(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6月18日(18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/121873 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 10/02 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/047054

(22) 国際出願日： 2019年12月2日(02.12.2019)

(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 2018-231690 2018年12月11日(11.12.2018) 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: 木 村 哲 也 (**KIMURA, Tetsuya**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 西巻 裕和(**NISHIMAKI, Hirokazu**); 〒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).

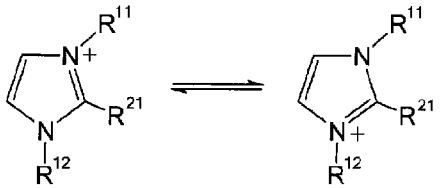
(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(**HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE**); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) **Title:** RESIST UNDERLAYER FILM FORMING COMPOSITION INCLUDING IONIC LIQUID

(54) 発明の名称： イオン液体を含むレジスト下層膜形成組成物



(6)

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a resist underlayer film forming composition wherein a heat reflow property can be increased and a pattern filling property can be improved by imparting low viscosity at high temperatures. [Solution] A resist underlayer film forming composition including at least one type of ionic liquid, a polymer, a crosslinking agent, a compound that promotes a crosslinking reaction, and an organic solvent. The ionic liquid has a crosslinking site. The ionic liquid is included in an amount that is 1.0mass% to 90mass% with regard to the mass of the polymer. The ionic liquid has the cationic structure shown in formula (6). [In formula (6), R^{21} represents a hydrogen atom or a methyl group, and R^{11} and R^{12} each independently represent a hydrogen atom, a C1-20 alkyl group, a C1-20 haloalkyl group, a C2-10 alkenyl group, a C6-40 aryl group, a C7-15 aralkyl goup, a C1-20 alkoxy group, an alkoxyalkyl group, a heterocyclic group, a polyether group, a hydroxy group, a cyano group, a nitro group, a sulfo group, an amino group, a carboxy group, an acetyl group, a -Y-Z group, a halogen atom, or a combination of these. Y represents an oxygen atom, a sulfur atom, a carbonyl group, or an ester group, and Z represents a C1-20 alkyl group.]

WO 2020/121873 A1

[続葉有]

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】 高温時における低粘度性を付与させることで、熱リフロー性を高め、パターンへの充填性を向上させることができるレジスト下層膜形成組成物を提供する。 【解決手段】 少なくとも一種のイオン液体、ポリマー、架橋剤、架橋反応を促進させる化合物及び有機溶媒を含む、レジスト下層膜形成組成物。上記イオン液体が架橋部位を有する。上記イオン液体がポリマーの質量に対し１．０質量％乃至９０質量％の量含まれる。上記イオン液体が下記式（６）で表されるカチオン構造を有する。［式（６）中R^{21}は、水素原子又はメチル基を示し、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基、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、炭素原子数７乃至１５のアラルキル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、複素環基、ポリエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至２０のアルキル基を示す。］

明　細　書

発明の名称 ： イオン液体を含むレジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、段差を有する基板に平坦化膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物とそのレジスト下層膜を用いた平坦化された積層基板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。上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。ところが、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（２４８ｎｍ）からＡｒＦエキシマレーザ（１９３ｎｍ）へと短波長化されてきている。これに伴い、活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となり、フォトレジストと被加工基板の間に反射防止膜を設ける方法が広く適用されるようになってきた。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。ＥＵＶリソグラフィーやＥＢリソグラフィーでは一般的に基板からの乱反射や定在波が発生しないために特定の反射防止膜を必要としないが、レジストパターンの解像性や密着性の改善を目的とした補助膜として、レジスト下層膜は広く検討され始めている。

[0003] ところが、露光波長の短波長化に伴って焦点深度が低下することで、精度よく所望のレジストパターンを形成するためには、基板上に形成された被膜の平坦化性を向上させることが重要となっている。すなわち、微細なデザイ

ンルールを持つ半導体装置を製造するためには、基板上に段差なく平坦に塗膜することが可能なレジスト下層膜が必要不可欠となる。

[0004] 例えば、炭素原子数２乃至１０のアルコキシメチル基、炭素原子数１乃至１０のアルキル基を有する架橋性化合物を含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献１参照。）その組成物の使用によりホールパターンを有する基板に塗布した時に埋め込み性が良好であることが示されている。

[0005] また、フェニルナフチルアミンを用いたノボラック樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている。（特許文献２参照。）

[0006] そして、フェニルナフチルアミンを用いたノボラック樹脂とｔ－ブトキシスチレンとを反応させたポリマーを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている。（特許文献３参照）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２０１４／２０８５４２号

特許文献2：国際公開第２０１３／０４７５１６号

特許文献3：国際公開第２０１５／１５１８０３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] レジスト下層膜形成組成物では、フォトレジスト組成物や異なるレジスト下層膜を積層する際にミキシングが生じないようにするため、主要成分であるポリマー樹脂に自己架橋性部位を導入すること、あるいは架橋剤、架橋触媒等を適当に添加し、高温で焼成（ベーク）することによって、塗布膜を熱硬化させる。それによって、フォトレジスト組成物や異なるレジスト下層膜をミキシングすることなく、積層することが可能となる。しかしながら、このような熱硬化性レジスト下層膜形成組成物は、ヒドロキシ基等の熱架橋形成官能基を有するポリマーと架橋剤と酸触媒（酸発生剤）とを含むため、基

板上に形成されたパターン（例えば、ホールやトレンチ構造）に充填される際に、焼成による架橋反応が進行することによって粘度上昇が生じ、パターンへの充填性が悪化することで、成膜後の平坦化性が低下しやすくなる。

[0009] 本発明では、熱硬化性レジスト下層膜形成組成物の熱リフロー性を高めることで焼成時のパターンへの充填性を改善することを目的とする。すなわち、熱硬化性レジスト下層膜形成組成物の熱リフロー性を向上させるために、該組成物中にイオン液体を添加することで高温時も塗布膜が低粘度を維持し、焼成時の架橋反応が開始する以前に基板上に平坦化性の高い塗膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供する。

そして、耐熱性も兼ね備えたレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供する。

課題を解決するための手段

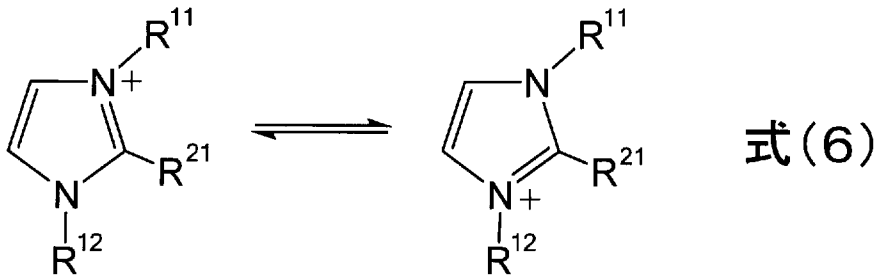
[0010] すなわち、本発明は第１観点として、少なくとも一種のイオン液体、ポリマー、架橋剤、架橋反応を促進させる化合物及び有機溶媒を含む、レジスト下層膜形成組成物に関する。

第２観点として、上記イオン液体が架橋部位を有する第１観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第３観点として、上記イオン液体が上記ポリマーの質量に対し１．０質量％乃至９０質量％の量含まれる、第１観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第４観点として、上記イオン液体が下記式（６）：

[化1]



式(6)

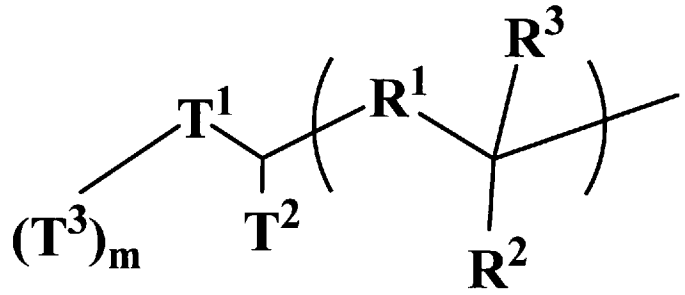
［式（６）中Ｒ^{21}は、水素原子又はメチル基を示し、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、それ

ぞれ独立して水素原子、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基、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、炭素原子数７乃至１５のアラルキル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、複素環基、ポリエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至２０のアルキル基を示す。］で表されるカチオン構造を有する第１観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

[0011] 第５観点として、上記ポリマーが少なくとも２つのアミノ基と３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む芳香族化合物（Ａ）の芳香族環と、芳香族ビニル化合物（Ｂ）のビニル基との反応により得られる構造体（Ｃ）を含むノボラック樹脂を含む第１観点又は第２観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第６観点として、構造体（Ｃ）が下記式（１）：

[化2]



式(1)

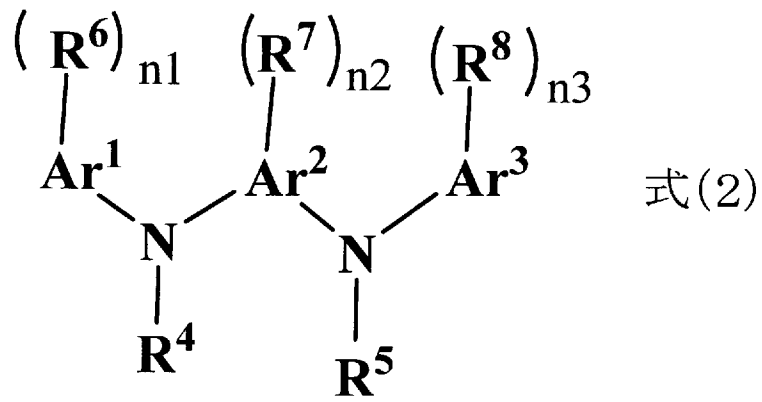
［式（１）中、Ｒ[1]は少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む有機基であり、

Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ、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、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い有機基であり、そしてＲ[2]とＲ[3]は互いに環を形成していて

も良く、Ｔ[1]は炭素原子数６乃至４０のアリーレン基である。Ｔ[3]は炭素原子数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２乃至１０のアルキニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、ハロゲノメチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至１０のアルキル基を示す。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。ｍは０乃至（５＋２ｎ）の整数であり、ｎはＴ[1]に由来するアリール基のベンゼン環の縮合度を示す。］である第５観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第７観点として、Ｒ[1]が式（２）：

[化3]



式(2)

［式（２）中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、及びＡｒ[3]はそれぞれベンゼン環、又はナフタレン環を示し、Ｒ[6]、Ｒ[7]、及びＲ[8]はそれぞれ置換基でありハロゲン原子、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有機基を表し、

Ｒ[4]及びＲ[5]はそれぞれ水素原子、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有機基を表し、

ｎ１、ｎ２、ｎ３はそれぞれ０以上であり、R^6、R^7、及びR^8が置換可能な最大数までの整数である。］で示される化合物から誘導される２価の有機基である第６観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第８観点として、R^1がＮ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミンから誘導される２価の有機基である第６観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

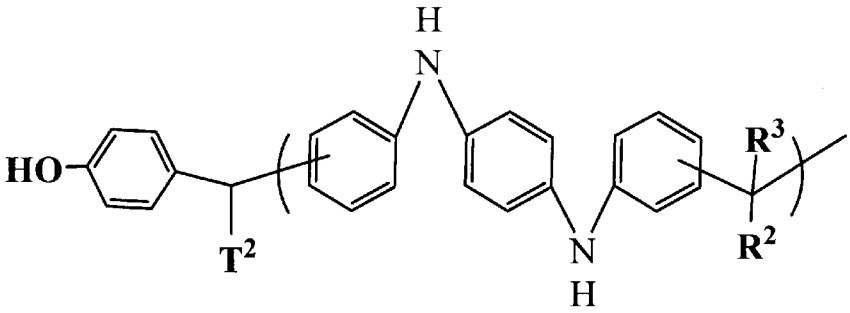
第９観点として、R^3が水素原子であり、R^2がフェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びピレニル基から選ばれるアリール基であり、該アリール基はハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ホルミル基、カルボキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い基である第６観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第１０観点として、R^3が水素原子であり、R^2がフェニル基であり、該フェニル基はハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、炭素数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、又はヒドロキシ基で置換されていても良い基である第６観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第１１観点として、T^1がフェニレン基である第６観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第１２観点として、構造体（Ｃ）が下記式（１－１）：

