202406971

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202406971 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112110902 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C08G61/12 (2006.01)* *G03F7/11 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/28 日本 2022-051966

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：岸川遥 KISHIKAWA, YO (JP) ；德永光 TOKUNAGA, HIKARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 136 頁

(54)名稱

自我交聯性聚合物及阻劑下層膜形成組成物

(57)摘要

提供即使沒有交聯劑或交聯觸媒，亦能夠於更低溫下形成熱硬化膜之聚合物樹脂材料。

一種自我交聯性聚合物，其係含有具有芳香族環之單位結構 A，與作為具有連結碳原子之有機基的單位結構 B 之自我交聯性聚合物，其中至少一種之單位結構 A，為(i)-NR-鍵結連結至少 2 個芳香族環而得的單位結構、(ii)包含以至少 1 個-NR-鍵結為環構成要素的雜環結構之單位結構，或(iii)包含具有至少 1 個-NR_2 取代基的芳香族環之單位結構，R 為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之 R 當中至少一部分為烷氧基甲基，連結碳原子係指與單位結構 A 中之芳香族環形成共價鍵的單位結構 B 中之碳原子，且其係未構成芳香族環之碳原子。

202406971

【發明摘要】

【中文發明名稱】

自我交聯性聚合物及阻劑下層膜形成組成物

【中文】

提供即使沒有交聯劑或交聯觸媒，亦能夠於更低溫下形成熱硬化膜之聚合物樹脂材料。

一種自我交聯性聚合物，其係含有具有芳香族環之單位結構A，與作為具有連結碳原子之有機基的單位結構B之自我交聯性聚合物，其中至少一種之單位結構A，為(i)-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的單位結構、(ii)包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環結構之單位結構，或(iii)包含具有至少1個$-NR_2$取代基的芳香族環之單位結構，R為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之R當中至少一部分為烷氧基甲基，連結碳原子係指與單位結構A中之芳香族環形成共價鍵的單位結構B中之碳原子，且其係未構成芳香族環之碳原子。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

自我交聯性聚合物及阻劑下層膜形成組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於適於半導體基板加工中的微影術用之聚合物樹脂、摻合有該聚合物樹脂之阻劑下層膜形成組成物、由該阻劑下層膜形成組成物得到的阻劑下層膜、使用該阻劑下層膜形成組成物之阻劑圖型之形成方法，及使用該組成物之半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，於半導體裝置製造之微影術製程中，要求包含阻劑下層膜之半導體製程材料的更加高品質化。

【0003】例如，為了形成如此之熱硬化膜，於阻劑下層膜形成組成物中，除了主要成分之聚合物樹脂以外，係摻合交聯性化合物(交聯劑)或用以促進交聯反應之觸媒(交聯觸媒)，若無如此之交聯劑或交聯觸媒，則通常沒有超高溫則無法形成熱硬化膜。但是，即使沒有交聯劑或交聯觸媒，若有可於更低溫形成熱硬化膜的聚合物樹脂材料，則可使作業變得更簡單，於成本面亦為有利。又，藉由含有交聯劑或交聯觸媒，有時會發生蝕刻耐性之降低、昇華成分之增加、光學常數之變化、平坦化性或埋入性之惡化

等，作為材料設計而言，強烈希望不含此等地來形成阻劑下層膜。

【0004】專利文獻1及2中，作為摻合於有機膜形成用組成物的聚合物，揭示了於氮原子上包含炔丙基(propargyl)等之具有碳-碳三鍵的取代基之聚合物。該碳-碳三鍵被應用為分子間交聯基，於惰性氣體中亦可形成硬化膜，被視為可顯示高的蝕刻耐性與良好的埋入性或平坦化性。但是，此等專利文獻中係以於氮原子上包含碳-碳三鍵的聚合物為特徵，未揭示其以外的具有自我交聯性之聚合物。又，未提及昇華成分或對高低差基板之塗佈性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本特開2019-41059號公報

[專利文獻2] 日本特開2019-44022號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】因而本案發明所欲解決之課題，為藉由於氮原子上具有MOM基(甲氧基甲基)等之烷氧基甲基的聚合物，而提供即使不含交聯劑或交聯觸媒，於大氣環境中或氮環境中亦可藉由低溫燒成或高溫燒成的任意者來形成熱硬化膜之聚合物樹脂材料，及摻合有該聚合物樹脂之阻劑下層膜形成組成物，此等係可減少構成材料之成分，因此

在成本上亦有利。

又，更佳為提供不僅高的蝕刻耐性、良好的埋入性、平坦化性，且減低燒成時所產生的昇華物成分，對高低差基板顯示良好的塗佈性之聚合物樹脂材料，及摻合有該聚合物樹脂之阻劑下層膜形成組成物。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明包含以下者。

[1]

一種自我交聯性聚合物，其係含有

(A)

具有芳香族環的一種或複數種之單位結構A，與

(B)

作為具有1個以上之連結碳原子的有機基之一種或複數種之單位結構B之自我交聯性聚合物，

前述單位結構A當中至少一種之單位結構A，為

(i)

包含至少1個-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的結構之單位結構、

(ii)

包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環之單位結構，且其係當前述雜環並非芳香族雜環時，與第一芳香族環形成縮合環，及/或經包含第二芳香族環的取代基取代之單位結構，或

(iii)

包含具有至少1個-NR_2取代基的至少1個芳香族環之單位結構，

前述R為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之R當中至少一部分為烷氧基甲基，

連結碳原子係指與單位結構A中之芳香族環形成共價鍵的單位結構B中之碳原子，且其係未構成芳香族環之碳原子。

[2]

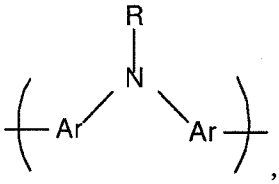
如請求項1之自我交聯性聚合物，其係酚醛清漆樹脂。

[3]

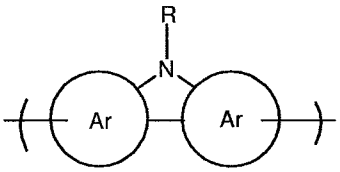
如前述[1]或[2]之自我交聯性聚合物，其中前述單位結構A，係由下述單位結構(I-1)~(I-5)：

【化1】

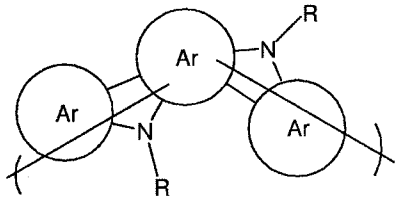
（I－1）



（I－2）



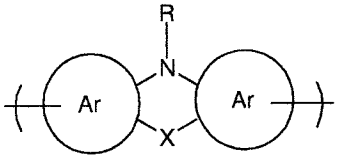
（I－3）



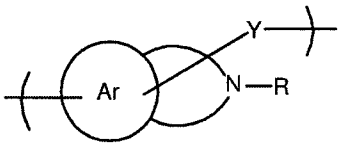
及其位置異構物(regioisomer)

【化２】

（Ｉ－４）



（Ｉ－５）



中選擇，

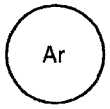
上述(I-1)~(I-5)係可任意選擇地進一步具有取代基，

上述(I-1)~(I-5)中，R係與[1]之定義相同，

上述(I-1)中，各自的Ar係相同或相異地表示可具有取代基之芳香族環，

上述(I-2)~(I-5)中，

【化３】

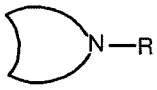


表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別可彼此相同或相異，

上述(I-4)中，X表示CR^1R^2、O、S，或NR’；R’係同請求項1之R之定義，可與上述化學式(I-4)中之R相同亦可相異；R^1及R^2係彼此相同或相異地為芳香族環殘基或碳數1~3之脂肪族烴基，

上述(I-5)中之

【化４】



表示縮合環式化合物中之可具有取代基之雜環部分，

Y為包含芳香族環之取代基，其係前述芳香族環部分及前述雜環部分之何者的取代基皆可。

[4]

如前述[1]~[3]中任一項之自我交聯性聚合物，其中單位結構B為包含下述(II)、(III)或(IV)表示之結構的單位結構；

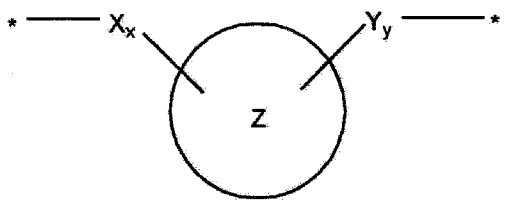
【化5】



(II)

(式(II)中，R，及R'係分別獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數3~30之雜環殘基，或可具有取代基之碳原子數10以下之直鏈、分支或環狀之烷基)；

【化6】



(III)

[式(III)中，

Z為可具有取代基之碳數4~25之單環、二環、三環或四環式之縮合環，前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環，前述單環、二環、三環或四環式之縮合環，亦可與1或複數個芳香族

環進一步形成縮合環，而成為五環式以上之縮合環，

X、Y係相同或相異地表示-$CR^{31}R^{32}$-基，R^{31}及R^{32}係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~6之烴基，

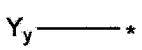
x、y係分別表示X、Y之數目，分別獨立表示0或1，

【化7】



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子1」)鍵結(x=1的情況)，或由碳原子1延伸(x=0的情況)，

【化8】

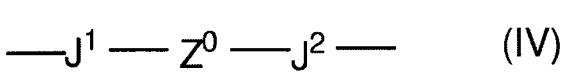


係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子2」)鍵結(y=1的情況)，或由碳原子2延伸(y=0的情況)，

前述碳原子1與碳原子2可相同亦可相異，相異時，可屬於相同之非芳香族單環、亦可屬於不同的非芳香族單環，

*表示鍵結部位]；

【化9】



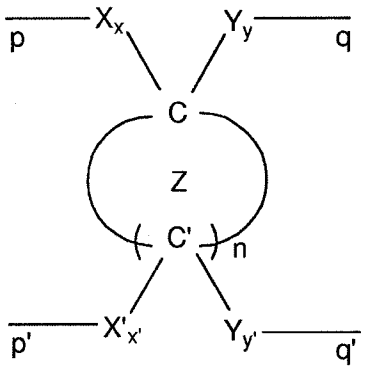
[式(IV)中，Z^0表示可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、脂肪族環殘基，或2個芳香族環殘基或脂肪族環殘基經單鍵連結而得的有機基，J^1及J^2係分別獨立地

表示直接鍵結或可具有取代基之二價有機基]。

[5]

如前述[4]之阻劑下層膜形成組成物，其中前述式(III)為下述式(III-1)：

【化10】



(III-1)

[式(III-1)中，

Z為可具有取代基之4~17員之單環、二環、三環或四環式之有機基，前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環，

於前述單環、二環、三環及四環式有機基上可進一步使1或複數個芳香族環進行縮合或縮環，而成為五環式以上，

C、C'分別表示構成前述Z之任一非芳香族單環的環狀部分之原子群中之1個碳原子，C與C'所屬的非芳香族單環可相同亦可相異，

n為前述碳原子C'之數目，表示0~2之整數，

p、q、p'、q'表示鍵結部位之數目，分別獨立表示0

或1，

n為0時，p及q為1，

n為1及2時，p與q之至少任一方、各自的C’之p’與q’之至少任一方，分別為1，

n為2時，2個C’所屬之非芳香族單環可相同亦可相異，為相同時，2個C’可直接鍵結亦可不直接鍵結，

X、Y、X’、Y’係相同或相異地表示-CR^1R^2-基，R^1及R^2係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~3之烴基，n為2時，2個X’可相同亦可相異，2個Y’可相同亦可相異，

x、y、x’、y’係分別表示X、Y、X’、Y’之數目，分別獨立地表示0或1]。

[6]

如前述[1]~[5]中任一項之自我交聯性聚合物，其中自我交聯性聚合物之末端基，為可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數1~10之不飽和烴基、羥基或氫原子。

[7]

一種阻劑下層膜形成組成物，其含有熱酸產生劑、如前述[1]~[6]中任一項之自我交聯性聚合物，及溶劑。

[8]

如前述[7]之阻劑下層膜形成組成物，其進一步含有交聯劑。

[9]

如前述[8]之阻劑下層膜形成組成物，其中上述交聯劑為胺基樹脂交聯劑或酚醛樹脂交聯劑。

[10]

如前述[9]之阻劑下層膜形成組成物，其中前述胺基樹脂交聯劑，為經高度烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化的三聚氰胺、苯并胍胺、乙炔脲、脲，或該等之聚合物。

[11]

如前述[9]之阻劑下層膜形成組成物，其中前述酚醛樹脂交聯劑，為經高度烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化的芳香族化合物，或該等之聚合物。

[12]

如前述[7]~[11]中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中前述溶劑，為具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物。

[13]

如前述[12]之阻劑下層膜形成組成物，其中具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物，為丙二醇系溶劑、氧基異丁酸酯系溶劑，或丁二醇系溶劑。

[14]

如前述[12]之阻劑下層膜形成組成物，其中具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物，為丙二醇單甲基醚、環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯，或2-羥基-2-甲基丙酸甲酯。

[15]

如前述[7]~[14]中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其進一步含有界面活性劑。

[16]

一種阻劑下層膜，其為半導體基板上之由如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成物所構成的塗佈膜之燒成物。

[17]

一種阻劑圖型之形成方法，其係用於包含將如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上並燒成而形成阻劑下層膜之步驟的半導體之製造。

[18]

一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻該阻劑下層膜之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

[19]

一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成

物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

[20]

一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

[21]

一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如前述[7]~[15]中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

於硬遮罩去除後之阻劑下層膜形成蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

藉由蝕刻來加工蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

去除經圖型化之阻劑下層膜，留下經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)之步驟，及

隔著經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)來加工半導體基板之步驟。

[22]

如前述[19]~[21]中任一項之製造方法，其中前述硬遮罩為藉由無機物之塗佈或無機物之蒸鍍所形成者。

[23]

如前述[18]~[21]中任一項之製造方法，其中前述阻劑

膜係藉由奈米壓印法或自我組織化膜而形成圖型。

[24]

如前述[20]或[21]之半導體裝置之製造方法，其係藉由蝕刻或鹼藥液之任一者來進行硬遮罩之去除。

[發明之效果]

【0008】本發明之一態樣之自我交聯性聚合物，即使不含交聯劑或交聯觸媒，於大氣環境中或氮環境中亦可藉由低溫燒成或高溫燒成之任意者來形成熱硬化膜，可減少構成材料之成分，因此於成本上亦有利。

進一步地更佳的態樣中，摻合有本發明之一態樣之自我交聯性聚合物的聚合物樹脂材料及摻合有該聚合物樹脂之阻劑下層膜形成組成物，不僅高的蝕刻耐性、良好的埋入性或平坦化性，亦減低燒成時所產生的昇華物成分，對高低差基板顯示良好的塗佈性。

【實施方式】

[1.用語之定義]

【0009】以下說明本說明書中，關於本案發明之一態樣之酚醛清漆樹脂的主要用語之定義。只要個別無特別記載，關於酚醛清漆樹脂，係適用以下各用語之定義。

【0010】

(1-1)「酚醛清漆樹脂」

「酚醛清漆樹脂」，不僅狹義的酚/甲醛樹脂(所謂的

酚醛清漆型酚樹脂)或苯胺/甲醛樹脂(所謂的酚醛清漆型苯胺樹脂)，係以廣泛包含：一般在酸觸媒存在下或與其同等的反應條件下，藉由使具有可與芳香族環形成共價鍵的官能基[例如醛基、酮基、縮醛基、縮酮基、鍵結於二級或三級碳之羥基或鍵結於烷氧基、烷基芳基之α位碳原子(苄基位碳原子等)之羥基、烷氧基或鹵基；二乙烯基苯或二環戊二烯等之碳-碳不飽和鍵等]之有機化合物，與具有芳香族環之化合物(較佳為於芳香族環上具有含氧原子、氮原子、硫原子等之雜原子之取代基)中之芳香族環形成共價鍵(取代反應、加成反應、縮合反應或加成縮合反應等)所形成的聚合物之廣義的意義使用。

【0011】因此，本案說明書所稱之酚醛清漆樹脂，藉由使包含源自前述官能基之碳原子(有時稱「連結碳原子」)的有機化合物，隔著連結碳原子與具有芳香族環之化合物中之芳香族環形成共價鍵，連結具有複數個芳香族環之化合物而形成聚合物。

【0012】本說明書中，構成「酚醛清漆樹脂」之單位結構，係使用單位結構A、單位結構B及單位結構C之用語。單位結構A為源自具有芳香族環之化合物的單位結構。單位結構B為源自具有可與單位結構A之芳香族環形成共價鍵的官能基之化合物的單位結構。單位結構C為與複合單位結構A-B之鍵結樣式等價之1個單位結構，其係源自具有芳香族環且具有可與單位結構A之芳香族環形成共價鍵的官能基之化合物的單位結構。由於鍵結樣式相同，

故單位結構C可置換為複合單位結構A-B。

【0013】

(1-2)「殘基」

「殘基」係指將鍵結於碳原子或雜原子(氮原子、氧原子、硫原子等)之氫原子置換為鍵結部位而得的有機基，可為一價基亦可為多價基。例如，若將1個氫原子置換為1個鍵結部位則成為一價有機基、若將2個氫原子置換為鍵結部位則成為二價有機基。

【0014】

(1-3)「芳香族環」(芳香族基、芳基、伸芳基)

「芳香族環」為包含芳香族烴環、芳香族雜環，及該等之殘基[亦有時稱「芳香族基」、「芳基」(一價基的情況)或「伸芳基」(二價基的情況)]之概念，不僅單環式(芳香族單環)，亦包含多環式(芳香族多環)。多環式的情況，至少一個單環為芳香族單環，與該芳香族單環形成縮合環之剩餘之單環可為單環式雜環(雜單環)亦可為單環脂環式烴(脂環式單環)。

【0015】芳香族環可列舉苯、茚、萘、薁、苯乙烯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、異丙苯、蒽、菲、聯伸三苯、苯并蒽、苊、芴、茀、聯苯、碗烯、苊、1,2-苯并苊(fluoranthene)、苯并[k]1,2-苯并苊、苯并[b]1,2-苯并苊、苯并[ghi]苝、蔻、二苯并[g,p]䓛、苊烯、苊萘、稠四苯、稠五苯、環辛四烯等之芳香族烴環；更典型而言為苯、萘、蒽、苊等之芳香族烴環；或呋喃、吡喃、吡啶、嘧

啶、吡嗪、噻吩、吡咯、N-烷基吡咯、N-芳基吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻唑、吲哚、苯基吲哚、雙吲哚茀、雙吲哚苯并茀、雙吲哚二苯并茀、噁唑、喹啉、異喹啉、苯并吡喃(chromene)、噻噁、酚噻嗪、酚噁嗪、呫噸、吖啶、啡嗪、咔唑、吲哚并咔唑等之芳香族雜環；更典型而言為呋喃、噻吩、吡咯、吲哚、苯基吲哚、雙吲哚茀、酚噻嗪、咔唑、吲哚并咔唑，但不限定於此等。

【0016】芳香族環(例如苯環、萘環等)可任意具有取代基，該取代基可列舉鹵素原子、飽和或不飽和之直鏈、分支或環狀之烴基(-R)(於烴鏈之途中可經氧原子中斷一次以上。包含烷基、烯基、炔基、炔丙基等)、烷氧基或芳氧基(-OR，此處R表示前述烴基-R)、烷基胺基[-NHR或-NR_2(2個R可彼此相同亦可相異)，此處R表示前述烴基-R，包含於烴鏈之途中可經氧原子中斷一次以上之烷基、烯基、炔基、炔丙基等]、羥基、胺基(-NH_2)、羧基、氰基、硝基、酯基(-CO_2R或-OCOR，此處R表示前述烴基-R)、醯胺基(-NHCOR、-CONHR、-NRCOR(2個R可彼此相同亦可相異)或-$CONR_2$(2個R可彼此相同亦可相異)，此處R表示前述烴基-R)、含磺醯基之基(-SO_2R，此處R表示前述烴基-R或羥基-OH)、硫醇基(-SH)、含硫醚之基(-SR，此處R表示前述烴基-R)；含醚鍵之有機基[R^{11}-O-R^{11}(R^{11}各自獨立表示甲基、乙基等之碳數1~6之烷基，或苯基、萘基、蒽基、茀基等之芳基)表示之醚化合物之殘基；例如包含含

有甲氧基、乙氧基、苯氧基之醚鍵的有機基]、芳基等之取代基。

【0017】進一步地，亦包含具有1或複數個芳香族環(苯、萘、蒽、芘等)與1或複數個脂肪族環或雜環之縮合環的有機基。而此處所稱之脂肪族環，可例示環丁烷、環丁烯、環戊烷、環戊烯、環己烷、環己烯、甲基環己烷、甲基環己烯、環庚烷、環庚烯，雜環可例示呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯啶、哌啶、哌嗪、嗎啉。

【0018】亦可為具有2個以上之芳香族環經伸烷基等之二價連結基連結而得的結構之有機基。

【0019】

(1-4)「雜環」

「雜環」包含脂肪族雜環與芳香族雜環兩者，不僅單環式(雜單環)，亦包含多環式(雜多環)之概念。多環式的情況，至少一個單環為雜單環，其他之單環可為芳香族烴單環、亦可為脂環式單環。芳香族雜環，可參照前述(1-3)之例示。與前述(1-3)之芳香族環同樣地可具有取代基。

【0020】

(1-5)「非芳香族環」(脂肪族環)

「非芳香族單環」係指不屬於芳香族之單環系烴，典型而言為脂環式化合物之單環。亦可稱為脂肪族單環(可包含脂肪族雜單環，只要不屬於芳香族化合物，則亦可包含不飽和鍵)。於前述(1-3)之芳香族環同樣地可具有取代

基。

【0021】非芳香族單環(脂肪族環、脂肪族單環)，例如可列舉環丙烷、環丁烷、環丁烯、環戊烷、環戊烯、環己烷、甲基環己烷、環己烯、甲基環己烯、環庚烷、環庚烯等。

【0022】「非芳香族多環」，係指不屬於芳香族之多環式烴，典型而言為脂環式化合物之多環。亦可稱為脂肪族多環[可包含脂肪族雜多環(構成多環的單環之至少一個為脂肪族雜環)，只要不屬於芳香族化合物，則亦可包含不飽和鍵]。包含非芳香族二環、非芳香族三環、非芳香族四環。

【0023】「非芳香族二環」，係指由不屬於芳香族之二個單環系烴所構成的縮合環，典型而言為二個脂環式化合物之縮合環。本說明書中，有時亦稱為脂肪族二環(可包含脂肪族雜二環，只要不屬於芳香族化合物，則亦可包含不飽和鍵)。非芳香族二環，可列舉雙環戊烷、雙環辛烷、雙環庚烯等。

【0024】「非芳香族三環」，係指由不屬於芳香族之三個單環系烴所構成的縮合環，典型而言為三個脂環式化合物(分別可為雜環，只要不屬於芳香族化合物，則亦可包含不飽和鍵)之縮合環。非芳香族三環，可列舉三環辛烷、三環壬烷、三環癸烷等。

【0025】「非芳香族四環」，係指由不屬於芳香族之四個單環系烴所構成的縮合環，典型而言為四個脂環式化

合物(分別可為雜環，只要不屬於芳香族化合物，則亦可包含不飽和鍵)之縮合環。非芳香族四環，可列舉十六氫芘等。

【0026】

(1-6)

「構成環(部分)的碳原子」，就無取代基之狀態的烴環(可為芳香族環、脂肪族環、雜環之任意者)而言，意指構成該環的碳原子。

【0027】

(1-7)

「烴基」係指由烴去除1個或2個以上的氫原子而成之基，該烴包含飽和或不飽和之脂肪族烴、飽和或不飽和之脂環式烴，及芳香族烴。

【0028】

(1-8)

表示本案說明書之酚醛清漆樹脂之單位結構的化學結構式中，有為了方便而記載鍵結部位(以*表述)的情況，該鍵結部位，只要無特別記載，可採取該單位結構中之可鍵結的任意之鍵結位置，對於單位結構中之鍵結位置不進行任何限定。

【0029】

[2.自我交聯性聚合物[1]]

(2-1)

本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物，為包含

(A)

具有芳香族環的一種或複數種之單位結構A，與

(B)

作為具有1個以上之連結碳原子的有機基之一種或複數種之單位結構B之自我交聯性聚合物。

【0030】而前述單位結構A當中至少一種之單位結構A，為

(i)

包含至少1個-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的結構之單位結構、

(ii)

包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環之單位結構，且其係當前述雜環並非芳香族雜環時，與第一芳香族環形成縮合環，及/或經包含第二芳香族環的取代基取代之單位結構，或

(iii)

包含具有至少1個-NR_2取代基的至少1個芳香族環之單位結構。

此處，前述R為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之R當中至少一部分為烷氧基甲基，可賦予自我交聯性。烷氧基甲基中之烷氧基，較佳為碳數1~10之烴基、更佳為碳數1~3之烴基、最佳為甲氧基甲基。

【0031】全部聚合物之R當中至少一部分為烷氧基甲基，係就賦予所期望之自我交聯性之觀點，調節以何種程

度的比例來含有烷氧基甲基。

單位結構B中之1個連結碳原子[參照前述(1-1)]，係(i)可與2個單位結構A各自之芳香族環形成共價鍵、(ii)亦可與1個單位結構A之芳香族環及聚合物末端基形成共價鍵。後者(ii)的情況，單位結構B中，至少包含2個、更佳為包含2個連結碳原子。

又，連結碳原子，係指藉由與單位結構A中之芳香族環形成共價鍵，

而形成單位結構A與單位結構B之共價鍵的單位結構B中之碳原子，其係未構成芳香族環之碳原子。

再者，與單位結構A之芳香族環的共價鍵，亦包含後述[(2-4-3-3)、(2-4-5-3)及(2-4-6)]之與等價於1個單位結構A與1個單位結構B鍵結而得的複合單位結構A-B之單位結構C之芳香族環的共價鍵。

【0032】

(2-2)

本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物，較佳為酚醛清漆樹脂[參照前述(1-1)]。

因此，本案說明書中所稱的酚醛清漆樹脂，藉由使包含源自官能基之碳原子(對應於「連結碳原子」)的有機化合物(單位結構B)，與具有芳香族環之化合物中之芳香族環(單位結構A)形成共價鍵，而連結具有複數個芳香族環的化合物，形成聚合物。

【0033】

(2-3；單位結構A)

(2-3-1)

本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構A，為具有芳香族環的一種或複數種之單位結構，

前述單位結構A當中至少一種之單位結構A，為

(i)

包含至少1個-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的結構之單位結構、

(ii)

包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環之單位結構，且其係當前述雜環並非芳香族雜環時，與第一芳香族環形成縮合環，及/或經包含第二芳香族環的取代基取代之單位結構，或

(iii)

包含具有至少1個-NR_2取代基的至少1個芳香族環之單位結構。

此處，R為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之R中的至少一部分為烷氧基甲基。

前述(i)中所稱的以-NR-鍵結所進行之芳香族環的連結，不一定必需直接使-NR-鍵結與芳香族環共價鍵結，亦包含隔著二價有機基(例如二價之烴鏈)而間接進行共價鍵之態樣。又，亦包含複數個-NR-鍵結彼此以二價有機基(例如二價之烴鏈)連結，且藉由該經連結之複數個-NR-鍵結來連結2個芳香族環之態樣。

又，前述(ii)中所稱的包含雜環之單位結構，亦包含前述雜環與一個或複數個第一芳香族環之縮合環的態樣，或將前述雜環或前述縮合環以包含第二芳香族環之取代基取代的態樣。此外，前述縮合環之經前述取代基之取代，可為於雜環部分之取代、亦可為於第一芳香族環部分之取代。惟，前述雜環並非芳香族雜環時，係與第一芳香族環形成縮合環，及/或以包含第二芳香族環之取代基取代。其係因單位結構A為具有芳香族環之單位結構之故。此處，於芳香族環內包含-NR-鍵結的具體例子，可列舉吡咯環等之芳香族環或咔唑等之縮合芳香族環。

又，前述(iii)中所稱的包含具有-NR_2取代基之芳香族環的單位結構，為具備具有-NR_2取代基作為含雜原子之取代基之芳香族環(不僅芳香族烴環，亦包含芳香族雜環)的態樣，-NR_2取代基之2個R當中，較佳至少1個為烷氧基甲基、更佳1個為烷氧基甲基。又，作為芳香族環，較佳為由複數個芳香族單環所構成的縮合環。

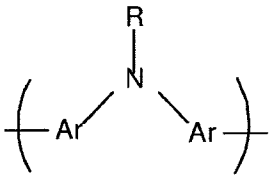
【0034】

(2-3-2)

(2-3-2-1)

單位結構A當中，(i)包含至少1個-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的結構之單位結構中，係以下述式(I-1)：

【化１１】



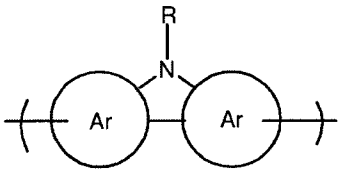
（Ｉ－１）

[此處，Ar係相同或相異地表示芳香族環，R表示氫原子或烷氧基甲基]

之單位結構為典型，但亦包含

如下述式(I-2)及(I-3)：

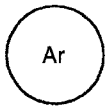
【化１２】



（Ｉ－２）

[

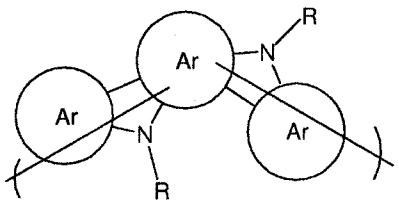
【化１３】



表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別可彼此相同或相異，

R表示氫原子或烷氧基甲基]；

【化１４】

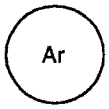


（Ｉ－３）

及其位置異構物

[

【化１５】



表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別可彼此相同或相異，

R表示氫原子或烷氧基甲基]

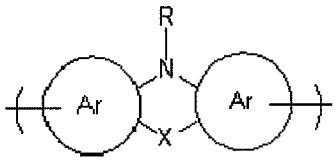
之單位結構般，藉由-NR-鍵結而連結的複數個芳香族環另外形成環般以單鍵進行鍵結的態樣。

【0035】

(2-3-2-2)

又，單位結構A當中，(ii)包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環之單位結構，例如可例示式(I-4)及(I-5)：

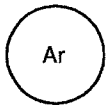
【化１６】



（I－4）

[

【化１７】



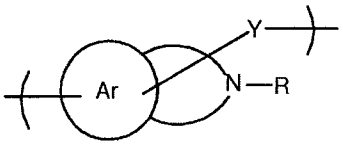
表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別

可彼此相同或相異，

R表示氫原子或烷氧基甲基，

X表示C(R^1)(R^2)、O、S，或NR’；R’係同R之定義，可與R相同亦可相異；R^1及R^2彼此係相同或相異地表示碳數1~3之脂肪族烴基]；

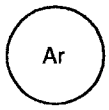
【化18】



（I－5）

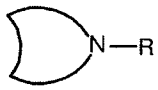
[

【化19】



表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別可彼此相同或相異，

【化20】



表示縮合環式化合物中之可具有取代基之雜環部分，

R表示氫原子或烷氧基甲基，

Y為包含芳香族環之取代基，其係前述芳香族環部分及前述雜環部分之何者的取代基皆可]

之單位結構。

Y所具有的芳香族環，可直接鍵結於式(I-5)之縮合

環、亦可隔著二價有機基，而鍵結於式(I-5)之縮合環。又，Y所具有的芳香族環，可直接鍵結於式(I-5)之縮合環、亦可隔著二價連結基(例如二價之烴基)而間接地鍵結。

