

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184642 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 43/23 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C07C 69/767 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08G 8/20 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C08G 59/04 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010686

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(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:

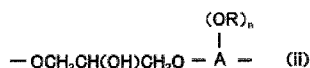
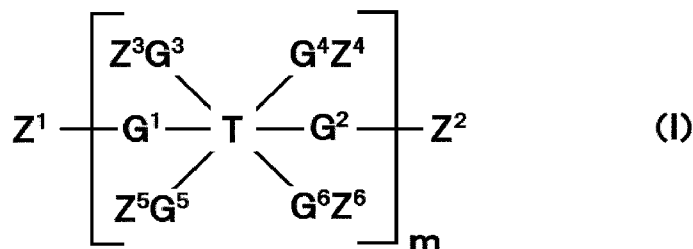
特願 2019-045939 2019年3月13日(13.03.2019) JP
特願 2019-129814 2019年7月12日(12.07.2019) JP

(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: ▲ 徳 ▼ 永 光 (TOKUNAGA Hikaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 緒方 裕斗(OGATA Hiroto); 〒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). 広原 知忠(HIROHARA Tomotada); 〒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). 中島 誠(NAKAJIMA Makoto); 〒9392792 富山県

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: Provided is a composition for forming a resist underlayer film that is insoluble in resist solvents, has favorable optical constants, and has a high etching rate. The composition has excellent ability to fill and flatten stepped substrates. A composition for forming a resist underlayer film, the composition including: (A) a cross-linking compound that is represented by formula (I); and (D) a solvent. [In formula (I), m is an integer from 1 to 30, T is a single bond, a saturated hydrocarbon group, an aromatic group, or an unsaturated cyclic

富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社
社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5 - 3 - 1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JO, 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))

hydrocarbon group, G^1 , G^2 , G^3 , G^4 , G^5 , and G^6 are each independently (i) or (ii), the n's are each independently an integer from 1 to 8, the n R's are each independently a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon group, or an alicyclic hydrocarbon group, the A's are each independently an aryl group that may be interrupted by an alkylene group, and Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , and Z^6 are each independently an alkyl group, an aryl group, a hydroxy group, an epoxy group, or a hydrogen atom.]

(57) 要約: レジスト溶剤に不溶であり、光学定数が良好で、エッチングレートの高いレジスト下層膜を形成するための組成物であって、段差基板に対する埋め込み性及び平坦化性に優れる組成物の提供。(A) 下記式 (I) で表される架橋性化合物、及び (D) 溶剤を含むレジスト下層膜形成組成物。[式 (I) 中、m は 1 ~ 30 の整数であり、T は単結合、飽和炭化水素基、芳香族基、又は不飽和環状炭化水素基であり、 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 、 G^5 、及び G^6 はそれぞれ独立に (i) 又は (ii) であり、n はそれぞれ独立に 1 ~ 8 の整数であり、n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよいアリール基であり、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表す。]

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板加工におけるリソグラフィー用に適したレジスト下層膜形成組成物、当該レジスト下層膜形成組成物から得られるレジスト下層膜、並びに当該レジスト下層膜形成組成物を用いたパターニングされた基板の製造方法、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェハー等の被加工基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜としてシリコンウェハー等の被加工基板をエッチング処理する加工法である。近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化されてきている。また、更なる微細加工を目的として、活性光線に極端紫外線（EUV、13.5nm）や電子線（EB）を用いたリソグラフィー技術の開発も行われている。

[0003] リソグラフィープロセスでは、基板上のレジスト層をKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等紫外線レーザーで露光する際、基板表面に該紫外線レーザーが反射することに起因し発生する定在波による影響で、所望の形状を有するレジストパターンが形成されない問題が知られている。その問題を解決するため、基板とレジスト層の間にレジスト下層膜（反射防止膜）を設けることが採用されている。

[0004] このようなフォトレジストと被加工基板の間に形成されるレジスト下層膜は、上層に積層されるレジストとの混和（ミキシング）を抑制するために、

一般的に被加工基板上に塗布された後、焼成工程を経ることでレジストとのミキシングを生じない熱硬化性架橋膜として形成される。

[0005] レジスト下層膜を形成するための組成物として、種々の樹脂を用いることが知られている。例えば、特許文献1及び特許文献2には、ビスフェノール基を有する化合物をノボラック化した繰り返し単位を有する樹脂を含有するフォトレジスト下層膜形成材料が開示されている。また、特許文献3には、ポリマーの主鎖中に3つ又はそれ以上縮合した芳香族環を有するポリマーを含む、スピンコート可能な反射防止膜組成物が開示されている。

[0006] ところで、下地の被加工基板に段差がある場合や、パターン密集部分とパターンのない領域が同一ウエハー上に存在する場合、下層膜によって膜表面を平坦化させる必要がある。このような目的に適した樹脂の提案がなされている（特許文献4）。

[0007] 一方、レジスト下層膜形成組成物にはこのような熱硬化膜を形成するために、主要成分となるポリマー樹脂に加え、架橋性化合物（架橋剤）や架橋反応を促進するための触媒（架橋触媒）が配合されている。下層膜による膜表面の平坦化という課題に関し、これらの成分の検討はまだ不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-259249号公報

特許文献2：特開2007-316282号公報

特許文献3：特表2010-528334号公報

特許文献4：WO 2014/024836 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、レジスト溶剤に不溶であり、光学定数が良好で、エッチングレートの高いレジスト下層膜を形成するための組成物であって、段差基板に対する埋め込み性及び平坦化性に優れる組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

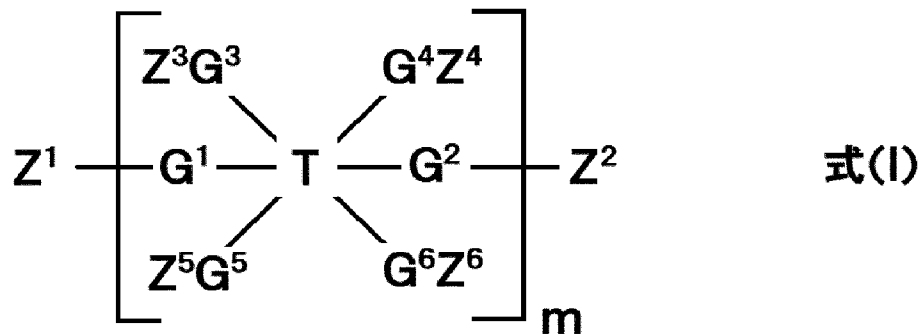
[0010] 本発明は以下を包含する。

[1] (A) 下記式(1)で表される架橋性化合物、及び

(D) 溶剤

を含むレジスト下層膜形成組成物。

[化1]



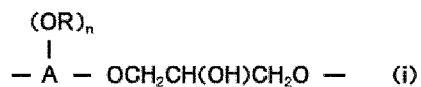
[式中、 m は1～30の整数であり、

$m = 1$ のとき、

Tは単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2乃至6価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2乃至6価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

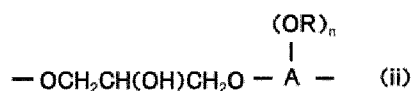
G^1 、 G^2 、及び T の価数が3以上に増加するに従って存在する G^3 、 G^4 、 G^5 、 G^6 はそれぞれ独立に

[化2]



又は

[化3]



であり、

n はそれぞれ独立に1～8の整数であり、

n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されていてもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、好ましくは、 n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6-C_{18} アリール基であり、

Z^1 、 Z^2 、及び T の価数が3以上に増加するに従って存在する Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 はそれぞれ独立に、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 C_1-C_9 アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基で置換されていてもよいアリール基を表す。

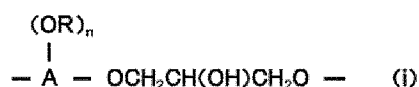
$m > 1$ のとき、

m 個の T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

$G^3 Z^3$ 、 $G^4 Z^4$ 、 $G^5 Z^5$ 、 $G^6 Z^6$ は存在せず、

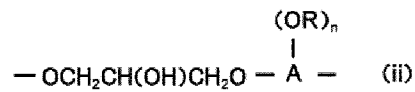
m 個の G^1 、及び G^2 はそれぞれ独立に

[化4]



又は

[化5]



であり、

n 、 R 、及び A は上に定義したとおりであり、

Z^1 、及び Z^2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表す。]

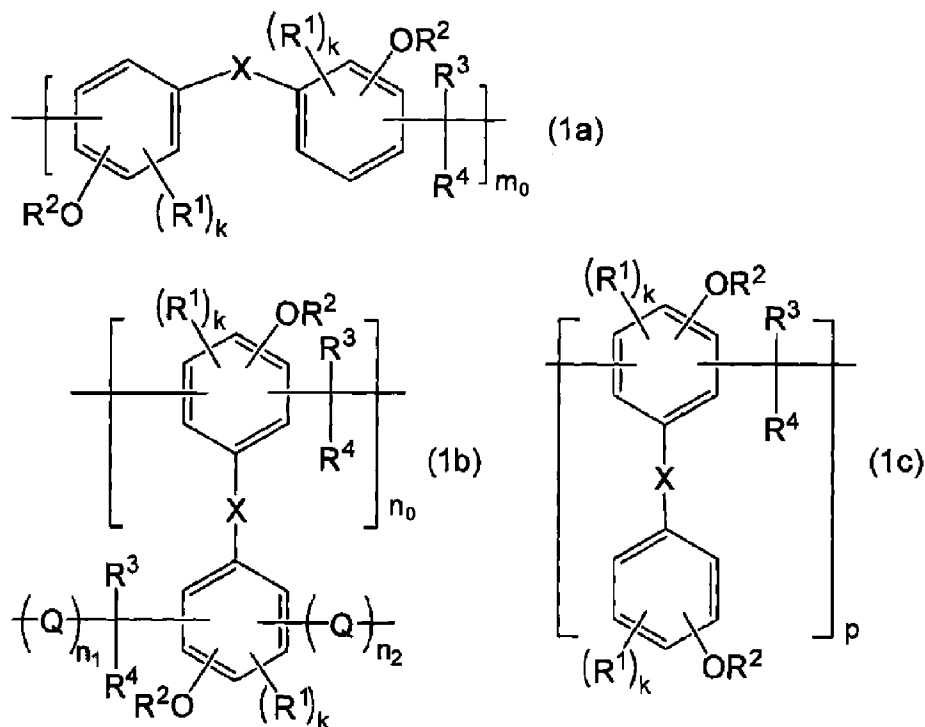
[2] 上記 A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6 アリール基である、[1]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[3] (B) 架橋性化合物(A)と架橋反応可能な膜材料を更に含む、[1]又は[2]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[4] 上記架橋反応可能な膜材料(B)が、脂肪族環を含有する樹脂、ノボラック樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂及び架橋性化合物(A)と異なる化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む、[3]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

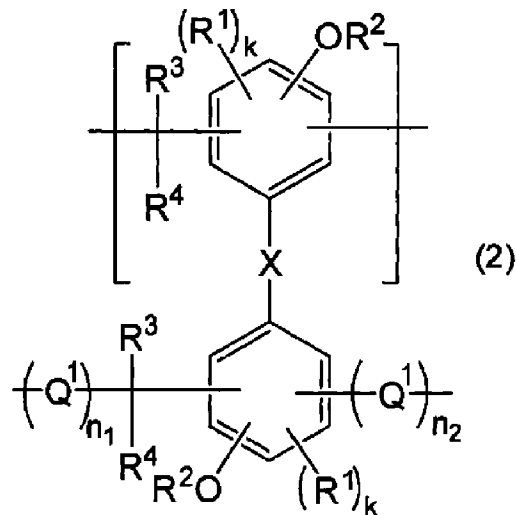
[5] 上記ノボラック樹脂が、下記式(1a)、式(1b)及び式(1c)：

[化6]



[式中、2つの R^1 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアミノ基を表し、2つの R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、アセタール基、アシル基又はグリシジル基を表し、 R^3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、フェニル基又はナフチル基を表し、同一の炭素原子と結合する R^3 と R^4 がそれぞれフェニル基を表すとき互いに結合してフルオレン環を形成してもよく、式(1b)において2つの R^3 が表す基及び2つの R^4 が表す原子又は基は互いに異なってもよく、2つの k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 m_0 は3乃至500の整数を表し、 n_0 、 n_1 及び n_2 は2乃至500の整数を表し、 p は3乃至500の整数を表し、 X は単結合又はヘテロ原子を表し、2つの Q はそれぞれ独立に下記式(2)：

[化7]



(式中、2つの R^1 、2つの R^2 、2つの R^3 、2つの R^4 、2つの k 、 n_1 、 n_2 及び X は式(1b)と同義であり、2つの Q^1 はそれぞれ独立に前記式(2)で表される構造単位を表す。)で表される構造単位を表す。]

で表される繰り返し構造単位のうちいずれか1つ又は2つ以上で表される、

[4]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[6] 上記架橋性化合物(A)と異なる化合物が、

[化8]



(2)

(式(2)中、2つの Ar はそれぞれアリール基を表し、該アリール基は置換基として少なくとも1つのヒドロキシ基を有し、 Q はベンゼン環又はナフタレン環を少なくとも1つ有する二価の連結基、メチレン基又は単結合を表す。)で表される、[4]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[7] (C) 酸触媒を更に含む、[1]又は[2]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[8] (C) 酸触媒を更に含む、[3]～[6]のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[9] 上記架橋性化合物 (A) が下記式 (1) で表される、[8] に記載のレジスト下層膜形成組成物。

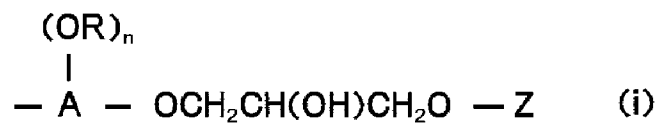
[化9]



[式中、

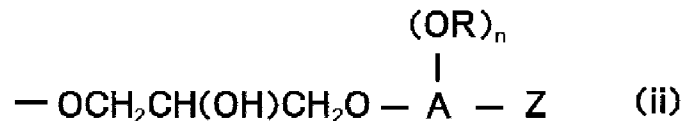
Vは

[化10]



又は

[化11]



を表し、

i は 2 ～ 6 の整数であり、

i 個の R はそれぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

i 個の n はそれぞれ独立に 1 ～ 8 の整数であり、

i 個の A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6 - C_{18} アリール基であり、

i 個の Z はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 C_1 - C_9 アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基で置換されていてもよいアリール基であり、

T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい i 価の飽和炭化水素基

、又は酸素原子若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい；価の芳香族基である。]

[10] 上記Zはそれぞれ独立にアルキル基、酸素原子、窒素原子又はカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 C_1-C_9 アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基で置換されていてもよいアリール基である、[9]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[11] [1]～[10]のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の硬化物であることを特徴とするレジスト下層膜。

[12] 半導体基板上に[1]～[10]のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し硬化してレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジストを塗布しベークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後の前記レジスト膜を現像し、パターニングする工程を含む、パターニングされた基板の製造方法。

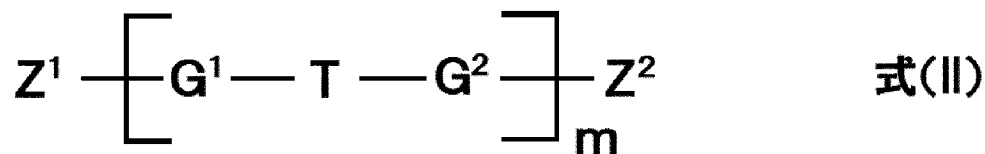
[13] ベークして上記硬化を行う、[12]に記載のパターニングされた基板の製造方法。

[14] ベークした後、紫外線を照射することにより上記硬化を行う、[12]に記載のパターニングされた基板の製造方法。

[15] 半導体基板上に[1]～[10]のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[16] 下記式(11)で表される化合物。

[化12]

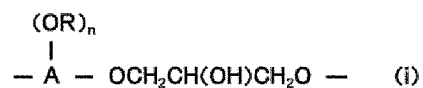


式中、 m は1～30の整数であり、

m 個の T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

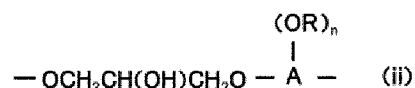
m 個の G^1 、及び G^2 はそれぞれ独立に

[化13]



又は

[化14]



であり、

n はそれぞれ独立に1～8の整数であり、

n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されていてもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、好ましくは、 n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

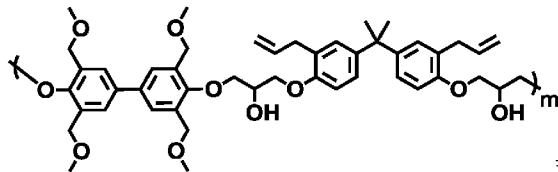
A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6-C_{18} アリール基であり、

Z^1 、及び Z^2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表

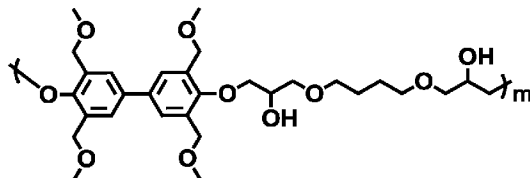
す。]

[17] 下記式(1-21)～(1-25)で表される化合物。

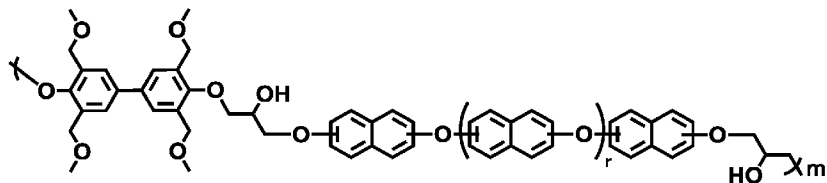
[化15]



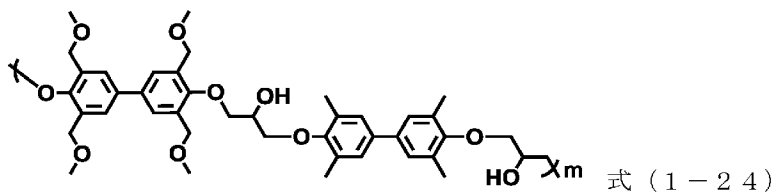
式(1-21)



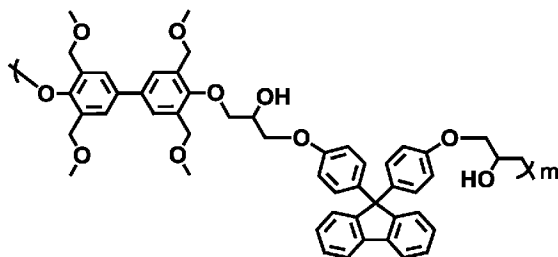
式(1-22)



式(1-23)



式(1-24)



式(1-25)

(式中、mはそれぞれ独立に1～20の整数であり、
rはそれぞれ独立に0～5の整数である)

発明の効果

[0011] 本発明に係る特定の化学構造を有する架橋性化合物は、膜材料との架橋反応が緩やかに進行する。このため、本発明に係る架橋性化合物を含むレジスト下層膜形成組成物を基板の微細なパターンに適用した場合、架橋による3

次元化が進行するまでの一定時間、組成物の流動性が維持される。この結果、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、段差基板の微細なパターンに隙間なく充填することができる。そして、段差基板上に本発明に係るレジスト下層膜形成組成物を塗布、焼成することによって形成されたレジスト下層膜は、更にその上に形成される被覆物の、パターンが存在する部分（デンスエリア（パターン部））とパターンが存在しない部分（オープンエリア（パターンなし部））における膜厚差（*Isodense* バイアス）を小さく抑えることができる。

発明を実施するための形態

[0012] [レジスト下層膜形成組成物]

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、
(A) 下記式 (I) で表される架橋性化合物、及び
(D) 溶剤
を含む。

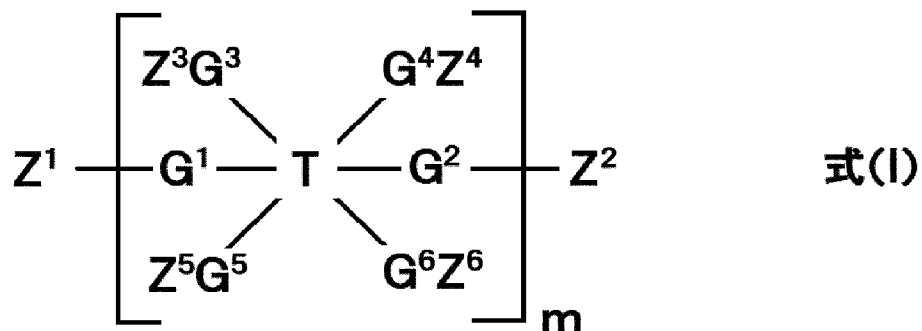
[0013] 任意選択的に、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、
(B) 架橋性化合物 (A) と架橋反応可能な膜材料、及び/又は
(C) 酸触媒
を更に含むことができる。

[0014] 更に、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、必要に応じて酸発生剤、界面活性剤等の添加剤を含むことができる。

[0015] [(A) 架橋性化合物]

本発明において用いられる架橋性化合物 (A) は下記式 (I) で表される。

[化16]



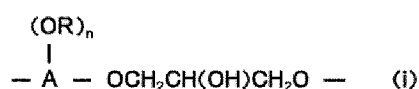
[式中、 m は1～30の整数であり、

$m=1$ のとき、

Tは単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2乃至6価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2乃至6価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

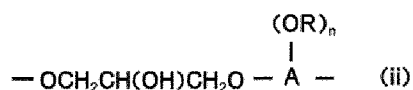
G^1 、 G^2 、及びTの価数が3以上に増加するに従って存在する G^3 、 G^4 、 G^5 、 G^6 はそれぞれ独立に

[化17]



又は

[化18]



であり、

n はそれぞれ独立に1～8の整数であり、

n 個のRはそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されていてもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、好ましくは、 n 個のRは

それぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

Aはそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよいC₆－C₁₈アリール基であり、

Z¹、Z²、及びTの価数が3以上に増加するに従って存在するZ³、Z⁴、Z⁵、Z⁶はそれぞれ独立に、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、C₁－C₉アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基で置換されていてもよいアリール基を表す。

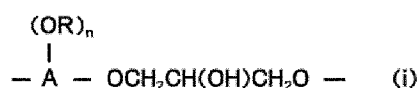
m > 1 のとき、

m個のTは単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

G³Z³、G⁴Z⁴、G⁵Z⁵、G⁶Z⁶は存在せず、

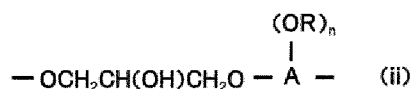
m個のG¹、及びG²はそれぞれ独立に

[化19]



又は

[化20]



であり、

n、R、及びAは上に定義したとおりであり、

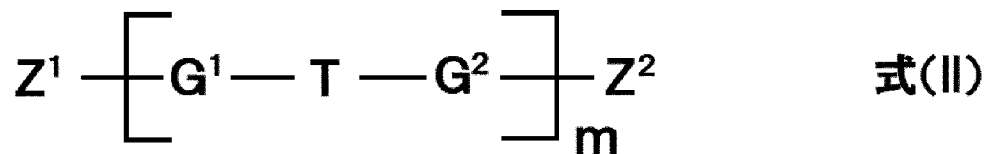
Z¹、及びZ²はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表

す。]

なお、本明細書を通じて「中断されているもよい」とは、中断する基が中断される基の末端に存在する場合をも包含する。

[0016] 好ましくは、本発明において用いられる架橋性化合物（A）は下記式（I）で表される。

[化21]

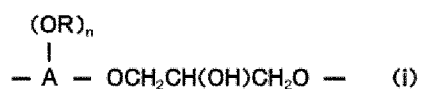


式中、mは1～30の整数であり、

m個のTは単結合、芳香族環によって中断されているもよい2価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されているもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されているもよい2価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

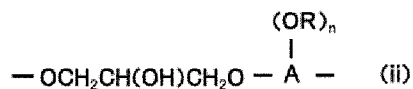
m個のG¹、及びG²はそれぞれ独立に

[化22]



又は

[化23]



であり、

nはそれぞれ独立に1～8の整数であり、

n個のRはそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されているもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されているもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、好ましくは、n個のRは

それぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

Aはそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6-C_{18} アリール基であり、

Z^1 、及び Z^2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表す。]

[0017] 好ましくは、本発明において用いられる架橋性化合物(A)は下記式(1)で表される。

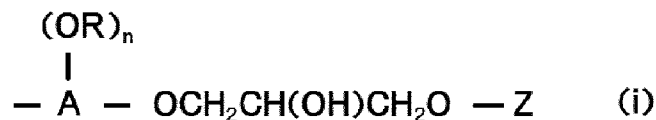
[化24]



[式中、

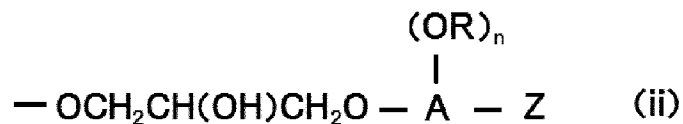
Vは

[化25]



又は

[化26]



を表し、

i は2～6の整数であり、

i 個のRはそれぞれ独立に水素原子、酸素原子、窒素原子又はカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

i 個のnはそれぞれ独立に1～8の整数であり、

i 個のAはそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6-C_{18} アリール基であり、

i 個の Z はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、酸素原子、窒素原子又はカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 C_1-C_9 アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基で置換されていてもよいアリール基であり、

T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい i 価の飽和炭化水素基、又は酸素原子若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい i 価の芳香族基である。
。]

[0018] 上記アルキル基は、好ましくは炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基である。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル

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

[0019] 上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。好ましくは C_6-C_{18} アリール基、より好ましくは C_6-C_{14} アリール基、更に好ましくは C_6-C_{10} アリール基、最も好ましくは C_6 アリール基である。

上記アルキレン基等によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基等で置換されていてもよいアリール基は、好ましくはアルキレン基、酸素原子、窒素原子又はカルボニル基によって中断されていてもよいアリール基であり、より好ましくはカルボニル基によって中断され、アルキル基で置換されたアリール基である。例えば、 C_1-C_{10} アルキルフェニルカルボニル基等が挙げられる。

[0020] 上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-

n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基が挙げられる。好ましくは C_1-C_9 アルコキシ基、より好ましくは C_1-C_6 アルコキシ基、更に好ましくは C_1-C_3 アルコキシ基である。

[0021] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0022] 上記アルケニル基としては、エテニル基（ビニル基）、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、ブテニル基、ブタジエニル基、ペンテニル基、ペンタジエニル基、シクロペンテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、ヘキサトリエニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。好ましくは C_2-C_{10} アルケニル基、より好ましくは C_2-C_8 アルケニル基、更に好ましくは C_2-C_6 アルケニル基である。

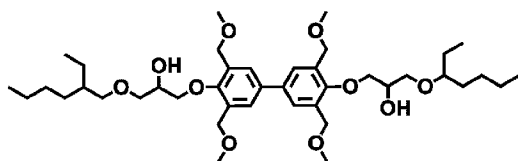
[0023] 上記アルキニル基としては、エチニル基（アセチニル基）、1-プロピニル基、2-プロピニル基（プロパルギル基）、ブチニル基、ペンチニル基、ペンター3-エン-1-イニル基、ヘキシニル基、ヘキサ-2-エン-4-イニル基等が挙げられる。好ましくは C_2-C_{10} アルキニル基、より好ましくは C_2-C_8 アルキニル基、更に好ましくは C_2-C_6 アルキニル基である。

[0024] 上記飽和炭化水素基は、飽和炭化水素化合物の任意の数の水素を除いた基をいう。

- [0025] 芳香族基とは、一般に $4n + 2$ 個の π 電子系を有する有機化合物から誘導される基をいう。かかる有機化合物としては、置換又は無置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール、キノリン、カルバゾール等が挙げられる。
- [0026] 上記芳香族環によって中断されていてもよい飽和炭化水素基としては、例えば、フェニレン及びアルコキシフェニレンによって中断されたアルキレン基が挙げられる。
- [0027] 上記アルキレン基は、上記アルキル基の任意の 1 個の水素を除いた基をいう。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、シクロプロピレン基、ブチレン基、シクロブチレン基、ペンチレン基、シクロペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。
- [0028] 上記酸素原子等によって中断されていてもよく、アルキル基等で置換されていてもよい芳香族基は、好ましくは、アルキレン基で中断され、アルケニル基で置換されたアリーレン基、アルキル基で置換されたアリーレン基、酸素原子で中断されたアリーレン基、及びアルキレン基で中断され、アルキル基で置換されたアリーレン基である。例えば、プロピレン基で中断されたアリルフェニレン基、メチル基置換ビフェニレン基、酸素原子で中断されたナフチレン基、メチレン基で中断されたトリレン基及びナフチレン基等が挙げられる。
- [0029] 上記酸素原子等によって中断されていてもよく、アルキル基等で置換されていてもよい不飽和環状炭化水素基は、好ましくは非芳香族不飽和環状炭化水素基であり、より好ましくは 2 価の非芳香族不飽和環状炭化水素基である。例えば、アルキル基若しくはアルケニル基（例えば、ビニル基）で置換されていてもよいシクロペンテンジイル基、シクロヘキセンジイル基等が挙げられる。これらは酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていることが好ましく、カルボニル基によって中断されていることがより好ましい。
- [0030] 本発明に用いられる式 (1) で示される架橋性化合物の具体例は以下のと

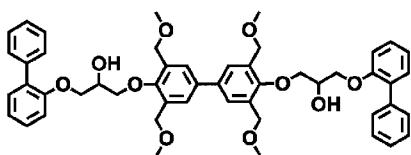
おりである。

[化27]



