5]

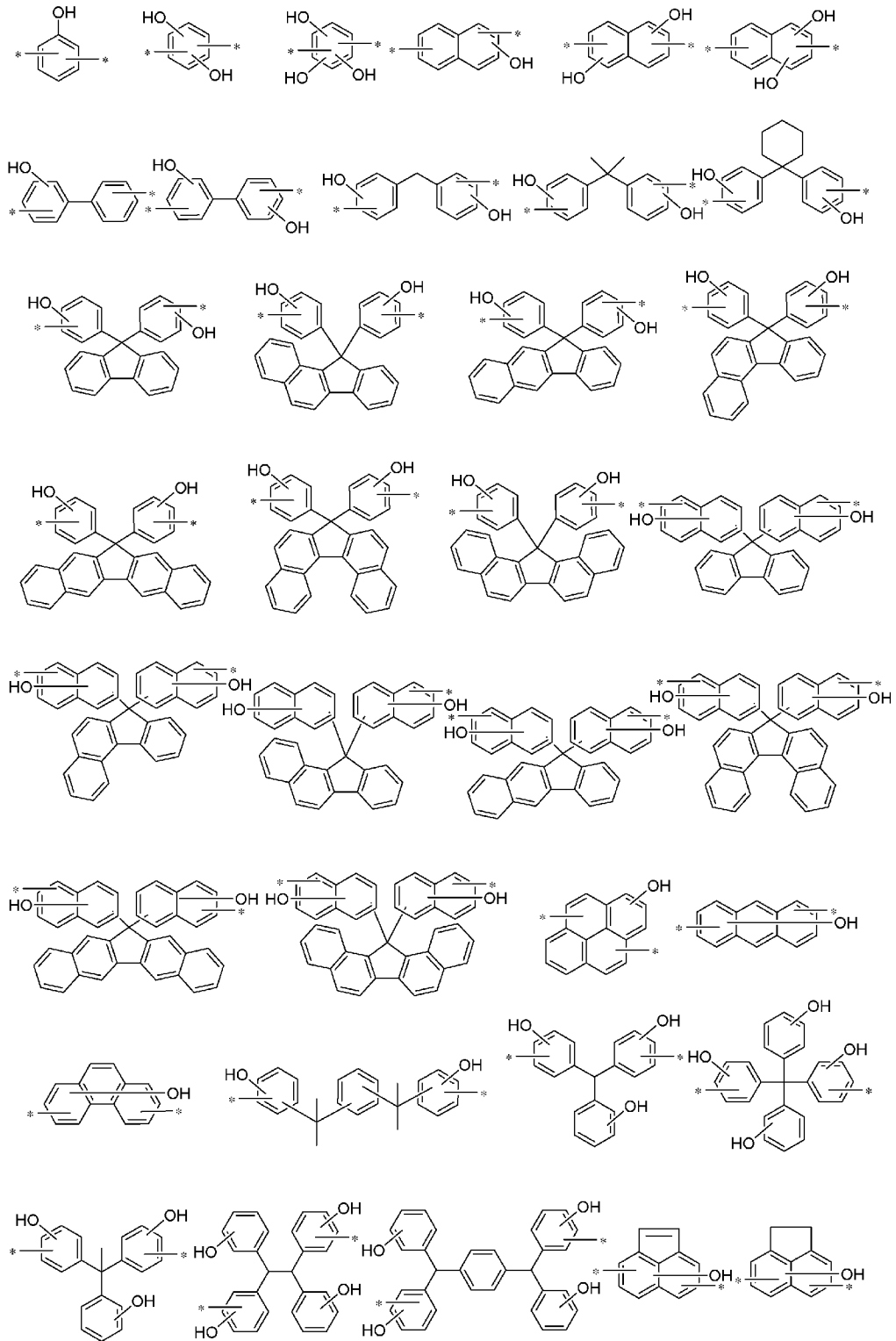


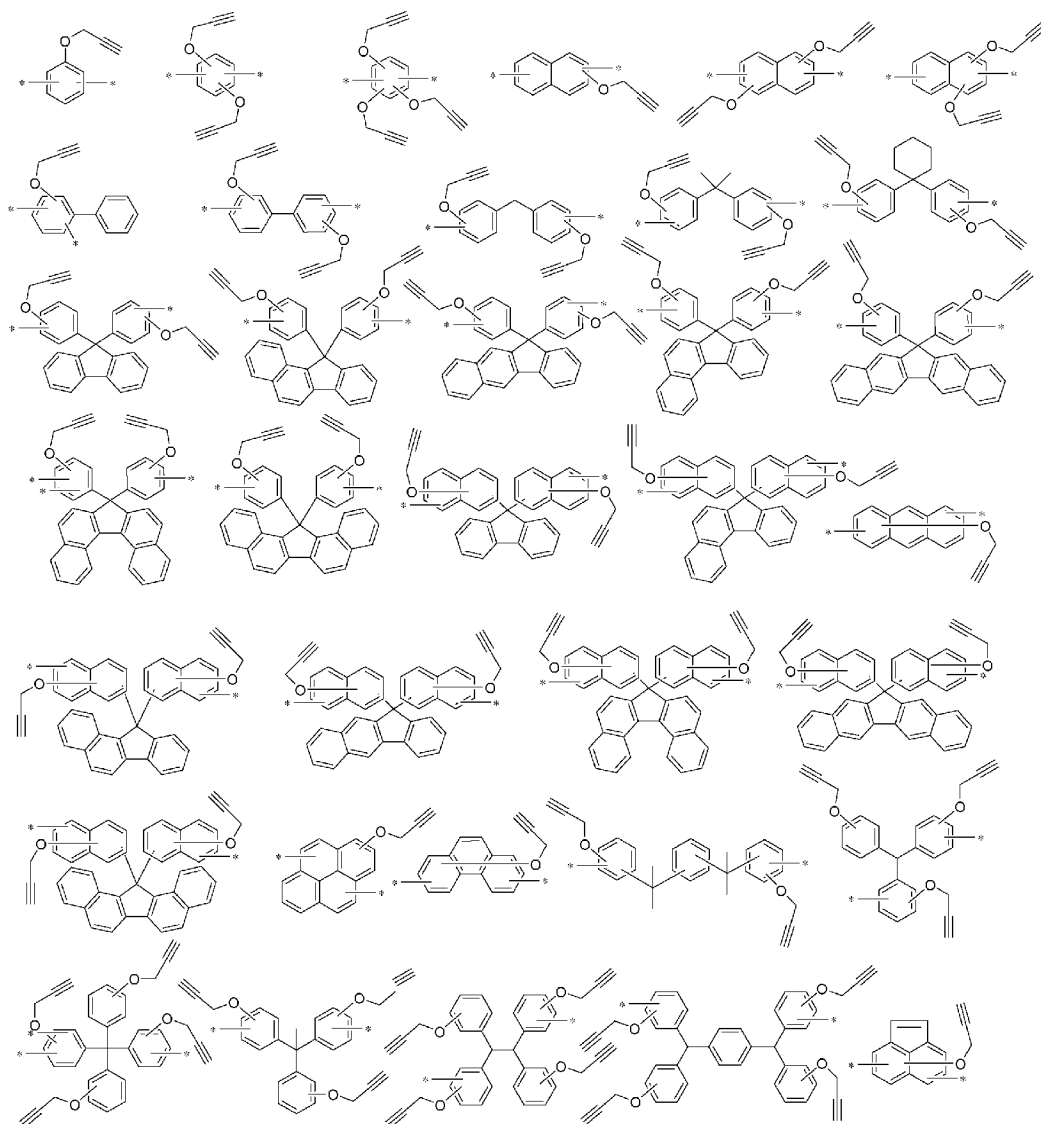
[化24-6]



[0044] 特に、 $-NR-$ 結合や NR_2 置換基を有する単位構造A以外の単位構造Aではあるものの、好ましいフェノール骨格を有する単位構造Aとして、例えば、以下の単位構造を含んでもよい。

[化25]

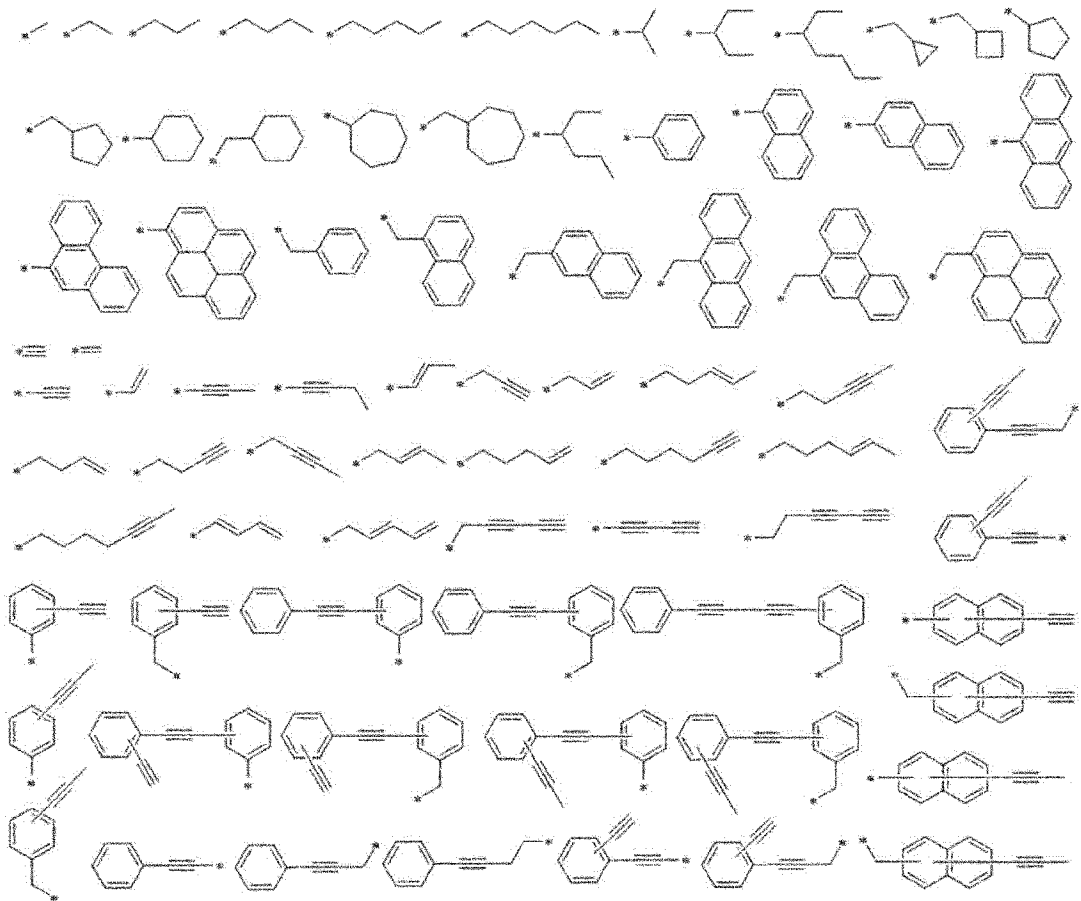




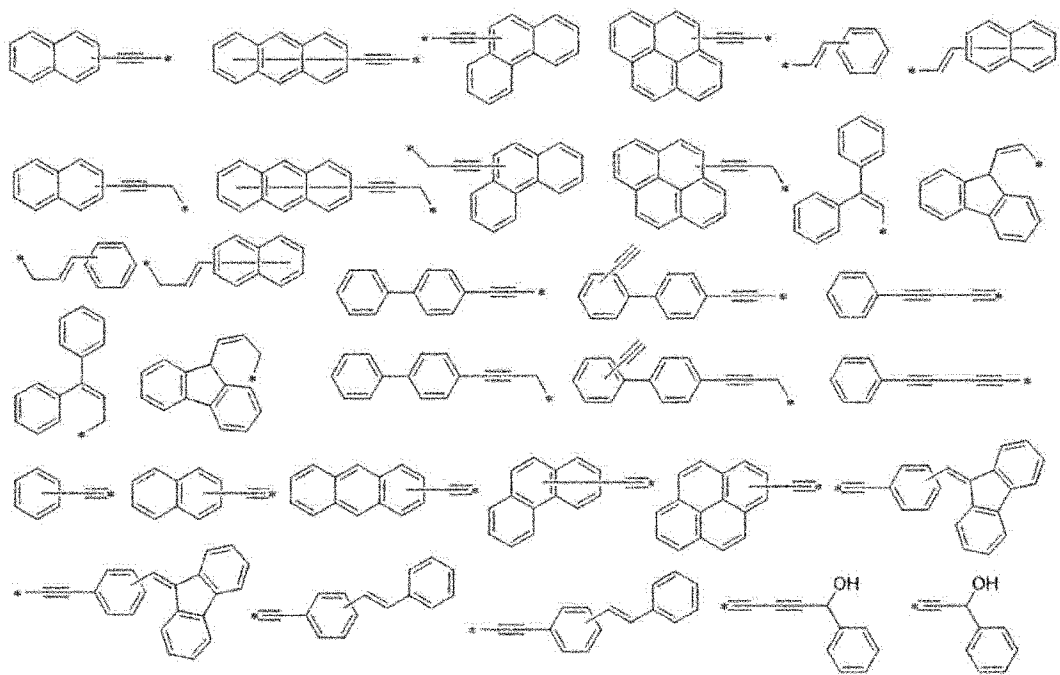
[0045] (2-3-8)

また、前記(2-3-6)の単位構造A骨格のNRのうちR=Hの場合における、アミン骨格のNHのH、NR₂置換基のうちR=Hの場合におけるNH₂の少なくとも一方のH、及び前記(2-3-7)のフェノール骨格のOHのHが下記に記載の置換基に置き換えられていてもよい。

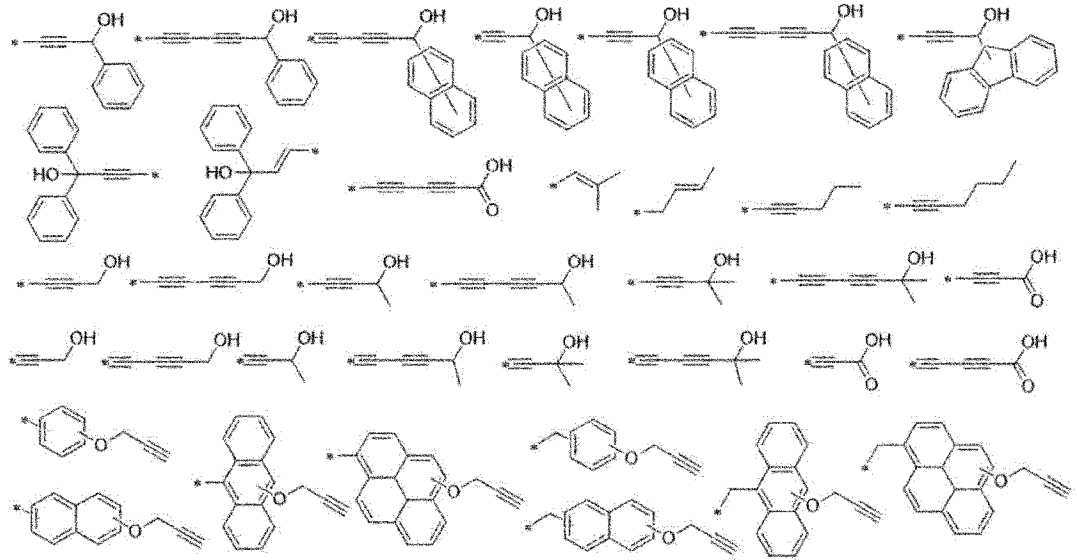
[化26-1]



[化26-2]



[化26-3]



[0046] (2-3-9)

後記(2-4-3-3)、(2-4-5-3)、(2-4-6)などでも説明するように、単位構造Bとしても機能しえる構造を有しているが、該構造が芳香族環を有しているため、

単位構造Aとして；あるいは

1つの単位構造Aと1つの単位構造Bとが結合した複合単位構造ABに等価な1つの単位構造Cとして機能する場合も任意選択的に含んでいてもよい。

[0047] (2-4；単位構造B)

(2-4-1)

本願発明の一態様である自己架橋性ポリマーの単位構造Bは、1つ以上の連結炭素原子を有する有機基である一種又は複数種の単位構造である。

連結炭素原子については、前記(1-1)で説明した。

好ましくは、ポリマーの単位構造Bは、置換基を有していてもよい4~7員の単環、二環、三環若しくは四環式有機基であって、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよい有

機基を含む単位構造を有する。また、前記単環、二環、三環式又は四環式有機基に更に、1又は複数の芳香族環が縮合若しくは縮環して、五環式以上となっていてよい。そして、1つ以上の連結炭素原子は芳香族単環を構成する炭素原子ではなく、単位構造A〔又は単位結合C〕の芳香族環と共有結合することにより、単位構造A〔又は単位結合C〕と単位構造Bとが結合している。

[0048] (2-4-2)

好ましくは、単位構造Bは下記式(I I)、(I I I)又は(I V)で表される構造を含む一種又は二種以上の単位構造を表す。

かかる単位構造は、同一又は異なる二つ又は三つのこれらの式で表わされる構造が、二価又は三価の連結基で連結された単位構造なども包含する〔後記(2-4-4-3)参照〕。

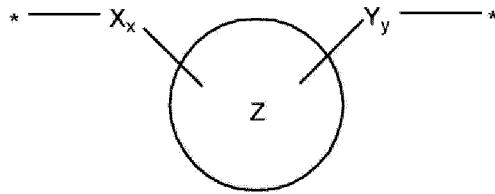
そして、単位構造Bは、例えば下記式(I I)、(I I I)又は(I V)中の結合の手を介して、単位構造Aの芳香族環上の炭素原子と共有結合することにより、単位構造A〔又は単位結合C〕と単位構造Bとが結合している。

[化27]



〔式(I I)中、R、及びR'はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の芳香族環残基、置換基を有していてもよい炭素原子数3～30の複素環残基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数10以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基を表す。〕

[化28]



(I I I)

[式 (I I I) 中、

Zは、置換基を有していてもよい炭素数4～25の単環、二環、三環又は四環式の縮合環であり、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよく、前記単環、二環、三環若しくは四環式の縮合環が、1又は複数の芳香族環と更に縮合環を形成して、五環式以上の縮合環となってもよく、

X、Yは同一又は異なって、 $-CR^{31}R^{32}-$ 基を表し、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～6の炭化水素基を表し、

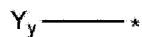
x、yはそれぞれ、X、Yの数を表し、それぞれ独立に0又は1を表し、

[化29]



は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子1」と呼ぶ）と結合(x=1の場合)、又は炭素原子1から延びており(x=0の場合)、

[化30]



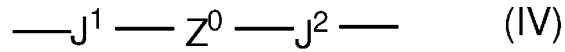
は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子2」と呼ぶ）と結合(y=1の場合)、又は炭素原子2から延びており(y=0の場合)、

前記炭素原子1と炭素原子2は同一でも異なってもよく、異なっている場合、同一の非芳香族単環に属していてもよいし、異なる非芳香族単環に

属していてもよく、

＊は結合の手であることを示す。]

[化31]



[式 (IV) 中、Z⁰は置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の芳香族環残基、脂肪族環残基又は、2つの芳香族環残基若しくは脂肪族環残基が単結合で連結された有機基を表し、J¹及びJ²はそれぞれ独立に直接結合又は置換基を有していてもよい二価の有機基を表す。]

[0049] (2-4-3)

(2-4-3-1)

単位構造Bが式 (I I)

[化32]



を含む場合、

式 (I I) におけるR、及びR' の定義中、「置換基」、「芳香族環」、及び「複素環」については上記 (1-3) や (1-4) で説明したのと同様である。

そして、式 (I I) におけるR、及びR' の定義中、「アルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロ

ブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が挙げられる。

好ましくは、R、及びR'は、それぞれ独立にフェニル、ナフタレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナフタセニル、ピレニルである。

[0050] (2-4-3-2)

式(11)の2つの結合の手は、芳香族環を有する他の構造〔単位構造A又はCに相当〕の芳香族環と結合するのが原則であるが、ポリマー末端においてはポリマー末端基〔後記(2-4-7)参照〕と結合する。

また、式(11)で表される構造を含む単位構造には、たとえば、互いに同一又は異なる二つまたは三つの、上記式(11)の構造が、二価又は三価の連結基と結合して、二量体又は三量体構造になっていてもよい。この場合、それぞれの上記式(11)の構造中の2つの結合の手のうちの一方が、前記連結基と結合する。かかる連結基としては例えば、二つ又は三つの芳香族環を有する連結基(単位構造Aに相当)を挙げることができる。具体的な二価又は三価の連結基の例としては、後記(2-4-4-3)を参照できる。

[0051] (2-4-3-3)

なお、式(11)のR及びR'の少なくとも一方が芳香族環である場合、かかる芳香族環と他の単位構造Bとが結合すると共に、式(11)の一方の結合の手で単位構造Aの芳香族環と結合すれば、複合単位構造A-Bと等価な一つの単位構造Cとして、複合単位構造A-Bの少なくとも一部に置き換えてもよい。