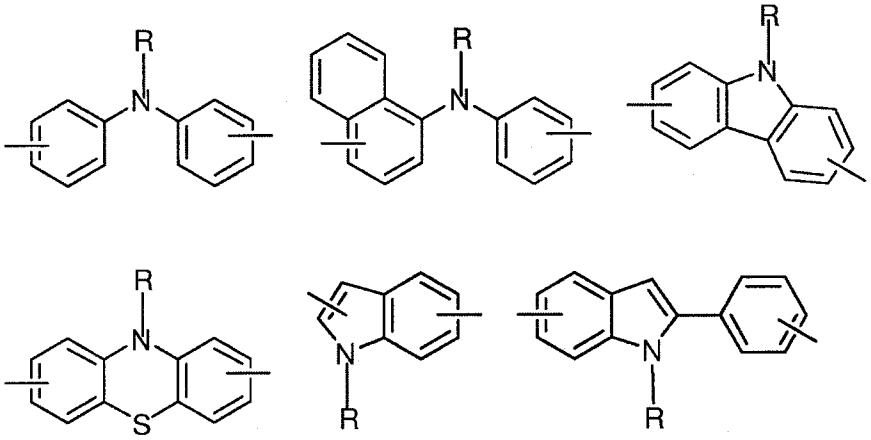
又，由Y所成的對其他單位結構之鍵結部位，較佳為由Y之芳香族環延伸。

【0036】

(2-3-3)

較佳為，包含-NR-鍵結之單位結構A為選自下述的至少1種。

【化21】



【0037】

(2-3-4)

關於本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構A中之「芳香族環」，可參照前述(1-3)。

較佳為，本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構A中之「芳香族環」，具有6~30或6~24之碳原子數。

較佳為，本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構A中之「芳香族環」，為1或複數個苯環、萘環、蒽環、芘環；或苯環、萘環、蒽環、芘環與雜環或脂肪族環之縮合環。

【0038】

(2-3-5)

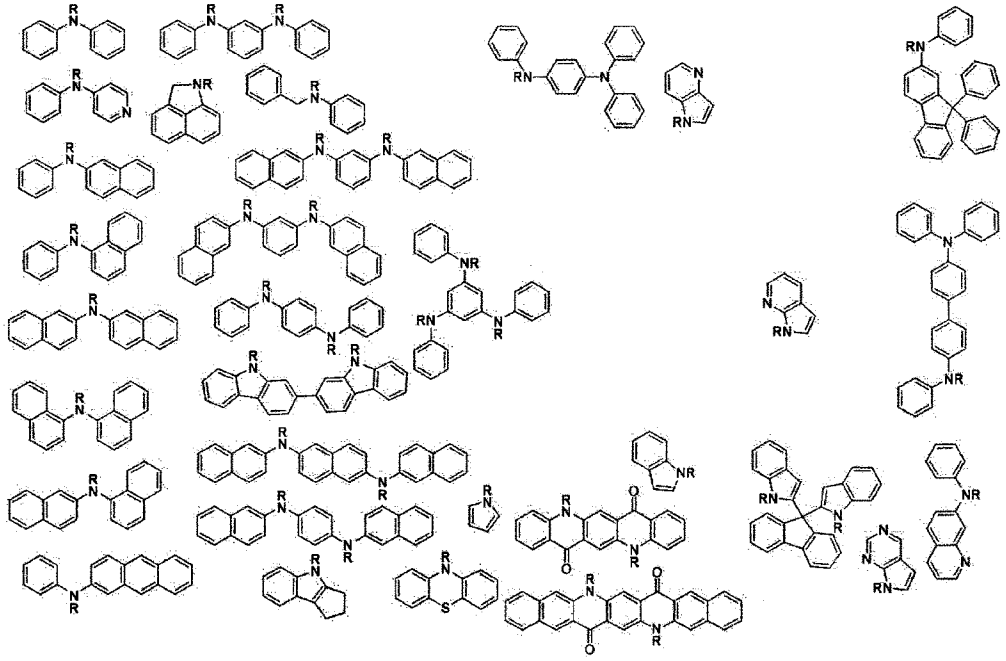
本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構A中之芳香族環，只要不損及本發明之效果，可進一步具有取代基。該取代基可參照前述(1-3)。

【0039】

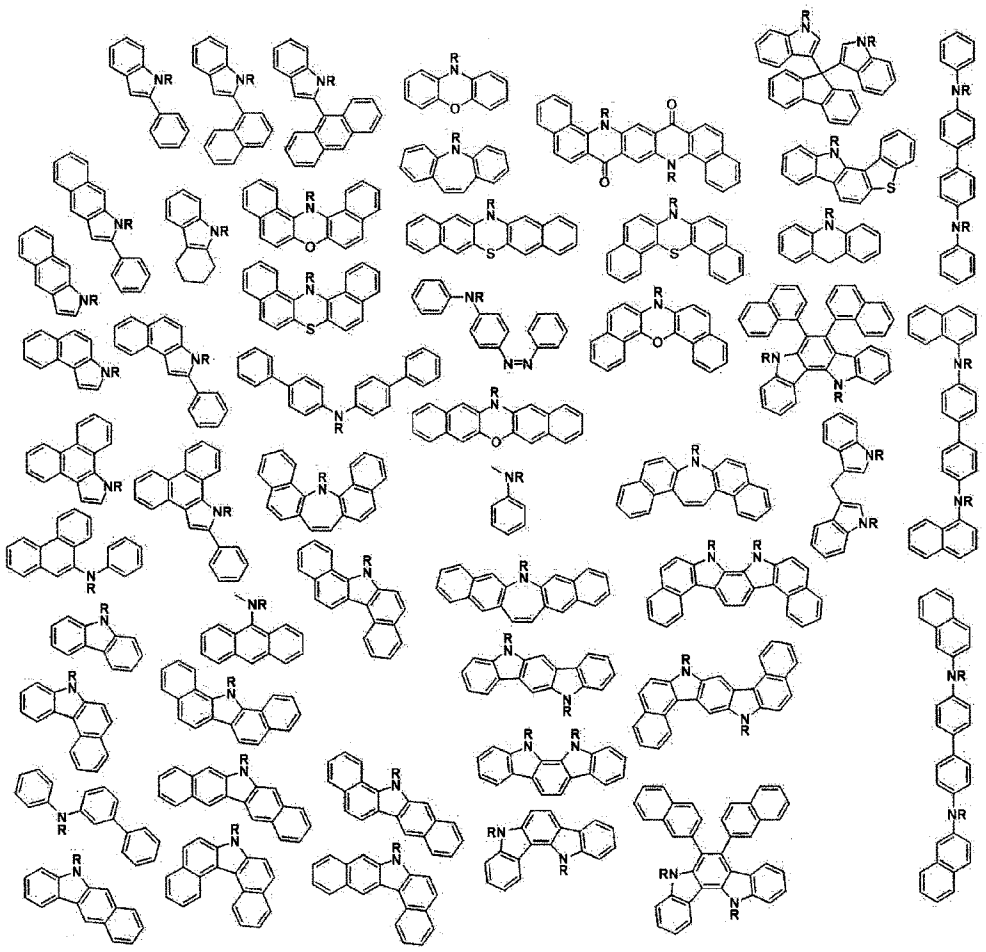
(2-3-6)

較佳為，具有-NR-鍵結或NR_2取代基之單位結構A，為選自下述的至少1種。

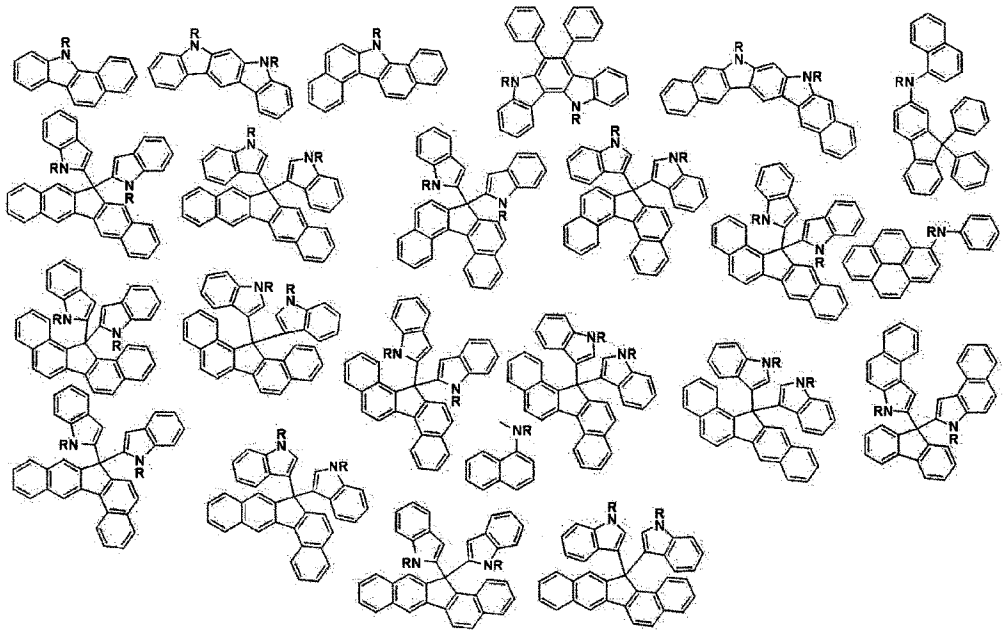
【化22－1】



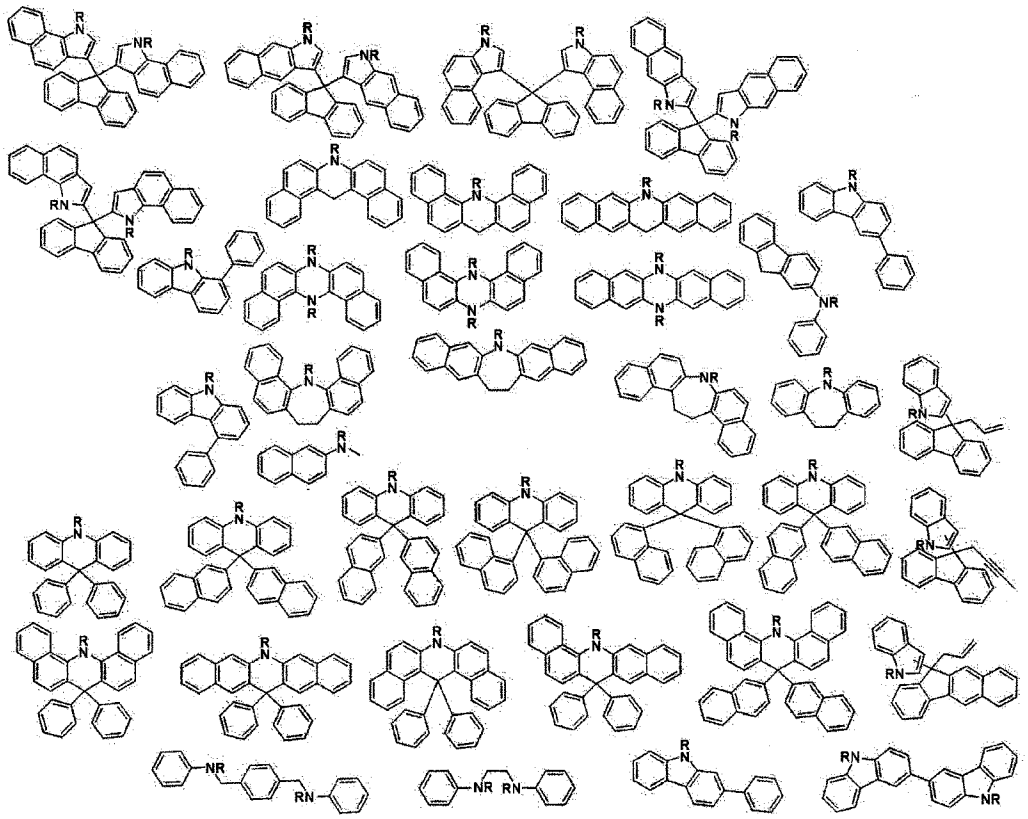
【化２２－２】



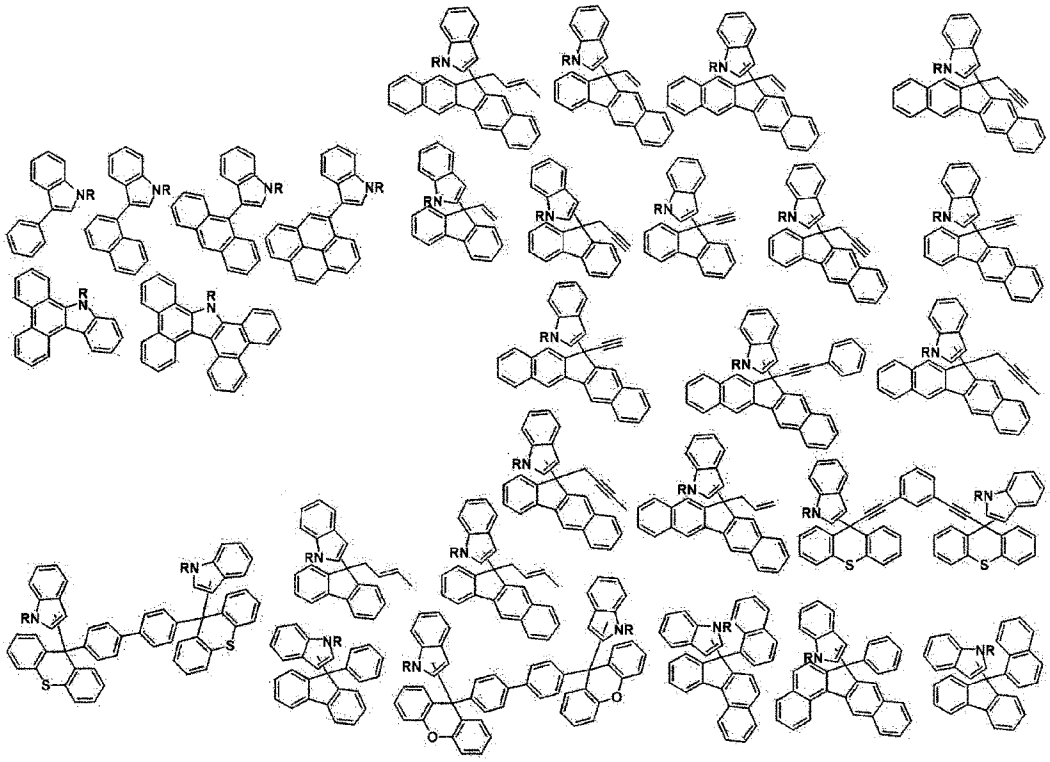
【化２２－３】



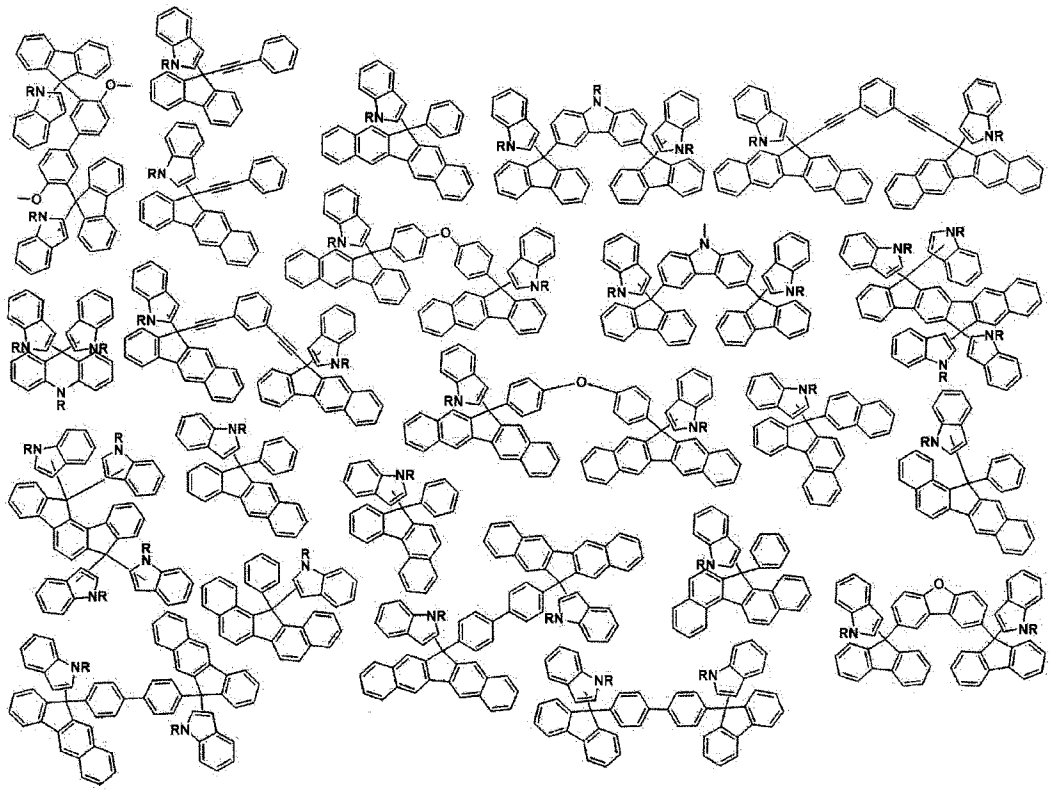
【化２２－４】



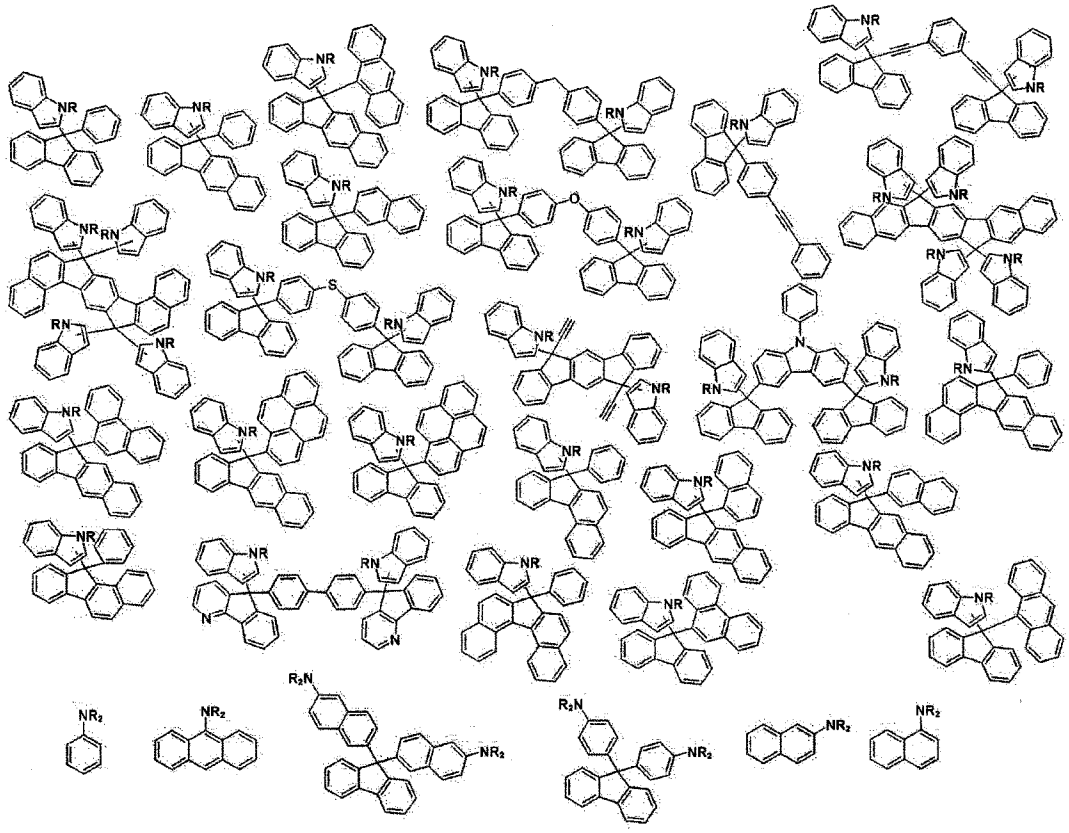
【化２２－５】



【化２２－６】

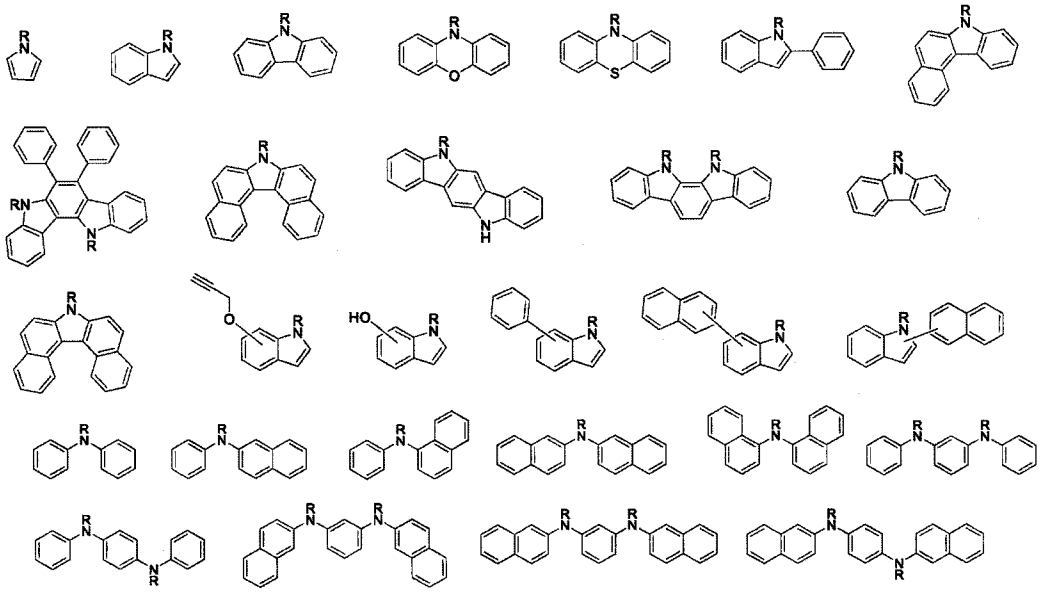


【化２２－７】



【0040】前述骨架之中尤更佳的骨架，可列舉以下者。

【化22－8】



【0041】

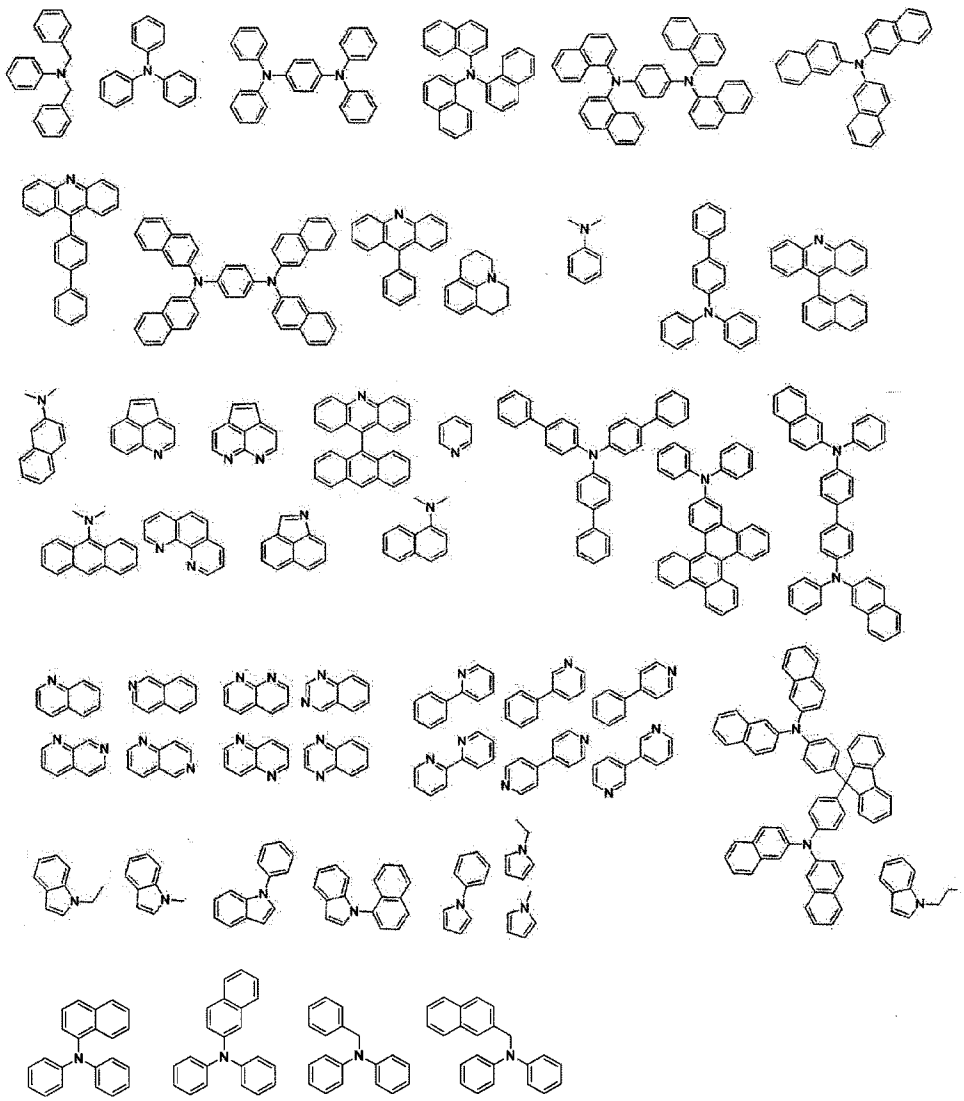
(2-3-7)

單位結構A中，可任意選擇性地包含不具有-NR-鍵結或NR_2取代基(此處，R為氫原子或烷氧基甲基)的單位結構，可例示以下者。

【0042】

(胺骨架之例子)

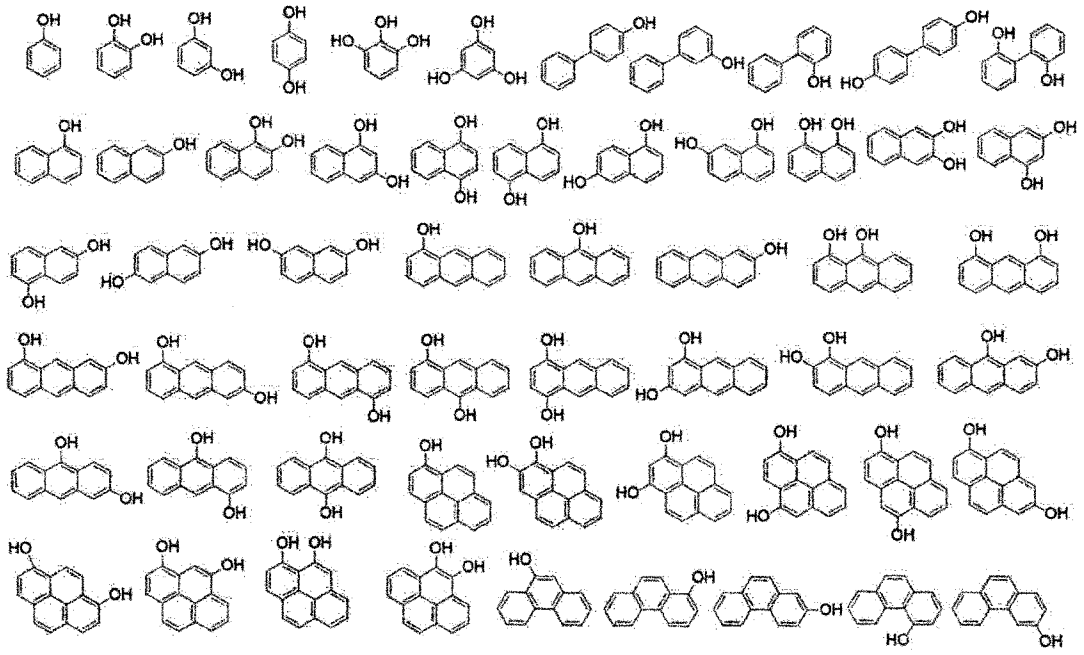
【化２３】



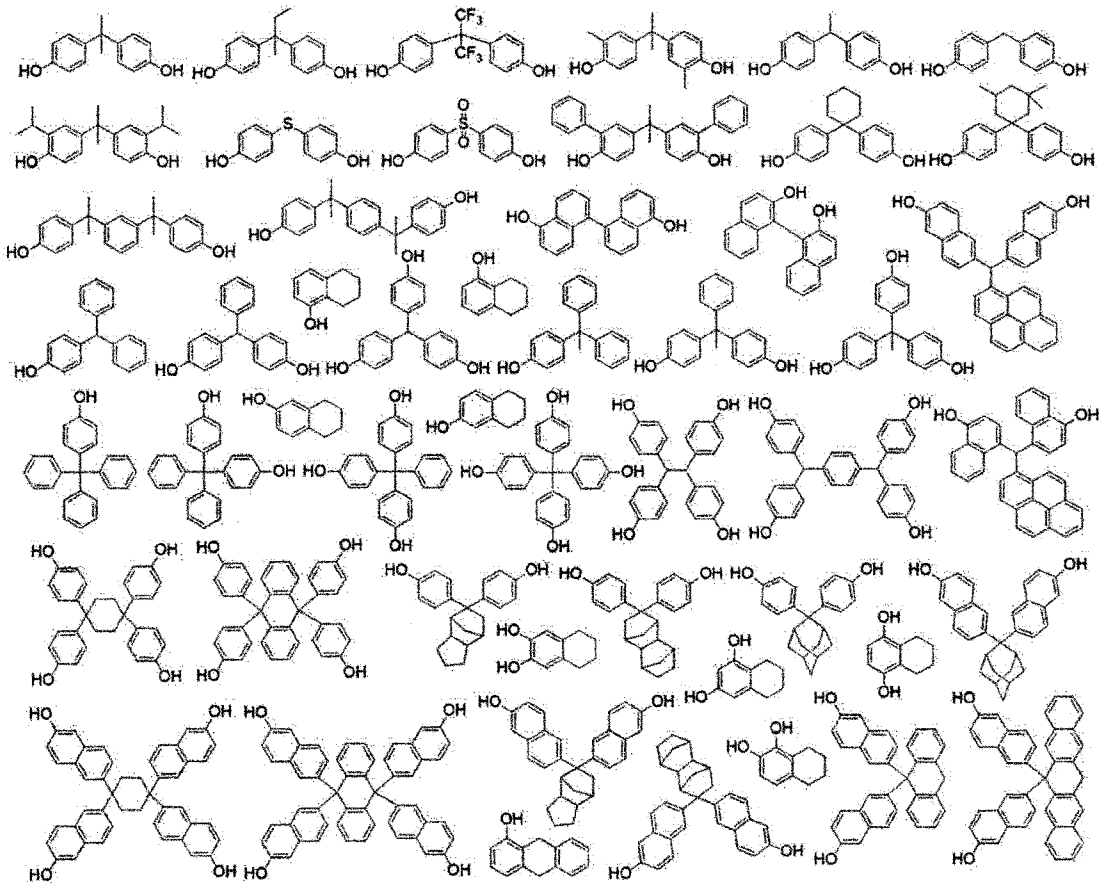
【0043】

(酚骨架之例子)