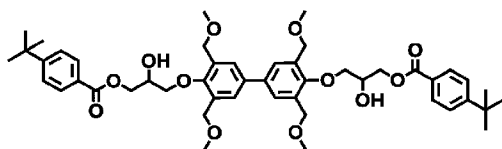
式(1-1)

[化28]



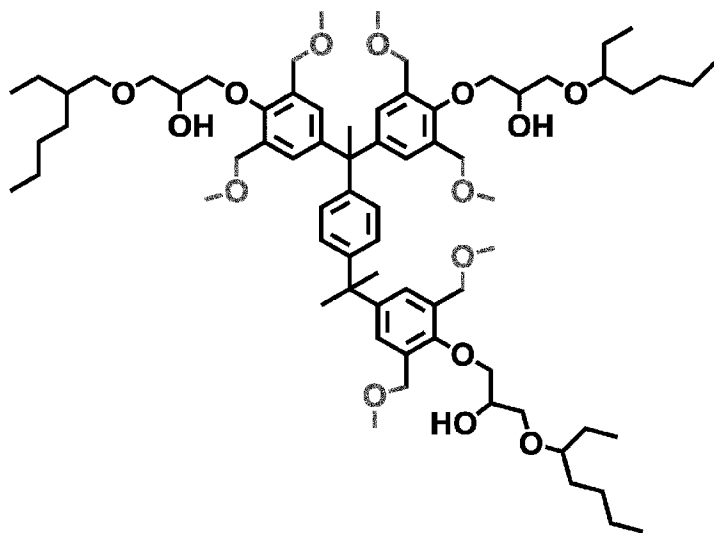
式(1-2)

[化29]



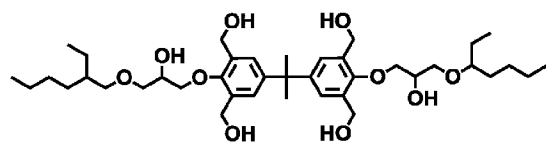
式(1-3)

[化30]



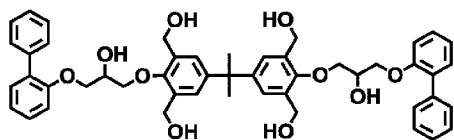
式(1-4)

[化31]



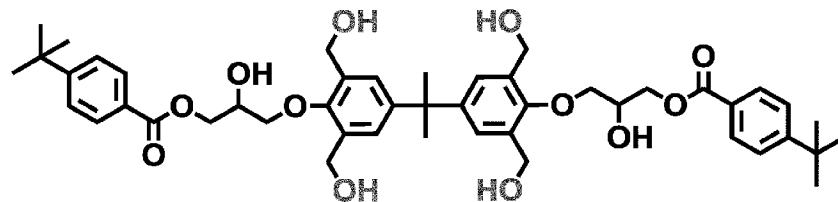
式(1-5)

[化32]



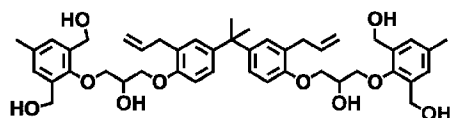
式(1-6)

[化33]



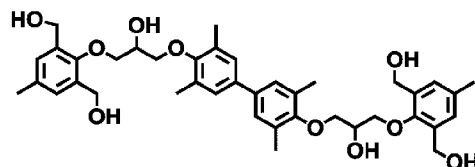
式(1-7)

[化34]



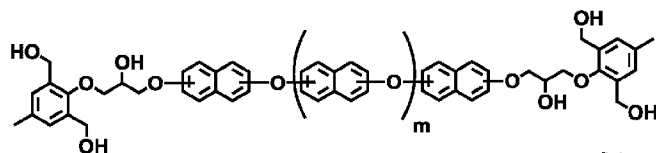
式(1-8)

[化35]



式(1-9)

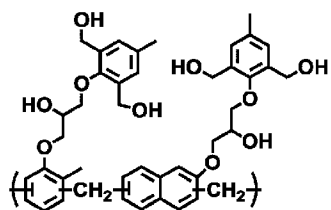
[化36]



式(1-10)

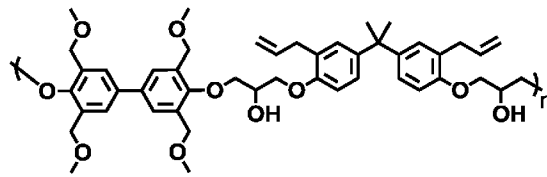
(式(1-10)中、mは0～3の整数を表す)

[化37]

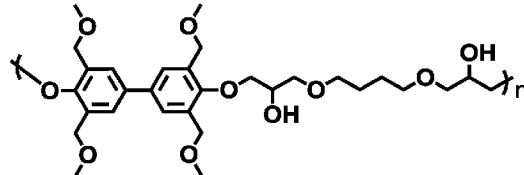


式(1-11)

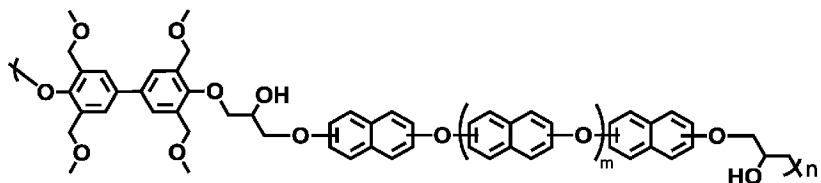
[化38]



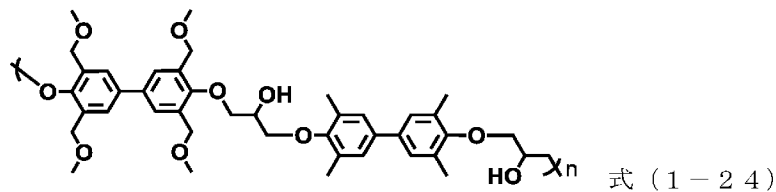
式(1-21)



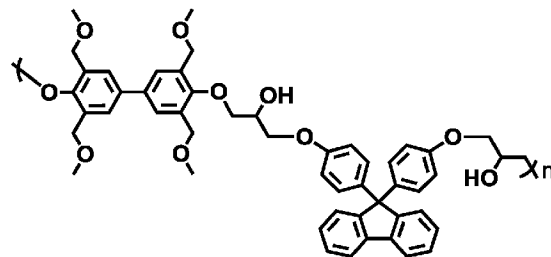
式(1-22)



式(1-23)



式(1-24)



式(1-25)

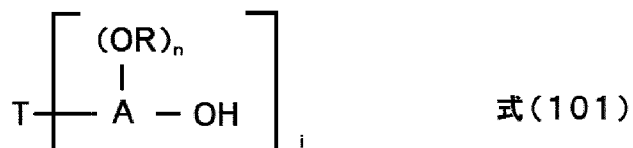
(式中、 m はそれぞれ独立に1～20の整数であり、
 r はそれぞれ独立に0～5の整数である)

[0031] 上記式(1-1)乃至(1-11)は、本発明に用いられる式(1)で示される架橋性化合物の具体例でもある。また、上記式(1-21)乃至(1-25)は、本発明に用いられる式(11)で示される架橋性化合物の具体例でもある。

[0032] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物中の架橋性化合物(A)の含有割合は、全固形分に対し通常0.01乃至50質量%、好ましくは0.01乃至40質量%、より好ましくは0.1乃至30質量%である。

[0033] mが1である場合の上記式(1)で表される化合物(A)、すなわち上記式(1)で表される架橋性化合物(A)は、下記式(101)で表されるi個のヒドロキシ基を有する化合物と、下記式(102)で表されるグリシジルエーテル化合物とを反応させることにより得ることができる。

[化39]



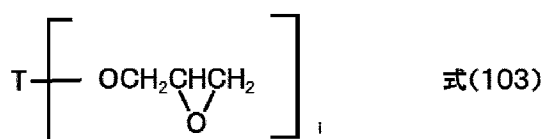
[化40]



[式中、V、i、R、n、A、Z、Tは上に定義したとおりである。]

[0034] 上記式(1)で表される架橋性化合物(A)は、下記式(103)で表されるi個のグリシジルエーテル基を有する化合物と、下記式(104)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより得ることができる。

[化41]



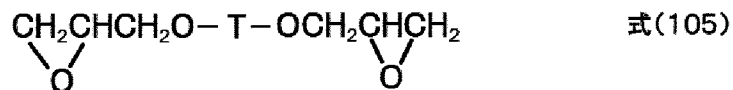
[化42]



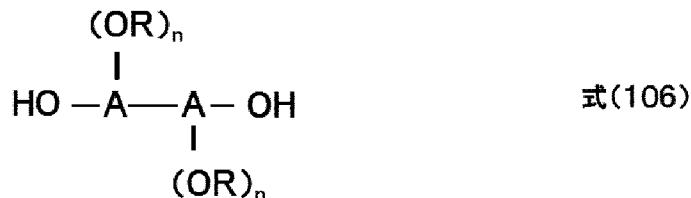
[式中、V、i、R、n、A、Z、Tは上に定義したとおりである。]

[0035] mが1より大きい場合の上記式(1)で表される化合物(A)、すなわち上記式(11)で表される架橋性化合物(A)は、下記式(105)で表されるジグリシジルエーテル化合物と、下記式(106)で表されるジヒドロキシ化合物とを反応させることにより得ることができる。

[化43]



[化44]



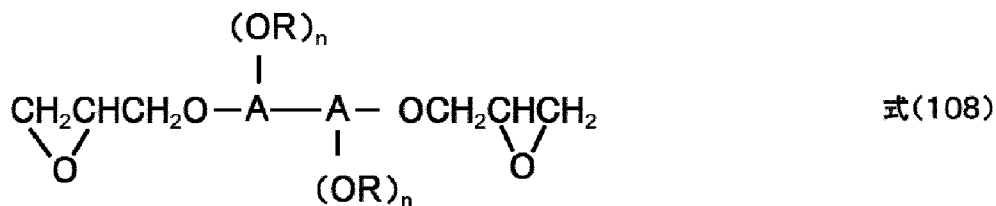
[式中、R、n、A、Tは上に定義したとおりである。]

[0036] 上記式(11)で表される架橋性化合物(A)は、下記式(107)で表されるジヒドロキシ化合物と、下記式(108)で表されるジグリシジルエーテル化合物とを反応させることにより得ることができる。

[化45]



[化46]



[式中、R、n、A、Tは上に定義したとおりである。]

[0037] いずれの反応も適切な溶媒中において、適切な触媒の存在下に行うことができる。

かかる溶媒は、上記した式(101)で表される*i*個のヒドロキシ基を有する化合物と式(102)で表されるグリシジルエーテル化合物、式(103)で表される*i*個のグリシジルエーテル基を有する化合物と式(104)で表されるヒドロキシ化合物、式(105)で表される化合物と式(106)で表される化合物、又は式(107)で表される化合物と式(108)で表される化合物を均一に溶解することができ、反応を阻害したり、副反応を

誘発したりしない溶媒であれば特に限定されるものではない。

[0038] 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、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-メチルー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、及びN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの溶媒の中で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、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンが好ましい。

[0039] 触媒としては、例えば、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の第四級アンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド等の第四級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物等が挙げられる。エチルトリフェニルホスホニウムブロマイドが好ましい。

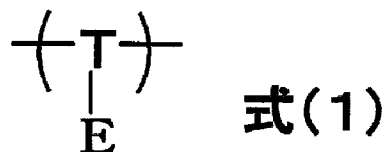
[0040] また、反応系に未反応の酸や触媒、不活性化した触媒などを残存させないために触媒用陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂を用いることができる。

[0041] [(B) 架橋性化合物 (A) と架橋反応可能な膜材料]

本発明に任意選択的に用いられる膜材料は、上記架橋性化合物（A）と架橋反応可能な材料であれば特に制限なく使用することができる。当該膜材料は、ポリマーであっても、オリゴマーであっても、分子量1,000以下の低分子化合物であってもよい。膜材料中に存在する架橋形成基としてはヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0042] (a) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2011/021555 A1に開示されているような、下記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する脂環式エポキシポリマーが挙げられる。

[化47]



(Tはポリマーの主鎖に脂肪族環を有する繰り返し単位構造を表し、Eはエポキシ基又はエポキシ基を有する有機基を表す。)

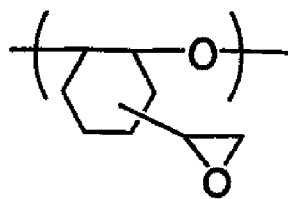
[0043] Eは前記脂肪族環への置換基であり、エポキシ基が脂肪族基に直接結合すること又はエポキシ基を有する有機基（例えばグリシジル基）が脂肪族基に結合することのどちらでも良い。

前記脂肪族環は、例えば4乃至10個の炭素原子が環状に連結したものであり、特に6個の炭素原子が環状に連結したものである。脂肪族環は、置換基E（エポキシ基又はエポキシ基を有する有機基）以外に他の置換基を有することができる。そのような置換基としては、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数6乃至20のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、及びアミノ基等が挙げられる。

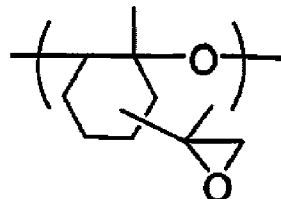
上記式(1)で表される脂環式エポキシポリマーは、重量平均分子量が600～1,000,000、好ましくは1,000～200,000である。上記式(1)で表される脂環式エポキシポリマー（A）の繰り返し単位の数は2～3,000、又は3～600である。

[0044] 例えば、以下のポリマーが例示される。

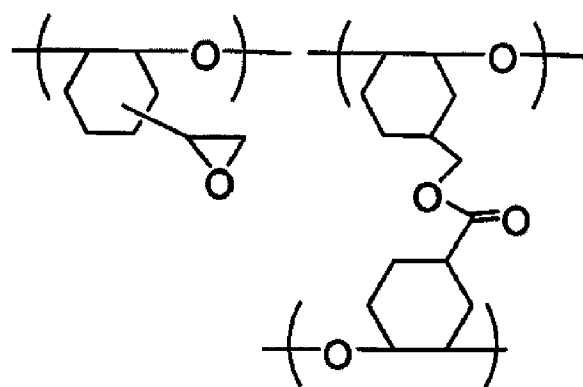
[化48]



式(1-1)



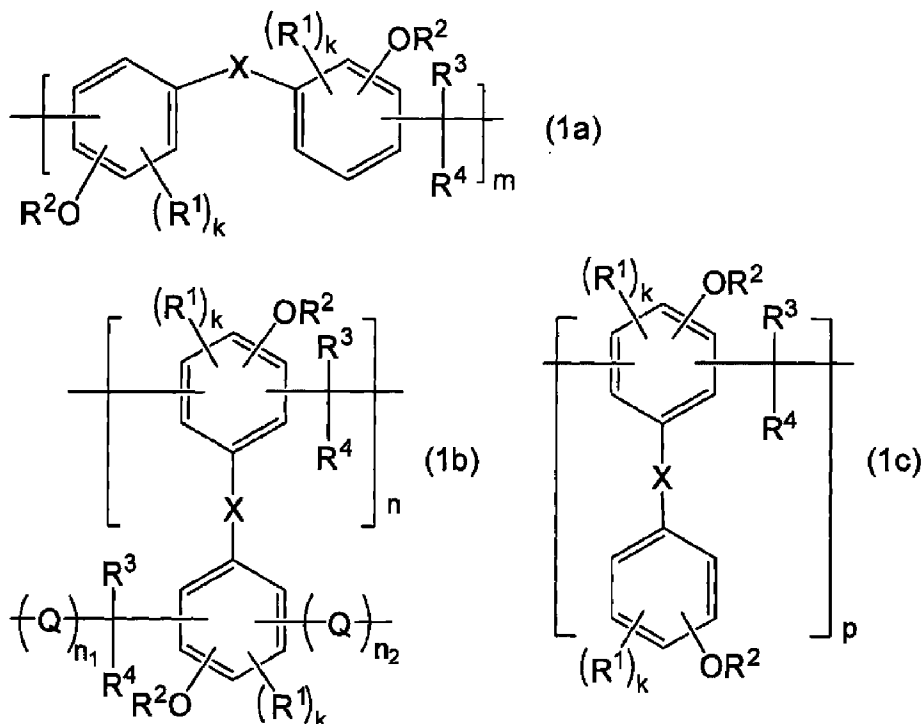
式(1-2)



式(1-3)

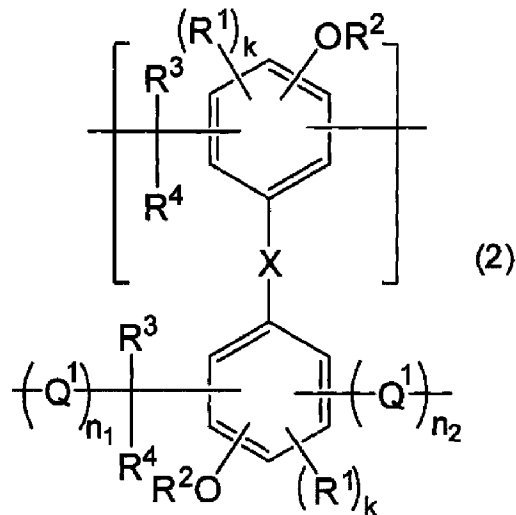
[0045] (b) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2014/024836 A1に開示されているような、下記式(1a)、式(1b)及び式(1c)：

[化49]



[式中、2つの R^1 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアミノ基を表し、2つの R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、アセタール基、アシル基又はグリシジル基を表し、 R^3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、フェニル基又はナフチル基を表し、同一の炭素原子と結合する R^3 と R^4 がそれぞれフェニル基を表すとき互いに結合してフルオレン環を形成してもよく、式(1b)において2つの R^3 が表す基及び2つの R^4 が表す原子又は基は互いに異なってもよく、2つの k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 m は3乃至500の整数を表し、 n 、 n_1 及び n_2 は2乃至500の整数を表し、 p は3乃至500の整数を表し、 X は単結合又はヘテロ原子を表し、2つの Q はそれぞれ独立に下記式(2)：

[化50]



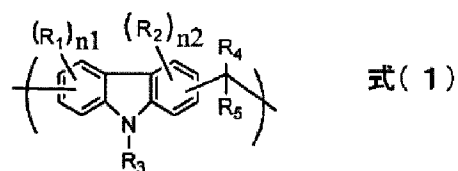
(式中、2つの R^1 、2つの R^2 、2つの R^3 、2つの R^4 、2つの k 、 n_1 、 n_2 及び X は式(1b)と同義であり、2つの Q^1 はそれぞれ独立に前記式(2)で表される構造単位を表す。)で表される構造単位を表す。]

で表される繰り返し構造単位のうちいずれか1つ又は2つ以上を有するポリマーが挙げられる。

[0046] 好ましくは、前記 R^3 が表す芳香族炭化水素基はフェニル基、ナフチル基、アントリル基又はピレニル基である。

[0047] (c) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2010/147155 A1に開示されているような、下記式(1)：

[化51]



(式(1)中、

R_1 及び R_2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基又は該アリ

ール基は、エーテル結合、ケトン結合若しくはエステル結合を含んでいても良い基を表し、

R_3 は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基又は該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合若しくはエステル結合を含んでいても良い基を表し、

R_4 はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていても良い

炭素原子数6乃至40のアリール基又は複素環基を表し、

R_5 は水素原子、又はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていても良い、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基又は複素環基を表し、そして

R_4 と R_5 はそれらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成してもよく、

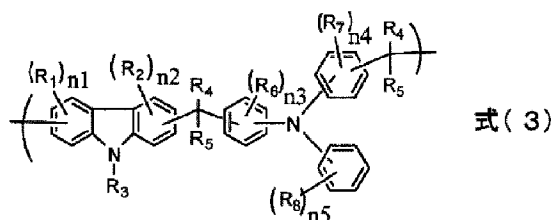
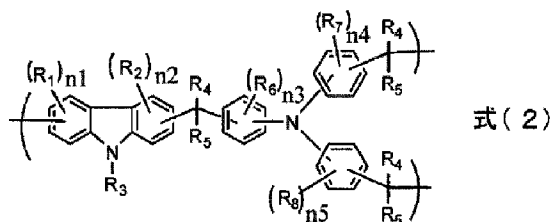
n_1 及び n_2 はそれぞれ1乃至3の整数である。)で表される単位構造を含むポリマーが挙げられる。

[0048] 好ましくは、前記式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_5 はそれぞれ水素原子を表し、 R_4 はフェニル基又はナフチル基を表す単位構造を含むポリマーである。

好ましくは、前記式(1)中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 はそれぞれ水素原子を表し、そして R_4 及び R_5 はそれらが結合する炭素原子と一緒になってフルオレン環を形成し、その際、該炭素原子は形成された該フルオレン環の9位の炭素原子である単位構造を含む、請求項1に記載のポリマーである。

[0049] 好ましくは、下記式(2)及び／又は式(3)：

[化52]



(式 (2) 及び式 (3) 中、

R_1 、 R_2 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 乃至 40 のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基又は該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合若しくはエステル結合を含んでも良い基を表し、

R_3 は水素原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 乃至 40 のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基又は該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合若しくはエステル結合を含んでも良い基を表し、

R_4 はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていても良い炭素原子数 6 乃至 40 のアリール基又は複素環基を表し、

R_5 は水素原子、又はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていても良い、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 6 乃至 40 のアリール基又は複素環基を表し、そして

R_4 と R_5 はそれらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成してもよく、

n_1 及び n_2 はそれぞれ 1 乃至 3 の整数であり、
 n_3 乃至 n_5 はそれぞれ 1 乃至 4 の整数である。) で表される単位構造を含むポリマーである。

[0050] 好ましくは、前記式 (2) 及び／又は式 (3) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ水素原子を表し、 R_4 はフェニル基又はナフチル基を表す単位構造を含むポリマーである。

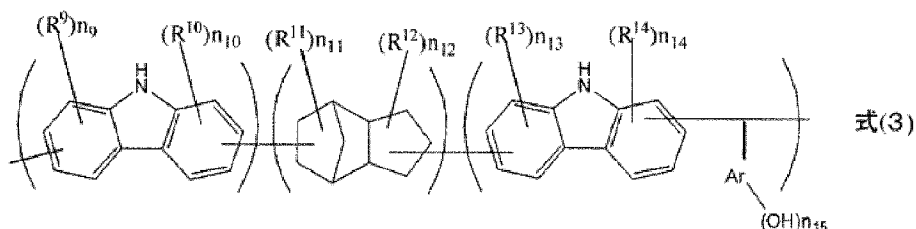
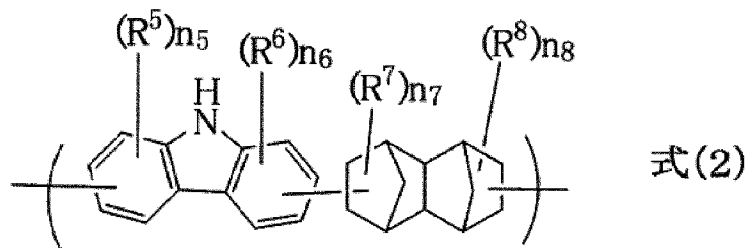
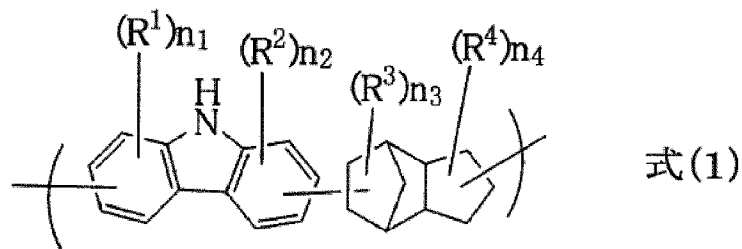
[0051] (d) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2013/005797 A1 に開示されているような、縮合ヘテロ環化合物とビスクロ環化合物との反応物からなる単位構造を含むポリマーが挙げられる。

[0052] 好ましくは、上記縮合ヘテロ環化合物がカルバゾール化合物、又は置換カルバゾール化合物である。

好ましくは、上記ビスクロ環化合物がジシクロペンタジエン、置換ジシクロペンタジエン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー 3, 8-ジエン、又は置換テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー 3, 8-ジエンである。

[0053] 好ましくは、上記ポリマーが下記式 (1) で表される単位構造、式 (2) で表される単位構造、式 (3) で表される単位構造又はそれらの組み合わせを含むポリマーである。

[化53]



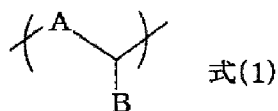
(式中、 R^1 乃至 R^{14} は水素原子の置換基であり、それぞれ独立にハロゲン基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基、又はそれらの基で置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基若しくは炭素原子数6乃至40のアリール基であり、 A_r は炭素原子数6乃至40の芳香環基であり、 n_1 、 n_2 、 n_5 、 n_6 、 n_9 、 n_{10} 、 n_{13} 、 n_{14} 及び n_{15} はそれぞれ0乃至3の整数であり、 n_3 、 n_4 、 n_7 、 n_8 、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ0乃至4の整数である。)

好ましくは、上記式(3)中、 A_r がフェニル基又はナフチル基である。

[0054] (e) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2012/176767

A1に開示されているような、式(1)：

[化54]



(式(1)中、Aはポリヒドロキシベンゼンに由来するヒドロキシ基置換フェニレン基であり、Bは2～4個のベンゼン環が縮合した1価の縮合芳香族炭化水素環基である。)の単位構造を含むポリマーが挙げられる。

[0055] 好ましくは、Aがベンゼンジオール又はベンゼントリオールに由来するヒドロキシ基置換フェニレン基である。

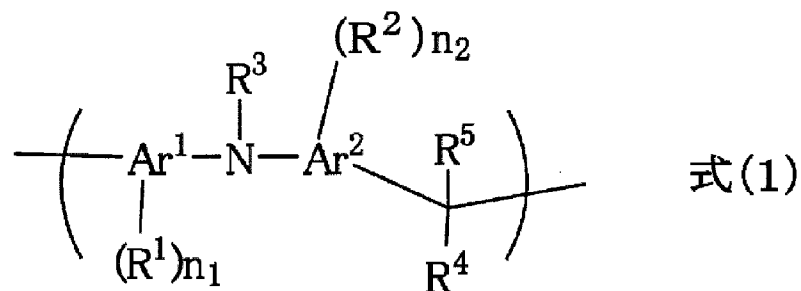
好ましくは、Aがカテコール、レソルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシキノール、又はフロログルシノールに由来するヒドロキシ基置換フェニレン基である。

好ましくは、Bの縮合芳香族炭化水素環基がナフタレン環基、アントラセン環基、又はピレン環基である。

好ましくは、Bの縮合芳香族炭化水素環基がハロゲン基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、ニトリル基、又はこれらの組み合わせを置換基として有するものである。

[0056] (f) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2013/047516 A1に開示されているような、下記式(1)：

[化55]



(式(1)中、Ar¹、及びAr²はそれぞれベンゼン環、又はナフタレン環を表し、R¹及びR²はそれぞれこれら環上の水素原子の置換基でありハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合、若しくはエステル結合を含んでいてもよい有機基を表し、

R^3 は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基及びアリール基は、エーテル結合、ケトン結合、若しくはエステル結合を含んでいてもよい有機基を表し、

R^4 は炭素原子数6乃至40のアリール基及び複素環基からなる群より選択され、かつ、該アリール基及び該複素環基は、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数6乃至40のアリール基、ホルミル基、カルボキシ基、又は水酸基で置換されていてもよい有機基を表し、

R^5 は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及び複素環基からなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アリール基及び該複素環基は、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、若しくは水酸基で置換されていてもよい有機基を表し、そして R^4 と R^5 はそれらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 n_1 及び n_2 はそれぞれ0乃至3の整数である。)で表される単位構造(A)を含むポリマーが挙げられる。

[0057] 好ましくは、上記式(1)の R^5 が水素原子であり、 R^4 が置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、又はピレニル基である。

好ましくは、上記式(1)の R^3 が水素原子又はフェニル基である。

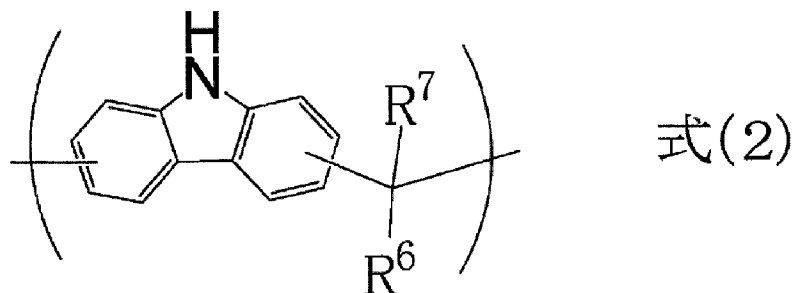
好ましくは、上記単位構造(A)において A_{r1} と A_{r2} は、いずれか一方がベンゼン環であり他方がナフタレン環である単位構造(a1)を含む。

好ましくは、上記単位構造(A)において A_{r1} と A_{r2} は、共にベンゼン環となる単位構造(a2)を含む。

好ましくは、単位構造(a1)と単位構造(a2)を含む共重合体である。

[0058] 好ましくは、式(1)の単位構造(A)と下記式(2)の単位構造(B)
:

[化56]