[化4]



式（１－１）

［式（１－１）中、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ、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、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い有機基であり、そしてＲ[2]とＲ[3]は互いに環を形成していても良い。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。］の単位構造である第５観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

[0012] 第１３観点として、酸及び／又は酸発生剤を更に含む第１観点乃至第１２観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

[0013] 第１４観点として、第１観点乃至第１３観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜に関する。

第１５観点として、半導体基板上に第１観点乃至第１３観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物により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に関する。

第１６観点として、半導体基板に第１観点乃至第１３観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物により下層膜を形成する工程、その上にハ

ードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより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に関する。

発明の効果

[0014] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は基板上に塗布し、焼成する場合に熱リフローにより基板上に形成されたパターンに充填されるが、イオン液体を添加することで高温時における低粘度性を付与させることで、熱リフロー性を高め、パターンへの充填性を向上させることができる。

また、レジスト下層膜は上層に蒸着法でシリコンハードマスク層が形成されることがあり、蒸着時の熱に対応できる耐熱性も求められる。そして、レジスト下層膜は転写されたパターンにより下方の基板を加工するものであるため耐エッチング性も求められる。

本発明のレジスト下層膜は、耐熱性、平坦化性、及び耐エッチング性の点においてバランス良く兼ね備えた特性を有する材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明は少なくとも一種のイオン液体、ポリマー、架橋剤、架橋反応を促進させる化合物及び有機溶媒を含む、レジスト下層膜形成組成物である。

[0016] 本発明において上記のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は上記樹脂と溶剤を含む。そして、架橋剤と酸を含むことができ、必要に応じて酸発生剤、界面活性剤等を含むことができる。この組成物の固形分は０．１質量％乃至７０質量％、又は０．１質量％乃至６０質量％である。固形分はレジスト下層膜形成組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中に上記ポリマーを１質量％乃至１００質量％、又は１質量％乃至９９．９質量％、又は５０質量％乃至９９．９質量％、又は５０質量％乃至９５質量％、又は質量％５０乃至９０質量％の割合で含有することができる。

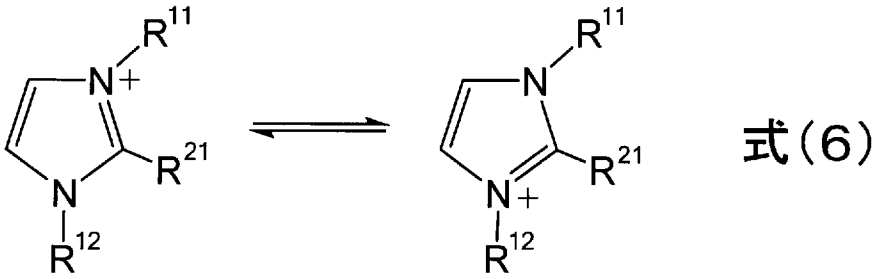
[0017] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物について詳細に説明する。

＜イオン液体＞

本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるイオン液体を構成するカチオンを以下に例示する。例えば、イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、グアニジニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びオキソニウムカチオン等が挙げられ、好ましくは、イミダゾリウムカチオンである。

[0018] 上記イミダゾリウムカチオンは、下記式（６）：

[化5]



式（６）

［式（６）中R^{21}は、水素原子又はメチル基を示し、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基、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、炭素原子数７乃至１５のアラルキル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、複素環基、ポリエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至２０のアルキル基を示す。］で表される構造を有する。

[0019] 上記炭素原子数１乃至２０のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、１－メチル－シク

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

[0020] 上記炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の少なくとも一つがハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子）、特にフッ素原子で置換された炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基が挙げられる。

[0021] 上記炭素原子数２乃至１０のアルケニル基としてはエテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチル－１－エテニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ｎ－プロピルエテニル基、１－メチル－１－ブテニル基、１－メチル－２－ブテニル基、１－メチル－３－ブテニル基、２－エチル－２－プロペニル基、２－メチル－１－ブテニル基、２－メチル－２－ブテニル基、２－メチル－３－ブテニル基、３－メチル－１－ブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチル－３－ブテニル基、１，１－ジメチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピルエテニル基、１，２－ジメチル－１－プロペニル基、１，２－ジメチル－２－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、２－シクロペンテニル基、３－シクロペンテニル基、１－ヘキセニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基、４－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、１－メチル－１－ペンテニル基、１－メチル－２－ペンテニル基、１－メチル－３－ペンテニル基、１－メチル－４－ペンテニル基、１－ｎ－ブチルエテニル基、２－メチル－１－ペンテニル基、２－メチル－２－ペンテニル基、２－メチル－３－ペンテニル基、２－メチル－４－ペンテニル基、２－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、３－メチル－１－ペンテニル基、３－メチル－２－ペンテニル基、３－メチル－３－ペンテニル基、３－メチル－４－ペンテニル基、３－エチル－３－ブテニル基、４－メチル－１－ペンテニル基、４－メチル－２－ペンテニル基、４－メチル－３－ペンテニル基、４－メチル－４－ペンテニル基、１，１－ジメチル－２－ブテニル基、１，１－ジメチル－３－ブテニル基、

１，２－ジメチル－１－ブテニル基、１，２－ジメチル－２－ブテニル基、１，２－ジメチル－３－ブテニル基、１－メチル－２－エチル－２－プロペニル基、１－ｓ－ブチルエテニル基、１，３－ジメチル－１－ブテニル基、１，３－ジメチル－２－ブテニル基、１，３－ジメチル－３－ブテニル基、１－ｉ－ブチルエテニル基、２，２－ジメチル－３－ブテニル基、２，３－ジメチル－１－ブテニル基、２，３－ジメチル－２－ブテニル基、２，３－ジメチル－３－ブテニル基、２－ｉ－プロピル－２－プロペニル基、３，３－ジメチル－１－ブテニル基、１－エチル－１－ブテニル基、１－エチル－２－ブテニル基、１－エチル－３－ブテニル基、１－ｎ－プロピル－１－プロペニル基、１－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、２－エチル－１－ブテニル基、２－エチル－２－ブテニル基、２－エチル－３－ブテニル基、１，１，２－トリメチル－２－プロペニル基、１－ｔ－ブチルエテニル基、１－メチル－１－エチル－２－プロペニル基、１－エチル－２－メチル－１－プロペニル基、１－エチル－２－メチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピル－１－プロペニル基、１－ｉ－プロピル－２－プロペニル基、１－メチル－２－シクロペンテニル基、１－メチル－３－シクロペンテニル基、２－メチル－１－シクロペンテニル基、２－メチル－２－シクロペンテニル基、２－メチル－３－シクロペンテニル基、２－メチル－４－シクロペンテニル基、２－メチル－５－シクロペンテニル基、２－メチレン－シクロペンチル基、３－メチル－１－シクロペンテニル基、３－メチル－２－シクロペンテニル基、３－メチル－３－シクロペンテニル基、３－メチル－４－シクロペンテニル基、３－メチル－５－シクロペンテニル基、３－メチレン－シクロペンチル基、１－シクロヘキセニル基、２－シクロヘキセニル基及び３－シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0022] 上記炭素原子数６乃至４０のアリール基としてはフェニル基、ｏ－メチルフェニル基、ｍ－メチルフェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ｏ－クロルフェニル基、ｍ－クロルフェニル基、ｐ－クロルフェニル基、ｏ－フルオロフェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、ｐ－メトキ

シフェニル基、ｐ－ニトロフェニル基、ｐ－シアノフェニル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、ｏ－ビフェニル基、ｍ－ビフェニル基、ｐ－ビフェニル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基及び９－フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0023] 上記炭素原子数７乃至１５のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0024] 上記炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペントキシ基、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－プロポキシ基等が挙げられる。

[0025] 上記アルコキシアルキル基のアルコキシ基及びアルキル基は上記と同様であり、直鎖又は分岐を有する炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基で置換された直鎖又は分岐を有する炭素原子数１乃至２０のアルキル基が挙げられ、特にメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基及びエトキシエチル基が例示される。

[0026] 上記複素環基としては窒素原子、硫黄原子、酸素原子を含む５乃至６員環

の複素環からなる有機基が好ましく、例えばピロール基、フラン基、チオフェン基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、ピラゾール基、イソオキサゾール基、イソチアゾール基及びピリジン基等が挙げられる。

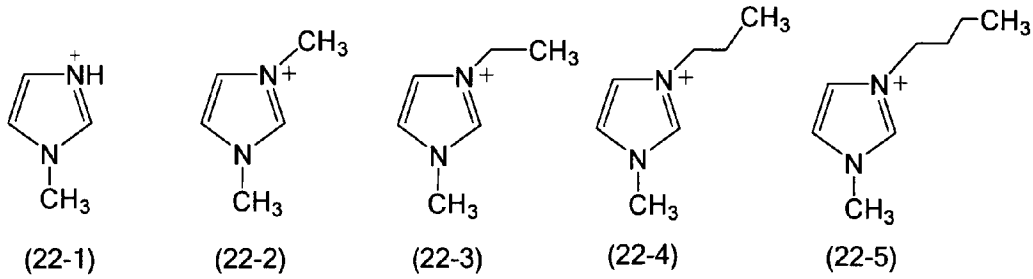
[0027] 上記ポリエーテル基としては、$-(CH_2)n11-O-(CH_2CH_2O)n12-(C_1-C_4$アルキル)、又は$-(CH_2)_{n11}-O-(CH_2CH(CH_3)O)_{n12}-(C_1-C_4$アルキル)で表される基が挙げられ、n11は１乃至４の整数、n12は１乃至４の整数、C_1-C_4アルキルとしては、メチル、エチル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、sec－ブチル及びtert-ブチルが例示される。

[0028] 上記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。

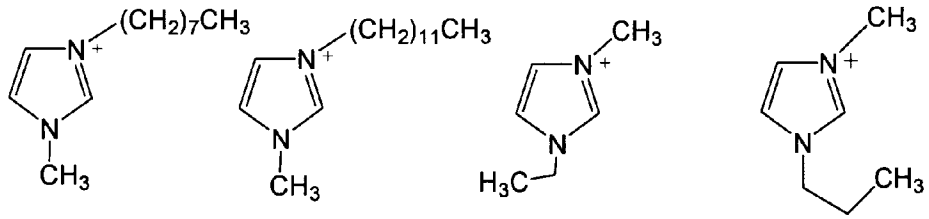
[0029] 上記R^{11}及びR^{12}の中でも成膜中の焼成時におけるレジスト下層膜形成組成物の昇華を抑える観点から炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、ポリエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、アセチル基、ハロゲン原子等の反応性基であることが好ましく、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、アルコキシアルキル基がより好ましく、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基が更に好ましく、アリル基が最も好ましい。

[0030] 上記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば下記式（２２－１）乃至（２２－３２）で表されるイミダゾリウムカチオンが挙げられる。

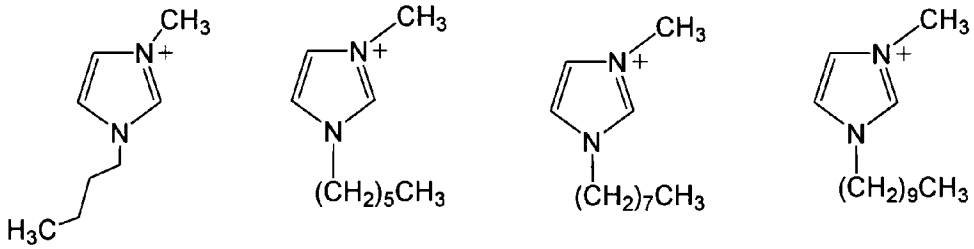
[化6]