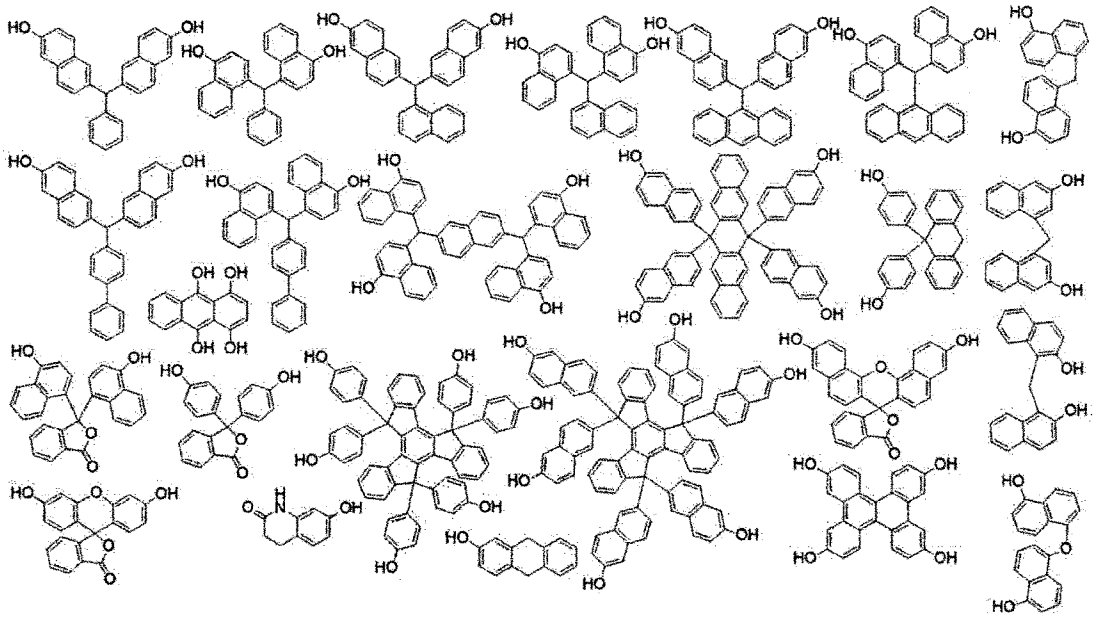
【化２４－１】



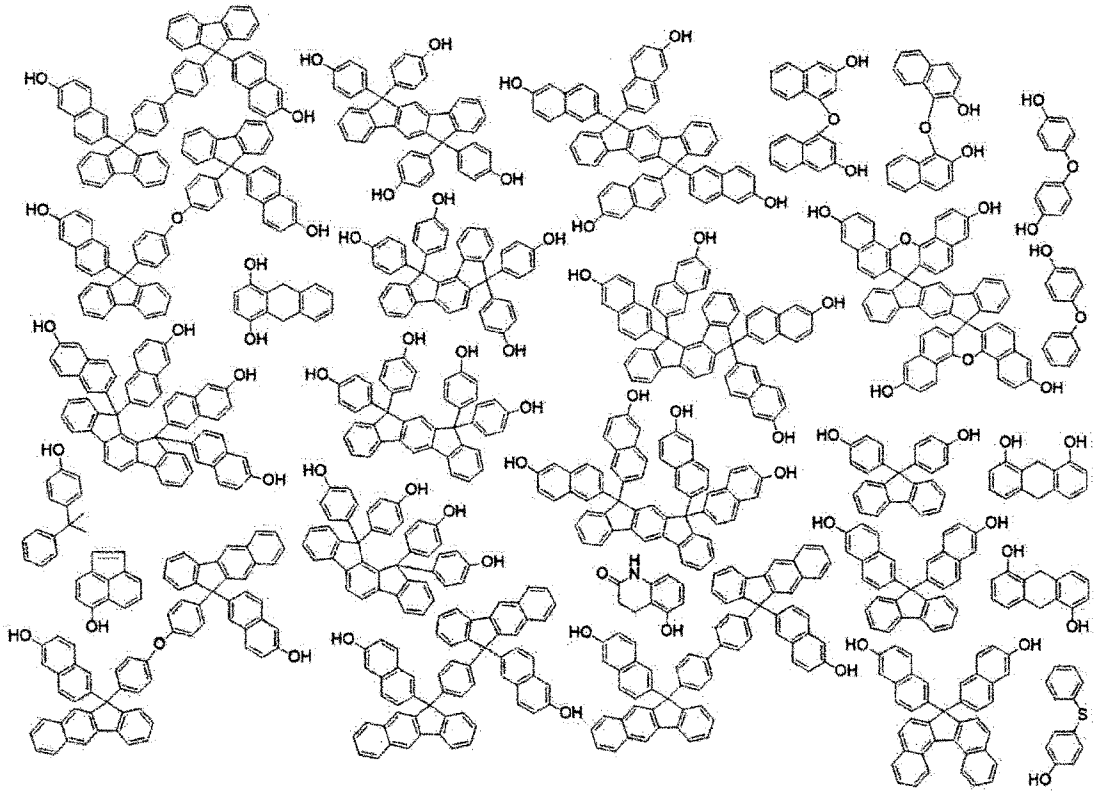
【化２４－２】



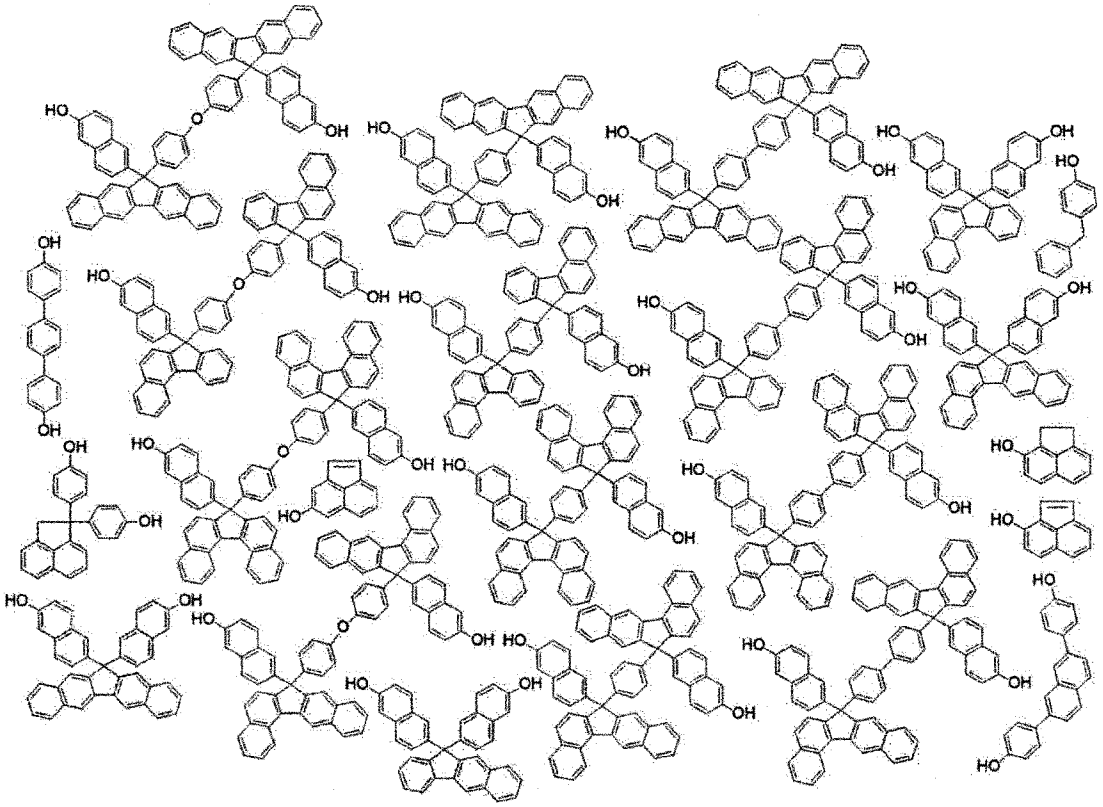
【化２４－３】



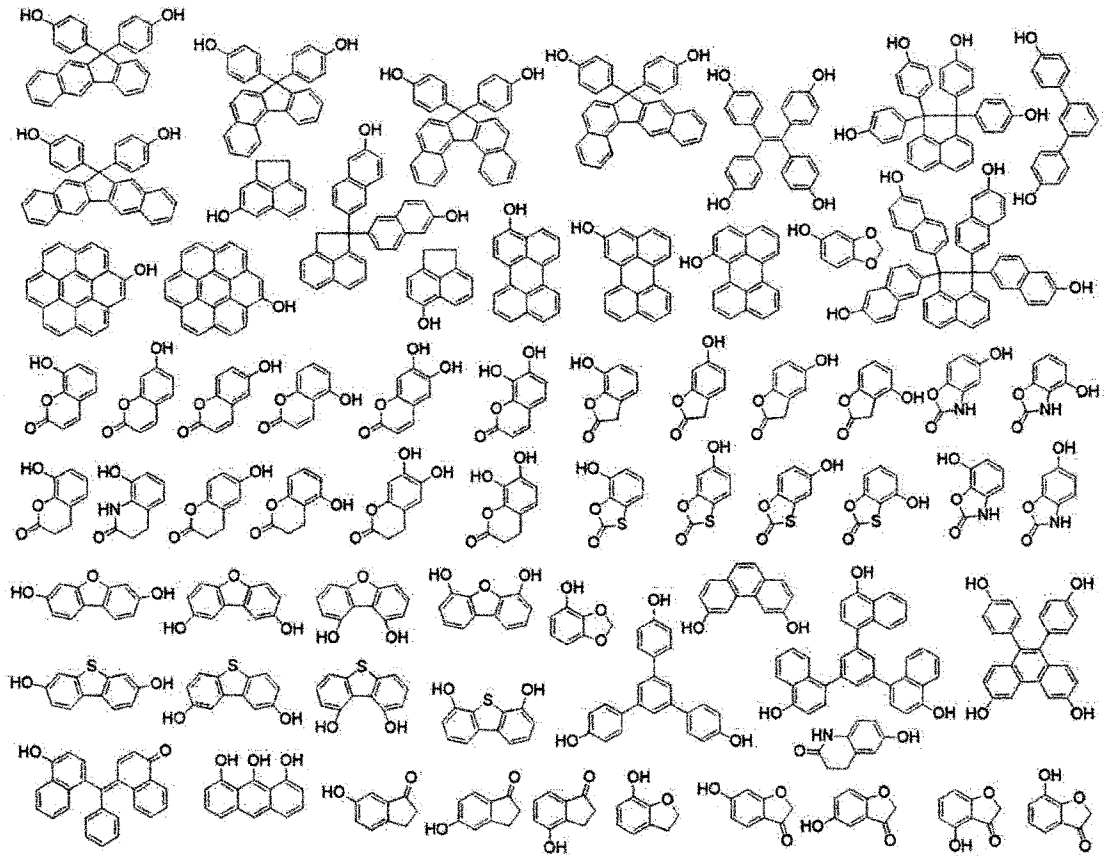
【化２４－４】



【化２４－５】

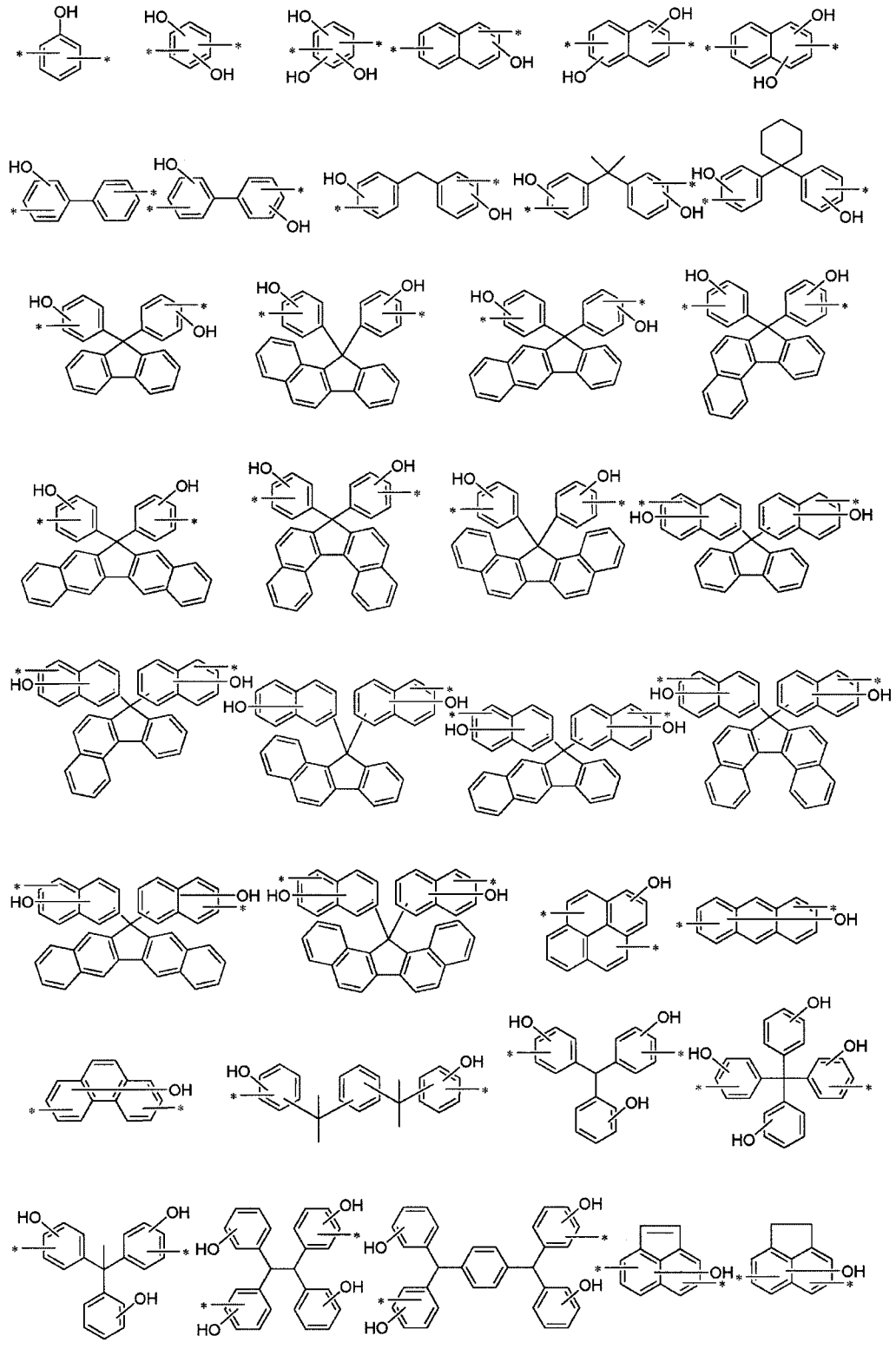


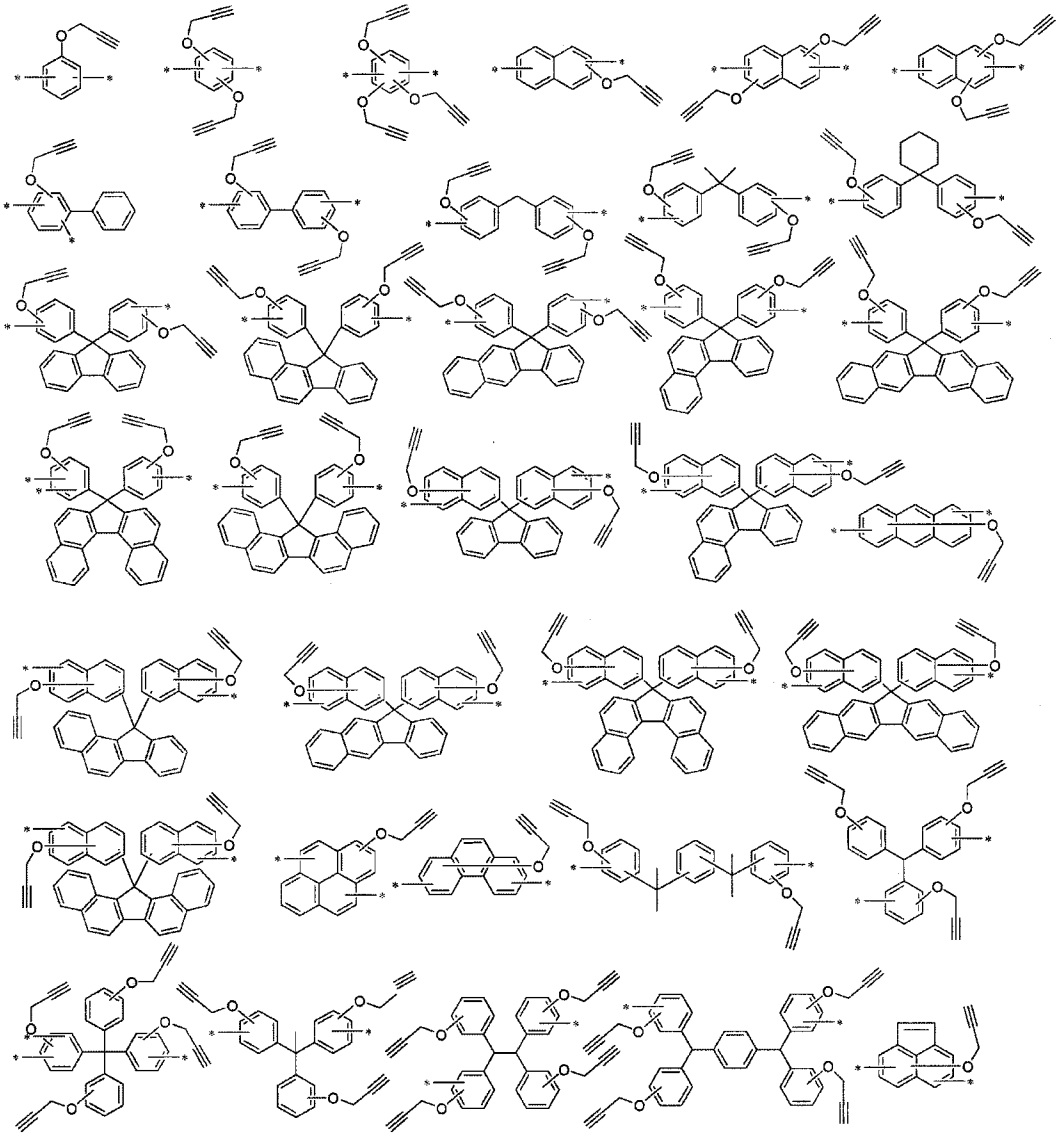
【化２４－６】



【0044】特別地，雖為具有-NR-鍵結或NR_2取代基之單位結構A以外之單位結構A，但作為較佳的具有酚骨架之單位結構A，例如可包含以下之單位結構。

【化25】



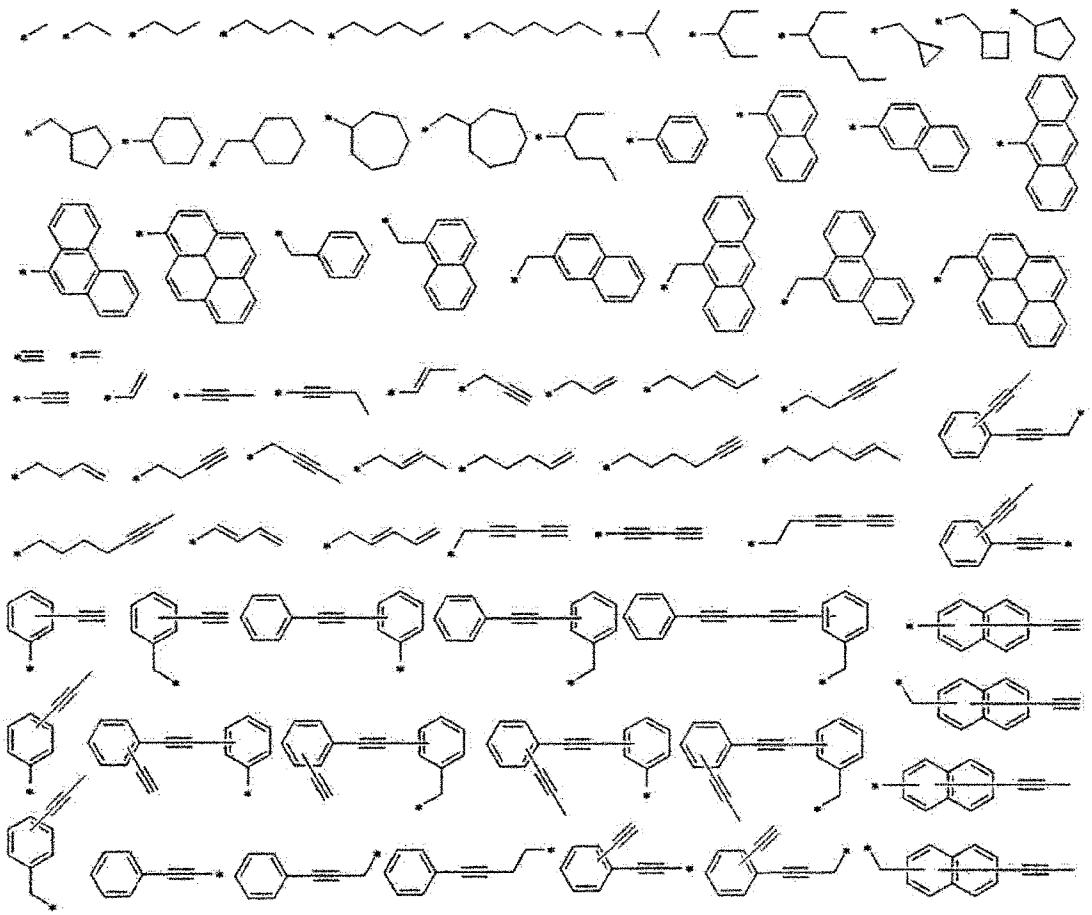


【0045】

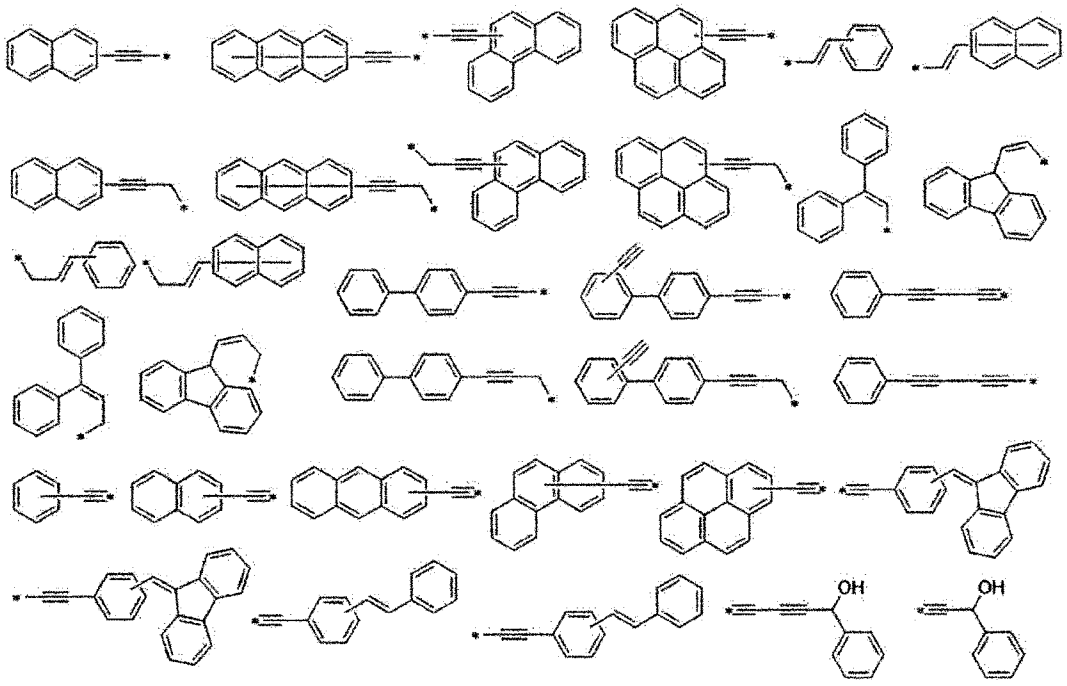
(2-3-8)

又，前述(2-3-6)之單位結構A骨架之NR當中，R=H的情況時胺骨架之NH的H、NR_2取代基當中R=H的情況時NH_2之至少一方的H，及前述(2-3-7)之酚骨架之OH的H，亦可置換為下述記載之取代基。

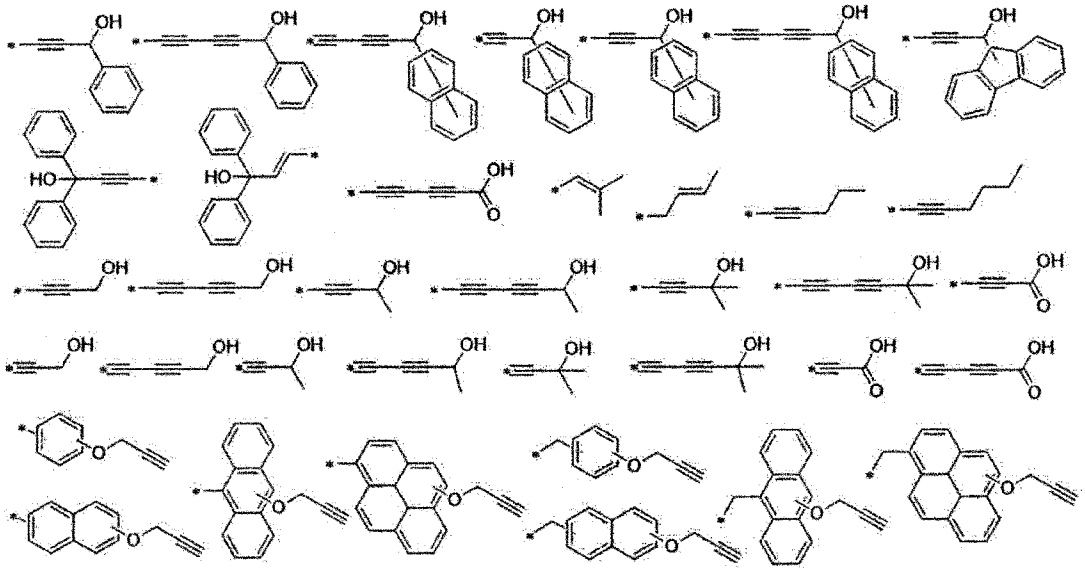
【化２６－１】



【化２６－２】



【化２６－３】



【0046】

(2-3-9)

如後述(2-4-3-3)、(2-4-5-3)、(2-4-6)等亦有說明的，係具有也可作為單位結構B發揮功能的結構，但由於該結構具有芳香族環，故

作為單位結構A；或

作為等價於1個單位結構A與1個單位結構B鍵結而得的複合單位結構AB之1個單位結構C而發揮功能的情況時，亦可任意選擇性地含有。

【0047】

(2-4；單位結構B)

(2-4-1)

本案發明之一態樣之自我交聯性聚合物之單位結構B，為作為具有1個以上之連結碳原子的有機基之一種或複數種之單位結構。

關於連結碳原子，已於前述(1-1)說明。

較佳為，聚合物之單位結構B，具有一種單位結構，其包含可具有取代基之4~17員之單環、二環、三環或四環式有機基，其中前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環。又，於前述單環、二環、三環式或四環式有機基上，亦可進一步使1或複數個芳香族環進行縮合或縮環，而成為五環式以上。而1個以上之連結碳原子並非構成芳香族單環的碳原子，藉由與單位結構A[或單位結構C]之芳香族環形成共價鍵，使單位結構A[或單位結構C]與單位結構B鍵結。

【0048】

(2-4-2)

較佳為，單位結構B表示包含下述式(II)、(III)或(IV)表示之結構的一種或二種以上之單位結構。

該單位結構，亦包含相同或不同的二個或三個此等之式表示的結構經二價或三價連結基連結而得的單位結構等[參照後述(2-4-4-3)]。

此外，單位結構B例如係隔著下述式(II)、(III)或(IV)中之鍵結部位，與單位結構A之芳香族環上之碳原子形成共價鍵，藉以使單位結構A[或單位結構C]與單位結構B鍵結。

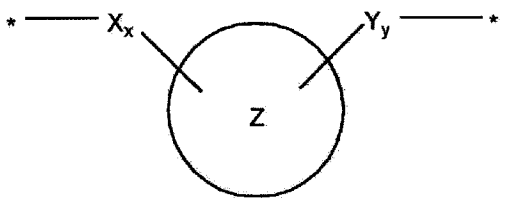
【化２７】



（ＩＩ）

[式(II)中，R，及R’係分別獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數3~30之雜環殘基，或可具有取代基之碳原子數10以下之直鏈、分支或環狀之烷基]；

【化２８】



（ＩＩＩ）

[式(III)中，

Z為可具有取代基之碳數4~25之單環、二環、三環或四環式之縮合環，前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環，前述單環、二環、三環或四環式之縮合環，亦可與1或複數個芳香族環進一步形成縮合環，而成為五環式以上之縮合環，

X、Y係相同或相異地表示-$CR^{31}R^{32}$-基，R^{31}及R^{32}係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~6之烴基，

x、y係分別表示X、Y之數目，分別獨立表示0或1，

【化２９】



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子1」)鍵結(x=1的情況)，或由碳原子1延伸(x=0的情況)，

【化30】

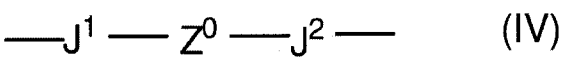


係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子2」)鍵結(y=1的情況)，或由碳原子2延伸(y=0的情況)，

前述碳原子1與碳原子2可相同亦可相異，相異時，可屬於相同之非芳香族單環、亦可屬於不同的非芳香族單環，

*表示鍵結部位]；

【化31】



[式(IV)中，Z^0表示可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、脂肪族環殘基，或2個芳香族環殘基或脂肪族環殘基經單鍵連結而得的有機基，J^1及J^2係分別獨立地表示直接鍵結或可具有取代基之二價有機基]。

【0049】

(2-4-3)

(2-4-3-1)

單位結構B包含式(II)

【化３２】



（ＩＩ）

時，

式(II)中之R及R’之定義中，關於「取代基」、「芳香族環」及「雜環」係同上述(1-3)或(1-4)中說明者。

此外，式(II)中之R及R’之定義中，「烷基」例如可列舉甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、環丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁

基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基，及2-乙基-3-甲基-環丙基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基。

較佳為，R及R'係分別獨立地為苯基、萘基、蒽基、菲基、稠四苯基、芘基。

【0050】

(2-4-3-2)

式(II)之2個鍵結部位，原則上與具有芳香族環之其他結構[相當於單位結構A或C]之芳香族環鍵結，但於聚合物末端，係與聚合物末端基[參照後述(2-4-7)]鍵結。

又，包含式(II)表示之結構的單位結構中，例如，彼此相同或不同的二個或三個上述式(II)之結構，亦可與二價或三價之連結基鍵結，而成為二聚體或三聚體結構。此情況時，各自之上述式(II)的結構中之2個鍵結部位中的一者，係與前述連結基鍵結。該連結基例如可列舉具有二個或三個芳香族環之連結基(相當於單位結構A)。具體的二價或三價之連結基之例子可參照後述(2-4-4-3)。

【0051】

(2-4-3-3)

再者，式(II)之R及R'之至少一者為芳香族環時，若該芳香族環與其他單位結構B鍵結，並且於式(II)之一方的鍵

結部位與單位結構A之芳香族環鍵結，則亦可作為與複合單位結構A-B等價的一個單位結構C，而置換於複合單位結構A-B之至少一部分。

因此，亦可將如此之單位結構C包含於含式(II)表示之結構的單位結構中。此時，可認為式(II)之另一方的鍵結部位，例如鍵結於聚合物末端基，或與其他聚合物鏈中之芳香族環鍵結而形成交聯。