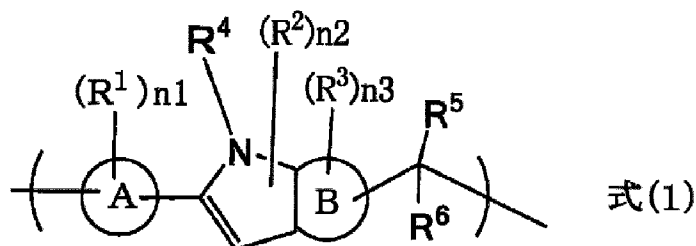


(式(2)中、 R^6 は炭素原子数6乃至40のアリール基及び複素環基からなる群より選択され、かつ、該アリール基及び該複素環基は、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数6乃至40のアリール基、ホルミル基、カルボキシル基、又は水酸基で置換されていてもよい有機基を表し、 R^7 は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、及び複素環基からなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アリール基及び該複素環基は、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、若しくは水酸基で置換されていてもよい有機基を表し、そして R^6 と R^7 はそれらが結合する炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。)を含む共重合体である。

好ましくは、単位構造(a1)と単位構造(B)を含む共重合体である。

[0059] (g) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2013/146670 A1に開示されているような、下記式(1)：

[化57]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は環の水素原子の置換基であって、それぞれ独立に、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、炭素数1乃至10の

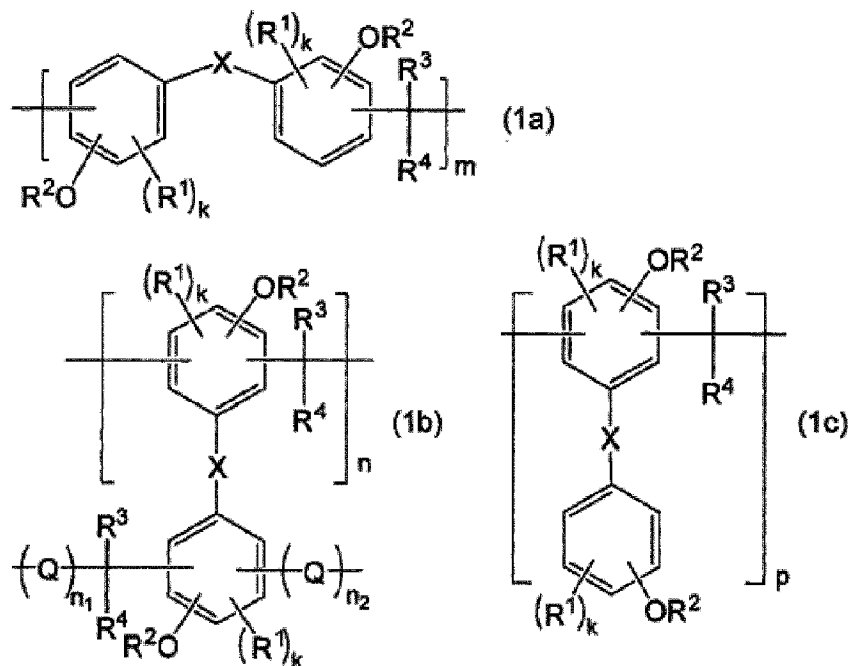
アルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数6乃至40のアリール基、又はエーテル結合、ケトン結合、若しくはエステル結合を含んでも良いそれらの組み合わせである。R⁴は水素原子、炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数6乃至40のアリール基、又はエーテル結合、ケトン結合、若しくはエステル結合を含んでも良いそれらの組み合わせである。R⁵は水素原子、又はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、カルボキシ基、カルボン酸アルキルエステル基、フェニル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基、若しくは水酸基で置換されていても良い炭素数6乃至40のアリール基、又は複素環基であり、R⁶は水素原子、又はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、カルボキシ基、カルボン酸アルキルエステル基、若しくは水酸基で置換されていても良い炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至40のアリール基、又は複素環基であり、あるいはR⁵とR⁶はそれらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していても良い。環A及び環Bはそれぞれベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環を示す。n₁、n₂、及びn₃はそれぞれ0以上で、且つ環に置換できる最大の数までの整数である。)で表される単位構造を有するポリマーが挙げられる。

[0060] 好ましくは、環A及び環Bが共にベンゼン環であり、n₁、n₂、及びn₃が0であり、R⁴が水素原子である。

好ましくは、R⁵が水素原子、又はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、カルボキシ基、カルボン酸アルキルエステル基、フェニル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基、若しくは水酸基で置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、アントリル基、又はピレニル基であり、R⁶が水素原子である。

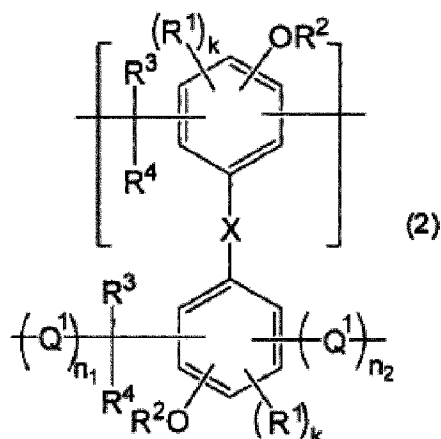
[0061] (h) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2014/129582 A1に開示されているような、下記式(1a)、式(1b)及び式(1c)：

[化58]



[式中、2つの R^1 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアミノ基を表し、2つの R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、アセタール基、アシル基又はグリシジル基を表し、 R^3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、フェニル基又はナフチル基を表し、同一の炭素原子と結合する R^3 と R^4 がそれぞれフェニル基を表すとき互いに結合してフルオレン環を形成してもよく、式(1b)において2つの R^3 が表す基及び2つの R^4 が表す原子又は基は互いに異なってもよく、2つの k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 m は3乃至500の整数を表し、 n 、 n_1 及び n_2 は2乃至500の整数を表し、 p は3乃至500の整数を表し、 X は単結合又はヘテロ原子を表し、2つの Q はそれぞれ独立に下記式(2)：

[化59]



(式中、2つの R^1 、2つの R^2 、2つの R^3 、2つの R^4 、2つの k 、 n_1 、 n_2 及び X は式(1b)と同義であり、2つの Q^1 はそれぞれ独立に前記式(2)で表される構造単位を表す。)

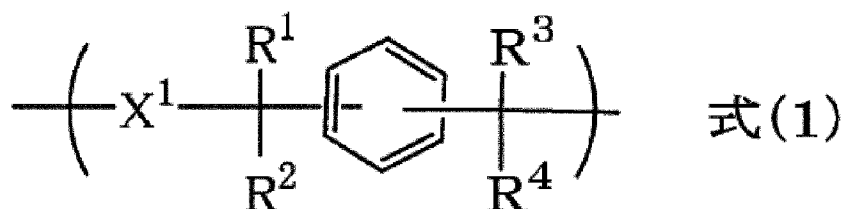
で表される構造単位を表す。]

で表される繰り返し構造単位のうちいずれか1つ又は2つ以上を有するポリマーが挙げられる。

[0062] 好ましくは、前記 R^3 が表す芳香族炭化水素基はフェニル基、ナフチル基、アントリル基又はピレニル基である。

[0063] (i) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2016/072316 A1に開示されているような、下記式(1)：

[化60]



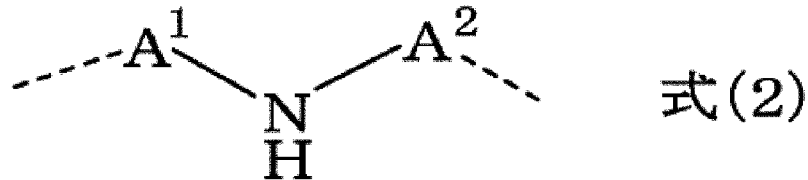
(式(1)中、 R^1 乃至 R^4 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 X^1 はアルキル基、アミノ基、又はヒドロキシル基で置換されていても良い少なくとも一つのアリーレン基を含む二価の有機基を示す。)で表される単位構造を含むポリマーが挙げられる。

[0064] 好ましくは、式(1)中、 X^1 の定義におけるアリーレン基がフェニレン基

、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピレニレン基、又はカルバゾリレン基である。

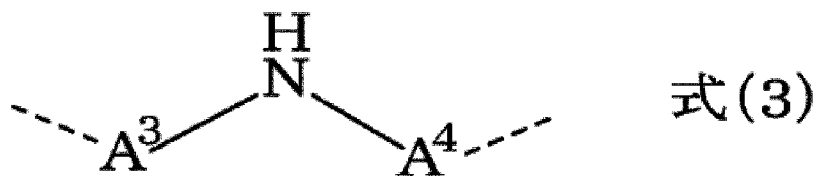
[0065] 好ましくは、式(1)中、 X^1 が式(2)：

[化61]



〔式(2)中、 A^1 はフェニレン基又はナフチレン基を表す。 A^2 はフェニレン基、ナフチレン基、又は式(3)：

[化62]



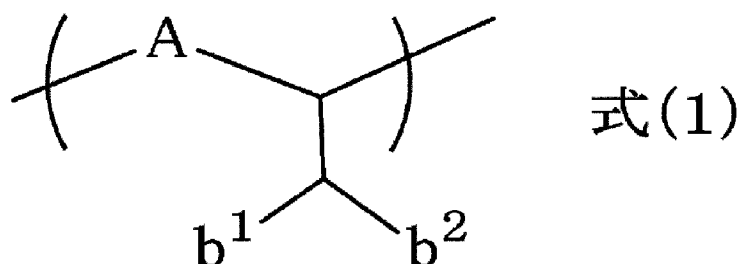
(式(3)中、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立にフェニレン基又はナフチレン基を表す。点線は結合を表す。)で示される有機基を表す。点線は結合を表す。〕で表される有機基である。

[0066] (j) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2017/069063

A1に開示されているような、芳香族化合物(A)と炭素原子数2乃至26のアルキル基の第2級炭素原子又は第3級炭素原子に結合したホルミル基を有するアルデヒド(B)との反応により得られるノボラック樹脂が挙げられる。

[0067] 好ましくは、ノボラック樹脂が下記式(1)：

[化63]



(式(1)中、Aは炭素原子数6乃至40の芳香族化合物から誘導される二価基を示し、 b^1 は炭素原子数1乃至16のアルキル基を示し、 b^2 は水素原子又は炭素原子数1乃至9のアルキル基を示す。)で表される単位構造を含むものである。

[0068] 好ましくは、Aがアミノ基、ヒドロキシル基、又はその両者を含む芳香族化合物から誘導される二価基である。

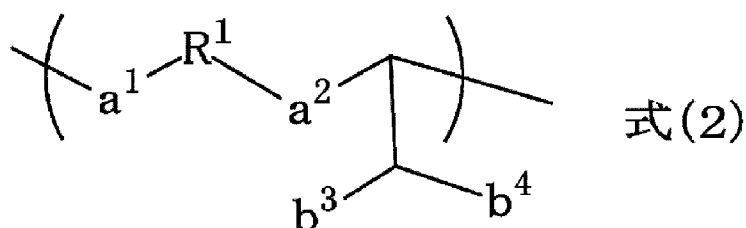
好ましくは、Aがアリールアミン化合物、フェノール化合物、又はその両者を含む芳香族化合物から誘導される二価基である。

好ましくは、Aがアニリン、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、ヒドロキシジフェニルアミン、カルバゾール、フェノール、N, N'-ジフェニルエチレンジアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、又は多核フェノールから誘導される二価基である。

好ましくは、多核フェノールがジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビフェノール、又は1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである。

[0069] 好ましくは、ノボラック樹脂が下記式(2)：

[化64]



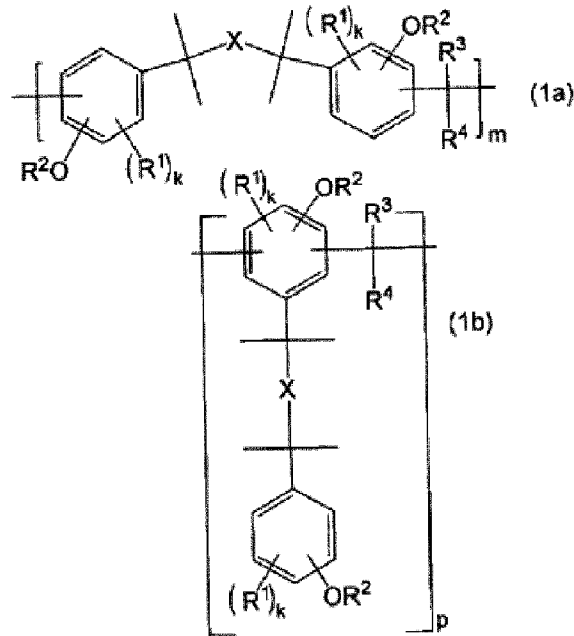
(式(2)中、 a^1 及び a^2 はそれぞれ置換されていても良いベンゼン環又はナフタレン環を示し、 R^1 は第2級アミノ基もしくは第3級アミノ基、置換されていても良い炭素原子数1乃至10の二価炭化水素基、アリーレン基、又はこれらの基が任意に結合した二価の基を示す。 b^3 は炭素原子数1乃至16のアルキル基を示し、 b^4 は水素原子又は炭素原子数1乃至9のアルキル基を

示す。)で表される単位構造を含むものである。

[0070] (k) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2017/199768

A 1 に開示されているような、下記式 (1 a) 及び／又は式 (1 b) :

[化65]



[式 (1 a) 及び (1 b) 中、2つのR¹はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアミノ基を表し、2つのR²はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、アセタール基、アシル基又はグリシジル基を表し、R³は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、R⁴は水素原子、フェニル基又はナフチル基を表し、同一の炭素原子と結合するR³とR⁴がそれぞれフェニル基を表すとき互いに結合してフルオレン環を形成してもよく、2つのkはそれぞれ独立に0又は1を表し、mは3乃至500の整数を表し、pは3乃至500の整数を表し、Xはベンゼン環を表し、該ベンゼン環と結合する2つの-C(CH₃)₂-基はメタ位又はパラ位の関係にある。]

で表される繰り返し構造単位を有するポリマーが挙げられる。

[0071] 好ましくは、前記ポリマーは、少なくとも1種のビスフェノール化合物と

少なくとも１種の芳香族アルデヒド又は芳香族ケトンとの重合反応物である。

好ましくは、前記 R^3 が表す芳香族炭化水素基はフェニル基、ナフチル基、アントリル基又はピレニル基である。

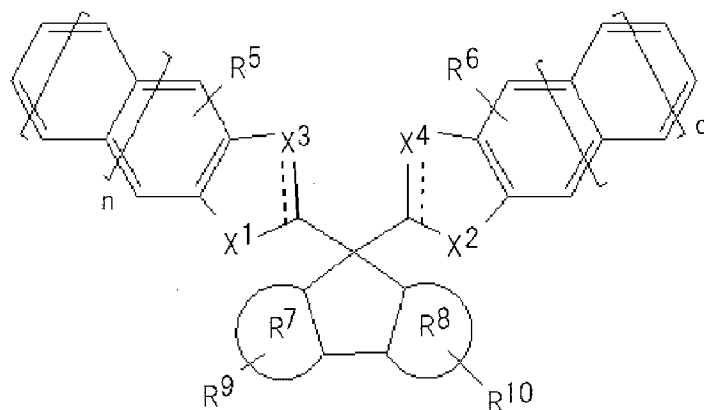
[0072] (l) 架橋反応可能な膜材料としては、特開平 11-511194 に開示されているような、2.0 より大きく 10 未満であるエポキシ官能価を有するポリ（エポキシド）樹脂が挙げられる。

[0073] 好ましくは、ポリ（エポキシド）樹脂がビスフェノール A-エピクロロヒドリン樹脂生成物、エポキシノボラック、 α -クレゾールエポキシノボラック、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、脂環式エポキシドおよびポリグリシジルエステルからなる群から選択される。

好ましくは、ポリ（エポキシド）樹脂が 3.5 より大きいエポキシ官能価を有する。

[0074] (m) 架橋反応可能な膜材料又はノボラック膜材料としては、WO 2018/198960 A1 に開示されているような、下記式（1）で示される化合物やノボラック膜材料が挙げられる。

[化66]



式(1)

[式（1）中、

[化67]

は単結合又は二重結合を表し、

X^1 は、 $-N(R^1)-$ 又は $-CH(R^1)-$ を表し、

X^2 は、 $-N(R^2)-$ 又は $-CH(R^2)-$ を表し、

X^3 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^3)-$ 又は $-CH(R^3)-$ を表し、

X^4 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^4)-$ 又は $-CH(R^4)-$ を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なり、それぞれ水素原子、 $C1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $C6 \sim 20$ のアリール基、 $C2 \sim 10$ のアルケニル基、 $C2 \sim 10$ のアルキニル基、カルボキシル基又はシアノ基を表し、上記アルキル基及びアリール基は $C1 \sim 6$ のアシル基、 $C1 \sim 6$ のアルコキシ基、 $C1 \sim 6$ のアルコキシカルボニル基、アミノ基、グリシジル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、且つ、酸素原子又は硫黄原子で中断されていてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なり、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、 $C1 \sim 6$ のアシル基、 $C1 \sim 6$ のアルコキシ基、 $C1 \sim 6$ のアルコキシカルボニル基、 $C1 \sim 10$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $C6 \sim 20$ のアリール基、 $C2 \sim 20$ のアルケニル基又は $C2 \sim 10$ のアルキニル基を表し、上記アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基は、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、グリシジル基及びカルボキシル基からなる群より選択される基を1つ又は複数有していても良く、

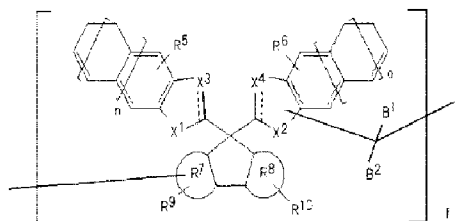
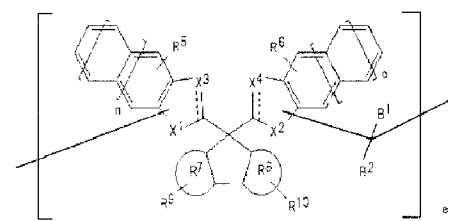
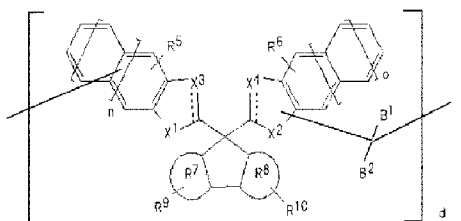
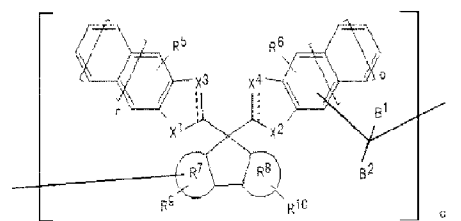
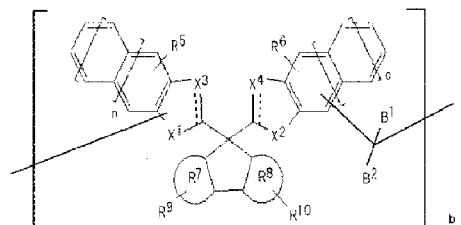
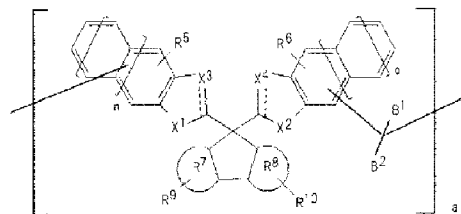
R^7 及び R^8 は同一又は異なり、それぞれベンゼン環又はナフタレン環を表し、

n 及び o は0又は1である。]

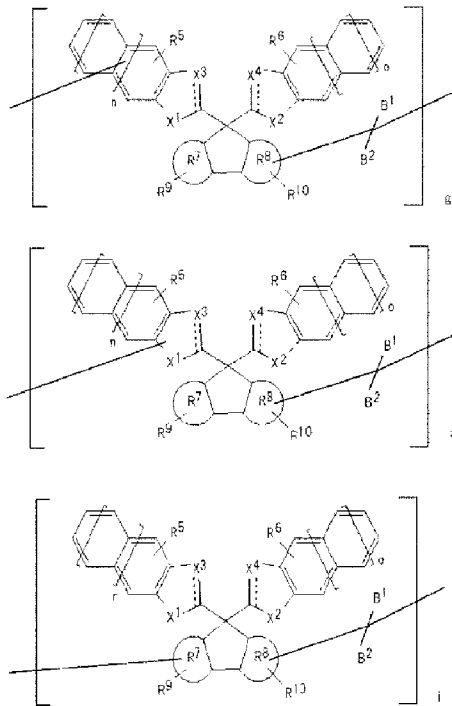
[0075] 好ましくは、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、且つ、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

[0076] 好ましくは、下記式(2)で示される繰り返し単位 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i の1つ又は複数を1単位以上含有する化合物である。

[化68-1]



[化68-2]



式 (2)

[式 (2) 中、

[化69]

====

は単結合又は二重結合を表し、

 X^1 は、 $-N(R^1)-$ 、 $-CH(R^1)-$ 、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、 X^2 は、 $-N(R^2)-$ 、 $-CH(R^2)-$ 、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、 X^3 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^3)-$ 、 $-CH(R^3)-$ 、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、 X^4 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^4)-$ 、 $-CH(R^4)-$ 、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なり、それぞれ水素原子、C1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、C6～20のアリール基、C2～10のアルケニル基、C2～10のアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表し、上記アルキル基及びアリール基はC1～6のアシル基、C1

～6のアルコキシ基、C 1～6のアルコシカルボニル基、アミノ基、グリシジル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、且つ、酸素原子又は硫黄原子で中断されていてもよく、

R⁵、R⁶、R⁹及びR¹⁰は同一又は異なり、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、C 1～6のアシル基、C 1～6のアルコキシ基、C 1～6のアルコシカルボニル基、C 1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、C 6～20のアリール基、C 2～20のアルケニル基又はC 2～10のアルキニル基を表し、上記アシル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基は、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、グリシジル基及びカルボキシ基からなる群より選択される基を1つ又は複数有していても良く、

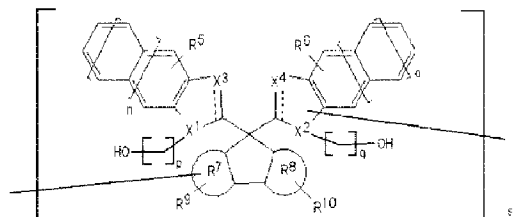
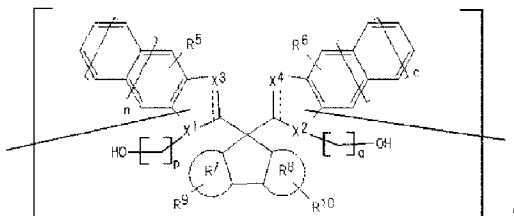
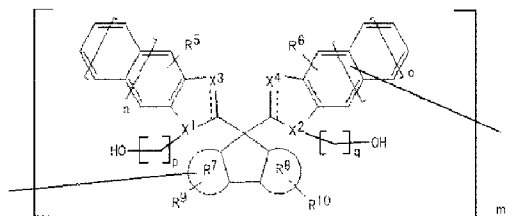
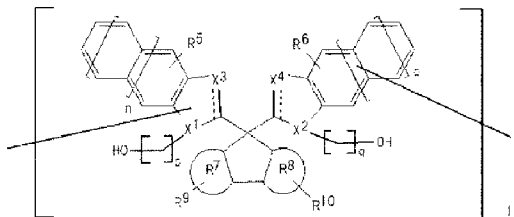
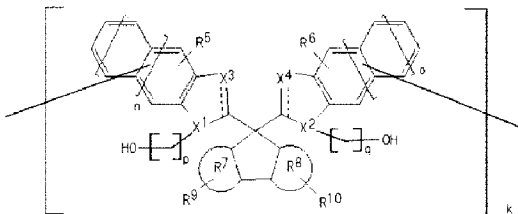
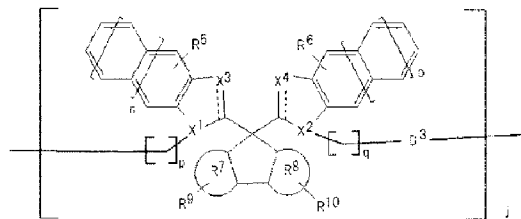
R⁷及びR⁸は同一又は異なり、それぞれベンゼン環又はナフタレン環を表し、

n及びoは0又は1であり、

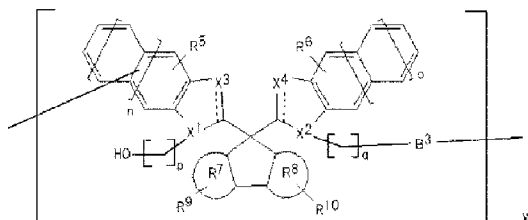
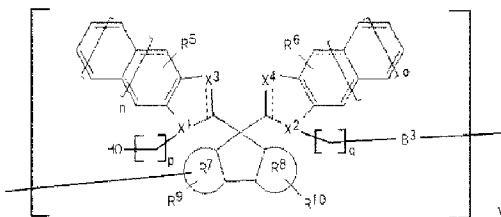
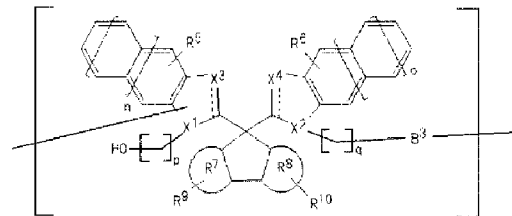
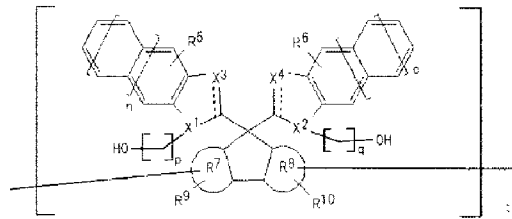
B¹とB²は同一又は異なり、それぞれ水素原子、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよいC 1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はC 6～40のアリール基及びC 6～40の複素環基からなる群より選択される芳香族化合物由来の基を表し、B¹とB²はこれらが結合する炭素原子と一緒に環を形成してもよく、前記芳香族化合物由来の基の水素原子は、C 1～20のアルキル基、フェニル基、縮合環基、複素環基、ヒドロキシ基、アミノ基、エーテル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基又はカルボキシ基で置換されていてもよい。]

[0077] 好ましくは、下記式(3)で示される繰り返し単位j、k、l、m、r、s、t、u、v、wの1つ又は複数を1単位以上含有する化合物である。

[化70-1]



[化70-2]



式 (3)

[式 (3) 中、

[化71]

は単結合又は二重結合を表し、

X^1 は、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、

X^2 は、 $-N<$ 又は $-CH<$ を表し、

X^3 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^3)-$ 又は $-CH(R^3)-$ を表し、

X^4 は、 $-N=$ 、 $-CH=$ 、 $-N(R^4)-$ 又は $-CH(R^4)-$ を表し、

R^3 及び R^4 は同一又は異なり、それぞれ水素原子、C1～20の直鎖状、分

岐状もしくは環状のアルキル基、C 6～20のアリール基、C 2～10のアルケニル基、C 2～10のアルキニル基、カルボキシ基又はシアノ基を表し、上記アルキル基及びアリール基はC 1～6のアシル基、C 1～6のアルコキシ基、C 1～6のアルコキシカルボニル基、アミノ基、グリシジル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、且つ、酸素原子又は硫黄原子で中断されていてもよく、

R⁵、R⁶、R⁹及びR¹⁰は同一又は異なり、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、C 1～6のアシル基、C 1～6のアルコキシ基、C 1～6のアルコキシカルボニル基、C 1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、C 6～20のアリール基、C 2～20のアルケニル基又はC 2～10のアルキニル基を表し、上記アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基は、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、グリシジル基及びカルボキシ基からなる群より選択される基を1つ又は複数有していても良く、

R⁷及びR⁸は同一又は異なり、それぞれベンゼン環又はナフタレン環を表し、

n及びoは0又は1であり、

p及びqは0～20の整数であり、

p個のメチレン基及びq個のメチレン基は2個以上の場合には酸素原子又は硫黄原子で中断されていてもよく、

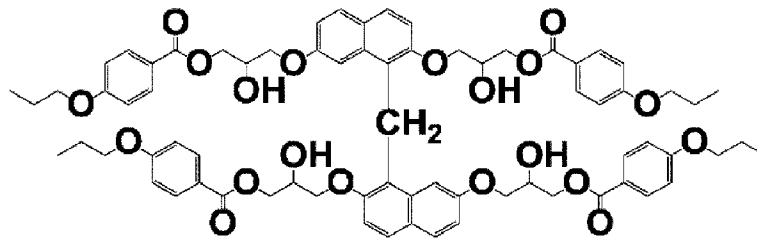
B³は直接結合、又はC 1～20のアルキル基、フェニル基、縮合環基、複素環基、ヒドロキシ基、アミノ基、エーテル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいC 6～40の芳香族化合物由来の基を表す。]

[0078] 好ましくは、式(1)のR¹、R²、R³又はR⁴が、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、且つ、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよいC 1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

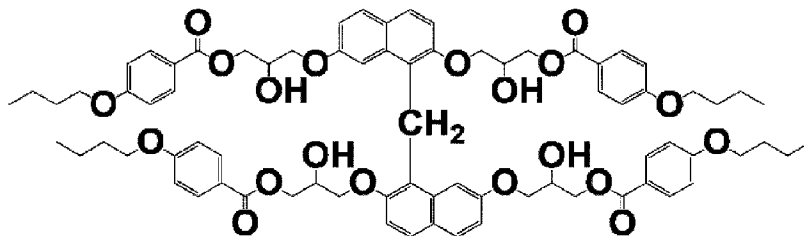
[0079] (n) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2017/002653 A1 に開示されているような、少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ基含有化合物と、1個のエポキシ付加反応性基を有するエポキシ付加体形成化合物との反応により形成されたエポキシ付加体が挙げられる。

