(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
2021年6月10日(10.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/111976 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
C08G 63/685 (2006.01)
C08G 63/688 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/044034

(22) 国際出願日： 2020年11月26日(26.11.2020)

(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 2019-219638 2019年12月4日(04.12.2019) 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： 橋 本 雄 人 (**HASHIMOTO Yuto**)； 〒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). 窪寺 俊(**KUBODERA Shun**)； 〒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). 小田切 薫敬(**ODAGIRI Shigetaka**)； 〒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). 上林 哲(**KAMIBAYASHI Satoshi**)； 〒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). 西田 登喜雄(**NISHITA Tokio**)； 〒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). 後藤 裕一(**GOTO Yuichi**)； 〒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). 染谷 安信(**SOMEYA Yasunobu**)； 〒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). 遠藤 勇樹(**ENDO Yuki**)； 〒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：特許業務法人英明国際特許事務所(**PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**)； 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称： ポリマーの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a polymer, comprising: a first step for synthesizing a crude polymer by reacting a monomer containing a pyrimidinetrione structure, an imidazolidinedione structure, or a triazinetrione structure, in an organic solvent in the presence of a quaternary phosphonium salt or quaternary ammonium salt; and a second step for precipitating and separating a purified polymer by mixing a poor solvent with the crude polymer-containing solution obtained in the first step.

(57) 要約：ピリミジントリオン構造、イミダゾリンジンジオン構造またはトリアジントリオン構造を含むモノマーを、有機溶媒中、第４級ホスホニウム塩または第４級アンモニウム塩の存在下で反応させて粗ポリマーを合成する第１工程と、上記第１工程で得られた粗ポリマーを含む溶液と貧溶媒とを混合して、精製ポリマーを沈殿させ、ろ別する第２工程とを含むポリマーの製造方法を提供する。

WO 2021/111976 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマーの製造方法に関し、さらに詳述すると、ピリミジントリオン構造、イミダゾリンジンジオン構造またはトリアジントリオン構造を含むモノマーを反応させて得られるポリマーを再沈殿により精製する、縮合系ポリマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、上記縮合系ポリマーの製造方法として、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸と５，５－ジエチルバルビツール酸とを反応させる方法が知られている。例えば、特許文献１および特許文献２の合成例１には、上記各化合物およびベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させた後、１３０℃で２４時間反応させて、重量平均分子量６，８００のポリマーを含む溶液を得たことが記載されている。

[0003] 特許文献１および特許文献２には、さらに、得られた上記ポリマーを含む溶液を用いて、反射防止膜形成組成物またはＥＵＶリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を調製したことも記載されている。

[0004] 化学合成により得られるポリマーは、通常、分子量（重合度）が異なる分子の集合体であり、このようなポリマーの分子量は、重量平均分子量Ｍｗ、数平均分子量Ｍｎ等の平均分子量で表される。したがって、ポリマー中の低分子量成分含有量が多いほど、該ポリマーの平均分子量は低くなり、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は大きくなる。

[0005] しかし、上記特許文献１および特許文献２に記載の合成方法で得られるポリマーは、低分子量成分を多く含有するため、該ポリマーを用いて調製した反射防止膜形成組成物またはＥＵＶリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、ベークして成膜する際、上記低分子量成分に由来す

る昇華物が多く生成するという問題があった。この昇華物は、ベーク装置内部、具体的には、基板が載置される加熱プレートの直上にある天板、および排気ダクト内を汚染する原因となる。ベーク装置内部が昇華物によって汚染された場合には、その都度、当該装置内部をクリーニングする必要が生じるため、生産性向上の観点から、昇華物生成量の削減が強く求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２００５／０９８５４２号

特許文献2：国際公開第２０１３／０１８８０２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ピリミジントリオン構造、イミダゾリンジンジオン構造またはトリアジントリオン構造を含むモノマーを反応させるポリマーの製造において、昇華物の生成の原因となる低分子量成分を除去することができ、目的とする重量平均分子量を有し、かつ多分散度が小さいポリマーを再現性よく得ることができる、新規な製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ピリミジントリオン構造、イミダゾリンジンジオン構造またはトリアジントリオン構造を含むモノマーを反応させて粗ポリマーを合成した後、該粗ポリマーを含む溶液から粗ポリマーを再沈殿させることにより、目的とする重量平均分子量を有し、かつ多分散度が小さいポリマーが再現性よく得られることを見出し、本発明を完成させた。

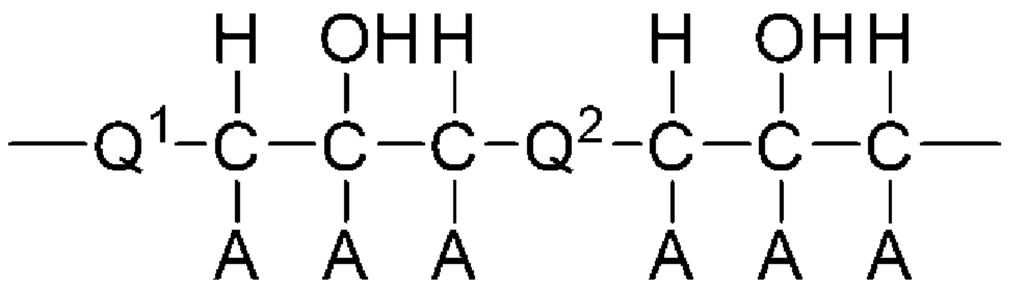
[0009] すなわち、本発明は、以下のポリマーの製造方法を提供する。

１． 下記式（ａ）で表されるモノマーおよび下記式（ｂ）で表されるモノマーを、有機溶媒中、第４級ホスホニウム塩または第４級アンモニウム塩の

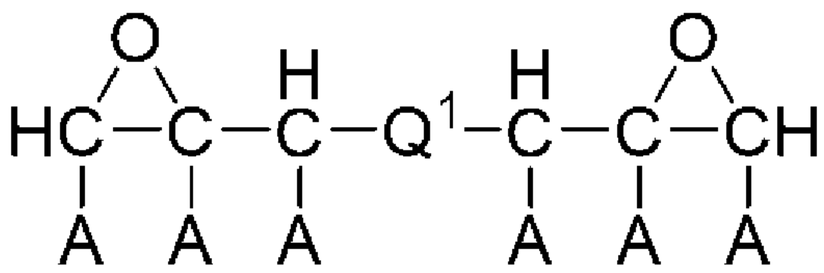
存在下で反応させて、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する粗ポリマーを合成する第１工程と、

上記第１工程で得られた粗ポリマーを含む溶液と貧溶媒とを混合して、式（１）で表される繰り返し単位を有する精製ポリマーを沈殿させ、ろ別する第２工程とを含むポリマーの製造方法。

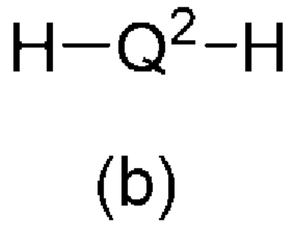
[化1]



(1)



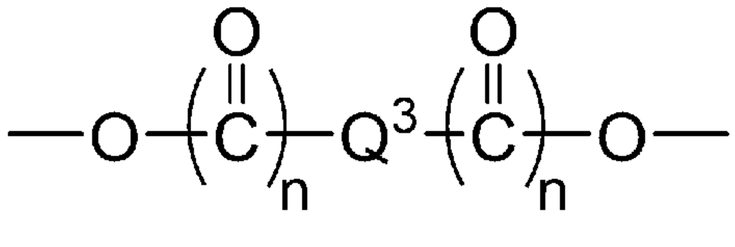
(a)



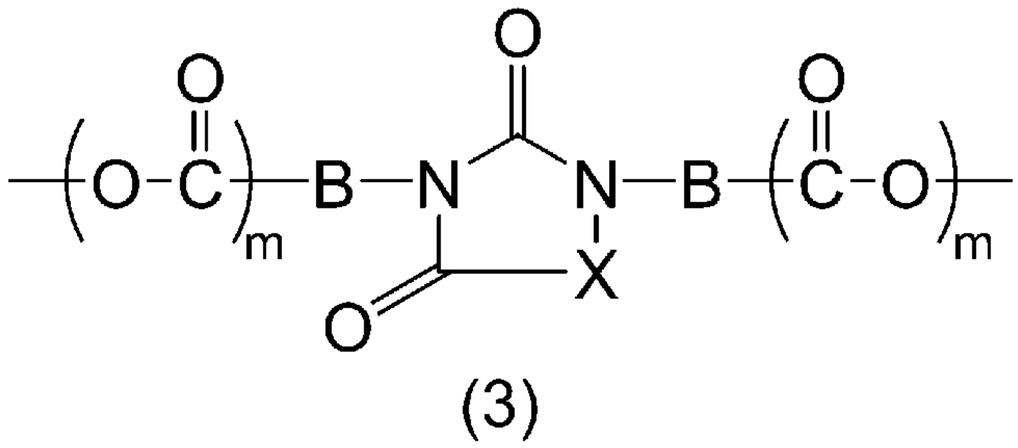
(b)

{式（１）および式（ａ）中、Ａは、互いに独立して、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、式（１）、式（ａ）および式（ｂ）中、Q^1およびQ^2は、式（２）または式（３）：

[化2]



(2)

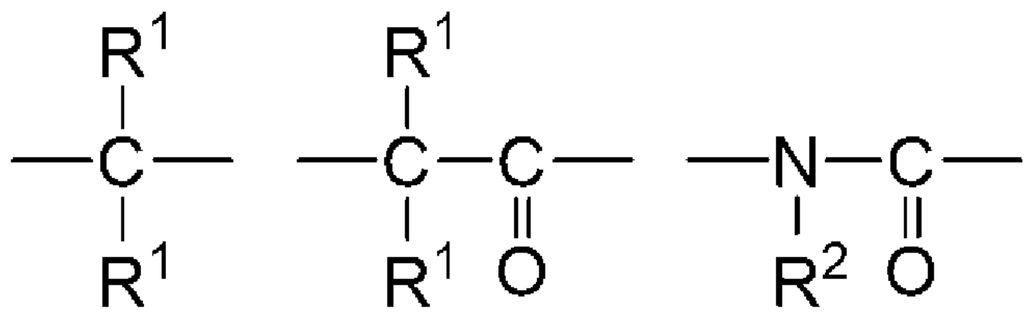


(3)

［式中、Q^3は、スルフィド結合またはジスルフィド結合を含んでもよい炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基またはアントリレン基を表し、上記フェニレン基、ナフチレン基およびアントリレン基は、互いに独立して、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、

シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく；Ｂは、互いに独立して、単結合または炭素数１～５のアルキレン基を表し；ｎは、互いに独立して、０または１であり；ｍは、互いに独立して、０または１であり；Ｘは、式（４）、式（５）または式（６）：

[化3]



(4) (5) (6)

（式中、Ｒ[1]は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはシアノ基で置換されていてもよく、上記ベンジル基は、芳香環上の水素原子がヒドロキシ基で置換されていてもよく、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、２つのＲ[1]が互いに結合して炭素数３～６の環を形成していてもよく；Ｒ[2]は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。）］

を表す。ただし、Ｑ[1]およびＱ[2]の少なくとも一方は式（３）で表される構造を含むものとする。}

２．　上記第１工程において使用する有機溶媒が、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、シクロヘキサノンおよびＮ－メチルピロリドンからなる群から選ばれる１種または２種以上である１のポリマーの製造方法。

３．　上記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテルである２のポリマーの製造方法。

４．　上記第２工程において使用する貧溶媒が、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテルおよびイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる１種または２種以上である１～３のいずれかのポリマーの製造方法。

５．　上記貧溶媒が、イソプロピルアルコールである４のポリマーの製造方法。

６．　上記第２工程によって、粗ポリマーから重量平均分子量が１，０００以下の低分子量成分を除去する１～５のいずれかのポリマーの製造方法。

７．　上記第２工程によって、粗ポリマーに含まれる低分子量成分のうち、３０質量％以上を除去する１～６のいずれかのポリマーの製造方法。

８．　１～７のいずれかの製造方法により得られたポリマーと、有機溶媒とを混合するレジスト下層膜形成用組成物の製造方法。

発明の効果

[0010]　本発明に係るポリマーの製造方法によれば、オリゴマー等の重量平均分子量が１，０００以下の低分子量成分を除去することができるため、比較的高い重量平均分子量を有し、かつ多分散度が小さいポリマーを再現性よく製造することができる。さらに、本発明の製造方法により得られたポリマーを用いて製造したレジスト下層膜形成用組成物は、成膜時における昇華物の生成が抑制されるため、装置内をクリーニングする頻度を減らすことができ、レジスト下層膜の生産性向上に寄与することができる。