如此之單位結構C之態樣，係於後述(2-4-6)，就式(V)而言更具體地說明。

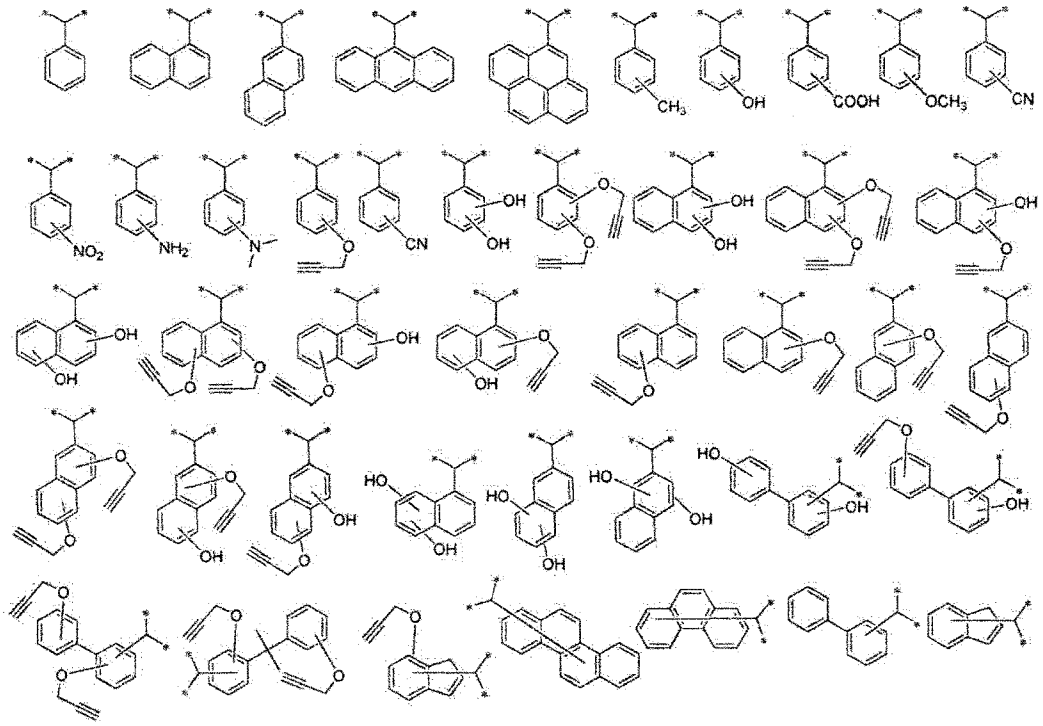
再者，本說明書中，提及與單位結構A之鍵結時，即使不明記，亦可解釋成包含與單位結構C中之芳香族環之鍵結。又，本說明書中，提及與單位結構B之鍵結時，即使不明記，亦可解釋成包含與單位結構C中之連結碳原子之鍵結。

【0052】

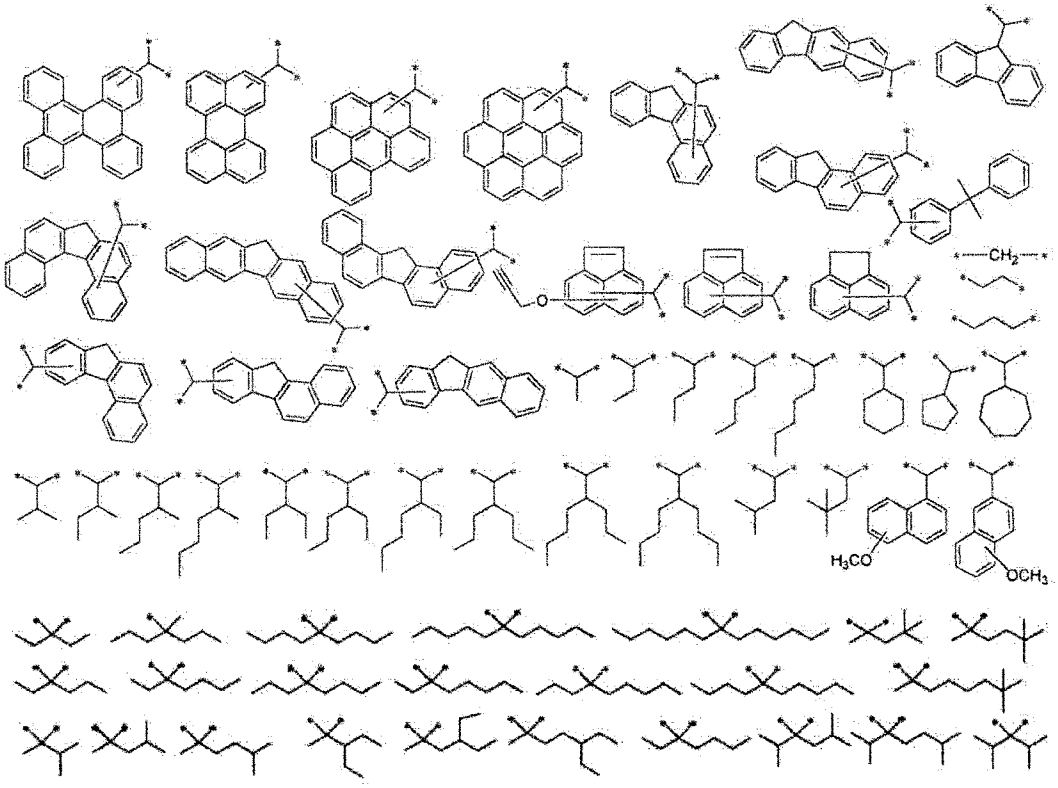
(2-4-3-4)

若列舉若干包含式(II)表示之結構的有機基之具體例子，係如下所述。*表示與單位結構A之鍵結部位。當然亦可為於全體的一部分包含例示結構之結構。

【化３３－１】



【化３３－２】



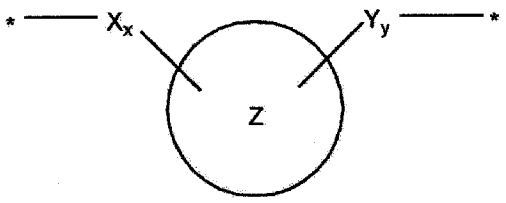
【0053】

(2-4-4)

(2-4-4-1)

單位結構B包含式(III)

【化34】



(III)

時，

式(III)中，

Z為可具有取代基之碳數4~25之單環，或二環、三環或四環式之縮合環。而此處所稱的碳數，意指僅有構成取代基以外的單環，或二環、三環或四環式之縮合環的環骨架之碳原子之數目，不包含前述單環或縮合環為雜環時之構成雜環的雜原子之數目。

【0054】前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環。

【0055】前述單環，或二環、三環或四環式之縮合環，亦可與1或複數個芳香族環進一步形成縮合環，而成為五環式以上之縮合環，該五環式以上之縮合環之碳數較佳為40以下，此處所稱的碳數，意指僅有構成取代基以外的前述五環式以上之縮合環的環骨架之碳原子之數目，不包含前述五環式以上之縮合環為雜環時之構成雜環的雜原子之數目。

【0056】X、Y係相同或相異地表示-$CR^{31}R^{32}$-基，R^{31}及R^{32}係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~6之烴基。

【0057】x、y係分別表示X、Y之數目，分別獨立地表示0或1。

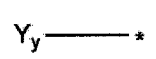
【0058】

【化35】



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱為「碳原子1」)鍵結(x=1的情況)，或由碳原子1延伸(x=0的情況)，

【化36】



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱為「碳原子2」)鍵結(y=1的情況)或由碳原子2延伸(y=0的情況)，碳原子1與碳原子2可相同亦可相異，相異時，可屬於相同之非芳香族單環、亦可屬於相異之非芳香族單環。

【0059】又，式(III)中，可任意選擇性地包含碳原子1及碳原子2以外之連結碳原子[參照後述(2-4-4-4)]

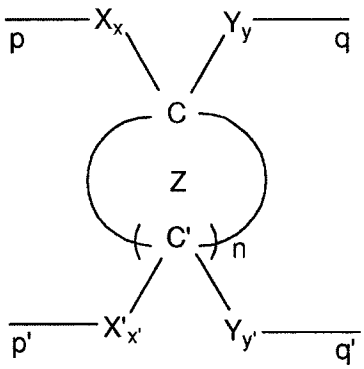
再者，Z為三環式以上之縮合環時，式(III)中之碳原子1及2分別所屬的一個或二個非芳香族單環與其他之單環之於縮合環中之排列位置關係為任意，碳原子1與碳原子2分別屬於不同的非芳香族單環(分別稱為「非芳香族單環

1」及「非芳香族單環2」)時，該非芳香族單環1及非芳香族單環2之於縮合環中的排列位置關係亦為任意。

(2-4-4-2)

式(III)之一態樣的單位結構，可列舉以下所示之式(III-1)。

【化37】



(III-1)

式(III-1)中，

Z為可具有取代基之4~17員之單環、二環、三環或四環式之有機基，構成該有機基的一或複數個單環當中，至少一個單環為非芳香族單環，最多具有4個非芳香族單環。其他之單環為芳香族環，亦可進一步與追加之芳香族單環形成縮合環，而成為五環式以上之多環式有機基。

此處，非芳香族單環係指不為芳香族的單環，典型而言為脂肪族單環(亦可包含脂肪族雜單環)。非芳香族單環，可參照前述(1-5)。

又，芳香族單環或芳香族環，例如與前述(1-3)所例示者相同，可列舉可具有取代基之苯環、萘環、蒽環、茀環

等作為較佳者，該取代基可列舉前述(1-3)所例示者。

非芳香族單環中，可存在有分別表示構成其環狀部分的原子群中之1個碳原子的式(III)中所稱的C、C'[所謂的前述(1-1)中所稱的連結碳原子]。其中，連結碳原子C必定存在，但連結碳原子C'為任意，表示C'之數目的式(III)中之n為0~2，較佳n為0。

X、Y、X'、Y'係相同或相異地表示-CR^1R^2-基，R^1及R^2係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~3之烴基，但僅不過是任意的連結基，因此表示X、Y、X'、Y'之數目(0或1)的x、y、x'、y'亦可均為0。

p、q、p'、q'表示鍵結部位之數目，分別獨立地表示0或1，為0時，意指置換為氫原子。

此等之鍵結部位，原則上係與具有芳香族環之其他結構(相當於單位結構A或C)之芳香族環鍵結，但於聚合物末端係與聚合物末端基[參照後述(2-4-7)]鍵結。

為了形成聚合物鏈，至少必需有2個鍵結部位，因此n為0的情況，p及q為1；n為1的情況，由C及C'(所謂的連結碳原子)延伸的鍵結部位至少存在有1個，以此為前提，p與q之至少一者，及p'與q'之至少任一者為1；同樣地，n為2時，p與q之至少一者，及各自的C'之p'與q'之至少任一者為1。

具有2個以上的鍵結部位時，此等多餘的鍵結部位，例如可認為與聚合物末端基鍵結，或與其他聚合物鏈中之芳香族環鍵結，而形成交聯。

【0060】

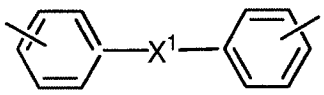
(2-4-4-3)

彼此相同或不同的二個或三個的上述式(III)之結構，亦可與二價或三價之連結基鍵結，而成為二聚體或三聚體結構。

此時，各自的上述式(III)結構中之鍵結部位p或q的一者，係與前述連結基鍵結。此外，n不為0，由連結碳原子C提供一個鍵結部位，及由連結碳原子C'提供至少一個鍵結部位。

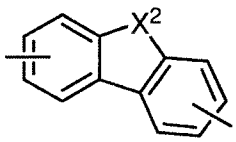
該連結基例如可列舉可作為單位結構A使用的單位結構當中，具有二個或三個芳香族環之連結基，例如可例示下述式之二價或三價之連結基。

【化38】



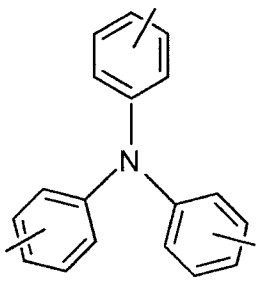
[X^1表示單鍵、亞甲基、氧原子、硫原子、-N(R^1)-，R^1表示氫原子或碳數1~20之烴基(包含鏈狀烴、環狀烴(可為芳香族亦可為非芳香族))]。

【化39】



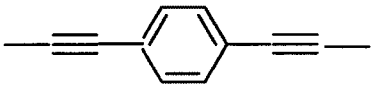
[X^2表示亞甲基、氧原子、-N(R^2)-，R^2表示氫原子或碳數1~10之脂肪族烴基，或碳數5~20之芳香族烴基。

【化４０】



【0061】或者，亦可例示藉由炔化物與酮之加成反應，可與連結碳原子形成共價鍵的下述式般的二價連結基。

【化４１】

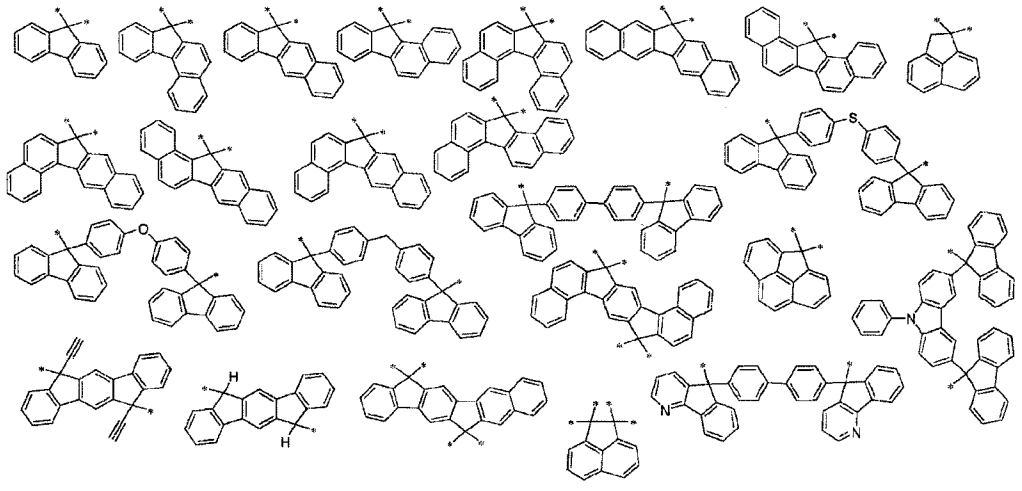


【0062】

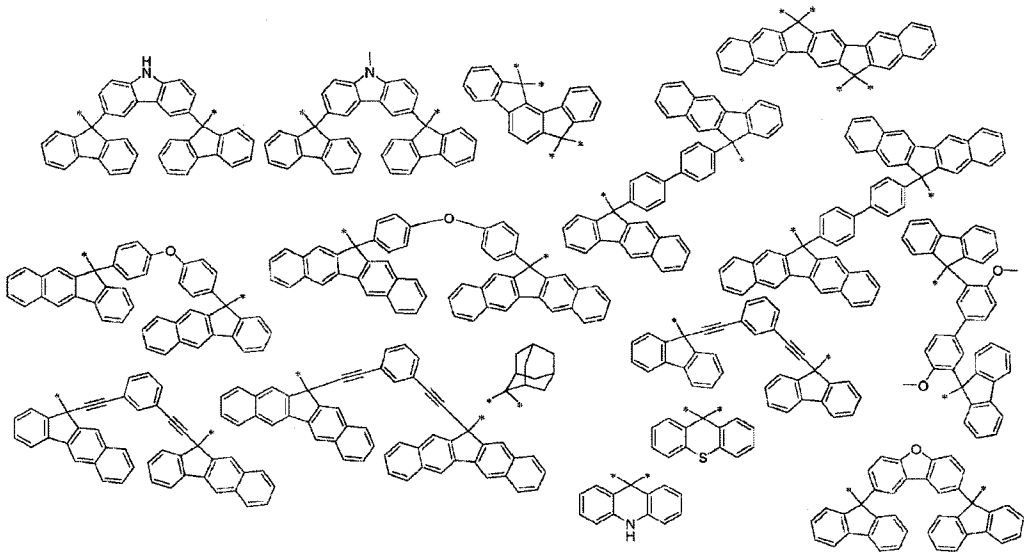
(2-4-4-4)

若列舉若干包含式(III)表示之結構的有機基之具體例子，係如下所述。當然，亦可為於全體的一部分包含例示結構之結構。

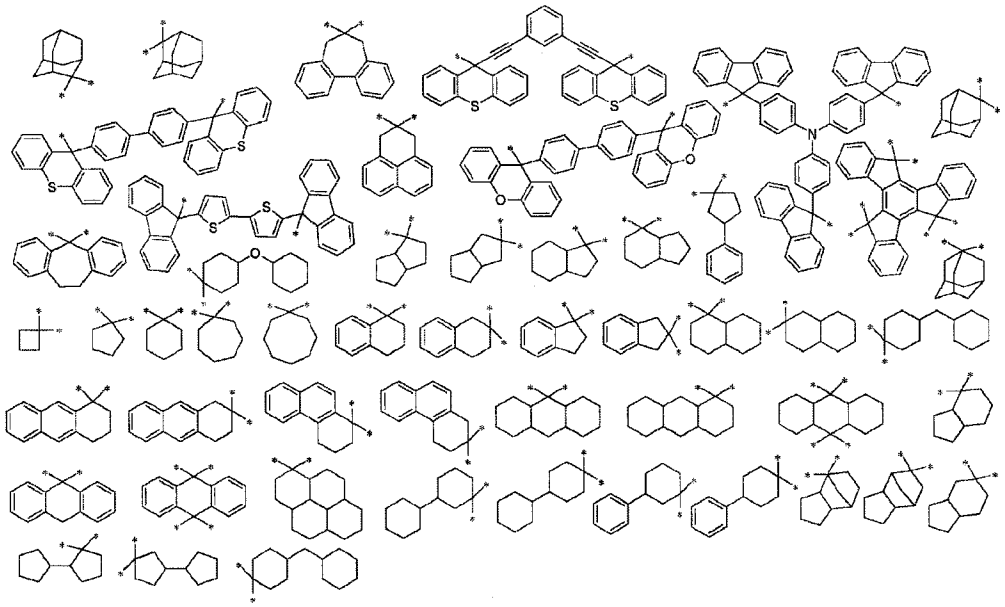
【化４２－１】



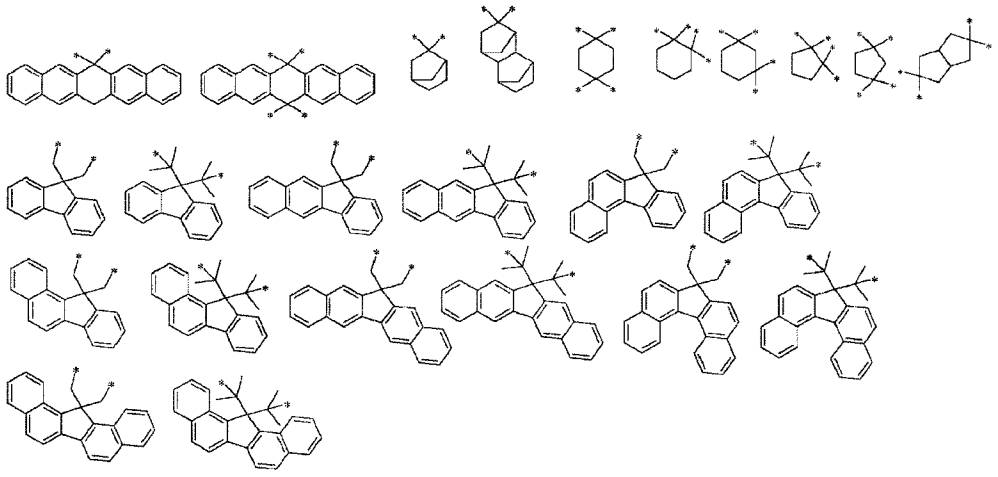
【化４２－２】



【化４２－３】



【化４２－４】



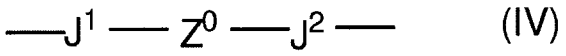
【0063】

(2-4-5)

(2-4-5-1)

單位結構B包含式(IV)

【化４３】



時，

式(IV)中之Z^0之定義中，關於「芳香族環」、「取代基」、「脂肪族環」，係與上述(1-3)、(1-5)中說明的相同。

又，2個芳香族環殘基或脂肪族環殘基經單鍵連結而得的有機基，可列舉聯苯基、環己基苯基、雙環己基等之二價之殘基。

J^1及J^2之定義中，「2價有機基」較佳為可具有羥基或鹵基(例如氟)作為取代基之碳原子數1~6之直鏈或分支之伸烷基。直鏈伸烷基，例如可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙

基、伸丁基、伸戊基、伸己基。

【0064】

(2-4-5-2)

彼此相同或不同的二個或三個之上述式(IV)之結構，亦可與二價或三價之連結基鍵結，而成為二聚體或三聚體結構。

此時，各自的上述式(IV)之結構中之2個鍵結部位中的一者，係與前述連結基鍵結。

該連結基例如可列舉可作為單位結構A使用的單位結構當中，具有二個或三個芳香族環之連結基。

具體的二價或三價之連結基之例子，可參照前述(2-4-4-3)。

【0065】

(2-4-5-3)

再者，式(IV)中係包含含有芳香族環的態樣，因此該態樣的情況，若式(IV)之芳香族環與其他單位結構B鍵結，並且以式(IV)之一方的鍵結部位與單位結構A之芳香族環鍵結，則亦可作為與複合單位結構A-B等價之一個單位結構C，而與至少1個複合單位結構AB進行置換。

因此，於包含式(IV)表示之結構的單位結構中，亦可包含如此之單位結構C。此時，可認為式(IV)之另一方的鍵結部位，例如係鍵結於聚合物末端基，或與其他聚合物鏈中之芳香族環鍵結，而形成交聯。

如此之單位結構C之態樣，係於後述(2-4-6)，就式(V)

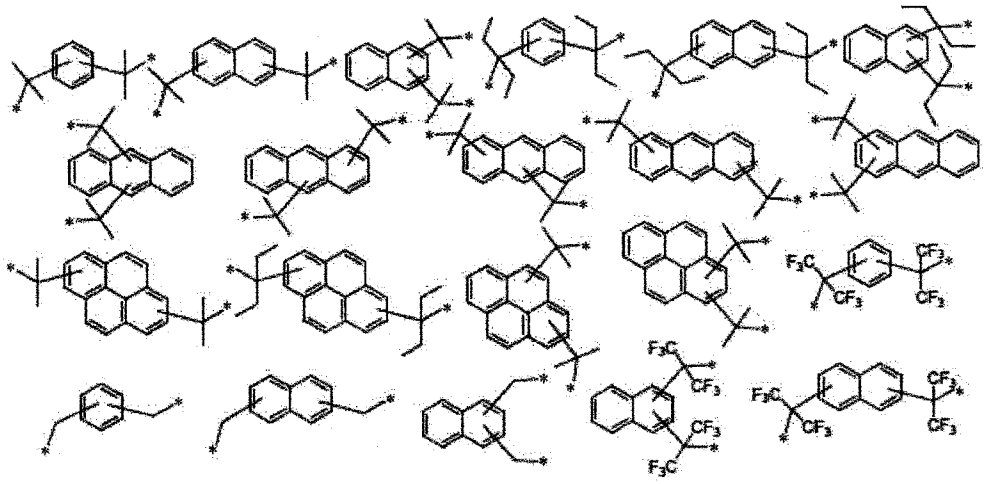
而言更具體地說明。

【0066】

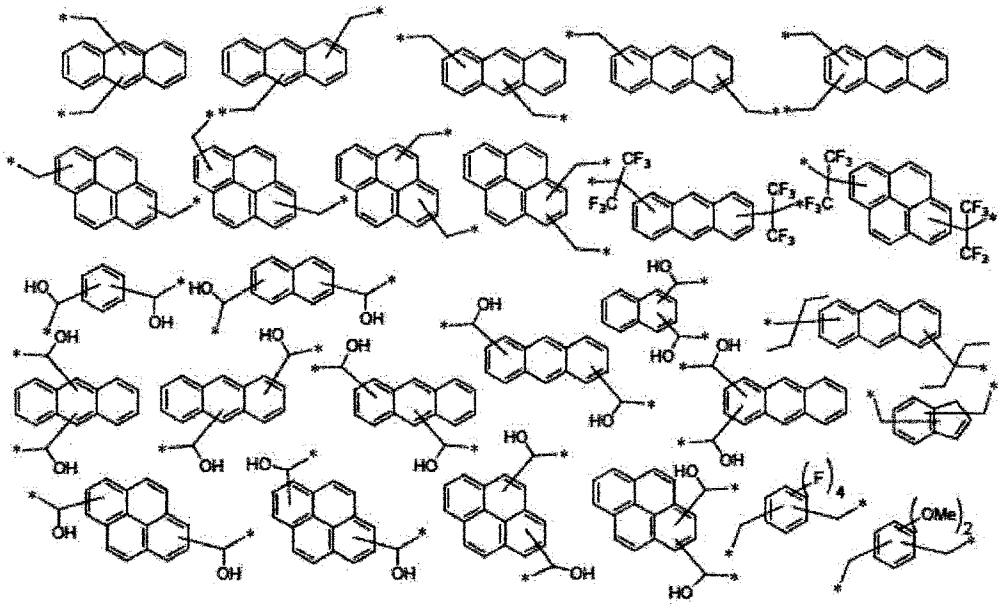
(2-4-5-4)

若列舉若干包含式(IV)表示之結構的單位結構之具體例子，係如下所述。*表示與單位結構A之鍵結部位。當然，亦可為於全體的一部分包含例示結構之單位結構。

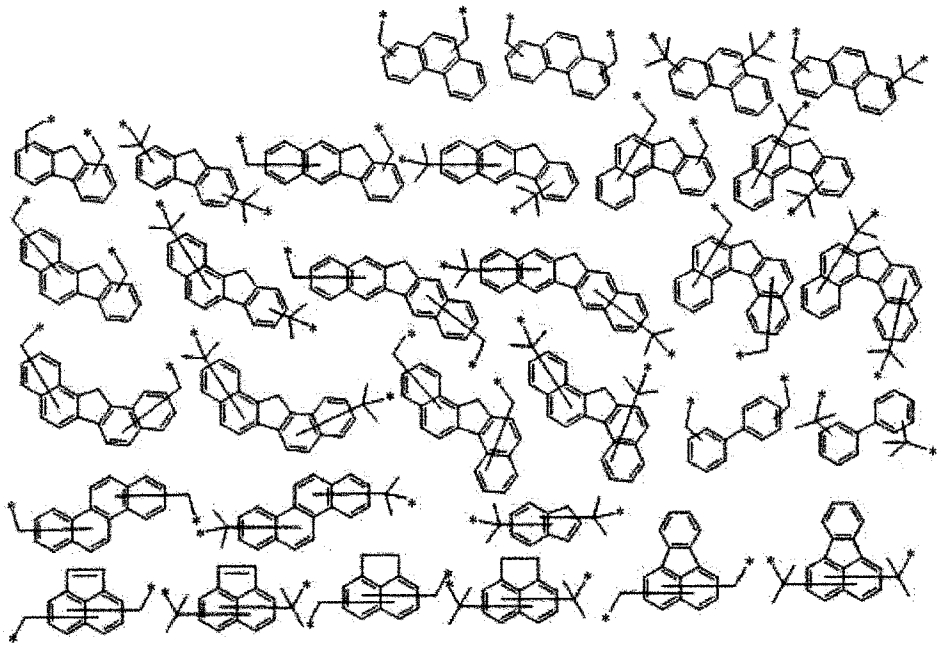
【化44－1】

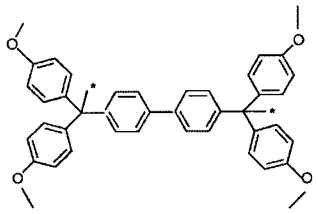


【化44－2】



【化４４－３】





【0067】

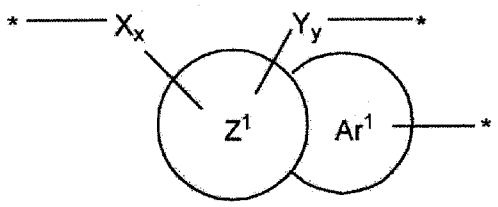
(2-4-6)

(2-4-6-1)

與前述(2-4-3-3)、(2-4-5-3)之態樣同樣地，前述式(III)的Z包含芳香族環Ar^1時，作為由該式(III)衍生，可與複合單位結構A-B之至少一部分進行置換的與複合單位結構A-B等價之一個單位結構C，可列舉包含下述式(V)的結構之單位結構。

【0068】

【化45】



(V)

式(V)中，

Z^1表示至少1個非芳香族單環、Ar^1表示與Z^1的非芳香族單環形成縮合環之至少1個芳香族單環，就Z及Ar^1全體而言，係構成可具有取代基之碳數8~25之二環、三環、四環或五環式之縮合環。而此處所稱的碳數，意指僅有構成取代基以外的二環、三環或四環式之縮合環的環骨架之碳原子之數目，不包含前述二環、三環或四環式之縮合環為雜環時之構成雜環的雜原子之數目。

【0069】於前述二環、三環、四環或五環式有機基上，亦可進一步與1或複數個芳香族環形成縮合環，而成為六環式以上，該六環式以上之縮合環之碳數較佳為40以下，此處所稱的碳數，意指僅有構成取代基以外的前述五環式以上之縮合環的環骨架之碳原子之數目，不包含前述六環式以上之縮合環為雜環時之構成雜環的雜原子之數目。

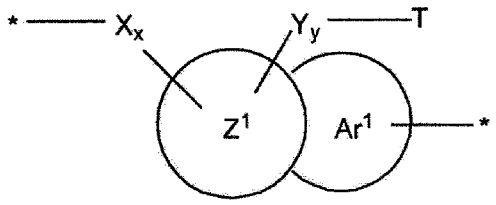
【0070】又，該環狀有機基中，屬於Z^1的1或2個以上之非芳香族單環及屬於Ar^1的1或2個以上之芳香族單環的順序位置關係包含任意者。例如，屬於Z^1的非芳香族單環有2個以上、屬於Ar^1的芳香族單環有2個以上時，屬於Z^1

的非芳香族單環與屬於Ar^1的芳香族單環，亦可交互排列而形成縮合環。

【0071】又，X、Y、x、y係與式(III)中之定義相同。

【0072】式(V)之一態樣，可列舉下述式(V-1)。

【化46】



(V－1)

[式(V-1)中，

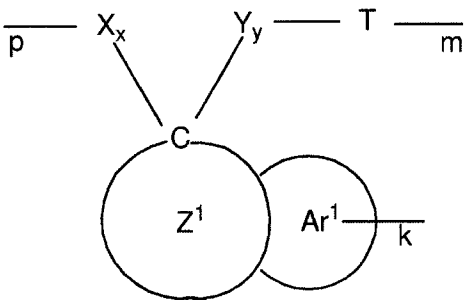
Z^1、Ar^1、X、Y、x及y係與式(V)中之定義相同，

T表示聚合物末端]。

式(V-1)中連結碳原子之一方的鍵結部位，與聚合物末端T(氫原子；羥基、不飽和脂肪族烴基等之各種官能基、末端單位結構A、其他聚合物鏈中之單位結構A等)鍵結時，亦可作為與複合單位結構A-B等價之一個單位結構C，與至少1個複合單位結構A-B進行置換。亦即，亦可藉由使式(V-1)中之前述芳香族環[式(V-1)中之Ar^1]與其他單位結構B鍵結，並且於來自式(V-1)所示之其他連結碳原子的鍵結部位與單位結構A之芳香族環鍵結，來延長聚合物鏈。

或者，式(V)之一態樣，亦可列舉包含下述式(V-2)之結構作為與複合單位結構A-B等價之其他單位結構C的單位結構。

【化47】



(V—2)

此處，式(V-2)中，

Z^1表示至少1個非芳香族單環、Ar^1表示至少1個芳香族單環，就Z及Ar^1全體而言，係構成作為可具有取代基之8~17員之二環式以上之縮合環的環狀有機基。該環狀有機基中之各芳香族單環及非芳香族單環之排列/順序包含任意者。