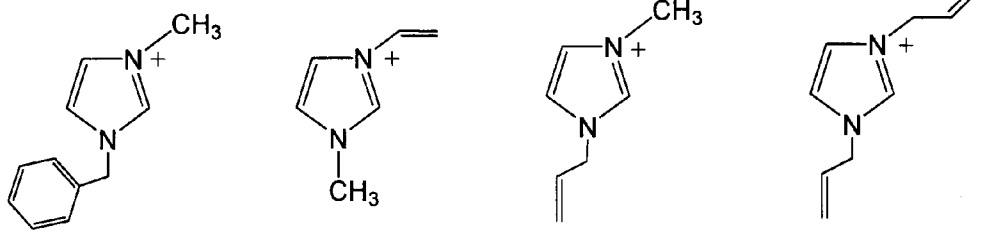
(22-1) (22-2) (22-3) (22-4) (22-5)



(22-6) (22-7) (22-8) (22-9)

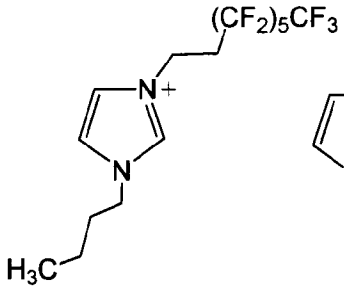


(22-11) (22-12) (22-13) (22-14)

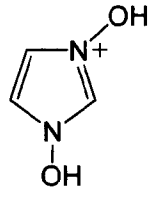


(22-15) (22-16) (22-17) (22-18)

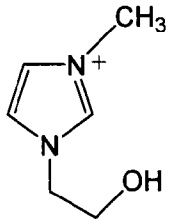
[化7]



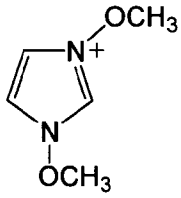
(22-19)



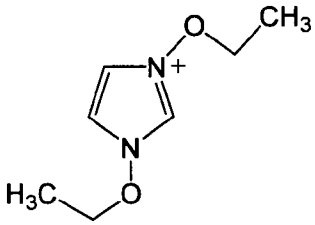
(22-20)



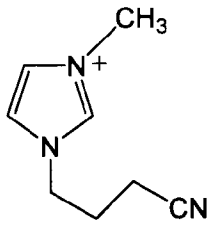
(22-21)



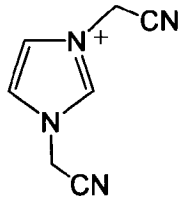
(22-22)



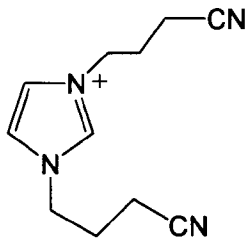
(22-23)



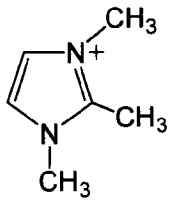
(22-24)



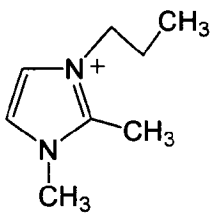
(22-25)



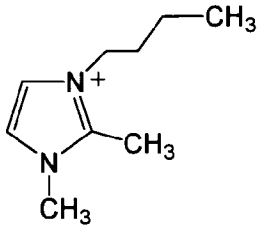
(22-26)



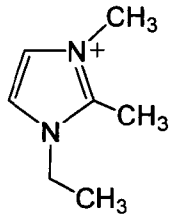
(22-27)



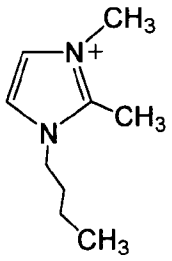
(22-28)



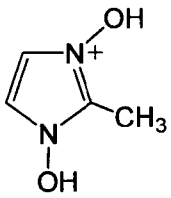
(22-29)



(22-30)



(22-31)



(22-32)

さらに、１，３－ジエチルイミダゾリウムカチオン等の対称イミダゾリウムカチオン類;１－イソプロピル－３－プロピルイミダゾリウムカチオンカチオン及び１－tert－ブチル－３－プロピルイミダゾリウムカチオンカチオン等の非対称イミダゾリウムカチオン類が挙げられる。

[0031] 上記アンモニウムカチオン、は、下記式（７）：

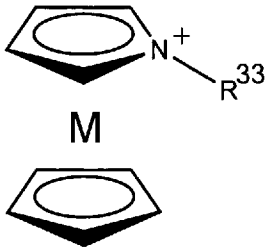
[化8]

$$[R^{14}—NR^{11}R^{12}R^{13}]^{+} \quad 式(7)$$

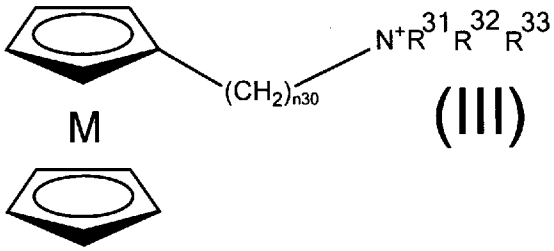
[式（７）中、Ｒ[11]及びＲ[12]は式（６）における定義と同じであり、Ｒ[13]は、上記したＲ[11]及びＲ[12]の定義と同じであるが、Ｒ[11]及びＲ[12]は窒素原子と一緒になって５乃至８員環の置換されてもよい含窒素複素環基を形成してもよい。Ｒ[14]は炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基、炭素原子炭素原子数６乃至４０のアリール基、炭素原子数７乃至１５のアラルキル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、ポリエーテル基；酸化還元性を有する機能性有機官能基；又は揮発性有機溶媒に由来する基を示す。]で表される。

[0032] Ｒ[14]が酸化還元性を有する機能性有機官能基である式（７）のイオン液体としては、具体的には以下の式（II）乃至（VIII）の化合物が例示される。

[化9]



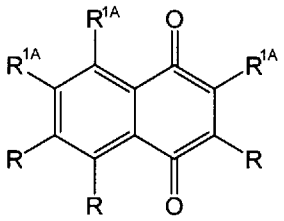
(II),



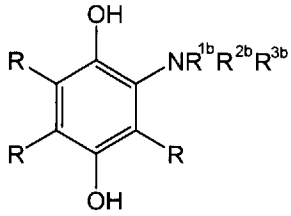
(III)

[式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）中、ｎ３０は０又は１を示す。Ｍは、遷移金属原子を示す。Ｒ[31]、Ｒ[32]及びＲ[33]は、同一又は異なって、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基又はアルコキシアルキル基を示し、Ｒ[31]及びＲ[32]は窒素原子と一緒になって、５乃至８員環の含窒素環式基を形成してもよい。]

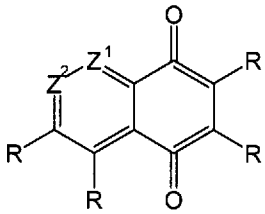
[化10]



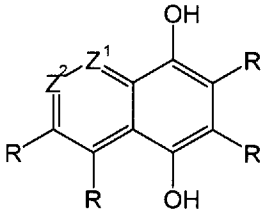
(IV)



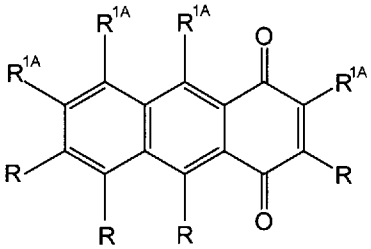
(V)



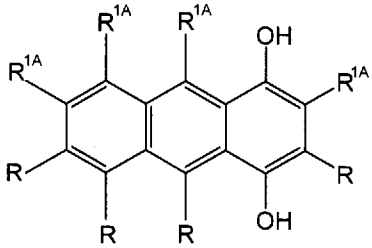
(VI)



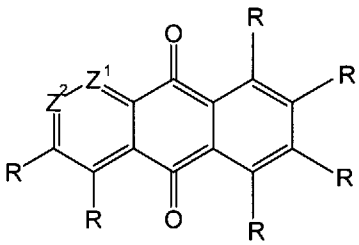
(VIa)



(VII)



(VIIa)



(VIII)

〔式中、Ｒは同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アセチルアミノ基、フェニル基、ベンジル基又はペルフルオロアルキル基を示すか、あるいは隣接する２つのＲはそれらが結合する炭素原子と一緒になって、ベンゼン環を形成してもよい。

複数のＲ^{1A}の１つは、ＮＲ^{1b}Ｒ^{2b}Ｒ^{3b}を示し、その他は同一又は異なってＲを示す。Ｒ^{1b}，Ｒ^{2b}，Ｒ^{3b}は、同一又は異なって、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基又はアルコキシアルキル基を示し、Ｒ^{1b}及びＲ^{2b}は窒素

原子と一緒になって、５乃至８員環の含窒素環式基を形成してもよい。

Z^1及びZ^2は、一方がＣＨを示し、他方がN^+-R^{13}（R^{13}は上記に定義されるとおりである）を示す。〕

[0033] Mは、遷移金属原子、例えばＦｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｚｎ，Ｃｕ，Ｃｒ，Ｖ，Ｃｄ，Ａｓ，Ｍｎ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｓｎ，Ａｇ，Ｉｎ，Ｈｇ，Ｗ，Ｐｔ，Ａｕ，Ｇａ，Ｇｅ，Ｒｕを示し、好ましくはＦｅである。

[0034] 上記アルカノイル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル等の、式：－ＣＯ－（アルキル）（アルキルは段落［００１９］に定義されるとおりである。）で表される炭素原子数２乃至２１の直鎖又は分枝を有するアルカノイル基が挙げられる。

[0035] 上記アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニルなどの式：－ＣＯ－Ｏ（アルキル）（アルキルは段落［００１９］に定義されるとおりである。）で表される炭素数２乃至２１の直鎖又は分枝を有するアルコキシカルボニル基が挙げられる。

[0036] 上記ペルフルオロアルキル基としては、前記アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換された基が例示され、たとえばC_qF_{2q+1}（ｑは１乃至２０の整数を示す）で表される基が例示される。

[0037] R^{14}が揮発性有機溶媒に由来する基である場合のカチオン性基は有機溶媒に必要に応じ

てアルキレン基を介して有機溶媒に導入される。有機溶媒としては、常圧での沸点が－１

００℃乃至３００℃、好ましくは３０℃乃至３００℃であって、常温で固体又は液体の化合物が例示され、具体的には以下の化合物が例示される：

エーテル類：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、フェネトール、グアイアコールなど；アルキレングリコール類：エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど；

アルキレングリコールモノアルキルエーテル類：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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール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など；

アルキレングリコールジアルキルエーテル類：エチレングリコールジメチルエーテル（ＤＭＥ）、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど；

エステル類：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチルなど；

ラクトン類：γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）など；

ケトン類：アセトン（ＡＴＮ）、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど；

ヘテロ芳香族炭化水素：ピリジンなど；

脂環式炭化水素：シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど；

ヘテロ脂環式化合物：ジオキサン、モルホリン、ピロリジンなど；

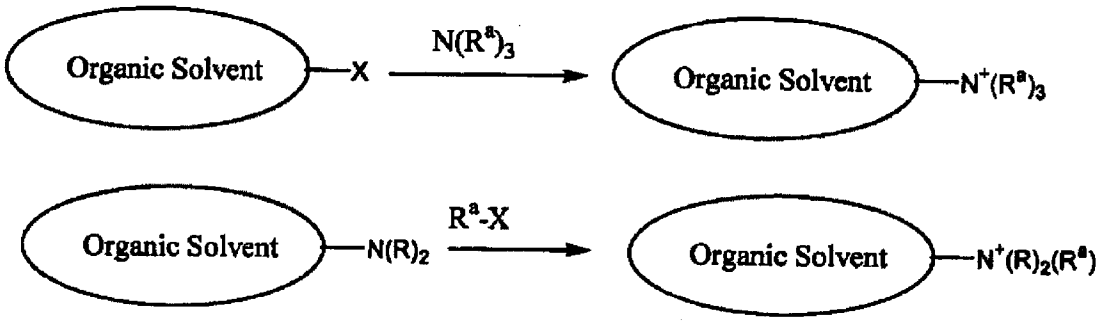
スルフィド類：ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ－ｎ－プロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィドなど；