発明を実施するための形態

[0011]　本発明に係るポリマーの製造方法の各工程について、より詳細に説明する

。

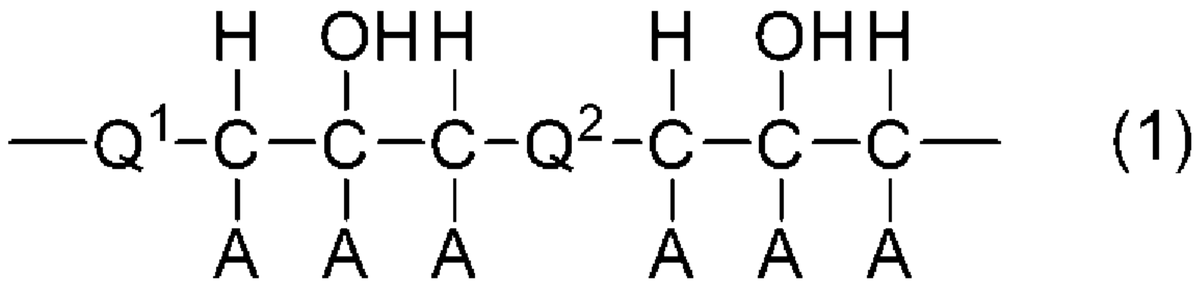
なお、以下の説明において、粗ポリマーとは、後述する第１工程で合成されたポリマーを意味し、精製ポリマーとは、上記粗ポリマーを含む溶液から後述する第２工程を経て得られるポリマーを意味する。

[0012] 本発明において、低分子量成分とは、オリゴマー等の重量平均分子量（以下、Ｍｗと表記する）が１，０００以下の成分であるが、これは、オリゴマー等の式（１）で表される繰り返し単位を有する重合物であって、そのＭｗが１，０００を超えないものを意味し、未反応のモノマー成分や、反応に使用した触媒等の他の成分は含まないものとする。また、本発明において、Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によるポリスチレン換算値である。

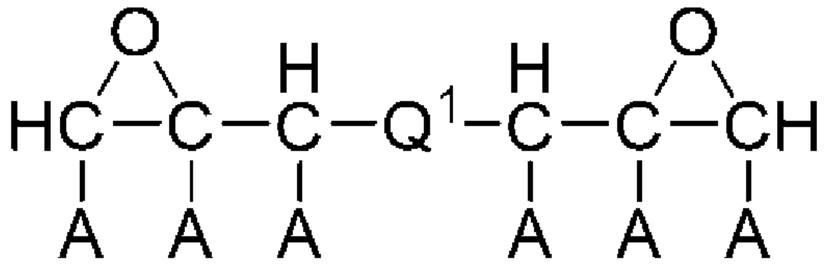
[0013] ＜第１工程＞

第１工程は、下記式（ａ）で表されるモノマー（以下、（ａ）成分と略記することもある）および下記式（ｂ）で表されるモノマー（以下、（ｂ）成分と略記することもある）を、有機溶媒中、第４級ホスホニウム塩または第４級アンモニウム塩の存在下で反応させて、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する粗ポリマーを合成する工程である。

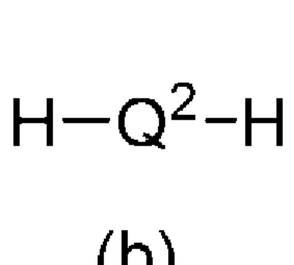
[0014] [化4]



(1)



(a)

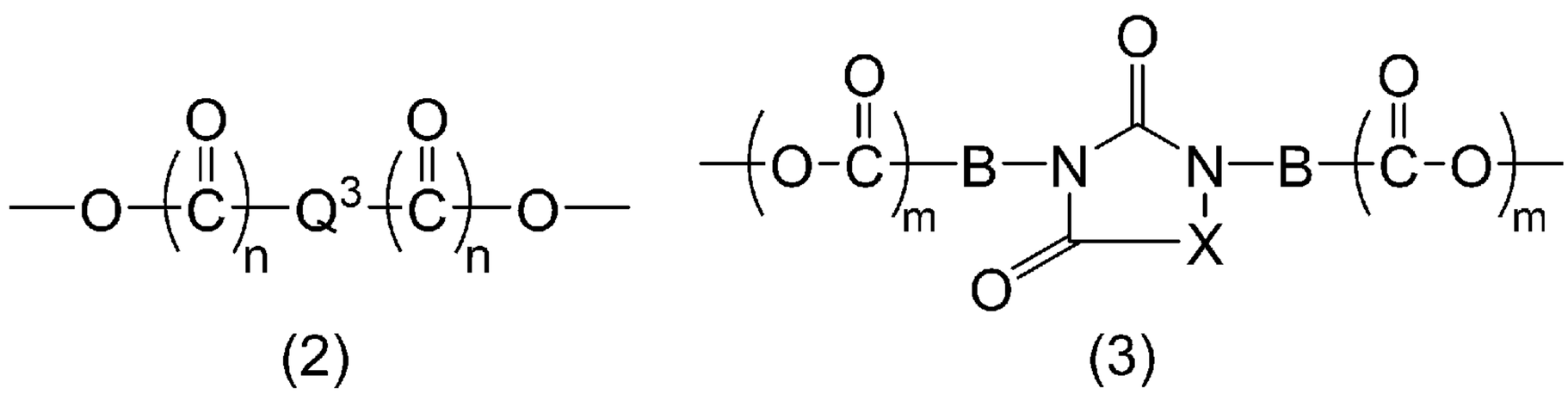


(b)

[0015] 式（１）および式（ａ）中、Ａは、互いに独立して、水素原子、メチル基

またはエチル基を表し、式（１）、式（ａ）および式（ｂ）中、Q^1およびQ^2は、式（２）または式（３）を表す。

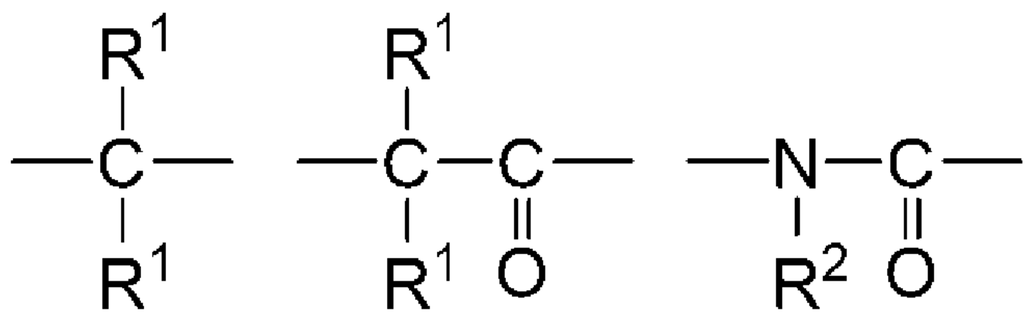
[0016] [化5]



(2) (3)

[0017] 式（２）中、Q^3は、スルフィド結合またはジスルフィド結合を含んでもよい炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基またはアントリレン基を表し、上記フェニレン基、ナフチレン基およびアントリレン基は、互いに独立して、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。式（３）中、Ｂは、互いに独立して、単結合または炭素数１～５のアルキレン基を表す。ｎは、互いに独立して、０または１である。ｍは、互いに独立して、０または１である。Ｘは、式（４）、式（５）または式（６）を表す。

[0018] [化6]



(4) (5) (6)

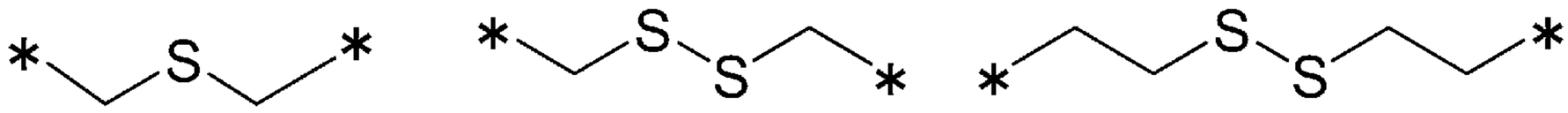
[0019] 式（４）および式（５）中、R^1は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはシアノ基で置換されていてもよく、上記ベンジ

ル基は、芳香環上の水素原子がヒドロキシ基で置換されていてもよく、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、２つのR^1が互いに結合して炭素数３～６の環を形成していてもよい。式（６）中、R^2は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

[0020] ただし、Q^1およびQ^2の少なくとも一方は式（３）で表される構造を含むものとする。

[0021] 炭素数１～１０のアルキレン基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ペンタメチレン、シクロヘキシレン、２－メチルプロピレンおよび１－メチルエチリデン基が挙げられる。また、スルフィド結合またはジスルフィド結合を含む炭素数１～１０のアルキレン基としては、下記式で表されるスルフィド結合またはジスルフィド結合を含むアルキレン基が挙げられる。

[0022] [化7]



（式中、＊は、結合手を表す。）

[0023] 炭素数２～１０のアルケニレン基としては、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、例えば、エテニレン、プロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、ヘプテニレン、オクテニレン、ノネニレン基等が挙げられる。

[0024] 炭素数１～６のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル

、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉ－ペンチル、ネオペンチル、ｎ－ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0025] 炭素数１～６のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、メトキシ、エトキシ、ｉ－プロポキシ、ｎ－ペンチルオキシ、ｎ－ヘキシルオキシおよびシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0026] 炭素数１～６のアルキルチオ基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ｉ－プロピルチオ、ｎ－ペンチルチオ、シクロヘキシルチオ基が挙げられる。

[0027] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0028] ２つのR^1が結合して形成される炭素数３～６の環としては、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

[0029] （ａ）成分の具体例としては、以下のものを挙げることができる。

Q^1が、式（２）で表される基である化合物としては、例えば、ジグリシジルエステル化合物およびジグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

[0030] ジグリシジルエステル化合物としては、例えば、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、２，５－ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，５－ジエチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，３，５，６－テトラクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，３，５，６－テトラブロモテレフタル酸ジグリシジルエステル、２－ニトロテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，３，５，６－テトラフルオロテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，６－ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，５－ジクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル、２，３－ジクロロイソフタル酸ジグリシジルエステル、３－ニトロイソフタル酸ジグリシジルエステル、２－ブロモイソフタル酸ジグリシジルエステル、２－ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、３－ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、２－メトキシイソフタ

ル酸ジグリシジルエステル、５－フェニルイソフタル酸ジグリシジルエステル、３－ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、３，４，５，６－テトラクロロフタル酸ジグリシジルエステル、４，５－ジクロロフタル酸ジグリシジルエステル、４－ヒドロキシフタル酸ジグリシジルエステル、４－ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、４－メチルフタル酸ジグリシジルエステル、３，４，５，６－テトラフルオロフタル酸ジグリシジルエステル、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、１，２－ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、１，４－ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、１，８－ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アントラセン－９，１０－ジカルボン酸ジグリシジルエステル、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ジチオジグリコール酸ジグリシジルエステル、２，２’－チオジグリコール酸ジグリシジルエステルおよびジグリコール酸ジグリシジルエステルが挙げられる。

[0031] ジグリシジルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、１，３－プロパンジオールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，５－ペンタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、１，２－ベンゼンジオールジグリシジルエーテル、１，３－ベンゼンジオールジグリシジルエーテル、１，４－ベンゼンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ナフタレンジオールジグリシジルエーテルが挙げられる。

[0032] Q^1が、式（３）で表される基である化合物としては、例えば、ジグリシジルヒダントイン化合物、ジグリシジルバルビツール酸化合物およびジグリシジルイソシアヌル酸化合物が挙げられる

[0033] ジグリシジルヒダントイン化合物としては、例えば、１，３－ジグリシジルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５，５－ジフェニルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５，５－ジメチルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－メチルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－フェニルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－ベンジルヒダントイ

ン、１，３－ジグリシジル－５－ヒダントイン酢酸、１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－メチルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－メチルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５，５－テトラメチレンヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５，５－ペンタメチレンヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－（４－ヒドロキシベンジル）ヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－フェニルヒダントイン、１，３－ジグリシジル－５－ヒドロキシメチル－ヒダントイン、および１，３－ジグリシジル－５－（２－シアノエチル）ヒダントインが挙げられる。

[0034] ジグリシジルバルビツール酸化合物としては、例えば、１，３－ジグリシジル－５，５－ジエチルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－フェニル－５－エチルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－イソアミルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－アリル－５－イソブチルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－アリル－５－イソプロピルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－β－ブロモアリル－５－ｓｅｃ－ブチルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－（１－メチル－１－ブテニル）バルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－イソプロピル－５－β－ブロモアリルバルビツール酸、１，３－ジグリシジル－５－（１－シクロヘキシル）－５－エチルマロニルウレア、１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－（１－メチルブチル）マロニルウレア、１，３－ジグリシジル－５，５－ジアリルマロニルウレアジグリシジル、および１，３－ジグリシジル－５－エチル－５－ノルマルブチルバルビツール酸が挙げられる。

[0035] ジグリシジルイソシアヌル酸化合物としては、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノエチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノプロピルジグリシジルイソシアヌル酸、モノメチルチオメチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノイソプロピルジグリシジルイソシアヌル酸、モノメトキシメチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノブチルジグリシジルイソシアヌル酸、モノメトキシエトキシメチル

ジグリシジルイソシアヌル酸、モノフェニルジグリシジルイソシアヌル酸、およびモノブロモジグリシジルイソシアヌル酸、モノアリルイソシアヌル酸ジグリシジルエステル、モノメチルイソシアヌル酸ジグリシジルエステル等を挙げることができる。