かかるエポキシ付加体は例えば以下に例示することができる。

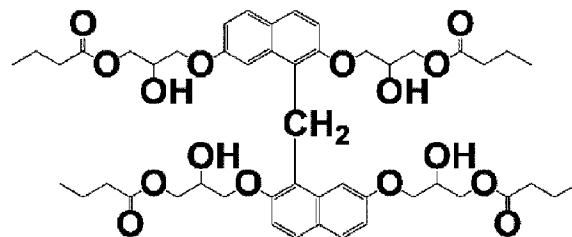
[0080] [化72]



式(3-1)

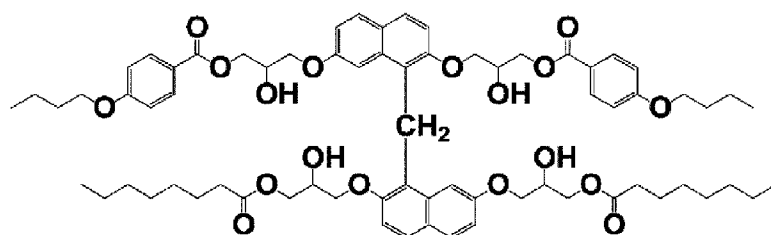


式(3-2)

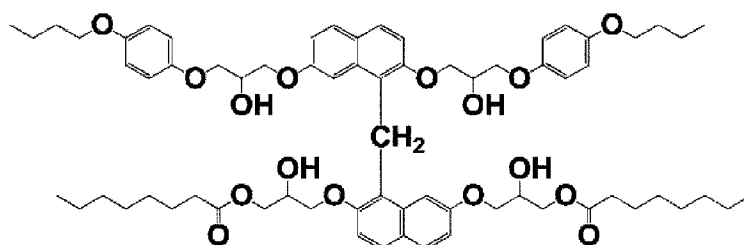


式(3-3)

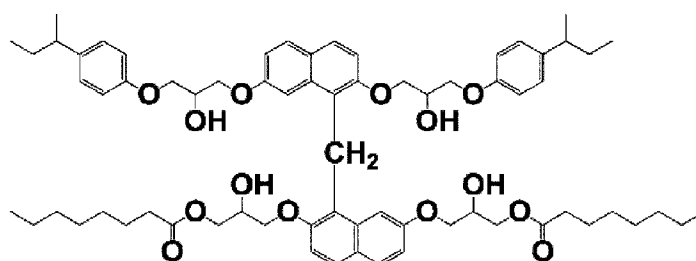
[化73]



式(3-4)



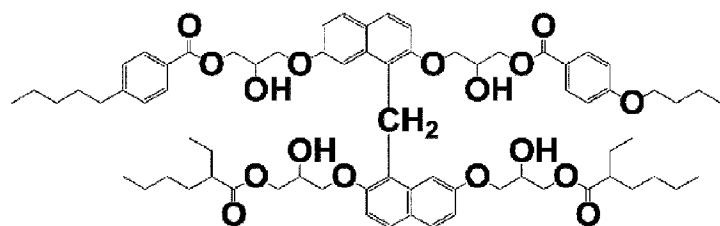
式(3-5)



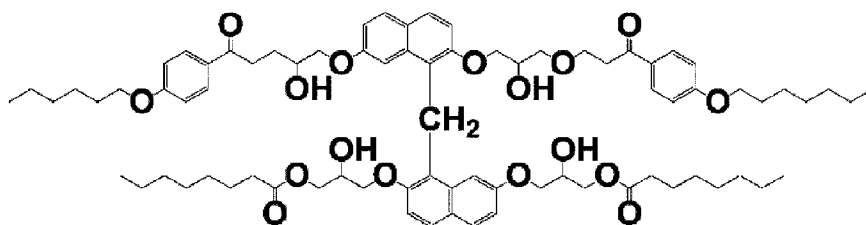
式(3-6)

[0081]

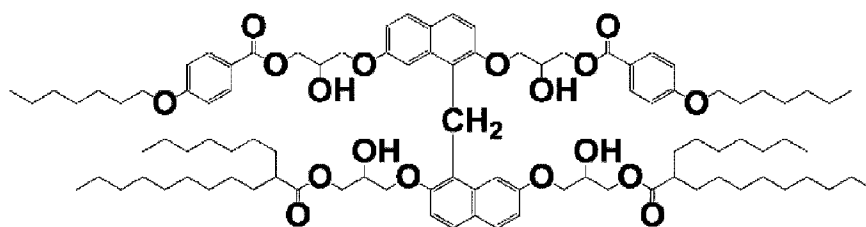
[化74]



式(3-7)

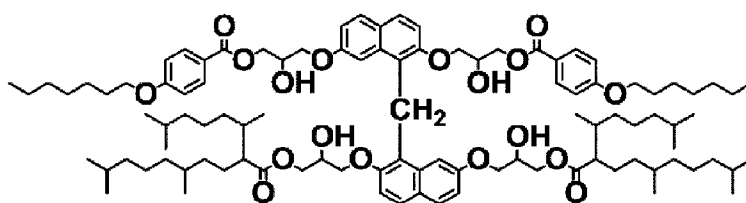


式(3-8)

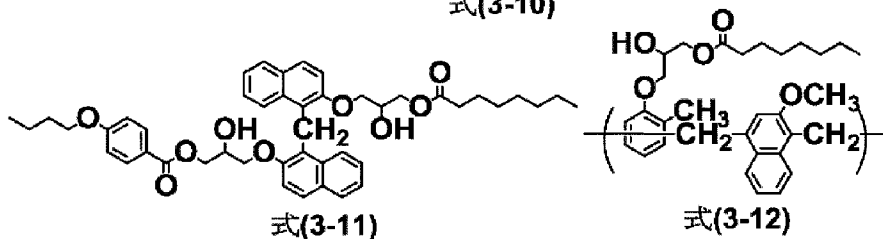


式(3-9)

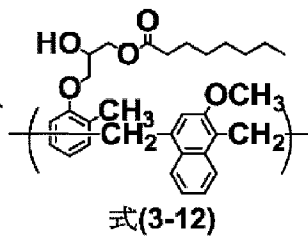
[0082] [化75]



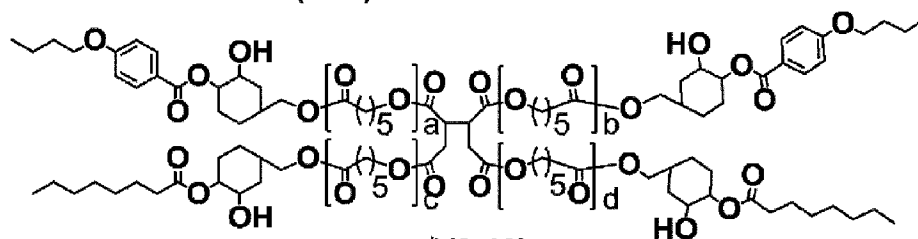
式(3-10)



式(3-11)



式(3-12)

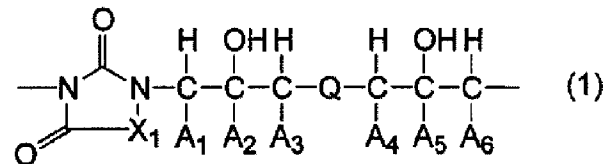


式(3-13)

[0083] (式中、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0又は1であり、 $a + b + c + d = 1$ である。)

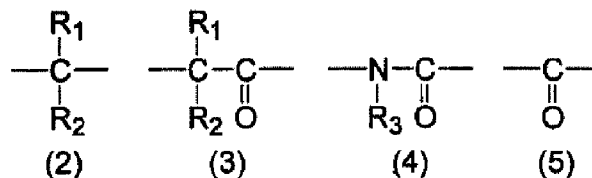
[0084] (○) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2005/098542 A1に開示されているような、式(1)：

[0085] [化76]



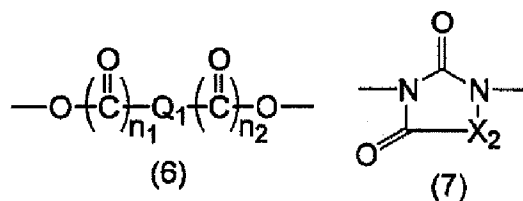
(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 X_1 は式(2)、式(3)、式(4)または式(5)：

[0086] [化77]



(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数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、そして、前記フェニル基は、炭素原子数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、水酸基、及び炭素原子数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、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数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、そして、前記フェニル基は、炭素原子数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、水酸基、及び炭素原子数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)を表し、Qは式(6)または式(7)：

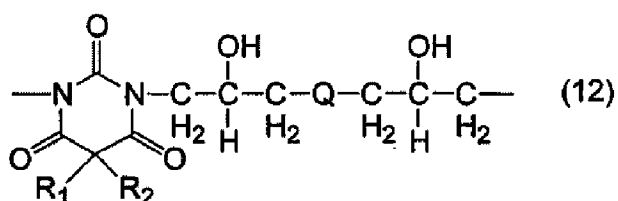
[化78]



(式中 Q_1 は炭素原子数1～10のアルキレン基、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、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数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、水酸基、及び炭素原子数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、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0または1の数を表し、 X_2 は式(2)、式(3)または式(5)を表す)を表す)で表される構造を有するポリマーが挙げられる。

[0087] 好ましくは、前記式(1)で表される構造が式(12)：

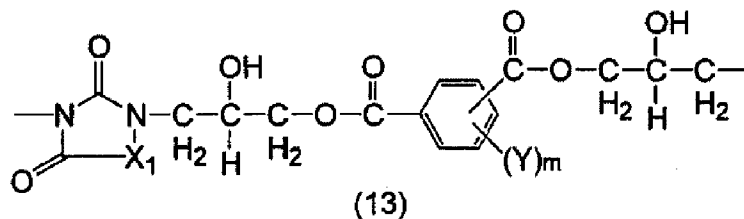
[化79]



(式中、 R_1 、 R_2 、 Q は、上で定義されたと同じ意味を表す)

又は、式(13)：

[化80]



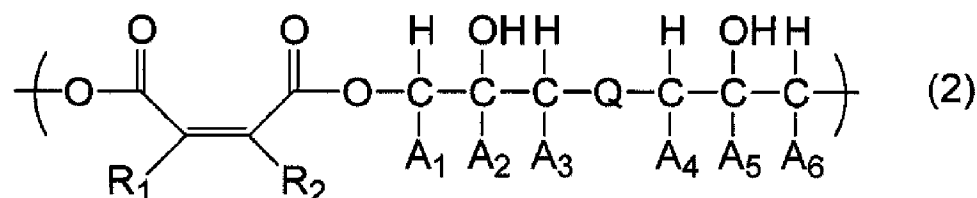
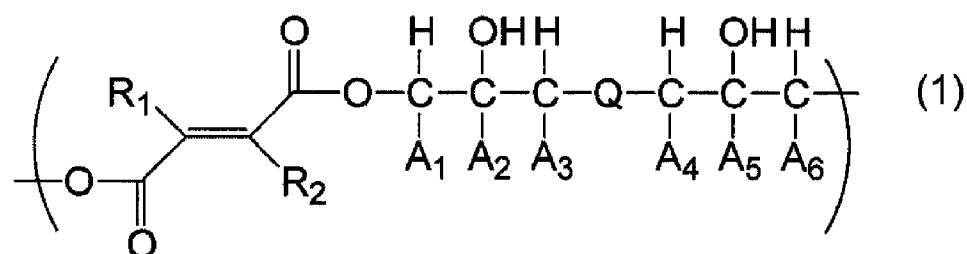
(式中、 X_1 は上で定義されたと同じ意味を表し、 Y は炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基または炭素原子数1～6のアルキルチオ基を表し、 m は0乃

至4の整数を表し、そしてmが2乃至4の場合前記Yは同一であっても異な
っていてもよい)

で表される構造である。

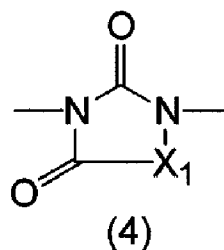
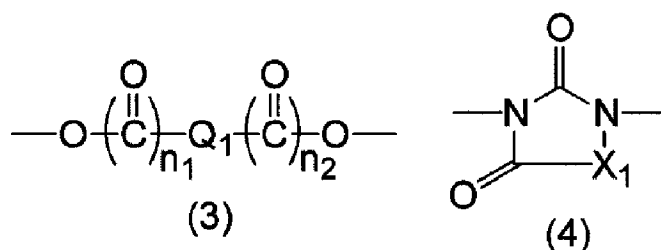
[0088] (p) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2006/115074
A1に開示されているような、式(1)又は式(2)：

[化81]



{式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲ
ン原子を表し、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ、水素原子
、メチル基またはエチル基を表し、Qは式(3)または式(4)：

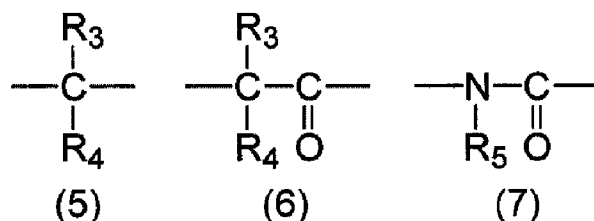
[化82]



[式中、 Q_1 は炭素原子数1～15のアルキレン基、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、そして、前記フェニレン基、ナフチレ
ン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数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
ドロキシル基、及び炭素原子数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、 n_1 及び n_2 はそれぞれ 0 または 1 の数を表し、 X_1 は式 (5)、(6) または式 (7) :

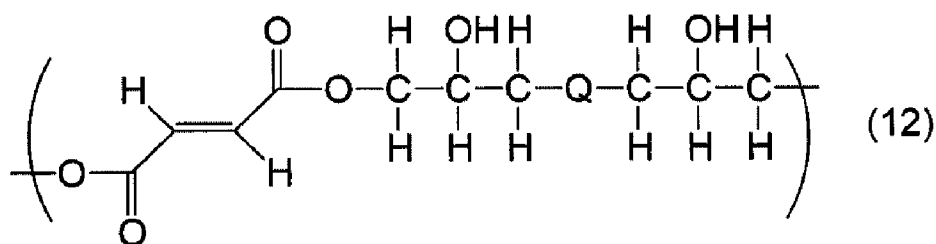
[化83]



(式中、 R_3 及び R_4 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数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、そして、前記フェニル基は、炭素原子数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、ヒドロキシル基、及び炭素原子数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、また、 R_3 と R_4 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_5 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数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、そして、前記フェニル基は、炭素原子数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、ヒドロキシル基、及び炭素原子数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。]を表す。}で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーが挙げられる。

[0089] 好ましくは、前記ポリマーが式(12)：

[化84]

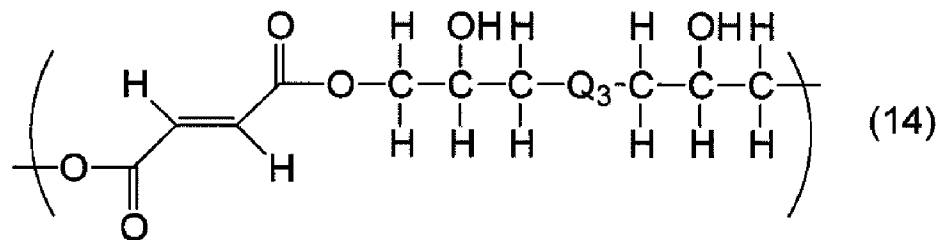
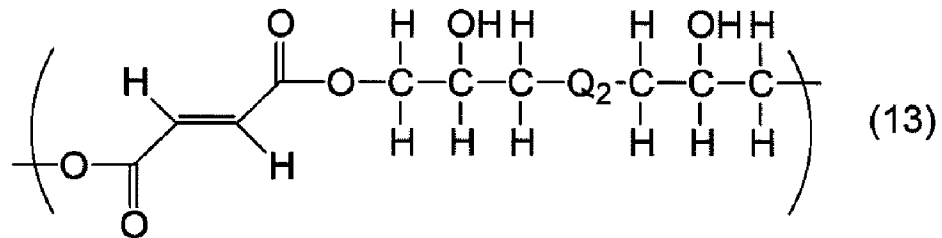


(式中、 Q は前記と同義である。)で表される繰り返しの単位構造を有する

ポリマーである。

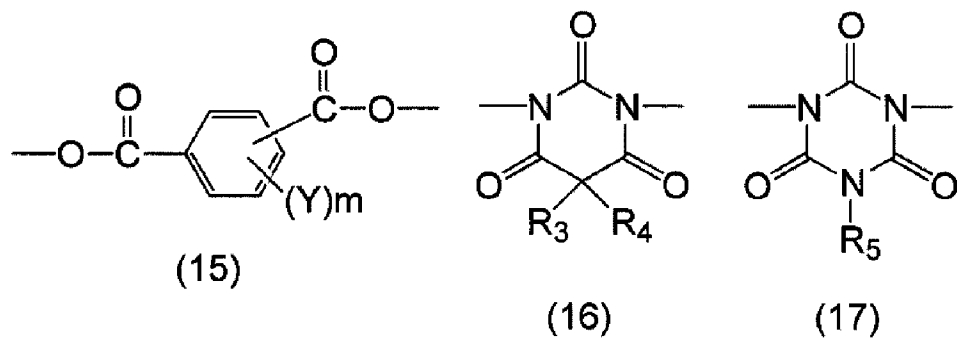
[0090] 好ましくは、前記ポリマーが式(13)及び式(14)：

[化85]



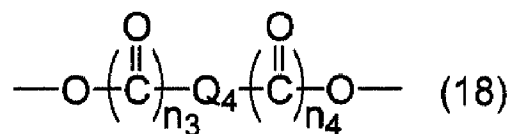
[式中、 Q_2 は式(15)、式(16)または式(17)：

[化86]



(式中、Y、m、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記と同義である。)を表し、 Q_3 は式(18)：

[化87]

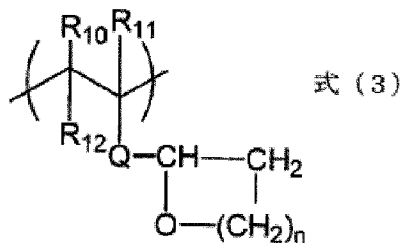
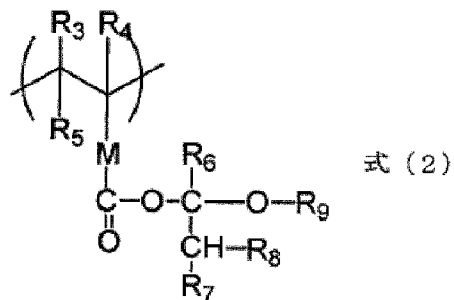


(式中、 Q_4 は炭素原子数1～15のアルキレン基を表し、 n_3 及び n_4 はそれぞれ0または1の数を表す。)を表す。]で表される繰り返しの単位構造を

有するポリマーである。

[0091] (q) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2008/069047 A1 に開示されているような、下記式(1)、式(2)、及び式(3)：

[化88]



(上記式中、

Xは水素原子又は芳香族縮合環を表わし、

Yは芳香族縮合環を表わし、XとYは互いに結合して縮合環を形成していても良く、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1ないし3のアルキル基を表わし、

R₆、R₇及びR₈は、それぞれ、水素原子又は炭素原子数1ないし10の鎖状又は環状のアルキル基を表わし、

R₉は炭素原子数1ないし10の鎖状又は環状のアルキル基又は炭素原子数6ないし20の芳香族基を表わし、また、

R₇とR₈は互いに結合して環を形成していても良く、

M及びQはそれぞれ直接結合又は連結基を表わし、

n は0又は1の整数を表わす。)で表わされる単位構造からなる群から選ばれた少なくとも1種の単位構造を含むポリマー又はそれらポリマーの組み合わせからなり、該ポリマーを構成する全ての単位構造の総数を1.0とした場合、式(1)で表わされる単位構造の数(a)の割合、式(2)で表わされる単位構造の数(b)の割合及び式(3)で表わされる単位構造の数(c)の割合が、 $0.3 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.7$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ となるポリマーが挙げられる。

[0092] 好ましくは、式(1)及び式(2)で表わされる単位構造を含むポリマーであって、該ポリマーを構成する全ての単位構造の総数を1.0とした場合、式(1)で表わされる単位構造の数(a)の割合及び式(2)で表わされる単位構造の数(b)の割合が、 $0.305 \leq a + b \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.7$ となるポリマーである。

好ましくは、式(1)及び式(3)で表わされる単位構造を含むポリマーであって、該ポリマーを構成する全ての単位構造の総数を1.0とした場合、式(1)で表わされる単位構造の数(a)の割合及び式(3)で表わされる単位構造の数(c)の割合が、 $0.35 \leq a + c \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.7$ となるポリマーである。

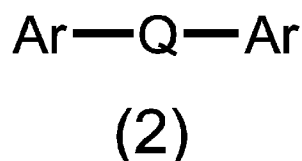
好ましくは、式(1)、式(2)及び式(3)で表わされる単位構造を含むポリマーであって、該ポリマーを構成する全ての単位構造の総数を1.0とした場合、式(1)で表わされる単位構造の数(a)の割合、式(2)で表わされる単位構造の数(b)の割合及び式(3)で表わされる単位構造の数(c)の割合が、 $0.355 \leq a + b + c \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.65$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.65$ となるポリマーである。

好ましくは、式(1)で表わされる単位構造が、ビニルナフタレン、アセナフチレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、又はそれらの誘導体からなる単位構造である。

[0093] (r) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2018/203464

A 1 に開示されているような、下記式 (2) :

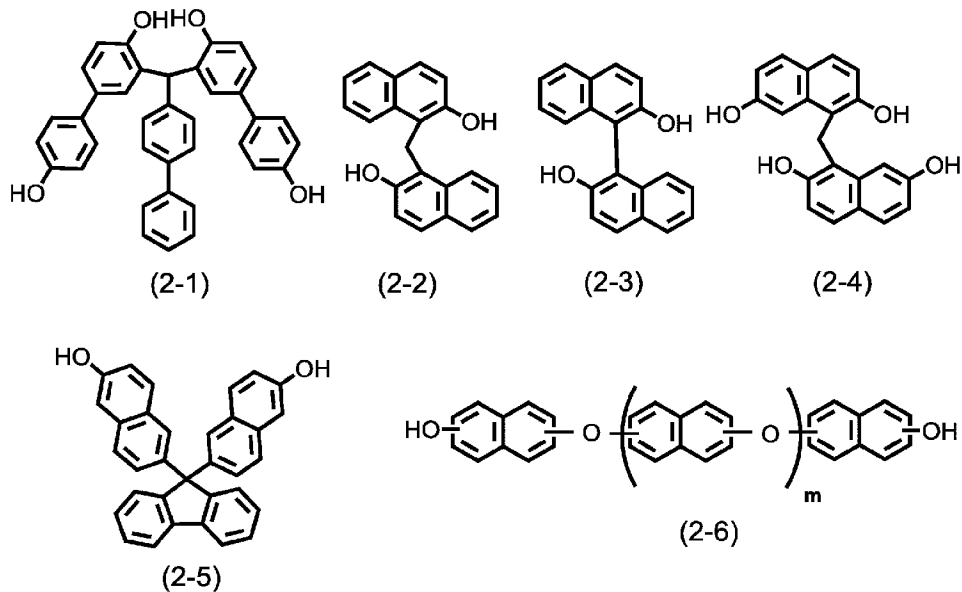
[化89]



(式 (2) 中、2つの Ar はそれぞれアリール基を表し、該アリール基は置換基として少なくとも1つのヒドロキシ基を有し、Q はベンゼン環又はナフタレン環を少なくとも1つ有する二価の連結基、メチレン基又は単結合を表す。) で表される化合物が挙げられる。その分子量は、例えば150乃至600である。

[0094] 式 (2) において、Ar で表されるアリール基として、例えば、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、及びフェナントリル基が挙げられる。また、Q がベンゼン環又はナフタレン環を少なくとも1つ有する二価の連結基を表す場合、当該二価の連結基として、例えば、メチレン基の2つの水素原子のうち少なくとも1つがフェニル基、ビフェニリル基又はナフチル基で置換された二価の基、フェニレン基、ビフェニリレン基及びナフチレン基からなる群から選択される二価の芳香族基、並びに当該二価の芳香族基とメチレン基、エーテル基 (—O—基) 又はスルフィド基 (—S—基) とを有する二価の基が挙げられる。当該モノマーとして、例えば、下記式 (2-1) 乃至式 (2-6) で表される化合物が挙げられる。

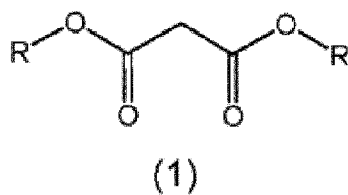
[化90]



(式(2-6)中、 m は0～3の整数を表す)

[0095] (s) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2011/108365 A1 及びWO 2016/143436 A1 に開示されているような、フラーレン1分子に対して下記式(1)：

[化91]



(式中、 R はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。) で表されるマロン酸ジエステルが1乃至6分子付加したフラーレン誘導体が挙げられる。

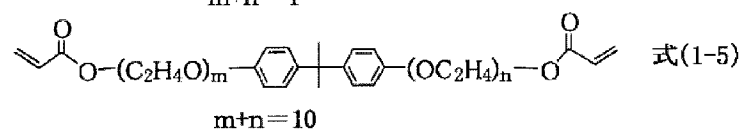
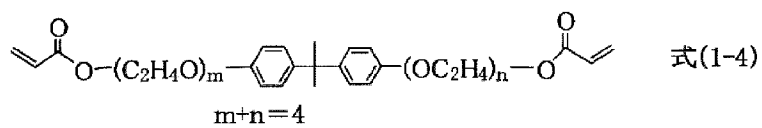
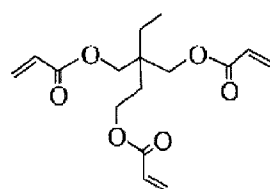
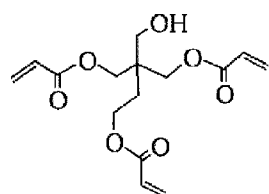
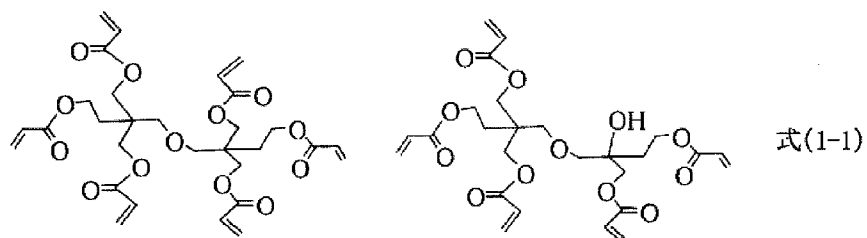
[0096] (t) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2011/132640 A1 に開示されているような、室温大気圧下で液体状態にある、分子量300乃至10,000の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

[0097] 好ましくは、前記化合物が分子内に2乃至20個の(メタ)アクリレート基を有する化合物である。

好ましくは、前記化合物の分子量が300乃至2,300である。

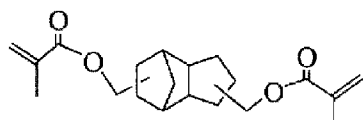
[0098] かかる化合物は、以下に例示することができる。

[0099] [化92]

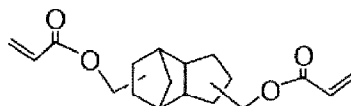


[0100]

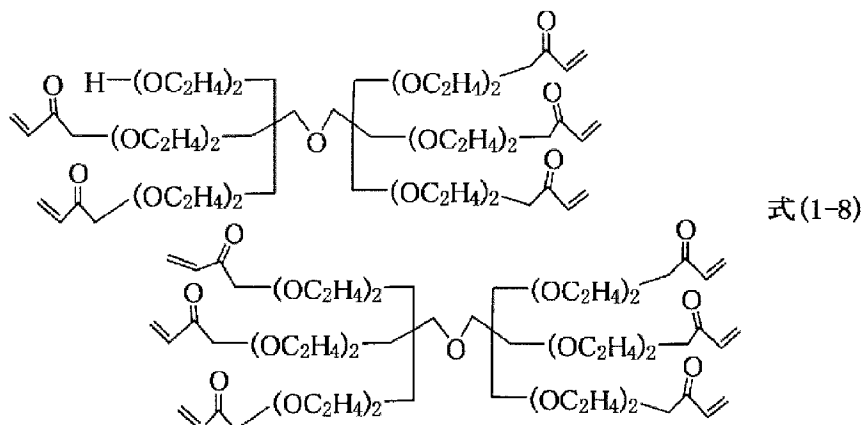
[化93]



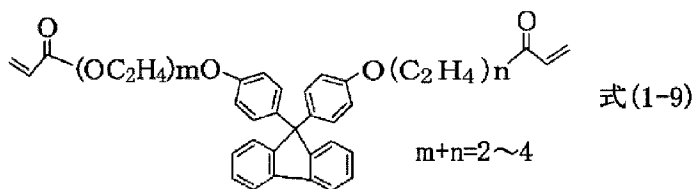
式(1-6)



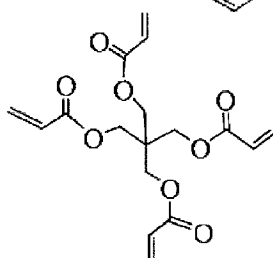
式(1-7)



式(1-8)



式(1-9)