炭酸エステル類：エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネートなど；

アルコール類：エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノールなど；

このような有機溶媒にカチオン性基を導入する方法としては、以下の方法が挙げられる。

[化11]



（式中、Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｓｏｌｖｅｎｔは、上記の有機溶媒を示し、Ｒ^{a}は、置換基を有していてもよいアルキル基を示す。Ｒは、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。Ｘは脱離基を示す。）

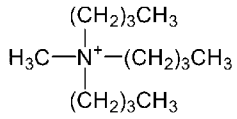
Ｒ，Ｒ^{a}で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基などの炭素数１乃至３のアルキル基が例示され、該アルキル基は、フッ素原子、メトキシ基、シアノ基などの基で置換されていてもよい。

Ｘは脱離基を表し、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニル基、ｐ－トルエンスルホニル基などが挙げられる。

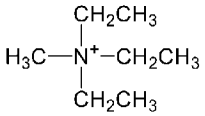
低沸点、高揮発性の溶媒に４級アンモニウム基を導入して、イオン液体に導く方法があり、４級アンモニウム化は、上記のように、脱離基と第三級アミンを反応させて行っても良く、アミノ基を含む溶媒のアミノ基を四級化してもよい。

[0038] 上記アンモニウムカチオンとしては、例えば下記式（２３－１）乃至（２３－１６）で表されるアンモニウムカチオンが挙げられる。

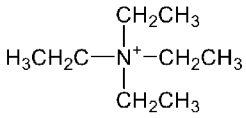
[化12]



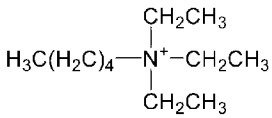
(23-1)



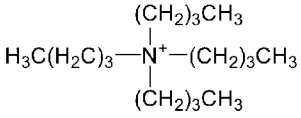
(23-2)



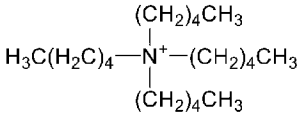
(23-3)



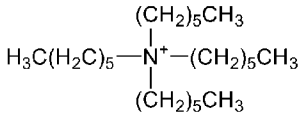
(23-4)



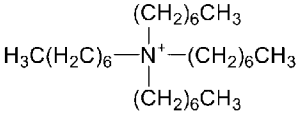
(23-5)



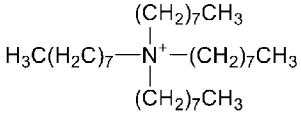
(23-6)



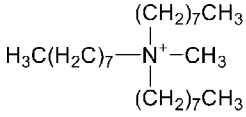
(23-7)



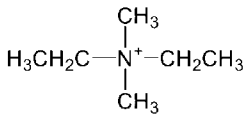
(23-8)



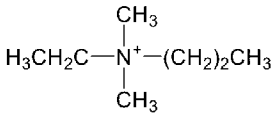
(23-9)



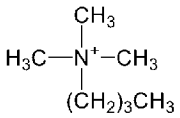
(23-10)



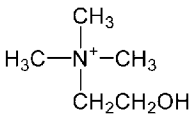
(23-11)



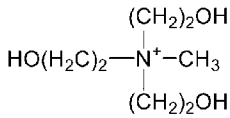
(23-12)



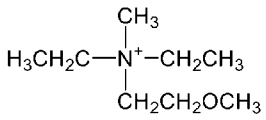
(23-13)



(23-14)



(23-15)



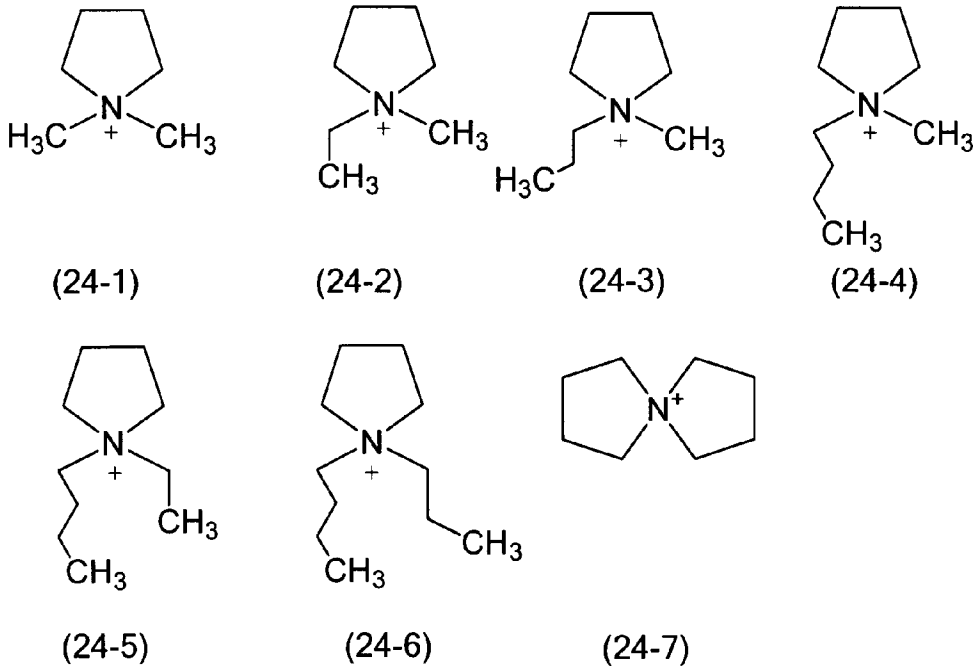
(23-16)

[0039] さらに、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン等の対称アンモニウムカチオン類;エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ビニルトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルエチルアンモニウムカチオン、トリエチルイソプロピルアンモニウムカチオン、ブチルジエチルメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウム等の最短の置換基の炭素数が最長の置換基の炭素数の５０％以上１００％未満である（以下擬対称ともいう。）アンモニウムカチオン類；トリメチルプロピルアンモニウムカチオン

、トリメチルイソプロピルアンモニウムカチオン、アリルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、オクチルトリメチルアンモニウムカチオン、ドデシルトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメトキシエトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルジプロピルアンモニウムカチオン等の非対称アンモニウムカチオン類；ヘキサメトニウムカチオン等の２価アンモニウムカチオン類が挙げられる。

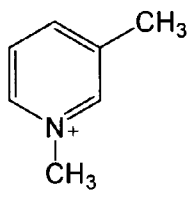
[0040] 上記ピロリジニウムカチオンとしては、例えば下記式（２４－１）乃至（２４－７）で表されるピロリジニウムカチオンが挙げられる。

[化13]

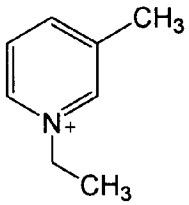


[0041] 上記ピリジニウムカチオンとしては、例えば下記式（２５－１）乃至（２５－９）で表されるピリジニウムカチオンが挙げられる。

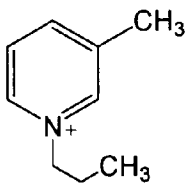
[化14]



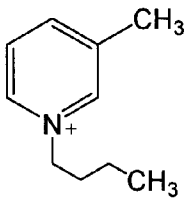
(25-1)



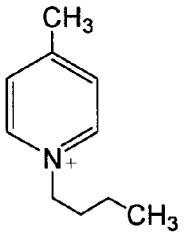
(25-2)



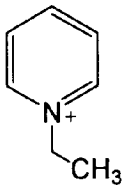
(25-3)



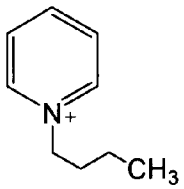
(25-4)



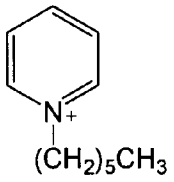
(25-5)



(25-6)



(25-7)



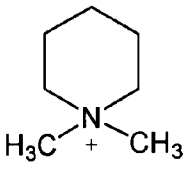
(25-8)



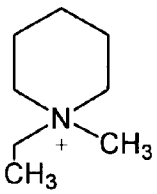
(25-9)

[0042] 上記ピペリジニウムカチオンとしては、例えば下記式（２６－１）乃至（２６－４）で表されるピペリジニウムカチオンが挙げられる。

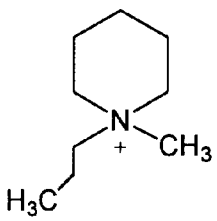
[化15]



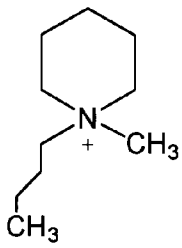
(26-1)



(26-2)



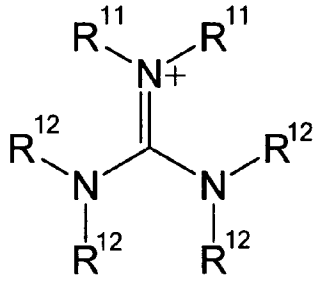
(26-3)



(26-4)

[0043] 上記グアニジニウムカチオンは、下記式（８）：

[化16]

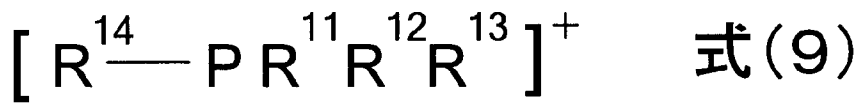


式（8）

［式（８）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は式（６）における定義と同じである。］で表される。

[0044] 上記ホスホニウムカチオンは、下記式（９）：

[化17]

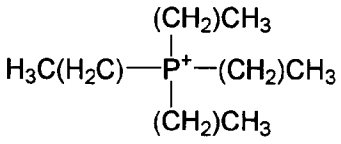


式（9）

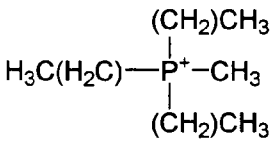
〔式（９）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は式（６）における定義と同じであり、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、式（７）における定義と同じである。但し、Ｒ^{11}及びＲ^{12}はリン原子と一緒になって５乃至８員環の置換されていてもよい含リン複素環基を形成してもよい。〕で表される。

[0045] 上記ホスホニウムカチオンとしては、例えば下記式（２７－１）乃至（２７－８）で表されるホスホニウムカチオンが挙げられる。

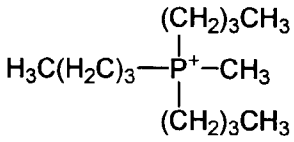
[化18]



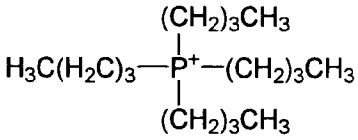
(27-1)



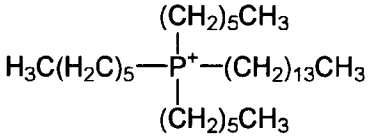
(27-2)



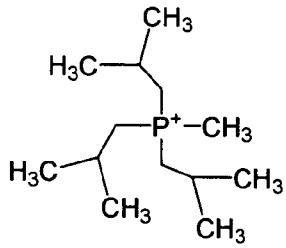
(27-3)



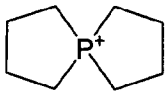
(27-4)

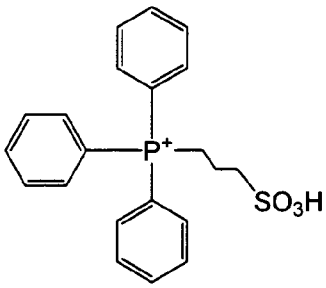


(27-5)