[0036] （ｂ）成分の具体例としては、以下のものを挙げることができる。

Q^2が、式（２）で表される基である化合物としては、例えば、ジカルボン酸化合物が挙げられる。

[0037] ジカルボン酸化合物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、２，５－ジメチルテレフタル酸、２，５－ジエチルテレフタル酸、２，３，５，６－テトラクロロテレフタル酸、２，３，５，６－テトラブロモテレフタル酸、２－ニトロテレフタル酸、２，３，５，６－テトラフルオロテレフタル酸、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、２，６－ジメチルテレフタル酸、２，５－ジクロロテレフタル酸、２，３－ジクロロイソフタル酸、３－ニトロイソフタル酸、２－ブロモイソフタル酸、２－ヒドロキシイソフタル酸、３－ヒドロキシイソフタル酸、２－メトキシイソフタル酸、５－フェニルイソフタル酸、３－ニトロフタル酸、３，４，５，６－テトラクロロフタル酸、４，５－ジクロロフタル酸、４－ヒドロキシフタル酸、４－ニトロフタル酸、４－メチルフタル酸、３，４，５，６－テトラフルオロフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，２－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、アントラセン－９，１０－ジカルボン酸、エチレングリコール、１，３－プロパンジカルボン酸、４－ヒドロキシ安息香酸、フマル酸、ジチオジグリコール酸、２，２’－チオジグリコール酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸を、３，３’－（５－メチル－１－２，４，６－トリオキソ－１，３，５－トリアジン－１，３－ジイルジプロピオン酸および３，３’－ジチオジプロピオン酸を挙げることができる。

[0038] Q^2が、式（３）で表される基である化合物としては、例えば、ヒダントイン化合物、バルビツール酸化合物およびイソシアヌル酸化合物が挙げられる

。

[0039] ヒダントイン化合物としては、例えば、ヒダントイン、５，５－ジフェニルヒダントイン、５，５－ジメチルヒダントイン、５－エチルヒダントイン、５－ベンジルヒダントイン、５－エチル－５－フェニルヒダントイン、５－メチルヒダントイン、５，５－テトラメチレンヒダントイン、５，５－ペンタメチレンヒダントイン、５－（４－ヒドロキシベンジル）－ヒダントイン、５－フェニルヒダントイン、５－ヒドロキシメチルヒダントイン、および５－（２－シアノエチル）ヒダントインが挙げられる。

[0040] バルビツール酸化合物としては、例えば、バルビツール酸、５，５－ジメチルバルビツール酸、５，５－ジエチルバルビツール酸（別称：バルビタール）、５－メチル－５－エチルバルビツール酸、５，５－ジアリルバルビツール酸（別称：アロバルビタール）、５－エチル－５－フェニルバルビツール酸（別称：フェノバルビタール）、５－エチル－５－イソペンチルバルビツール酸（別称：アモバルビタール）、５，５－ジアリルマロニルウレア、５－エチル－５－イソアミルバルビツール酸、５－アリル－５－イソブチルバルビツール酸、５－アリル－５－イソプロピルバルビツール酸、５－β－ブロモアリル－５－ｓｅｃ－ブチルバルビツール酸、５－エチル－５－（１－メチル－１－ブテニル）バルビツール酸、５－イソプロピル－５－β－ブロモアリルバルビツール酸、５－（１－シクロヘキシル）－５－エチルマロニルウレア、５－エチル－５－（１－メチルブチル）マロニルウレア、５，５－ジブロモバルビツール酸、５－フェニル－５－エチルバルビツール酸、および５－エチル－５－ノルマルブチルバルビツール酸が挙げられる。

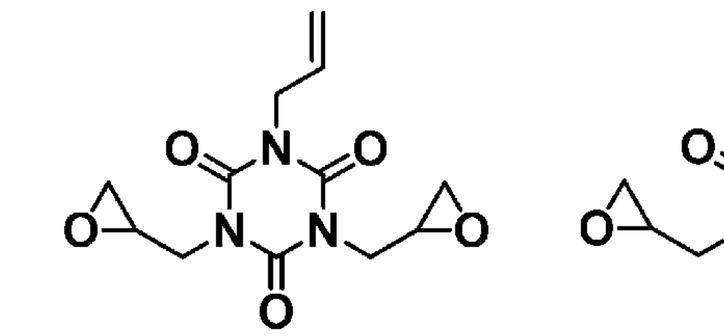
[0041] イソシアヌル酸化合物としては、例えば、モノアリルイソシアヌル酸、モノメチルイソシアヌル酸、モノエチルイソシアヌル酸、モノプロピルイソシアヌル酸、モノイソプロピルイソシアヌル酸、モノフェニルイソシアヌル酸、モノベンジルイソシアヌル酸、およびモノクロロイソシアヌル酸が挙げられる。

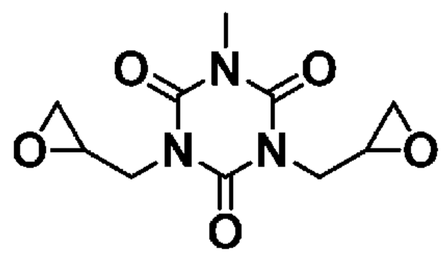
[0042] 上記で例示した（ａ）成分および（ｂ）成分は、通常、各々から任意の化

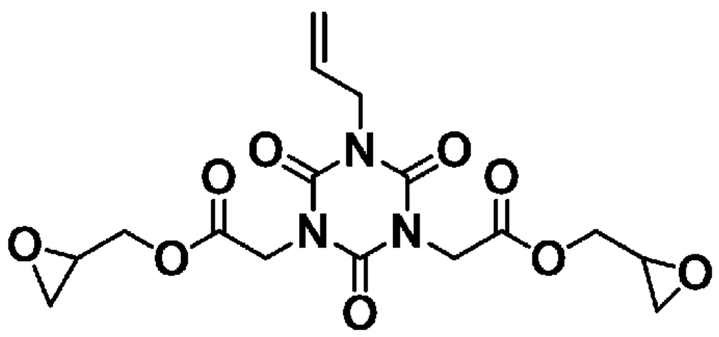
合物を１種類ずつ選択して組み合わせることができるが、これに限定されるものでなく、（ａ）成分および（ｂ）成分のいずれか一方または両方について複数種の化合物を選択して使用してもよい。ただし、（ａ）成分および（ｂ）成分の少なくとも一方は、ヒダントイン、バルビツール酸およびイソシアヌル酸から選ばれるいずれかの骨格を有する化合物を含むものとする。

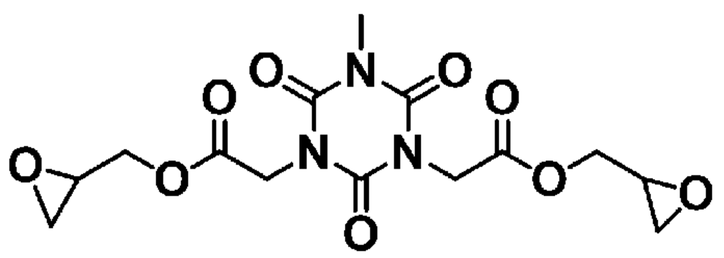
[0043] 本発明に係る製造方法において好適に使用し得る（ａ）成分としては、以下の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

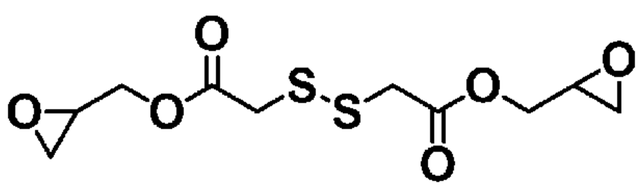
[0044] [化8]

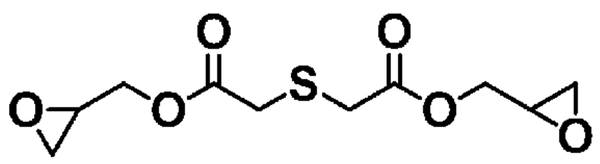


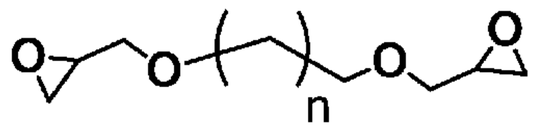




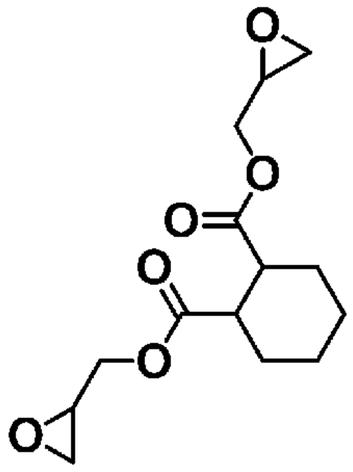


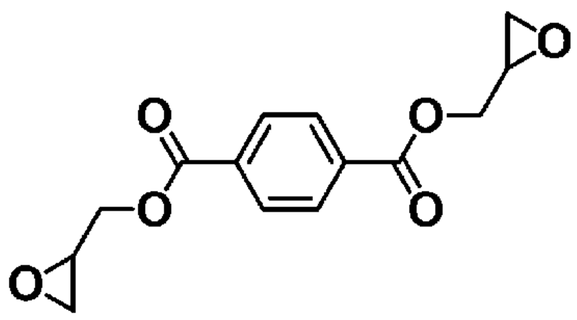


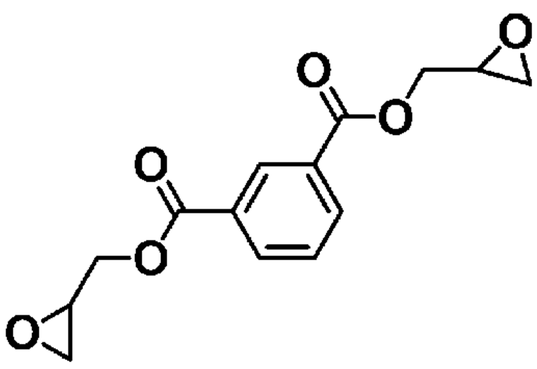


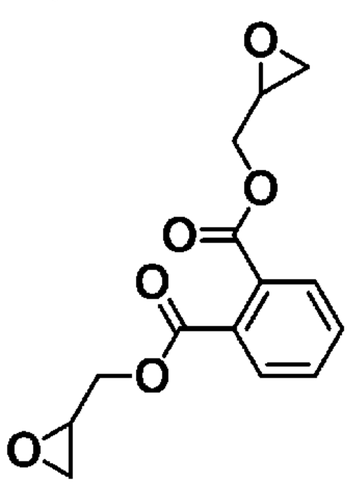


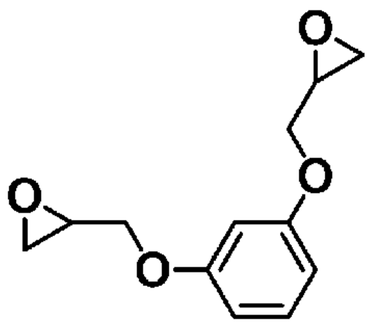
n=1～10





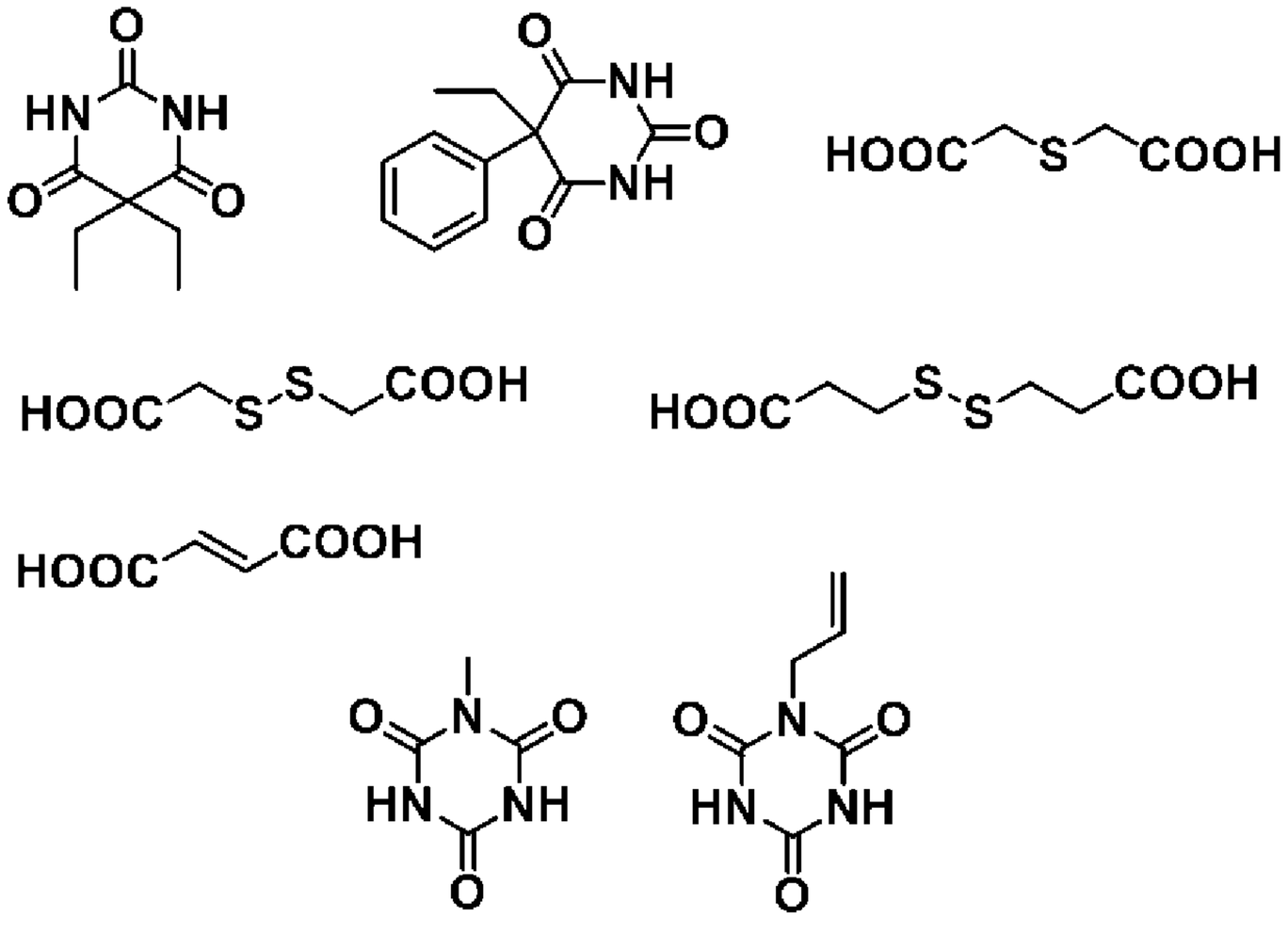






[0045] また、本発明に係る製造方法において好適に使用し得る（ｂ）成分としては、以下の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0046] [化9]