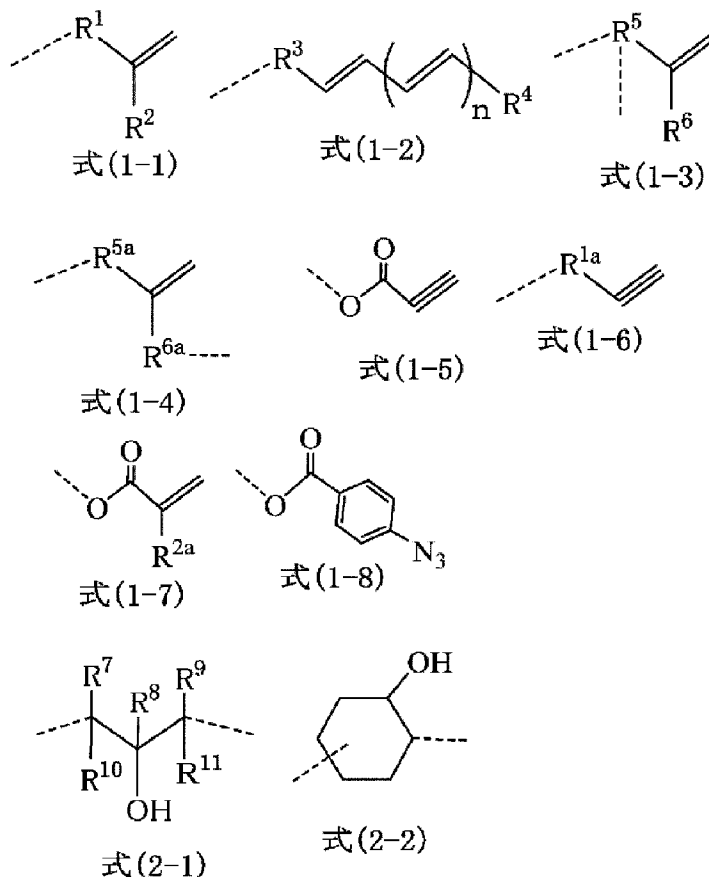
 $m+n=2\sim4$ 

式(1-10)

[0101] (u) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2017/154921

A1に開示されているような、部分構造(Ⅰ)と部分構造(Ⅱ)とを含む化合物(E)であって、該部分構造(Ⅱ)がエポキシ基とプロトン発生化合物との反応により生じたヒドロキシ基を含み、該部分構造(Ⅰ)は下記式(1-1)乃至式(1-5)で表される部分構造からなる群より選ばれる少なくとも一つの部分構造であるか、又は式(1-6)で表される部分構造と式(1-7)若しくは式(1-8)で表される部分構造との組み合わせからなる部分構造であり、該部分構造(Ⅱ)は下記式(2-1)又は式(2-2)で表される部分構造である化合物(E)が挙げられる。

[化94]



(式中、 R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^5 、 R^{5a} 、及び R^{6a} はそれぞれ炭素原子数1乃至10の飽和炭化水素基、炭素原子数6乃至40の芳香族炭化水素基、酸素原子、カルボニル基、イオウ原子、窒素原子、アミド基、アミノ基、又はそれらの組み合わせからなる基を示し、 R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭素原子数1乃至10の飽和炭化水素基、炭素原子数2乃至10の不飽和炭化水素基、酸素原子、カルボニル基、アミド基、アミノ基、又はそれらの組み合わせからなる基を示し、 R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、 R^6 は1価の基を、 R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^{5a} 、及び R^{6a} は2価の基を、 R^5 は3価の基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数1乃至10の飽和炭化水素基を示し、 n は1乃至10の繰り返し単位数を示し、点線は隣接原子との化学結合を示す。)

[0102] 好ましくは、化合物(E)は、エポキシ基とヒドロキシ基とを、 $0 \leq (\text{エポキシ基}) / (\text{ヒドロキシ基}) \leq 0.5$ となるモル比で含み、且つ、部分構

造 (I I) を $0.01 \leq (\text{部分構造 (I I)}) / (\text{部分構造 (I)} + \text{部分構造 (I I)}) \leq 0.8$ となるモル比で含む。

好ましくは、化合物 (E) が少なくとも一つの部分構造 (I) と少なくとも一つの部分構造 (I I) とを含む化合物である。

好ましくは、上記 R^{5a} 、及び R^{6a} はそれぞれ炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 乃至 40 のアリーレン基、酸素原子、カルボニル基、イオウ原子、又はそれらの組み合わせからなる 2 価の基である。

好ましくは、化合物 (E) が部分構造 (I) と部分構造 (I I) とをそれぞれ 1 乃至 1000 個の割合で含む。

[0103] (v) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2018/030198 A1 に開示されているような、少なくとも 1 つの光分解性含窒素構造及び／又は光分解性含イオウ構造と、炭化水素構造とを含む化合物が挙げられる。

[0104] 好ましくは、上記化合物は、光分解性含窒素構造及び／又は光分解性含イオウ構造を分子内に 1 個以上有する化合物である。

好ましくは、上記化合物は、光分解性窒素含窒素構造及び／又は光分解性含イオウ構造と、炭化水素構造とが同一分子内に存在する化合物であるか、又は該構造が異なる分子に夫々存在する化合物の組合せである。

好ましくは、上記炭化水素構造が炭素原子数 1 ～ 40 の飽和又は不飽和基であり、直鎖、分岐又は環状の炭化水素基である。

好ましくは、上記光分解性含窒素構造が、紫外線照射により反応性含窒素官能基もしくは反応性炭素官能基を生じる構造であるか、又は紫外線照射により生じた反応性含窒素官能基もしくは反応性含炭素官能基を含む構造である。

好ましくは、上記光分解性含窒素構造が、イオウ原子を含んでも良い光分解性含窒素構造であって、該構造はアジド構造、テトラアゾール構造、トリアゾール構造、イミダゾール構造、ピラゾール構造、アゾール構造、ジアゾ構造、又はそれらの組み合わせを含む構造である。

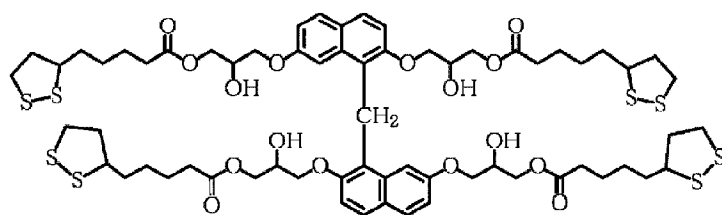
好ましくは、上記光分解性含イオウ構造が、紫外線照射により有機イオウ

ラジカルもしくは炭素ラジカルを生じる構造であるか、又は紫外線照射により生じた有機イオウラジカルもしくは炭素ラジカルを含む構造である。

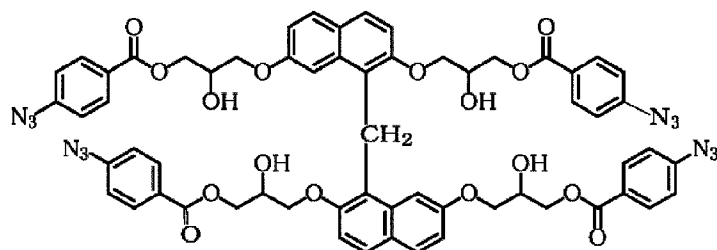
好ましくは、上記光分解性含イオウ構造が、窒素原子を含んでいても良い光分解性含イオウ構造であって、該構造はトリスルフィド構造、ジスルフィド構造、スルフィド構造、チオケトン構造、チオフエン構造、チオール構造、又はそれらの組み合わせを含む構造である。

[0105] 好ましくは、以下の化合物である。

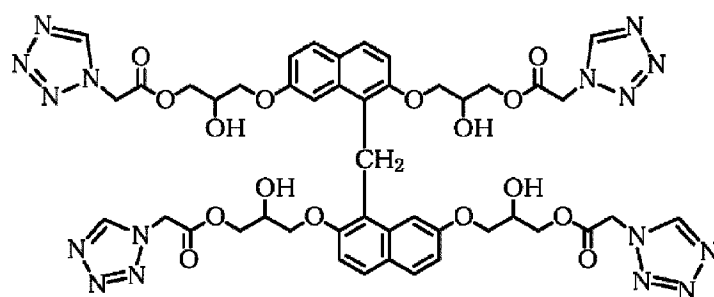
[化95-1]



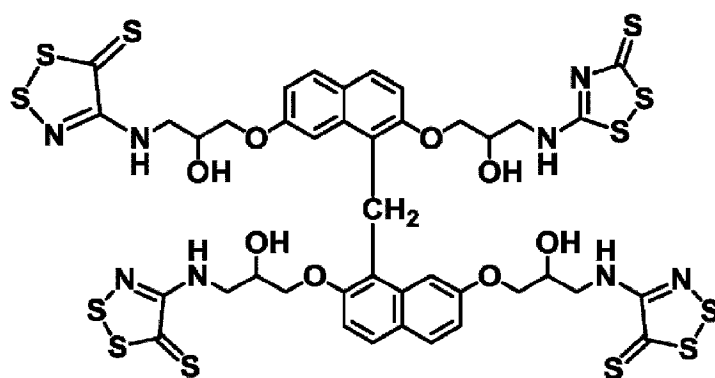
式(1-1)



式(1-2)

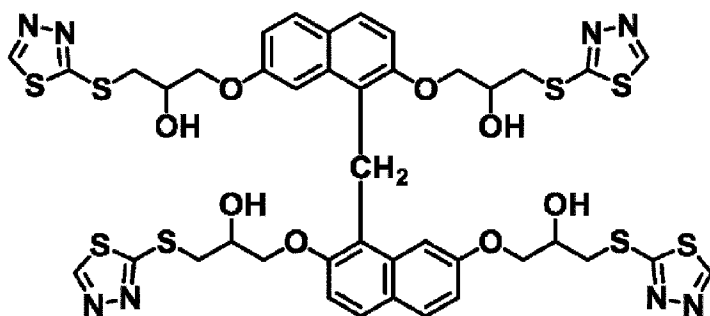


式(1-3)

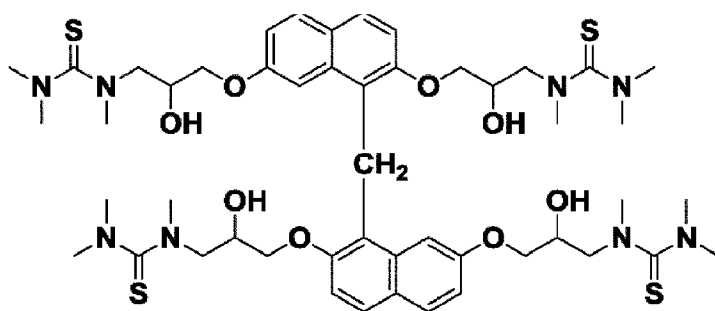


式(1-4)

[化95-2]



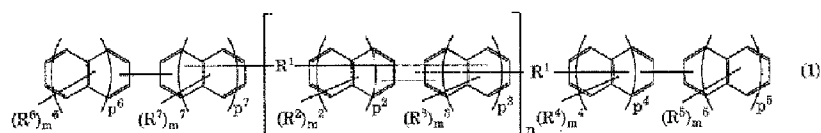
式(1-5)



式(1-6)

[0106] (w) 架橋反応可能な膜材料としては、WO 2019/013293 A1に開示されているような、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

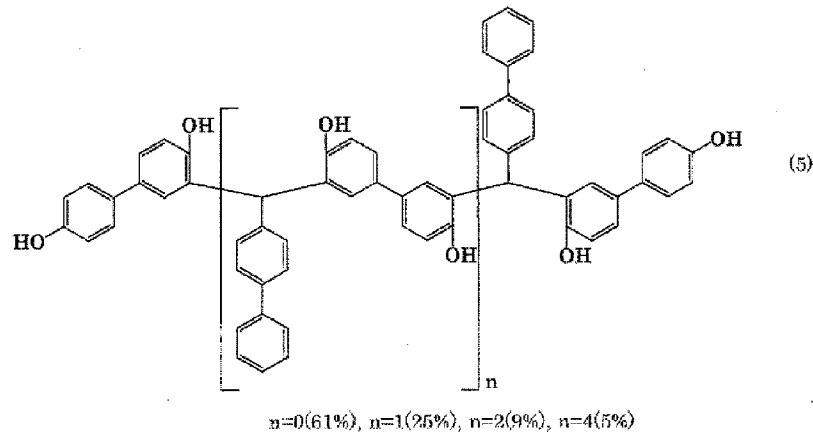
[化96]



(式(1)中、 R^1 は、各々独立して炭素数1～30の2価の基であり、 $R^2 \sim R^7$ は、各々独立して炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、 R^5 の少なくとも1つは水酸基又はチオール基であり、 m^2 、 m^3 及び m^6 は、各々独立して0～9の整数であり、 m^4 及び m^7 は、各々独立して0～8の整数であり、 m^5 は、1～9の整数であり、 n は、0～4の整数であり、 $p^2 \sim p^7$ は、各々独立して0～2の整数である。)

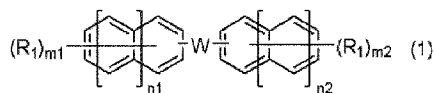
[0107] 好ましくは、以下の化合物である。

[化97]



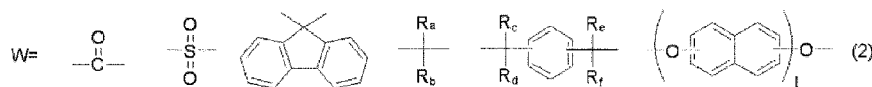
[0108] (x) 架橋反応可能な膜材料としては、特開2016-216367に開示されているような、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

[化98]



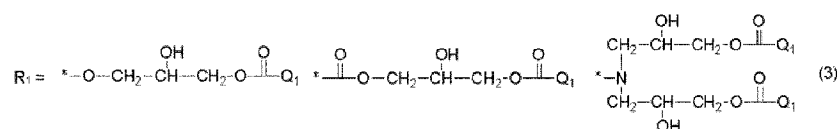
(式中、 n_1 及び n_2 はそれぞれ独立して0又は1を表し、 W は単結合又は下記式(2)で示される構造のいずれかである。 R_1 は下記一般式(3)で示される構造のいずれかであり、 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立に0～7の整数を表す。ただし、 $m_1 + m_2$ は1以上14以下である。)

[化99]



(式中、 l は0～3の整数を表し、 $R_a \sim R_f$ はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素置換されてもよい炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、又はフェニルエチル基を表し、 R_a と R_b が結合して環状化合物を形成してもよい。)

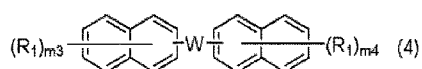
[化100]



(式中、*は芳香環への結合部位を表し、 Q_1 は炭素数1～30の直鎖状、分岐状の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数4～20の脂環基、あるいは置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、又はピレニル基を表す。 Q_1 が炭素数1～30の直鎖状、分岐状の飽和又は不飽和の炭化水素基を表す場合、 Q_1 を構成するメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置換されていてもよい。)

[0109] 好ましくは、前記一般式(1)で示される化合物が、下記一般式(4)で示される化合物である。

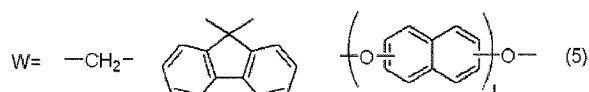
[化101]



(式中、 $m3$ 及び $m4$ は1又は2を表し、 W 及び R_1 は前記と同様である。)

[0110] 好ましくは、前記 W が単結合又は下記式(5)で示される構造のいずれかである。

[化102]



(式中、1は上記と同様である。)

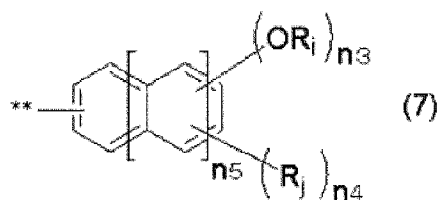
[0111] 好ましくは、前記一般式(1)で示される化合物が分子内に2個以上の Q_1 を有し、かつ、前記 Q_1 として下記一般式(6)で示される構造及び下記一般式(7)で示される構造をそれぞれ1種以上含むものである。

[化103]



(式中、**はカルボニル基への結合部位を表し、 R_n は炭素数1～30の直鎖状、分岐状の飽和又は不飽和の炭化水素基を表し、 R_n を構成するメチレン基が酸素原子又はカルボニル基に置換されていてもよい。)

[化104]



(式中、**はカルボニル基への結合部位を表し、 R_1 は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状の炭化水素基を表し、 R_2 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状の炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ニトリル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基、あるいは炭素数1～10のアルカノイルオキシ基を表す。 n_3 及び n_4 は芳香環上の置換基の数を表し、それぞれ0～7の整数を表す。ただし、 $n_3 + n_4$ は0以上7以下である。 n_5 は0～2を表す。)

[0112] (y) 架橋反応可能な膜材料としては、特開２０１７－１１９６７０に開示されているような、下記一般式（１Ａ）で示される化合物が挙げられる。

[化105]



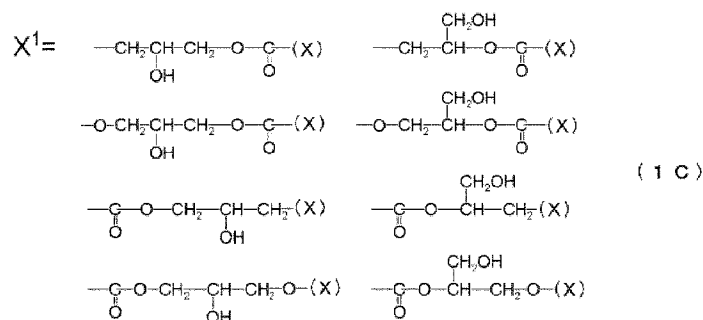
(式中、Rは単結合、炭素数1～50の有機基、エーテル結合、 $-SO-$ 基、又は $-SO_2-$ 基であり、 R_1 は下記一般式(1B)で示される基であり、 m_1 及び m_2 は $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、かつ $2 \leq m_1 + m_2 \leq 8$ を満たす整数である。)

[化106]



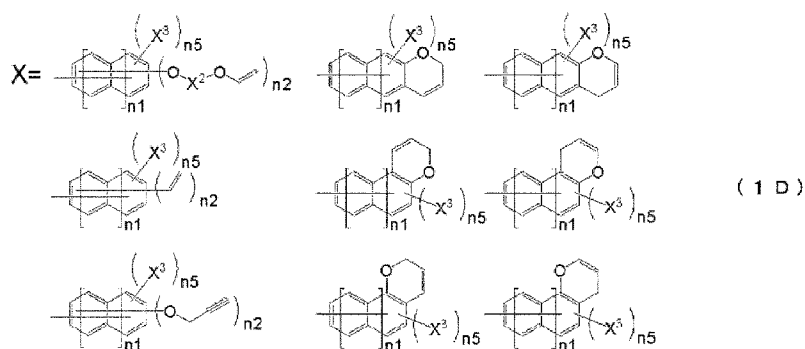
(式中、X¹は下記一般式(1C)で示される基であり、Xは下記一般式(1D)で示される基である。)

[化107]



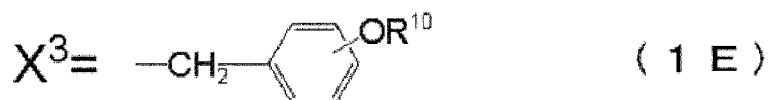
(式中、(X)は前記Xとの結合箇所を示す。)

[化108]



(式中、X²は炭素数1～10の二価有機基であり、n₁は0又は1であり、n₂は1又は2であり、X³は下記一般式(1E)で示される基であり、n₅は0、1、又は2である。)

[化109]



(式中、R¹⁰は水素原子又は炭素数1～10の飽和もしくは不飽和の炭化水素基であり、式中のベンゼン環上の水素原子は、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。)

[0113] 好ましくは、前記化合物の分子量が、2,500以下である。

[0114] 好ましくは、下記一般式(2A)で示される化合物及び下記一般式(3A)で示される化合物である。

[化110]



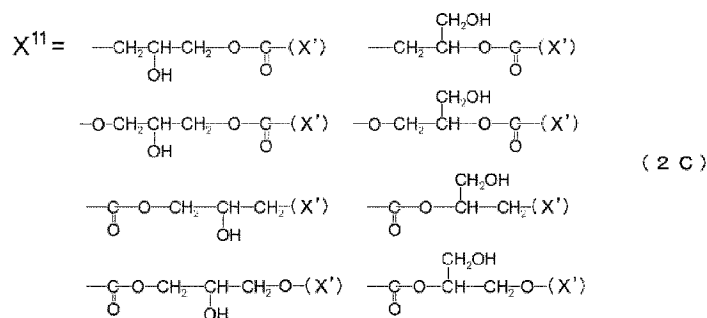
(式中、Rは単結合、炭素数1～50の有機基、エーテル結合、 $-SO-$ 基、又は $-SO_2-$ 基であり、 R_2 は下記一般式(2B)で示される基であり、 m_3 及び m_4 は $1 \leq m_3 \leq 5$ 、 $1 \leq m_4 \leq 5$ 、かつ $2 \leq m_3 + m_4 \leq 8$ を満たす整数である。)

[化111]



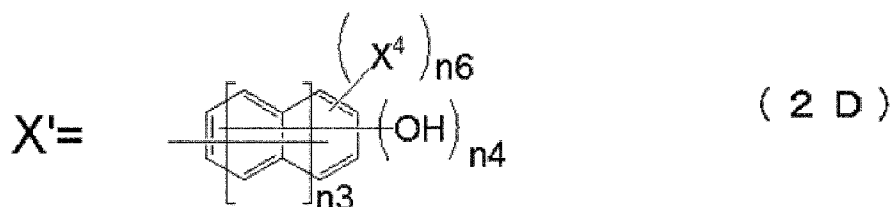
(式中、 X^{11} は下記一般式(2C)で示される基であり、 X' は下記一般式(2D)で示される基である。)

[化112]



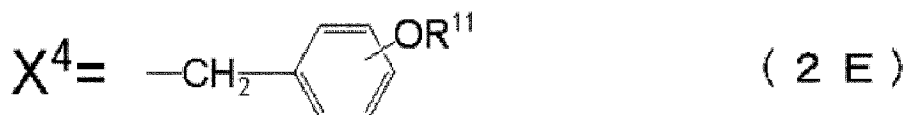
(式中、(X') は前記X' との結合箇所を示す。)

[化113]



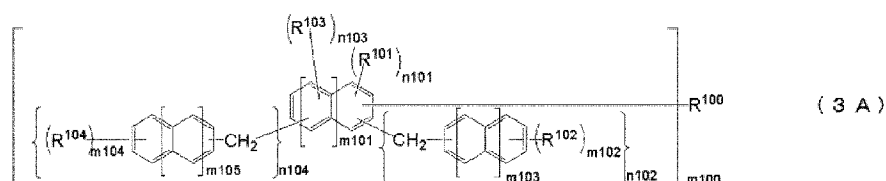
(式中、 n_3 は0又は1であり、 n_4 は1又は2であり、 X^4 は下記一般式(2E)で示される基であり、 n_6 は0、1、又は2である。)

[化114]



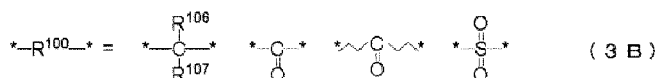
(式中、 R^{11} は水素原子又は炭素数1～10の飽和もしくは不飽和の炭化水素基であり、式中のベンゼン環上の水素原子は、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。)

[化115]



(式中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} はそれぞれ独立に水酸基であり、 $m100$ は1、2、又は3であり、 R^{100} は、 $m100$ が1のときは水素原子又は水酸基であり、 $m100$ が2のときは単結合又は下記一般式(3B)で示される基であり、 $m100$ が3のときは下記一般式(3C)で示される基であり、式中の芳香環上の水素原子はメチル基又はメトキシ基で置換されてもよい。 $m101$ は0又は1であり、 $m102$ は1又は2であり、 $m103$ は0又は1であり、 $m104$ は1又は2であり、 $m105$ は0又は1である。 $m101$ が0の場合、 $n101$ 及び $n102$ は $0 \leq n101 \leq 3$ 、 $0 \leq n102 \leq 3$ 、かつ $1 \leq n101 + n102 \leq 4$ を満たす整数であり、 $m101$ が1の場合、 $n101$ 、 $n102$ 、 $n103$ 、及び $n104$ は $0 \leq n101 \leq 2$ 、 $0 \leq n102 \leq 2$ 、 $0 \leq n103 \leq 2$ 、 $0 \leq n104 \leq 2$ 、かつ $2 \leq n101 + n102 + n103 + n104 \leq 8$ を満たす整数である。)

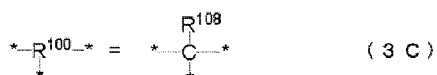
[化116]



(式中、*は結合位置を示し、 R^{106} 、 R^{107} は水素原子又は炭素数1～24のエステル結合を含まない有機基であり、 R^{106} と R^{107} は結合して環状構造

を形成してもよい。）

[化117]

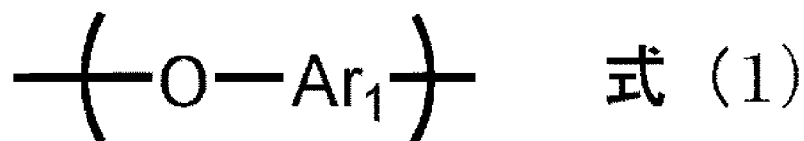


（式中、*は結合位置を示し、 R^{108} は水素原子又は炭素数1～15の有機基である。）

[0115] (z) ポリエーテル膜材料としては、WO2012/050064に開示されているような、下記一般式(1)で示されるポリマーが挙げられる。

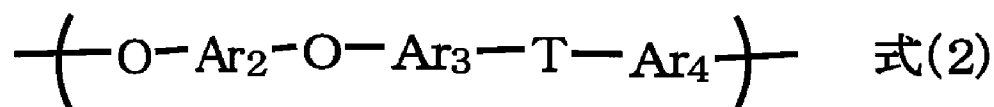
下記式(1)：

[化118]



（式(1)中、 Ar_1 は炭素数6乃至50のアリーレン基又は複素環基を含む有機基を表す。）で表される単位構造、下記式(2)：

[化119]



（ただし、式(2)中、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 はそれぞれ炭素数6乃至50のアリーレン基又は複素環基を含む有機基を表し、Tはカルボニル基またはスルホニル基を表す。）で表される単位構造、又は式(1)で表される単位構造及び式(2)で表される単位構造の組み合わせを含むポリマー。

[0116] 上記架橋反応可能な膜材料(B)は、好ましくは、

(B1) 脂肪族環を含有する膜材料（例えば上記(a)(m)）、

(B2) ノボラック膜材料（例えば上記(b)(c)(d)(e)(f)(g)(h)(i)(j)(k)(l)）、

(B3) ポリエーテル膜材料（例えば上記(z)）、

(B4) ポリエステル膜材料（例えば上記(o)(p)）、

(B5) 架橋性化合物 (A) と異なる化合物 (例えば上記 (m) (n) (r) (s) (t) (u) (v) (w) (x) (y))、

(B6) 芳香族縮合環を含有する膜材料 (例えば上記 (q))、

(B7) アクリル樹脂、及び

(B8) メタクリル樹脂

からなる群より選択される少なくとも一種を含む。

[0117] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物が架橋反応可能な膜材料 (B) (膜材料又はポリマー) を含む場合には、前記架橋反応可能な膜材料 (B) の含有割合は、全固形分に対し通常 1 乃至 99.9 質量%、好ましくは 50 乃至 99.9 質量%、より好ましくは 50 乃至 95 質量%、更に好ましくは 50 乃至 90 質量%である。

[0118] [(C) 酸触媒]

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物に任意選択的に含まれる酸触媒は、上記した架橋化合物 (A) と架橋反応可能な膜材料 (B) との反応を促進し得る触媒であれば特に限定されるものではない。

[0119] 酸触媒として、例えば、ピリジニウム p-トルエンスルホナート、ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、p-トルエンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、5-スルホサリチル酸、クロロベンゼンスルホン酸、4-フェノールスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物、並びにトリフルオロメタンスルホン酸の第4級アンモニウム塩である K-PURE [登録商標] TAG 2689、同 TAG 2690、同 TAG 2678、同 CXC-1614 (以上、キングインダストリーズ社製)、2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤が挙げられる。

[0120] 酸発生剤としては、下記の熱酸発生剤や光酸発生剤を使用してもよい。

熱酸発生剤としては、K-PURE〔登録商標〕CXC-1612、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG2700（以上、キングインダストリーズ社製）、及びSI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150（三新化学工業（株）製）その他、トリフルオロ酢酸の第4級アンモニウム塩、有機スルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0121] オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（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化合物、及び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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及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化合物等が挙げられる。

[0122] スルホンイミド化合物としては、例えばN-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0123] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタ

ン等が挙げられる。

[0124] これらの酸触媒は1種単独で含有してもよいし、2種以上の組み合わせで含有することもできる。また、前記酸触媒の中で、ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナートが好ましい。

[0125] 反応系に未反応の酸や触媒、不活性化した触媒などを残存させないために触媒用イオン交換樹脂を用いることができる。触媒用イオン交換樹脂は例えば、スルホン酸型の強酸型イオン交換樹脂を用いることができる。

[0126] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物が酸触媒を含む場合には、前記酸触媒を、前記架橋剤の含有量に対し、例えば、1質量%乃至30質量%、好ましくは5質量%乃至15質量%含む。

[0127] (D) 溶剤

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物において、上記した架橋化合物(A)、並びに任意成分である架橋反応可能な膜材料(B)、酸触媒(C)、及びその他の成分を溶解させる溶剤としては、これらの成分を均一に溶解し得る溶剤であれば特に限定されるものではない。

[0128] 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、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-メチルー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、及びN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0129] これらの溶剤の中で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、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンが好ましい。上記架橋性化合物（A）や架橋反応可能な膜材料（B）の調製のために用いた溶媒をそのまま溶剤として転用することは資源の有効利用に寄与し、有利である。

[0130] また、これらの溶剤に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

[0131] 溶剤の量は、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物の固形分を好ましくは0.1乃至70質量%、より好ましくは0.1乃至60質量%とするように選択される。固形分とはレジスト下層膜形成組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合をいう。