このため、このような単位構造Cを、式(11)で表される構造を含む単位構造に包含してもよい。この場合、式(11)のもう一方の結合の手は、例えば、ポリマー末端基に結合するか、他のポリマー鎖中の芳香族環と結合して架橋を形成することが考えられる。

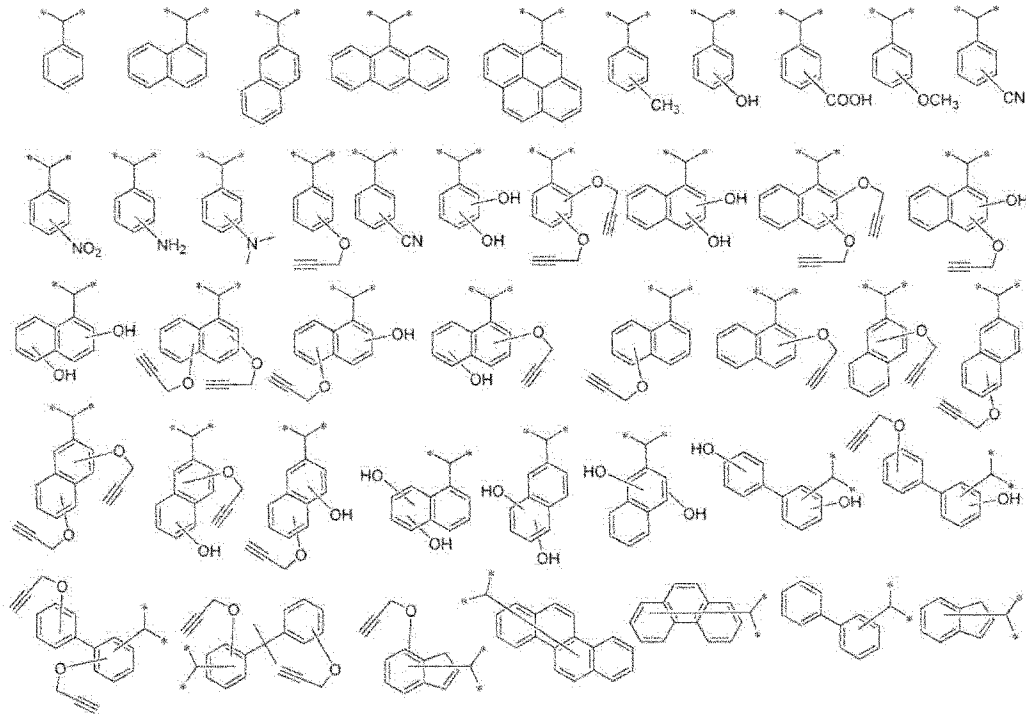
このような単位構造Cの態様は、後記(2-4-6)で、式(V)についてより具体的に説明している。

なお、本明細書中で、単位構造Aとの結合に言及している場合、明記しなくても、単位構造C中の芳香族環との結合を包含するものと解釈してもよい。また、本明細書中で、単位構造Bとの結合に言及している場合、明記しなくても、単位構造C中の連結炭素原子との結合を包含するものと解釈してもよい。

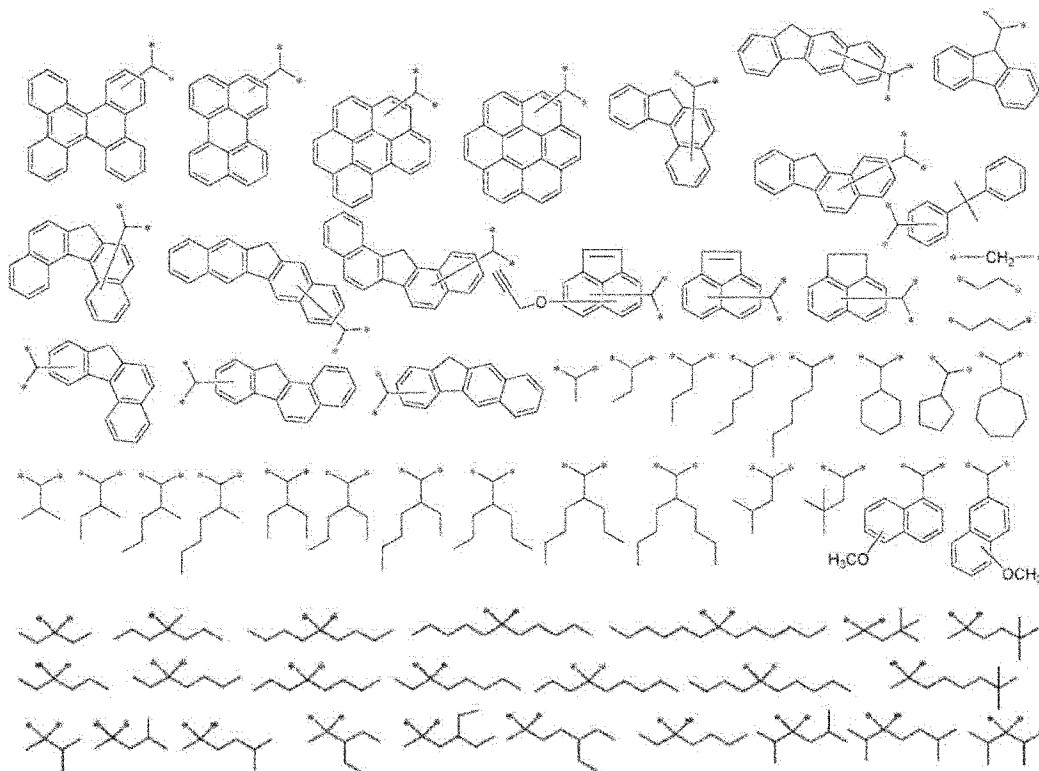
[0052] (2-4-3-4)

式(11)で表される構造を含む有機基の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。*は単位構造Aとの結合部位を示す。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる構造でもよい。

[化33-1]



[化33-2]

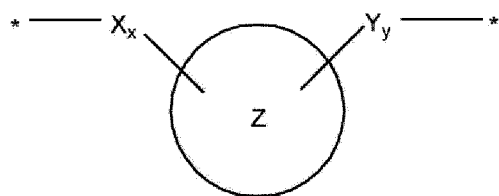


[0053] (2-4-4)

(2-4-4-1)

単位構造Bが式(111)

[化34]



(111)

を含む場合、

式(111)中、

Zは、置換基を有していてもよい、炭素数4~25の単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環である。そして、ここにいる炭素数は、置換基を除いた単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環の環骨格を構成する炭

素原子のみの数を意味し、前記単環又は縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

[0054] 前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよい。

[0055] 前記単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環が、1又は複数の芳香族環と更に縮合環を形成して、五環式以上の縮合環となってもよく、該五環式以上の縮合環の炭素数は好ましくは40以下であり、ここにいう炭素数は、置換基を除いた前記五環式以上の縮合環の環骨格を構成する炭素原子のみの数を意味し、前記五環式以上の縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

[0056] X、Yは同一又は異なって、 $-C R^{31} R^{32}-$ 基を表し、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～6の炭化水素基を表す。

[0057] x、yはそれぞれ、X、Yの数を表し、それぞれ独立に0又は1を表す。

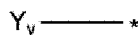
[0058] [化35]



は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子1」と呼ぶ）と結合（ $x=1$ の場合）又は炭素原子1から延びており（ $x=0$ の場合）

、

[化36]



は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子2」と呼ぶ）と結合（ $y=1$ の場合）又は炭素原子2から延びており（ $y=0$ の場合）、炭素原子1と炭素原子2は同一でも異なってもよく、異なっている場合、同一の非芳香族単環に属していてもよいし、異なる非芳香族単環に属していてもよい。

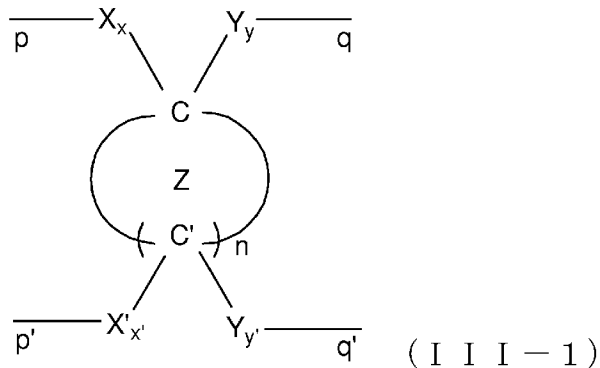
[0059] また、式(111)において、任意選択的に、炭素原子1及び炭素原子2以外の連結炭素原子を含んでもよい [後記(2-4-4-4)参照]

なお、Zが三環式以上の縮合環である場合、式(111)中の炭素原子1及び2がそれぞれ属する一つ又は二つの非芳香族単環と残りの単環との縮合環中における順列位置関係は任意であり、炭素原子1と炭素原子2がそれぞれ異なる非芳香族単環(それぞれ「非芳香族単環1」及び「非芳香族単環2」と呼ぶ)に属する場合、該非芳香族単環1及び非芳香族単環2の、縮合環中における順列位置関係も任意である。

(2-4-4-2)

式(111)の一態様となる単位構造として、以下に表わされる式(111-1)を挙げることができる。

[化37]



式(111-1)中、

Zは、置換基を有していてもよい4~17員の単環、二環、三環又は四環式の有機基であり、該有機基を構成する一または複数の単環のうち、少なくとも一つの単環は非芳香族単環であり、最大で4つの非芳香族単環を有する。その他の単環は芳香族環であり、更に追加の芳香族単環と縮合環を形成して、五環式以上の多環式有機基となってもよい。

ここで、非芳香族単環とは、芳香族でない単環のことであり、典型的には脂肪族単環(脂肪族複素単環を包含してもよい)である。非芳香族単環としては、前記(1-5)を参照できる。

また、芳香族単環又は芳香族環としては例えば、前記(1-3)で例示し

たものと同様であるが、置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等が好ましいものとして挙げられ、該置換基としては、前記（1-3）で例示したものが挙げられる。

非芳香族単環には、その環状部分を構成する原子群の中の1つの炭素原子をそれぞれ表す式（111）にいうC、C' [いわゆる前記（1-1）にいう連結炭素原子]が存在できる。このうち、連結炭素原子Cは必ず存在するが、連結炭素原子C'は任意であり、C'の数を表す式（111）中のnは0~2であり、好ましくはnは0である。

X、Y、X'、Y'は同一又は異なって、 $-CR^1R^2-$ 基を表し、R¹及びR²はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1~3の炭化水素基を表すが、任意の連結基にすぎないため、X、Y、X'、Y'の数（0又は1）を表すx、y、x'、y'はすべて0であってもよい。

p、q、p'、q'は結合の手の数を表し、それぞれ独立に0又は1を表すが、0である場合は、水素原子に置き換わることを意味する。

これらの結合の手は、芳香族環を有する他の構造（単位構造A又はCに相当）の芳香族環と結合するのが原則であるが、ポリマー末端においてはポリマー末端基 [後記（2-4-7）参照] と結合する。

ポリマー鎖を形成するためには、少なくとも2つの結合の手が必要なため、nが0の場合、p及びqは1であり；nが1の場合、C及びC'（いわゆる連結炭素原子）から延びる結合の手は少なくとも1つは存在することを前提にして、pとqの少なくとも一方、及びp'とq'の少なくともいずれか一方は1であり；同様に、nが2である場合、pとqの少なくとも一方、及びそれぞれのC'のp'とq'の少なくともいずれか一方は1である。

2つ以上の結合の手を有する場合、これら余分の結合の手は、例えば、ポリマー末端基と結合するか、あるいは他のポリマー鎖中の芳香族環と結合して架橋を形成することが考えられる。

[0060] (2-4-4-3)

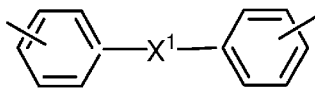
互いに同一又は異なる二つまたは三つの、上記式（111）の構造が、二

価又は三価の連結基と結合して、二量体又は三量体構造になっていてもよい。

この場合、それぞれの上記式 (111) の構造中の結合の手である p または q の一方が、前記連結基と結合する。そして、n は 0 ではなく、連結炭素原子 C から一つの結合の手、及び連結炭素原子 C' から少なくとも一つの結合の手が提供される。

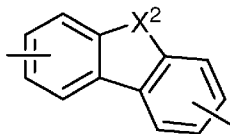
かかる連結基としては例えば、単位構造 A として用いることのできる単位構造のうち、二つ又は三つの芳香族環を有する連結基を挙げることができ、例えば、下記式の二価又は三価の連結基を例示できる。

[化38]



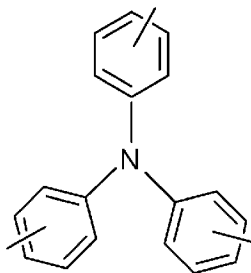
[X¹は、単結合、メチレン基、酸素原子、硫黄原子、—N(R¹)—を表し、R¹は水素原子または炭素数 1～20 の炭化水素基（鎖状炭化水素、環状炭化水素（芳香族でも非芳香族でもよい）を包含）を表す。]

[化39]



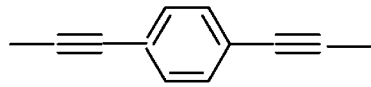
[X²は、メチレン基、酸素原子、—N(R²)—を表し、R²は水素原子または炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 5～20 の芳香族炭化水素基を表す。]

[化40]



[0061] 又は、アセチリドとケトンとの付加反応により、連結炭素原子との共有結合が形成できる下記式のような二価の連結基も例示できる。

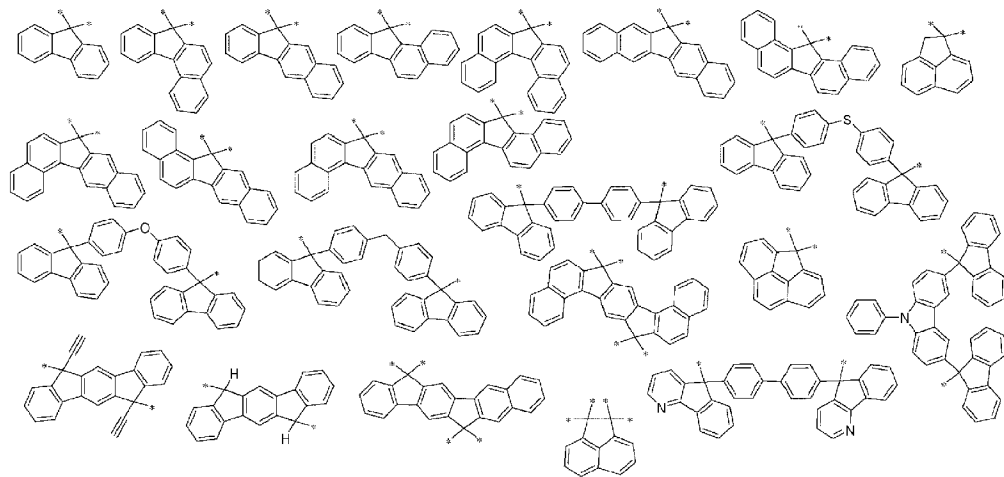
[化41]



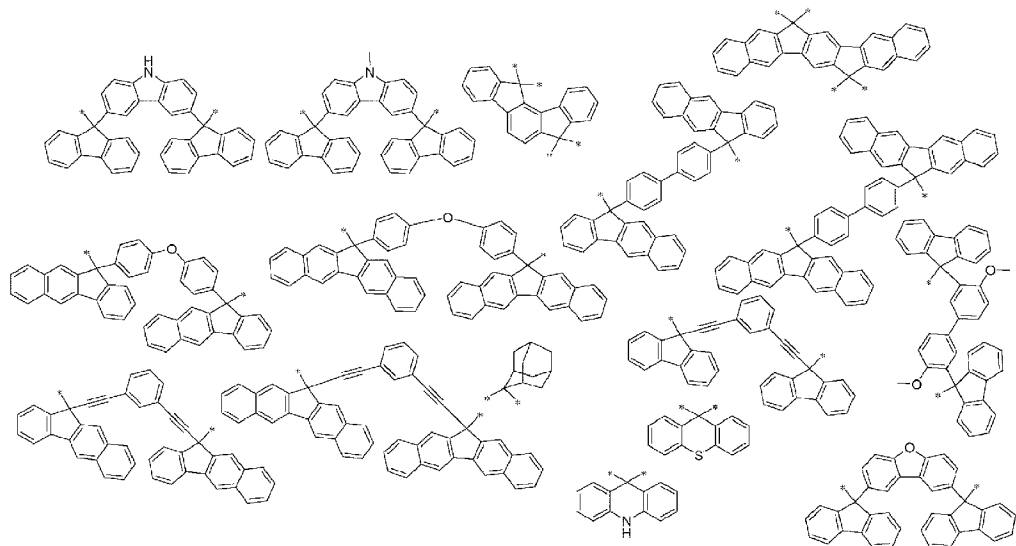
[0062] (2-4-4-4)

式(111)で表される構造を含む有機基の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる構造でもよい。

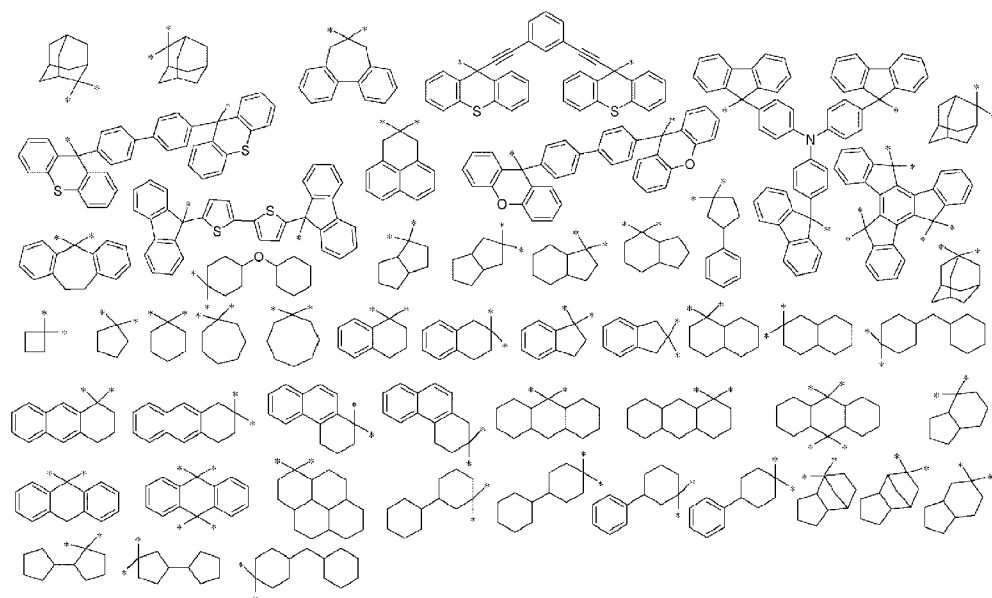
[化42-1]



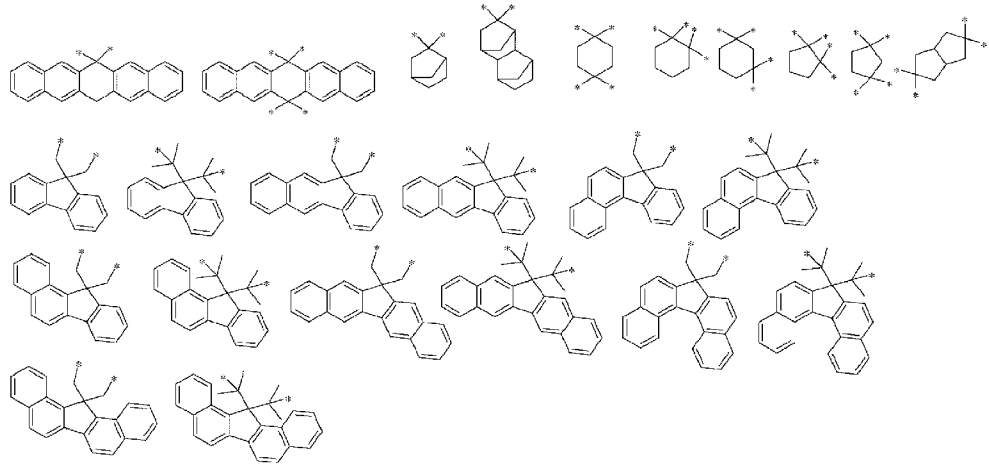
[化42-2]



[化42-3]



[化42-4]



[0063] (2-4-5)

(2-4-5-1)

単位構造Bが式(IV)

[化43]



を含む場合、

式(IV)におけるZ⁰の定義中、「芳香族環」、「置換基」、「脂肪族環」については上記(1-3)、(1-5)で説明したのと同様である。

また、2つの芳香族環残基若しくは脂肪族環残基が単結合で連結された有機基としては、ビフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビスシクロヘキシル等の二価の残基を挙げることができる。

J¹及びJ²の定義中、「2価の有機基」は、好ましくは、置換基としてヒドロキシル基又はハロ基(例えば、フッ素)を有してもよい炭素原子数1~6の直鎖又は分岐のアルキレン基である。直鎖アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が挙げられる。

[0064] (2-4-5-2)