[0047] （ａ）成分および（ｂ）成分の配合比（モル比）は、特に制限されるものではないが、エポキシ基を有する未反応の（ａ）成分の残存を抑制する観点から、（ａ）成分と（ｂ）成分を等モルとするか、または（ａ）成分に対して（ｂ）成分を過剰とすることが好ましく、（ａ）：（ｂ）＝１：１．２１～１：１がより好ましい。上記配合比を上限以下とすることで、目的とするＭｗを有するポリマーが得やすくなる。

[0048] 第４級ホスホニウム塩としては、例えば、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、ブチルトリフェニルホスホニウムクロリド、ヘキシルトリフェニルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、メチルトリフェニルホスホニウ

ムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、ブチルトリフェニルホスホニウムヨージド、ヘキシルトリフェニルホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムヨージド、およびベンジルトリフェニルホスホニウムヨージドが挙げられる。本発明では、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドおよびテトラブチルホスホニウムブロミドを好適に使用することができる。

[0049] 第４級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウム硝酸塩、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、フェニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。本発明では、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを好適に使用することができる。

[0050] 上記第４級ホスホニウム塩および第４級アンモニウム塩の配合量は、反応を進行させる量であれば特に限定されるものではないが、（ａ）成分のモル数に対して、好ましくは０．１～１０．０％、より好ましくは１．０～５．０％である。

[0051] 第１工程で使用する有機溶媒としては、反応に影響しないものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、シクロヘキサノンおよびＮ－メチルピロリドンが挙げられる。これらは、１種を単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、最終的に得られるポリマーを用いた組成物の用途を

考慮すると、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0052] 有機溶媒の使用量は、上記各成分の種類や使用量に応じて適宜設定することができ、特に限定されるものではない。本発明では、反応を効率的に進行させることを考慮すると、上記各成分の総固形分濃度が、５～４０質量％となる量が好ましく、より好ましくは１０～３０質量％、より一層好ましくは１５～２５質量％である。なお、本発明において、固形分とは、溶液を構成する溶媒以外の成分を意味する。

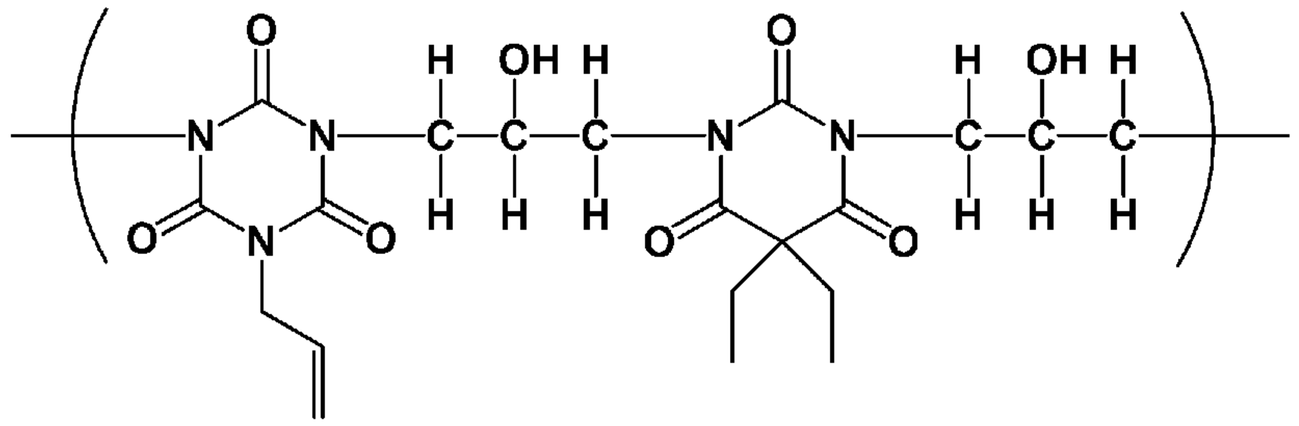
[0053] 第１工程の反応温度は、通常２００℃以下であり、使用する有機溶媒の沸点を考慮すると１５０℃以下が好ましく、１３０℃以下がより好ましい。反応温度の下限は特に限定されないが、（ａ）成分および（ｂ）成分の縮合反応を速やかに完了させることを考慮すると、５０℃以上とすることが好ましく、６０℃以上とすることがより好ましい。また、加熱の際には、還流を行ってもよい。

[0054] 反応時間は、反応温度や原料物質の反応性に依存するため一概に規定できないが、通常１～４８時間程度であり、反応温度を６０～１３０℃とした場合は、概ね１５～３０時間程度である。

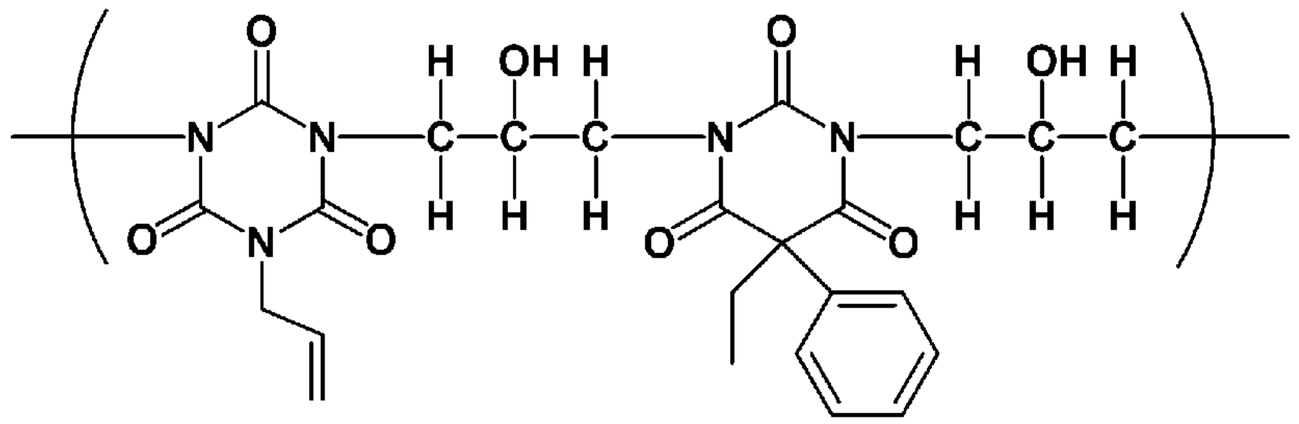
[0055] 式（１）で表される繰り返し単位としては、例えば、下記式（１－１）～式（１－５）で表されるものが例示されるが、これらに限定されるものではない。なお、下記式中、Ｍｅはメチル基である。

[0056]

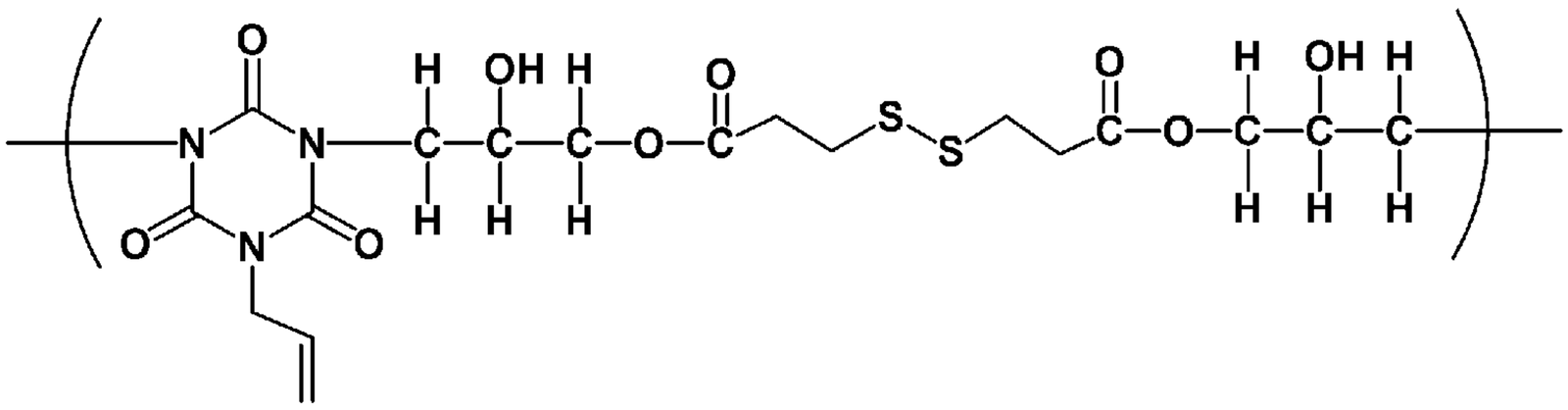
[化10]



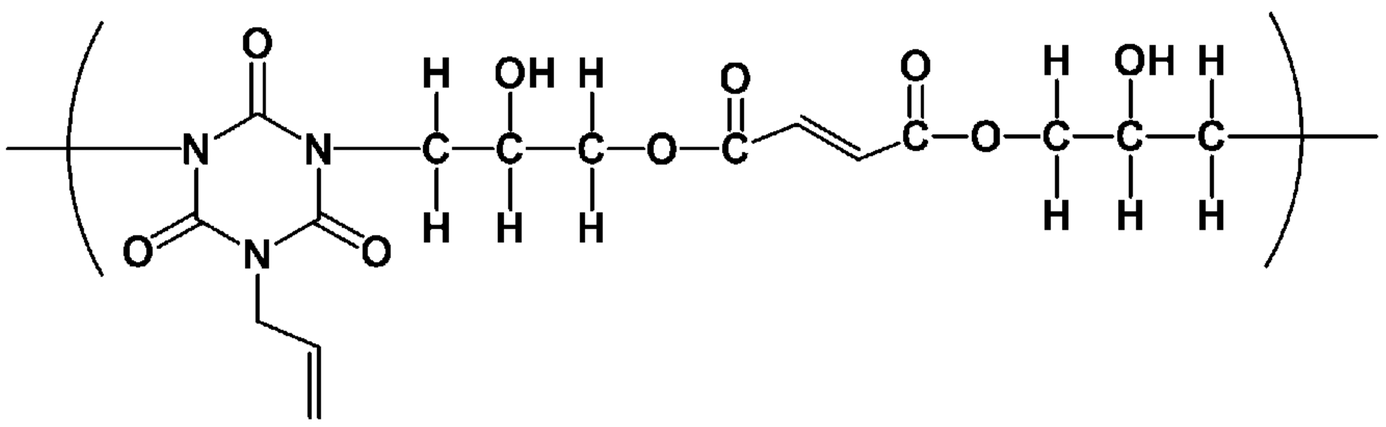
(1-1)



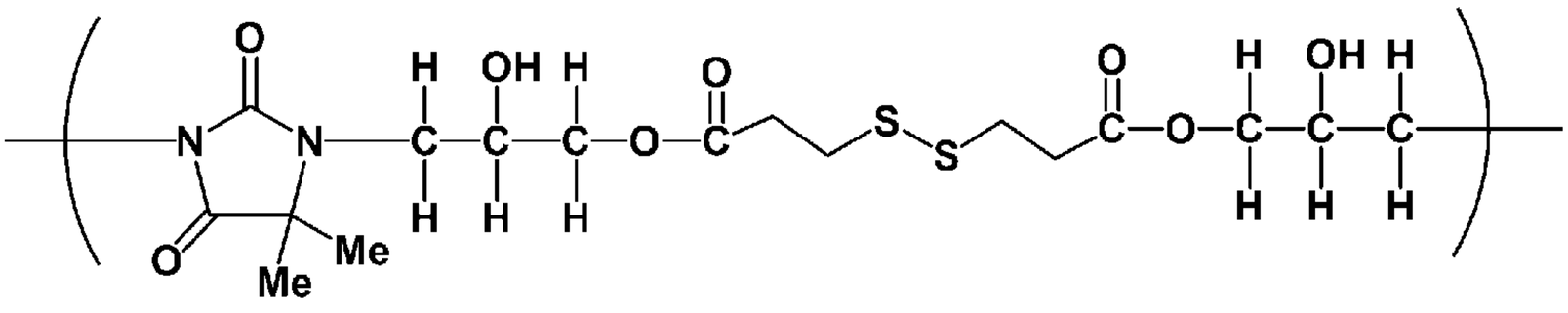
(1-2)