[0132] [その他の成分]

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物には、上記以外に必要なに応じて界面活性剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、吸光剤などを添加することができる。

[0133] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、任意成分として、半導体基板に対する塗布性を向上させるために界面活性剤を含有することができる。前記界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、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、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（以上、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（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム（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SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（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）を挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0134] レオロジー調整剤は、主にレジスト下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、レジスト下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部へのレジスト下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、

ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0135] 接着補助剤は、主に基板あるいはレジストとレジスト下層膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

[0136] 吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」（CMC出版）や「染料便覧」（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 3

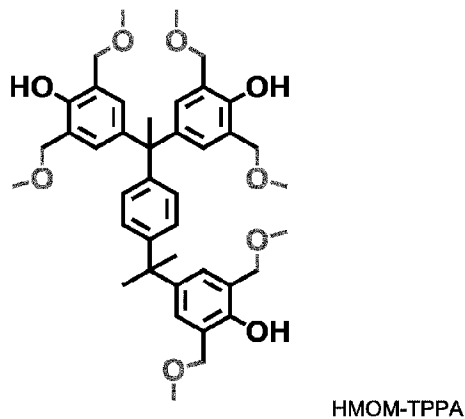
1, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124; C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73; C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210; C. I. Disperse Violet 43; C. I. Disperse Blue 96; C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163; C. I. Solvent Orange 2及び45; C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49; C. I. Pigment Green 10; C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。上記吸光剤は、レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下の割合で配合される。

[0137] また、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、式(1)で表される架橋性化合物以外の架橋剤を含有することができる。そのような架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

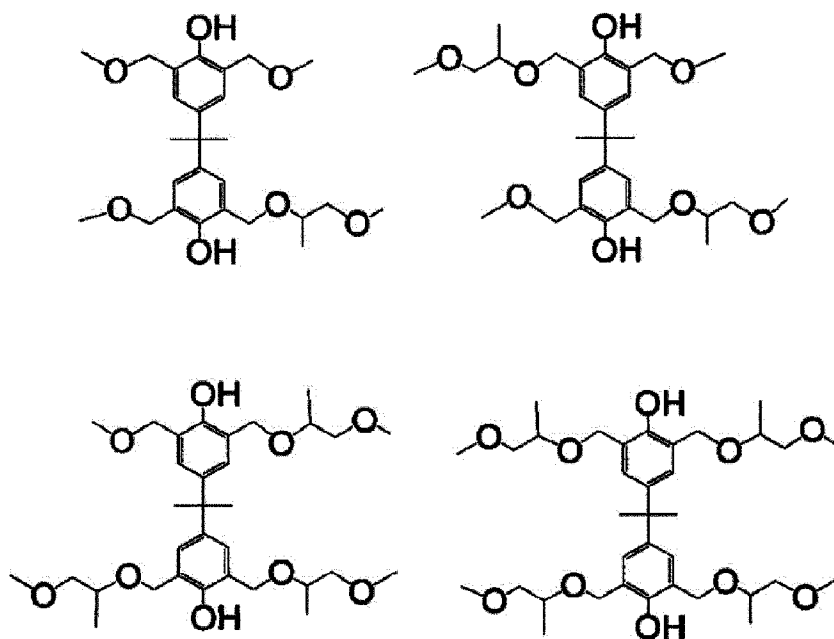
[0138] 又さらに、式(1)で表される架橋性化合物以外の下記の架橋剤を含有してもよい。前記架橋剤としては、少なくとも二つの架橋形成置換基を有する架橋性化合物が好ましく用いられる。例えば、メチロール基、メトキシメチル基等の架橋形成置換基を有する、メラミン系化合物、置換尿素系化合物及びフェノール系化合物またはそれらのポリマー系等が挙げられる。具体的に

は、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、ヘキサメトキシメチルメラミンを挙げることができる。さらに、置換尿素系化合物として、例えば、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿素を挙げることができる。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。フェノール系化合物として、例えば、テトラヒドロキシメチルビフェノール、テトラメトキシメチルビフェノール、テトラヒドロキシメチルビスフェノール、テトラメトキシメチルビスフェノール、及び下記式で表される化合物等を挙げることができる。

[化120]



[化121]



[0139] 前記架橋剤としては、また、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物を用いることもできる。このような化合物として、例えば、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、２，６－ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、１，１，３－トリス〔ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、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、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルー３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール－Ａ－ジグリシジルエーテル、（株）ダイセル製のエポリド〔登録商標〕ＧＴ－４０１、同ＧＴ－４０３、同ＧＴ－３０１、同ＧＴ－３０２、セロキサイド〔登録商標〕２０２１、同３０００、三菱化学（株）製の１００１、１００２、１００３、１００４、１００７、１００９、１０１０、８２８、８０７、１５２、１５４、１８０Ｓ７５、８７１、８７２、日本化薬（株）製のＥＰＰＮ２０１、同２０２、ＥＯＣＮ－１０２、同１０３Ｓ、同１０４Ｓ、同１０２０、同１０２５、同１０２７、ナガセケムテックス（株）製のデナコール〔登録商標〕ＥＸ－２５２、同ＥＸ－６１１、同ＥＸ－６１２、同ＥＸ－６１４、同ＥＸ－６２２、同ＥＸ－４１１、同ＥＸ－５１２、同ＥＸ－５２２、同ＥＸ－４２１、同ＥＸ－３１３、同ＥＸ－３１４、同ＥＸ－３２１、ＢＡＳＦジャパン（株）製のＣＹ１７５、ＣＹ１７７、ＣＹ１７９、ＣＹ１８２、ＣＹ１８４、ＣＹ１９２、ＤＩＣ（株）製のエピクロン２００、同４００、同７０１５、同８３５ＬＶ、同８５０ＣＲＰを挙げることができる。前記少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物としては、また、アミノ基を有するエポキシ樹脂を使用することもできる。このようなエポキシ樹脂として、例えば、ＹＨ－４３４、ＹＨ－４３４Ｌ（新日化エポキシ製造（株）製）が挙げられる。

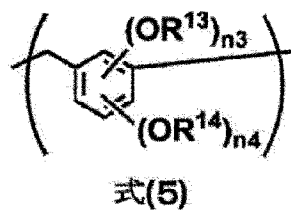
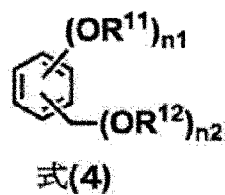
[0140] 前記架橋剤としては、また、少なくとも2つのブロックイソシアネート基を有する化合物を使用することもできる。このような化合物として、例えば、三井化学（株）製のタケネート〔登録商標〕B-830、同B-870N、エボニックデグサ社製のVESTANAT〔登録商標〕B1358/100が挙げられる。

[0141] 前記架橋剤としては、また、少なくとも2つのビニルエーテル基を有する化合物を使用することもできる。このような化合物として、例えば、ビス（4-（ビニルオキシメチル）シクロヘキシルメチル）グルタレート、トリ（エチレングリコール）ジビニルエーテル、アジピン酸ジビニルエステル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2, 4-トリス（4-ビニルオキシブチル）トリメリテート、1, 3, 5-トリス（4-ビニルオキシブチル）トリメリテート、ビス（4-（ビニルオキシ）ブチル）テレフタレート、ビス（4-（ビニルオキシ）ブチル）イソフタレート、エチレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル及びシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを挙げることができる。

[0142] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

[0143] この化合物は下記式（4）の部分構造を有する化合物や、下記式（5）の繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

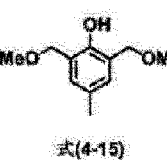
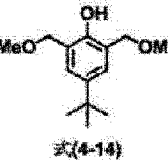
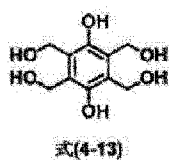
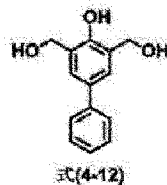
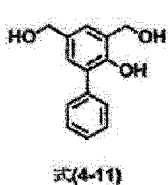
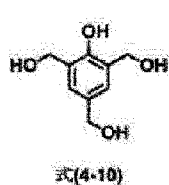
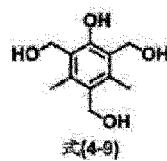
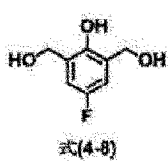
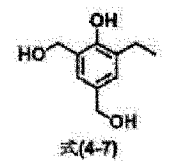
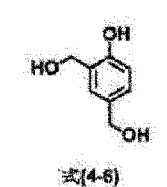
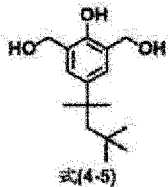
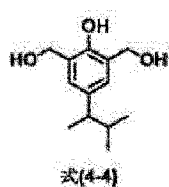
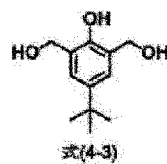
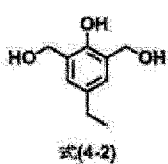
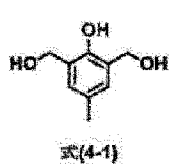
[化122]



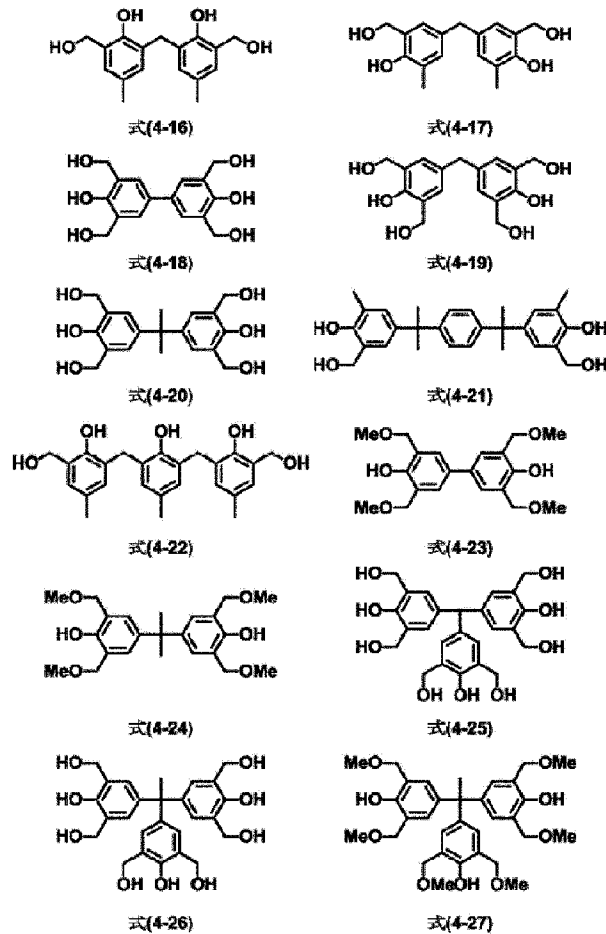
上記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子又は炭素数1乃至10のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。

[0144] 式(4)及び式(5)の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

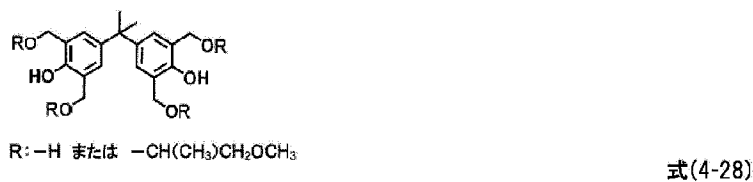
[化123]



[化124]



[化125]



[0145] 上記化合物は旭有機材工業株式会社、本州化学工業株式会社の製品として入手することができる。例えば、上記架橋剤の中で、式(4-23)の化合物は本州化学工業株式会社、商品名TMOM-BPとして、式(4-24)の化合物は旭有機材工業株式会社、商品名TM-BIP-Aとして、式(4-28)の化合物はファインケム株式会社、商品名PGME-BIP-Aとして入手することができる。

架橋剤の添加量は、使用する塗布溶媒、使用する基板、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、全固形分に対して0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、80質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下である。こ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、本発明の上記重合体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。

[0146] これらの各種架橋剤から選択された1種類を添加してもよいし、2種以上を組合せて添加することもできる。

[0147] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、上記成分を常法により均一に混合することにより調製することができる。調製したレジスト下層膜形成組成物は、孔径が例えば0.2 μm 又は0.1 μm のフィルター及び／又は0.01 μm のフィルターを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

[0148] [パターンニングされた基板の製造方法]

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物を用いたパターンニングされた基板の製造方法は、半導体基板上にレジスト下層膜形成組成物を塗布し硬化してレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジストを塗布しバークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後の前記レジスト膜を現像し、パターンニングする工程を含む。以下に順に説明する。

[0149] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物が塗布される半導体基板としては、例えば、シリコン基板、ゲルマニウム基板、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、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。表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、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、スピニング法（スピノンガラス：SOG）により形成される。前記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、BPSG

(B o r o - P h o s p h o S i l i c a t e G l a s s) 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、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。

[0150] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明に係るレジスト下層膜形成組成物を塗布する。その後、塗布膜を硬化させ、塗布膜の硬化物である本発明に係るレジスト下層膜を形成する。

塗布膜の硬化の手段には、ホットプレート等の加熱手段を用いる塗布膜の焼成（ベーク）、及び光（例えば、紫外線）の照射による塗布膜の光硬化が含まれる。

ベーク条件としては、ベーク温度 1 0 0 °C 乃至 4 0 0 °C、ベーク時間 0. 3 分乃至 6 0 分間の中から適宜選択される。好ましくは、ベーク温度 1 2 0 °C 乃至 3 5 0 °C、ベーク時間 0. 5 分乃至 3 0 分間、より好ましくは、ベーク温度 1 5 0 °C 乃至 3 0 0 °C、ベーク時間 0. 8 分乃至 1 0 分間、最も好ましくは、ベーク温度 2 0 0 °C 乃至 2 6 0 °C、ベーク時間 0. 8 分乃至 3 分間である。形成されるレジスト下層膜の膜厚としては、例えば 0. 0 0 1 μ m 乃至 1 0 μ m、好ましくは 0. 0 0 2 μ m 乃至 1 μ m、より好ましくは 0. 0 0 5 μ m 乃至 0. 5 μ m、最も好ましくは 0. 0 2 乃至 0. 3 μ m である。ベーク時の温度が上記範囲より低い場合には、架橋が不十分となり、形成されるレジスト下層膜のレジスト溶剤又は過酸化水素水溶液に対する耐性が得られにくくなることがある。一方、ベーク時の温度が上記範囲より高い場合は、レジスト下層膜が熱によって分解してしまうことがある。

塗布膜の硬化を焼成（ベーク）のみで行った場合には、本発明に係るレジスト下層膜は塗布膜の焼成物である。

[0151] 塗布膜の硬化を焼成（ベーク）のみで行う代わりに、相対的に低温（例えば、上記したベーク温度より 1 0 乃至 8 0 °C 低い温度）で熱処理した後、光硬化処理により硬化を完了させることもできる。或いは、上記したベーク温度で、より短時間熱処理した後、光硬化処理により硬化を完了させることもできる。

光硬化処理のためには紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは通常100乃至1,000 mJ/cm²である。

熱硬化と光硬化とを適切に組み合わせることにより、レジスト下層膜の平坦化性を更に改善することができる。

[0152] 次いで前記レジスト下層膜の上に、レジストパターンを形成する。レジストパターンの形成は一般的な方法、すなわち、フォトリソ液の前記レジスト下層膜上への塗布（必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料を成膜した後）、プリベーク（必要な場合）、所定のマスクを通しての光又は電子線の照射（露光）、PEB（Post Exposure Bake）と略称される露光後ベーク（必要な場合、現像、リンス、及び乾燥によって行なうことができる。本発明に用いられるレジストとはフォトリソ液や電子線レジストである。前記レジストパターンの形成に使用するフォトリソ液としては、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く、ポジ型フォトリソ液が使用できる。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リソ液、酸により分解してフォトリソ液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リソ液、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リソ液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リソ液、露光部と未露光部のアルカリ溶解速度の差を利用したDNQ-ノボラック型の非化学増幅型フォトリソ液が挙げられる。例えば、住友化学（株）製、商品名：PAR710、東京応化工業（株）製、商品名：TDUR-P3435LP、THMR-iP1800及び信越化学工業（株）製、商品名：SEPR430が挙げられる。ポジ型フォトリソ液に代えて、ネガ型フォトリソ液を使用することもできる。

[0153] また、本発明におけるレジスト下層膜の上部に塗布される電子線レジストとしては、例えば主鎖にSi-Si結合を含み末端に芳香族環を含んだ樹脂

と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物、又は水酸基がN-カルボキシアミンを含む有機基で置換されたポリ（p-ヒドロキシスチレン）と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物等が挙げられる。後者の電子線レジスト組成物では、電子線照射によって酸発生剤から生じた酸がポリマー側鎖のN-カルボキシアミノキシ基と反応し、ポリマー側鎖が水酸基に分解しアルカリ可溶性を示しアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンを形成するものである。この電子線の照射により酸を発生する酸発生剤は1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロロエタン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン等のハロゲン化有機化合物、トリフェニルスルフォニウム塩、ジフェニルヨウドニウム塩等のオニウム塩、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート等のスルホン酸エステルが挙げられる。

[0154] 前記露光は、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われ、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）が使用される。前記現像にはアルカリ現像液が用いられ、現像温度5℃乃至50℃、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。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。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

[0155] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、前記レジスト下層膜

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前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前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。

[0156] さらに、ドライエッチング後のレジスト下層膜（そのレジスト下層膜上にレジストパターンが残存している場合、そのレジストパターンも）をマスクとして、過酸化水素水溶液を用いてウェットエッチングすることにより、所望のパターンが形成される。ウェットエッチングの薬液としては、塩基性を示す物質、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリエタノールアミン等の有機アミンと過酸化水素水とを混合し pH を塩基性にした塩基性過酸化水素水溶液、及び塩酸、硫酸等の無機酸と過酸化水素水とを混合した酸性過酸化水素水溶液を挙げることができる。その他、pH を塩基性にするもの、例えば、尿素と過酸化水素水を混合し、加熱により尿素の熱分解を引き起こすことでアンモニアを発生させ、最終的に pH を塩基性にするものも、ウェットエッチングの薬液として使用できる。塩基性過酸化水素水溶液及び酸性過酸化水素水溶液の使用温度は 25℃乃至 90℃であることが望ましく、40℃乃至 80℃であることがさらに望ましい。ウェットエッチング時間としては、0.5 分乃至 30 分であることが望ましく、1 分乃至 20 分であることがさらに望ましい。

[0157] 以上のように、半導体基板上にレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を経ることにより、半導体装置を製造することができる。

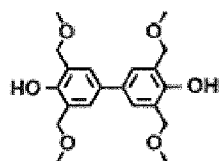
実施例

[0158] 次に実施例等を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれら

に限定されるものではない。

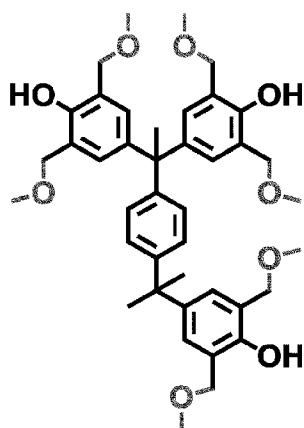
[0159] 合成例に使用した原料の化学構造と略称は以下のとおりである。

[化126]



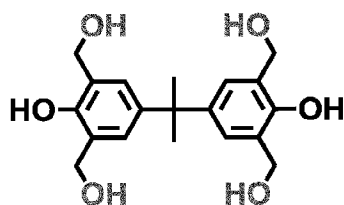
TMOM-BP

[化127]



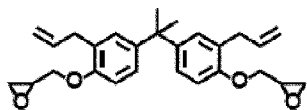
HMOM-TPPA

[化128]



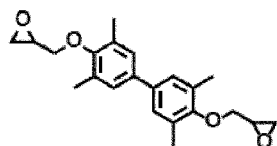
TM-BIP-A

[化129]



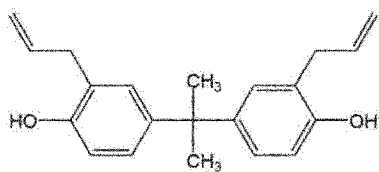
RE-810 NM

[化130]



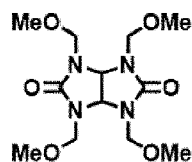
YX-4000

[化131]



BPA-CA

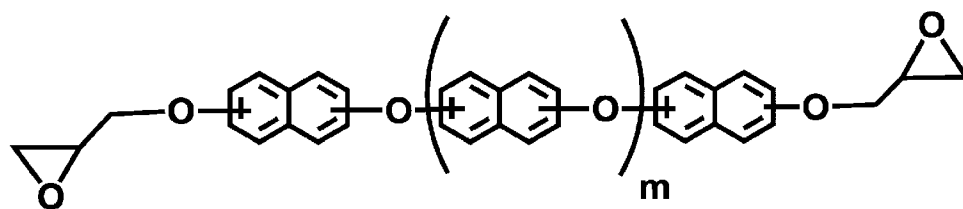
[化132]



PL-LI

[0160] 合成例に使用した原料の化学構造（例示）と略称は以下のとおりである。

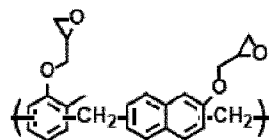
[化133]



HP-6000

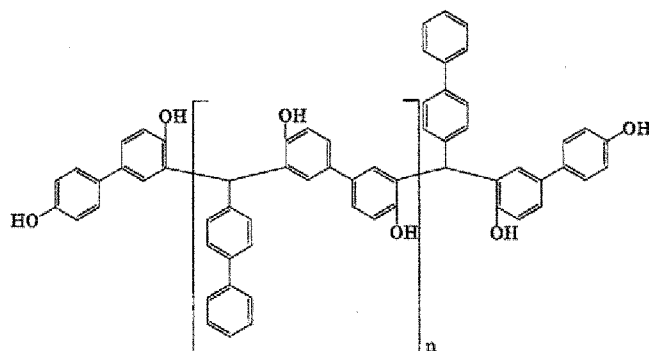
（上記式中、mは0～3の整数を表す）

[化134]



NC-7300L

[化135]



n=0(61%), n=1(26%), n=2(9%), n=4(5%)

NeoFARIT 7177C

[0161] 下記合成例1で得られた樹脂（ポリマー）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する。）による測定結果である。測定には東ソー（株）製GPC装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

GPCカラム：Shodex KF803L、Shodex KF802、Shodex KF801〔登録商標〕（昭和電工（株））

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

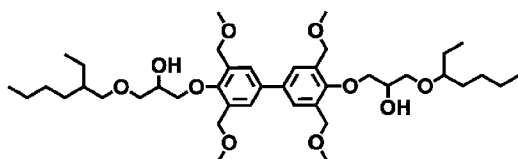
流量：1.0ml／分

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0162] [合成例1]

100mL二口フラスコにTMOM-BP（本州化学工業（株）製）10.90g、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（東京化成工業（株）製）10.00g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）1.03g、プロピレングリコールモノメチルエーテル21.0gを入れた。その後140℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））21.0g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））21.0gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-1）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは960であり、残存エポキシはなかった。

[化136]

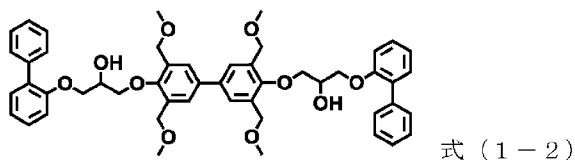


式（1-1）

[0163] [合成例2]

100 mLニ口フラスコにTMOM-BP（本州化学工業（株）製）9.80 g、2-ビフェニルグリシジルエーテル（東京化成工業（株）製）12.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）1.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル22.8 gを入れた。その後140℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））22.8 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））22.8 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-2）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは680であり、残存エポキシはなかった。

[化137]

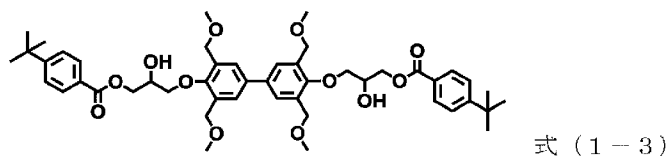


[0164] [合成例3]

100 mLニ口フラスコにTMOM-BP（本州化学工業（株）製）9.60 g、4-tertブチル安息香酸グリシジル（東京化成工業（株）製）12.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.98 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル22.6 gを入れた。その後140℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））22.6 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））22.6 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-3）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量

平均分子量Mwは870であり、残存エポキシはなかった。

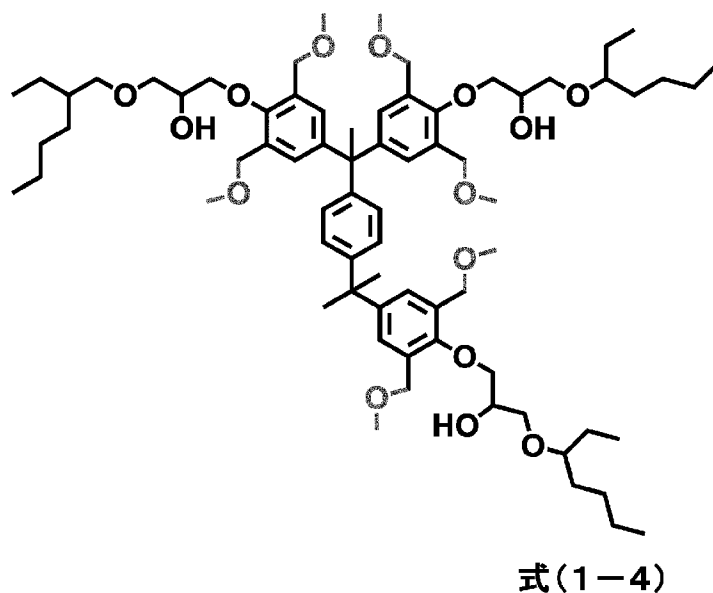
[化138]



[0165] [合成例4]

100 mLニ口フラスコにHMOM-TPPA（本州化学工業（株）製）3.34 g、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（東京化成工業（株）製）3.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.31 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル15.5 gを入れた。その後140℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））6.6 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））6.6 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式(1-4)の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,200であり、残存エポキシはなかった。

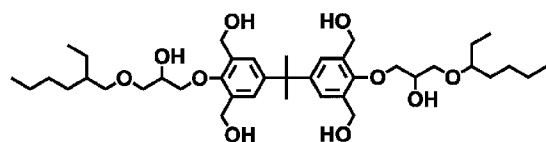
[化139]



[0166] [合成例5]

100 mLニ口フラスコにTM-BIP-A（旭有機材（株）製）9.6 g、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（東京化成工業（株）製）10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）1.03 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル48.2 gを入れた。その後80℃まで加熱し、約24時間攪拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））20.6 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））20.6 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-5）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,600であり、残存エポキシは仕込みに対して2.5%であった。

[化140]



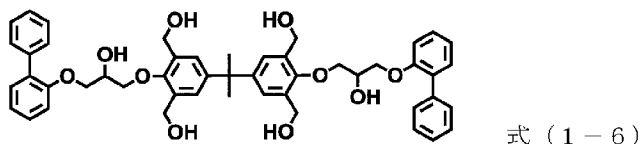
式（1-5）

[0167] [合成例6]

100 mLニ口フラスコにTM-BIP-A（旭有機材（株）製）7.8 g、2-ビフェニルグリシジルエーテル（東京化成工業（株）製）10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.84 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル43.7 gを入れた。その後80℃まで加熱し、約21時間攪拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））18.7 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））18.7 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理

した。イオン交換樹脂を分離後、式（１－６）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは９００であり、残存エポキシは仕込みに対して０．２％であった。

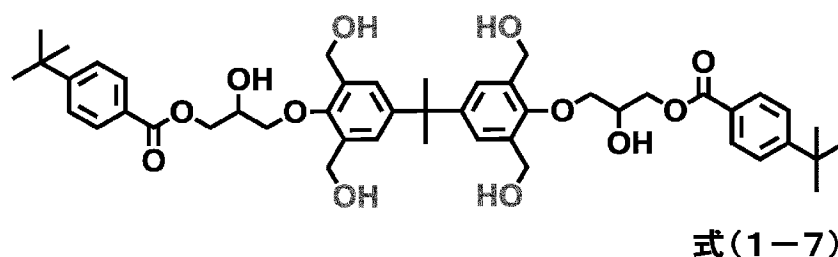
[化141]



[0168] [合成例 7]

１００ｍＬ二口フラスコにＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（旭有機材（株）製）７．６８ｇ、４－ｔｅｒｔブチル安息香酸グリシジル（東京化成工業（株）製）１０．００ｇ、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）０．８２ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル４３．２ｇを入れた。その後８０℃まで加熱し、約２１時間攪拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１８．５ｇ、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１８．５ｇを加えて、室温で４時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（１－７）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは１，７００であり、残存エポキシは仕込みに対して１．１％であった。

[化142]

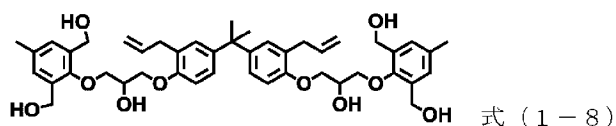


[0169] [合成例 8]

１００ｍＬ二口フラスコに２，６－ビス（ヒドロキシメチル）－ｐ－クレ

ゾール（東京化成工業（株）製）7.89 g、RE-810 NM（日本化学（株）製）10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.87 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル8.42 gを入れた。その後100℃まで加熱し、約24時間撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマテテクノス（株））18.8 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））18.8 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-8）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは1,900であり、残存エポキシはなかった。