此處，關於「非芳香族單環」、「芳香族單環」或「芳香族環」，係於前述(1-3)、(1-5)中說明。

非芳香族單環中，可存在有表示構成其環狀部分的原子群中之1個碳原子的式(V-2)中所稱的C[所謂的前述(1-1)中所稱的連結碳原子]。

X、Y係相同或相異地表示$-CR^1R^2-$基，R^1及R^2係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~3之烴基，但僅不過是任意的連結基，因此表示X、Y之數目(0或1)的x、y亦可均為0。

T表示聚合物末端基或芳香族環殘基Ar^2，關於該芳香族環殘基，係同前述(2-4-4-1)。

【0073】p表示用以與單位結構A之芳香族環(亦可包含單位結構C中之芳香族環)形成共價鍵的1個鍵結部位。

另一方面，k、m表示用以與單位結構B(亦可包含單位結構C)形成共價鍵的鍵結部位之數目，分別獨立地，k表示0~2、m表示0或1，k及m之至少一者不為0(k、m為0時，意指鍵結部位置換為氫原子)。

因此，式(V-2)，亦可作為與複合單位結構A-B等價之一個單位結構C，置換為複合單位結構A-B之至少一部分。

再者，k為2的情況，或k為1且m為1的情況，多餘的鍵結部位係與聚合物末端基或其他聚合物鏈形成交聯。

【0074】

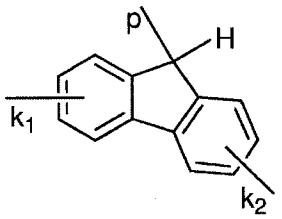
(2-4-6-2)

說明更具體的結構即包含式(V)、特別是(V-1)或(V-2)的結構之單位結構C。

例如，下述結構，係T為末端基之氫原子，藉由p與k_1，或p與k_2，可成為與複合單位結構A-B等價之1個單位結構C。

再者，藉由k_1與k_2，亦可作為單位結構A而發揮功能。

【化48】

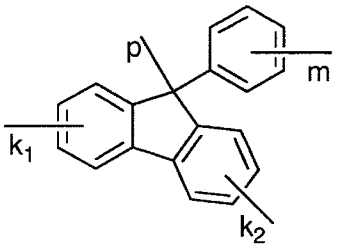


又，下述之結構例中，係顯示T為苯基之例子。該例子中，藉由p與k_1、p與k_2，或p與m，可成為與複合單位結

構A-B等價之1個單位結構C。

再者，藉由k_1與k_2、k_1與m，或k_2與m，亦可作為單位結構A而發揮功能。

【化49】



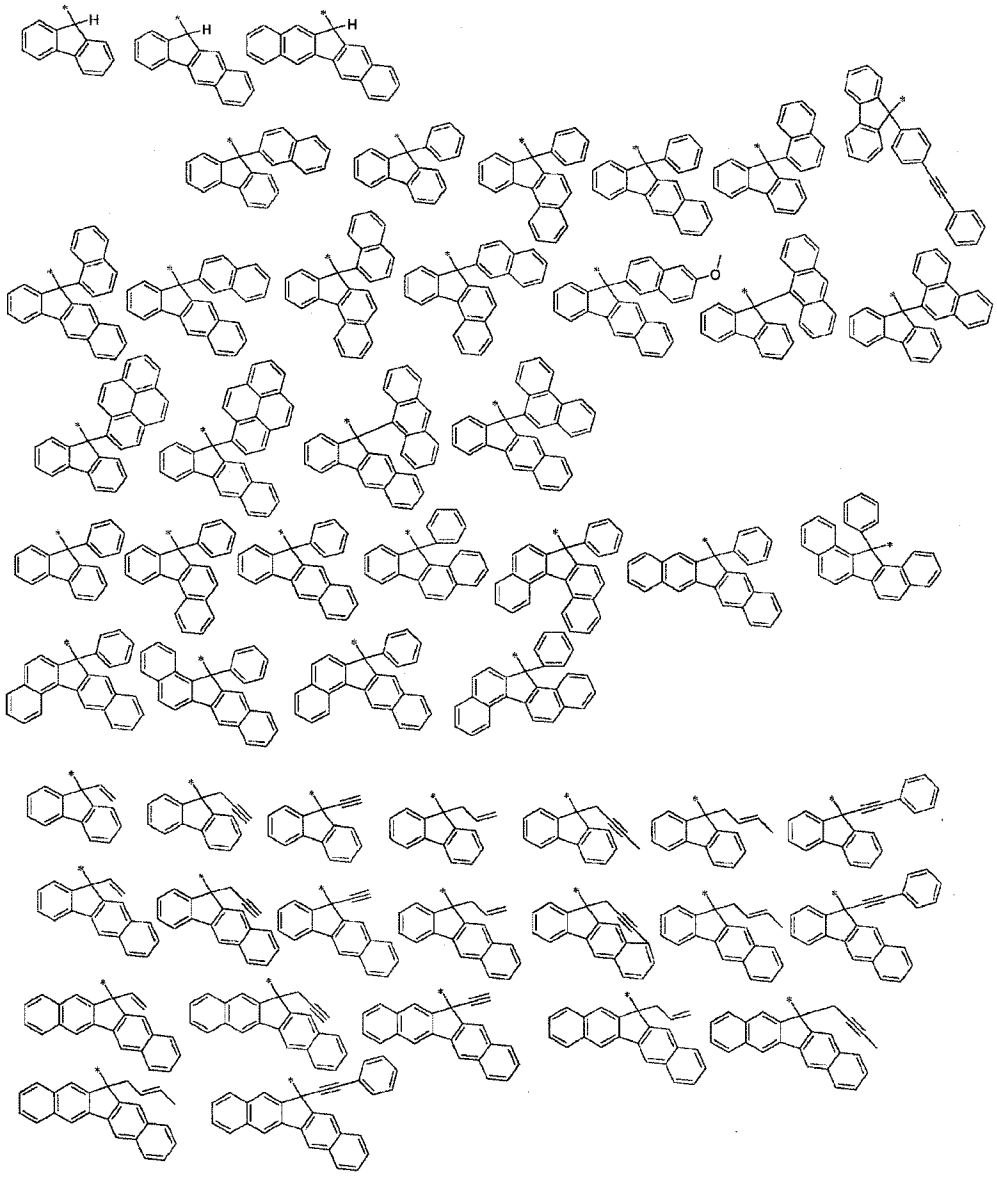
【0075】

(2-4-6-3)

若列舉若干式(V)之單位結構C(與複合單位結構A-B等價之1個單位結構)之具體例子，係如下所述。*表示與單位結構A之鍵結部位。

單位結構C中，另外地，與單位結構B鍵結之鍵結部位係從此等結構中之芳香族環延伸，但下述之具體例子中，係省略該鍵結部位。當然，亦可為於全體的一部分包含例示結構之單位結構。

【化５０】



再者，上述具體例子中，鍵結部位未從芳香族環延伸時，則為聚合物末端之具體例子。

【0076】

(2-4-7)

聚合物末端中，單位結構B係與聚合物末端基形成共價鍵。該聚合物末端基可為亦可不為源自單位結構A之芳香族環。

聚合物末端基，可列舉可具有取代基之碳原子數6~30

之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數1~10之不飽和烴基、羥基或氫原子等。

【0077】

(2-5：酚醛清漆樹脂合成方法)

本案發明之一態樣之酚醛清漆樹脂，可藉由公知之方法調製。

例如，可藉由使H-A-H表示之含芳香族環之化合物與OHC-B、O=C-B、HO-B-OH、RO-B-OR等表示之含氧化合物縮合來調製。此處，式中，-A-相當於單位結構A、-C(B)-或-B-相當於單位結構B。R表示碳原子數約1~3之烷基。含芳香族環之化合物、含氧化合物均可使用1種、亦可組合2種以上使用。該縮合反應中，相對於含芳香族環之化合物1莫耳而言，含氧化合物可使用0.1~10莫耳、較佳為0.1~2莫耳之比例。

縮合反應所用之觸媒，例如可使用硫酸、磷酸、過氯酸等之礦酸類；p-甲苯磺酸、p-甲苯磺酸一水合物、甲磺酸、三氟甲磺酸等之有機磺酸類、蟻酸、草酸等之羧酸類。觸媒之使用量，係依所使用之觸媒之種類而異，相對於含芳香族環之化合物(複數種的情況為該等之合計)100質量份而言，通常為0.001~10,000質量份、較佳為0.01~1,000質量份、更佳為0.05~100質量份。

縮合反應在無溶劑下亦會進行，但通常係使用溶劑進行。作為溶劑，只要可溶解反應基質，且不阻礙反應者則不特別限定。例如可列舉1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二

甲基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、四氫呋喃、四氫吡喃、4-甲基四氫吡喃、二噁烷、1,2-二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、N-甲基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。縮合反應溫度通常為40℃~200℃、較佳為100℃~180℃。反應時間係依反應溫度而異，通常為5分鐘~50小時，較佳為5分鐘~24小時。

本發明之一態樣之酚醛清漆樹脂之重量平均分子量，通常為500~100,000，較佳為600~50,000、700~10,000，或800~8,000。

【0078】

[3.阻劑下層膜形成組成物[7]]

(3-1)

本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物，含有熱酸產生劑、自我交聯性聚合物[1]，及溶劑。亦可任意選擇性地進一步含有交聯劑或界面活性劑。

關於自我交聯性聚合物[1]，已於前述[2.自我交聯性聚合物[1]]中說明。

【0079】

(3-2：熱酸產生劑)

(3-2-1)

在不損及本發明之效果的範圍，可使用任意之熱酸產生劑，較佳可使用下述式(一)之熱酸活性劑。

【化51】

$$[(A^1(SO_3)_n]^{n-}(B^1H)^{n+} \qquad (一)$$

此處，式(一)中，

A^1為可經取代之直鏈、分支，或環狀之飽和，或不飽和之脂肪族烴基、可經取代之芳香族環殘基，較佳為甲基、三氟甲基、萘基、降莰基甲基、二甲基苯基或甲苯基。

此處，關於「芳香族環」及「殘基」，分別可參照前述(1-3)及(1-2)。

式(一)中，n表示磺酸陰離子基之數目，其係1或2，較佳為1。

式(一)中，B^1為一種或二種以上之對鹽，其係一元鹽，或表示二元鹽或三元鹽之一元鹽部分。因此，B^1為二元鹽或三元鹽的情況，相當於B^1者有二個或三個，其彼此進行共價鍵結。

此外，A^1與B^1亦可經單鍵或連結基連結。對鹽B^1中，較佳至少一種以上的鹽具有大於吡啶之pKa。

再者，本發明中，具有大於吡啶之pKa的鹽，較佳為具有6.5以上之pKa的鹽之具體例子，可列舉N-甲基嗎啉、N,N-二乙基苯胺、N-異丁基嗎啉、N-烯丙基嗎啉等。

【0080】於pKa之測定，例如可藉由電位差滴定法[例如參照S.Xu et al., “Dissociation constants of alkanolamines”, Can. J. Chem.71, 1048 (1993)]，測定於水中之pKa值、較佳為於25℃水中之pKa值來進行比較。亦可參考R.Linnell, J. Org. Chem. 1960, 25, 2, 290-290；小竹無二雄監修：“大有機化學別卷2，有機化學常數便覽”, p.584(1963), (朝倉

書店)；H.K.Hall Jr. et al., Tetrahedron Letters 53 (2012) 1830-1832等。

【0081】

(3-2-2)

較佳為，前述(3-2-1)之式(一)中之對鹼B^1為$R^IR^{II}R^{III}N$。

[式中，

R^I及R^{II}係分別獨立地表示氫原子、可經取代之直鏈，或分支之飽和，或不飽和之脂肪族烴基，

R^I與R^{II}可隔著雜原子或不隔著雜原子地形成環，或亦可隔著芳香族環而形成環，雜原子較佳為氧原子、氮原子或硫原子，

R^{III}表示氫原子、可經取代之芳香族環殘基，或可經取代之直鏈，或分支之飽和，或不飽和之脂肪族烴基，

R^I與R^{II}未形成環時，R^{III}為氫原子或可經取代之芳香族環殘基]。

更佳為，成分(a)之式(一)中之對鹼B^1，為

【化52】

$$R^1R^2R^3N \qquad (二)$$

[式(二)中，

R^1及R^2係分別獨立地表示可經取代之直鏈，或分支之飽和，或不飽和之脂肪族烴基，

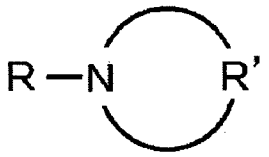
R^3表示氫原子、可經取代之芳香族基，較佳為可經取

代之苯基、萘基、蒽基、芘基，或菲基]，

或

下述式(三)之環狀胺化合物：

【化53】



(三)

[式(三)中，

R為

氫原子；

硝基、氰基、胺基、羧基、羥基、醯胺基、醛基、(甲基)丙烯醯基、鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)，或碳數1~10之烷氧基可取代的碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數2~10之炔基、碳數1~10之羥基烷基、碳數6~40之芳基、含醚鍵之有機基、含酮鍵之有機基，或含酯鍵之有機基；或

組合該等而得之基，

R'為芳香族環且為與式(三)中之環狀胺之環縮合而得的芳香族環，或

【化54】

$$-(R^a)_n-X-(R^b)_m-$$ ，

R^a及R^b係分別獨立地表示可經取代之伸烷基，

X為O、S、SO_2、CO、CONH、COO，或NH，

n及m係分別獨立為2、3、4、5或6]

表示之鹼。

較佳為，式(三)中之R，為氫原子、甲基、乙基、異丁基、烯丙基，或氰基甲基。

又，較佳為，式(II)中之R’，係以

【化55】

$$-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$$

表示，且n及m係分別獨立為2、3、4、5或6。

【0082】

(3-2-3)

前述(3-2-1)之式(一)之A^1之定義中，或前述(3-2-2)之$R^IR^{II}R^{III}N$中之R^I、R^{II}、R^{III}之定義中，或$R^1R^2R^3N$中之R^1、R^2之定義中，「直鏈、分支之飽和之脂肪族烴基」，例如可列舉甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基等。

【0083】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^1中，「環狀之

飽和之脂肪族烴基」，例如可列舉環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基及2-乙基-3-甲基-環丙基等。

【0084】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^1之定義中，或前述(3-2-2)之$R^IR^{II}R^{III}N$中之R^I、R^{II}、R^{III}之定義中，或式(二)中之R^1、R^2之定義中，「直鏈、分支之不飽和之脂肪族烴基」，例如可列舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-n-丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二

甲基-2-丙烯基、1-i-丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-n-丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-n-丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-s-丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-i-丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-i-丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-n-丙基-1-丙烯基、1-n-丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-t-丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-i-丙基-1-丙烯基、1-i-丙基-2-丙烯基等。

【0085】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^1之定義中，「環狀之不飽和之脂肪族烴基」，例如可列舉1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲

基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基及3-環己烯基等。

【0086】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^1之定義中，或前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中，「芳香族環殘基」當中，芳香族烴基，例如可列舉苯基、o-甲基苯基、m-甲基苯基、p-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、o-氯苯基、m-氯苯基、p-氯苯基、o-氟苯基、p-氟苯基、o-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、p-硝基苯基、p-氰基苯基、α-萘基、β-萘基、o-聯苯基、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-芘基、2-芘基及3-芘基等。

【0087】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^1之定義中，「芳香族環殘基」當中，芳香族雜環殘基，例如可列舉呋喃基、硫苯基、吡咯基、咪唑基、吡喃基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、吡咯啶基、哌啶基、哌嗪基、嗎啉基、喔啶基、吲哚基、吲唑基、喹啉基、異喹啉基、苯并哌喃基、噻噁基、異噻唑基、吩噁嗪基、呫噸基、吖啶基、啡嗪基、咔唑基等。

【0088】$R^{I}R^{II}R^{III}N$中之R^{III}之定義中，或$R^{1}R^{2}R^{3}N$中之R^{3}之定義中，「芳香族環」或「芳香族環」亦與上述例示的相同。

【0089】又，前述(3-2-1)之式(一)之A^{1}之定義中，或前述(3-2-2)之$R^{I}R^{II}R^{III}N$中之R^{I}、R^{II}、R^{III}之定義中，或前述(3-2-2)之式(二)中之R^{1}、R^{2}、R^{3}之定義中，或前述(3-2-2)之R^{a}、R^{b}之定義中，「可經取代」所對應的取代基，例如可列舉硝基、胺基、氰基、磺基、羥基、羧基、醛基、炔丙基胺基、炔丙氧基、鹵素原子、碳原子數1~10之烷氧基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、碳原子數2~10之炔基、碳原子數6~40之芳基、含醚鍵之有機基、含酮鍵之有機基、含酯鍵之有機基，或該等之組合。

【0090】再者，關於前述含醚鍵之有機基、含酮鍵之有機基、含酯鍵之有機基，可參照後述(3-2-4)之例示。

【0091】前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「烷氧基」，例如可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙

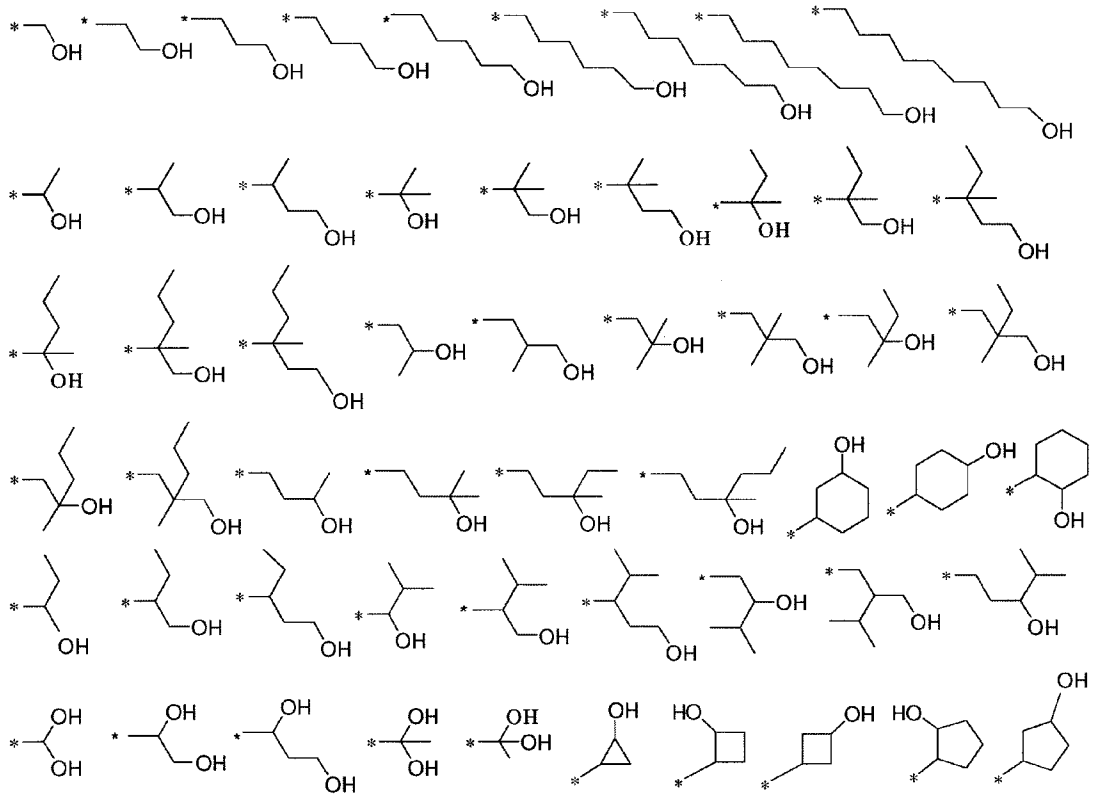
基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基，及1-乙基-2-甲基-n-丙氧基等。

【0092】前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中，或R^a、R^b之定義中之「伸烷基」，可例示該項目(3-2-3)中之前述「直鏈、分支之飽和之脂肪族烴基」及「環狀之飽和之脂肪族烴基」中例示的烷基之氫原子置換為追加的鍵結部位所得之伸烷基。

【0093】又，前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「烯基」，可參照該項目(3-2-3)中之前述「直鏈、分支之不飽和之脂肪族烴基」及「環狀之不飽和之脂肪族烴基」之例示。

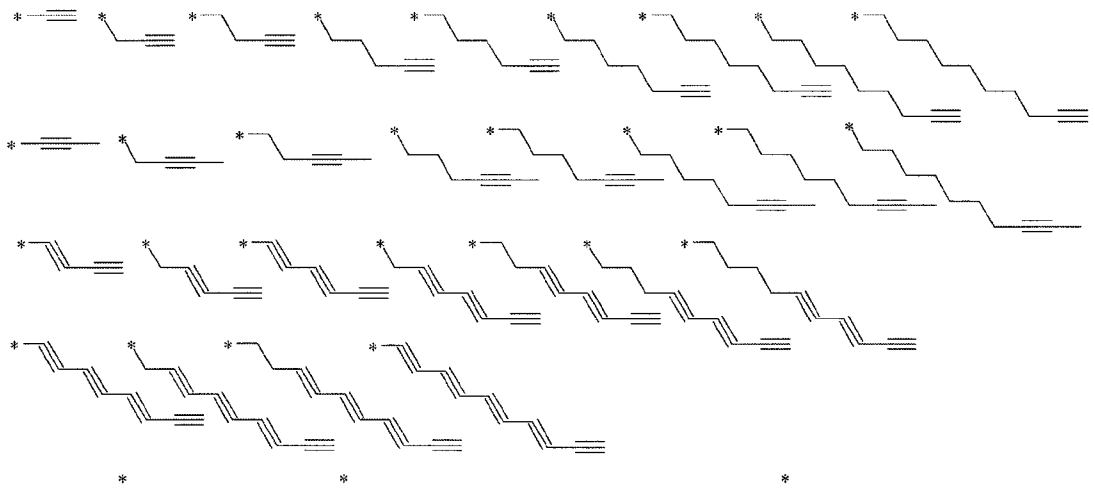
【0094】又，關於前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「羥基烷基」，例如可例示如下述之有機基。式中之*表示鍵結部位延伸的碳原子。

【化５６】



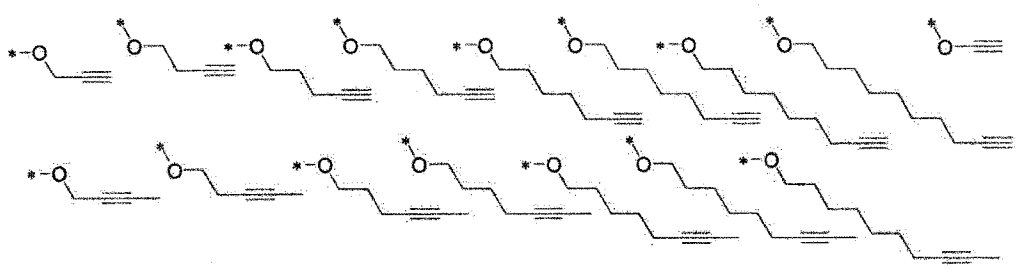
【0095】又，關於前述(3-2-2)之式(II)之R之定義中之「炔基」，包含鍵結於脂肪族烴鏈之態樣(鍵結於鏈之末端，或插入於鏈之中間部分)，或於前述態樣中進一步包含雜原子(氧原子、氮原子等)之態樣，或連結有複數個炔基之態樣等，例如可例示如下述之有機基。式中之*表示鍵結部位延伸的碳原子。

【化５７】

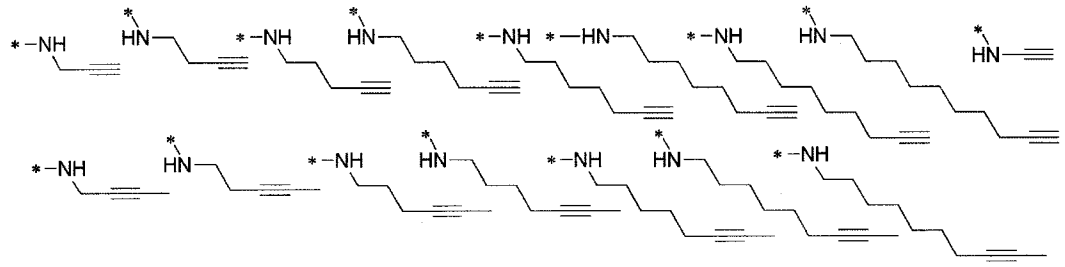


【0096】以下之例子，為雜原子鍵結於R之鏈之中間部分之態樣。

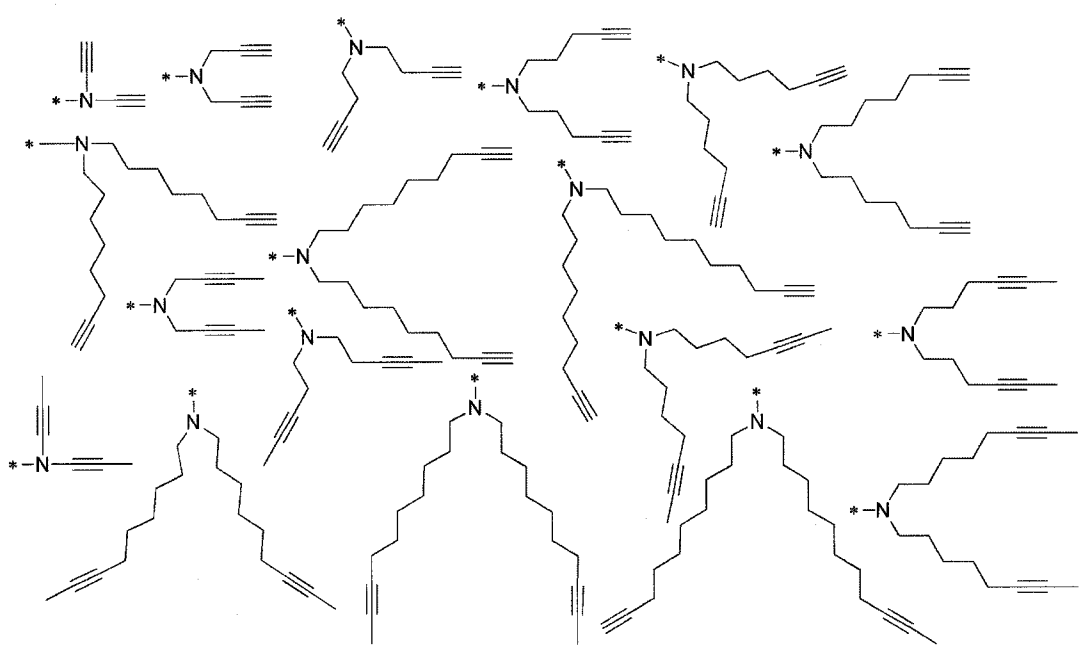
【化５８－１】



【化５８－２】



【化５８－３】



【0097】

(3-2-4)

前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「含醚鍵之有機基」，可為R^{11}-O-R^{11}(R^{11}各自獨立表示甲基、乙基等之碳數1~6之烷基、伸烷基，或苯基、伸苯基、萘基、伸萘基、蒽基、芘基)表示之醚化合物之殘基，例如可列舉包含甲氧基、乙氧基、苯氧基的含醚鍵之有機基。

前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「含酮鍵之有機基」，可為R^{21}-C(=O)-R^{21}(R^{21}各自獨立表示甲基、乙基等之碳數1至6之烷基、伸烷基，或苯基、伸苯基、萘基、伸萘基、蒽基、芘基)表示之酮化合物之殘基，例如可列舉包含乙醯氧基或苄醯基的含酮鍵之有機基。

前述(3-2-2)之式(三)之R之定義中之「含酯鍵之有機基」，可為R^{31}-C(=O)O-R^{31}(R^{31}各自獨立表示甲基、乙基等之碳數1~6之烷基、伸烷基，或苯基、伸苯基、萘基、

伸萘基、蒽基、芘基)表示之酯化合物之殘基，例如可列舉甲基酯或乙基酯、苯基酯等之含酯鍵之有機基。

【0098】

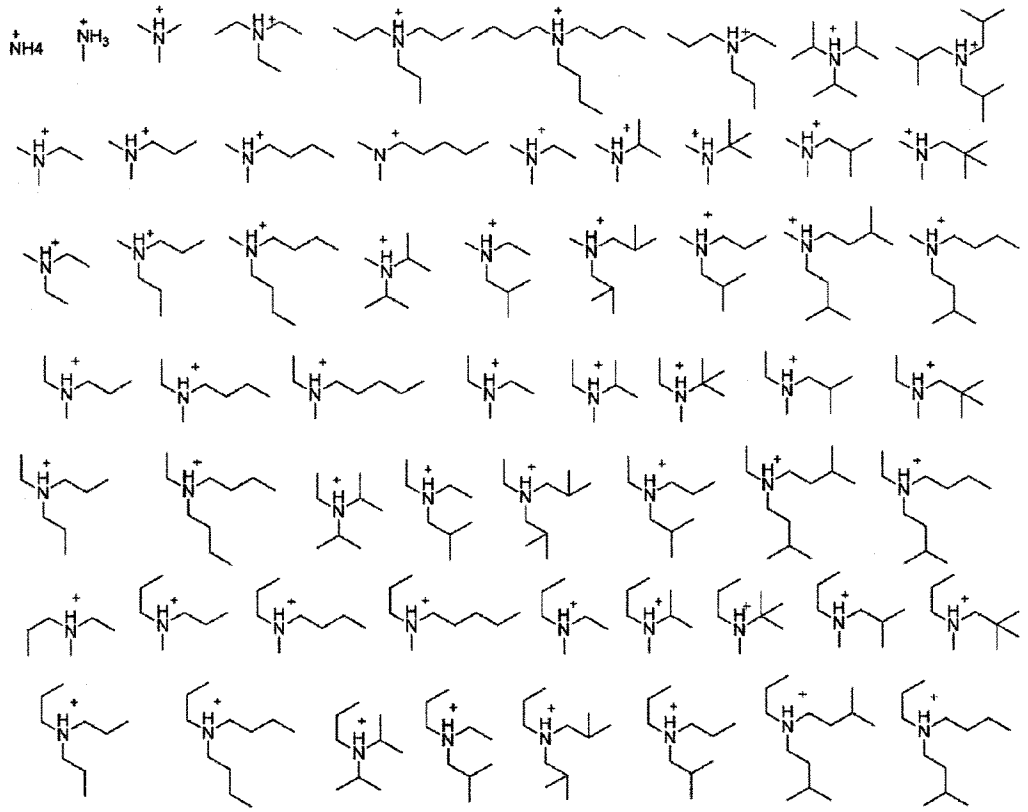
(3-2-5)