(27-6)



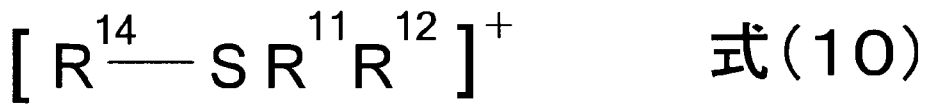


(27-7) (27-8)

[0046] さらに、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラプロピルホスホニウムカチオン、テトラオクチルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン等の対称ホスホニウムカチオン類；トリメチルエチルホスホニウムカチオン等の擬対称ホスホニウムカチオン類；ヘキシルトリメチルホスホニウムカチオン、トリメチルオクチルホスホニウムカチオン等の非対称ホスホニウムカチオン類等を挙げることができる。

[0047] 上記スルホニウムカチオンは、下記式（１０）：

[化19]

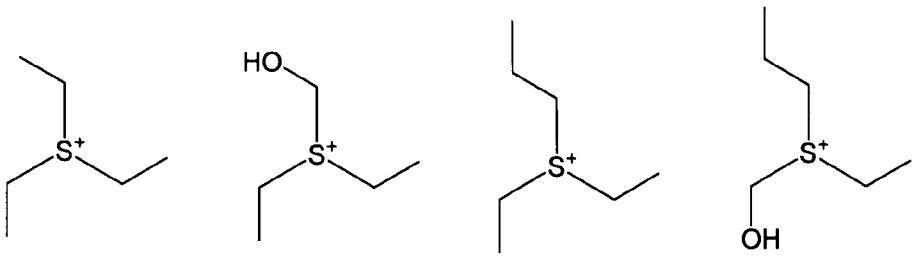


式(10)

〔式（１０）中、Ｒ[11]及びＲ[12]は式（６）における定義と同じであり、Ｒ[14]は、式（７）における定義と同じである。但し、Ｒ[11]及びＲ[12]は硫黄原子と一緒になって５乃至８員環の置換されていてもよい含硫黄複素環基を形成してもよい。〕で表される。

[0048] 上記スルホニウムカチオンとしては、例えば下記式（２８－１）乃至（２８－４）で表されるスルホニウムカチオンが挙げられる。

[化20]

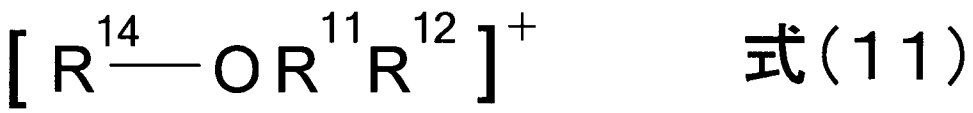


(28-1) (28-2) (28-3) (28-4)

[0049] さらに、トリメチルスルホニウムカチオン、トリブチルスルホニウムカチオン等の対称スルホニウムカチオン類；ジエチルメチルスルホニウムカチオン等の擬対称スルホニウムカチオン類；ジメチルプロピルスルホニウム、ジメチルヘキシルスルホニウム等の非対称スルホニウムカチオン類等を挙げることができる。

[0050] 上記オキソニウムカチオンは、下記式（１１）：

[化21]



式（11）

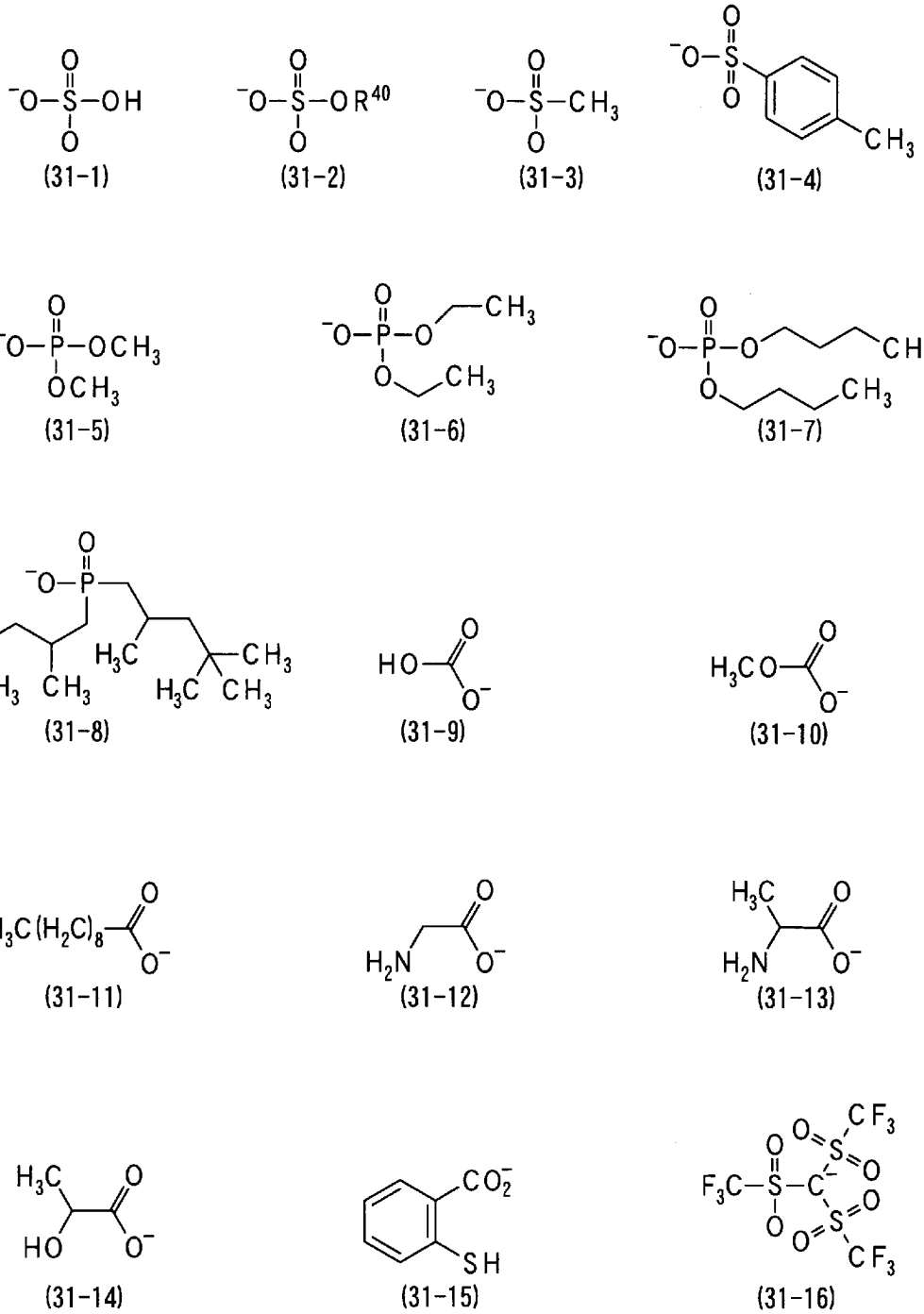
〔式（１１）中、Ｒ[11]及びＲ[12]は式（６）における定義と同じであり、Ｒ[14]は、式（７）における定義と同じである。但し、Ｒ[11]及びＲ[12]は酸素原子と一緒になって５乃至８員環の置換されていてもよい含酸素複素環基を形成してもよい。〕で表される。

[0051] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるイオン液体を構成するアニ

オンを以下に例示する。たとえば、イミド、ハロゲン、カルボキシラート、スルファート、スルホナート、チオシアナート、アルミナート、ボラート、ホスファート、ホスフィナート、アミド、アンチモナート及びメチドが挙げられ、より具体的には、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(CF_3SO_2)(FSO)_2N^-$、$(FSO_2)_2N^-$、$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$、$(CN)_2N^-$、OH^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_3^-、CH_3COO^-、CF_3COO^-、$CF_3CF_2CF_2COO^-$、$CF_3SO_3^-$、$CF_3CF_2SO_3^-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3^-$、SbF6$^-$、$AlCl_4^-$、SCN^-、PF_6^-、BF_4^-、$[CF_3OCF_2CF_2BF_3^-]$、$[(pC_pF_{2p+1})BF_3]^-$（pは1、2、3、又は4の整数を表す）等が挙げられ、好ましくは$(CF_3SO_2)_2N^-$｛ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン｝である。

さらに例えば、下記式（３１－１）乃至（３１－１６）で表されるアニオンが挙げられる。

[化22]



（式中R^{40}は、炭素原子数１乃至１０のアルキル基を表す。）

[0052] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるイオン液体は、上記したカチオン及びアニオンの組み合わせからなる。好ましくは、イミダゾリウムカチオンと（CF_3SO_2）$_2N^-$の組み合わせであって、特に好ましくは、１－

アリル－３－メチルイミダゾリウムカチオンと（$CF_3SO_2)_2N^-$の組み合わせである。

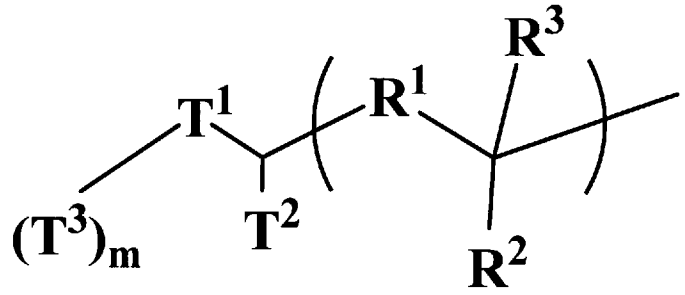
[0053] 上記イオン液体はポリマーの質量に対し１．０質量％乃至９０質量％、好ましくは５．０質量％乃至７０質量％、より好ましくは５．０質量％乃至５０質量％の量含まれる。

[0054] これらのイオン液体は１種のみを使用してもよいが、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0055] ＜ポリマー＞

本発明に用いられるポリマーは限定されるものではないがノボラック樹脂の末端に下記式（１）で示される繰り返し単位構造を含むことが好ましい。

[化23]



式(1)

[0056] 式（１）で表される単位構造を含むポリマーは、少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む有機化合物と、アルデヒド又はケトンとの反応生成物を芳香族化合物（Ａ）として、その芳香族化合物（Ａ）の芳香族環と芳香族ビニル化合物（Ｂ）のビニル基とを反応させて得られる構造体（Ｃ）を含むノボラック樹脂を含むポリマーである。

[0057] 式（１）中、R^1は少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む有機基であり、

R^2及びR^3はそれぞれ、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、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換

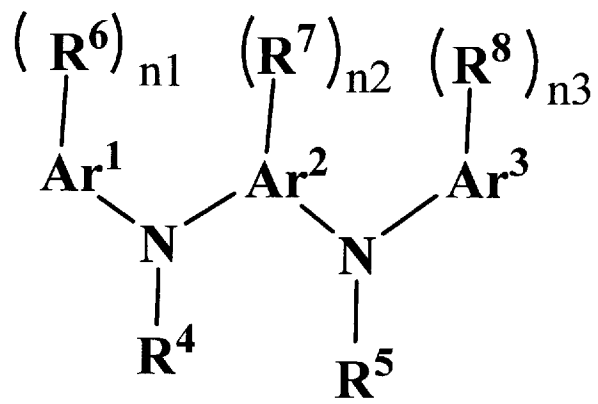
されていても良い有機基であり、そしてＲ[2]とＲ[3]は互いに環を形成していても良く、Ｔ[1]は炭素原子数６乃至４０のアリーレン基である。Ｔ[3]は炭素原子数１乃至１０のアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基、炭素原子数２乃至１０のアルキニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、ハロゲノメチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至１０のアルキル基を示す。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。ｍは０乃至（５＋２ｎ）の整数であり、ｎはＴ[1]に由来するアリール基のベンゼン環の縮合度を示す。Ｔ[2]はメチル基である事が好ましい。