(1-3)



(1-4)



(1-5)

[0057] ＜第２工程＞

第２工程は、第１工程で得られた粗ポリマーを含む溶液（以下、粗ポリマー溶液）と貧溶媒とを混合して、式（１）で表される繰り返し単位を有する粗ポリマーを沈殿させ、ろ別する工程であり、当該第２工程により、粗ポリマーに含まれる低分子量成分を除去することができる。ここで、上記粗ポリ

マー溶液としては、第１工程で得られた反応液をそのまま用いても、乾燥などの適宜な手段で単離した粗ポリマーを適宜な溶媒で溶解したものであってもよい。後者の場合、溶媒としては、第１工程で使用した有機溶媒を使用することができる。

[0058] 第２工程で使用する貧溶媒としては、ポリマーの溶解度が小さく、かつ、低分子量成分が溶解する溶媒を用いることができ、例えば、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテルおよびイソプロピルアルコールが挙げられる。これらは、１種を単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、イソプロピルアルコールを好適に使用することができる。

[0059] 本発明においては、粗ポリマー溶液と貧溶媒とを混合する際、その混合順序は特に限定されるものではなく、粗ポリマー溶液を貧溶媒に加えても、貧溶媒を粗ポリマー溶液に加えてもよいが、低分子量成分をより多く除去することを考慮すると、粗ポリマー溶液を貧溶媒に加える方法が好ましい。

[0060] また、両者の混合の際には、滴下等によって徐々に加えても、全量を一括して加えてもよいが、精製ポリマー中の低分子量成分の含有量を低減することを考慮すると、滴下等によって徐々に加える方法が好ましい。

[0061] 粗ポリマー溶液に対する貧溶媒の使用量は、低分子量成分が沈殿せず、かつポリマーを十分に沈殿させることができる量であれば、特に限定されるものではないが、粗ポリマー溶液の総質量に対して、好ましくは２～３０質量倍、より好ましくは５～２０質量倍、より一層好ましくは５～１５質量倍である。

[0062] 混合時の温度は、用いる溶媒の融点から溶媒の沸点までの範囲で適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常－２０～５０℃程度とすることができ、沈殿の生成しやすさや作業性を考慮すると、０～５０℃が好ましく、０～３０℃がより好ましい。

[0063] 上記の混合操作の好適な態様としては、例えば、総固形分濃度５～５０質量％の粗ポリマー溶液を、５～２０質量倍の貧溶媒へ徐々に加える場合、粗

ポリマー溶液５０ｇあたり１５分～１時間かけて徐々に加える方法を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0064] 混合操作を完了した後、低分子量成分をより多く除去するために、引き続き所定時間撹拌を続けてもよい。この場合、撹拌時間は、好ましくは１０分～２時間、より好ましくは１５分～１時間である。

[0065] また、ポリマーの多分散度を更に低くするために、第２工程においてろ別した沈殿物を、再び第１工程で使用した有機溶媒に溶解させ、得られた溶液と上記貧溶媒とを混合した後、生成した沈殿物をろ別する工程を行ってもよい。

[0066] 本発明の製造方法により得られる精製ポリマーのＭｗは、おおむね１，０００～２００，０００、好ましくは３，０００～１００，０００、より好ましくは４，０００～４７，０００、より一層好ましくは７，０００～４７，０００、更に好ましくは７，０００～２７，０００である。

[0067] 上記第２工程によって、粗ポリマーに含まれる低分子量成分のうち、３０質量％以上、好ましくは４０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、より一層好ましくは９０質量％以上を除去することができる。

[0068] 本発明によれば、以上の工程を経て得られた精製ポリマーと、有機溶媒とを混合することによりレジスト下層膜形成用組成物を製造することができる。当該レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、架橋剤、架橋反応を促進する酸触媒（有機酸）、界面活性剤、吸光剤、レオロジー調整剤および接着補助剤等の添加剤を配合してもよい。

[0069] 有機溶媒としては、固形分を溶解し、均一な溶液とすることができる有機溶媒であれば、特に制限なく使用することができる。特に、本発明に係るレジスト下層膜形成用組成物は均一な溶液状態で用いられるものであるため、その塗布性能を考慮すると、上記第１工程で使用可能な有機溶媒として例示したもののほか、リソグラフィー工程に一般的に使用される溶媒を併用することできる。

[0070] 上記有機溶剤としては、例えば、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エチルエーテル、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、４－メチル－２－ペンタノール、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、酢酸２－ヒドロキシエチル、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、２－ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、γ－ブチロラクトン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、およびＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの有機溶媒は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0071] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物の固形分濃度は、組成物の粘度および表面張力等や、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、０．１～２０．０質量％程度であり、好ましくは０．５～１５．０質量％、より好ましくは１．０～１０．０質量％である。なお、ここでいう当該組成物における固形分濃度の固形分とは、本発明のレジスト下層膜形成用組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0072] 架橋剤としては、特に制限はないが、分子内に少なくとも２つの架橋基を有する化合物を好適に使用し得る。例えば、メチロール基、メトキシメチル基といった架橋基を有するメラミン系化合物や置換尿素系化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化グリコールウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物であり、例えば、テトラメトキシメチルグリコー

ルウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル、またはヘキサメトキシメチルメラミンである。また、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿素などの化合物も挙げられる。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、式（１）で表される構造を有するポリマー中の水酸基と架橋反応を起こすことができる。そして、このような架橋反応によって、形成される下層膜は強固になる。そして、有機溶媒に対する溶解性が低い下層膜となる。これらの架橋剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0073] 上記レジスト下層膜形成用組成物が架橋剤を含有する場合の、その含有量は、使用する有機溶媒、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、塗膜の硬化性の観点から、固形分中０．０１～５０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～４０質量％、より一層好ましくは０．５～３０質量％である。これら架橋剤は、自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記ポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0074] 酸触媒としては、例えば、ｐ－フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸およびピリジニウム－ｐ－トルエンスルホネート等のスルホン酸化合物；サリチル酸、５－スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸およびヒドロキシ安息香酸等のカルボン酸化合物；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、ｐ－トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸－２，４－ジニトロベンジル、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、および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熱または光によって酸を発生する酸化合物；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート、ジ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、およびビス（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等のヨードニウム塩系酸発生剤；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、およびトリフェ

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スルホニウム塩系酸発生剤が挙げられる。本発明では、これらの中でも、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物を好適に使用することができる。また、これら酸触媒は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0075] 上記レジスト下層膜形成用組成物が酸触媒を含有する場合、その含有量は、架橋反応を十分に促進させる観点から、固形分中０．０００１～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～１５質量％、より一層好ましくは０．１～１０質量％である。

[0076] 界面活性剤は、半導体基板に対する塗布性をより向上させることを目的として添加される。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および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ェニルエーテルおよびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；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および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および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〔登録商標〕ＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕Ｆ１７１、同Ｆ１７３、同Ｒ－３０、同Ｒ－３０Ｎ、同Ｒ－４０、同Ｒ－４０－ＬＭ（ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（スリーエム　ジャパン（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕ＡＧ７１０、サーフロン〔登録商標〕Ｓ－３８２、同ＳＣ１

０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（ＡＧＣ（株）製）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）が挙げられる。これらの界面活性剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0077] 上記レジスト下層膜形成用組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有量は、半導体基板に対する塗布性を向上させる観点から、固形分中０．０００１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～５質量％である。

[0078] 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 Ｙｅｌｌｏｗ１，３，４，５，７，８，１３，２３，３１，４９，５０，５１，５４，６０，６４，６６，６８，７９，８２，８８，９０，９３，１０２，１１４および１２４；Ｃ．Ｉ．Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｏｒａｎｇｅ１，５，１３，２５，２９，３０，３１，４４，５７，７２および７３；Ｃ．Ｉ．Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｒｅｄ１，５，７，１３，１７，１９，４３，５０，５４，５８，６５，７２，７３，８８，１１７，１３７，１４３，１９９および２１０；Ｃ．Ｉ．Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｖｉｏｌｅｔ４３；Ｃ．Ｉ．Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｂｌｕｅ９６；Ｃ．Ｉ．Ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｔ Ｂｒｉｇｈｔｅｎｉｎｇ Ａｇｅｎｔ１１２，１３５および１６３；Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｏｒａｎｇｅ２および４５；Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｒｅｄ１，３，８，２３，２４，２５，２７および４９；Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｇｒｅｅｎ１０；Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｒｏｗｎ２等を好適に用いることができる。

[0079] 上記吸光剤を含有する場合、その含有量は、通常、固形分中０．１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～５質量％である。

[0080] レオロジー調整剤は、主にレジスト下層膜形成用組成物のより流動性を向上させ、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用組成物の充填性を高める目的で添加

される。レオロジー調整剤としては、例えば、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および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および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、ジエチルマレートおよび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、ブチルオレートおよび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；ノルマルブチルステアレートおよびグリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体が挙げられる。

[0081] 上記レジスト下層膜形成用組成物がレオロジー調整剤を含有する場合、その含有量は、レジスト下層膜形成用組成物の流動性を適度に向上させる観点から、固形分中０．００１～３０質量％が好ましく、０．００１～１０質量％がより好ましい。

[0082] 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用組成物の密着性をより向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにする目的で添加される。接着補助剤としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルメチロールクロロシラン、メチルジフエニルクロロシランおよび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、ジメチルメチロールエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシランおよびフエ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およびトリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；メチロー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および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およびメルカプトピリミジン等の複素環式化合物；１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア等の尿素；チオ尿素化合物を挙げることができる。

[0083] 上記レジスト下層膜形成用組成物がレオロジー調整剤を含有する場合、その含有量は、半導体基板またはレジストと下層膜の密着性をより向上させる観点から、固形分中０．０１～５質量％が好ましく、より好ましくは０．１～２質量％である。

[0084] 以下、本発明に係るレジスト下層膜形成用組成物を用いて製造されるレジスト下層膜、レジストパターン形成方法および半導体装置の製造方法について説明する。

[0085] 本発明に係る下層膜は、上記レジスト下層膜形成用組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

[0086] 半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、ならびに、ヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウムおよび窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0087] また、表面に無機膜が形成された半導体基板を用いてもよい。上記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、ＢＰＳＧ（Ｂｏｒｏ－Ｐｈｏｓｐｈｏ Ｓｉｌｉｃａｔｅ Ｇｌａｓｓ）膜、窒化チタン膜、窒化酸化チタン膜、タングステン膜、窒化ガリウム膜、およびヒ化ガリウム膜が挙げられる。上記無機膜は、例えば、ＡＬＤ（原子層堆積）法、ＣＶＤ（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピンコーティング法（スピンオングラス：ＳＯＧ）により半導体基板に形成することができる。

[0088] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適宜な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成用組成物を塗布する。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を形成する。焼成条件としては、焼成温度１００～４００℃、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１２０～３５０℃、焼成時間

０．５～３０分間、より好ましくは、焼成温度１５０～３００℃、焼成時間０．８～１０分間である。焼成時の温度を上記範囲の下限以上とすることで、ポリマーを十分に架橋させることができる。一方、焼成時の温度を上記範囲の上限以下とすることで、レジスト下層膜が熱によって分解することなく良好な薄膜を形成することができる。

[0089] レジスト下層膜の膜厚は、例えば、０．００１μｍ（１ｎｍ）～１０μｍ、好ましくは０．００２μｍ（２ｎｍ）～１μｍ、より好ましくは０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．５μｍ（５００ｎｍ）である。

[0090] 次いで、レジスト下層膜の上に、フォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法により、フォトレジスト組成物溶液を下層膜上へ塗布し、焼成することによって行なうことができる。

[0091] フォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジストおよびポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。その具体例としては、例えば、ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、および酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストが挙げられる。フォトレジストとしては、市販品を使用することができ、例えば、ＪＳＲ（株）製商品名ＶＡＲＦ１４６Ｇ、シプレー社製商品名ＡＰＥＸ－Ｅ、住友化学工業（株）製商品名ＰＡＲ７１０、および信越化学工業（株）製商品名ＡＲ２７７２、ＳＥＰＲ４３０が挙げられる。また、例えば、Ｐｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３３０－３３４（２０００）、Ｐｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３５７－３６４（２０００）、やＰｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３６

５－３７４（２０００）に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

[0092] 次に、所定のマスクを通して露光が行われる。露光には、例えば、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ（極端紫外線）またはＥＢ（電子線）を使用することができる。

[0093] 次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えば、ポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

[0094] 現像液としては、アルカリ現像液が用いられ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムおよびアンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミンおよびジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類；トリエチルアミンおよびメチルジエチルアミン等の第三アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリン等の第４級アンモニウム塩；ピロールおよびピペリジン等の環状アミン類、のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中でも、第四級アンモニウム塩が好ましく、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリンがより好ましい。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、現像温度５～５０℃、現像時間１０～３００秒から適宜選択される。

[0095] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、上記レジスト下層膜をドライエッチングする。その際、用いた半導体基板の表面に上記無機膜が形成されている場合、その無機膜の表面を露出させ、用いた半導体基板の表面に上記無機膜が形成されていない場合、その半導体基板の表面を露出させる。