互いに同一又は異なる二つまたは三つの、上記式(IV)の構造が、二価

又は三価の連結基と結合して、二量体又は三量体構造になっていてもよい。この場合、それぞれの上記式(ⅠⅤ)の構造中の2つの結合の手のうちの一方が、前記連結基と結合する。

かかる連結基としては例えば、単位構造Aとして用いることのできる単位構造のうち、二つ又は三つの芳香族環を有する連結基を挙げることができる。

具体的な二価又は三価の連結基の例としては、前記(2-4-4-3)を参照できる。

[0065] (2-4-5-3)

なお、式(ⅠⅤ)には芳香族環が含まれる態様を包含しているため、係る態様の場合、式(ⅠⅤ)の芳香族環と他の単位構造Bとが結合すると共に、式(ⅠⅤ)の一方の結合の手で単位構造Aの芳香族環と結合すれば、複合単位構造A-Bと等価な一つの単位構造Cとして、少なくとも1つの複合単位構造A-Bと置き換えてもよい。

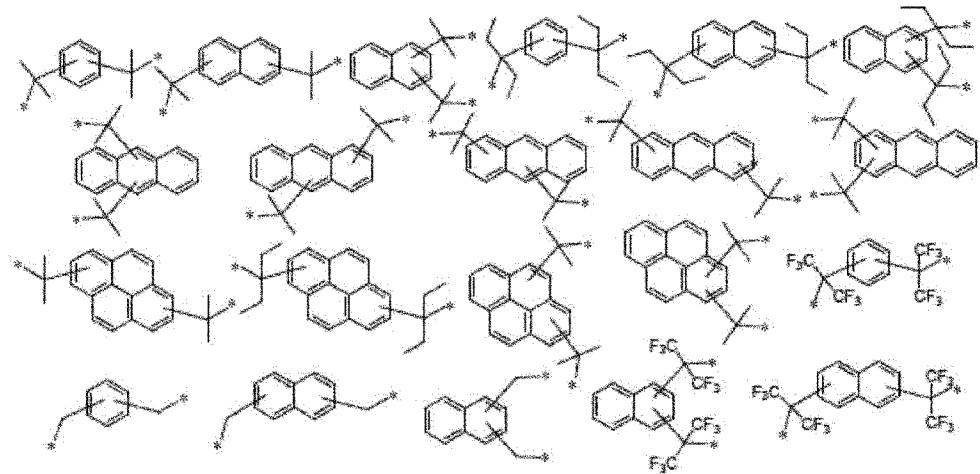
このため、このような単位構造Cを、式(ⅠⅤ)で表される構造を含む単位構造に包含してもよい。この場合、式(ⅠⅤ)のもう一方の結合の手は、例えば、ポリマー末端基に結合するか、他のポリマー鎖中の芳香族環と結合して架橋を形成することが考えられる。

このような単位構造Cの態様は、後記(2-4-6)で、式(V)についてより具体的に説明している。

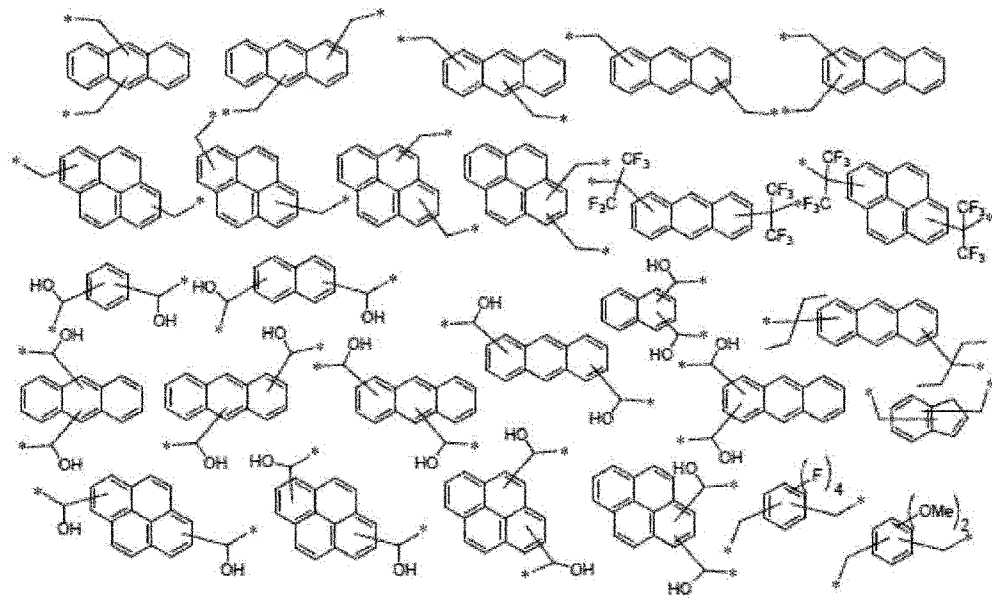
[0066] (2-4-5-4)

式(ⅠⅤ)で表される構造を含む単位構造の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。*は単位構造Aとの結合部位を示す。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる単位構造でもよい。

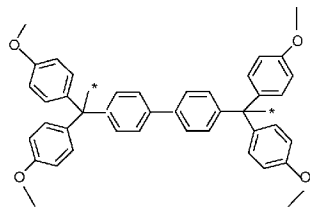
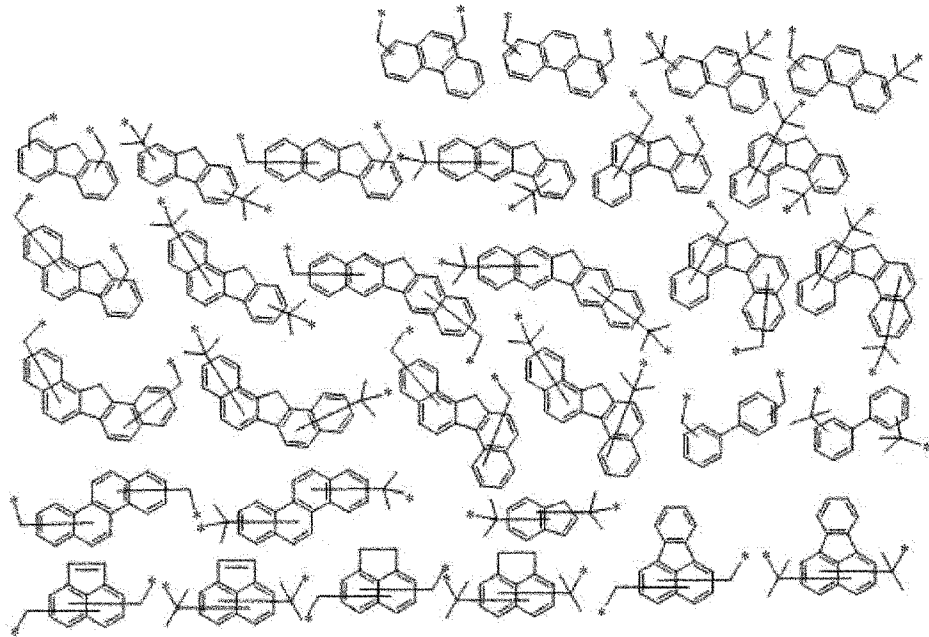
[化44-1]



[化44-2]



[化44-3]

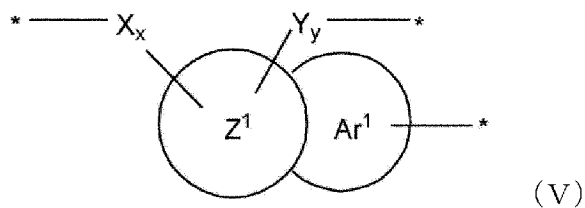


[0067] (2-4-6)

(2-4-6-1)

前記(2-4-3-3)、(2-4-5-3)の態様と同様、前記式(111)のZが芳香族環Ar¹を含む場合において、かかる式(111)から派生して、複合単位構造A-Bの少なくとも一部と置き換えることのできる、複合単位構造A-Bと等価な一つの単位構造Cとして、下記式(V)の構造を含む単位構造が挙げられる。

[0068] [化45]



式 (V) 中、

Z¹は少なくとも1つの非芳香族単環、A r¹はZ¹の非芳香族単環と縮合環を形成している少なくとも1つの芳香族単環を表し、Z及びA r¹全体として、置換基を有していてもよい、炭素数8~25の二環、三環、四環又は五環式の縮合環を構成する。そして、ここにいう炭素数は、置換基を除いた二環、三環又は四環式の縮合環の環骨格を構成する炭素原子のみの数を意味し、前記二環、三環又は四環式の縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

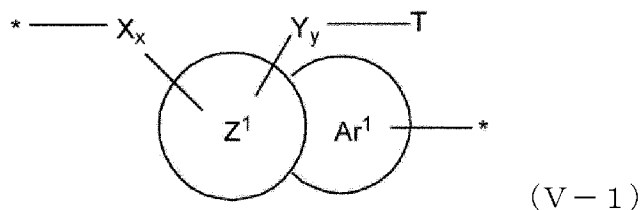
[0069] 前記二環、三環、四環若しくは五環式有機基に更に、1又は複数の芳香族単環と縮合環を形成して、六環式以上となってもよく、該六環式以上の縮合環の炭素数は好ましくは40以下であり、ここにいう炭素数は、置換基を除いた前記五環式以上の縮合環の環骨格を構成する炭素原子のみの数を意味し、前記六環式以上の縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

[0070] また、当該環状有機基における、Z¹に属する1又は2以上の非芳香族単環及びA r¹に属する1又は2以上の芳香族単環の順序位置関係は任意のものを包含する。たとえば、Z¹に属する非芳香族単環が2つ以上、A r¹に属する芳香族単環が2つ以上ある場合に、Z¹に属する非芳香族単環とA r¹に属する芳香族単環とが、交互に配列して縮合環を形成していてもよい。

[0071] また、X、Y、x、yは、式 (I I I) 中の定義と同一である。

[0072] 式 (V) の一態様として、下記式 (V-1) を挙げるができる。

[化46]



[式 (V-1) 中、

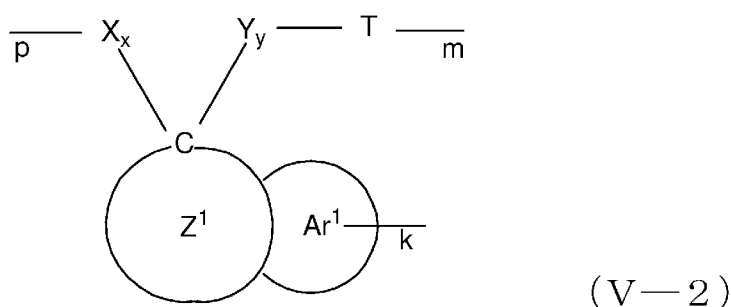
Z¹、A r¹、X、Y、x及びyは、式 (V) 中の定義と同一であり、

Ｔはポリマー末端を表す。]

式（V-1）では連結炭素原子の一方の結合の手が、ポリマー末端Ｔ（水素原子；水酸基、不飽和脂肪族炭化水素基などの各種官能基、末端単位構造A、他のポリマー鎖中の単位構造Aなど）と結合している場合、複合単位構造A-Bと等価な一つの単位構造Cとして、少なくとも1つの複合単位構造A-Bと置き換えることもできる。すなわち、式（V-1）中の前記芳香族環[式（V-1）中のA r¹]と他の単位構造Bとが結合すると共に、式（V-1）に示される残りの連結炭素原子からの結合の手で単位構造Aの芳香族環と結合することによりポリマー鎖を延長していてもよい。

あるいは、式（V）の一態様として、複合単位構造A-Bと等価な他の単位構造Cとして、下記式（V-2）の構造を含む単位構造も挙げることができる。

[化47]



ここで、式（V-2）中、

Z¹は少なくとも1つの非芳香族単環、A r¹は少なくとも1つの芳香族単環を表し、Z¹及びA r¹全体として、置換基を有していてもよい8～17員の二環式以上の縮合環である環状有機基を構成する。該環状有機基における各芳香族単環及び非芳香族単環の配列・順序は任意のものを包含する。

ここで、「非芳香族単環」、「芳香族単環」又は「芳香族環」については、前記（1-3）、（1-5）で説明されている。

非芳香族単環には、その環状部分を構成する原子群の中の1つの炭素原子を表す式（V-2）にいうC [いわゆる前記（1-1）にいう連結炭素原子]が存在できる。

X、Yは同一又は異なって、 $-CR^1R^2-$ 基を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～3の炭化水素基を表すが、任意の連結基にすぎないため、X、Yの数（0又は1）を表すx、yはすべて0であってもよい。

Tは、ポリマー末端基または芳香族環残基 $A r^2$ を表し、該芳香族環残基については前記（2-4-4-1）と同様である。

[0073] pは単位構造Aの芳香族環（単位構造C中の芳香族環も含めてよい）との共有結合のための1つの結合の手を表す。

他方で、k、mは単位構造B（単位構造Cを含めてもよい）との共有結合のための結合の手の数を表し、それぞれ独立にkは0～2、mは0又は1を表し、k及びmの少なくとも一方は0ではない（k、mが0である場合は、結合の手が水素原子に置き換わることを意味する）。

このため、式（V-2）は、複合単位構造A-Bと等価な一つの単位構造Cとして、複合単位構造A-Bの少なくとも一部に置き換えてもよい。

なお、kが2の場合、あるいはkが1でmが1である場合、余分の結合の手はポリマー末端基又は他のポリマー鎖との架橋を形成することになる。

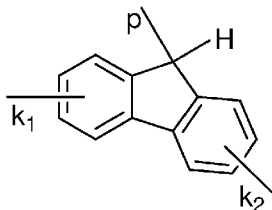
[0074] （2-4-6-2）

より具体的な構造で、式（V）、特に（V-1）又は（V-2）の構造を含む単位構造Cを説明する。

たとえば、下記構造は、Tが末端基である水素原子であり、pと k_1 、又はpと k_2 により、複合単位構造A-Bに等価な一つの単位構造Cとなりうる。

なお、 k_1 と k_2 により単位構造Aとしても機能できる。

[化48]

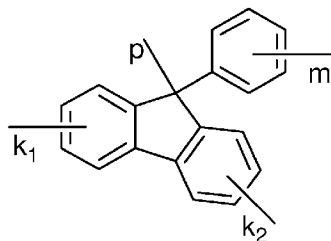


また、下記の構造例では、Tがフェニル基の例を示している。この例では

、 p と k_1 、 p と k_2 、又は p と m により、複合単位構造A-Bに等価な1つの単位構造Cとなりうる。

なお、 k_1 と k_2 、 k_1 と m 、又は k_2 と m により単位構造Aとしても機能できる。

[化49]

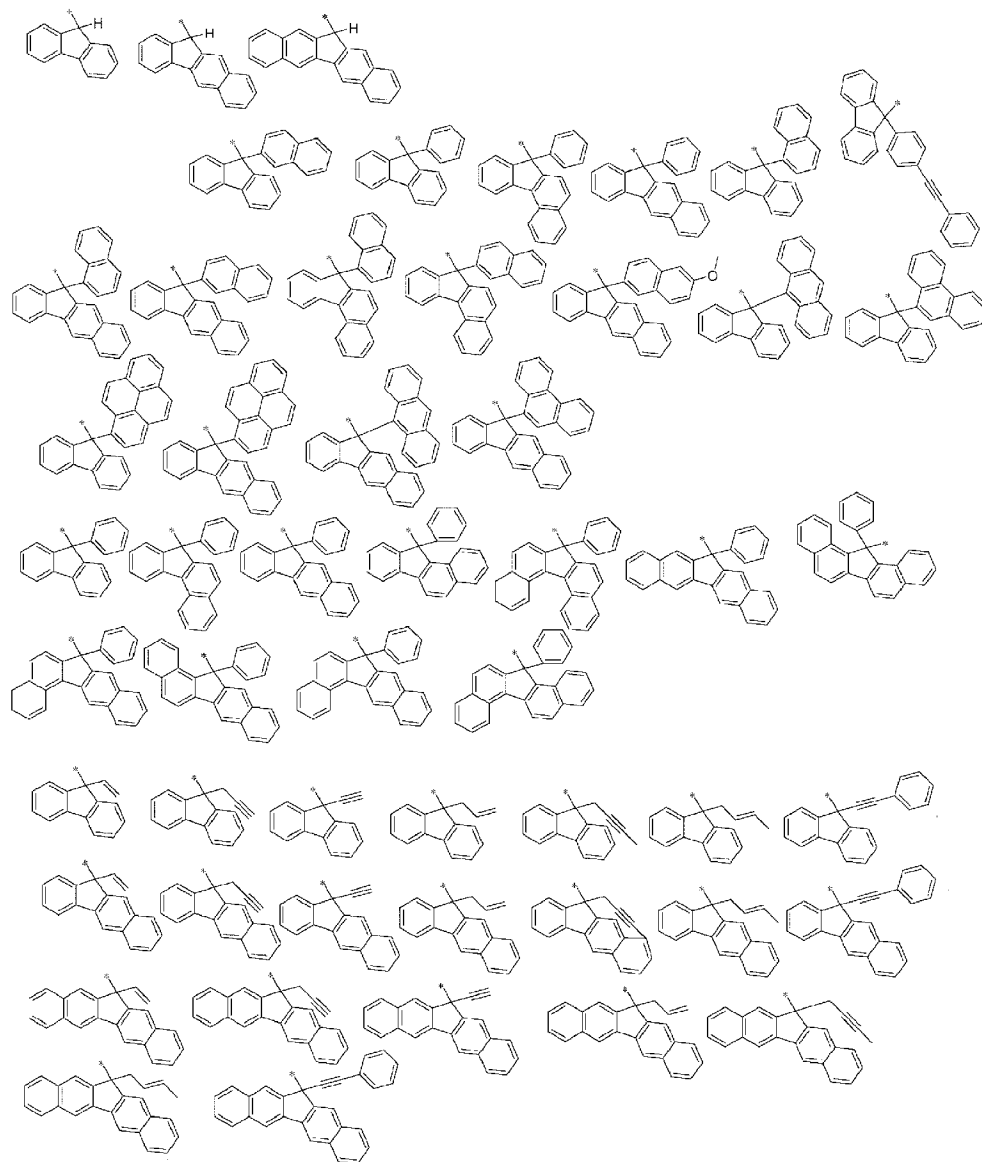


[0075] (2-4-6-3)

式(V)の単位構造C(複合単位構造A-Bに等価な1つの単位構造)の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。*は単位構造Aとの結合部位を示す。

単位構造Cでは、別途、これら構造中の芳香族環から単位構造Bと結合する結合の手が延びているが、下記の具体例では、かかる結合の手は省略している。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる単位構造でもよい。

[化50]



なお、上記具体例において、芳香族環から結合の手が伸びていない場合、ポリマー末端の具体例となる。

[0076] (2-4-7)

ポリマー末端において、単位構造Bはポリマー末端基と共有結合を形成する。かかるポリマー末端基は単位構造Aに由来する芳香族環でもよいし、そうでなくてもよい。

ポリマー末端基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の芳香族環残基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の不飽和炭

化水素基、水酸基又は水素原子などが挙げられる。

[0077] (2-5: ノボラック樹脂合成方法)

本願発明の一態様であるノボラック樹脂は、公知の方法によって調製することができる。

例えば、 $H-A-H$ で表される芳香族環含有化合物と $OHC-B$ 、 $O=C-B$ 、 $HO-B-OH$ 、 $RO-B-OR$ 等で表される含酸素化合物を縮合させることにより調製することができる。ここで、式中、 $-A-$ は単位構造A、 $-C(B)-$ あるいは $-B-$ は単位構造Bに相当する。Rは炭素原子数約1~3のアルキル基を表す。芳香族環含有化合物、含酸素化合物は共に1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。この縮合反応においては、芳香族環含有化合物1モルに対して、含酸素化合物を0.1~10モル、好ましくは0.1~2モルの割合で用いることができる。

縮合反応で用いられる触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類を使用することができる。触媒の使用量は、使用する触媒の種類によって異なるが、芳香族環含有化合物（複数種の場合はそれらの合計）100質量部に対して、通常0.001~10,000質量部、好ましくは0.01~1,000質量部、より好ましくは0.05~100質量部である。

縮合反応は無溶剤でも行われるが、通常は溶剤を用いて行われる。溶剤としては反応基質を溶解することができ、反応を阻害しないものであれば特に限定されない。例えば、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、4-メチルテトラヒドロピラン、ジオキサン、1,2-ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。縮合反応温度は通常40℃~200℃

、好ましくは100℃～180℃である。反応時間は反応温度によって異なるが、通常5分～50時間、好ましくは5分～24時間である。

本発明の一態様に係るノボラック樹脂の重量平均分子量は、通常500～100,000、好ましくは600～50,000、700～10,000、又は800～8,000である。

[0078] [3. レジスト下層膜形成組成物 [7]]

(3-1)

本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物は、熱酸発生剤、自己架橋性ポリマー [1]、及び溶剤を含む。任意選択的に、架橋剤や界面活性剤を更に含んでもよい。

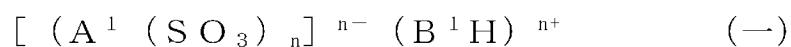
自己架橋性ポリマー [1] については、前記 [2. 自己架橋性ポリマー [1]] で既に説明した。