[0058] Ｒ[1]に含まれるアミンは第一級アミン構造、第二級アミン構造、第三級アミン構造が挙げられる。また、芳香族環は、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造、アントラセン環構造、ピレン環構造等が挙げられる。

[0059] Ｒ[1]は少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環を含む有機基であり、ノボラック樹脂の主鎖を形成するものであり、上記アミン構造と芳香環構造を含む２価の有機基として用いることができる。特に、Ｒ[1]は２つのアミノ基と３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環を含む２価の有機基が好ましい。

[0060] 式（１）中でＲ[1]が下記式（２）で示される化合物から誘導される２価の有機基とすることができる。

[化24]



式(2)

式（２）中の芳香族環はアルデヒドやケトンとの間でノボラック樹脂を形成する。

[0061] 式（２）は２価の有機基であることから、式（２）中の芳香族環のいずれか２箇所でアルデヒドやケトンとノボラック樹脂を構成するための結合を生じる。例えば、Ａｒ^{1}とＡｒ^{3}、Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}、Ａｒ^{1}とＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}とＡｒ^{2}、Ｒ^{4}乃至Ｒ^{8}のアリール基、又はＡｒ^{1}乃至Ａｒ^{3}とＲ^{4}乃至Ｒ^{8}のアリール基等がアルデヒドやケトンとの間で結合を形成することができる。また、置換基に芳香族環を有する場合にはそれら芳香族環と、アルデヒドやケトンとの間で結合を形成することができる。

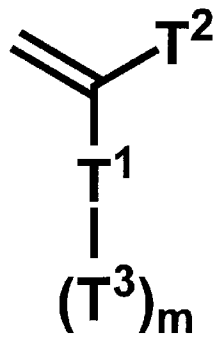
[0062] 式（２）中、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}及びＡｒ^{3}はそれぞれベンゼン環又はナフタレン環を示し、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}はそれぞれ置換基でありハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、かつ、該アルキル基、該アルケニル基又は該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合、若しくはエステル結合を含んでいても良い有機基を表し、

Ｒ^{4}及びＲ^{5}はそれぞれ水素原子、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有機基を表し、

ｎ１、ｎ２、ｎ３はそれぞれ０以上の数であり、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}が置換可能な最大数までの整数である。ｎ１、ｎ２、ｎ３は通常はそれぞれ０乃至４、又は０乃至３、又は０乃至２、又は０乃至１の整数である。

[0063] 芳香族ビニル化合物（Ｂ）は式（Ｂ－１）の構造を有するビニル基を含有する化合物を例示することができる。

[化25]



式(B-1)

式（Ｂ－１）中、Ｔ[1]は炭素原子数６乃至４０のアリーレン基、Ｔ[3]は炭素原子数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２乃至１０のアルキニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、ハロゲノメチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至１０のアルキル基を示す。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。好ましくはＴ[2]は水素原子である。ｍは０乃至（５＋２ｎ）の整数であり、ｎはＴ[1]に由来するアリール基のベンゼン環の縮合度を示す。

[0064] 上記炭素原子数６乃至４０のアリーレン基の具体例としては、上記の段落［００２２］で記載したアリール基から更に任意の水素原子を一つ引き抜いた２価の基である。

[0065] 上記ハロゲン原子の具体例としては、上記の段落［００２８］で記載したとおりである。

[0066] 炭素原子数１乃至１０のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２

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

[0067] 炭素原子数２乃至１０のアルケニル基の具体例としては、上記の段落［００２１］で記載したとおりである。

[0068] 上記炭素原子数１乃至２０、又は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基の

具体例としては、上記の段落［００２４］で記載したとおりである。

[0069] 上記炭素原子数６乃至４０のアリール基の具体例としては、上記の段落［００２２］で記載したとおりである。

[0070] 上記複素環基の具体例としては、上記の段落［００２６］で記載したとおりである。

[0071] なかでも高屈折率材料に用いるためには硫黄原子を含む複素環基が好ましい。

[0072] 上記式（１）はR^3が水素原子であり、R^2がフェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びピレニル基から選ばれるアリール基であり、該アリール基はハロゲン原子、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、又はヒドロキシ基で置換されていても良いものとすることができる。

そして、R^3が水素原子であり、R^2がフェニル基であり、該フェニル基はハロゲン原子、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、又はヒドロキシ基で置換されていても良い基とすることができる。

[0073] 本発明のポリマーの製造に用いられるアルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、２－メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、７－メトキシ－３、７－ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、３－メチル－２－ブチルアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類、フルフラール、ピリジンアルデヒド、チオフェンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類、ベンズア

ルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、エトキシベンズアルデヒド、ｎ－ペンチルオキシベンズアルデヒド、ｎ－オクチルオキシベンズアルデヒド、トリメトキシベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ｎ－ブチルベンズアルデヒド、ｔ－ブチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、イソブチルベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、フェナントリルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、３－フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。特に芳香族アルデヒドを好ましく用いることができる。

[0074] また、本発明のポリマーの製造に用いられるケトン類としてはジアリールケトン類であり、例えばジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトン、９－フルオレノン等が挙げられる。

[0075] 少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０のアリール基を含む有機化合物、好適には式（２）の化合物で示される芳香族化合物と、アルデヒド又はケトンとのノボラック化反応は、芳香族化合物：アルデヒド又はケトンを、１：０．１乃至１０、１：０．５乃至２．０、又は１：１のモル比で反応させることが好ましい。

[0076] 上記縮合反応で用いられる酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類、ｐ－トルエンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、芳香族化合物の１００質量部に対して、０．００１質量部乃至１００００質量部、好ましくは、０．０１質量部乃至１０００質量部、より好ましくは０．１質量部乃至１００質量部である。

[0077] 上記の縮合反応は無溶剤でも行われるが、通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては反応を阻害しないものであれば全て使用することができる。例えば１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えば蟻酸のような液状のものであるならば溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

[0078] 縮合時の反応温度は通常４０℃乃至２００℃である。反応時間は反応温度によって種々選択されるが、通常３０分乃至５０時間程度である。

[0079] 以上のようにして得られる重合体の重量平均分子量Ｍｗは、通常５００乃至１０００００、又は６００乃至２０００００である。

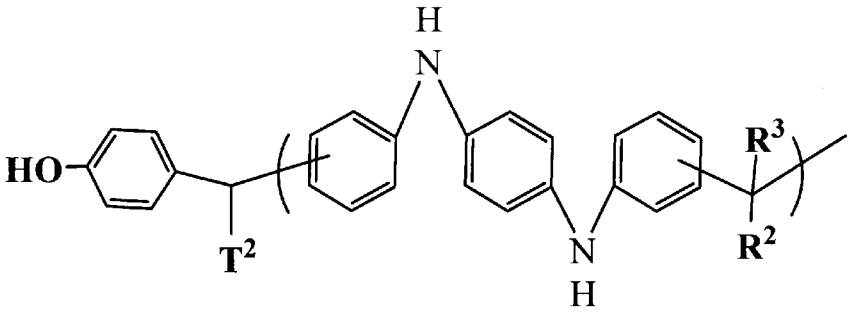
[0080] 芳香族化合物とアルデヒド又はケトンとの反応により得られるノボラック樹脂は、以下の単位構造を含むノボラック樹脂が挙げられる。

[0081] そして、式（１）中のＲ[1]がＮ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミンから誘導される２価の有機基とすることができる。この化合物は３つのベンゼン環、更には置換基にベンゼン環を有する場合があるが、上記同様にこれらのベンゼン環のいずれか２箇所でアルデヒドやケトンとノボラック樹脂を構成するための結合を生じる。

[0082] 本発明ではノボラック樹脂の末端に構造体（Ｃ）が付加したポリマーである。例えば、下記式（３－１）乃至式（３－２２）で示される単位構造を有するノボラックが、その末端に式（Ｃ－１）乃至式（Ｃ－２２）で示される構造体を有するポリマーを用いるものである。

式（１）の単位構造を含むポリマーは、典型的には下記式（１－１）の単位構造を含むポリマーが好ましい。

[化26]



式（１－１）

式（１－１）中のヒドロキシ基は、式（１）中で、Ｔ[3]がｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基である場合において、アルコキシ基が加水分解により変換されたものである。

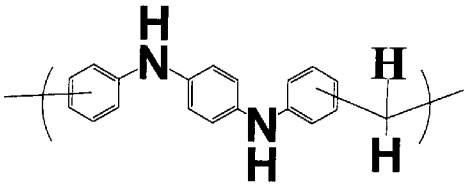
[0083] Ｔ[1]がフェニレン基であり、Ｔ[2]はメチル基である事が好ましい。

[0084] 式（１－１）中、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ、水素原子、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、炭素数原子６乃至４０のアリール基、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い有機基であり、そしてＲ[2]とＲ[3]は互いに環を形成していても良い。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。

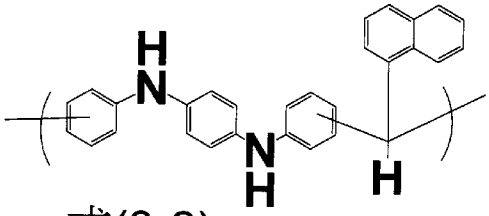
[0085] Ｒ[2]は水素原子で、Ｒ[3]は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基で置換されたフェニル基を例示することができる。

[0086] 本発明に用いられるノボラック樹脂は以下の単位構造を有する事ができる。

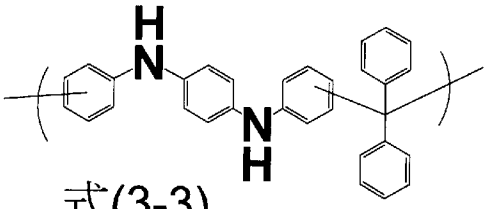
[化27]



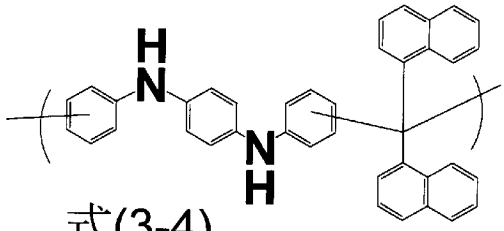
式(3-1)



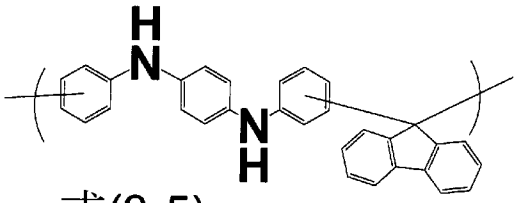
式(3-2)



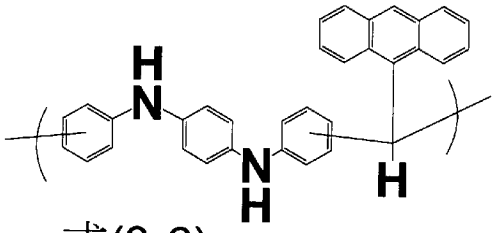
式(3-3)



式(3-4)

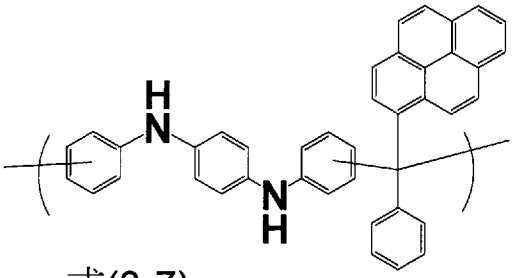


式(3-5)

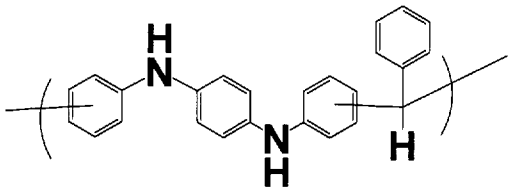


式(3-6)