式(一)表示之熱酸產生劑，可列舉將下述所示之對鎓陽離子之例子與磺酸陰離子之例子的至少各1者以電荷成為中性的方式予以任意組合而得者，但不限定於此等。

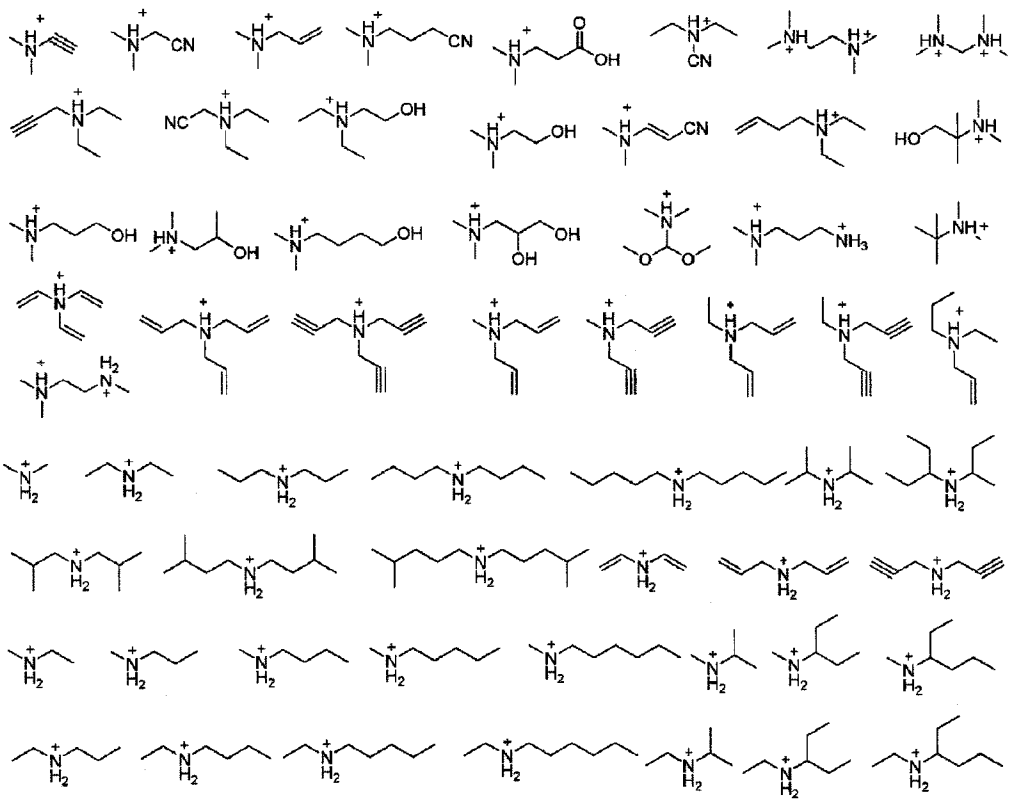
【0099】

(3-2-5-1：對鎓陽離子之例子)

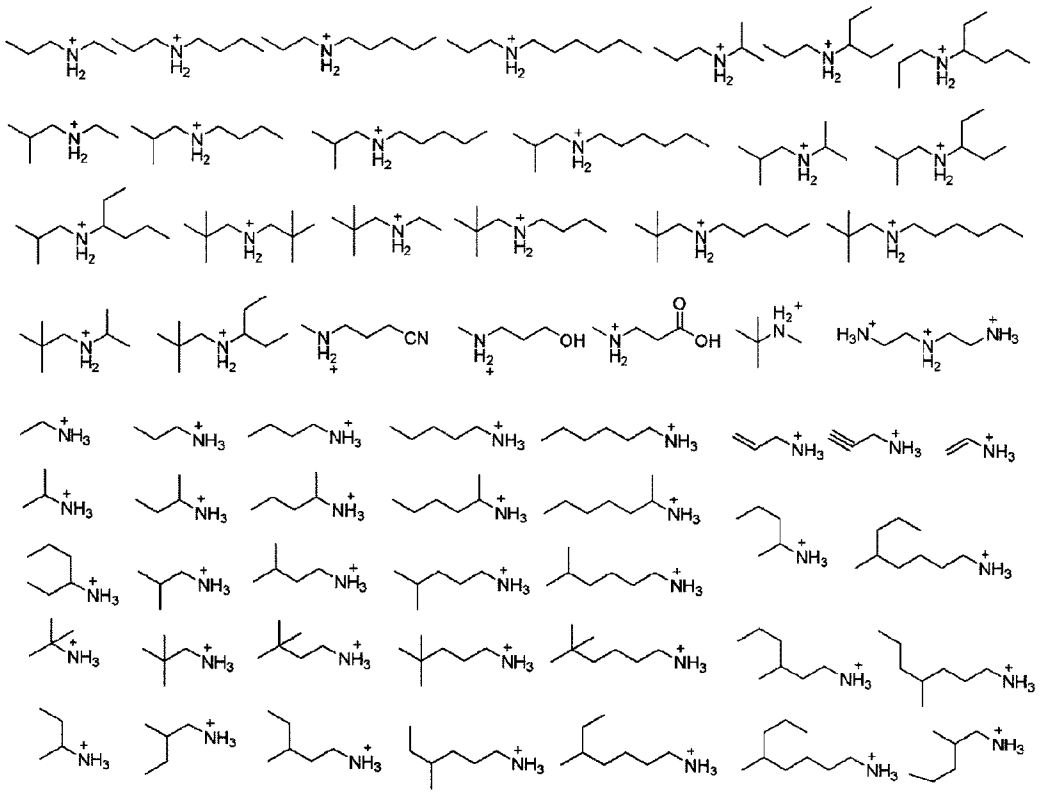
【化59－1】



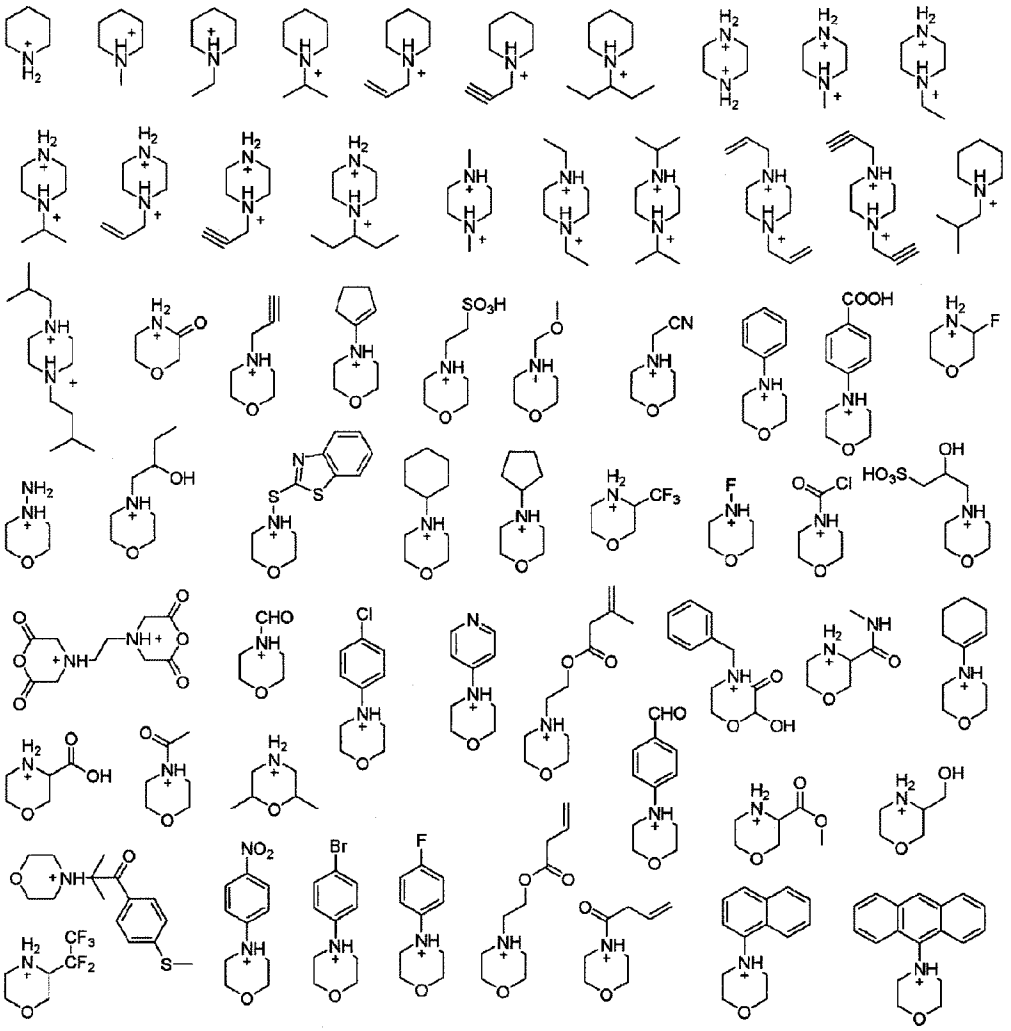
【化５９－２】



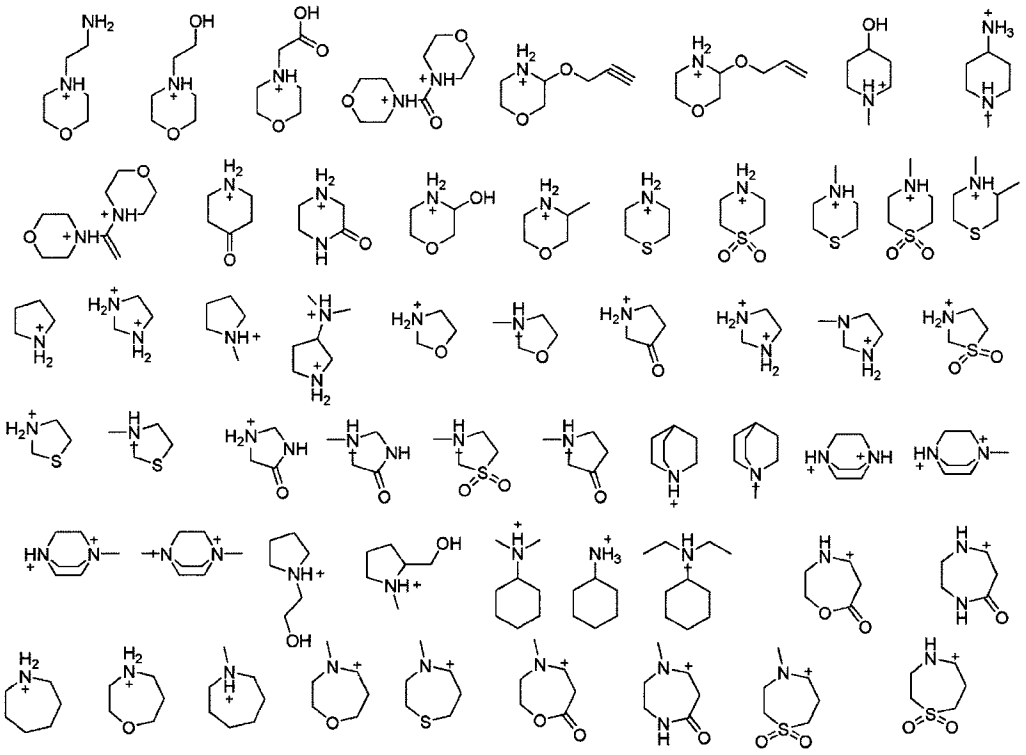
【化５９－３】



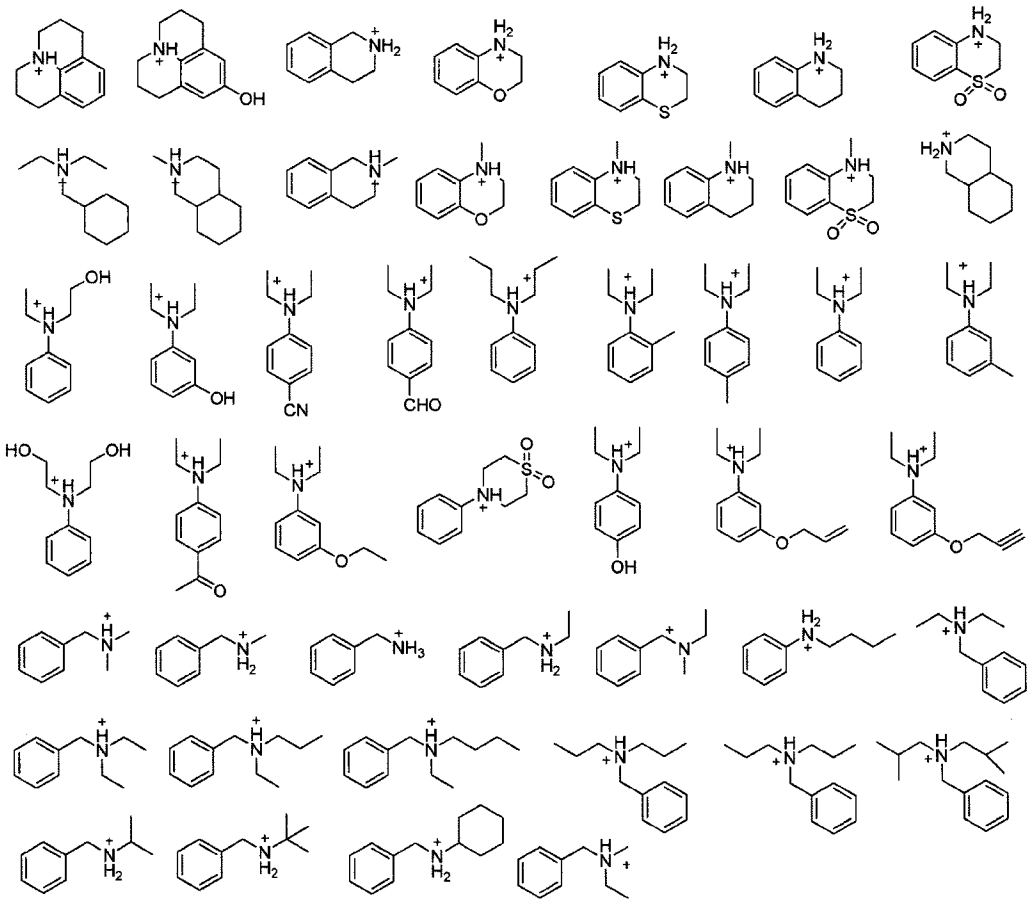
【化５９－４】



【化５９－５】



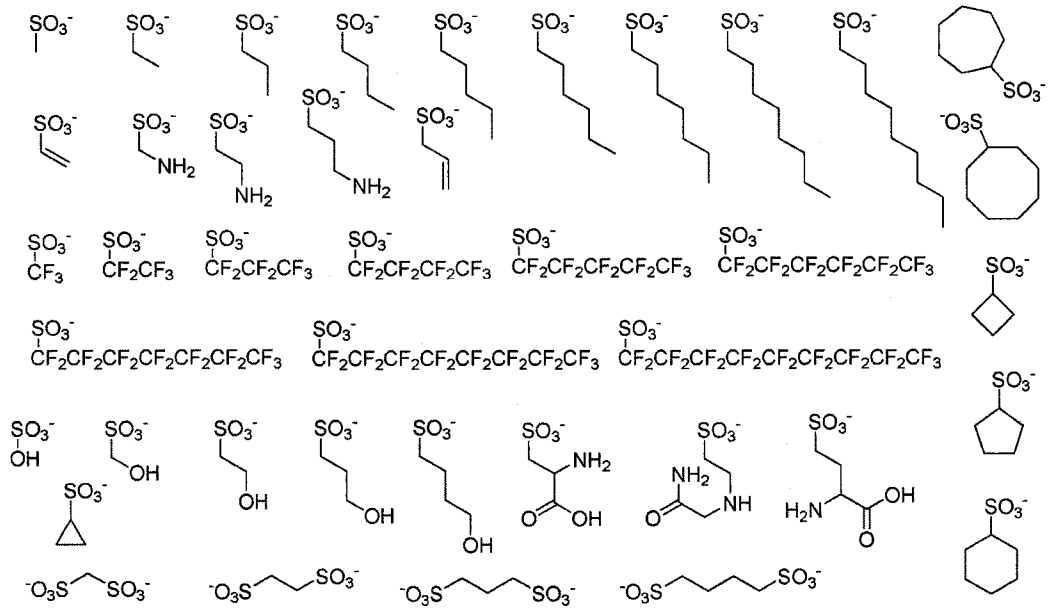
【化５９－６】



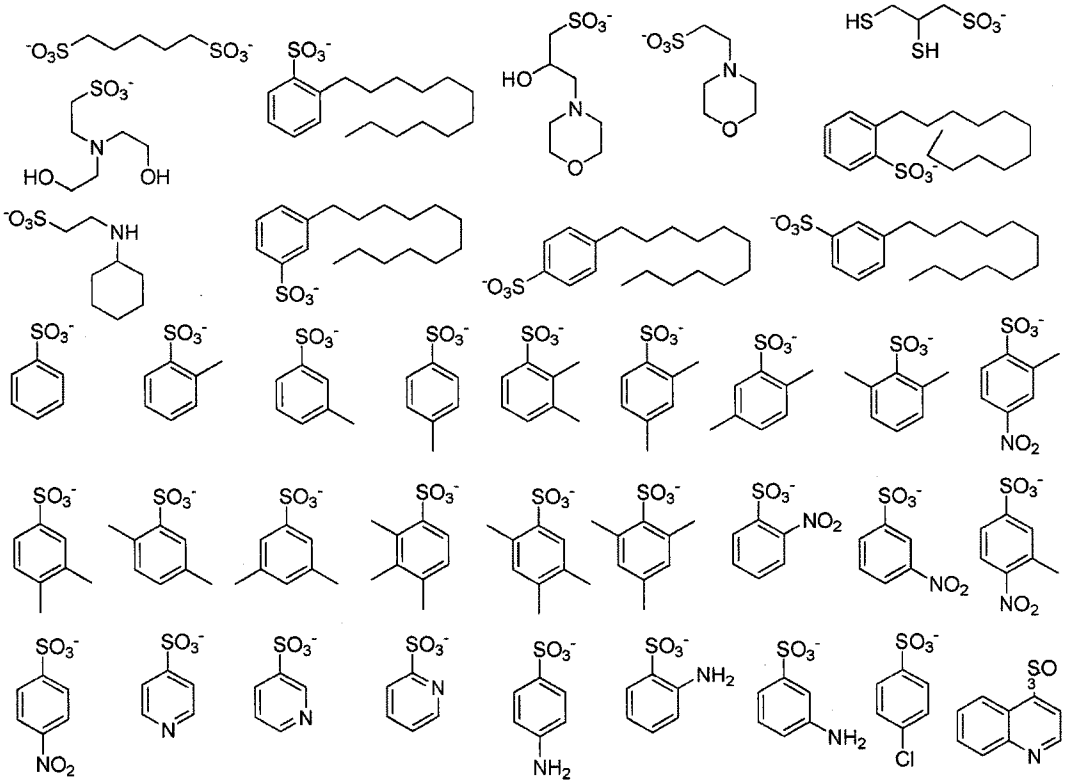
【0100】

(3-2-5-2：磺酸陰離子之例子)

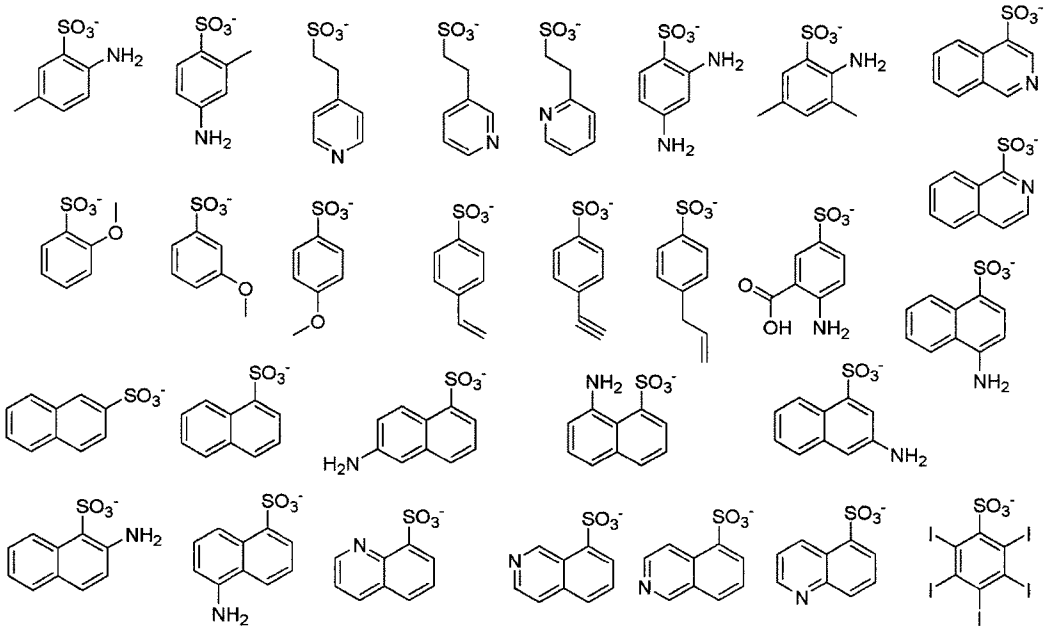
【化60－1】



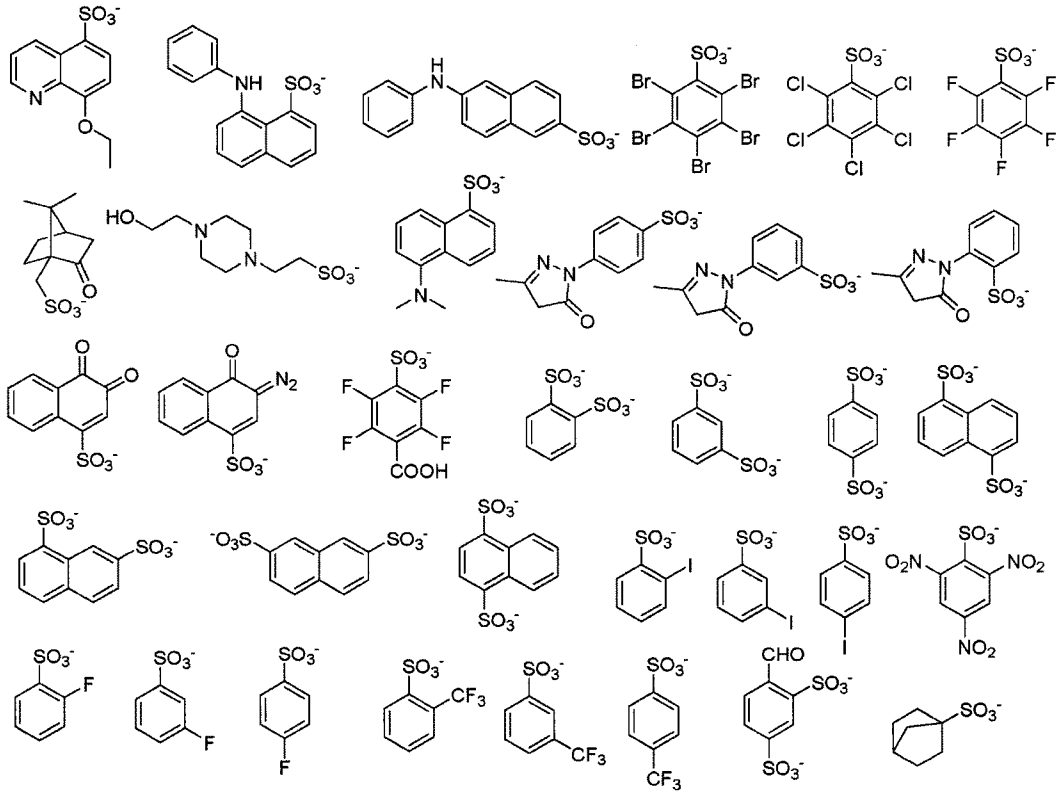
【化60－2】



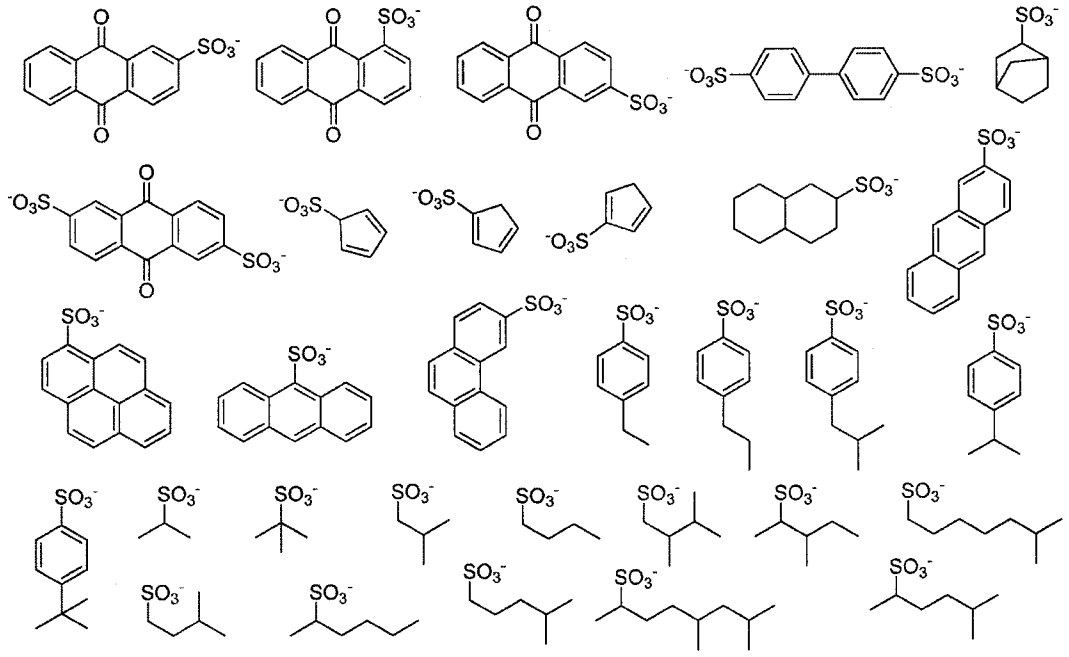
【化６０－３】



【化６０－４】



【化６０－５】

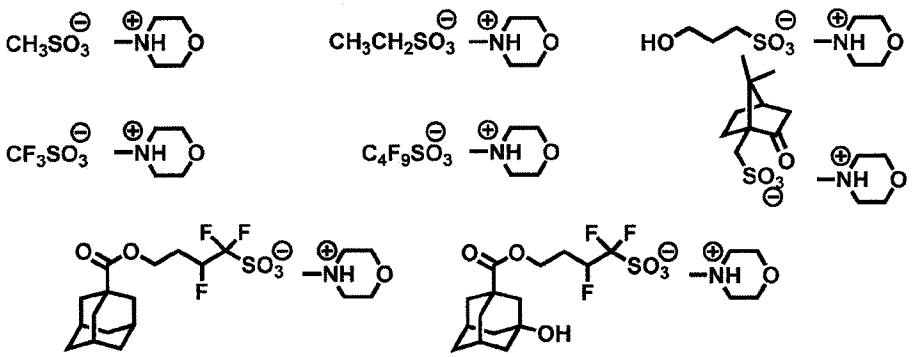


【０１０１】

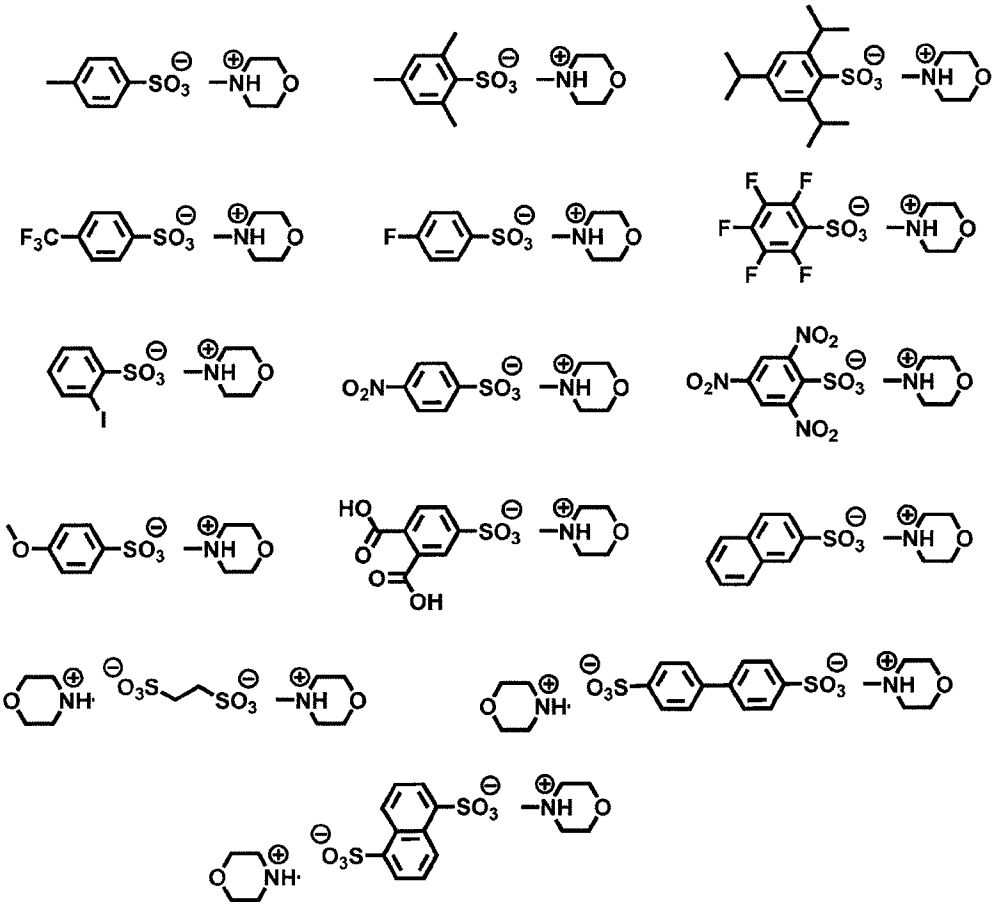
(3-2-6)