[0079] (3-2 : 熱酸発生剤)

(3-2-1)

本発明の効果を損なわない範囲で、任意の熱酸発生剤を用いることができるが、好ましくは、下記式 (一) の熱酸活性剤を用いることができる。

[化51]



ここで、式 (一) 中、

A¹は、置換されていてもよい直鎖、分岐、若しくは環状の飽和、若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族環残基であり、好ましくはメチル基、トリフルオロメチル基、ナフチル基、ノルボルナニルメチル基、ジメチルフェニル基又はトリル基である。

ここで、「芳香族環」及び「残基」については、それぞれ前記 (1-3) 及び (1-2) を参照できる。

式 (一) 中、nはスルホン酸アニオン基の数を表し、1又は2であり、好ましくは1である。

式（一）中、 B^1 は一種又は二種以上の対塩基であり、一酸塩基であるか、又は二酸塩基若しくは三酸塩基の一酸塩基部分を表す。このため、 B^1 が二酸塩基又は三酸塩基の場合、 B^1 に相当するものが二つ又は三つあり、それが互いに共有結合していることになる。

そして、 A^1 と B^1 とは単結合又は連結基により連結されていてもよい。対塩基 B^1 中、少なくとも一種以上の塩基がピリジンより大きい pK_a を有するのが好ましい。

なお、本発明において、ピリジンより大きい pK_a を有する塩基、好ましくは6.5以上の pK_a を有する塩基の具体例としては、N-メチルモルホリン、N,N-ジエチルアニリン、N-イソブチルモルホリン、N-アリルモルホリン等が挙げられる。

[0080] pK_a の測定には、たとえば電位差滴定法 [たとえば、S.Xu et al., “Dissociation constants of alkanolamines”, Can. J. Chem. 71, 1048 (1993) 参照] により、水中での pK_a 値、好ましくは25℃における水中での pK_a 値を測定して比較することができる。R.Linnell, J. Org. Chem. 1960, 25, 2, 290-290; 小竹無二雄監修：“大有機化学別巻2, 有機化学定数便覧”, p. 584 (1963), (朝倉書店); H.K.Hall Jr. et al., Tetrahedron Letters 53 (2012) 1830-1832なども参考にすることができる。

[0081] (3-2-2)

好ましくは、前記(3-2-1)の式(一)における対塩基 B^1 は $R^I R^{II} R^{III} N$ である。

[式中、

R^I 及び R^{II} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい直鎖、若しくは分岐の飽和、若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基を表し、

R^I と R^{II} とはヘテロ原子を介して、若しくはヘテロ原子を介せずに環を形成していてもよく、又は芳香族環を介して環を形成していてもよく、ヘテロ原子は好ましくは酸素原子、窒素原子または硫黄原子であり、

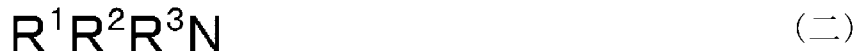
R^{III} は水素原子、置換されていてもよい芳香族環残基、又は置換されてい

もよい直鎖、若しくは分岐の飽和、若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基を表し、

R^I と R^{II} が環を形成していないとき、 R^{III} は水素原子、又は置換されていてもよい芳香族環残基である]。

より好ましくは、成分(a)の式(一)における対塩基 B^1 は、

[化52]



[式(二)中、

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、置換されていてもよい直鎖、若しくは分岐の飽和、若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基を表し、

R^3 は水素原子、置換されていてもよい芳香族基、好ましくは置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピレニル、又はフェナントレニル基を表す。]、

又は

下記式(三)の環状アミン化合物：

[化53]



[式(三)中、

Rは、

水素原子；

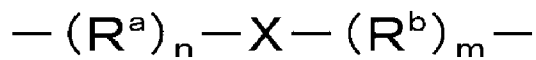
ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルデヒド基、(メタ)アクリロイル基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、若しくは炭素数1~10のアルコキシ基が置換していてもよい、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~10の

ヒドロキシアルキル基、炭素数6～40のアリール基、エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、若しくはエステル結合を含む有機基；または

それらを組み合わせた基であり、

R' は芳香族環であって、式(三)中の環状アミンの環と縮合した芳香族環、又は

[化54]



であり、

R^a及びR^bはそれぞれ独立して、置換されていてもよいアルキレン基を表し、

XはO、S、SO₂、CO、CONH、COO、またはNHであり、

n及びmはそれぞれ独立に2、3、4、5、又は6である。]

で表される塩基である。

好ましくは、式(三)中のRは、水素原子、メチル基、エチル基、イソブチル基、アリル基、又はシアノメチル基である。

また、好ましくは、式(11)中のR'が、

[化55]



で表され、n及びmはそれぞれ独立に2、3、4、5、又は6である。

[0082] (3-2-3)

前記(3-2-1)の式(一)のA¹の定義中、或いは前記(3-2-2)のR^IR^{II}R^{III}N中のR^I、R^{II}、R^{III}の定義中、或いはR¹R²R³N中のR¹、R²の定義中における、「直鎖、分岐の飽和の脂肪族炭化水素基」としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基

、 1, 1-ジメチル-n-プロピル基、 1, 2-ジメチル-n-プロピル基、 2, 2-ジメチル-n-プロピル基、 1-エチル-n-プロピル基、 n-ヘキシル基、 1-メチル-n-ペンチル基、 2-メチル-n-ペンチル基、 3-メチル-n-ペンチル基、 4-メチル-n-ペンチル基、 1, 1-ジメチル-n-ブチル基、 1, 2-ジメチル-n-ブチル基、 1, 3-ジメチル-n-ブチル基、 2, 2-ジメチル-n-ブチル基、 2, 3-ジメチル-n-ブチル基、 3, 3-ジメチル-n-ブチル基、 1-エチル-n-ブチル基、 2-エチル-n-ブチル基、 1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、 1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、 1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、 1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、 等が挙げられる。

[0083] また、前記(3-2-1)の式(一)のA¹における、「環状の飽和の脂肪族炭化水素基」としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-

エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0084] また、前記(3-2-1)の式(一)のA¹の定義中、或いは前記(3-2-2)のR^IR^{II}R^{III}N中のR^I、R^{II}、R^{III}の定義中、或いは式(二)中のR¹、R²の定義中における、「直鎖、分岐の不飽和の脂肪族炭化水素基」としては、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル

−2−エチル−2−プロペニル基、1−s−ブチルエテニル基、1,3−ジメチル−1−ブテニル基、1,3−ジメチル−2−ブテニル基、1,3−ジメチル−3−ブテニル基、1−i−ブチルエテニル基、2,2−ジメチル−3−ブテニル基、2,3−ジメチル−1−ブテニル基、2,3−ジメチル−2−ブテニル基、2,3−ジメチル−3−ブテニル基、2−i−プロピル−2−プロペニル基、3,3−ジメチル−1−ブテニル基、1−エチル−1−ブテニル基、1−エチル−2−ブテニル基、1−エチル−3−ブテニル基、1−n−プロピル−1−プロペニル基、1−n−プロピル−2−プロペニル基、2−エチル−1−ブテニル基、2−エチル−2−ブテニル基、2−エチル−3−ブテニル基、1,1,2−トリメチル−2−プロペニル基、1−t−ブチルエテニル基、1−メチル−1−エチル−2−プロペニル基、1−エチル−2−メチル−1−プロペニル基、1−エチル−2−メチル−2−プロペニル基、1−i−プロピル−1−プロペニル基、1−i−プロピル−2−プロペニル基等が挙げられる。

[0085] また、前記(3−2−1)の式(一)のA¹の定義中における、「環状の不飽和の脂肪族炭化水素基」としては、例えば1−シクロペンテニル基、2−シクロペンテニル基、3−シクロペンテニル基、1−メチル−2−シクロペンテニル基、1−メチル−3−シクロペンテニル基、2−メチル−1−シクロペンテニル基、2−メチル−2−シクロペンテニル基、2−メチル−3−シクロペンテニル基、2−メチル−4−シクロペンテニル基、2−メチル−5−シクロペンテニル基、2−メチレン−シクロペンチル基、3−メチル−1−シクロペンテニル基、3−メチル−2−シクロペンテニル基、3−メチル−3−シクロペンテニル基、3−メチル−4−シクロペンテニル基、3−メチル−5−シクロペンテニル基、3−メチレン−シクロペンチル基、1−シクロヘキセニル基、2−シクロヘキセニル基及び3−シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0086] また、前記(3−2−1)の式(一)のA¹の定義中における、或いは前記(3−2−2)の式(三)のRの定義中における、「芳香族環残基」のうち

、芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基及び3-ピレニル基等が挙げられる。

[0087] また、前記(3-2-1)の式(一)のA¹の定義中における、「芳香族環残基」のうち芳香族複素環残基としては、例えばフラニル基、チオフェニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラニル基、ピリジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピロリジニル基、ペペリジニル基、ペペラジニル基、モルホリニル基、キヌクリジニル基、インドリル基、プリニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、クロメニル基、チアントレニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、キサントニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

[0088] R^IR^{II}R^{III}N中のR^{III}の定義中、或いはR¹R²R³N中のR³の定義中における、「芳香族環」又は「芳香族環」も、上に例示したのと同様である。

[0089] また、前記(3-2-1)の式(一)のA¹の定義中、或いは前記(3-2-2)のR^IR^{II}R^{III}N中のR^I、R^{II}、R^{III}の定義中、或いは前記(3-2-2)の式(二)中のR¹、R²、R³の定義中、或いは前記(3-2-2)のR^a、R^bの定義中において、「置換されていてもよい」に対応する置換基としては、例えばニトロ基、アミノ基、シアノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アルデヒド基、プロパルギルアミノ基、プロパルギルオキシ基

、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数6～40のアリール基、エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、エステル結合を含む有機基、又はそれらを組合せが挙げられる。

[0090] なお、前記エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、エステル結合を含む有機基については、後記(3-2-4)の例示を参照できる。

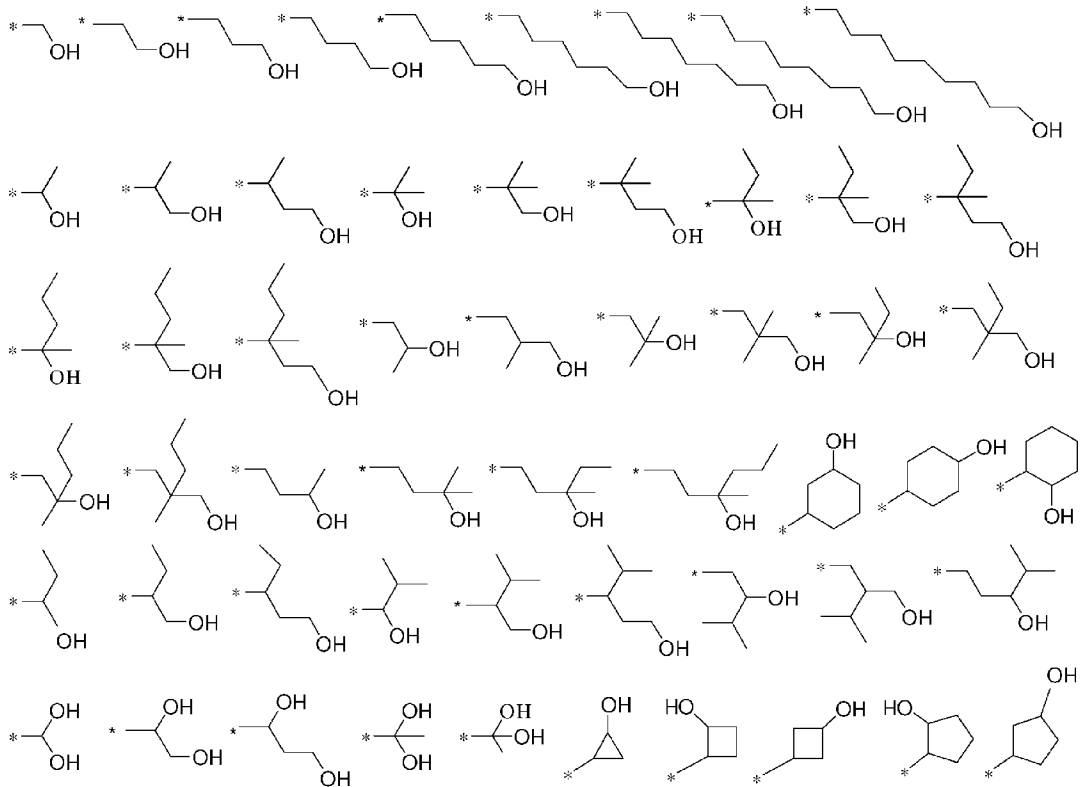
[0091] 前記(3-2-2)の式(三)のRの定義中における「アルコキシ基」としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が挙げられる。

[0092] 前記(3-2-2)の式(三)のRの定義中、或いはR^a、R^bの定義中における「アルキレン基」については、この項目(3-2-3)中の前記「直鎖、分岐の飽和の脂肪族炭化水素基」及び「環状の飽和の脂肪族炭化水素基」に例示されるアルキル基の水素原子を追加の結合の手を置き換えて得られるアルキレン基を例示できる。

[0093] また、前記（３－２－２）の式（三）のRの定義中における「アルケニル基」については、この項目（３－２－３）中の前記「直鎖、分岐の不飽和の脂肪族炭化水素基」及び「環状の不飽和の脂肪族炭化水素基」の例示が参照できる。

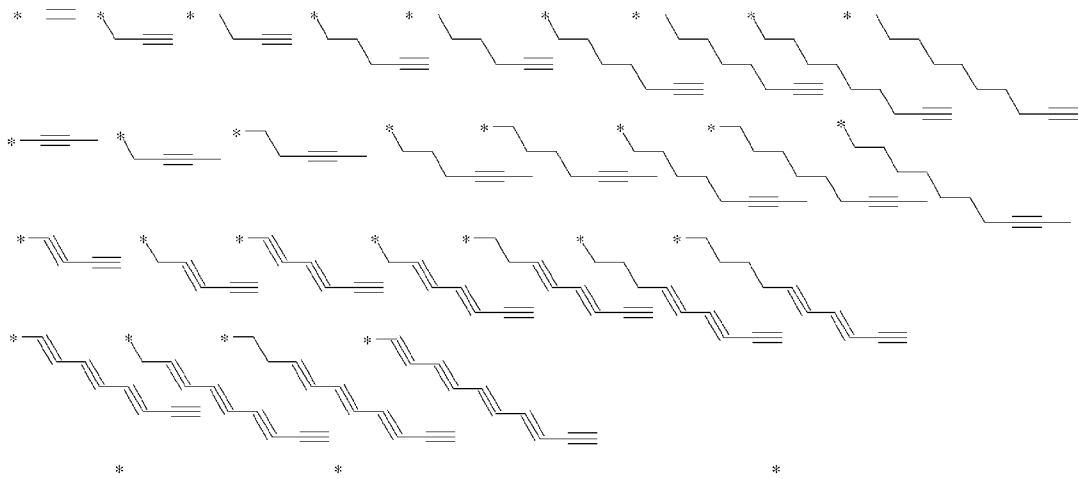
[0094] また、前記（３－２－２）の式（三）のRの定義中における「ヒドロキシアルキル基」については、例えば下記のような有機基を例示できる。式中の*は結合の手が延びる炭素原子を表す。

[化56]



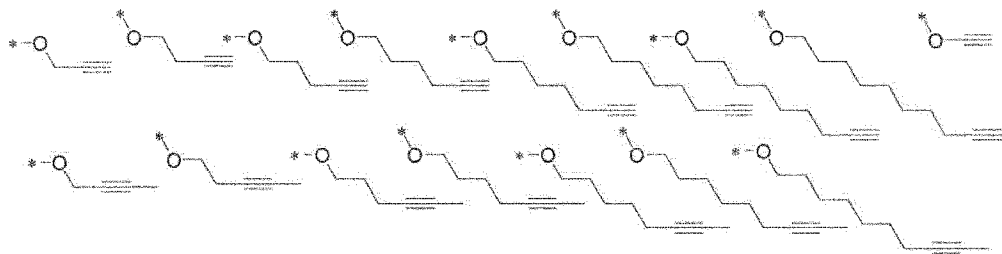
[0095] また、前記（３－２－２）の式（１１）のRの定義中における「アルキニル基」については、脂肪族炭化水素鎖に結合した態様（鎖の末端に結合、あるいは鎖の中間部分に挿入）や、前記態様において更にヘテロ原子（酸素原子、窒素原子など）を含む態様、あるいは複数のアルキニル基が連結した態様などを包含し、例えば下記のような有機基を例示できる。式中の*は結合の手が延びる炭素原子を表す。

[化57]

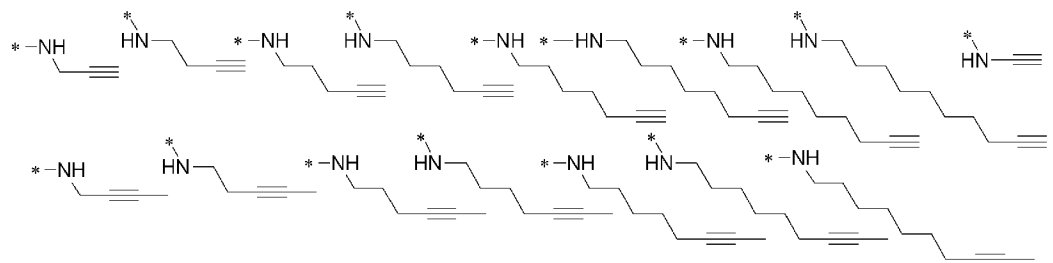


[0096] 以下の例は、Rの鎖の中間部分にヘテロ原子が結合する態様である。

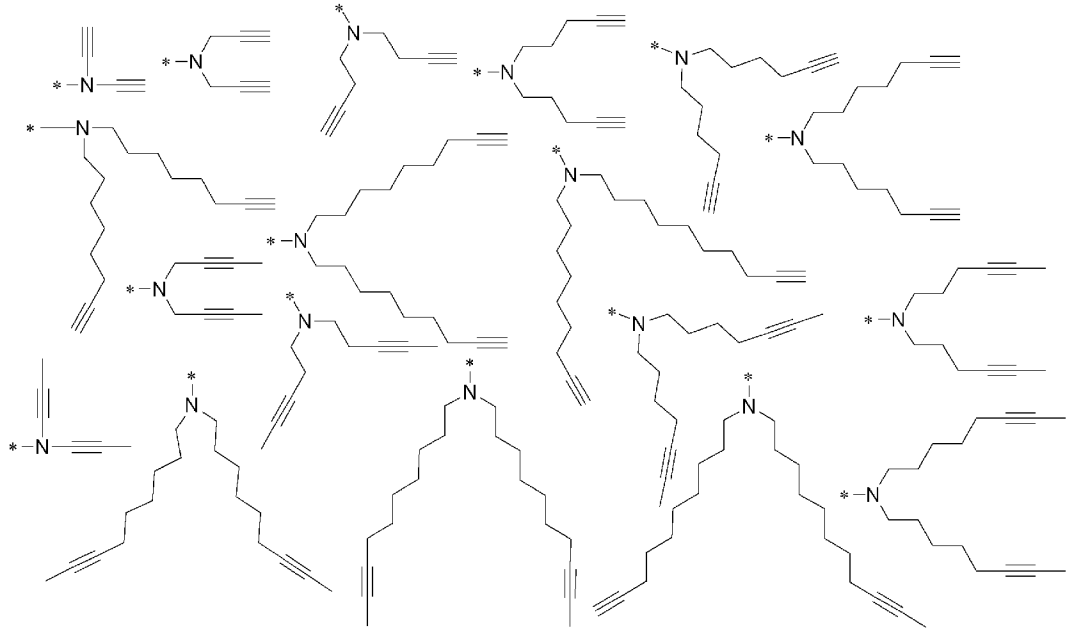
[化58-1]



[化58-2]



[化58-3]



[0097] (3-2-4)

前記(3-2-2)の式(三)のRの定義中における「エーテル結合を含む有機基」は、 $R^{11}-O-R^{11}$ (R^{11} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、アントラニル基、ピレニル基を示す。)で示されるエーテル化合物の残基とすることができ、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基を含むエーテル結合を含む有機基が挙げられる。

前記(3-2-2)の式(三)のRの定義中における「ケトン結合を含む有機基」は、 $R^{21}-C(=O)-R^{21}$ (R^{21} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1乃至6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、アントラニル基、ピレニル基を示す。)で示されるケトン化合物の残基とすることができ、例えばアセトキシ基やベンゾイル基を含むケトン結合を含む有機基が挙げられる。

前記(3-2-2)の式(三)のRの定義中における「エステル結合を含む有機基」は、 $R^{31}-C(=O)O-R^{31}$ (R^{31} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェ

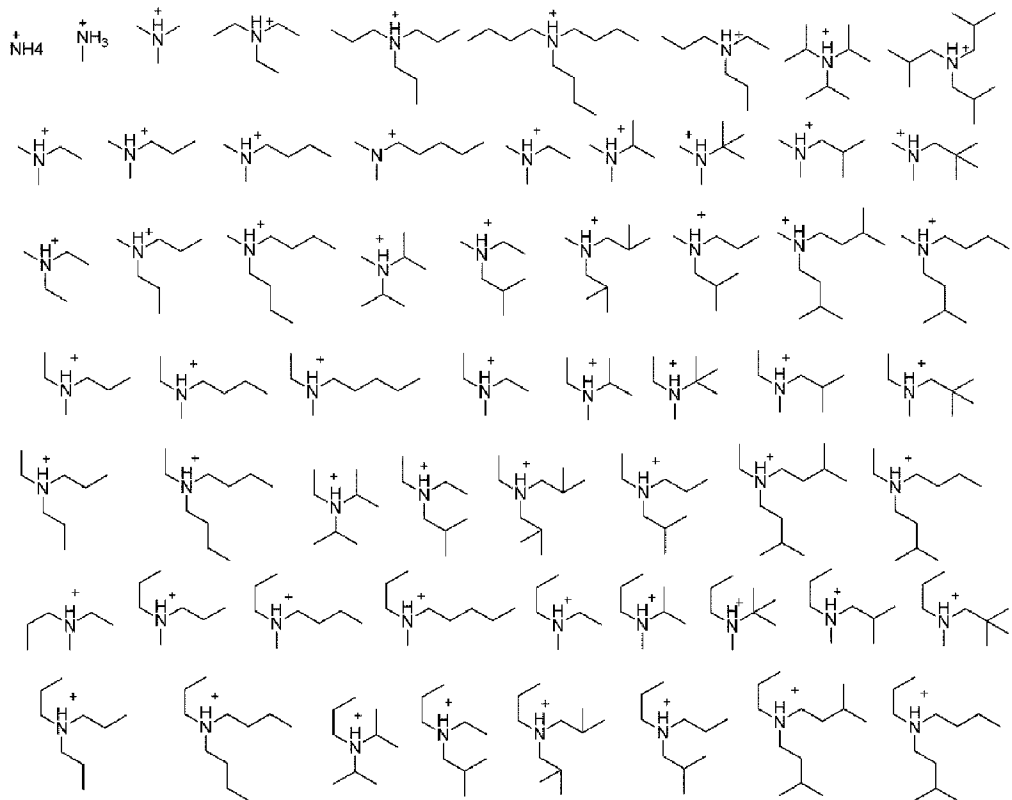
ニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、アントラニル基、ピレニル基を示す。
)で示されるエステル化合物の残基とすることができ、例えばメチルエステルやエチルエステル、フェニルエステルなどのエステル結合を含む有機基が挙げられる。

[0098] (3-2-5)

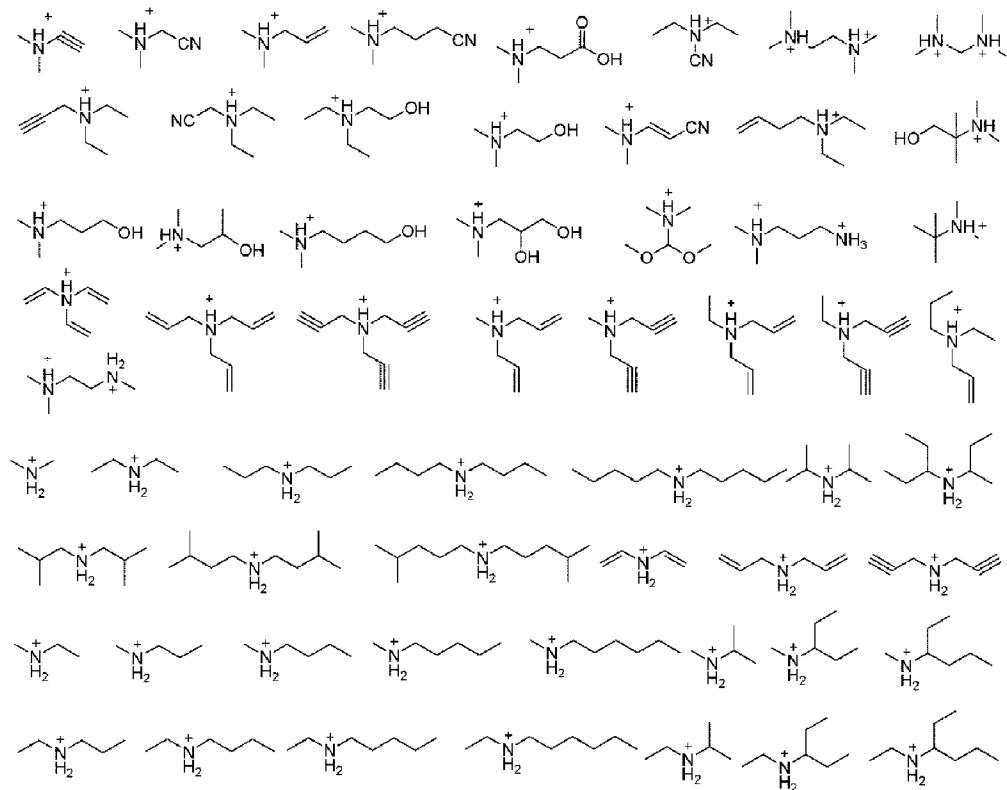
式(一)で示される熱酸発生剤としては、下記に示される対塩基カチオンの例とスルホン酸アニオンの例の少なくとも1つずつを電荷が中性になるように任意に組み合わせたものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0099] (3-2-5-1 : 対塩基カチオンの例)

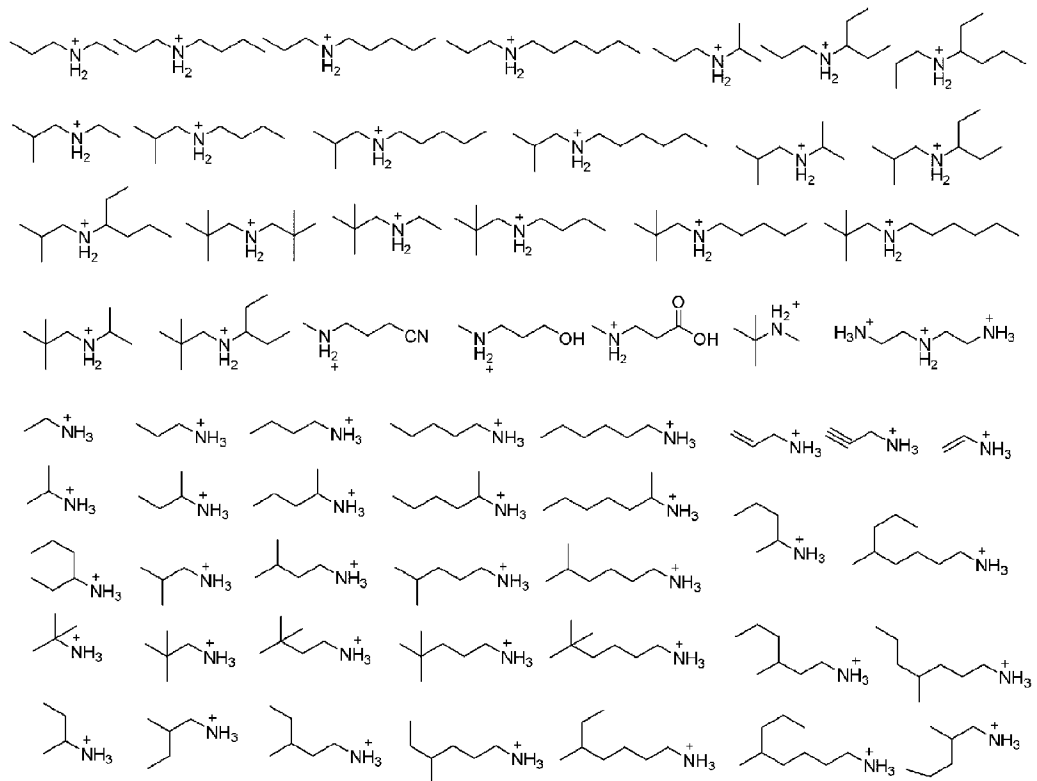
[化59-1]



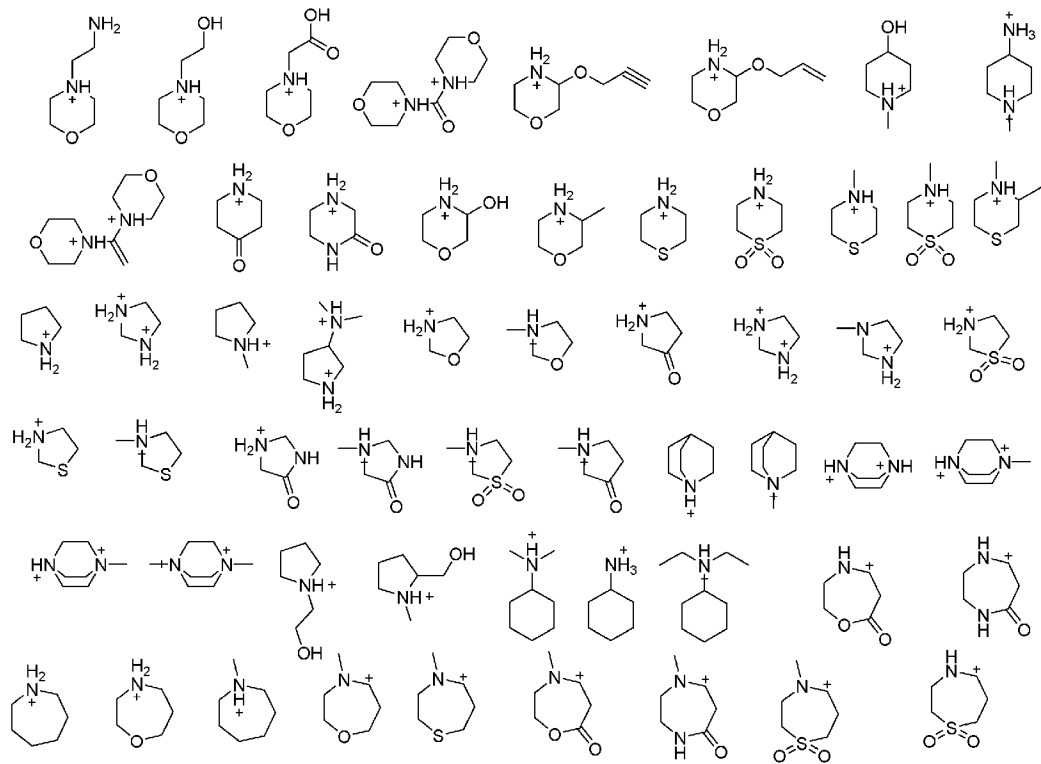
[化59-2]



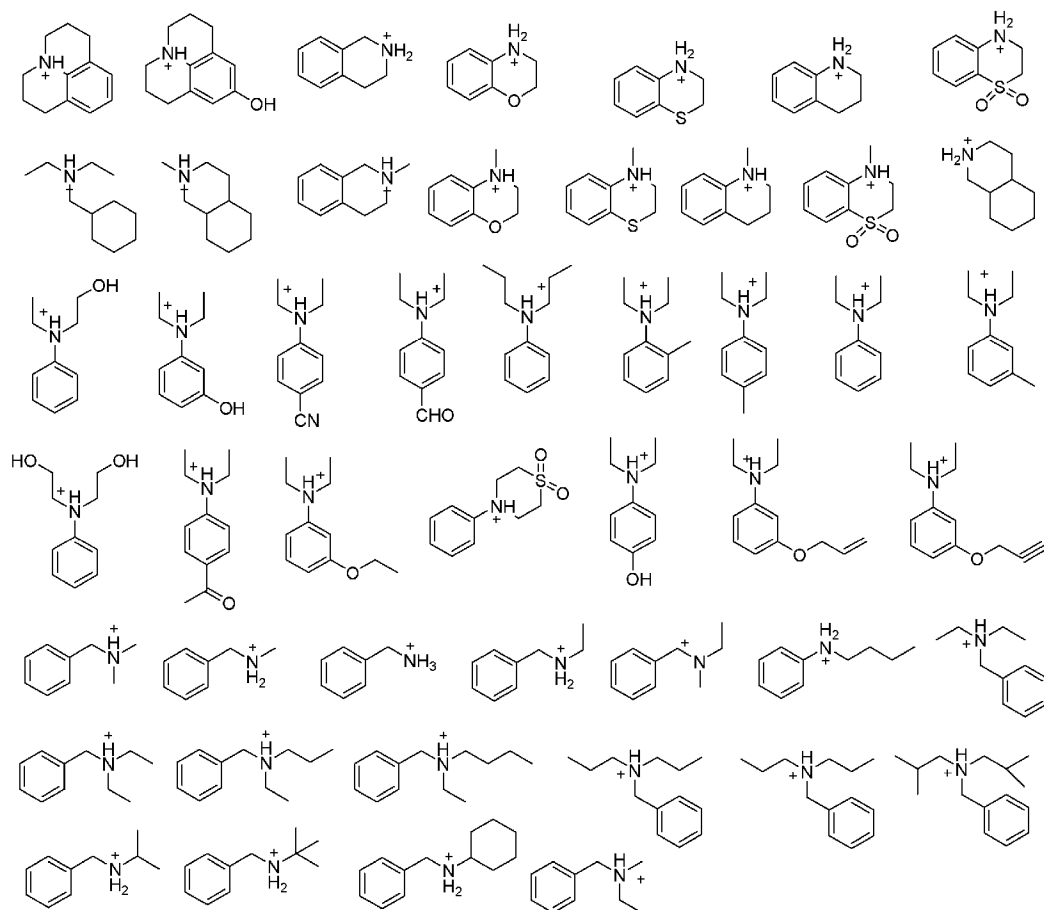
[化59-3]



[化59-5]

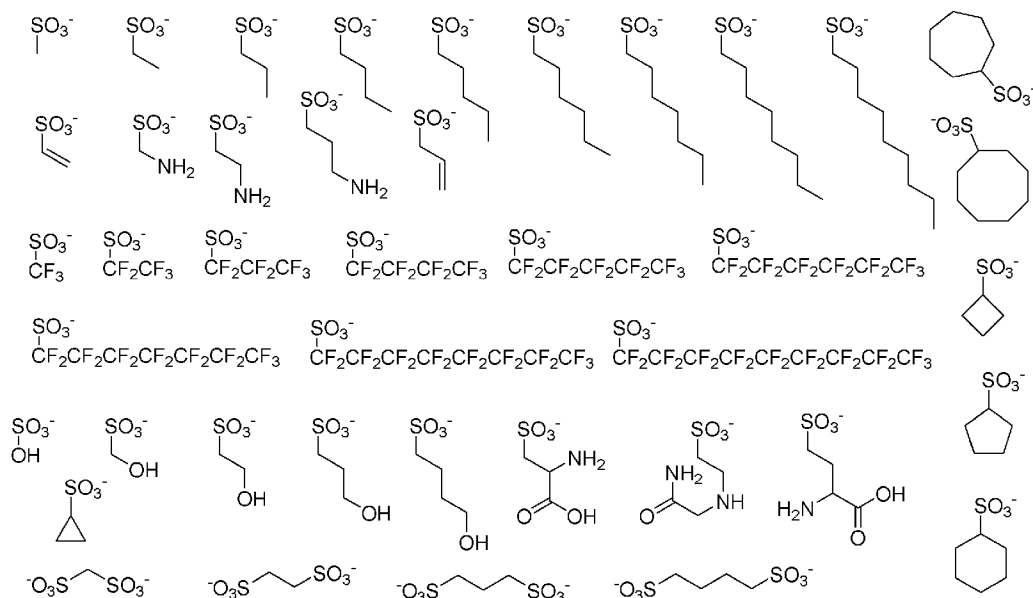


[化59-6]



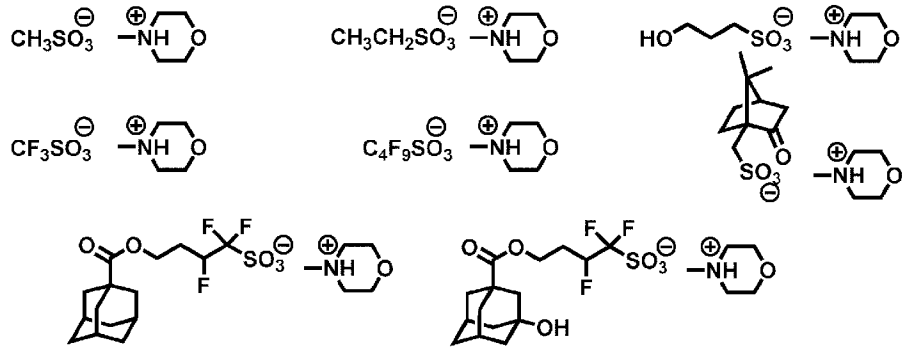
[0100] (3-2-5-2 : スルホン酸アニオンの例)

[化60-1]

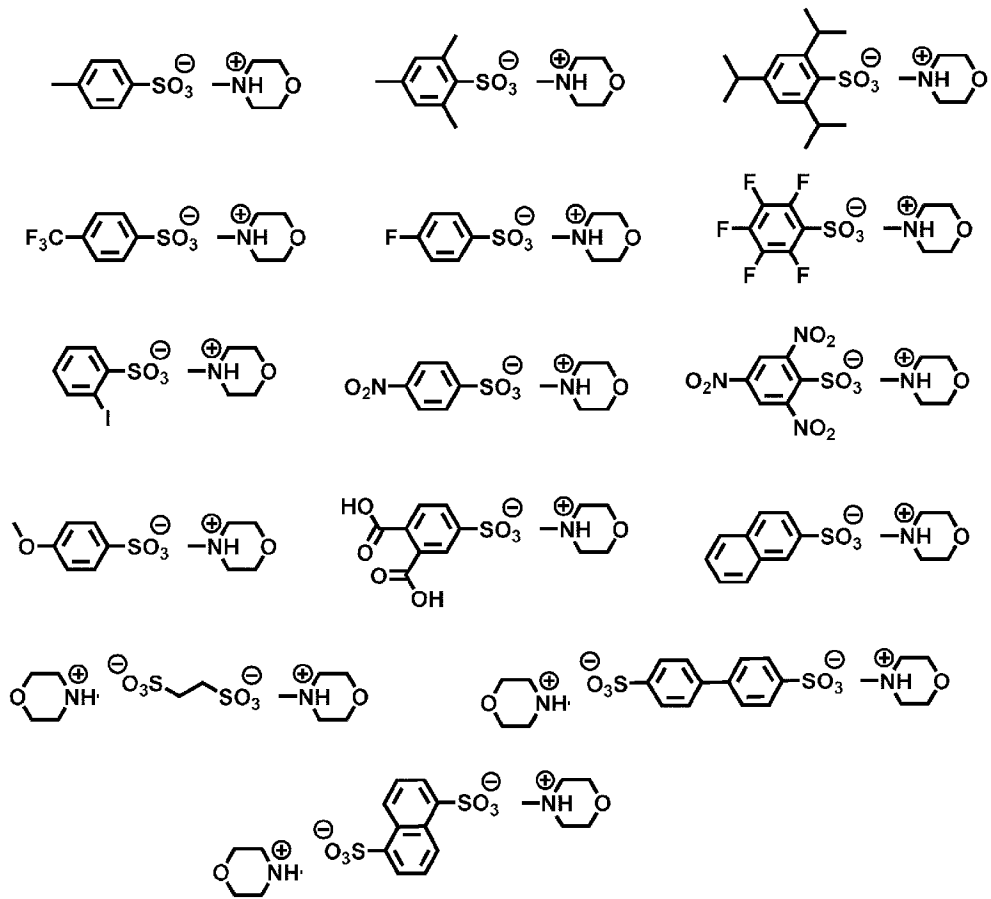


より具体的には以下の、対塩基カチオンとスルホン酸アニオンの組み合わせである熱酸発生剤の例を挙げることができるがこれらに限定されるわけではない。

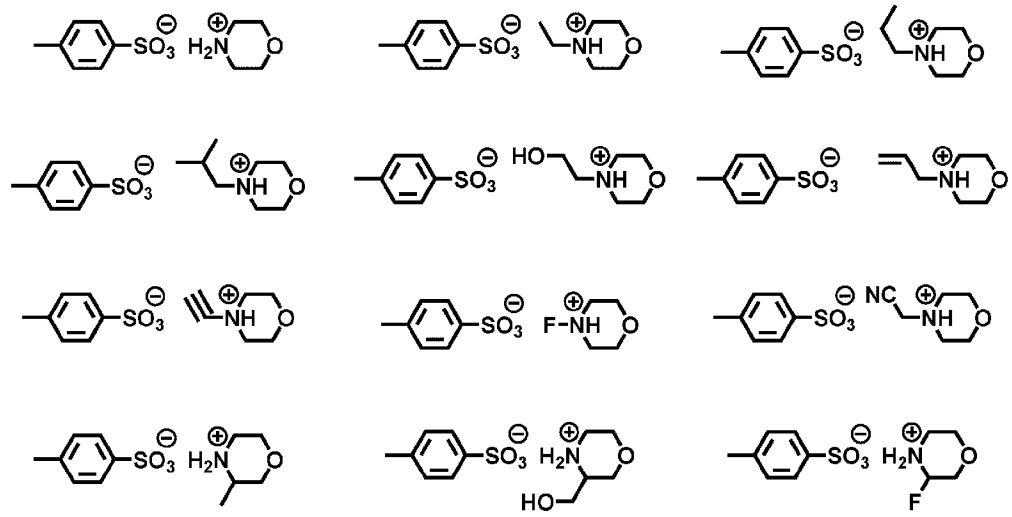
[化61-1]