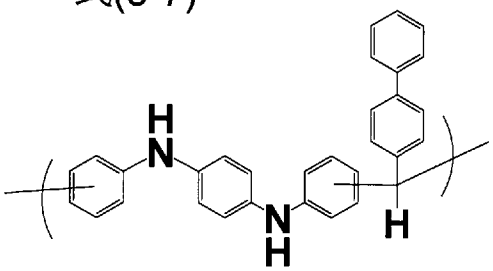
[化28]



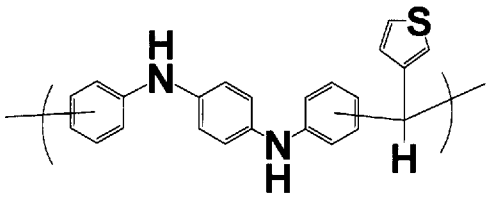
式(3-7)



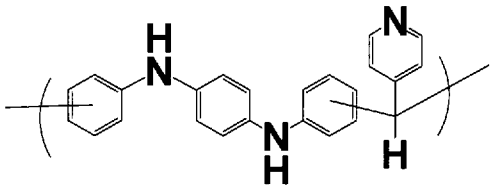
式(3-8)



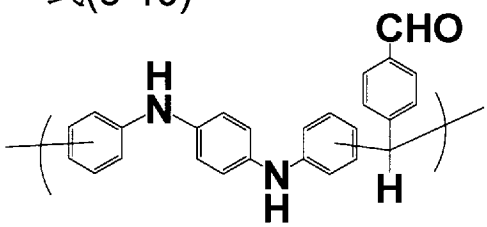
式(3-9)



式(3-10)

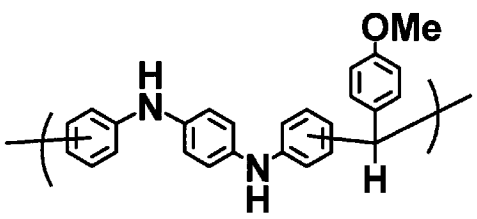


式(3-11)

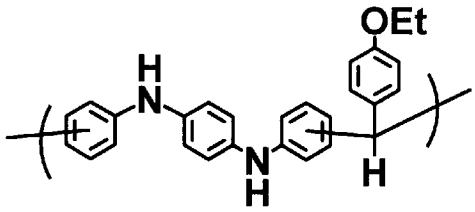


式(3-12)

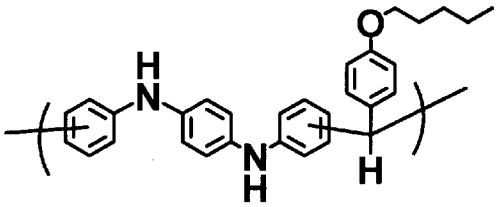
[化29]



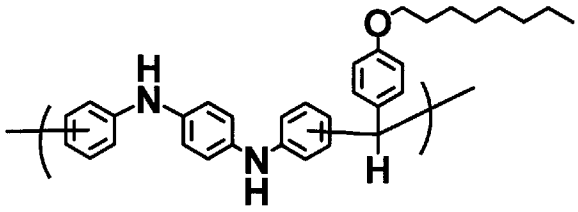
式(3-13)



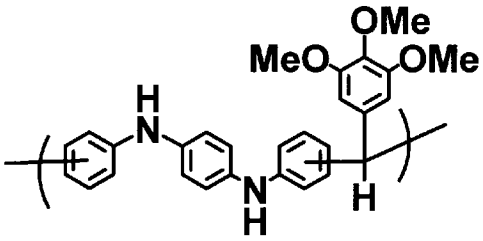
式(3-14)



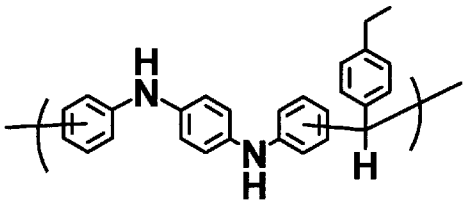
式(3-15)



式(3-16)

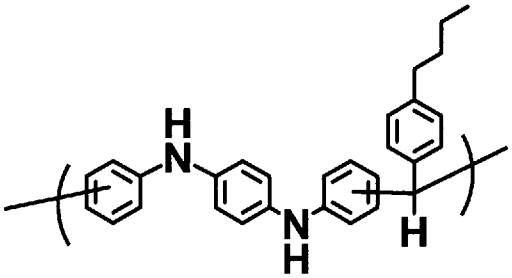


式(3-17)

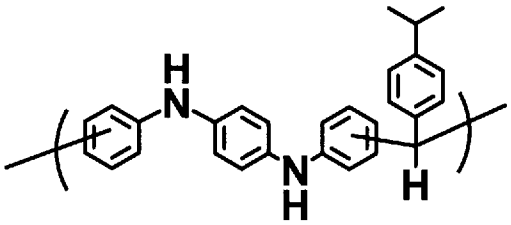


式(3-18)

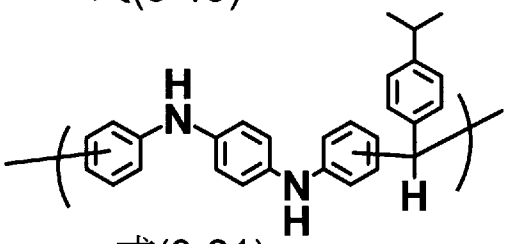
[化30]



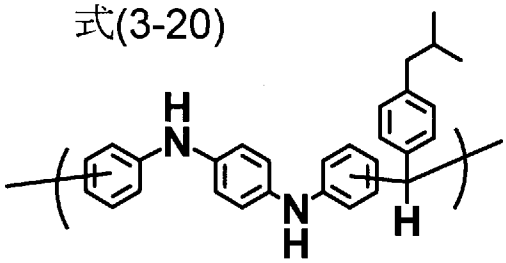
式(3-19)



式(3-20)



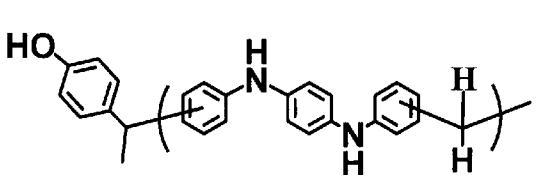
式(3-21)

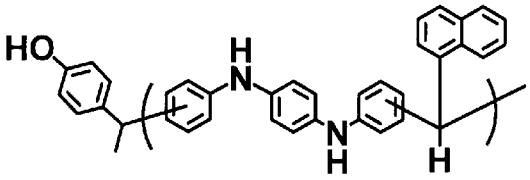


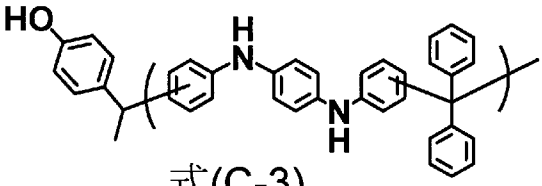
式(3-22)

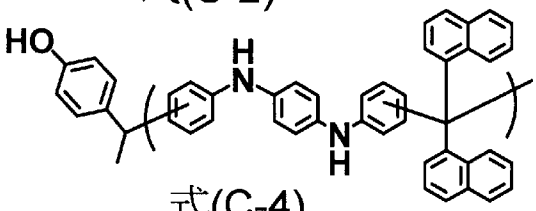
[0087] 上記ノボラック樹脂の末端に存在する構造体（C）は以下に例示することができる。

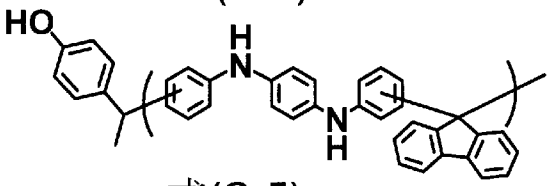
[化31]

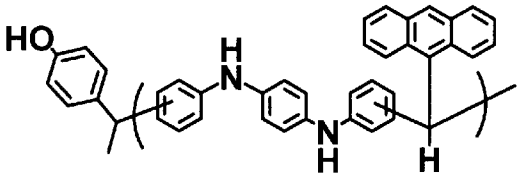

式(C-1)


式(C-2)

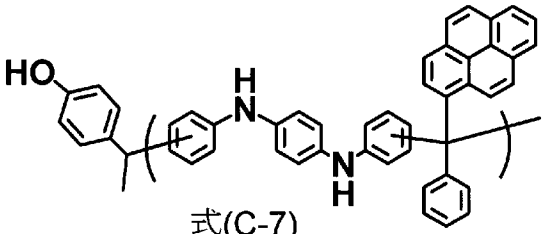

式(C-3)

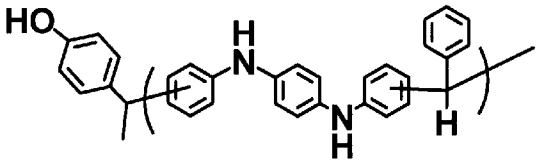

式(C-4)

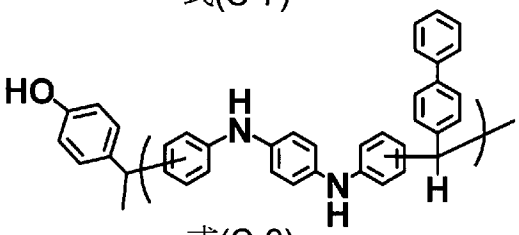

式(C-5)

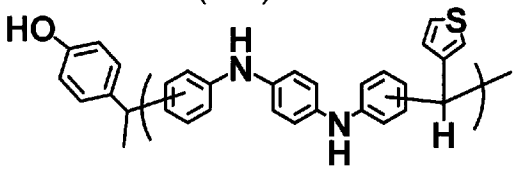

式(C-6)

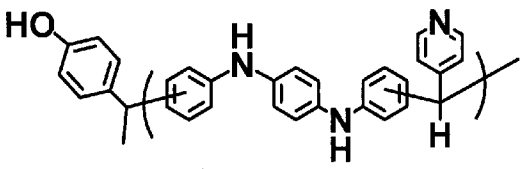
[化32]

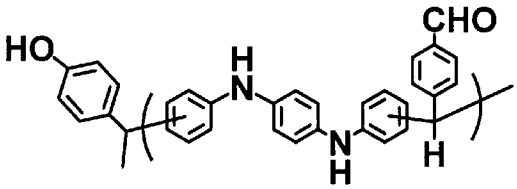

式(C-7)


式(C-8)

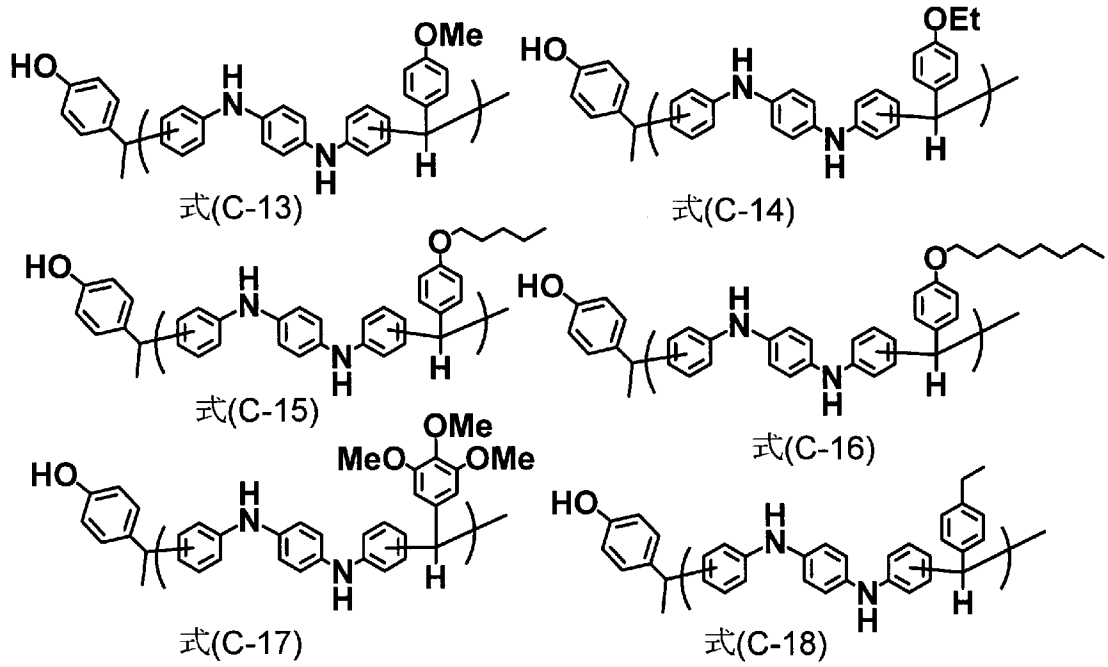

式(C-9)