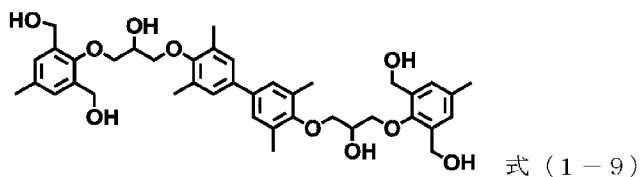
[化143]



[0170] [合成例9]

100 mL二口フラスコに2,6-ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾール（東京化成工業（株）製）9.09 g、YX-4000（三菱ケミカル（株）製）10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）1.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル8.61 gを入れた。その後100℃まで加熱し、約24時間撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマテテクノス（株））20.1 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ（株））20.1 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-9）の構造を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは1,500であり、残存エポキシはなかった。

[化144]

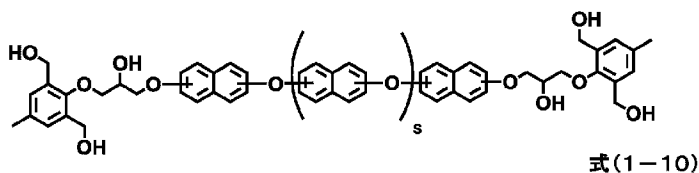


式(1-9)

[0171] [合成例10]

100 mLニ口フラスコに2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール(東京化成工業(株)製)6.89 g、HP-6000(DIC(株)製)10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド(北興化学工業(株)製)0.76 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.57 gを入れた。その後100℃まで加熱し、約24時間攪拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂(製品名:ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス(株))17.7 g、陽イオン交換樹脂(製品名:アンバーライト〔登録商標〕15JWE T、オルガノ(株))17.7 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式(1-10)の構造(例示)を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,900であり、残存エポキシはなかった。

[化145]



式(1-10)

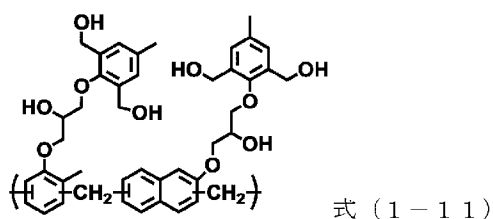
(式(1-10)中、sは0~3の整数を表す)

[0172] [合成例11]

100 mLニ口フラスコに2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール(東京化成工業(株)製)7.20 g、NC-7300L(日本化薬(株)製)10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド(北

興化学工業（株）製）0.80g、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.71gを入れた。その後100℃まで加熱し、約24時間撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））18.0g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））18.0gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式（1-11）の構造（例示）を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2,200であり、残存エポキシはなかった。

[化146]



[0173] [合成例12]

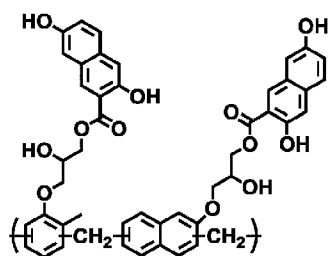
特許第6191831号明細書の合成例10に記載の方法によりポリマーを得た。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2,000であった。

[0174] [合成例13]

100mL二口フラスコに3,7-ジヒドロキシー-2-ナフトエ酸8.74g、NC-7300L（日本化薬（株）製）10.00g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.40g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.7gを入れた。その後120℃まで加熱し、約18時間撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））19.4g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株）

)) 19.4 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、式(1-13)の構造(例示)を有する化合物の溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,100であり、残存エポキシはなかった。

[化147]



式(1-13)

[0175] [実施例1]

合成例12で得られたポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、陰イオン交換樹脂(製品名:ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス(株))と陽イオン交換樹脂(製品名:アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ(株))を加えて、室温で4時間イオン交換処理し、ポリマー溶液(固形分は34.3質量%)を得た。このポリマー溶液2.6gに1%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.09g、合成例1で得られた化合物の溶液(固形分は24.2質量%)1.1g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル2.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル1.3gを加えて溶解させ、口径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0176] [実施例2]

実施例1と同様の方法により合成例12で得られたポリマーの溶液(固形分は34.3質量%)を得た。このポリマー溶液2.6gに1%界面活性剤

(D I C (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.09 g、合成例 2 で得られた化合物の溶液 (固形分は 26.1 質量%) 1.0 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.3 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0177] [実施例 3]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液 (固形分は 34.3 質量%) を得た。このポリマー溶液 2.6 g に 1%界面活性剤 (D I C (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.09 g、合成例 3 で得られた化合物の溶液 (固形分は 26.5 質量%) 1.0 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.3 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0178] [実施例 4]

実施例 1 と同様の方法により合成例 13 で得たポリマーの溶液 (固形分は 29.1 質量%) を得た。このポリマー溶液 2.7 g に 1%界面活性剤 (D I C (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、合成例 1 で得られた化合物の溶液 (固形分は 24.2 質量%) 1.0 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.4 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m

のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0179] [実施例 5]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.4 g に 1% 界面活性剤（DIC（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.08 g、合成例 8 で得られた化合物の溶液（固形分は 24.1 質量％）1.4 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.1 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.6 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0180] [実施例 6]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.4 g に 1% 界面活性剤（DIC（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.08 g、合成例 9 で得られた化合物の溶液（固形分は 22.0 質量％）1.5 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.1 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.5 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0181] [実施例 7]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.4 g に 1% 界面活性剤（DIC（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート 0.08 g、合成例 10 で得られた化合物の溶液（固形分は 24.5 質量%） 1.3 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.1 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.7 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0182] [実施例 8]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量%）を得た。このポリマー溶液 2.4 g に 1%界面活性剤（DIC（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.08 g、合成例 11 で得られた化合物の溶液（固形分は 27.1 質量%） 1.2 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.1 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.8 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0183] [実施例 9]

実施例 1 と同様の方法により合成例 12 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量%）を得た。このポリマー溶液 2.6 g に 1%界面活性剤（DIC（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.09 g、合成例 4 で得られた化合物の溶液（固形分は 26.9 質量%） 1.0 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.4 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レ

ジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0184] [実施例 1 0]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.8 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、合成例 5 で得られた化合物の溶液（固形分は 20.6 質量％）0.95 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.9 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0185] [実施例 1 1]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.8 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、合成例 6 で得られた化合物の溶液（固形分は 23.9 質量％）0.82 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.0 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0186] [実施例 1 2]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 34.3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2.8 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、合成例 7 で得られた化合物の溶液（

固形分は23.5質量%)0.83g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル1.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.8g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.0gを加えて溶解させ、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0187] [比較例1]

合成例12で得たポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解後、イオン交換を経てポリマー溶液(固形分は34.3質量%)を得た。このポリマー溶液2.6gに1%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.09g、TMOM-BP(本州化学工業(株)製)0.27g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル2.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.1gを加えて溶解させ、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0188] [比較例2]

実施例1と同様の方法により合成例13で得られたポリマーの溶液(固形分は29.1質量%)を得た。このポリマー溶液2.7gに1%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.16g、TMOM-BP(本州化学工業(株)製)0.23g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル1.8g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル6.2gを加えて溶解させ、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成

組成物の溶液を調製した。

[0189] [比較例 3]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 3 4. 3 質量％）を得た。このポリマー溶液 3. 6 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-4 0）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0. 1 2 g、TMOM-BP（本州化学工業（株）製）0. 4 9 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1. 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0. 4 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3. 9 g を加えて溶解させ、口径 0. 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0190] [比較例 4]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 3 4. 3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2. 6 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-4 0）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0. 0 9 g、HMOM-TPPA（本州化学工業（株）製）0. 2 7 g、2 質量％ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 2. 0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8. 0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2. 1 g を加えて溶解させ、口径 0. 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0191] [比較例 5]

実施例 1 と同様の方法により合成例 1 2 で得られたポリマーの溶液（固形分は 3 4. 3 質量％）を得た。このポリマー溶液 2. 8 g に 1 % 界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R-4 0）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0. 1 0 g、TM-BIP-A（旭有機材（株）

製) 0.20 g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル1.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.6 gを加えて溶解させ、口径0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0192] (レジスト溶剤への溶出試験)

比較例1-5及び実施例1-12で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で240℃60秒間焼成し、レジスト下層膜(膜厚0.20 μm)を形成した。これらレジスト下層膜をレジストに使用する溶剤である、乳酸エチル、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、及びシクロヘキサノンに浸漬した。これらレジスト下層膜はこれら溶剤に不溶であった。

[0193] (光学定数測定)

比較例1-5及び実施例1-12で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃60秒間焼成し、レジスト下層膜(膜厚0.05 μm)を形成した。これらのレジスト下層膜を、分光エリプソメーターを用いて波長193 nmでの屈折率(n値)及び光学吸光係数(k値、減衰係数とも呼ぶ)を測定した。結果を表1-5に示す。

[0194] [表1]

表1 屈折率nと光学吸光係数k

		n / k 193 nm
比較例1	240℃焼成膜	1.41 / 0.58
実施例1	240℃焼成膜	1.46 / 0.52
実施例2	240℃焼成膜	1.44 / 0.55
実施例3	240℃焼成膜	1.44 / 0.59

[0195] [表2]

表 2 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n / k 193 nm
比較例 2	240℃焼成膜	1.38 / 0.37
実施例 4	240℃焼成膜	1.42 / 0.30

[0196] [表3]

表 3 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n / k 193 nm
比較例 3	240℃焼成膜	1.40 / 0.57
実施例 5	240℃焼成膜	1.43 / 0.60
実施例 6	240℃焼成膜	1.42 / 0.58
実施例 7	240℃焼成膜	1.42 / 0.60
実施例 8	240℃焼成膜	1.40 / 0.59

[0197] [表4]

表 4 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n / k 193 nm
比較例 4	240℃焼成膜	1.40 / 0.62
実施例 9	240℃焼成膜	1.43 / 0.56

[0198] [表5]

表 5 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n / k 193 nm
比較例 5	240℃焼成膜	1.41 / 0.62
実施例 10	240℃焼成膜	1.43 / 0.59
実施例 11	240℃焼成膜	1.41 / 0.62
実施例 12	240℃焼成膜	1.42 / 0.62

[0199] [ドライエッチング速度の測定]

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

R I E - 1 0 N R (サムコ製) : CF_4

比較例 1 - 5 及び実施例 1 - 1 2 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で $240^{\circ}C$ 60 秒間焼成してレジスト下層膜 (膜厚 $0.20\mu m$) を形成した。エッチングガスとして CF_4 ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、比較例 1 - 5 及び実施例 1 - 1 2 のドライエッチング速度比を求めた。ドライエッチング速度比は (レジスト下層膜) / (KrF フォトリソグ) のドライエッチング速度比である。結果を表 6 - 1 0 に示す。

[0200] [表6]

表 6 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
比較例 1	$240^{\circ}C$ 焼成膜	0.84
実施例 1	$240^{\circ}C$ 焼成膜	0.86
実施例 2	$240^{\circ}C$ 焼成膜	0.89
実施例 3	$240^{\circ}C$ 焼成膜	0.87

[0201] [表7]

表 7 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
比較例 2	$240^{\circ}C$ 焼成膜	1.05
実施例 4	$240^{\circ}C$ 焼成膜	1.08

[0202]

[表8]

表 8 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
比較例 3	240℃焼成膜	0.93
実施例 5	240℃焼成膜	0.87
実施例 6	240℃焼成膜	0.87
実施例 7	240℃焼成膜	0.83
実施例 8	240℃焼成膜	0.84

[0203] [表9]

表 9 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
比較例 4	240℃焼成膜	0.86
実施例 9	240℃焼成膜	0.85

[0204] [表10]

表 10 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
比較例 5	240℃焼成膜	0.87
実施例 10	240℃焼成膜	0.88
実施例 11	240℃焼成膜	0.85
実施例 12	240℃焼成膜	0.86

[0205] (埋め込み性評価)

200nm膜厚のSiO₂基板、トレンチ幅50nm、ピッチ100nmのデンスパターンエリアにて埋め込み性を確認した。比較例1〜5及び実施例1〜12で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板上に塗布後、240℃で60秒間焼成して約200nmのレジスト下層膜を形成した。この

基板の断面形状を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察し、パターン内部へのレジスト下層膜形成組成物の充填の有無を確認した。結果を表11-15に示す。レジスト下層膜がパターン内部へ隙間無く形成されている場合を埋め込み性が良好（「○」）とし、パターン内部へ埋め込まれていない又はパターン内部に穴や隙間が存在している場合には不良（「×」）とした。

[0206] [表11]

表 1 1 埋め込み性評価

		埋め込み性
比較例 1	240℃焼成膜	○
実施例 1	240℃焼成膜	○
実施例 2	240℃焼成膜	○
実施例 3	240℃焼成膜	○

[0207] [表12]

表 1 2 埋め込み性評価

		埋め込み性
比較例 2	240℃焼成膜	○
実施例 4	240℃焼成膜	○

[0208] [表13]

表 1 3 埋め込み性評価

		埋め込み性
比較例 3	240℃焼成膜	○
実施例 5	240℃焼成膜	○
実施例 6	240℃焼成膜	○
実施例 7	240℃焼成膜	○
実施例 8	240℃焼成膜	○

[0209] [表14]

表 1 4 埋め込み性評価

		埋め込み性
比較例 4	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 9	2 4 0℃焼成膜	○

[0210] [表15]

表 1 5 埋め込み性評価

		埋め込み性
比較例 5	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 1 0	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 1 1	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 1 2	2 4 0℃焼成膜	○

[0211] 実施例 1－1 2 で使用された架橋剤は従来の架橋剤と同様に良好な埋め込み性を示す。

[0212] (段差基板への被覆試験)

段差基板への被覆試験として、200nm膜厚のSiO₂基板で、トレンチ幅50nm、ピッチ100nmのデンスエリア(DENSE)とパターンが形成されていないオープンエリア(OPEN)の被覆膜厚の比較を行った。比較例1－5及び実施例1－11で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板に塗布後、240℃で60秒間焼成して約200nmのレジスト下層膜を形成した。この基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ(株)製走査型電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察し、段差基板のトレンチエリア(パターン部)とオープンエリア(パターンなし部)との膜厚差(トレンチエリアとオープンエリアとの塗布段差でありバイアスと呼ぶ)を測定することで平坦化性を評価した。ここで、平坦化性とは、パターンが存在する部分(デンスエリア(パターン部))と、パターンが存在しない部分(オープ

ンエリア（パターンなし部））とで、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差（*I s o - d e n s e* バイアス）が小さいことを意味する。結果を表 1 6 - 2 0 に示す。なお、比較例（対照）の評価△に対して改善（1 5 n m 未満の減少）を確認できた実施例は○、大幅な改善（1 5 n m 以上の減少）を確認できた実施例は◎と評価した。

[0213] [表16]

表 1 6 平坦化性評価

		平坦化性
比較例 1	2 4 0 °C 焼成膜	△（対照）
実施例 1	2 4 0 °C 焼成膜	◎
実施例 2	2 4 0 °C 焼成膜	◎
実施例 3	2 4 0 °C 焼成膜	○

[0214] [表17]

表 1 7 平坦化性評価

		平坦化性
比較例 2	2 4 0 °C 焼成膜	△（対照）
実施例 4	2 4 0 °C 焼成膜	◎

[0215] [表18]

表 1 8 平坦化性評価

		平坦化性
比較例 3	2 4 0 °C 焼成膜	△（対照）
実施例 5	2 4 0 °C 焼成膜	◎
実施例 6	2 4 0 °C 焼成膜	○
実施例 7	2 4 0 °C 焼成膜	○
実施例 8	2 4 0 °C 焼成膜	◎

[0216]

[表19]

表 1 9 平坦化性評価

		平坦化性
比較例 4	2 4 0℃焼成膜	△（対照）
実施例 9	2 4 0℃焼成膜	○

[0217] [表20]

表 2 0 平坦化性評価

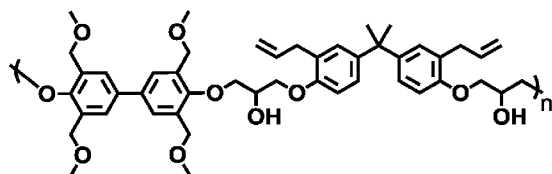
		平坦化性
比較例 5	2 4 0℃焼成膜	△（対照）
実施例 1 0	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 1 1	2 4 0℃焼成膜	○
実施例 1 2	2 4 0℃焼成膜	○

[0218] 実施例 1－1 2 は比較例に対して平坦化性を高めることを確認できた。

[0219] [合成例 2 1]

1 0 0 m L ニ口フラスコに T M O M－B P（本州化学工業（株）製）1 9 . 1 2 g、R E 8 1 0－N M（日本化薬（株）製）1 5 . 0 0 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0 . 6 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 8 1 . 1 4 g を入れた。その後 1 4 0℃まで加熱し、約 1 4 時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕5 5 0 A、ムロマチテクノス（株））3 4 . 8 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕1 5 J W E T、オルガノ（株））3 4 . 8 g を加えて、室温で 4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物溶液（1－2 1）が得られた。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 6, 0 0 0 であった。

[化148]

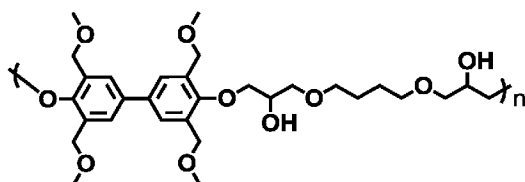


式 (1-21)

[0220] [合成例 2 2]

100 mL 二口フラスコに TMOM-BP (本州化学工業 (株) 製) 26.96 g、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル (東京化成工業 (株) 製) 10.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド (北興化学工業 (株) 製) 0.92 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 56.8 g を入れた。その後 140℃ まで加熱し、約 14.5 時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルで希釈し、溶液に陰イオン交換樹脂 (製品名: ダウエックス [登録商標] 550A、ムロマチテクノス (株)) 37.9 g、陽イオン交換樹脂 (製品名: アンバーライト [登録商標] 15JWE T、オルガノ (株)) 37.9 g を加えて、室温で 4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物溶液 (1-22) が得られた。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 4,800 であった。

[化149]



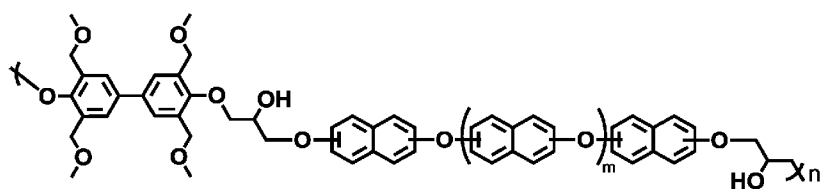
式 (1-22)

[0221] [合成例 2 3]

100 mL 二口フラスコに TMOM-BP (本州化学工業 (株) 製) 17.45 g、HP-6000 (DIC (株) 製) 15.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド (北興化学工業 (株) 製) 0.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 77.1 g を入れた。その後 140℃ まで加熱し、約 12 時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂

脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕 550A、ムロマチテクノス（株））33.0g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕 15JWE T、オルガノ（株））33.0gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物溶液（1-23）が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは10,500であった。

[化150]

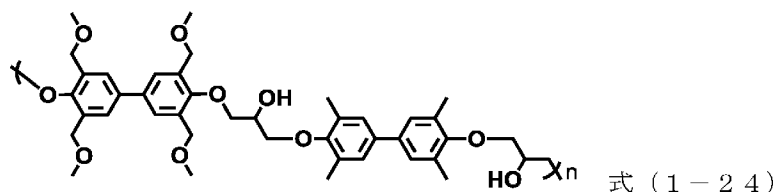


式（1-23）

[0222] [合成例24]

100mL二口フラスコにTMOM-BP（本州化学工業（株）製）22.0g、YX-4000（三菱ケミカル（株）製）15.00g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.75g、プロピレングリコールモノメチルエーテル88.1gを入れた。その後140℃まで加熱し、約12時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕 550A、ムロマチテクノス（株））37.8g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕 15JWE T、オルガノ（株））37.8gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物溶液（1-24）が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,200であった。

[化151]

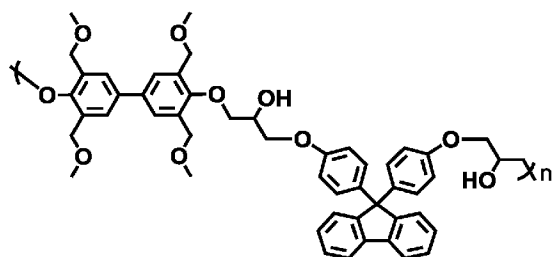


式（1-24）

[0223] [合成例 25]

100 mL ニ口フラスコに TMOM-BP（本州化学工業（株）製）17.5 g、9,9-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）フルオレン（東京化成（株）製）15.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 77.2 g を入れた。その後 140℃ まで加熱し、約 12 時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））33.1 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））33.1 g を加えて、室温で 4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物溶液（1-25）が得られた。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 5,200 であった。

[化152]



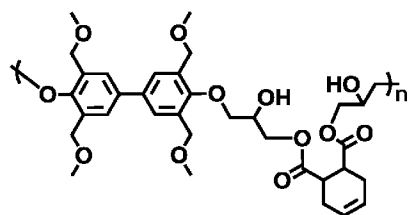
式（1-25）

[0224] [合成例 26]

100 mL ニ口フラスコに TMOM-BP（本州化学工業（株）製）25.7 g、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジグリシジル（東京化成（株）製）15.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.89 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 97.0 g を入れた。その後 140℃ まで加熱し、約 12 時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））41.6 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））41.6 g を加えて、室温で 4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分

離後、化合物溶液（１－２６）が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は２，９００であった。

[化153]



式（１－２６）

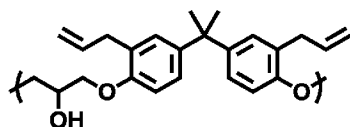
[0225] [合成例２７]

特許第６１９１８３１号明細書の合成例１０に記載の方法によりポリマーを得た。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は２，０００であった。得られたポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））と陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））を加えて、室温で４時間イオン交換処理し、化合物溶液（１－２７）が得られた。

[0226] [合成例２８]

１００ｍＬ二口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル７２．４６ｇ、ＲＥ８１０－ＮＭ（日本化薬（株）製）２６．００ｇ、ＢＰＡ－ＣＡ（小西化学（株）製）２０．８１ｇ、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド２．１８ｇ、ヒドロキノン０．３２ｇ添加した後、１４０℃で２４時間反応させ、反応生成物を含む溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルにて２０重量％溶液へ希釈後、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１４７．９０ｇ、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１４７．９０ｇを加えて、６０℃で４時間攪拌、濾過後、樹脂を分離することで化合物溶液（１－２８）が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は１８，０００であった。

[化154]



式(1-28)

[0227] [実施例21]

化合物溶液(1-27)(固形分は29.9質量%) 3.34 gに1質量%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.10 g、化合物溶液(1-22)(固形分は28.5質量%) 1.74 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.80 gを加えて溶解させ、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0228] [実施例22]

化合物溶液(1-27)(固形分は29.9質量%) 3.34 gに1質量%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.10 g、化合物溶液(1-21)(固形分は28.7質量%) 1.74 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.81 gを加えて溶解させ、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0229] [実施例23]

化合物溶液(1-27)(固形分は29.9質量%) 3.34 gに1質量%界面活性剤(DIC(株)製、メガファックR-40)含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.10 g、化合物溶液(1-23)(固形分は26.4質量%) 1.89 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテ

ル 2.66 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0230] [実施例 24]

化合物溶液 (1-27) (固形分は 29.9 質量%) 3.34 g に 1% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-24) (固形分は 25.1 質量%) 1.99 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.56 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0231] [実施例 25]

化合物溶液 (1-27) (固形分は 29.9 質量%) 3.34 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-25) (固形分は 27.2 質量%) 1.84 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.71 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0232] [実施例 26]

化合物溶液 (1-27) (固形分は 29.9 質量%) 3.34 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-26) (固形分は 26.4 質量%) 1.84 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.66 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチ

レン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0233] [実施例 27]

Neofarīt 7177C (三菱ガス化学 (株) 製) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (固形分は 28.7 質量%) 3.49 g に 1 質量%界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-22) (固形分は 28.5 質量%) 1.75 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.86 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.80 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0234] [実施例 28]

Neofarīt 7177C (三菱ガス化学 (株) 製) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (固形分は 28.7 質量%) 3.42 g に 1 質量%界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-22) (固形分は 28.5 質量%) 1.72 g、2 質量%ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.47 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.92 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.38 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0235] [実施例 29]

化合物溶液 (1-28) (固形分は 20.1 質量%) 4.97 g に 1 質量%界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-22) (固形分は 28.5 質量%) 1.75 g、プロピレングリコールモノメチル

ルエーテルアセテート 3.95 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.23 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0236] [実施例 30]

化合物溶液 (1-28) (固形分は 20.1 質量%) 4.87 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、化合物溶液 (1-22) (固形分は 28.5 質量%) 1.72 g、2 質量% ピリジニウム p-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.47 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.95 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.89 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0237] [実施例 31]

化合物溶液 (1-21) (固形分は 28.7 質量%) 2.78 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.46 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0238] [実施例 32]

化合物溶液 (1-22) (固形分は 28.5 質量%) 2.80 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.44 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μm のポリテトラフル

オロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0239] [実施例 3 3]

化合物溶液 (1-23) (固形分は 26.4 質量%) 3.02 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.21 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0240] [実施例 3 4]

化合物溶液 (1-24) (固形分は 25.1 質量%) 3.18 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.06 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0241] [実施例 3 5]

化合物溶液 (1-25) (固形分は 27.2 質量%) 2.94 g に 1 質量% 界面活性剤 (DIC (株) 製、メガファック R-40) 含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.30 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0242] [実施例 3 6]

化合物溶液 (1-26) (固形分は 26.4 質量%) 3.02 g に 1 質量

%界面活性剤（DIC（株）製、メガファックR-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.16g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2.60g、プロピレングリコールモノメチルエーテル4.21gを加えて溶解させ、口径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0243] [実施例37]

化合物溶液（1-22）（固形分は28.5質量%）2.72gに1質量%界面活性剤（DIC（株）製、メガファックR-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.16g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル1.16g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2.61g、プロピレングリコールモノメチルエーテル3.36gを加えて溶解させ、口径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0244] [比較例21]

化合物溶液（1-27）（固形分は29.9質量%）2.62gに1質量%界面活性剤（DIC（株）製、メガファックR-40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.08g、TMOM-BP（本州化学工業（株）製）0.39g、2質量%ピリジニウムp-ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル1.18g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.74g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.99gを加えて溶解させ、口径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0245] [比較例22]

化合物溶液（1-27）（固形分は29.9質量%）2.62gに1質量%界面活性剤（DIC（株）製、メガファックR-40）含有プロピレング

リコールモノメチルエーテルアセテート 0.08 g、P L - L I（みどり化学（株）製）0.39 g、2質量%ピリジニウム p - ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.18 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.74 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.99 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0246] [比較例 23]

N e o F A R I T 7177C（三菱ガス化学（株）製）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（固形分は 28.7 質量%）3.42 g に 1 質量%界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R - 40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、P L - L I（みどり化学（株）製）0.49 g、2質量%ピリジニウム p - ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.47 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.92 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.61 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0247] [比較例 24]

化合物溶液（1 - 28）（固形分は 20.1 質量%）4.87 g に 1 質量%界面活性剤（D I C（株）製、メガファック R - 40）含有プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.10 g、P L - L I（みどり化学（株）製）0.49 g、2質量%ピリジニウム p - ヒドロキシベンゼンスルホナート含有プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.47 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.95 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.12 g を加えて溶解させ、口径 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過して、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0248] (レジスト溶剤への溶出試験)

比較例 2 1 - 2 4 及び実施例 2 1 - 3 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で 2 5 0 ° C 6 0 秒間または 2 6 0 ° C 6 0 秒間焼成し、レジスト下層膜（膜厚 0 . 2 0 μ m）を形成した。これらレジスト下層膜をレジストに使用する溶剤である、乳酸エチル、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、及びシクロヘキサノンに浸漬した。これらレジスト下層膜はこれら溶剤に不溶であった。

[0249] (硬化終了温度の確認)

比較例 2 1 - 2 2 及び実施例 2 1 - 2 6 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で任意の温度で 6 0 秒間焼成し、レジスト下層膜（膜厚 0 . 2 0 μ m）を形成した。これらのレジスト下層膜がプロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの 7 対 3 の混合溶剤に溶出しない温度（＝硬化終了温度）を確認した。方法はレジスト溶剤への溶出試験と同様に実施した（表 2 1）。

[0250] [表21]

表 2 1 硬化終了温度

	硬化終了温度 (°C)
実施例 2 1	2 3 0
実施例 2 2	2 3 0
実施例 2 3	2 2 0
実施例 2 4	2 3 0
実施例 2 5	2 3 0
実施例 2 6	2 2 0
比較例 2 1	1 6 0
比較例 2 2	1 4 0

[0251] 比較例 2 1 - 2 2 と比較して実施例 2 1 - 2 6 は硬化終了温度が高い。実施例に用いた架橋剤は従来の架橋剤を用いた場合と比較して、流動性が高く硬化が遅いことがわかる。

[0252] (光学定数測定)

比較例 2 1 - 2 4 及び実施例 2 1 - 3 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 2 5 0 ° C 6 0 秒間または 2 6 0 ° C 6 0 秒間焼成し、レジスト下層膜 (膜厚 0 . 0 5 μ m) を形成した。これらのレジスト下層膜を、分光エリプソメーターを用いて波長 1 9 3 n m での屈折率 (n 値) 及び光学吸光係数 (k 値、減衰係数とも呼ぶ) を測定した。(表 2 2)

[0253]

[表22]