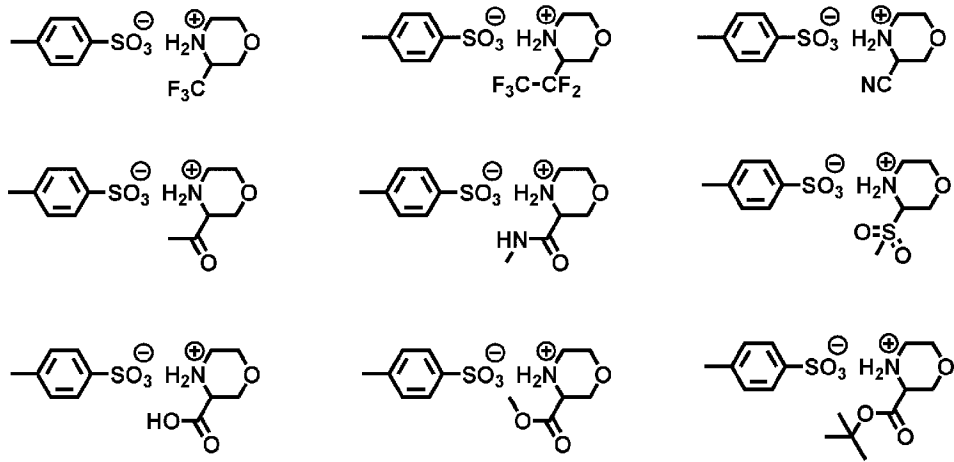
[化61-2]



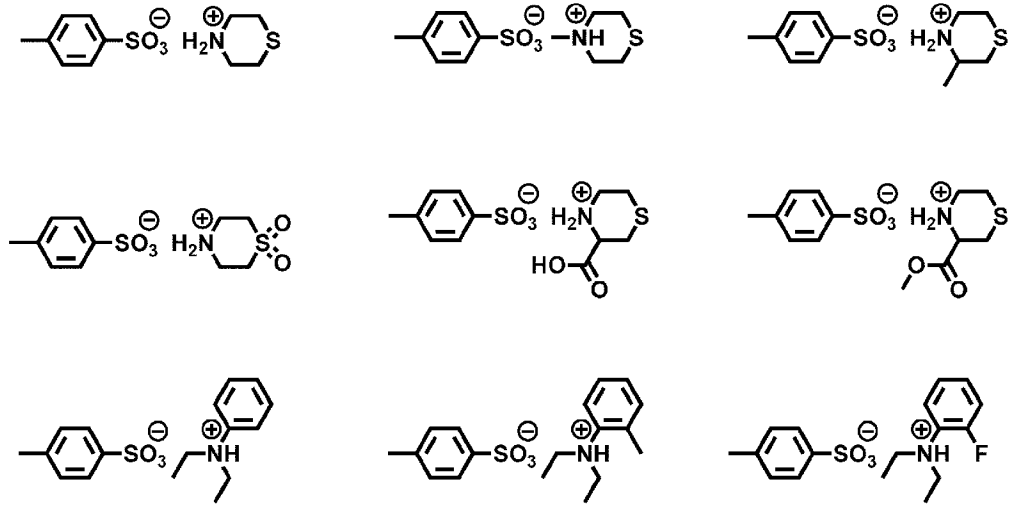
[化62-1]



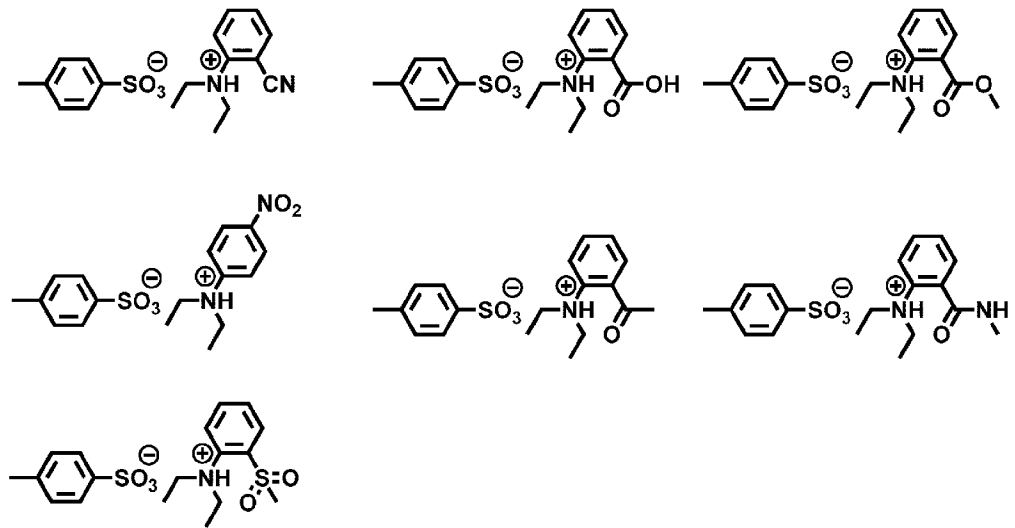
[化62-2]



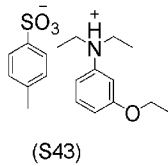
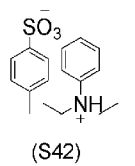
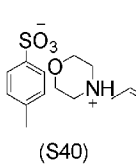
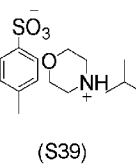
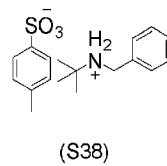
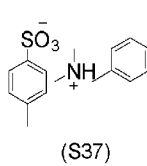
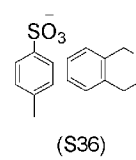
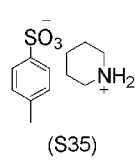
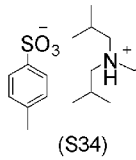
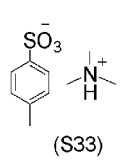
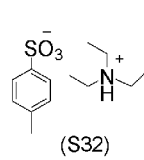
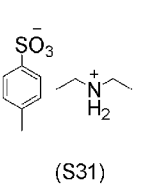
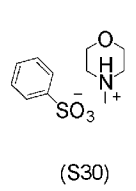
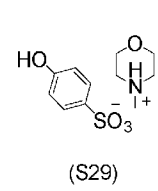
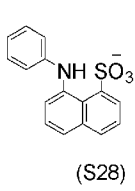
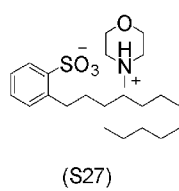
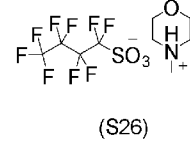
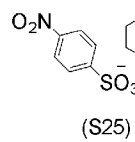
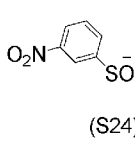
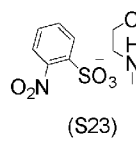
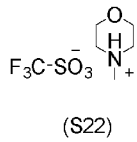
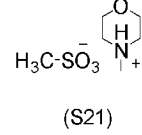
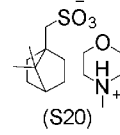
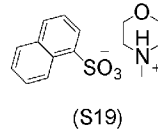
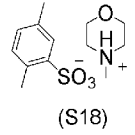
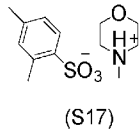
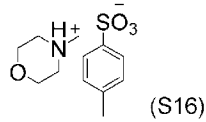
[化63-1]



[化63-2]



[化64]



[0102] (3-2-7)

熱酸発生剤量はレジスト下層膜形成組成物中の全固形分に対して、0.001~20質量%、好ましくは0.0005~10質量%、さらに好ましくは0.01~3質量%である。

また、本発明の一態様に係る熱酸発生剤の熱分解開始温度、即ち熱酸発生温度は好ましくは50℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは150℃以上であり、他方で、好ましくは400℃以下である。

[0103] (3-3: 溶剤)

(3-3-1)

本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物は、溶剤を含む。

当該溶剤は、熱酸発生剤、自己架橋性ポリマー [1]、及び、必要に応じて添加される任意成分とを溶解することができるものであれば特に限定されない。特に、ナノインプリント用に均一な溶液状態で用いられる場合には、その塗布性能を考慮すると、リソグラフィー工程に一般的に使用される溶剤を併用することが推奨される。

そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロ

ピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、4-メチル-2-ペンタノール、及びγ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0104] (3-3-2)

また、酸熱発生剤、自己架橋性ポリマー [1]、更には任意成分（アミノプラスチック架橋剤又はフェノプラスチック架橋剤など）の均一溶解性の観点からは、溶剤としてアルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物が好ましく、かかる溶剤として好ましいもの

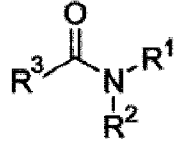
として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチルを挙げることができる。

これらの中でもプロピレングリコール系溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルなど）、オキシイソ酪酸エステル系溶剤（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチルなど）、又はブチレングリコール系溶剤が好ましく、更に好ましくは、これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、乳酸エチル、シクロヘキサノンであり、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、乳酸エチル、シクロヘキサノンが最も好ましい。

[0105] (3-3-3)

また、沸点が160℃以上である溶剤を含むことができる。例えば、国際公開第2018/131562号(A1)に記載された下記の化合物を用いることができる。

[化65]



式 (i)

(式(i)中のR¹、R²及びR³は各々水素原子、酸素原子、硫黄原子又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基を表し、互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。)

あるいは、特開2021-84974号記載の、1,6-ジアセトキシヘキサン(沸点260℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点242℃)、その他、当該公開公報の段落0082に記載の種々の高沸点溶媒を好ましく用いることができる。

あるいは、特開2019-20701号記載の、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点213℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点217℃)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(沸点247℃)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点171℃)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点187℃)、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(沸点231℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点242℃)、γ-ブチロラクトン(沸点204℃)、ベンジルアルコール(沸点205℃)、プロピレンカーボネート(沸点242℃)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(沸点275℃)、1,6-ジアセトキシヘキサン(沸点260℃)、ジプロピレングリコール(沸点230℃)、1,3-ブチレングリコールジアセテート(沸点232℃)、その他、当該公開公報の段

落0023～0031に記載の種々の高沸点溶媒を好ましく用いることができる。

[0106] (3-4: その他の任意成分)

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、上記以外に必要なに応じて架橋剤、界面活性剤、吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤などを含むことができる。

[0107] (3-4-1: アミノプラスト架橋剤)

アミノプラスト架橋剤としては、高度にアルキル化、アルコキシ化、又はアルコキシアルキル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、尿素、それらのポリマー等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

[0108] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群より選択される少なくとも一種である。

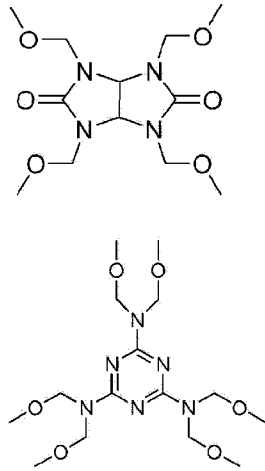
アミノプラスト架橋剤は、いずれか1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。アミノプラスト架橋剤は、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって製造することができ、また、市販品を用いてもよい。

アミノプラスト架橋剤の使用量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して0.001質量

%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、80質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下である。

具体例を若干挙げれば以下のとおりである。

[化66]



[0109] (3-4-2 : フェノプラスト架橋剤)

フェノプラスト架橋剤としては、高度にアルキル化、アルコキシ化、又はアルコキシアルキル化された芳香族化合物、それらのポリマー等が挙げられる。好ましくは、1分子中に少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2,4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール、ビス(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)ホルミルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐

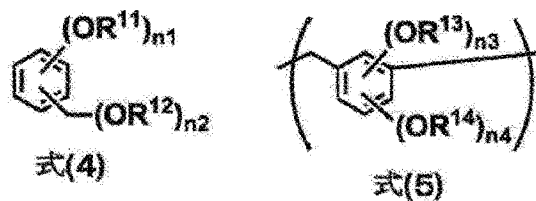
熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

フェノプラスト架橋剤は、いずれか1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。フェノプラスト架橋剤は、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって製造することができ、また、市販品を用いてもよい。

[0110] フェノプラスト架橋剤の使用量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、80質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下である。

このような化合物は上述の他にも下記式(4)の部分構造を有する化合物や、下記式(5)の繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを例として挙げるることができる。

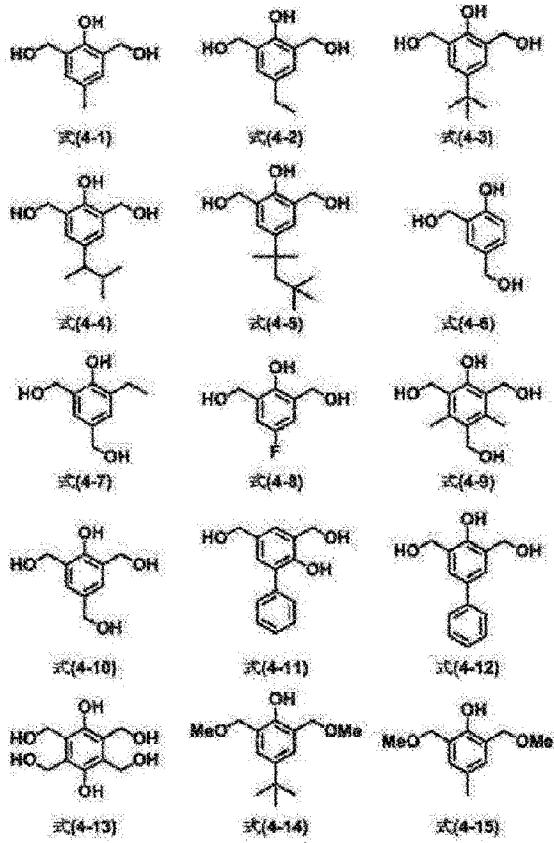
[化67]



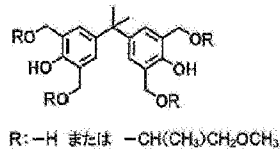
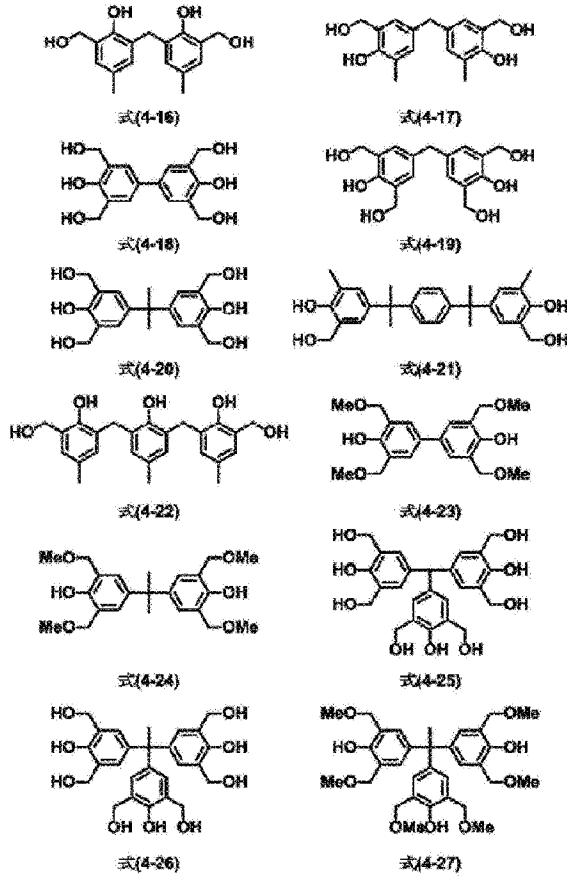
上記R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。n₁は1～4の整数であり、n₂は1～(5-n₁)の整数であり、(n₁+n₂)は2～5の整数を示す。n₃は1～4の整数であり、n₄は0～(4-n₃)であり、(n₃+n₄)は1～4の整数を示す。オリゴマー及びポリマーは繰り返し単位構造の数が2～100、又は2～50の範囲で用いることができる。

[0111] 具体例を若干挙げれば以下のとおりである。

[化68-1]



[化68-2]



式(4-28)

[0112] (3-4-3: 界面活性剤)

本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物には、ピンホールやストリエーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。

[0113] 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類

、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30、R-40（大日本インキ（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0114]（3-4-4：その他の添加剤）

本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物には、架橋反応を促進するための触媒として、式（一）などの熱酸発生剤である架橋触媒以外に、クエン酸等の酸性化合物、2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類、フェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリ

フルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等を配合することもできる。

[0115] 吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」（CMC出版）や「染料便覧」（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124；C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73；C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210；C. I. Disperse Violet 43；C. I. Disperse Blue 96；C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163；C. I. Solvent Orange 2及び45；C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49；C. I. Pigment Green 10；C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。上記吸光剤は通常、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下の割合で配合される。

[0116] レオロジー調整剤は、主にレジスト下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、レジスト下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部へのレジスト下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリル

オレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板あるいはレジストとレジスト下層膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフエニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

[0117] 本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物の固形分は0.1~70質量%、または0.1~60質量%である。固形分はレジスト下層膜形成組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中に架橋可能な樹脂を1~99.9質量%、または50~99.9質量%、または50~95質量%、または50~90質量%の割合で含有することができる。

[0118] [4 : レジスト下層膜 [16]]

レジスト下層膜は、本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物 [7] を用いて、以下のように形成することができる。

半導体装置の製造に使用される基板（例えば、シリコンウエハー基板、二酸化シリコン被覆基板（ SiO_2 基板）、シリコンナイトライド基板（ Si_3N_4 基板）、窒化酸化珪素基板（ SiON 基板）、チタンナイトライド基板（ TiN 基板）、タングステン基板（ W 基板）、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料（ low-k 材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物 [7] を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いて焼成することによりレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度 80°C ~ 600°C 、焼成時間 0.3 ~ 60 分間の中から適宜選択される。好ましくは、焼成温度 150°C ~ 400°C 、より好ましくは 150°C ~ 350°C 、焼成時間 0.5 ~ 2 分間である。焼成時の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。一態様においては特に酸素濃度が 1% 以下であることが好ましい。ここで、形成される下層膜の膜厚としては、例えば、 10 ~ 1000 nm であり、又は 20 ~ 500 nm であり、又は 30 ~ 400 nm であり、又は 50 ~ 300 nm である。また、基板として石英基板を用いれば、石英インプリントモールドのレプリカ（モールドレプリカ）を作製することができる。

[0119] また、本発明の一態様であるレジスト下層膜上に密着層及び／又は 99 質量%以下、又は 50 質量%以下の Si を含むシリコーン層を塗布又は蒸着により形成することもできる。例えば、特開 $2013-202982$ 号公報や特許第 5827180 号公報に記載の密着層、国際公開第 $2009/104552$ 号（ $A1$ ）に記載のシリコン含有レジスト下層膜（無機レジスト下層膜）形成組成物をスピコートで形成する方法の他、 Si 系の無機材料膜を CVD 法などで形成することができる。

[0120] また、本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物 [7] を、段差を

有する部分と段差を有しない部分とを有する半導体基板（いわゆる段差基板）上に塗布し、焼成することにより、当該段差を有する部分と段差を有しない部分との段差を低減することができる。

[0121] [5：半導体装置の製造方法 [18]～[21]]

(5-1)

(i)

本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、
本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物 [7] を用いてレジスト下層膜を形成する工程、
形成されたレジスト下層膜の上にレジスト膜を形成する工程、
形成されたレジスト膜に対する光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
形成されたレジストパターンを介して前記レジスト下層膜をエッチングし、パターン化する工程、及び
パターン化されたレジスト下層膜を介して半導体基板を加工する工程を含む。

[0122] (ii)

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、
本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物 [7] を用いてレジスト下層膜を形成する工程、
形成されたレジスト下層膜の上にハードマスクを形成する工程、
形成されたハードマスクの上にレジスト膜を形成する工程、
形成されたレジスト膜に対する光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
形成されたレジストパターンを介して前記ハードマスクをエッチングし、パターン化する工程、及び
パターン化されたハードマスクを介して前記レジスト下層膜をエッチングし、パターン化する工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜を介して半導体基板を加工する工程を含む。

(i i i)

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、
本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物〔7〕を用いてレジスト下層膜を形成する工程、

その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、

パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、

ハードマスクを除去する工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程

を含む。

(i v)

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、
本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物〔7〕を用いてレジスト下層膜を形成する工程、

その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、

光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、

形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、

パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、

ハードマスクを除去する工程、及び

ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜（スペーサー）を形成する工程、

蒸着膜（スペーサー）をエッチングにより加工する工程、
パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜（
スペーサー）を残す工程、及び
パターン化された蒸着膜（スペーサー）を介して、半導体基板を加工する
工程
を含む。

[0123] (5-2)