実施例

[0096] 以下、本発明について実施例および比較例を挙げて詳細に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0097] ［重量平均分子量Ｍｗおよび多分散度Ｍｗ／Ｍｎの測定］

粗ポリマーおよび精製ポリマーのＭｗおよびＭｗ／Ｍｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による測定で得られたクロマトグラムの各ピークから、検量線に基づいて算出した。測定条件は、以下のとおりである。

〈測定条件〉

装置：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（型番）（東ソー（株）製）

ＧＰＣカラム：ＧＦ－７１０ＨＱ，ＧＦ－５１０ＨＱ，ＧＦ－３１０ＨＱ（昭和電工（株）製）

カラム温度：４０℃

溶媒：０．１２質量％臭化リチウム－１－水和物－ジメチルホルムアミド

流量：１．０ｍＬ／分

注入量：１０μＬ

測定時間：６０分

標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製）

検出器：ＲＩ

[0098] ［１］ポリマーの製造

［実施例１－１］

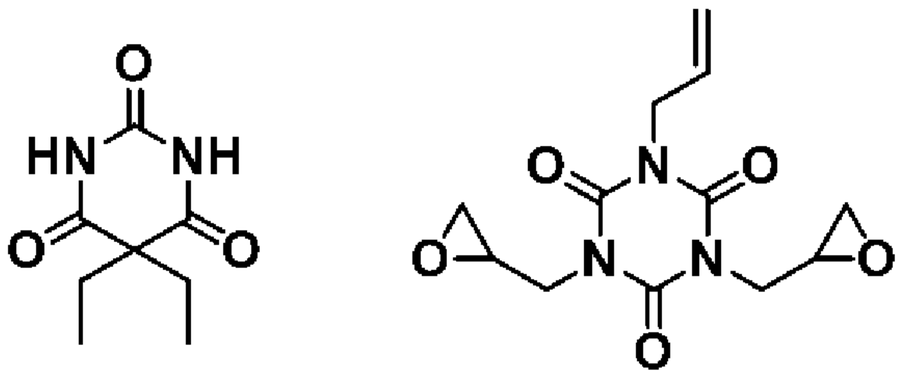
＜第１工程＞

窒素雰囲気下、２００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるバルビタール（八代製薬（株）製）１５．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）２３．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）０．９３ｇ（０．００４０８ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１５５．８９ｇを仕込み、固形分濃度が

２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１３０℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは１０，３００、Ｍｗ／Ｍｎは５．８であった。

[0099] [化11]



(a) (b)

[0100] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したイソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー８．１ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは１５，６００、Ｍｗ／Ｍｎは１．９であった。

[0101] ［実施例１－２］

＜第１工程＞

窒素雰囲気下、２００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるバルビタール（八代製薬（株）製）１５．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）２３．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）０．９３ｇ（０．００４０８ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１５５．８９ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を７０℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは１２，８００、Ｍｗ／Ｍｎは５．９であった。

[0102] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したイソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー８．５ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは２７，０００、Ｍｗ／Ｍｎは２．１であった。

[0103] ［実施例１－３］

＜第１工程＞

窒素雰囲気下、２００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるバルビタール（八代製薬（株）製）１８．１ｇ（０．０９８ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）２３．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）０．９３ｇ（０．００４０８ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１６７．９２ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１３０℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは４，７００、Ｍｗ／Ｍｎは３．８であった。

[0104] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したイソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸

引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー７．９ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは７，６００、Ｍｗ／Ｍｎは１．５であった。

[0105] ［実施例１－４］

＜第１工程＞

窒素雰囲気下、２００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるバルビタール（八代製薬（株）製）１８．１ｇ（０．０９８ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）２３．０ｇ（０．０８２ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）０．９３ｇ（０．００４０８ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル６２．９７ｇを仕込み、固形分濃度が４０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１３０℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは６，４００、Ｍｗ／Ｍｎは３．６であった。

[0106] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したイソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０

質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー１６．９ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは１０，３００、Ｍｗ／Ｍｎは１．８であった。

[0107] ［実施例１－５］

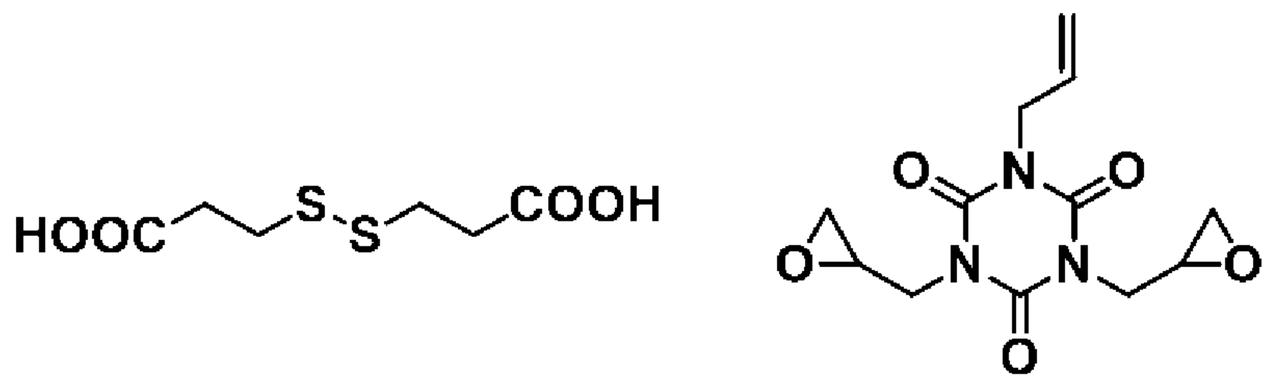
＜第１工程＞

窒素雰囲気下、３００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分である３，３’－ジチオジプロピオン酸（堺化学工業（株）製、商品名：ＤＴＤＰＡ）１４．９ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート（四国化成工業（株）製、製品名ＭＡ－ＤＧＩＣ）２０．０ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）１．３１８ｇ（０．００７１ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１２２．５７ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１０５℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは６，７００、Ｍｗ／Ｍｎは５．４であった。

[0108]

[化12]



(a) (b)

[0109] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したシクロペンチルメチルエーテル５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー５．１ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは１０，０００、Ｍｗ／Ｍｎは３．８であった。

[0110] ［実施例１－６］

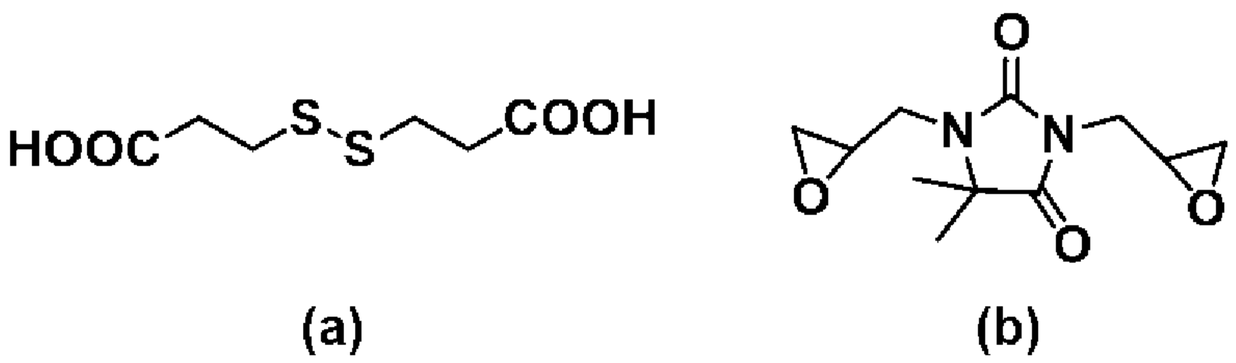
＜第１工程＞

窒素雰囲気下、２００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分である３，３’－ジチオジプロピオン酸（堺化学工業（株）製、商品名：ＤＴＤＰＡ）２２．４８ｇ（０．１０７ｍｏｌ）、（ｂ）成分である１，３’－ジグリシジルヒダントイン（東京化成工業（株）製）２５．１５ｇ（０．１０５ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）２．４４ｇ（０．０１０７ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル２００．２５ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製し

た。次いで、この溶液を１０５℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーの重量平均分子量Ｍｗは４，１００、多分散度Ｍｗ／Ｍｎは４．１であった。

[0111] [化13]



(a) (b)

[0112] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したシクロペンチルメチルエーテル５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、シクロペンチルメチルエーテル５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー５．１ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは５，７００、Ｍｗ／Ｍｎは３．９であった。

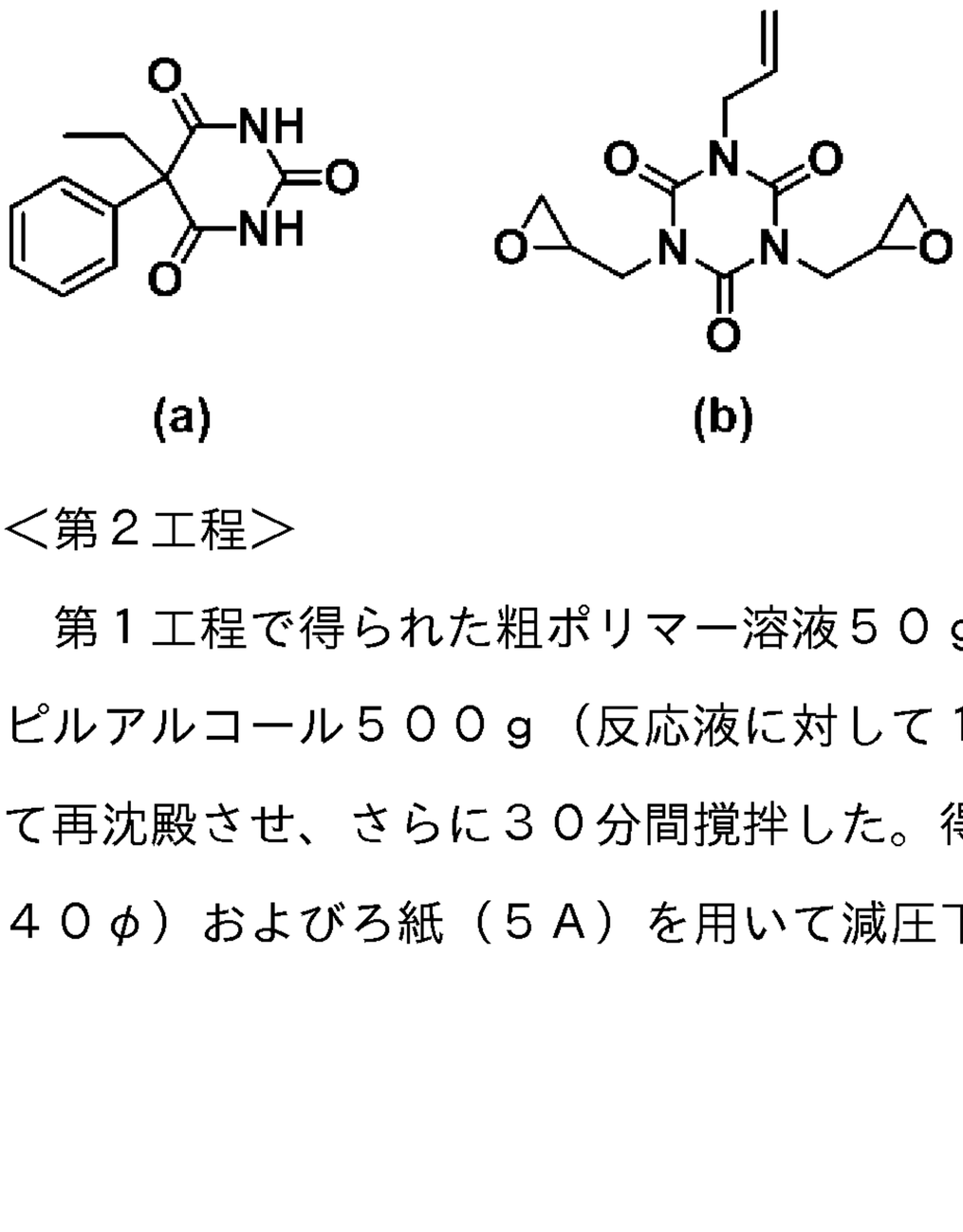
[0113] ［実施例１－７］

＜第１工程＞

窒素雰囲気下、３００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるフェノバルビタール（八代製薬（株）製）１６．５ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート（四国化成工業（株）製、製品名ＭＡ－ＤＧＩＣ）２０．０ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、テトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）１．９７７ｇ（０．００５３ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１５３．８７ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１０５℃にて加熱還流を行い２４時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは３３，４００、Ｍｗ／Ｍｎは１６．３であった。

[0114] [化14]



[0115] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したイソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿

物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、イソプロピルアルコール５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー６．２ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは４６，２００、Ｍｗ／Ｍｎは１０．５であった。