更具體而言，可列舉以下的對鎓陽離子與磺酸陰離子之組合的熱酸產生劑之例子，但不限定於此等。

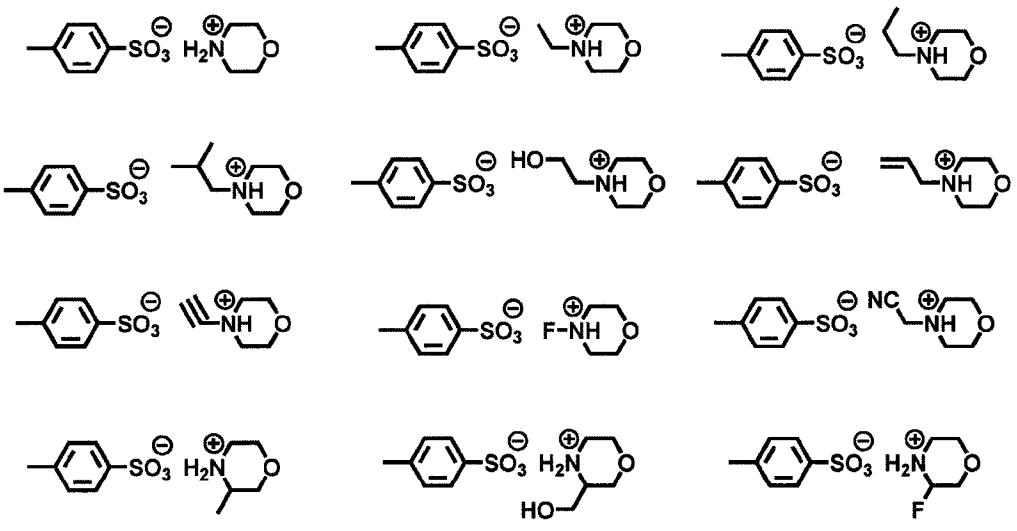
【化６１－１】



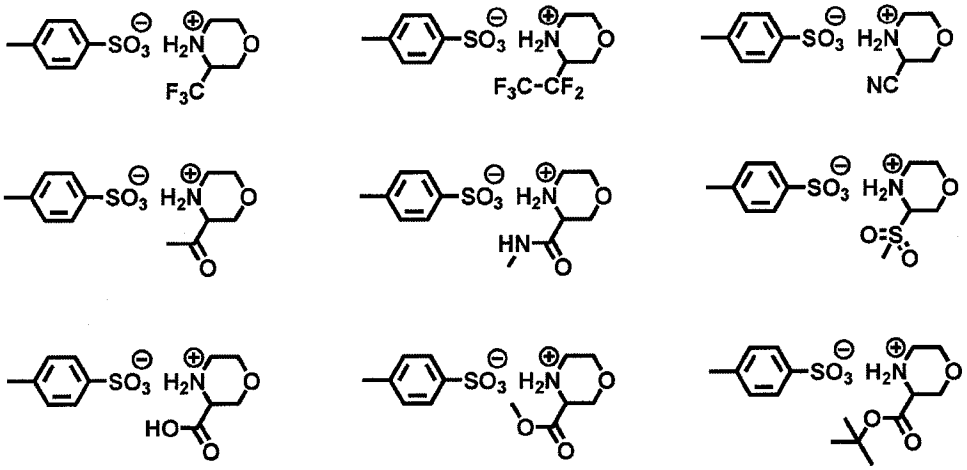
【化６１－２】



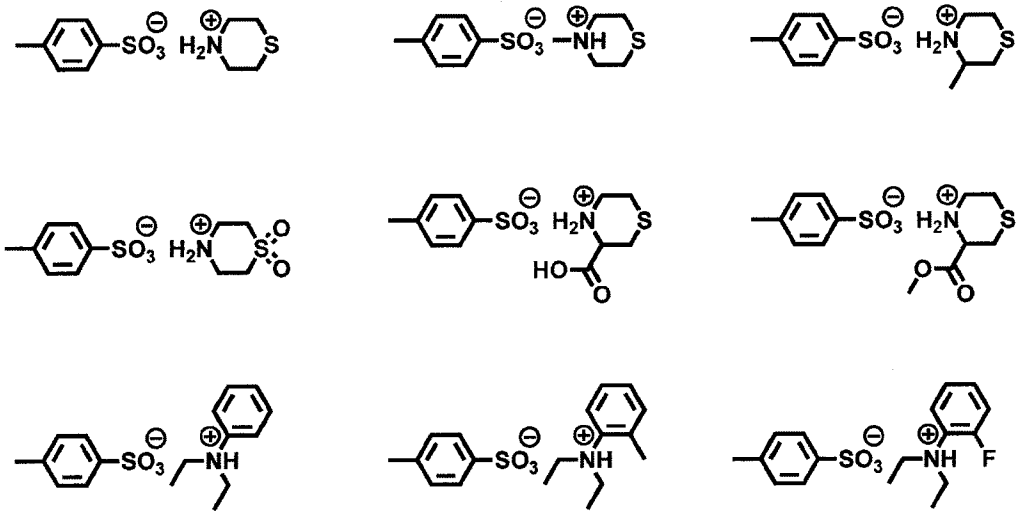
【化６２－１】



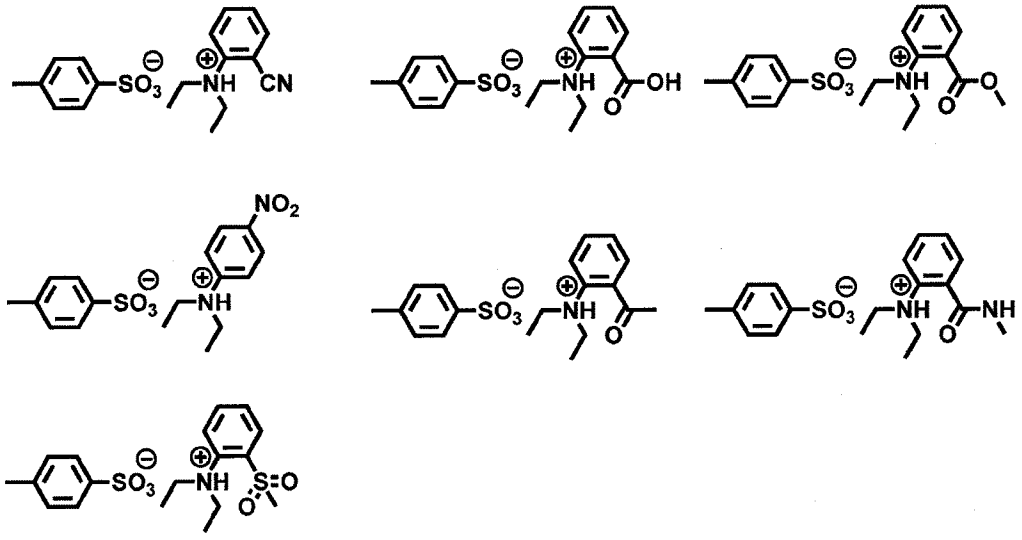
【化６２－２】



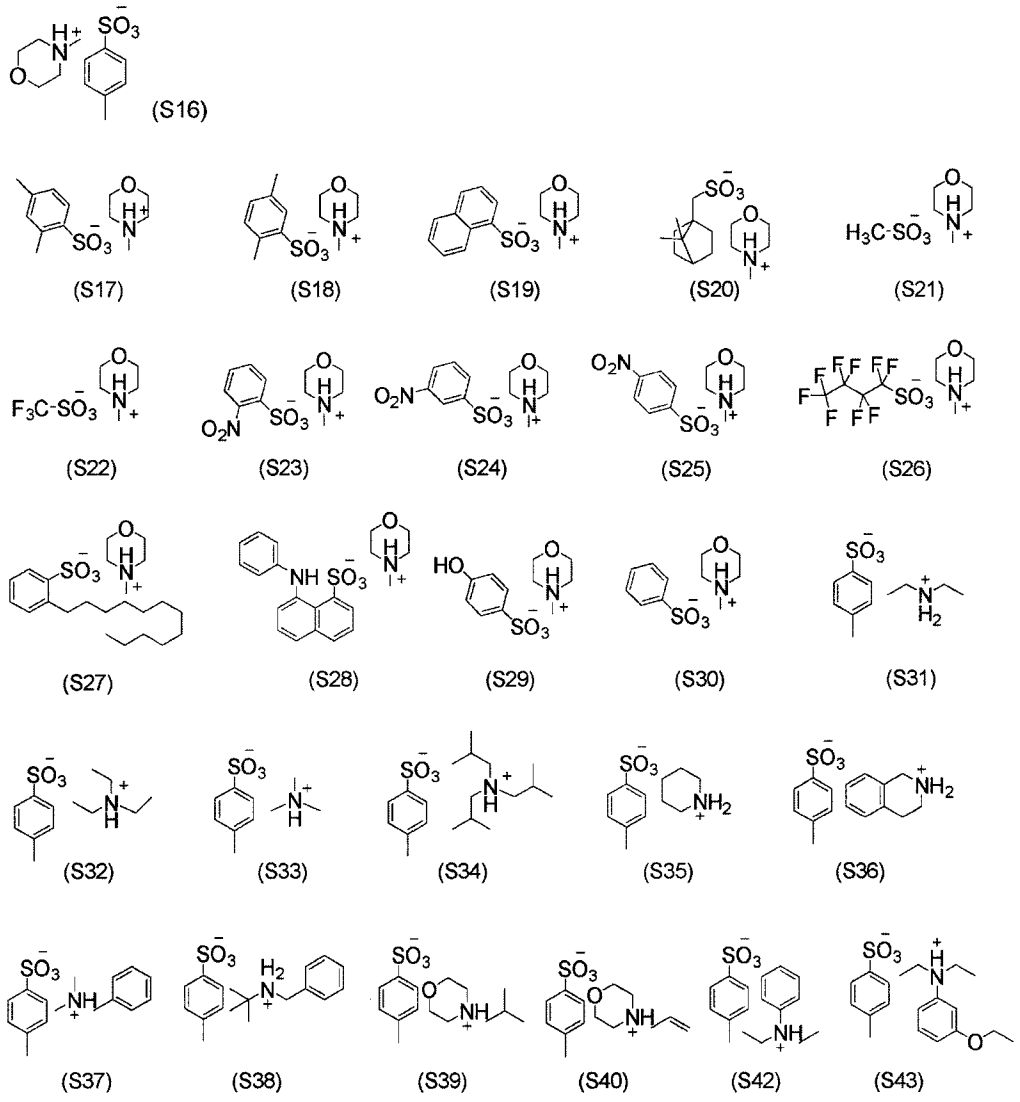
【化６３－１】



【化６３－２】



【化６４】



【０１０２】

(3-2-7)

熱酸產生劑量，相對於阻劑下層膜形成組成物中之全部固體成分而言，為0.0001~20質量%，較佳為0.0005~10質量%、更佳為0.01~3質量%。

又，本發明之一態樣之熱酸產生劑之熱分解起始溫度亦即熱酸發生溫度，較佳為50℃以上、更佳為100℃以上、又更佳為150℃以上，另一方面，較佳為400℃以下。

【０１０３】

(3-3：溶劑)

(3-3-1)

本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物含有溶劑。

該溶劑只要係可溶解熱酸產生劑、自我交聯性聚合物[1]，及依需要添加的任意成分者則不特別限定。特別是在用於奈米壓印而以均勻之溶液狀態使用時，若考慮到其塗佈性能，推薦合併使用在微影術步驟中一般所使用的溶劑。

如此之溶劑，例如可列舉甲基賽珞蘇乙酸酯、乙基賽珞蘇乙酸酯、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、甲基異丁基甲醇、丙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚乙酸酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸

異丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸異丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙醯乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環戊酮、環己酮、N、N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮、4-甲基-2-戊醇，及γ-丁內酯等。此等之溶劑可單獨，或組合二種以上來使用。

【0104】

(3-3-2)

又，就酸熱產生劑、自我交聯性聚合物[1]、進而任意成分(胺基樹脂交聯劑或酚醛樹脂交聯劑等)之均勻溶解性之觀點，溶劑較佳為具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物，作為該溶劑較佳者，可列舉乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基賽珞蘇乙酸酯、

乙基賽珞蘇乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯。

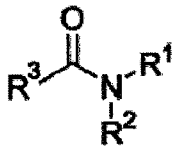
此等之中尤佳為丙二醇系溶劑(丙二醇單甲基醚等)、氧基異丁酸酯系溶劑(2-羥基-2-甲基丙酸甲酯等)，或丁二醇系溶劑；此等之中尤更佳為丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、乳酸乙酯、環己酮；最佳為丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、乳酸乙酯、環己酮。

【0105】

(3-3-3)

又，可含有沸點160℃以上之溶劑。例如可使用國際公開第2018/131562號(A1)記載之下述化合物。

【化65】



式（i）

（式(i)中之R^1、R^2及R^3各自表示氫原子、可經氧原子、硫原子或醯胺鍵中斷之碳原子數1~20之烷基，可彼此相同亦可相異，亦可彼此鍵結而形成環結構）。

或者較佳可使用日本特開2021-84974號記載之1,6-二乙醯氧基己烷（沸點260℃）、三丙二醇單甲基醚（沸點242℃）、其他之該公開公報之段落0082記載之各種高沸點溶劑。

或者較佳可使用日本特開2019-20701號記載之二丙二醇單甲基醚乙酸酯（沸點213℃）、二乙二醇單乙基醚乙酸酯（沸點217℃）、二乙二醇單丁基醚乙酸酯（沸點247℃）、二丙二醇二甲基醚（沸點171℃）、二丙二醇單甲基醚（沸點187℃）、二丙二醇單丁基醚（沸點231℃）、三丙二醇單甲基醚（沸點242℃）、γ-丁內酯（沸點204℃）、苄醇（沸點205℃）、碳酸丙烯酯（沸點242℃）、四乙二醇二甲基醚（沸點275℃）、1,6-二乙醯氧基己烷（沸點260℃）、二丙二醇（沸點230℃）、1,3-丁二醇二乙酸酯（沸點232℃）、其他之該公開公報之段落0023~0031記載之各種高沸點溶劑。

【0106】

（3-4：其他之任意成分）

本發明之阻劑下層膜形成組成物，於上述以外，可依需要含有交聯劑、界面活性劑、吸光劑、流變性調整劑、接著輔助劑等。

【0107】

(3-4-1：胺基樹脂交聯劑)

胺基樹脂交聯劑，可列舉經高度地烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化之三聚氰胺、苯并胍胺、乙炔脲、脲、該等之聚合物等。較佳為具有至少2個交聯形成取代基之交聯劑，其係甲氧基甲基化乙炔脲、丁氧基甲基化乙炔脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯并胍胺、丁氧基甲基化苯并胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、甲氧基甲基化硫脲，或甲氧基甲基化硫脲等之化合物。又，亦可使用此等之化合物之縮合體。

【0108】又，上述交聯劑，可使用耐熱性高的交聯劑。耐熱性高的交聯劑，較佳可使用分子內含有具有芳香族環(例如苯環、萘環)之交聯形成取代基的化合物。

較佳為選自由四甲氧基甲基乙炔脲及六甲氧基甲基三聚氰胺所成之群的至少一種。

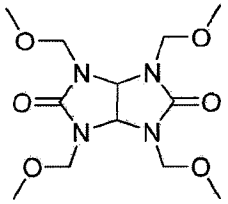
胺基樹脂交聯劑，可單獨使用任1種、亦可合併使用2種以上。胺基樹脂交聯劑，可藉由本身公知之方法或根據其的方法來製造，又，亦可使用市售品。

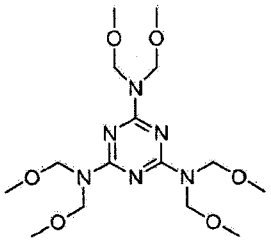
胺基樹脂交聯劑之使用量，係依所使用之塗佈溶劑、所使用之基底基板、所要求之溶液黏度、所要求之膜形狀

等而變動，相對於本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言，為0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上，或1.0質量%以上；且為80質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、20質量%以下，或10質量%以下。

若列舉若干具體例子，係如以下所述。

【化66】





【0109】

(3-4-2：酚醛樹脂交聯劑)

酚醛樹脂交聯劑，可列舉經高度烷基化、烷氧基化，或烷氧基烷基化之芳香族化合物、該等之聚合物等。較佳為1分子中具有至少2個交聯形成取代基之交聯劑，其係2,6-二羥基甲基-4-甲基酚、2,4-二羥基甲基-6-甲基酚、雙(2-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二羥基甲基苯基)丙烷、雙(3-甲醯基-4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)甲醯基甲烷、α,α-雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-

4-甲醯基甲苯等之化合物。又，亦可使用此等之化合物之縮合體。

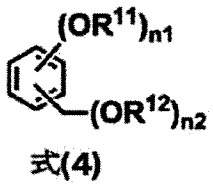
又，上述交聯劑，可使用耐熱性高的交聯劑。耐熱性高的交聯劑，較佳可使用分子內含有具有芳香族環(例如苯環、萘環)之交聯形成取代基的化合物。

酚醛樹脂交聯劑，可單獨使用任1種、亦可合併使用2種以上。酚醛樹脂交聯劑，可藉由本身公知之方法或根據其的方法來製造，又，亦可使用市售品。

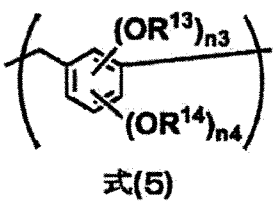
【0110】酚醛樹脂交聯劑之使用量，係依所使用之塗佈溶劑、所使用之基底基板、所要求之溶液黏度、所要求之膜形狀等而變動，相對於本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言，為0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上，或1.0質量%以上；且為80質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、20質量%以下，或10質量%以下。

如此之化合物，於上述以外亦可列舉具有下述式(4)之部分結構的化合物，或具有下述式(5)之重複單位的聚合物或寡聚物為例。

【化67】



式(4)



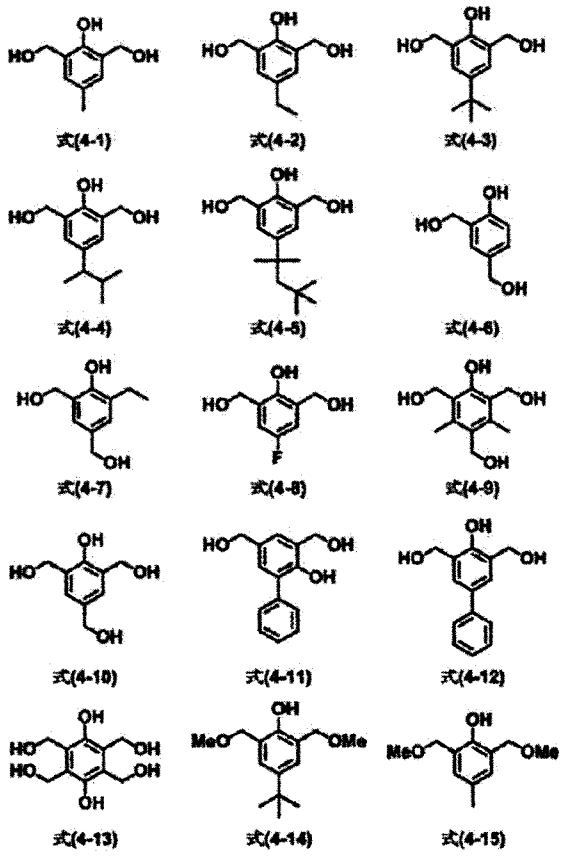
式(5)

上述R^{11}、R^{12}、R^{13}，及R^{14}為氫原子或碳數1~10之烷基，此等之烷基可使用上述之例示。n1為1~4之整數，n2

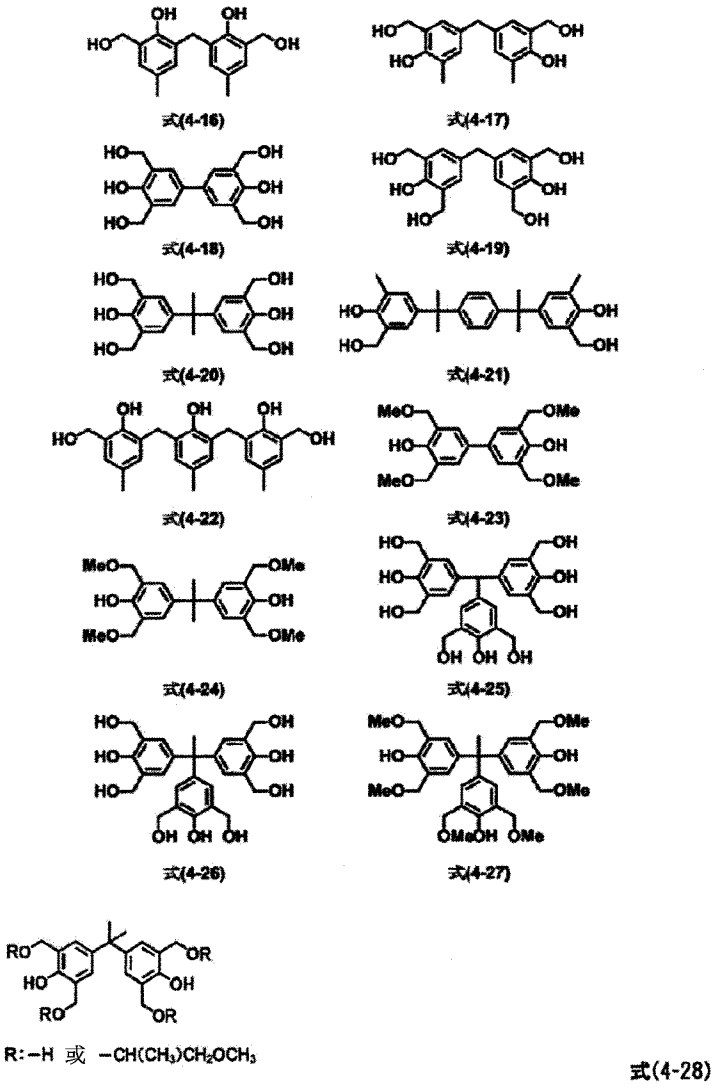
為1~(5-n1)之整數，(n1+n2)表示2~5之整數。n3為1~4之整數，n4為0~(4-n3)，(n3+n4)表示1~4之整數。寡聚物及聚合物可於重複單位結構之數目為2~100或2~50之範圍使用。

【0111】若列舉若干具體例子，係如以下所述。

【化68－1】



【化６８－２】



【0112】

(3-4-3：界面活性劑)

本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物中，為了不產生針孔或條紋等，進一步提高對表面不均之塗佈性，可摻合界面活性劑。

【0113】界面活性劑，例如可列舉聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯油基醚等之聚氧乙烯烷基醚類；聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烯烷基芳基醚類；聚氧乙烯/聚氧

丙烯嵌段共聚物類；山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等之山梨醇酐脂肪酸酯類；聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑；Eftop EF301、EF303、EF352((股)Tokem Products製、商品名)、Megaface F171、F173、R-30、R-40(大日本油墨(股)製、商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M(股)製、商品名)、Asahiguard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(股)製、商品名)等之氟系界面活性劑；有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)等。此等之界面活性劑之摻合量，相對於本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言，通常為2.0質量%以下，較佳為1.0質量%以下。此等之界面活性劑可單獨添加、又亦可組合2種以上添加。

【0114】

(3-4-4：其他添加劑)

本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物中，除了式(一)等之熱酸產生劑的交聯觸媒以外，亦可摻合檸檬酸等之酸性化合物；2,4,4,6-四溴環己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯、甲苯磺酸2-硝基苄酯、其他有機磺酸烷基酯等之熱

酸產生劑；雙(4-t-丁基苯基)鎓三氟甲磺酸鹽、三苯基銃三氟甲磺酸鹽等之鎓鹽系光酸產生劑類；苯基-雙(三氯甲基)-s-三嗪等之含鹵素之化合物系光酸產生劑類；苯偶姻甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲磺酸酯等之磺酸系光酸產生劑類等，作為用以促進交聯反應之觸媒。

【0115】吸光劑例如可適合使用「工業用色素之技術與市場」(CMC出版)或「染料便覽」(有機合成化學協會編)記載之市售吸光劑例如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124；C.I.Disperse Orange 1、5、13、25、29、30、31、44、57、72及73；C.I.Disperse Red 1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199及210；C.I.Disperse Violet 43；C.I.Disperse Blue 96；C.I.Fluorescent Brightening Agent 112、135及163；C.I.Solvent Orange 2及45；C.I.Solvent Red 1、3、8、23、24、25、27及49；C.I.Pigment Green 10；C.I.Pigment Brown 2等。上述吸光劑，通常相對於本發明之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言係以10質量%以下、較佳為5質量%以下之比例摻合。

【0116】流變性調整劑，主要係以提高阻劑下層膜形成組成物之流動性，特別是於烘烤步驟中，提高阻劑下層膜之膜厚均勻性或提高阻劑下層膜形成組成物對孔洞內部之填充性為目的而添加。具體例子，可列舉鄰苯二甲酸二

甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁基異癸酯等之鄰苯二甲酸衍生物；己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己二酸辛基癸酯等之己二酸衍生物；馬來酸二正丁酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二壬酯等之馬來酸衍生物；油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫呋喃甲酯等之油酸衍生物，或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等之硬脂酸衍生物。此等之流變性調整劑，相對於本發明之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言，通常係以未達30質量%之比例摻合。

接著輔助劑，主要係以提高基板或阻劑與阻劑下層膜形成組成物之密著性，特別是於顯影中使阻劑不剝離為目的而添加。具體例子，可列舉三甲基氯矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等之氯矽烷類；三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基乙烯基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等之烷氧基矽烷類；六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲、二甲基三甲基矽烷基胺、三甲基矽烷基咪唑等之矽氮烷類；乙烯基三氯矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷類；苯并三唑、苯并咪唑、吲唑、咪唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并噁唑、脲唑、硫脲嘧啶、巰基咪唑、巰基嘧啶等之雜環式化合物，或1,1-二甲基脲、1,3-二甲

基脲等之脲，或硫脲化合物。此等之接著輔助劑，相對於本發明之阻劑下層膜形成組成物之全部固體成分而言，通常係以未達5質量%，較佳為未達2質量%之比例摻合。

【0117】本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物之固體成分為0.1~70質量%，或0.1~60質量%。固體成分係由阻劑下層膜形成組成物去除溶劑後的全部成分之含有比例。固體成分中，能夠以1~99.9質量%，或50~99.9質量%，或50~95質量%，或50~90質量%之比例含有可交聯之樹脂。

【0118】

[4：阻劑下層膜[16]]

阻劑下層膜可使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]，如以下般形成。

於半導體裝置之製造所使用之基板(例如矽晶圓基板、二氧化矽被覆基板(SiO_2基板)、氮化矽基板(SiN基板)、氮化氧化矽基板(SiON基板)、氮化鈦基板(TiN基板)、鎢基板(W基板)、玻璃基板、ITO基板、聚醯亞胺基板，及低介電率材料(low-k材料)被覆基板等)之上，藉由旋轉器、塗佈器等之適當的塗佈方法塗佈本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]，之後使用加熱板等之加熱手段燒成藉以形成阻劑下層膜。燒成之條件係由燒成溫度80℃~600℃、燒成時間0.3~60分鐘當中適當選擇。較佳為燒成溫度150℃~400℃、更佳為150℃~350℃，燒成時間0.5~2分鐘。燒成時之環境氣體可使用空氣，亦可使用

氮、氬等之惰性氣體。一態樣中特佳氧濃度為1%以下。此處，所形成之下層膜的膜厚例如為10~1000nm，或20~500nm，或30~400nm，或50~300nm。又，若使用石英基板作為基板，則可製作石英壓印模之複製品(模複製品)。

【0119】又，亦可於本發明之一態樣之阻劑下層膜上藉由塗佈或蒸鍍而形成密著層及/或含99質量%以下或50質量%以下之Si的聚矽氧層。例如可藉由將日本特開2013-202982號公報或日本專利第5827180號公報記載之密著層、國際公開第2009/104552號(A1)記載之含矽阻劑下層膜(無機阻劑下層膜)形成組成物以旋轉塗佈而形成的方法，此外可藉由CVD法等形成Si系之無機材料膜。

【0120】又，可藉由將本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]，塗佈於具備具有高低差之部分與不具有高低差之部分的半導體基板(所謂的高低差基板)上並燒成，來減低該具有高低差之部分與不具有高低差之部分的高低差。

【0121】

[5：半導體裝置之製造方法[18]~[21]]

(5-1)

(i)

本發明之一態樣之半導體裝置之製造方法包含

使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]形成阻劑下層膜之步驟、

於所形成之阻劑下層膜上形成阻劑膜之步驟、

藉由對所形成之阻劑膜之光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

透過所形成之阻劑圖型將前述阻劑下層膜蝕刻，並圖型化之步驟，及

透過經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

【0122】

(ii)

又，本發明之一態樣之半導體裝置之製造方法包含

使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]形成阻劑下層膜之步驟、

於所形成之阻劑下層膜上形成硬遮罩之步驟、

於所形成之硬遮罩上形成阻劑膜之步驟、

藉由對所形成之阻劑膜之光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

透過所形成之阻劑圖型將前述硬遮罩蝕刻，並圖型化之步驟，及

透過經圖型化之硬遮罩將前述阻劑下層膜蝕刻，並圖型化之步驟，及

透過經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

(iii)

又，本發明之一態樣之半導體裝置之製造方法包含

使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

(iv)

又，本發明之一態樣之半導體裝置之製造方法包含

使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物[7]形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

於硬遮罩去除後之阻劑下層膜形成蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

藉由蝕刻來加工蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

去除經圖型化之阻劑下層膜，留下經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)之步驟，及

隔著經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)來加工半導體基板之步驟。

【0123】

(5-2)

使用本發明之一態樣之阻劑下層膜形成組成物形成阻劑下層膜之步驟，係如前述[4：阻劑下層膜[16]]中所說明。

亦可於藉由前述步驟形成的阻劑下層膜上，形成含矽膜等之硬遮罩作為第2阻劑下層膜，且於其上形成阻劑圖型。該第2阻劑下層膜可為塗佈膜、亦可為經CVD、PVD等之蒸鍍法所形成之SiON膜、SiN膜或SiO_2膜。進一步地亦可於該第2阻劑下層膜上形成抗反射膜(BARC)作為第3阻劑下層膜，該第3阻劑下層膜亦可為不具有抗反射能力之阻劑形狀補正膜。

【0124】於前述形成阻劑圖型之步驟中，曝光係通過用以形成特定圖型之遮罩(光罩)或藉由直接描繪來進行。曝光源例如可使用g線、i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV、電子束。曝光後依需要進行曝光後加熱(Post Exposure Bake)。之後，藉由顯影液(例如2.38質量%氫氧

化四甲基銨水溶液、乙酸丁酯)顯影，進一步以潤洗液或純水沖洗，去除所使用之顯影液。之後，為了阻劑圖型之乾燥及提高與基底之密著性，係進行後烘烤。

【0125】前述阻劑圖型形成後所進行的蝕刻步驟，係藉由乾式蝕刻進行。乾式蝕刻所使用之蝕刻氣體，對於第2阻劑下層膜(有機聚矽氧烷膜)例如可列舉CHF_3、CF_4、C_2F_6，對於由本發明之阻劑下層膜形成組成物所形成之第1阻劑下層膜例如可列舉O_2、N_2O、NO_2，對於具有高低差或凹部及/或凸部之表面例如可列舉CHF_3、CF_4、C_2F_6。進一步地，可於此等之氣體混合氬、氮或二氧化碳來使用。

【0126】

(5-3)

前述阻劑膜，可藉由奈米壓印法或自我組織化膜法形成圖型。

【0127】奈米壓印法中，係將阻劑組成物使用對於照射光而言為透明，且形成有圖型之模(模具)來成形。又，自我組織化膜法中，係使用二嵌段聚合物(聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯等)等之自然形成奈米等級之規則結構的自我組織化膜形成圖型。

【0128】奈米壓印法中，於使用成為阻劑膜之硬化性組成物之前，亦可任意選擇性地藉由塗佈或蒸鍍於阻劑下層膜上形成矽層(硬遮罩層)，進一步藉由塗佈或蒸鍍於阻劑下層膜上或矽層(硬遮罩層)上形成密著層，再使用於密著層上成為阻劑膜的硬化性組成物。

【0129】

(5-4)

再者，亦有以製程步驟之簡化或減低對加工基板損傷為目的，而進行濕式蝕刻處理的情況。藉此會抑制加工尺寸之變動或圖型粗糙度之減低，可良率良好地將基板加工。因此，前述(5-1)(iii)(iv)中，亦可藉由蝕刻或鹼藥液之任一者來進行硬遮罩之去除。特別是使用鹼藥液時，雖成分並無制約，但作為鹼成分，較佳為含有下述者。

【0130】鹼成分例如可列舉四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、四丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物、甲基三丙基銨氫氧化物、甲基三丁基銨氫氧化物、乙基三甲基銨氫氧化物、二甲基二乙基銨氫氧化物、苄基三甲基銨氫氧化物、十六烷基三甲基銨氫氧化物，及(2-羥基乙基)三甲基銨氫氧化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、四氫呋喃甲基胺、N-(2-胺基乙基)哌嗪、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、羥基乙基哌嗪、哌嗪、2-甲基哌嗪、反-2,5-二甲基哌嗪、順-2,6-二甲基哌嗪、2-哌啶甲醇、環己基胺、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬烯-5等。又，特別就操作之觀點，特佳為四甲基銨氫氧化物及四乙基銨氫氧化物，亦可將無機鹼與4級銨氫氧化物合併使用。無機鹼較佳為

氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銣等之鹼金屬之氫氧化物；更佳為氫氧化鉀。

[實施例]

【0131】

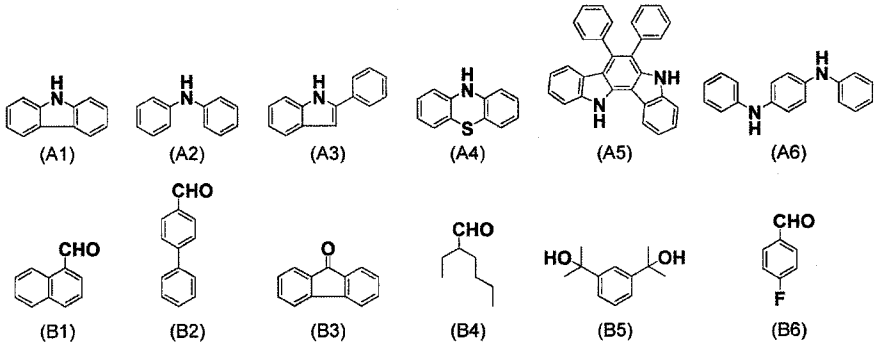
[聚合物之合成]