表 2 2 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n / k 1 9 3 n m
実施例 2 1	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 5 / 0 . 5 0
実施例 2 2	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 5 / 0 . 5 5
実施例 2 3	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 5 / 0 . 5 5
実施例 2 4	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 4 / 0 . 5 2
実施例 2 5	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 4 / 0 . 5 8
実施例 2 6	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 7 / 0 . 5 1
実施例 2 7	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 4 / 0 . 5 0
実施例 2 8	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 2 ・ 0 . 5 2
実施例 2 9	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 9 / 0 . 4 9
実施例 3 0	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 9 ・ 0 . 5 0
実施例 3 1	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 4 8 / 0 . 4 2
実施例 3 2	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 5 4 / 0 . 2 2
実施例 3 3	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 4 8 / 0 . 3 7
実施例 3 4	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 4 8 / 0 . 3 0
実施例 3 5	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 4 6 / 0 . 5 1
実施例 3 6	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 5 8 / 0 . 3 1
実施例 3 7	2 6 0 °C 焼成膜	1 . 5 1 / 0 . 2 7
比較例 2 1	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 0 / 0 . 5 6
比較例 2 2	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 9 / 0 . 5 5
比較例 2 3	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 4 6 / 0 . 5 5
比較例 2 4	2 5 0 °C 焼成膜	1 . 5 5 / 0 . 5 1

[0254] 実施例 3 1 - 3 7 からわかるように、エポキシ化合物の種類を変化させることで架橋剤の光学定数を大きく変化させることができる。これらの架橋剤を使用した実施例 2 1 - 2 6 と従来の架橋剤を使用した比較例 2 1 - 2 2 を比較すると、架橋剤の種類を変更することで同じ組成比率の材料の光学定数を変化させることができる。この傾向は比較例 2 3 と実施例 2 7 - 2 8、比

較例 24 と実施例 30-31 でも同様であり、適切な架橋剤を選択することで反射率を抑制することができる。

[0255] [ドライエッチング速度の測定]

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

R I E-10NR (サムコ製) : CF_4

比較例 21-24 及び実施例 21-37 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 250°C 60 秒間または 260°C 60 秒間焼成してレジスト下層膜 (膜厚 $0.20\ \mu\text{m}$) を形成した。エッチングガスとして CF_4 ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、比較例 21-24 及び実施例 21-37 のドライエッチング速度比を求めた。ドライエッチング速度比は (レジスト下層膜) / (KrF フォトリソレジスト) のドライエッチング速度比である。(表 23)

[0256]

[表23]

表 2 3 ドライエッチング速度比

		エッチングレート
実施例 2 1	2 5 0℃焼成膜	0. 9 3
実施例 2 2	2 5 0℃焼成膜	0. 9 0
実施例 2 3	2 5 0℃焼成膜	0. 8 9
実施例 2 4	2 5 0℃焼成膜	0. 9 1
実施例 2 5	2 5 0℃焼成膜	0. 8 8
実施例 2 6	2 5 0℃焼成膜	0. 9 4
実施例 2 7	2 5 0℃焼成膜	0. 9 9
実施例 2 8	2 5 0℃焼成膜	0. 9 5
実施例 2 9	2 5 0℃焼成膜	1. 1 0
実施例 3 0	2 5 0℃焼成膜	1. 0 6
実施例 3 1	2 6 0℃焼成膜	1. 1 3
実施例 3 2	2 6 0℃焼成膜	1. 2 8
実施例 3 3	2 6 0℃焼成膜	1. 1 0
実施例 3 4	2 6 0℃焼成膜	1. 1 6
実施例 3 5	2 6 0℃焼成膜	1. 0 7
実施例 3 6	2 6 0℃焼成膜	1. 1 9
実施例 3 7	2 6 0℃焼成膜	1. 2 3
比較例 2 1	2 5 0℃焼成膜	0. 8 7
比較例 2 2	2 5 0℃焼成膜	0. 9 9
比較例 2 3	2 5 0℃焼成膜	1. 0 5
比較例 2 4	2 5 0℃焼成膜	1. 1 1

[0257] 実施例 3 1－3 7 からわかるように、エポキシ化合物の種類を変化させることで架橋剤のエッチングレートを大きく変化させることができる。これらの架橋剤を使用した実施例 2 1－2 6 と従来の架橋剤を使用した比較例 2 1－2 2 を比較すると、架橋剤の種類を変更することで同じ組成比率の材料のエッチングレートを変化させることができる。この傾向は比較例 2 3 と実施

例 27-28、比較例 24 と実施例 30-31 でも同様であり、適切なエッチングレートに調整することで加工性を高めることができる。

[0258] (埋め込み性評価)

200 nm 膜厚の SiO₂ 基板、トレンチ幅 50 nm、ピッチ 100 nm のデンスパターンエリアにて埋め込み性を確認した。比較例 21-24 及び実施例 21-37 で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板上に塗布後、250℃60 秒間または 260℃60 秒間焼成して約 200 nm のレジスト下層膜を形成した。この基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察し、パターン内部へのレジスト下層膜形成組成物の充填の有無を確認した（表 24）。レジスト下層膜がパターン内部へ隙間無く形成されている場合を埋め込み性が良好（「○」）とし、パターン内部へ埋め込まれていない又はパターン内部に穴や隙間が存在している場合には不良（「×」）とした。

[0259]

[表24]

表 2 4 埋め込み性評価

		埋め込み性
実施例 2 1	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 2	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 3	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 4	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 5	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 6	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 7	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 8	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 9	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 3 0	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 3 1	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 2	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 3	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 4	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 5	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 6	2 6 0℃焼成膜	○
実施例 3 7	2 6 0℃焼成膜	○
比較例 2 1	2 5 0℃焼成膜	○
比較例 2 2	2 5 0℃焼成膜	○
比較例 2 3	2 5 0℃焼成膜	○
比較例 2 4	2 5 0℃焼成膜	○

[0260] 実施例 2 1－3 7 は従来の架橋剤を用いた比較例 2 1－2 4 と同等の埋め込み性を示す。

[0261] (段差基板への被覆試験)

段差基板への被覆試験として、200nm膜厚のSiO₂基板で、800nmトレンチエリア(TRENCH)とパターンが形成されていないオープン

エリア（OPEN）の被覆膜厚の比較を行った。比較例21－24及び実施例21－37で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板に塗布後、250℃60秒間または260℃60秒間焼成して約200nmのレジスト下層膜を形成した。この基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S－4800）を用いて観察し、段差基板のトレンチエリア（パターン部）とオープンエリア（パターンなし部）との膜厚差（トレンチエリアとオープンエリアとの塗布段差でありバイアスと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。ここで、平坦化性とは、パターンが存在する部分（TRENCH（パターン部））と、パターンが存在しない部分（オープンエリア（パターンなし部））とで、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差（ISO－TRENCHバイアス）が小さいことを意味する（表25）。なお、比較例21に対して15nm以上改善を確認できた実施例は○、比較例21に対して30nm以上改善を確認できた実施例は◎、改善が認められない比較例は×と評価した。

[0262]

[表25]

表 2 5 平坦化性評価

		平坦化性
実施例 2 1	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 2	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 3	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 4	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 5	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 6	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 7	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 2 8	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 2 9	2 5 0℃焼成膜	◎
実施例 3 0	2 5 0℃焼成膜	○
実施例 3 1	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 2	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 3	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 4	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 5	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 6	2 6 0℃焼成膜	◎
実施例 3 7	2 6 0℃焼成膜	◎
比較例 2 1	2 5 0℃焼成膜	△（対照）
比較例 2 2	2 5 0℃焼成膜	×
比較例 2 3	2 5 0℃焼成膜	×
比較例 2 4	2 5 0℃焼成膜	×

[0263] 比較例 2 2 と実施例 2 1－2 6、比較例 2 3 と実施例 2 7－2 8、比較例 2 4 と実施例 2 9－3 0 を比較すると、実施例は大幅な平坦化性の改善を確認できた。また、架橋剤または架橋剤と酸触媒でレジスト下層膜を形成した実施例 3 1－3 7 も比較例 2 2 のような一般的な組成物と比較すると大幅な平坦化性の改善を確認できた。これらの結果は実施例で用いた架橋剤の硬化

終了温度が従来の架橋剤を用いた硬化終了温度よりも高温であるため、樹脂の流動時間を長く保つことができたためと考えられる。

[0264] (光硬化性試験)

比較例 2 1 - 2 4 及び実施例 2 2、2 6、3 1、3 6 で調製されたレジスト下層膜形成組成物を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で完全に硬化しない温度で 6 0 秒間加熱し、レジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜をウシオ電機（株）製、UV 照射ユニット（波長 1 7 2 n m）を用いた紫外線照射装置により、5 0 0 m J / c m² の紫外線照射を行い、光照射（紫外線照射）での溶剤剥離性を確認した。溶剤剥離性は紫外線照射後の塗布膜をプロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの 7 対 3 の混合溶剤に 1 分間浸漬し、スピンドライ後に 1 0 0 °C で 1 分間ベークして膜厚を測定した（表 2 6）。なお、膜厚減少量が 1 % 以内のものを○、1 % 以上のものを×とした。

[0265] [表26]

表 2 6 平坦化性評価

		光照射前	光照射後
		溶剤耐性	溶剤耐性
実施例 2 2	2 0 0 °C 焼成膜	×	○
実施例 2 6	2 3 0 °C 焼成膜	×	○
実施例 3 1	2 4 0 °C 焼成膜	×	○
実施例 3 6	2 4 0 °C 焼成膜	×	○
比較例 2 1	2 5 0 °C 焼成膜	×	×
比較例 2 2	2 5 0 °C 焼成膜	×	×
比較例 2 3	2 5 0 °C 焼成膜	×	×
比較例 2 4	2 5 0 °C 焼成膜	×	×

[0266] 分子内に非芳香族不飽和結合を有する架橋剤を含有することによって、熱硬化性だけでなく光硬化特性も得られることを確認した。

[0267] (光照射後の段差基板への被覆試験)

段差基板への被覆試験として、200 nm膜厚のSiO₂基板で、800 nmトレンチエリア (TRENCH) とパターンが形成されていないオープンエリア (OPEN) の被覆膜厚の比較を行った。実施例22、26、31で調製されたレジスト下層膜形成組成物を上記基板に塗布後、表中の温度で焼成して約200 nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜をウシオ電機 (株) 製、UV照射ユニット (波長172 nm) を用いた紫外線照射装置により、500 mJ / cm²の紫外線照射を行い、この基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ (株) 製走査型電子顕微鏡 (S-4800) を用いて前述の「段差基板への被覆試験」と同様の方法で評価を実施した (表27)。実施例22、26、31の熱硬化処理のみの場合の平坦化性は良好 (○) であったが、これらを相対的に低温で熱処理した後、光硬化処理により硬化を完了させた場合の平坦化性は更に改善されることが確認できた (◎)。

[0268] [表27]

表27 平坦化性評価

		平坦化性
実施例22	200℃焼成 + 500 mJ / cm ²	◎
実施例26	230℃焼成 + 500 mJ / cm ²	◎
実施例31	240℃焼成 + 500 mJ / cm ²	◎
実施例22	250℃焼成	○
実施例26	250℃焼成	○
実施例31	260℃焼成	○

[0269] 全く同じ組成物であっても、熱硬化と光硬化とを適切に組み合わせることにより平坦化性を高めることができた。

産業上の利用可能性

[0270] 本発明によれば、段差基板に対する埋め込み性及び平坦化性に優れる、レ

ジスト下層膜形成組成物；当該組成物を塗布、焼成して形成される、レジスト溶剤に不溶であり、光学定数が良好で、エッチングレートの高いレジスト下層膜；並びに、これらを利用したパターニングされた基板の製造方法及び半導体装置の製造方法を提供することができる。

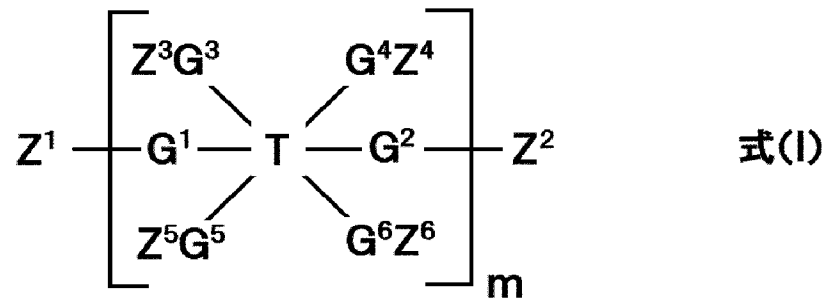
請求の範囲

〔請求項1〕 (A) 下記式(1)で表される架橋性化合物、及び

(D) 溶剤

を含むレジスト下層膜形成組成物。

[化155]



n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されていてもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、

A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい $C_6 - C_{18}$ アリール基であり、

Z^1 、 Z^2 、及び T の価数が 3 以上に増加するに従って存在する Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 はそれぞれ独立に、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 $C_1 - C_9$ アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基で置換されていてもよいアリール基を表す。

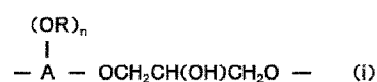
$m > 1$ のとき、

m 個の T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい 2 価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい 2 価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

$G^3 Z^3$ 、 $G^4 Z^4$ 、 $G^5 Z^5$ 、 $G^6 Z^6$ は存在せず、

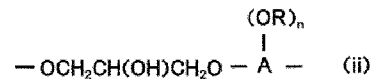
m 個の G^1 、及び G^2 はそれぞれ独立に

[化158]



又は

[化159]



であり、

n、R、及びAは上に定義したとおりであり、

Z¹、及びZ²はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表す。]

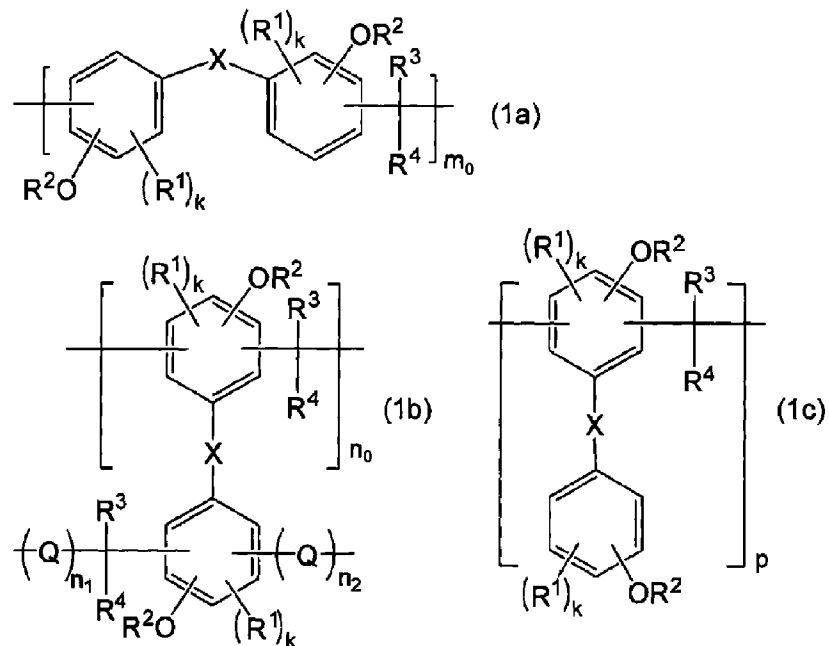
[請求項2] 上記Aはそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよいC₆アリール基である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] (B) 架橋性化合物(A)と架橋反応可能な膜材料を更に含む、請求項1又は2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4] 上記架橋反応可能な膜材料(B)が、脂肪族環を含有する樹脂、ノボラック樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂及び架橋性化合物(A)と異なる化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項3に記載のレジスト下層膜形成組成物。

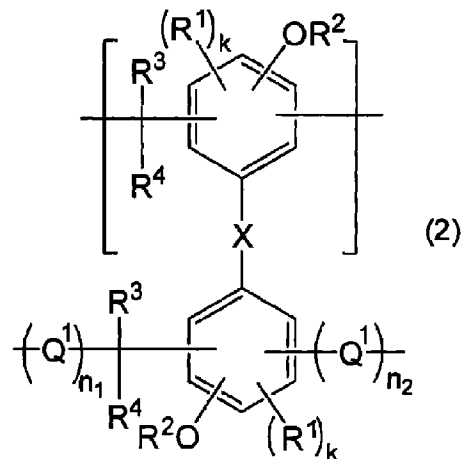
[請求項5] 上記ノボラック樹脂が、下記式(1a)、式(1b)及び式(1c)：

[化160]



[式中、2つの R^1 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアミノ基を表し、2つの R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、アセタール基、アシル基又はグリシジル基を表し、 R^3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、フェニル基又はナフチル基を表し、同一の炭素原子と結合する R^3 と R^4 がそれぞれフェニル基を表すとき互いに結合してフルオレン環を形成してもよく、式(1b)において2つの R^3 が表す基及び2つの R^4 が表す原子又は基は互いに異なってもよく、2つの k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 m_0 は3乃至500の整数を表し、 n_0 、 n_1 及び n_2 は2乃至500の整数を表し、 p は3乃至500の整数を表し、 X は単結合又はヘテロ原子を表し、2つの Q はそれぞれ独立に下記式(2)：

[化161]

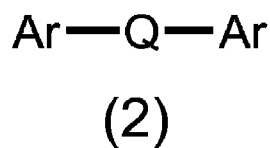


(式中、2つの R^1 、2つの R^2 、2つの R^3 、2つの R^4 、2つの k 、 n_1 、 n_2 及び X は式(1b)と同義であり、2つの Q^1 はそれぞれ独立に前記式(2)で表される構造単位を表す。)で表される構造単位を表す。]

で表される繰り返し構造単位のうちいずれか1つ又は2つ以上で表される、請求項4に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 上記架橋性化合物(A)と異なる化合物が、

[化162]



(式(2)中、2つの Ar はそれぞれアリール基を表し、該アリール基は置換基として少なくとも1つのヒドロキシ基を有し、 Q はベンゼン環又はナフタレン環を少なくとも1つ有する二価の連結基、メチレン基又は単結合を表す。)で表される、請求項4に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項7] (C) 酸触媒を更に含む、請求項1又は2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] (C) 酸触媒を更に含む、請求項3～6のいずれか一項に記載のレ

ジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 上記架橋性化合物（A）が下記式（1）で表される、請求項8に記載のレジスト下層膜形成組成物。

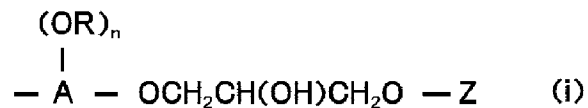
[化163]



[式中、

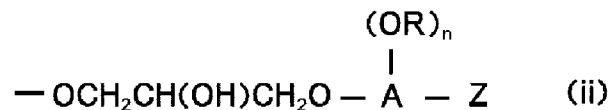
Vは

[化164]



又は

[化165]



を表し、

i は 2 ～ 6 の整数であり、

i 個の R はそれぞれ独立に水素原子、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよいアルキル基であり、

i 個の n はそれぞれ独立に 1 ～ 8 の整数であり、

i 個の A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C₆－C₁₈アリール基であり、

i 個の Z はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよいアルキル基、又は酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、C₁－C₉アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基で置換さ

れていてもよいアリール基であり、

Tは単結合、芳香族環によって中断されていてもよいi価の飽和炭化水素基、又は酸素原子若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよいi価の芳香族基である。]

[請求項10] 上記Zはそれぞれ独立にアルキル基、酸素原子、窒素原子又はカルボニル基によって中断されていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基、 C_1-C_9 アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基で置換されていてもよいアリール基である、請求項9に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の硬化物であることを特徴とするレジスト下層膜。

[請求項12] 半導体基板上に請求項1～10のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し硬化してレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジストを塗布しベークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後の前記レジスト膜を現像し、パターニングする工程を含む、パターニングされた基板の製造方法。

[請求項13] ベークして上記硬化を行う、請求項12に記載のパターニングされた基板の製造方法。

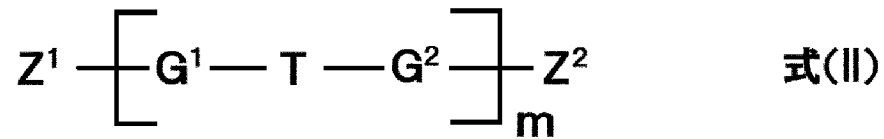
[請求項14] ベークした後、紫外線を照射することにより上記硬化を行う、請求項12に記載のパターニングされた基板の製造方法。

[請求項15] 半導体基板上に請求項1～10のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物によりレジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工す

る工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項16] 下記式 (I I) で表される化合物。

[化166]

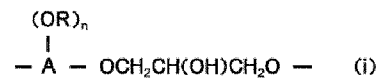


式中、 m は1～30の整数であり、

m 個の T は単結合、芳香族環によって中断されていてもよい2価の飽和炭化水素基、又は酸素原子、カルボニル基若しくはアルキレン基によって中断されていてもよく、アルキル基若しくはアルケニル基で置換されていてもよい2価の芳香族基若しくは不飽和環状炭化水素基であり、

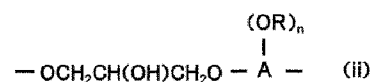
m 個の G^1 、及び G^2 はそれぞれ独立に

[化167]



又は

[化168]



であり、

n はそれぞれ独立に1～8の整数であり、

n 個の R はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ナフチル基若しくはアントラセニル基で置換されていてもよく、酸素原子、窒素原子若しくはカルボニル基で中断されていてもよい、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基であり、

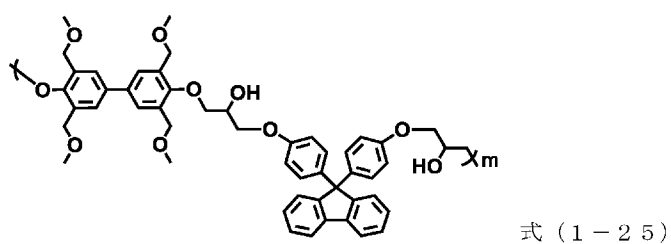
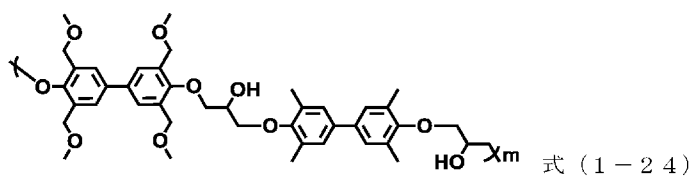
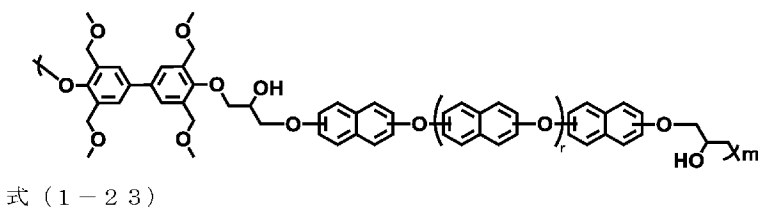
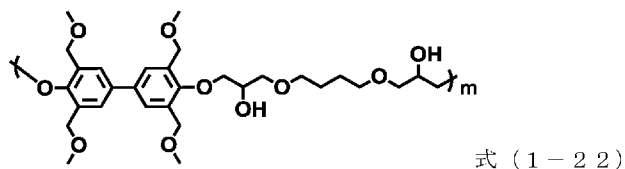
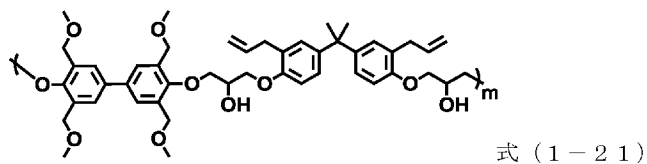
A はそれぞれ独立にアルキレン基によって中断されていてもよい C_6

— C_{18} アリール基であり、

Z¹、及びZ²はそれぞれ独立にヒドロキシ基、エポキシ基又は水素原子を表す。]

[請求項17] 下記式(1-21)～(1-25)で表される化合物。

[化169]



(式中、mはそれぞれ独立に1～20の整数であり、
rはそれぞれ独立に0～5の整数である)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C43/23(2006.01)i, C07C69/767(2006.01)i, C08G8/20(2006.01)i, C08G59/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11503, G03F7/26511, C08G59/04, C08G8/20, H01L21/30578, H01L21/30573, G03F7/20501, G03F7/20521, C08L101/00, C07C43/23F, C07C69/767CSP

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)

Int.Cl. G03F7/11, G03F7/26

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2014/038680 A1 (JSR CORPORATION) 13.03.2014	1-15
A	(2014-03-13), paragraphs [0080], [0132]-[0166], example 15	16-17
A	JP 2006-259249 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28.09.2006 (2006-09-28), claims	1-17
A	JP 2007-316282 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06.12.2007 (2007-12-06), claims	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
15.05.2020

Date of mailing of the international search report
26.05.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010686

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17 (2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: WO 2014/038680 A1 (JSR CORPORATION) 13.03.2014 (2014-03-13), paragraphs [0080], [0132]-[0166], example 15 & US 2015/0185613 A1, paragraphs [0122], [0193]-[0220], example 15 & EP 2899593 A1 & CN 104603691 A & KR 10-2015-0054791 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010686

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into 3 groups of inventions indicated below.

(Invention 1) Claims 1-15

The invention in claim 1 of the present application lacks novelty in the light of document 1, and thus does not have a special technical feature. However, claim 5 indirectly referring to claim 1 has a special technical feature wherein "the novolac resin is represented by any one or more repeating structural units represented by formulae (1a), (1b) and (1c) indicated below". Therefore, claims 1-5 and 8-15 are classified as invention 1.

The inventions in claims 6-7 are highly technically related to and thus are linked to the invention classified as invention 1.

Consequently, claims 1-15 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 16

The invention in claim 16 of the present application and claim 1 classified as invention 1 have a common technical feature which resides in "compound". However, the technical feature is not considered to make a contribution over the prior art in the light of the disclosure in document 1, and thus is not considered to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature between claim 16 and claim 1, and thus claim 16 cannot be classified as invention 1. Consequently, claim 16 is classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 17

The invention in claim 17 of the present application and claim 1 classified as invention 1 have a common technical feature which resides in "compound". However, the technical feature is not considered to make a contribution over the prior art in the light of the disclosure in document 1, and thus is not considered to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature between claim 17 and claim 1, and thus claim 17 cannot be classified as invention 1. Consequently, claim 17 is classified as invention 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010686

WO 2014/038680 A1	13.03.2014	US 2015/0185613 A1
		paragraphs [0122], [0193]-[0220],
		example 15
		EP 2899593 A1
		CN 104603691 A
		KR 10-2015-0054791 A
JP 2006-259249 A	28.09.2006	(Family: none)
JP 2007-316282 A	06.12.2007	US 2007/0275325 A1
		claims
		KR 10-2007-0113998 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 43/23(2006.01)i; C07C 69/767(2006.01)i; C08G 8/20(2006.01)i; C08G 59/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G59/04; C08G8/20; H01L21/30 578; H01L21/30 573; G03F7/20 501; G03F7/20 521; C08L101/00; C07C43/23 F; C07C69/767 CSP																	
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）） G03F7/11; G03F7/26 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2014/038680 A1 (J S R株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) [0080], [0132] - [0166], 実施例15</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>16-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-259249 A (信越化学工業株式会社) 28.09.2006 (2006-09-28) [特許請求の範囲]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-316282 A (信越化学工業株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) [特許請求の範囲]</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			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 2014/038680 A1 (J S R株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) [0080], [0132] - [0166], 実施例15	1-15	A		16-17	A	JP 2006-259249 A (信越化学工業株式会社) 28.09.2006 (2006-09-28) [特許請求の範囲]	1-17	A	JP 2007-316282 A (信越化学工業株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) [特許請求の範囲]	1-17
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 2014/038680 A1 (J S R株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) [0080], [0132] - [0166], 実施例15	1-15															
A		16-17															
A	JP 2006-259249 A (信越化学工業株式会社) 28.09.2006 (2006-09-28) [特許請求の範囲]	1-17															
A	JP 2007-316282 A (信越化学工業株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) [特許請求の範囲]	1-17															
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 15.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020															
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） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231															

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1：W0 2014/038680 A1（J S R株式会社）13.03.2014(2014-03-13)

[0080]，[0132]－[0166]，実施例15

& US 2015/0185613 A1，[0122]，[0193]－[0220]，Example15

& EP 2899593 A1 & CN 104603691 A & KR 10-2015-0054791 A

請求の範囲は、以下の3つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－15

本願の請求項1に係る発明は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1を間接的に引用する請求項5は、「上記ノボラック樹脂が、下記式（1a）、式（1b）及び式（1c）で表される繰り返し構造単位のうちいずれか1つ又は2つ以上で表される」という特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項1－5，8－15を発明1に区分する。

また、請求項6－7に係る発明は、発明1に区分された発明と技術関連性が高く、発明の関連を有していると認められる。

したがって、請求項1－15を発明1に区分する。

（発明2）請求項16

本願の請求項16に係る発明は、発明1に区分された請求項1と、「化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項16と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項16は発明1に区分できない。したがって、請求項16を発明2に区分する。

（発明3）請求項17

本願の請求項17に係る発明は、発明1に区分された請求項1と、「化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項17と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項17は発明1に区分できない。したがって、請求項17を発明3に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2020/010686

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/038680	A1	13.03.2014	US 2015/0185613 A1 [0122], [0193]- [0220], Example 15 EP 2899593 A1 CN 104603691 A KR 10-2015-0054791 A	
JP	2006-259249	A	28.09.2006	(ファミリーなし)	
JP	2007-316282	A	06.12.2007	US 2007/0275325 A1 Claims KR 10-2007-0113998 A	