[0116] ［実施例１－８］

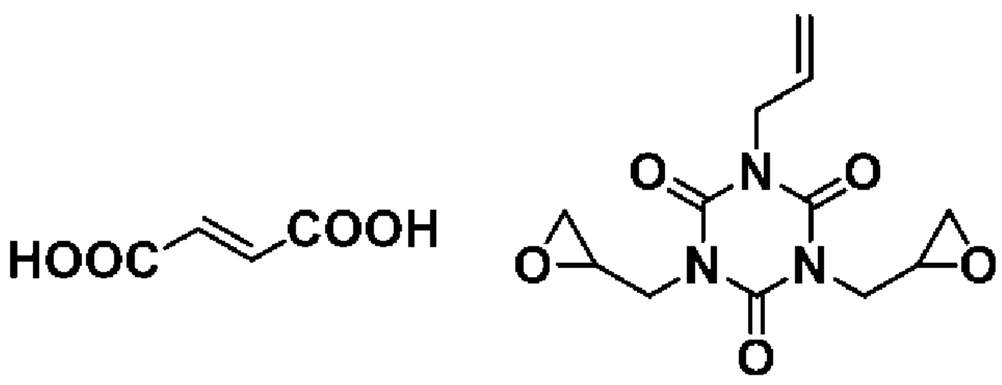
＜第１工程＞

窒素雰囲気下、３００ｍＬ反応フラスコに、（ａ）成分であるフマル酸（東京化成工業（株）製）８．２４ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、（ｂ）成分であるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート（四国化成工業（株）製、製品名ＭＡ－ＤＧＩＣ）２０．０ｇ（０．０７１ｍｏｌ）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）１．６１７ｇ（０．００７１ｍｏｌ）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１２２．５７ｇを仕込み、固形分濃度が２０質量％の原料溶液を調製した。次いで、この溶液を１２０℃にて加熱還流を行い８時間反応させ、粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））をそれぞれ原料溶液の固形分と同量加えて、室温で４時間イオン交換処理を行うことで未反応のモノマー成分や反応に使用した触媒を除去し、これをＧＰＣ測定および第２工程に供した。

ＧＰＣ測定の結果、得られた粗ポリマーのＭｗは４，６００、Ｍｗ／Ｍｎは３．１であった。

[0117]

[化15]



(a) (b)

[0118] ＜第２工程＞

第１工程で得られた粗ポリマー溶液５０ｇを、２５℃に調整したシクロペンチルメチルエーテル５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分間撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。得られた沈殿物を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル５０ｇに溶解し、得られたポリマー溶液を、シクロペンチルメチルエーテル５００ｇ（反応液に対して１０質量倍）へ３０分かけて加えて再沈殿させ、さらに３０分撹拌した。得られた沈殿物を、桐山ロート（４０φ）およびろ紙（５Ａ）を用いて減圧下で吸引ろ過した。減圧乾燥機を用いて６０℃で乾燥し、目的とする精製ポリマー４．９ｇを得た。

ＧＰＣ測定の結果、得られた精製ポリマーのＭｗは５，１００、Ｍｗ／Ｍｎは２．９であった。

[0119] ＜低分子量成分の減少率＞

実施例１－１～１－８において、粗ポリマーおよび精製ポリマーに含まれるＭｗが１，０００以下の低分子量成分の含有率を比較することにより、第２工程の実施の効果を調べた。

低分子量成分の含有率およびその減少率は、以下の手順で算出した。

（１）低分子量成分の含有率

横軸：溶出時間、縦軸：検出強度のＧＰＣグラフにおいて、標準ポリスチレン（ＰＳ）換算におけるＭｗ１，０００以下の領域を積分し得られた値を全体領域の積分値を用いて除算することで算出した。

（２）低分子量成分の減少率

上記（１）で得られた低分子量成分の含有率から、以下の式により算出した。

［１－（精製ポリマーの低分子量成分含有率÷粗ポリマーの低分子量成分含有率）］×１００（質量％）

結果を表１に示す。

[0120] [表1]

	Mw		低分子量成分含有率(質量%)		低分子量成分減少率(質量%)
	粗ﾎﾟﾘﾏｰ	精製ﾎﾟﾘﾏｰ	粗ﾎﾟﾘﾏｰ	精製ﾎﾟﾘﾏｰ	
実施例1-1	10,300	15,600	18.0	0.3	98.3
実施例1-2	12,800	27,000	14.5	0.1	99.3
実施例1-3	4,700	7,600	23.7	0.6	97.5
実施例1-4	6,400	10,300	14.2	0.7	95.1
実施例1-5	6,700	10,000	27.3	9.1	66.7
実施例1-6	4,100	5,700	36.6	22.0	39.9
実施例1-7	33,400	46,200	17.4	3.8	78.2
実施例1-8	4,600	5,100	20.5	9.3	54.6

[0121] ［２］レジスト下層膜形成用組成物の調製

＜実施例２－１＞

実施例１－１で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0122] ＜実施例２－２＞

実施例１－１で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチ

ル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0123] ＜実施例２－３＞

実施例１－２で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0124] ＜実施例２－４＞

実施例１－２で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0125] ＜実施例２－５＞

実施例１－３で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノ

メチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0126] ＜実施例２－６＞

実施例１－３で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0127] ＜実施例２－７＞

実施例１－４で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0128] ＜実施例２－８＞

実施例１－４で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0129] ＜実施例２－９＞

実施例１－５で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0130] ＜実施例２－１０＞

実施例１－５で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0131] ＜実施例２－１１＞

実施例１－６で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μ

ｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0132] ＜実施例２－１２＞

実施例１－６で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0133] ＜実施例２－１３＞

実施例１－７で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0134] ＜実施例２－１４＞

実施例１－７で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組

成物を調製した。

[0135] ＜実施例２－１５＞

実施例１－８で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0136] ＜実施例２－１６＞

実施例１－８で得られた精製ポリマー０．９７ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６９．１３ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0137] ＜比較例１－１＞

実施例１－１の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0138] ＜比較例１－２＞

実施例１－１の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0139] ＜比較例１－３＞

実施例１－２の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0140] ＜比較例１－４＞

実施例１－２の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0141] ＜比較例１－５＞

実施例１－３の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0142] ＜比較例１－６＞

実施例１－３の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0143] ＜比較例１－７＞

実施例１－４の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0144] ＜比較例１－８＞

実施例１－４の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラ

メトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0145] ＜比較例１－９＞

実施例１－５の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0146] ＜比較例１－１０＞

実施例１－５の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0147] ＜比較例１－１１＞

実施例１－６の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）

、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0148] ＜比較例１－１２＞

実施例１－６の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0149] ＜比較例１－１３＞

実施例１－７の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0150] ＜比較例１－１４＞

実施例１－７の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－

スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0151] ＜比較例１－１５＞

実施例１－８の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、ｐ－フェノールスルホン酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0152] ＜比較例１－１６＞

実施例１－８の第１工程で得られた粗ポリマー溶液４．８６ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．２４ｇ、５－スルホサリチル酸（東京化成工業（株））０．０２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６５．２４ｇ、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２９．６３ｇを加え、溶液とした。その後、孔径０．０１μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0153] 実施例２－１～２－１６および比較例１－１～１－１６において使用したポリマーと酸触媒の一覧を下記表２および表３に示す。

なお、表１中に記載の略号は下記のとおりである。

ＰＳＡ：ｐ－フェノールスルホン酸

５－ＳＳＡ：５－スルホサリチル酸

[0154] [表2]

	ポリマー	Mw	Mw/Mn	酸触媒
実施例 2-1	実施例 1-1	15,600	1.9	PSA
実施例 2-2				5-SSA
実施例 2-3	実施例 1-2	27,000	2.1	PSA
実施例 2-4				5-SSA
実施例 2-5	実施例 1-3	7,600	1.5	PSA
実施例 2-6				5-SSA
実施例 2-7	実施例 1-4	10,300	1.8	PSA
実施例 2-8				5-SSA
実施例 2-9	実施例 1-5	10,000	3.8	PSA
実施例 2-10				5-SSA
実施例 2-11	実施例 1-6	5,700	3.9	PSA
実施例 2-12				5-SSA
実施例 2-13	実施例 1-7	46,200	10.5	PSA
実施例 2-14				5-SSA
実施例 2-15	実施例 1-8	5,100	2.9	PSA
実施例 2-16				5-SSA

[0155] [表3]

	ポリマー	Mw	Mw/Mn	酸触媒
比較例 1-1	実施例 1-1(粗ポリマー)	10,300	5.8	PSA
比較例 1-2				5-SSA
比較例 1-3	実施例 1-2(粗ポリマー)	12,800	5.9	PSA
比較例 1-4				5-SSA
比較例 1-5	実施例 1-3(粗ポリマー)	4,700	3.8	PSA
比較例 1-6				5-SSA
比較例 1-7	実施例 1-4(粗ポリマー)	6,400	3.6	PSA
比較例 1-8				5-SSA
比較例 1-9	実施例 1-5(粗ポリマー)	6,700	5.4	PSA
比較例 1-10				5-SSA
比較例 1-11	実施例 1-6(粗ポリマー)	4,100	4.1	PSA
比較例 1-12				5-SSA
比較例 1-13	実施例 1-7(粗ポリマー)	33,400	16.3	PSA
比較例 1-14				5-SSA
比較例 1-15	実施例 1-8(粗ポリマー)	4,600	3.1	PSA
比較例 1-16				5-SSA

[0156] ＜昇華物量の測定＞

直径４インチのシリコンウエハー基板に、実施例２－１～２－１６および比較例１－１～１－１６で調製したレジスト下層膜形成用組成物を、スピンコーターにて、１，５００ｒｐｍ、６０秒間で塗布した。レジスト下層膜形

成用組成物が塗布されたウエハーを、ホットプレートが一体化した昇華物量測定装置（国際公開第２００７／１１１１４７号参照）にセットして、１２０秒間ベークし、昇華物をＱＣＭ（Ｑｕａｒｔｚ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｍｉｃｒｏｂａｌａｎｃｅ）センサー、すなわち電極が形成された水晶振動子に捕集した。ＱＣＭセンサーは、水晶振動子の表面（電極）に昇華物が付着するとその質量に応じて水晶振動子の周波数が変化する（下がる）性質を利用して、微量の質量変化を測定することができる。

[0157] 詳細な測定手順は、以下のとおりである。昇華物量測定装置のホットプレートを２０５℃に昇温し、ポンプ流量を１ｍ^3／ｓに設定し、最初の６０秒間は装置安定化のために放置した。その後直ちに、レジスト下層膜が被覆されたウエハーをスライド口から速やかにホットプレートに乗せ、６０秒の時点から１２０秒の時点（６０秒間）の昇華物の捕集を行った。なおウエハー上に形成されたレジスト下層膜の当初の膜厚は３５ｎｍであった。

[0158] なお、上記昇華物量測定装置のＱＣＭセンサーと捕集ロート部分の接続となるフローアタッチメント（検出部分）にはノズルを付けずに使用した。そのため、センサー（水晶振動子）との距離が３０ｍｍのチャンバーユニットの流路（口径：３２ｍｍ）から、気流が絞られることなく流入する。また、ＱＣＭセンサーには、電極として珪素とアルミニウムを主成分とする材料（ＡｌＳｉ）を用い、水晶振動子の直径（センサー直径）が１４ｍｍ、水晶振動子表面の電極直径が５ｍｍ、共振周波数が９ＭＨｚのものを用いた。

[0159] 得られた周波数変化を、測定に使用した水晶振動子の固有値からグラムに換算し、レジスト下層膜が塗布されたウエハー１枚の昇華物量を明らかにした。表４に結果を示す。

表４中、Ｘは、第１工程で合成した粗ポリマーを含む組成物で成膜したものを表し、Ｙは第２工程で精製された精製ポリマーを含む組成物で成膜したものを表す。表４では再沈殿による精製工程の有無による昇華物への影響も確認できる。

[0160]

[表4]

Y	X	Yの昇華物量 / Xの昇華物量
実施例2-1	比較例1-1	0.55
実施例2-2	比較例1-2	0.43
実施例2-3	比較例1-3	0.60
実施例2-4	比較例1-4	0.61
実施例2-5	比較例1-5	0.25
実施例2-6	比較例1-6	0.23
実施例2-7	比較例1-7	0.51
実施例2-8	比較例1-8	0.53
実施例2-9	比較例1-9	0.46
実施例2-10	比較例1-10	0.44
実施例2-11	比較例1-11	0.80
実施例2-12	比較例1-12	0.75
実施例2-13	比較例1-13	0.87
実施例2-14	比較例1-14	0.80
実施例2-15	比較例1-15	0.32
実施例2-16	比較例1-16	0.33

[0161] 以上より、本発明に係る製造方法によれば、再沈殿による精製工程を実施することで、合成したポリマーに含まれる低分子量成分の含有量を大幅に低減できることが確認された（表４参照）。

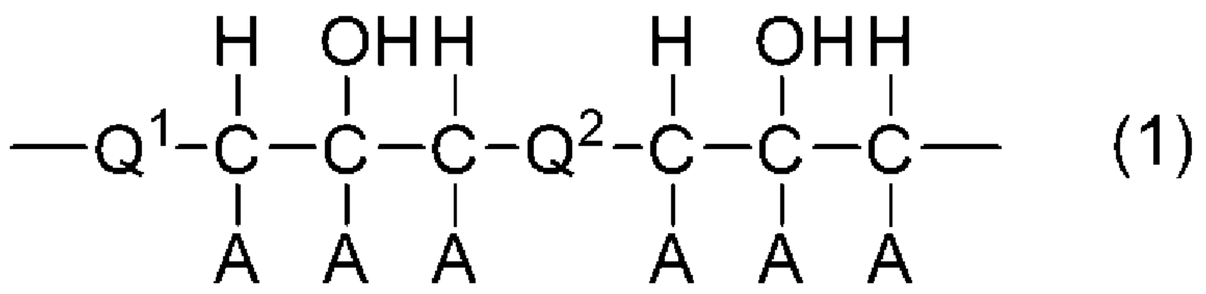
また、精製ポリマーを含むレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜（実施例２－１～２－１６）は、粗ポリマーを含むレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜（比較例１－１～１－１６）と比べてより昇華物の発生が抑えられているとする結果が得られた。