本発明の一態様であるレジスト下層膜形成組成物を用いてレジスト下層膜
を形成する工程は、前記[4:レジスト下層膜[16]]で説明したとおり
である。

前記工程により形成したレジスト下層膜上にシリコン含有膜等のハードマ
スクを第2のレジスト下層膜として形成し、その上にレジストパターンを形
成してもよい。この第2のレジスト下層膜は、塗布膜でもよいし、CVD、
PVDなどの蒸着法で形成されるSiON膜、SiN膜又はSiO₂膜であつ
てもよい。さらにこの第2のレジスト下層膜上に第3のレジスト下層膜とし
て反射防止膜(BARC)を形成してもよく、該第3のレジスト下層膜は反
射防止能を有しないレジスト形状補正膜であってもよい。

[0124] 前記レジストパターンを形成する工程において、露光は所定のパターンを
形成するためのマスク(レチクル)を通して又は直接描画により行なわれる
。露光源には、例えば、g線、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキ
シマレーザー、EUV、電子線を使用することができる。露光後、必要に応
じて露光後加熱(Post Exposure Bake)が行なわれる。
その後、現像液(例えば2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水
溶液、酢酸ブチル)により現像し、さらにリンス液又は純水ですすぎ、使用
した現像液を除去する。その後、レジストパターンの乾燥及び下地との密着
性を高めるためポストベークを行う。

[0125] 前記レジストパターン形成後に行われるエッチング工程は、ドライエッチ
ングにより行われる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとして、

第2のレジスト下層膜（オルガノポリシロキサン膜）に対しては例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 が挙げられ、本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成された第1のレジスト下層膜に対しては例えば O_2 、 N_2O 、 NO_2 が挙げられ、段差又は凹部及び／又は凸部を有する表面に対しては例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 が挙げられる。さらに、これらのガスにアルゴン、窒素又は二酸化炭素を混合して使用することができる。

[0126] (5-3)

前記レジスト膜は、ナノインプリント法または自己組織化膜法によってパターン形成してもよい。

[0127] ナノインプリント法では、レジスト組成物を、照射光に対して透明で、パターン形成されたモールド（型）を用いて成形する。また、自己組織化膜法では、ジブロックポリマー（ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートなど）等の、自然にナノメートルオーダーの規則構造を形成する自己組織化膜を用いてパターン形成する。

[0128] ナノインプリント法において、レジスト膜となる硬化性組成物を適用する前に、レジスト下層膜上に、任意選択的にシリコン層（ハードマスク層）を塗布又は蒸着により形成し、更にレジスト下層膜上又はシリコン層（ハードマスク層）上に密着層を塗布又は蒸着により形成し、密着層上にレジスト膜となる硬化性組成物を適用してもよい。

[0129] (5-4)

なお、プロセス工程の簡略化や加工基板へのダメージ低減を目的として、ウェットエッチング処理が行われる場合もある。これにより加工寸法の変動やパターンラフネスの低減を抑制することに繋がり、歩留まり良く基板を加工することが可能となる。このため、前記(5-1)(iii)(iv)において、ハードマスクの除去を、エッチングまたはアルカリ薬液のいずれかで行うことも可能である。特にアルカリ薬液を用いる場合、成分に制約はないがアルカリ成分としては下記を含むものが好ましい。

[0130] アルカリ成分として例えば、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラ

エチルアンモニウム水酸化物、テトラプロピルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物、メチルトリプロピルアンモニウム水酸化物、メチルトリブチルアンモニウム水酸化物、エチルトリメチルアンモニウム水酸化物、ジメチルジエチルアンモニウム水酸化物、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム水酸化物、及び（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウム水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、テトラヒドロフルフリルアミン、N-（2-アミノエチル）ピペラジン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、トランス-2，5-ジメチルピペラジン、シス-2，6-ジメチルピペラジン、2-ピペリジンメタノール、シクロヘキシルアミン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5等が挙げられる。また、特に取り扱いの観点から、テトラメチルアンモニウム水酸化物及びテトラエチルアンモニウム水酸化物が特に好ましく、無機塩基を第4級アンモニウム水酸化物と併用してもよい。無機塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化カリウムがより好ましい。

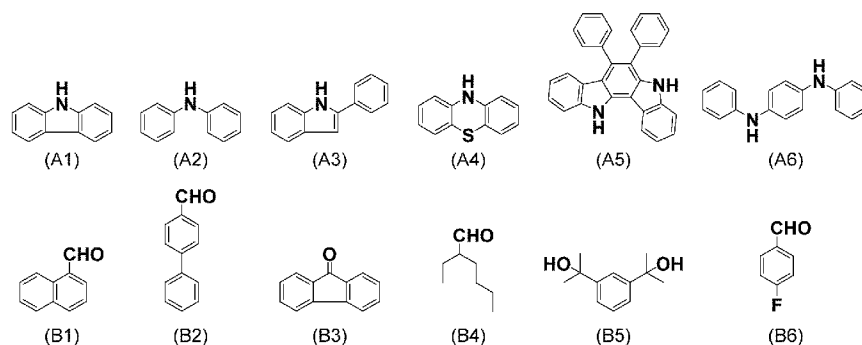
実施例

[0131] [ポリマーの合成]

MOM基（メトキシメチル基）等のアルコキシメチル基の導入前ポリマーとして構造式（S1）～（S12）の合成は、下記に示す化合物群A、化合物群B、触媒群C、溶媒群D、再沈殿溶媒群Eを用いた。

[0132] ○化合物群A～B

[化69]



[0133] ○触媒群C、溶媒群D、再沈殿溶媒群E

メタンスルホン酸：C 1

3-メルカプトプロピオン酸：C 2

1, 4-ジオキサン：D 1

4-メチルテトラヒドロフラン (MTHP)：D 2

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (=PGMEA)：D 3

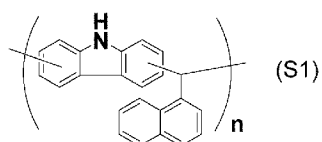
メタノール：E 1

水：E 2

[0134] [合成例1]

フラスコにカルバゾール 18.0 g、1-ナフトアルデヒド 16.8 g、メタンスルホン酸 8.28 g、3-メルカプトプロピオン酸 0.9 g、1, 4-ジオキサン 100.5 gを入れた。その後、窒素雰囲気、還流下で約2時間反応させた。反応停止後、メタノールで再沈殿させ、乾燥させることで樹脂(S1)を得た。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは約3, 170であった。

[化70]



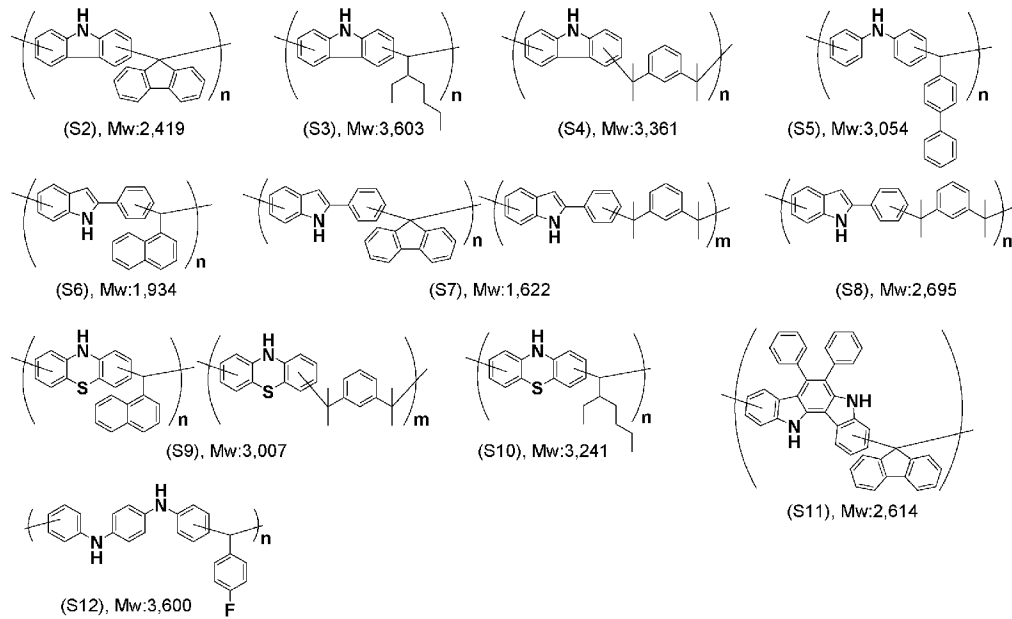
[0135] [合成例 1 ~ 12]

化合物群A、化合物群B、触媒群C、溶媒群D、再沈殿溶媒群Eを種々変更し、MOM基導入前ポリマーを合成した。なお、実験操作は合成例1と同様である。下記の条件で合成し、ポリマー(S1) ~ (S12)を得た。

[0136] [表1]

合成例	構造式	化合物	触媒	溶媒	温度/時間	再沈殿
1	S1	A1/B1 18.0g/16.8g	C1/C2 8.28g/0.9g	D1 100.5g	還流 / 2時間	E1
2	S2	A1/B3 18.0g/19.4g	C1/C2 20.7g/2.3g	D2 89.2g	還流 / 1.5時間	E1
3	S3	A1/B4 18.0g/13.8g	C1/C2 8.28g/0.9g	D1 93.5g	還流 / 2.3時間	E1/E2
4	S4	A1/B5 18.0g/20.9g	C1/C2 8.28g/0.9g	D1 110.1g	還流 / 2.3時間	E1
5	S5	A2/B2 10.0g/10.8g	C1 0.1g	D3 62.7g	115℃ / 6時間	E1
6	S6	A3/B1 18.0g/14.6g	C1/C2 7.16g/0.8g	D2 92.7g	還流 / 2時間	E1
7	S7	A3/B3/B5 18.0g/8.4g/9.1g	C1/C2 17.9g/2.0g	D2 62.8g	還流 / 6時間	E1
8	S8	A3/B5 18.0g/18.1g	C1/C2 17.9g/2.0g	D2 64.3g	還流 / 2.3時間	E1
9	S9	A4/B1/B5 18.0g/7.1g/8.8g	C1/C2 3.5g/0.4g	D2 75.1g	還流 / 4時間	E1
10	S10	A4/B4 18.0g/11.6g	C1/C2 6.9g/0.8g	D2 61.3g	還流 / 1.5時間	E1
11	S11	A5/B3 18.0g/7.9g	C1/C2 8.5g/0.9g	D2 51.1g	還流 / 2.5時間	E1
12	S12	A6/B6 100.0g/47.7g	C1 5.5g	D3 459.7g	還流 / 4.5時間	E1/E2

[化71]



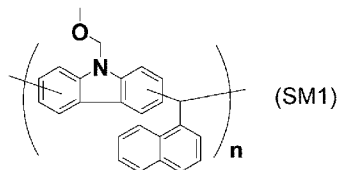
[0137] [MOM基導入ポリマーの合成]

レジスト下層膜に用いるMOM基導入ポリマーとして構造式(SM1)～(SM11)の合成は、ポリマー(S1)～(S11)へのMOM基導入反応にて合成した。

[0138] [合成例13]

フラスコにポリマー(S1) 5.0g、N,N-ジメチルホルムアミド 20.0gを入れ、氷浴で0℃まで冷却した。続いて、水素化ナトリウム(55%) 0.7g、クロロメチルメチルエーテル 1.3gを添加した後、約30分撹拌した。その後、氷浴から出し、ゆっくり室温まで昇温させながら22時間熟成した。反応停止後、メタノールで再沈殿させ、乾燥させることで樹脂(SM1)を得た。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは約3,572であった。得られた樹脂をPGMEAもしくはシクロヘキサノン(CYH)に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を4時間実施することで、目的の化合物溶液を得た。

[化72]



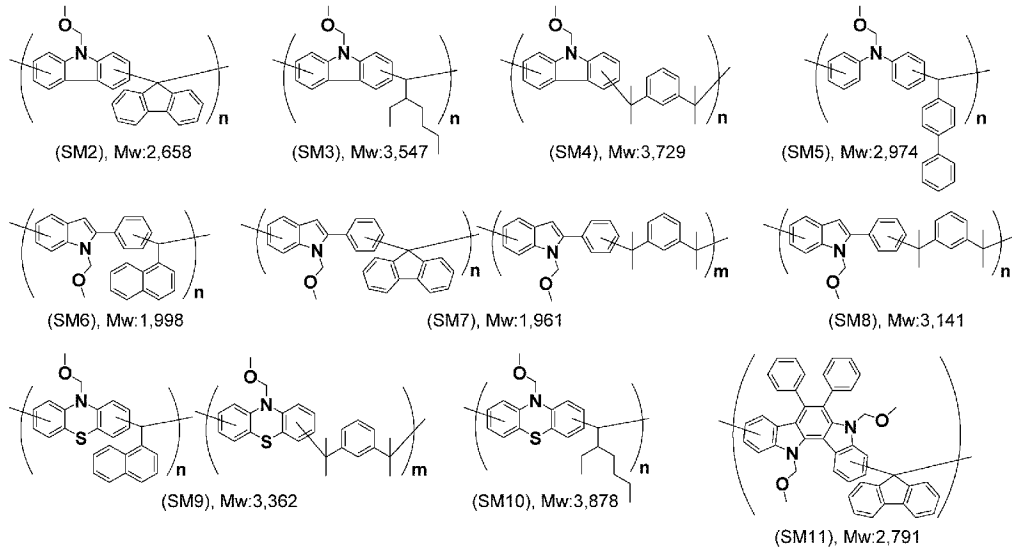
[0139] [合成例 1 3 ~ 2 3]

溶媒量、塩基量を種々変更し、レジスト下層膜に用いるMOM基導入ポリマーを合成した。なお、実験操作は合成例 1 2 と同様である。下記の条件で合成し、MOM基導入ポリマー (SM1) ~ (SM11) を得た。

[0140] [表2]

合成例	構造式	ポリマー	塩基	溶媒	MOMC1	温度/時間
1 3	SM1	S 1 5. 0 g	5 5 % N a H 0. 7 g	DMF 2 0. 0 g	1. 3 g	室温 / 2 2 時間
1 4	SM2	S 2 5. 0 g	5 5 % N a H 0. 7 g	DMF 2 0. 0 g	1. 2 g	室温 / 2 0 時間
1 5	SM3	S 3 5. 0 g	5 5 % N a H 0. 8 g	DMF 2 0. 0 g	1. 4 g	室温 / 2 2 時間
1 6	SM4	S 4 5. 0 g	5 5 % N a H 0. 7 g	DMF 2 0. 0 g	1. 2 g	室温 / 1 9 時間
1 7	SM5	S 5 1 0. 0 g	5 5 % N a H 1. 2 g	DMF 4 0. 0 g	2. 2 g	室温 / 1 8 時間
1 8	SM6	S 6 5. 0 g	5 5 % N a H 0. 7 g	DMF 2 0. 0 g	1. 2 g	室温 / 2 1 時間
1 9	SM7	S 7 3. 5 g	5 5 % N a H 0. 4 g	DMF 4 2. 0 g	0. 8 g	室温 / 2 時間
2 0	SM8	S 8 4. 0 g	5 5 % N a H 0. 5 g	DMF 3 2. 0 g	0. 9 g	室温 / 4 時間
2 1	SM9	S 9 3. 5 g	5 5 % N a H 0. 4 g	DMF 4 2. 0 g	0. 8 g	室温 / 2 時間
2 2	SM10	S 1 0 4. 0 g	5 5 % N a H 0. 6 g	DMF 3 2. 0 g	1. 0 g	室温 / 4 時間
2 3	SM11	S 1 1 5. 0 g	5 5 % N a H 1. 1 g	DMF 2 0. 0 g	2. 1 g	室温 / 2 0 時間

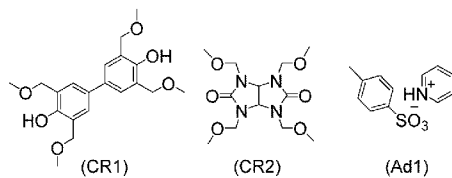
[化73]



[0141] [レジスト下層膜の調整]

ポリマー (SM1) ~ (SM11) またはポリマー (S1) ~ (S12)、溶媒 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、シクロヘキサノン (CYH)、架橋剤 (CR1~CR2)、酸発生剤 (Ad1)、界面活性剤としてメガファックR-30NML (DIC株式会社製, F1) を下記表の重量割合 (溶媒以外の成分につきポリマー100gとした場合の相対重量; 溶媒については溶媒全量を100gとした場合の各溶媒の相対重量) で混合、0.1 μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過することで、レジスト下層膜材料 (M1~M13、比較M1~比較M14) を調製した。

[化74]



[0142]

[表3-1]

組成物	ポリマー	架橋剤	酸発生剤	界面 活性剤	溶媒 (トータル100)		
					PGMEA	PGME	CYH
M1	合成例13	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M2	合成例14	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M3	合成例15	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M4	合成例16	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M5	合成例17	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M6	合成例18	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M7	合成例19	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M8	合成例20	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M9	合成例21	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M10	合成例22	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M11	合成例23	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M12	合成例15	CR1	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20
M13	合成例16	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20

[表3-2]

組成物	ポリマー	架橋剤	酸発生剤	界面 活性剤	溶媒 (トータル100)		
					PGMEA	PGME	CYH
比較M1	合成例1	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M2	合成例2	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M3	合成例3	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M4	合成例4	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M5	合成例5	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M6	合成例6	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M7	合成例7	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M8	合成例8	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M9	合成例9	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M10	合成例10	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M11	合成例11	なし	なし	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比較M12	合成例12	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	70	20	10
比較M13	合成例9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60
比較M14	合成例9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60

[0143] [レジスト溶剤への溶出試験]

実施例のレジスト下層膜材料を、スピンコーターを用いてシリコンウエハー上に塗布し、60秒間焼成することで膜厚65nmとなるようにレジスト

下層膜を形成した。形成したレジスト下層膜を汎用的なシンナーである P G M E（プロピレングリコールモノメチルエーテル） / P G M E A = 7 / 3 に 6 0 秒間浸漬後、1 0 0 ° C で 3 0 秒間焼成を行った。シンナー浸漬前後の膜厚を比較することで、溶剤への耐性が発現する焼成温度を確認した。溶剤耐性が発現する焼成温度で比較例を 6 0 秒間焼成して膜厚 6 5 n m となるようにレジスト下層膜を形成し、前述した方法と同様に作業することで、溶剤への耐性を確認した。M O M 基が導入されることでポリマーに自己架橋性が付与されている場合、M O M 基が導入されていないポリマーと比較して、低温で溶剤への耐性が発現する。シンナー浸漬前後で膜厚の減少率が 1 % 以下となる際の焼成温度が比較例よりも低温の場合を ○ と判断した。

また、上記下層膜材料を東京エレクトロン株式会社製 A C T - 8 を用いてシリコンウエハー上に塗布し、窒素下で表中に記載の所定温度・所定時間焼成し、6 5 n m のレジスト下層膜を形成した。上記と同様に P G M E / P G M E A = 7 / 3 に 6 0 秒間浸漬後、1 0 0 ° C で 3 0 秒間焼成を行った。シンナー浸漬前後の膜厚を比較することで、溶剤への耐性を確認した。シンナー浸漬前後で膜厚の減少率が比較例よりも小さな場合を ○ と判断した（表 1）

。

[0144]

[表4]

(表1)

実施例／比較例	組成物	溶剤耐性 大気下(自己架橋 性)	焼成温度	溶剤耐性 窒素下
実施例1	M1	○	400℃/60秒	○
実施例2	M3	○	400℃/60秒	○
実施例3	M5	○	400℃/60秒	○
実施例4	M2	○	400℃/60秒	○
実施例5	M4	○	400℃/60秒	○
実施例6	M6	○	400℃/60秒	○
実施例7	M8	○	400℃/60秒	○
実施例8	M10	○	400℃/60秒	○
実施例9	M9	○	400℃/60秒	○
実施例10	M11	○	400℃/60秒	○
比較例1	比較M1	×	400℃/60秒	×
比較例2	比較M3	×	400℃/60秒	×
比較例3	比較M5	×	400℃/60秒	×
比較例4	比較M2	×	400℃/60秒	×
比較例5	比較M4	×	400℃/60秒	×
比較例6	比較M6	×	400℃/60秒	×
比較例7	比較M8	×	400℃/60秒	×
比較例8	比較M10	×	400℃/60秒	×
比較例9	比較M9	×	400℃/60秒	×
比較例10	比較M11	×	400℃/60秒	×

以上より、自己架橋性を有さないポリマーに対してMOM基を導入することにより自己架橋性を付与することができることを確認した。なお、一般的な焼成条件である大気下で焼成した場合にレジスト溶剤への溶出が大きなサンプル（比較例1－10）は、レジスト下層膜として使用できない。そのため、以後の評価では比較例として、比較例11－13を用いた。

[0145] [光学定数測定]

比較例及び実施例で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で表中

に記載の所定温度・所定時間焼成し、膜厚50nmのレジスト下層膜を形成した。これらのレジスト下層膜を、分光エリプソメーターを用いて波長193nmでの屈折率（n値）及び光学吸光係数（k値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した（表2）。

[0146] [表5]