作為MOM基(甲氧基甲基)等之烷氧基甲基之導入前聚合物之結構式(S1)~(S12)之合成，係使用下述所示之化合物群A、化合物群B、觸媒群C、溶劑群D、再沈澱溶劑群E。

【0132】

○化合物群A~B

【化69】



【0133】

○觸媒群C、溶劑群D、再沈澱溶劑群E

甲磺酸：C1

3-巰基丙酸：C2

1,4-二噁烷：D1

4-甲基四氫吠喃(MTHP)：D2

丙二醇單甲基醚乙酸酯(=PGMEA)：D3

甲醇：E1

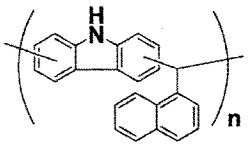
水：E2

【0134】

[合成例1]

於燒瓶中置入咔唑 18.0g、1-萘甲醛 16.8g、甲磺酸 8.28g、3-巰基丙酸 0.9g、1,4-二噁烷 100.5g。之後，於氮環境、回流下反應約2小時。反應停止後，以甲醇再沈澱，乾燥藉以得到樹脂(S1)。藉由GPC以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為約3,170。

【化70】



(S1)

【0135】

[合成例1~12]

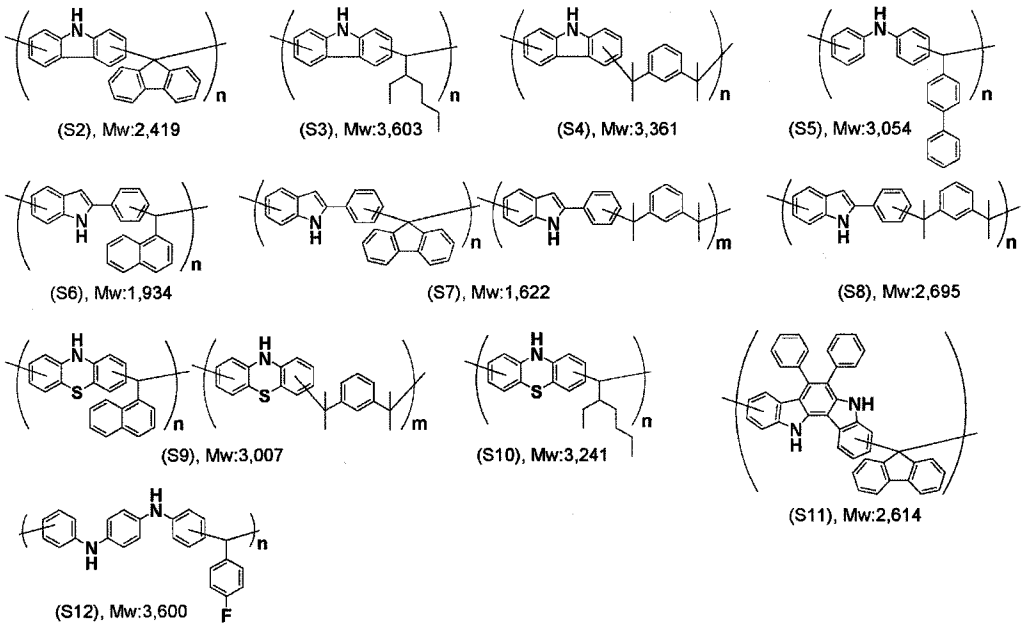
將化合物群A、化合物群B、觸媒群C、溶劑群D、再沈澱溶劑群E做各種變更，合成MOM基導入前聚合物。再者，實驗操作係同合成例1。以下述條件合成，得到聚合物(S1)~(S12)。

【0136】

【表１】

合成例	結構式	化合物	觸媒	溶劑	溫度/時間	再沈澱
1	S 1	A 1／B 1 18.0g/16.8g	C 1／C 2 8.28g/0.9g	D 1 100.5g	回流 ／2 小時	E 1
2	S 2	A 1／B 3 18.0g/19.4g	C 1／C 2 20.7g/2.3g	D 2 89.2g	回流 ／1．5 小時	E 1
3	S 3	A 1／B 4 18.0g/13.8g	C 1／C 2 8.28g/0.9g	D 1 93.5g	回流 ／2 3 小時	E 1／E 2
4	S 4	A 1／B 5 18.0g/20.9g	C 1／C 2 8.28g/0.9g	D 1 110.1g	回流 ／2 3 小時	E 1
5	S 5	A 2／B 2 10.0g/10.8g	C 1 0.1g	D 3 62.7g	1 1 5℃ ／6 小時	E 1
6	S 6	A 3／B 1 18.0g/14.6g	C 1／C 2 7.16g/0.8g	D 2 92.7g	回流 ／2 小時	E 1
7	S 7	A 3／B 3／B 5 18.0g/8,4g/9.1g	C 1／C 2 17.9g/2.0g	D 2 62.8g	回流 ／6 小時	E 1
8	S 8	A 3／B 5 18.0g/18.1g	C 1／C 2 17.9g/2.0g	D 2 64.3g	回流 ／2 3 小時	E 1
9	S 9	A 4／B 1／B 5 18.0g/7.1g/8.8g	C 1／C 2 3.5g/0.4g	D 2 75.1g	回流 ／4 小時	E 1
1 0	S 1 0	A 4／B 4 18.0g/11.6g	C 1／C 2 6.9g/0.8g	D 2 61.3g	回流 ／1．5 小時	E 1
1 1	S 1 1	A 5／B 3 18.0g/7,9g	C 1／C 2 8.5g/0.9g	D 2 51.1g	回流 ／2．5 小時	E 1
1 2	S 1 2	A 6／B 6 100.0g/47.7g	C 1 5.5g	D 3 459.7g	回流 ／4．5 小時	E 1／E 2

【化７１】



【０137】

[MOM基導入聚合物之合成]

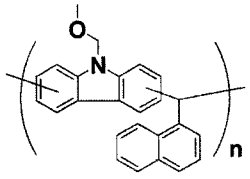
作為阻劑下層膜所用之MOM基導入聚合物之結構式(SM1)~(SM11)之合成，係藉由對聚合物(S1)~(S11)之MOM基導入反應來合成。

【0138】

[合成例13]

於燒瓶中置入聚合物(S1)5.0g、N,N-二甲基甲醯胺20.0g，於冰浴下冷卻至0℃。接著，添加氫化鈉(55%)0.7g、氯甲基甲基醚 1.3g後，攪拌約30分鐘。之後，從冰浴取出，慢慢昇溫至室溫同時熟成22小時。反應停止後，以甲醇再沈澱，乾燥藉以得到樹脂(SM1)。藉由GPC以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為約3,572。將所得之樹脂溶解於PGMEA或環己酮(CYH)，使用陽離子交換樹脂與陰離子交換樹脂實施離子交換4小時，藉以得到目標之化合物溶液。

【化72】



(SM1)

【0139】

[合成例13~23]

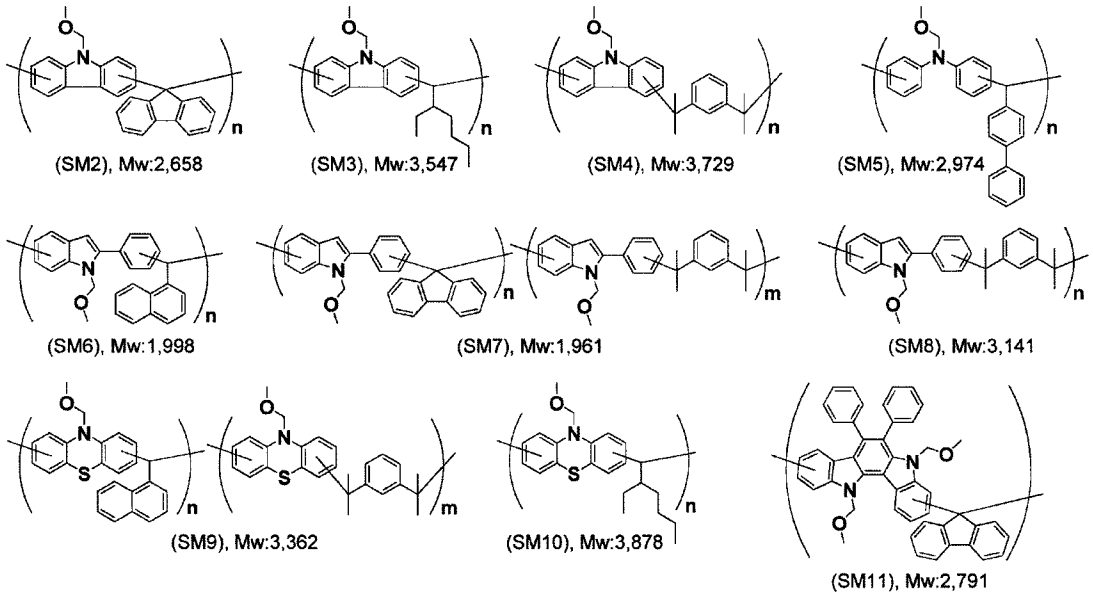
將溶劑量、鹼量進行各種變更，合成阻劑下層膜所用之MOM基導入聚合物。再者，實驗操作係同合成例12。以下述條件合成，得到MOM基導入聚合物(SM1)~(SM11)。

【0140】

【表2】

合成例	結構式	聚合物	鹼	溶劑	MOMCl	溫度/時間
13	SM1	S1 5.0g	55% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.3g	室溫 ／22小時
14	SM2	S2 5.0g	55% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室溫 ／20小時
15	SM3	S3 5.0g	55% NaH 0.8g	DMF 20.0g	1.4g	室溫 ／22小時
16	SM4	S4 5.0g	55% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室溫 ／19小時
17	SM5	S5 10.0g	55% NaH 1.2g	DMF 40.0g	2.2g	室溫 ／18小時
18	SM6	S6 5.0g	55% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室溫 ／21小時
19	SM7	S7 3.5g	55% NaH 0.4g	DMF 42.0g	0.8g	室溫 ／2小時
20	SM8	S8 4.0g	55% NaH 0.5g	DMF 32.0g	0.9g	室溫 ／4小時
21	SM9	S9 3.5g	55% NaH 0.4g	DMF 42.0g	0.8g	室溫 ／2小時
22	SM10	S10 4.0g	55% NaH 0.6g	DMF 32.0g	1.0g	室溫 ／4小時
23	SM11	S11 5.0g	55% NaH 1.1g	DMF 20.0g	2.1g	室溫 ／20小時

【化73】

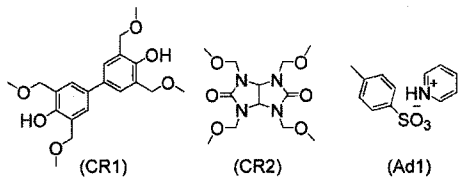


【0141】

[阻劑下層膜之調製]

將聚合物(SM1)~(SM11)或聚合物(S1)~(S12)、溶劑(丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲基醚(PGME)、環己酮(CYH)、交聯劑(CR1~CR2)、酸產生劑(Ad1)、作為界面活性劑之Megaface R-30NML(DIC股份有限公司製，F1)以下述表之重量比例(針對溶劑以外之成分，係以聚合物為100g時之相對重量；針對溶劑，係以溶劑全量為100g時之各溶劑的相對重量)混合，以0.1μm之聚四氟乙烯製微濾器過濾，藉以調製阻劑下層膜材料(M1~M13、比較M1~比較M14)。

【化74】



【0142】

【表３－１】

組成物	聚合物	交聯劑	酸產生劑	界面活性劑	溶劑 (合計100)		
M1	合成例 13	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M2	合成例 14	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M3	合成例 15	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M4	合成例 16	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M5	合成例 17	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M6	合成例 18	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M7	合成例 19	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M8	合成例 20	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M9	合成例 21	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M10	合成例 22	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0. 1	30	0	70
M11	合成例 23	無	無	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	聚合物	交聯劑	酸產生劑	界面活性劑	溶劑 (合計100)		
比較M1	合成例１	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M2	合成例２	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M3	合成例３	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M4	合成例４	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M5	合成例５	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M6	合成例６	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M7	合成例７	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M8	合成例８	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M9	合成例９	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M10	合成例10	無	無	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	－	－	0.1	30	0	70
比較M11	合成例11	無	無	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】

[對阻劑溶劑之溶出試驗]

將實施例之阻劑下層膜材料使用旋轉塗佈器塗佈於矽

晶圓上，並燒成60秒，藉以形成阻劑下層膜為膜厚65nm。將所形成之阻劑下層膜浸漬於通用的稀釋劑之PGME(丙二醇單甲基醚)/PGMEA=7/3中60秒後，於100℃進行30秒燒成。藉由比較稀釋劑浸漬前後之膜厚，確認展現對溶劑之耐性的燒成溫度。於展現溶劑耐性之燒成溫度將比較例燒成60秒，形成阻劑下層膜為膜厚65nm，與前述方法同樣地進行作業，藉以確認對溶劑之耐性。藉由導入MOM基對聚合物賦予自我交聯性時，相較於未導入MOM基之聚合物而言，於低溫下展現對溶劑之耐性。於稀釋劑浸漬前後，膜厚之減少率為1%以下時之燒成溫度較比較例更低溫的情況則判斷為〇。

又，將上述下層膜材料使用東京威力科創股份有限公司製 ACT-8塗佈於矽晶圓上，於氮氣下於表中記載之特定溫度/特定時間進行燒成，形成65nm之阻劑下層膜。與上述同樣地浸漬於PGME/PGMEA=7/3中60秒後，於100℃進行30秒燒成。藉由比較稀釋劑浸漬前後之膜厚，確認對溶劑之耐性。於稀釋劑浸漬前後，膜厚之減少率小於比較例的情況則判斷為〇(表1)。

【0144】

【表4】

（表1）

實施例/比較例	組成物	溶劑耐性 大氣下(自我交聯性)	燒成溫度	溶劑耐性 氮氣下
實施例1	M1	○	400℃／60秒	○
實施例2	M3	○	400℃／60秒	○
實施例3	M5	○	400℃／60秒	○
實施例4	M2	○	400℃／60秒	○
實施例5	M4	○	400℃／60秒	○
實施例6	M6	○	400℃／60秒	○
實施例7	M8	○	400℃／60秒	○
實施例8	M10	○	400℃／60秒	○
實施例9	M9	○	400℃／60秒	○
實施例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	×

由以上，確認到藉由對不具有自我交聯性之聚合物導入MOM基，可賦予自我交聯性。再者，於一般的燒成條件即大氣下進行燒成時，對阻劑溶劑之溶出為大的樣品(比較例1-10)，無法使用作為阻劑下層膜。因此，於以後之評價中，作為比較例係使用比較例11-13。

【0145】

[光學常數測定]

將比較例及實施例所調製之阻劑下層膜形成組成物之

溶液使用旋轉塗佈器塗佈於矽晶圓上。於加熱板上，於表中記載之特定溫度/特定時間進行燒成，形成膜厚50nm之阻劑下層膜。將此等之阻劑下層膜使用分光橢圓偏光計測定於波長193nm之折射率(n值)及光學吸光係數(k值、亦稱為衰減係數)(表2)。

【0146】

【表5】

（表2）

實施例/比較例	組成物	燒成溫度	光學定數 n／k@193nm
實施例 1	M1	350℃／60秒	1.36／0.37
實施例 2	M3	350℃／60秒	1.52／0.27
實施例 3	M5	240℃／60秒	1.46／0.69
實施例 4	M2	350℃／60秒	1.42／0.47
實施例 5	M4	350℃／60秒	1.52／0.55
實施例 6	M6	400℃／60秒	1.51／0.64
實施例 7	M8	400℃／60秒	1.52／0.59
實施例 8	M10	240℃／60秒	1.59／0.40
實施例 9	M9	240℃／60秒	1.52／0.55
實施例 10	M11	400℃／60秒	1.53／0.61
實施例 11	M12	240℃／60秒	1.54／0.25
實施例 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】

[蝕刻速度之測定]

將比較例及實施例之阻劑下層膜材料使用旋轉塗佈器塗佈於矽晶圓上。於加熱板上，於表中記載之特定溫度/特定時間進行燒成，形成65nm之阻劑下層膜。使用O_2/N_2

氣體或CF_4氣體作為蝕刻氣體，測定乾式蝕刻速度(表3)。相對於比較例，蝕刻速度較慢者判斷為○、較快者判斷為×。

【0148】蝕刻測定所用之蝕刻器及蝕刻氣體為以下者。

RIE-200NL(SAMCO製)：CF_4　　50sccm

RIE-200NL(SAMCO製)：O_2/N_2　　10sccm/200sccm

【0149】

【表6】

（表3）

實施例/比較例	組成物	燒成溫度	蝕刻耐性	
			CF_4	O_2/N_2
實施例1	M1	350℃／60秒	○	○
實施例2	M3	350℃／60秒	○	○
實施例3	M5	240℃／60秒	○	○
實施例4	M2	350℃／60秒	○	○
實施例5	M4	350℃／60秒	○	○
實施例6	M6	400℃／60秒	○	○
實施例7	M8	400℃／60秒	○	○
實施例9	M9	240℃／60秒	○	○
實施例10	M11	400℃／60秒	○	○
實施例11	M12	240℃／60秒	○	○
實施例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】

[對高低差基板之塗佈性/被覆性試驗]

作為對高低差基板之被覆試驗，係使用100nm膜厚之

SiO_2基板。高低差基板的情況，阻劑下層膜有時依基板種類而塗佈性有惡化之情況。因此，試驗可否於高低差基板無不均地塗佈。可無不均地塗佈的情況判斷為○。於上述基板中所存在的溝槽寬50nm、間距100nm之溝槽區域(密集圖型區域)，實施平坦化性之評價。進行密集區域與未形成圖型之區域(開放區域)的被覆膜厚之比較。將比較例及實施例所調製之阻劑下層膜形成組成物塗佈於上述基板後，於加熱板上，於表中記載之特定溫度/特定時間進行燒成，形成65nm之阻劑下層膜。使用日立先端科技(股)製掃描型電子顯微鏡(S-4800)觀察該基板之平坦化性，藉由測定高低差基板之溝槽區域(圖型部)與開放區域(無圖型部)之膜厚差(其係溝槽區域與開放區域之塗佈高低差，稱為偏差(bias))，來評價平坦化性。此處，平坦化性，意指於圖型存在的部分(溝槽區域(圖型部))，與圖型不存在的部分(開放區域(無圖型部))，其上部所存在之經塗佈的被覆物之膜厚差(Iso-dense偏差)為小。相對於比較例而言，偏差經改善者則判斷為○(表4)。

【0151】

【表7】

（表4）

實施例/比較例	組成物	膜厚	燒成溫度	基板種類	塗佈性	平坦化性
實施例2	M3	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例3	M5	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例5	M4	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例7	M8	65nm	400℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例8	M10	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例9	M9	65nm	400℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例10	M11	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例11	M12	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○	○
實施例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】

[對高低差基板之埋入性試驗]

作為對高低差基板之被覆試驗，係使用100nm膜厚之SiO_2基板。於上述基板中所存在的溝槽寬50nm、間距100nm之溝槽區域(密集圖型區域)，實施埋入性之評價。將比較例及實施例所調製之阻劑下層膜形成組成物塗佈於上述基板後，於加熱板上，於表中記載之特定溫度/特定時間進行燒成，形成65nm之阻劑下層膜。使用日立先端科技(股)製掃描型電子顯微鏡(S-4800)觀察該基板之埋入性。將阻劑下層膜可填充至溝槽之底部的情況判斷為埋入性○(表5)。

【0153】

【表8】

（表5）

實施例/比較例	組成物	膜厚	燒成溫度	基板種類	埋入性
實施例 1	M1	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○
實施例 2	M3	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○
實施例 3	M5	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○
實施例 4	M2	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○
實施例 5	M4	65nm	350℃／60秒	SiO_2	○
實施例 7	M8	65nm	400℃／60秒	SiO_2	○
實施例 8	M10	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○
實施例 9	M9	65nm	400℃／60秒	SiO_2	○
實施例 10	M11	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○
實施例 11	M12	65nm	240℃／60秒	SiO_2	○
實施例 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]

昇華物量之測定係使用國際公開第2007/111147號記載之昇華物量測定裝置實施。將比較例及實施例所調製之阻劑下層膜形成組成物分別塗佈於矽晶圓，於300℃燒成60秒後，測定成為膜厚65nm時之昇華物量。昇華物量少於比較例的情況則判斷為○(表6)。

【0155】

【表9】

（表6）

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

【0156】如以上所述，由於實施例之材料不同於以往材料，即使不含交聯劑或硬化觸媒亦於大氣中與氮氣中顯示硬化性，故可判斷具有自我交聯性。當然，亦可與以往同樣地含有交聯劑或硬化觸媒來使用。又，本材料藉由變更聚合物種骨架，可自由地變更光學常數或蝕刻耐性，可抑制曝光時之反射，因此可形成良好的阻劑圖型，此外對主要蝕刻氣體之氟系或氧系氣體，顯示較比較例良好的蝕刻耐性。進一步地於各種蒸鍍膜上亦顯示良好的塗佈性，對微細之高低差基板的埋入性或平坦化性亦良好。此外，昇華物量亦少，因此為裝置污染較少的材料。因此，期待對於多樣化之半導體製造製程而言，成為可廣泛適用之材料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種自我交聯性聚合物，其係含有

(A)

具有芳香族環的一種或複數種之單位結構A，與

(B)

作為具有1個以上之連結碳原子的有機基之一種或複數種之單位結構B之自我交聯性聚合物，

前述單位結構A當中至少一種之單位結構A，為

(i)

包含至少1個-NR-鍵結連結至少2個芳香族環而得的結構之單位結構、

(ii)

包含以至少1個-NR-鍵結為環構成要素的雜環之單位結構，且其係當前述雜環並非芳香族雜環時，與第一芳香族環形成縮合環，及/或經包含第二芳香族環的取代基取代之單位結構，或

(iii)

包含具有至少1個-NR_2取代基的至少1個芳香族環之單位結構，

前述R為氫原子或烷氧基甲基，全部聚合物之R當中至少一部分為烷氧基甲基，

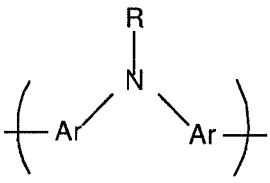
連結碳原子係指與單位結構A中之芳香族環形成共價鍵的單位結構B中之碳原子，且其係未構成芳香族環之碳原子。

【請求項2】如請求項1之自我交聯性聚合物，其係酚醛清漆樹脂。

【請求項3】如請求項1之自我交聯性聚合物，其中

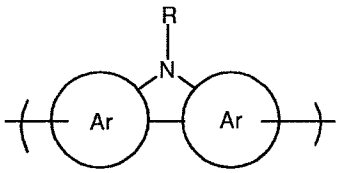
前述單位結構A，係由下述單位結構(I-1)~(I-5)：

（I－1）

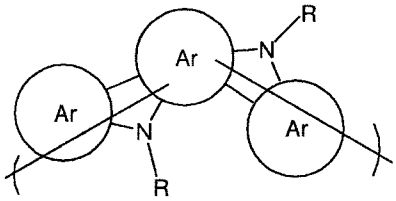


，

（I－2）

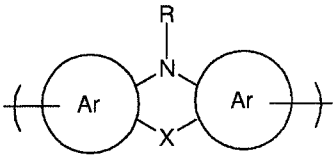


（I－3）

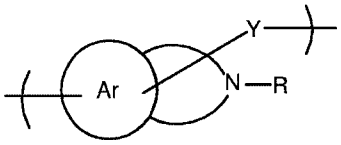


及其位置異構物(regioisomer)

（I－4）



（I－5）



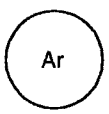
中選擇，

上述(I-1)~(I-5)係可任意選擇地進一步具有取代基，

上述(I-1)~(I-5)中，R係與[1]之定義相同，

上述(I-1)中，各自的Ar係相同或相異地表示可具有取代基之芳香族環，

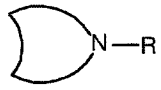
上述(I-2)~(I-5)中，



表示縮合環中之可具有取代基之芳香族環部分，分別可彼此相同或相異，

上述(I-4)中，X表示CR^1R^2、O、S，或NR’；R’係同請求項1之R之定義，可與上述化學式(I-4)中之R相同亦可相異；R^1及R^2係彼此相同或相異地為芳香族環殘基或碳數1~3之脂肪族烴基，

上述(I-5)中之



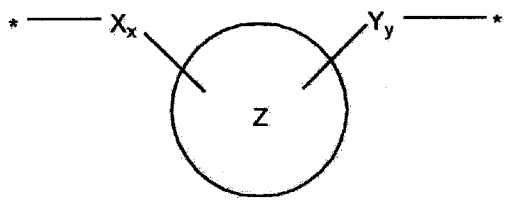
表示縮合環式化合物中之可具有取代基之雜環部分，

Y為包含芳香族環之取代基，其係前述芳香族環部分及前述雜環部分之何者的取代基皆可。

【請求項4】如請求項1之自我交聯性聚合物，其中單位結構B為包含下述(II)、(III)或(IV)表示之結構的單位結構；



(式(II)中，R，及R’係分別獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數3~30之雜環殘基，或可具有取代基之碳原子數10以下之直鏈、分支或環狀之烷基)；



(III)

[式(III)中，

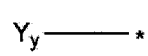
Z為可具有取代基之碳數4~25之單環、二環、三環或四環式之縮合環，前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環，前述單環、二環、三環或四環式之縮合環，亦可與1或複數個芳香族環進一步形成縮合環，而成為五環式以上之縮合環，

X、Y係相同或相異地表示-$CR^{31}R^{32}$-基，R^{31}及R^{32}係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~6之烴基，

x、y係分別表示X、Y之數目，分別獨立表示0或1，



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子1」)鍵結(x=1的情況)，或由碳原子1延伸(x=0的情況)，



係與構成Z的前述非芳香族單環之任一碳原子(稱「碳原子2」)鍵結(y=1的情況)，或由碳原子2延伸(y=0的情況)，

前述碳原子1與碳原子2可相同亦可相異，相異時，可屬於相同之非芳香族單環、亦可屬於不同的非芳香族單

環，

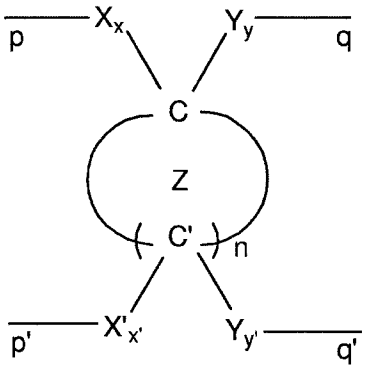
*表示鍵結部位]；

$$—J^1—Z^0—J^2— \qquad (IV)$$

[式(IV)中，Z^0表示可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、脂肪族環殘基，或2個芳香族環殘基或脂肪族環殘基經單鍵連結而得的有機基，J^1及J^2係分別獨立地表示直接鍵結或可具有取代基之二價有機基]。

【請求項5】如請求項4之阻劑下層膜形成組成物，其中

前述式(III)為下述式(III-1)：



(III-1)

[式(III-1)中，

Z為可具有取代基之4~17員之單環、二環、三環或四環式之有機基，前述單環為非芳香族單環；構成前述二環、三環及四環的單環之至少1個為非芳香族單環，其他之單環可為芳香族單環亦可為非芳香族單環，

於前述單環、二環、三環及四環式有機基上可進一步使1或複數個芳香族環進行縮合或縮環，而成為五環式以上，

C、C'分別表示構成前述Z之任一非芳香族單環的環狀部分之原子群中之1個碳原子，C與C'所屬的非芳香族單環可相同亦可相異，

n為前述碳原子C'之數目，表示0~2之整數，

p、q、p'、q'表示鍵結部位之數目，分別獨立表示0或1，

n為0時，p及q為1，

n為1及2時，p與q之至少任一方、各自的C'之p'與q'之至少任一方，分別為1，

n為2時，2個C'所屬之非芳香族單環可相同亦可相異，為相同時，2個C'可直接鍵結亦可不直接鍵結，

X、Y、X'、Y'係相同或相異地表示-CR^1R^2-基，R^1及R^2係分別相同或相異地表示氫原子或碳原子數1~3之烴基，n為2時，2個X'可相同亦可相異，2個Y'可相同亦可相異，

x、y、x'、y'係分別表示X、Y、X'、Y'之數目，分別獨立地表示0或1]。

【請求項6】如請求項1之自我交聯性聚合物，其中自我交聯性聚合物之末端基，為可具有取代基之碳原子數6~30之芳香族環殘基、可具有取代基之碳原子數1~10之不飽和烴基、羥基或氫原子。

【請求項7】一種阻劑下層膜形成組成物，其含有熱酸產生劑、如請求項1~6中任一項之自我交聯性聚合物，及溶劑。

【請求項8】如請求項7之阻劑下層膜形成組成物，其進一步含有交聯劑。

【請求項9】如請求項8之阻劑下層膜形成組成物，其中上述交聯劑為胺基樹脂交聯劑或酚醛樹脂交聯劑。

【請求項10】如請求項9之阻劑下層膜形成組成物，其中前述胺基樹脂交聯劑，為經高度烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化的三聚氰胺、苯并胍胺、乙炔脲、脲，或該等之聚合物。

【請求項11】如請求項9之阻劑下層膜形成組成物，其中前述酚醛樹脂交聯劑，為經高度烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化的芳香族化合物，或該等之聚合物。

【請求項12】如請求項7之阻劑下層膜形成組成物，其中前述溶劑，為具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物。

【請求項13】如請求項12之阻劑下層膜形成組成物，其中具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物，為丙二醇系溶劑、氧基異丁酸酯系溶劑，或丁二醇系溶劑。

【請求項14】如請求項12之阻劑下層膜形成組成物，其中具有醇性羥基之化合物，或具有可形成醇性羥基之基之化合物，為丙二醇單甲基醚、環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯，或2-羥基-2-甲基丙酸甲酯。

【請求項15】如請求項7之阻劑下層膜形成組成物，其進一步含有界面活性劑。

【請求項16】一種阻劑下層膜，其為半導體基板上之由如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物所構成的塗佈膜之燒成物。

【請求項17】一種阻劑圖型之形成方法，其係用於包含將如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上並燒成而形成阻劑下層膜之步驟的半導體之製造。

【請求項18】一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻該阻劑下層膜之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

【請求項19】一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

【請求項20】一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

藉由經圖型化之阻劑下層膜來加工半導體基板之步驟。

【請求項21】一種半導體裝置之製造方法，其包含

藉由如請求項7~15中任一項之阻劑下層膜形成組成物，於半導體基板上形成阻劑下層膜之步驟、

於其上形成硬遮罩之步驟、

進一步於其上形成阻劑膜之步驟、

藉由光或電子束之照射與顯影而形成阻劑圖型之步

驟、

藉由所形成之阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由經圖型化之硬遮罩來蝕刻前述阻劑下層膜之步驟、

去除硬遮罩之步驟，及

於硬遮罩去除後之阻劑下層膜形成蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

藉由蝕刻來加工蒸鍍膜(隔膜)之步驟、

去除經圖型化之阻劑下層膜，留下經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)之步驟，及

隔著經圖型化之蒸鍍膜(隔膜)來加工半導體基板之步驟。

【請求項22】如請求項19~21中任一項之製造方法，其中前述硬遮罩為藉由無機物之塗佈或無機物之蒸鍍所形成者。

【請求項23】如請求項18~21中任一項之製造方法，其中前述阻劑膜係藉由奈米壓印法或自我組織化膜而形成圖型。

【請求項24】如請求項20或21之半導體裝置之製造方法，其係藉由蝕刻或鹼藥液之任一者來進行硬遮罩之去除。