請求の範囲

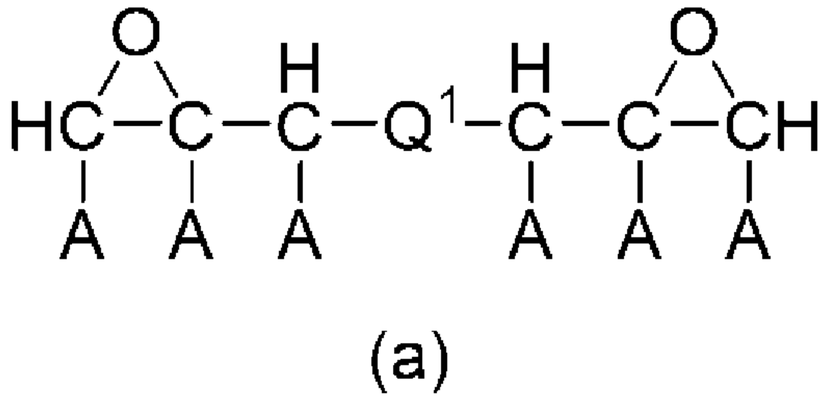
[請求項1] 下記式（ａ）で表されるモノマーおよび下記式（ｂ）で表されるモノマーを、有機溶媒中、第４級ホスホニウム塩または第４級アンモニウム塩の存在下で反応させて、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する粗ポリマーを合成する第１工程と、

上記第１工程で得られた粗ポリマーを含む溶液と貧溶媒とを混合して、式（１）で表される繰り返し単位を有する精製ポリマーを沈殿させ、ろ別する第２工程とを含むポリマーの製造方法。

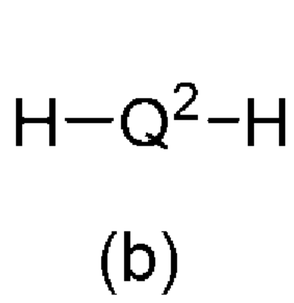
[化1]



(1)



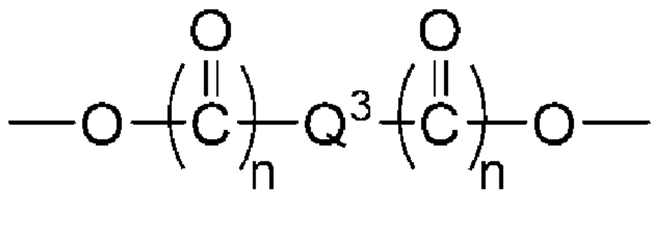
(a)



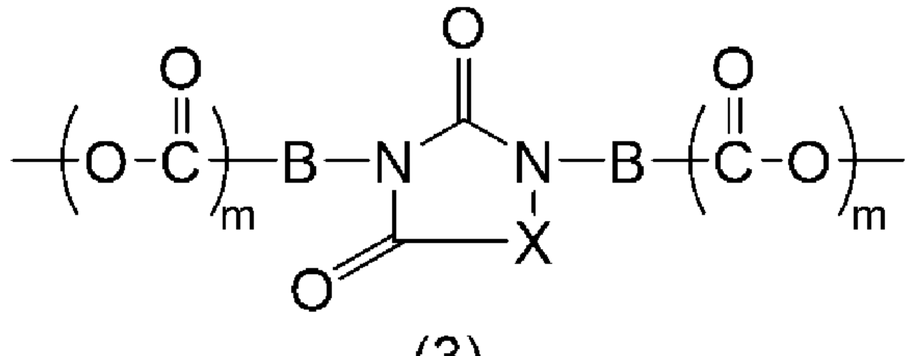
(b)

{式（１）および式（ａ）中、Ａは、互いに独立して、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、式（１）、式（ａ）および式（ｂ）中、Q^1およびQ^2は、式（２）または式（３）：

[化2]



(2)

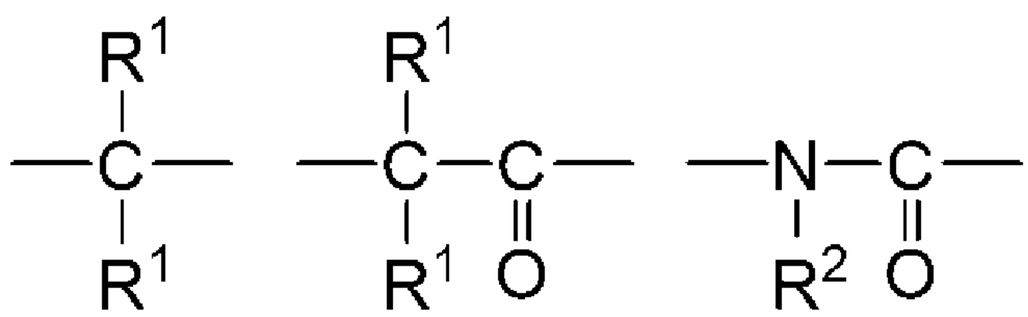


(3)

［式中、Q^3は、スルフィド結合またはジスルフィド結合を含んでもよい炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン

基、フェニレン基、ナフチレン基またはアントリレン基を表し、上記フェニレン基、ナフチレン基およびアントリレン基は、互いに独立して、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく；Ｂは、互いに独立して、単結合または炭素数１～５のアルキレン基を表し；ｎは、互いに独立して、０または１であり；ｍは、互いに独立して、０または１であり；Ｘは、式（４）、式（５）または式（６）：

[化3]



(4) (5) (6)

（式中、Ｒ[1]は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはシアノ基で置換されていてもよく、上記ベンジル基は、芳香環上の水素原子がヒドロキシ基で置換されていてもよく、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、２つのＲ[1]が互いに結合して炭素数３～６の環を形成していてもよく；Ｒ[2]は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～６のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、上記フェニル基は、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒド

ロキシ基および炭素数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。）］

を表す。ただし、Q^1およびQ^2の少なくとも一方は式（３）で表される構造を含むものとする。}

[請求項2] 上記第１工程において使用する有機溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、シクロヘキサノンおよびＮ－メチルピロリドンからなる群から選ばれる１種または２種以上である請求項１記載のポリマーの製造方法。

[請求項3] 上記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテルである請求項２記載のポリマーの製造方法。

[請求項4] 上記第２工程において使用する貧溶媒が、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテルおよびイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる１種または２種以上である請求項１～３のいずれか１項記載のポリマーの製造方法。

[請求項5] 上記貧溶媒が、イソプロピルアルコールである請求項４記載のポリマーの製造方法。

[請求項6] 上記第２工程によって、粗ポリマーから重量平均分子量が１，００００以下の低分子量成分を除去する請求項１～５のいずれか１項記載のポリマーの製造方法。

[請求項7] 上記第２工程によって、粗ポリマーに含まれる低分子量成分のうち、３０質量％以上を除去する請求項１～６のいずれか１項記載のポリマーの製造方法。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項記載の製造方法により得られたポリマーと、有機溶媒とを混合するレジスト下層膜形成用組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 59/18(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; C08G 63/685(2006.01)i; C08G 63/688(2006.01)i
FI: C08G59/18; C08G73/06; C08G63/685; C08G63/688; G03F7 /11 503

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)
C08G59/00-59/72; C08G63/00-64/42; C08G73/00-73/26; G03F7/00-7/42

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/018802 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07 February 2013 (2013-02-07) claims, synthesis examples	1-8
X	WO 2013/141015 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, synthesis examples	1-8
X	WO 2015/163195 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 29 October 2015 (2015-10-29) claims, synthesis examples	1-8
A	WO 2007/066597 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 June 2007 (2007-06-14) paragraph [0002]	1-8
A	WO 2011/013630 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 03 February 2011 (2011-02-03) paragraph [0027]	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 January 2021 (27.01.2021)	09 February 2021 (09.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/049078 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 April 2011 (2011-04-28) paragraph [0026]	1-8
X	JP 2017-203941 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, synthesis examples	1-8
X	WO 2005/098542 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 October 2005 (2005-10-20) claims, synthesis examples	1-8
X	WO 2015/146443 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims, synthesis examples	1-8
A	WO 2011/004721 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13 January 2011 (2011-01-13) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/044034

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/018802 A1	07 Feb. 2013	US 2014/0170567 A1 claims, synthesis examples CN 103649835 A KR 10-2014-0050046 A KR 10-2018-0118810 A TW 201319755 A	
WO 2013/141015 A1	26 Sep. 2013	TW 201400987 A	
WO 2015/163195 A1	29 Oct. 2015	US 2017/0045820 A1 claims, synthesis examples CN 106233207 A KR 10-2016-0146691 A TW 201605966 A	
WO 2007/066597 A1	14 Jun. 2007	US 2009/0162782 A1 paragraph [0007] EP 1972998 A1 KR 10-2008-0081167 A CN 101322074 A TW 200734825 A	
WO 2011/013630 A1	03 Feb. 2011	US 2012/0128891 A1 paragraph [0053] US 2015/0099070 A1 EP 2461350 A1 KR 10-2012-0039693 A TW 201129869 A	
WO 2011/049078 A1	28 Apr. 2011	TW 201130894 A	
JP 2017-203941 A	16 Nov. 2017	(Family: none)	
WO 2005/098542 A1	20 Oct. 2005	US 2008/0038678 A1 claims, synthesis examples EP 1757986 A1 CN 1965268 A KR 10-2007-0007911 A TW 200606591 A	
WO 2015/146443 A1	01 Oct. 2015	US 2017/0108777 A1 claims, synthesis examples CN 106133606 A KR 10-2016-0138397 A TW 201602140 A	
WO 2011/004721 A1	13 Jan. 2011	TW 201113317 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/044034

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/18(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; C08G 63/685(2006.01)i; C08G 63/688(2006.01)i
FI: C08G59/18; C08G73/06; C08G63/685; C08G63/688; G03F7/11 503

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））

C08G59/00-59/72; C08G63/00-64/42; C08G73/00-73/26; G03F7/00-7/42

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

CAplus/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
X	WO 2013/018802 A1 (日産化学工業株式会社) 07.02.2013 (2013-02-07) 請求の範囲、合成例	1-8
X	WO 2013/141015 A1 (日産化学工業株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26) 請求の範囲、合成例	1-8
X	WO 2015/163195 A1 (日産化学工業株式会社) 29.10.2015 (2015-10-29) 請求の範囲、合成例	1-8
A	WO 2007/066597 A1 (日産化学工業株式会社) 14.06.2007 (2007-06-14) ［０００２］	1-8
A	WO 2011/013630 A1 (日産化学工業株式会社) 03.02.2011 (2011-02-03) ［００２７］	1-8
A	WO 2011/049078 A1 (日産化学工業株式会社) 28.04.2011 (2011-04-28) ［００２６］	1-8
X	JP 2017-203941 A (日産化学工業株式会社) 16.11.2017 (2017-11-16) 特許請求の範囲、合成例	1-8

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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	国際調査報告の発送日
27.01.2021	09.02.2021

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）
前田　孝泰 4J 1589
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/044034

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
X	WO 2005/098542 A1 (日産化学工業株式会社) 20.10.2005 (2005-10-20) 請求の範囲、合成例	1-8
X	WO 2015/146443 A1 (日産化学工業株式会社) 01.10.2015 (2015-10-01) 請求の範囲、合成例	1-8
A	WO 2011/004721 A1 (日産化学工業株式会社) 13.01.2011 (2011-01-13) 全文	1-8

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/JP2020/044034

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2013/018802 A1	07.02.2013	US 2014/0170567 A1 特許請求の範囲、合成例 CN 103649835 A KR 10-2014-0050046 A KR 10-2018-0118810 A TW 201319755 A	
WO 2013/141015 A1	26.09.2013	TW 201400987 A	
WO 2015/163195 A1	29.10.2015	US 2017/0045820 A1 特許請求の範囲、合成例 CN 106233207 A KR 10-2016-0146691 A TW 201605966 A	
WO 2007/066597 A1	14.06.2007	US 2009/0162782 A1 ［０００７］ EP 1972998 A1 KR 10-2008-0081167 A CN 101322074 A TW 200734825 A	
WO 2011/013630 A1	03.02.2011	US 2012/0128891 A1 ［００５３］ US 2015/0099070 A1 EP 2461350 A1 KR 10-2012-0039693 A TW 201129869 A	
WO 2011/049078 A1	28.04.2011	TW 201130894 A	
JP 2017-203941 A	16.11.2017	（ファミリーなし）	
WO 2005/098542 A1	20.10.2005	US 2008/0038678 A1 特許請求の範囲、合成例 EP 1757986 A1 CN 1965268 A KR 10-2007-0007911 A TW 200606591 A	
WO 2015/146443 A1	01.10.2015	US 2017/0108777 A1 請求の範囲、合成例 CN 106133606 A KR 10-2016-0138397 A TW 201602140 A	
WO 2011/004721 A1	13.01.2011	TW 201113317 A	