（表2）

実施例／比較例	組成物	焼成温度	光学定数 n/k@193nm
実施例1	M1	350℃／60秒	1.36／0.37
実施例2	M3	350℃／60秒	1.52／0.27
実施例3	M5	240℃／60秒	1.46／0.69
実施例4	M2	350℃／60秒	1.42／0.47
実施例5	M4	350℃／60秒	1.52／0.55
実施例6	M6	400℃／60秒	1.51／0.64
実施例7	M8	400℃／60秒	1.52／0.59
実施例8	M10	240℃／60秒	1.59／0.40
実施例9	M9	240℃／60秒	1.52／0.55
実施例10	M11	400℃／60秒	1.53／0.61
実施例11	M12	240℃／60秒	1.54／0.25
実施例12	M13	240℃／60秒	1.53／0.57
比較例11	比較M12	400℃／60秒	1.50／0.61
比較例12	比較M13	240℃／60秒	1.55／0.55
比較例13	比較M14	400℃／60秒	1.49／0.50

[0147] [エッチング速度の測定]

比較例及び実施例のレジスト下層膜材料をスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で表中に記載の所定温度・所定時間焼成し、65nmのレジスト下層膜を形成した。エッチングガスとして、 O_2/N_2 ガスまたは CF_4 ガスを使用してドライエッチング速度を測定した（表3）。比較例に対して、エッチング速度が遅い場合を○、速い場合を×と判断した。

[0148] エッチング測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものであ

る。

R I E - 2 0 0 N L (サ ム コ 製) : C F ₄ 5 0 s c c m

R I E - 2 0 0 N L (サ ム コ 製) : O ₂ / N ₂ 1 0 s c c m / 2 0 0 s c c m

[0149] [表6]

(表3)

実施例／比較例	組成物	焼成温度	エッチング耐性	
			CF ₄	O ₂ /N ₂
実施例1	M1	350℃／60秒	○	○
実施例2	M3	350℃／60秒	○	○
実施例3	M5	240℃／60秒	○	○
実施例4	M2	350℃／60秒	○	○
実施例5	M4	350℃／60秒	○	○
実施例6	M6	400℃／60秒	○	○
実施例7	M8	400℃／60秒	○	○
実施例9	M9	240℃／60秒	○	○
実施例10	M11	400℃／60秒	○	○
実施例11	M12	240℃／60秒	○	○
実施例12	M13	240℃／60秒	○	○
比較例11	比較M12	400℃／60秒	×	×
比較例12	比較M13	240℃／60秒	×	×
比較例13	比較M14	400℃／60秒	×	×

[0150] [段差基板への塗布性・被覆性試験]

段差基板への被覆試験として、100nm膜厚のSiO₂基板を用いた。段差基板の場合、レジスト下層膜は基板種によって塗布性が悪化する場合がある。そのため、段差基板にムラなく塗布できるかどうかを試験した。ムラなく塗布できる場合を○と判断した。上記基板中に存在するトレンチ幅50nm、ピッチ100nmのトレンチエリア（デンスパターンエリア）にて、平坦化性の評価を実施した。デンスエリアとパターンが形成されていないエリア（オープンエリア）の被覆膜厚の比較を行った。比較例及び実施例で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板に塗布後、ホットプレート上で

表中に記載の所定温度・所定時間焼成し、65nmのレジスト下層膜を形成した。この基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察し、段差基板のトレンチエリア（パターン部）とオープンエリア（パターンなし部）との膜厚差（トレンチエリアとオープンエリアとの塗布段差でありバイアスと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。ここで、平坦化性とは、パターンが存在する部分（トレンチエリア（パターン部））と、パターンが存在しない部分（オープンエリア（パターンなし部））とで、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差（Iso-denseバイアス）が小さいことを意味する。比較例に対して、バイアスが改善しているものを○と判断した（表4）。

[0151] [表7]

（表4）

実施例／比較例	組成物	膜厚	焼成温度	基板種	塗布性	平坦化性
実施例2	M3	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例3	M5	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例5	M4	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例7	M8	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例8	M10	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例9	M9	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例10	M11	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例11	M12	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	○
実施例12	M13	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	○
比較例11	比較M12	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○	×
比較例12	比較M13	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○	×
比較例13	比較M14	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○	×

[0152] [段差基板への埋め込み性試験]

段差基板への被覆試験として、100nm膜厚のSiO₂基板を用いた。上記基板中に存在するトレンチ幅50nm、ピッチ100nmのトレンチエリア（デンスパターンエリア）にて、埋め込み性の評価を実施した。比較例及び実施例で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板に塗布後、ホッ

トプレート上で表中に記載の所定温度・所定時間焼成し、65nmのレジスト下層膜を形成した。この基板の埋め込み性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察した。トレンチの底までレジスト下層膜が充填できている場合を埋め込み性○と判断した（表5）。

[0153] [表8]

（表5）

実施例／比較例	組成物	膜厚	焼成温度	基板種	埋め込み性
実施例1	M1	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○
実施例2	M3	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○
実施例3	M5	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
実施例4	M2	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○
実施例5	M4	65nm	350℃／60秒	SiO ₂	○
実施例7	M8	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○
実施例8	M10	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
実施例9	M9	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○
実施例10	M11	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
実施例11	M12	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
実施例12	M13	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
比較例11	比較M12	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○
比較例12	比較M13	65nm	240℃／60秒	SiO ₂	○
比較例13	比較M14	65nm	400℃／60秒	SiO ₂	○

[0154] [昇華物量測定]

昇華物量の測定は国際公開第2007/111147号パンフレットに記載されている昇華物量測定装置を用いて実施した。比較例及び実施例で調製したレジスト下層膜形成組成物をそれぞれシリコンウエハーに塗布し、300℃で60秒間焼成後に膜厚65nmになる際の昇華物量を測定した。昇華物量が比較例よりも少ない場合、○と判断した（表6）。

[0155]

[表9]

(表6)

実施例／比較例	組成物	焼成温度	昇華物量
実施例1	M1	300℃/60秒	○
実施例2	M3	300℃/60秒	○
実施例3	M5	300℃/60秒	○
実施例4	M2	300℃/60秒	○
実施例5	M4	300℃/60秒	○
実施例6	M6	300℃/60秒	○
実施例7	M8	300℃/60秒	○
実施例8	M10	300℃/60秒	○
実施例9	M9	300℃/60秒	○
実施例10	M11	300℃/60秒	○
実施例11	M12	300℃/60秒	○
実施例12	M13	300℃/60秒	○
比較例13	比較M14	300℃/60秒	×

[0156] 以上のように、実施例の材料は従来材料と異なり、架橋剤や硬化触媒を含まずとも大気中と窒素中で硬化性を示すため、自己架橋性を有していると判断できる。当然、従来同様に架橋剤や硬化触媒を含んで使用することも可能である。また、本材料はポリマー種骨格を変更することにより光学定数やエッチング耐性を自由に変更可能であり、露光時の反射を抑制可能となるため、良好なレジストパターンを形成することができることに加え、主要なエッチングガスであるフッ素系または酸素系ガスに対して比較例より良好なエッチング耐性を示す。更に様々な蒸着膜上でも良好な塗布性を示し、微細な段差基板への埋め込み性や平坦化性も良好である。加えて、昇華物量も少ないため、装置汚染が少ない材料である。従って、多様化する半導体製造プロセスに対して、幅広く適用可能な材料になることが期待される。

請求の範囲

[請求項1]

(A)

芳香族環を有する一種又は複数種の単位構造 A と、

(B)

1 つ以上の連結炭素原子を有する有機基である一種又は複数種の単位構造 B と、を含む自己架橋性ポリマーであって、

前記単位構造 A のうち少なくとも一種の単位構造 A は、

(i)

少なくとも 1 つの $-NR-$ 結合が少なくとも 2 つの芳香族環を連結した構造を含む単位構造、

(ii)

少なくとも 1 つの $-NR-$ 結合を環構成要素とする複素環を含む単位構造であって、前記複素環が芳香族複素環でない場合、第一の芳香族環との縮合環を形成、及び／又は第二の芳香族環を含む置換基で置換されている、単位構造、又は

(iii)

少なくとも 1 つの $-NR_2$ 置換基を有する少なくとも 1 つの芳香族環を含む単位構造、であって、

前記 R が、水素原子又はアルコキシメチル基であり、全ポリマーの R のうち少なくとも一部はアルコキシメチル基であり、

連結炭素原子とは、単位構造 A 中の芳香族環と共有結合を形成している単位構造 B 中の炭素原子であって、芳香族環を構成していない炭素原子である、自己架橋性ポリマー。

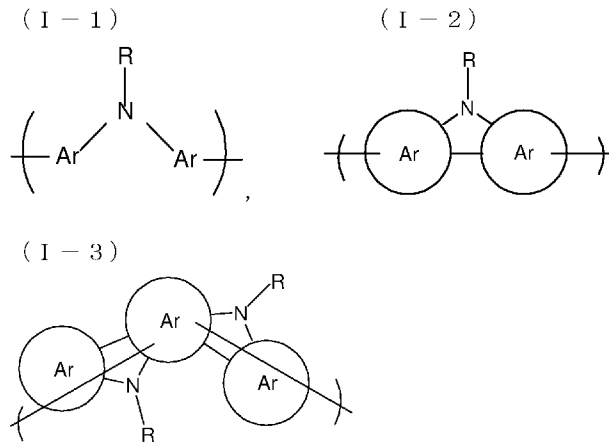
[請求項2]

ノボラック樹脂である、請求項 1 に記載の自己架橋性ポリマー。

[請求項3]

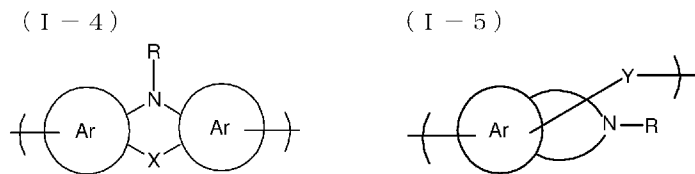
前記単位構造 A が、下記単位構造 (I-1) ~ (I-5) :

[化75]



及びその位置異性体、

[化76]



から選択され、

上記 (I-1) ~ (I-5) は任意選択的に更に置換基を有してもよく、

上記 (I-1) ~ (I-5) 中、R は [1] の定義と同一であり、

上記 (I-1) 中、それぞれの Ar は同一又は異なって、置換基を有してもよい芳香族環を表し、

上記 (I-2) ~ (I-5) 中、

[化77]



は、縮合環中の、置換基を有してもよい芳香族環部分を表し、それぞれは互いに同一又は異なってよく、

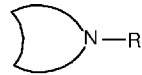
上記 (I-4) 中、X は CR¹R², O、S、又は NR' を表し；

R' は請求項 1 の R の定義と同一であり、上記化学式 (I-4) 中の

Rと同一でも異なってもよく；R¹及びR²は、互いに同一又は異なって、芳香族環残基又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基であり、

上記（I-5）中の

[化78]



は、縮合環式化合物中の、置換基を有してもよい複素環部分を表し、

Yは芳香族環を含む置換基であり、前記芳香族環部分及び前記複素環部分のいずれの置換基であってもよい、

請求項1に記載の自己架橋性ポリマー。

[請求項4]

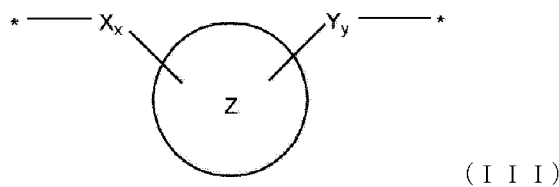
単位構造Bが、下記（I I）、（I I I）又は（I V）で表される構造を含む単位構造である、請求項1に記載の自己架橋性ポリマー。

[化79]



（式（I I）中、R、及びR'はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数6～30の芳香族環残基、置換基を有してもよい炭素原子数3～30の複素環残基、又は置換基を有してもよい炭素原子数10以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基を表す。）

[化80]



[式（I I I）中、

Zは、置換基を有していてもよい炭素数4～25の単環、二環、三環又は四環式の縮合環であり、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよく、前記単環、二環、三環若しくは四環式の縮合環が、1又は複数の芳香族環と更に縮合環を形成して、五環式以上の縮合環となってもよく、

X、Yは同一又は異なって、 $-CR^{31}R^{32}-$ 基を表し、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～6の炭化水素基を表し、

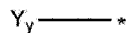
x、yはそれぞれ、X、Yの数を表し、それぞれ独立に0又は1を表し、

[化81]



は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子1」と呼ぶ）と結合(x=1の場合)、又は炭素原子1から延びており(x=0の場合)、

[化82]

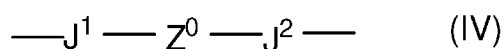


は、Zの前記非芳香族単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子2」と呼ぶ）と結合(y=1の場合)、又は炭素原子2から延びており(y=0の場合)、

前記炭素原子1と炭素原子2は同一でも異なってもよく、異なっている場合、同一の非芳香族単環に属していてもよいし、異なる非芳香族単環に属していてもよく、

*は結合の手であることを示す。]

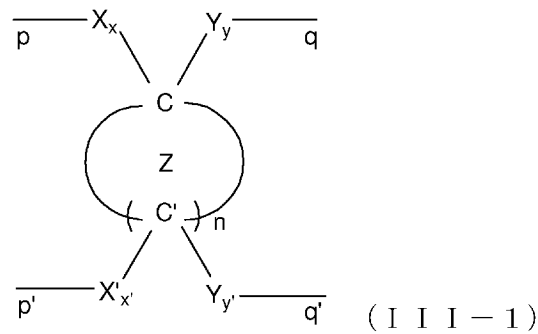
[化83]



[式 (I V) 中、 Z^0 は置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 30 の芳香族環残基、脂肪族環残基又は、2つの芳香族環残基若しくは脂肪族環残基が単結合で連結された有機基を表し、 J^1 及び J^2 はそれぞれ独立に直接結合又は置換基を有していてもよい二価の有機基を表す。]

[請求項5] 前記式 (I I I) が、下記式 (I I I - 1) :

[化84]



[式 (I I I - 1) 中、

Z は、置換基を有していてもよい4 ~ 17員の単環、二環、三環又は四環式の有機基であり、前記単環は非芳香族単環であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも1つは非芳香族単環であり、残りの単環は芳香族単環でも非芳香族単環でもよく、

前記単環、二環、三環及び四環式有機基に更に、1又は複数の芳香族環が縮合若しくは縮環して、五環式以上となってもよく、

C 、 C' はそれぞれ、前記 Z のいずれかの非芳香族単環の環状部分を構成する原子群の中の1つの炭素原子を表わし、 C と C' の属する非芳香族単環は同一でも異なってもよく、

n は前記炭素原子 C' の数であり、0 ~ 2の整数を表し、

p 、 q 、 p' 、 q' は結合の手の数を表し、それぞれ独立に0又は1を表し、

n が0である場合、 p 及び q は1であり、

n が1及び2である場合、 p と q の少なくともいずれか一方、それ

ぞれのC' のp' とq' の少なくともいずれか一方、はそれぞれ1であり、

nが2である場合、2つのC' の属する非芳香族単環は同一でも異なってもよく、同一の場合、2つのC' は直接結合していても、していなくてもよく、

X、Y、X'、Y' は同一又は異なって、 $-CR^1R^2-$ 基を表し、R¹及びR²はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～3の炭化水素基を表し、nが2の場合、2つのX' は同一でも異なってもよく、2つのY' は同一でも異なってもよく、

x、y、x'、y' はそれぞれ、X、Y、X'、Y' の数を表し、それぞれ独立に0又は1を表す。]

である、請求項4に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 自己架橋性ポリマーの末端基が、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30の芳香族環残基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の不飽和炭化水素基、水酸基又は水素原子である、請求項1に記載の自己架橋性ポリマー。

[請求項7] 熱酸発生剤、請求項1～6のいずれか一項記載の自己架橋性ポリマー、及び溶剤を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] 架橋剤を更に含む、請求項7に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 上記架橋剤が、アミノプラスト架橋剤又はフェノプラスト架橋剤である、請求項8に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項10] 前記アミノプラスト架橋剤が、高度にアルキル化、アルコキシ化、若しくはアルコキシアルキル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、尿素、又はそれらのポリマーである、請求項9に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項11] 前記フェノプラスト架橋剤が、高度にアルキル化、アルコキシ化、若しくはアルコキシアルキル化された芳香族化合物、又はそれらのポリマーである、請求項9に記載のレジスト下層膜形成組成物。

- [請求項12] 前記溶剤が、アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物である、請求項7に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項13] アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物がプロピレングリコール系溶剤、オキシイソ酪酸エステル系溶剤、又はブチレングリコール系溶剤である、請求項12に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項14] アルコール性水酸基を有する化合物、又はアルコール性水酸基を形成し得る基を有する化合物がプロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、又は2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸メチルである、請求項12に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項15] 界面活性剤を更に含む、請求項7に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項16] 半導体基板上の請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であるレジスト下層膜。
- [請求項17] 請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。
- [請求項18] 半導体基板上に請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、
その上にレジスト膜を形成する工程、
光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
形成されたレジストパターンにより該レジスト下層膜をエッチングする工程、及び
パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項19] 半導体基板上に請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、
その上にハードマスクを形成する工程、
更にその上にレジスト膜を形成する工程、
光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
、
形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、
パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、及び
パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項20] 半導体基板上に請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、
その上にハードマスクを形成する工程、
更にその上にレジスト膜を形成する工程、
光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
、
形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、
パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、
ハードマスクを除去する工程、及び
パターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項21] 半導体基板上に請求項7～15のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、
その上にハードマスクを形成する工程、

更にその上にレジスト膜を形成する工程、
光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、
、
形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、
パターン化されたハードマスクにより前記レジスト下層膜をエッチングする工程、
ハードマスクを除去する工程、及び
ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜（スペーサー）を形成する工程、
蒸着膜（スペーサー）をエッチングにより加工する工程、
パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜（スペーサー）を残す工程、及び
パターン化された蒸着膜（スペーサー）を介して、半導体基板を加工する工程、を含む 半導体装置の製造方法。

[請求項22] 前記ハードマスクが無機物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである請求項19～21のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項23] 前記レジスト膜がナノインプリント法または自己組織化膜によってパターン形成される請求項18～21のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項24] ハードマスクの除去を、エッチングまたはアルカリ薬液のいずれかで行う、請求項20又は21に記載の半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 61/12</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: C08G61/12; G03F7/11 502; G03F7/11 503; H01L21/30 502D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G61/12; G03F7/11; H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-105703 A (NISSAN CHEMICAL CORP) 26 July 2021 (2021-07-26) entire text	1-24
A	JP 2019-044022 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 22 March 2019 (2019-03-22) entire text	1-24
A	JP 2019-041059 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 14 March 2019 (2019-03-14) entire text	1-24
A	CN 110041345 A (FUJIAN HONGGUANG SEMICONDUCTOR MAT CO., LTD.) 23 July 2019 (2019-07-23) entire text	1-24
A	US 2014/0227887 A1 (KIM, Jeong-Sik et al.) 14 August 2014 (2014-08-14) entire text	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 June 2023		Date of mailing of the international search report 13 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010815

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-105703	A	26 July 2021	(Family: none)	
JP	2019-044022	A	22 March 2019	US 2019/0064659	A1
				entire text	
				CN 109426077	A
				KR 10-2019-0024779	A
				TW 201920446	A
JP	2019-041059	A	14 March 2019	US 2019/0067021	A1
				entire text	
				CN 109426076	A
				KR 10-2019-0024785	A
				TW 201920326	A
CN	110041345	A	23 July 2019	(Family: none)	
US	2014/0227887	A1	14 August 2014	WO 2013/036027	A1
				KR 10-2013-0026761	A
				TW 201319756	A
				CN 103781816	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/12(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: C08G61/12; G03F7/11 502; G03F7/11 503; H01L21/30 502D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G61/12; G03F7/11; H01L21/027 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-105703 A (日産化学株式会社) 26.07.2021 (2021 - 07 - 26) 全文	1-24
A	JP 2019-044022 A (信越化学工業株式会社) 22.03.2019 (2019 - 03 - 22) 全文	1-24
A	JP 2019-041059 A (信越化学工業株式会社) 14.03.2019 (2019 - 03 - 14) 全文	1-24
A	CN 110041345 A (FUJIAN HONGGUANG SEMICONDUCTOR MAT CO.,LTD.) 23.07.2019 (2019 - 07 - 23) 全文	1-24
A	US 2014/0227887 A1 (KIM, Jeong-sik et al.) 14.08.2014 (2014 - 08 - 14) 全文	1-24
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	05.06.2023	国際調査報告の発送日 13.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010815

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-105703 A	26.07.2021	(ファミリーなし)	
JP 2019-044022 A	22.03.2019	US 2019/0064659 A1 全文 CN 109426077 A KR 10-2019-0024779 A TW 201920446 A	
JP 2019-041059 A	14.03.2019	US 2019/0067021 A1 全文 CN 109426076 A KR 10-2019-0024785 A TW 201920326 A	
CN 110041345 A	23.07.2019	(ファミリーなし)	
US 2014/0227887 A1	14.08.2014	WO 2013/036027 A1 KR 10-2013-0026761 A TW 201319756 A CN 103781816 A	