式(C-10)

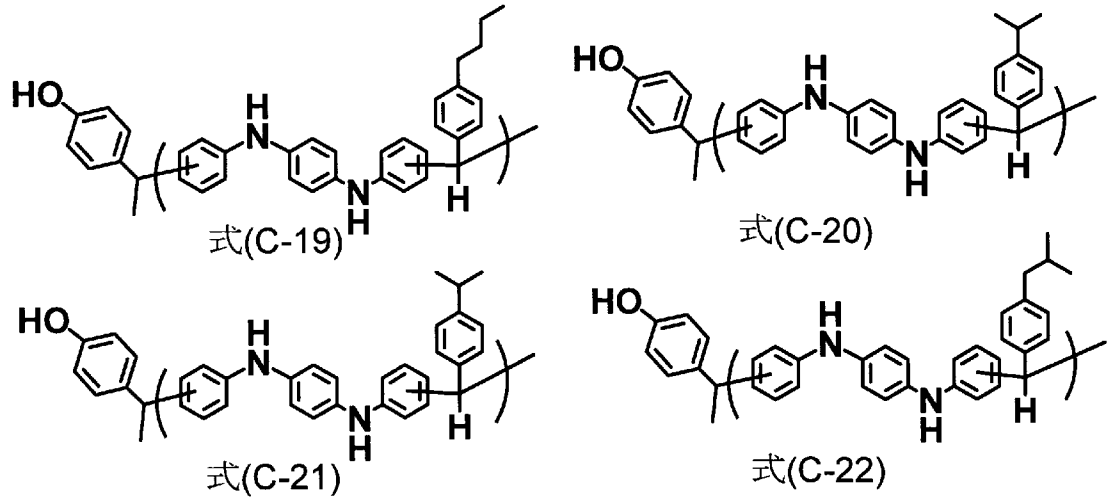

式(C-11)


式(C-12)

[化33]



[化34]



[0088] 本発明に用いられるポリマーは、重量平均分子量が６００乃至１００００００、又は６００乃至２０００００である。

[0089] ＜架橋剤＞

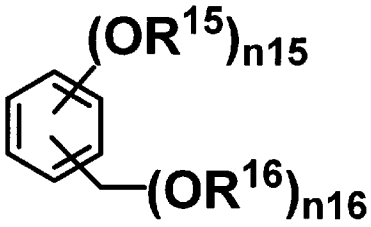
本発明のレジスト下層膜形成組成物は架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系又はそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも２個の架橋形成置換基を有する架橋剤で

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又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。

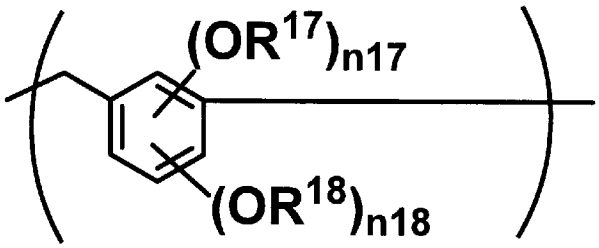
[0090] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

[0091] 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35]



式(4)

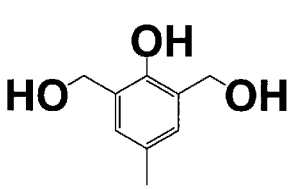


式(5)

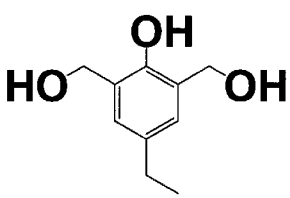
上記R^{15}、R^{16}、R^{17}及びR^{18}は水素原子又は炭素原子数１乃至１０のアルキル基であり、これらのアルキル基は段落［００６７］の例示を用いることができる。

[0092] 式（４）及び式（５）で表される化合物、ポリマー、オリゴマーは以下の式（４－１）乃至（４－２７）として例示される。

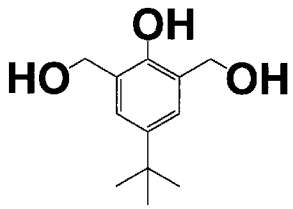
[化36]



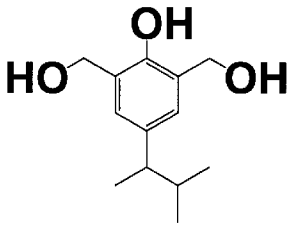
式(4-1)



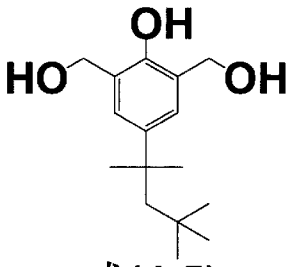
式(4-2)



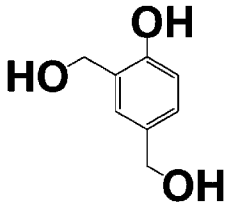
式(4-3)



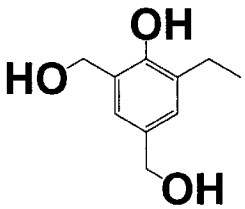
式(4-4)



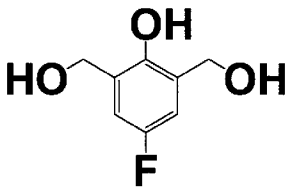
式(4-5)



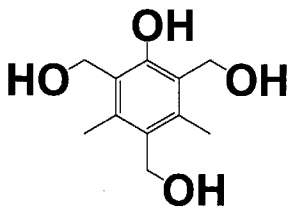
式(4-6)



式(4-7)

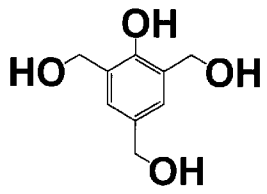


式(4-8)

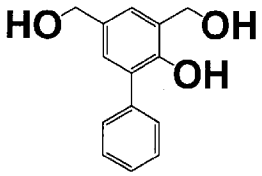


式(4-9)

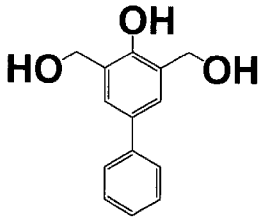
[化37]



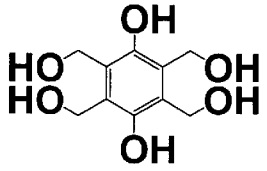
式(4-10)



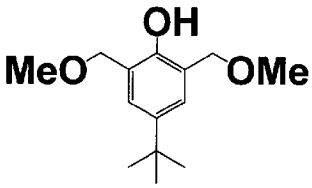
式(4-11)



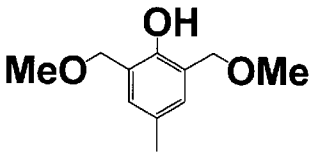
式(4-12)



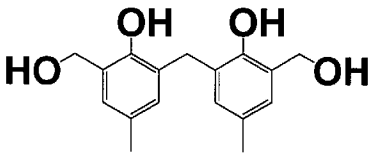
式(4-13)



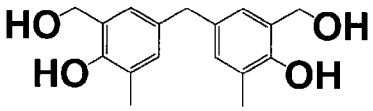
式(4-14)



式(4-15)

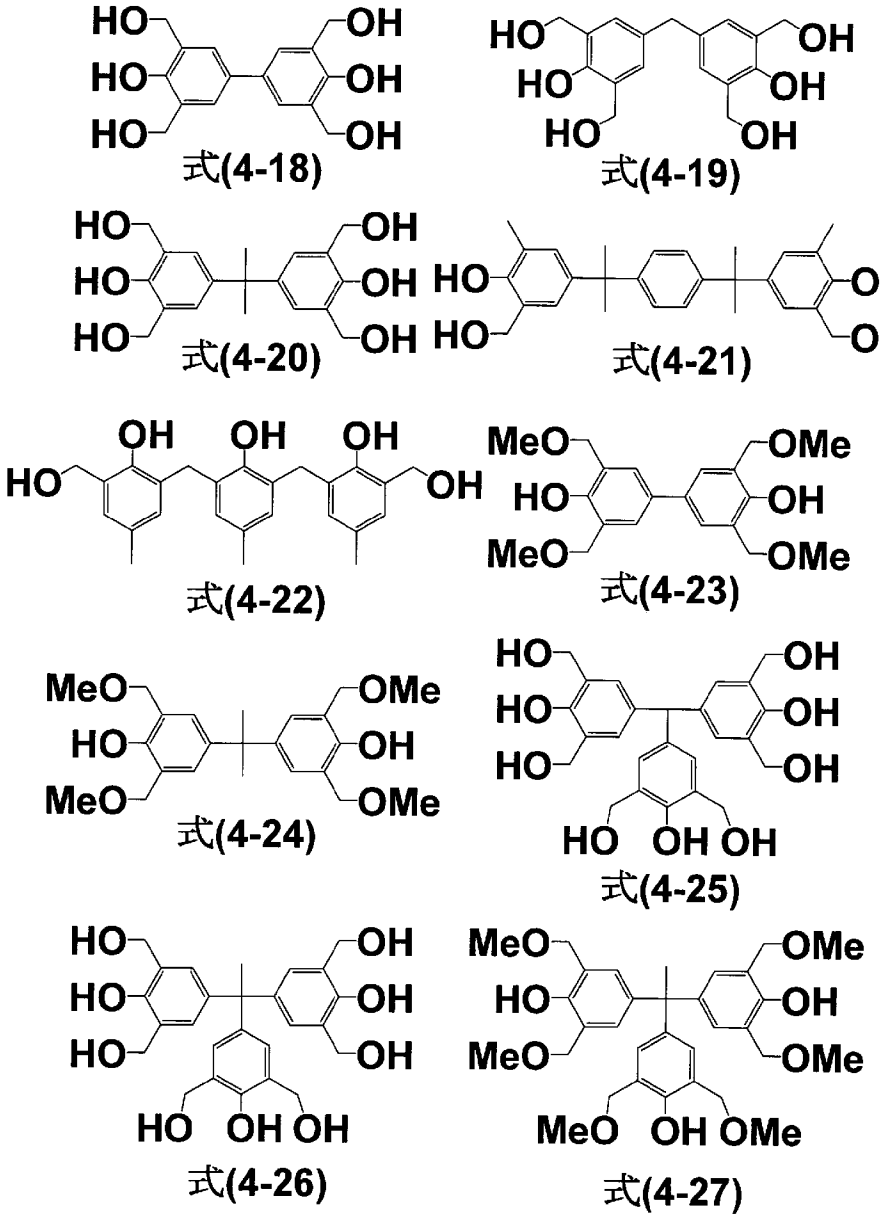


式(4-16)



式(4-17)

[化38]



[0093] 上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）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（４－２４）で表される化合物は旭有機材工業（株）、商品名ＴＭ－ＢＩＰ－Ａとして入手することができる。

[0094] 架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して０．００１質量％乃至８０質量％、好ましくは０．０１質量％乃至５０質量％、さ

らに好ましくは０．０５質量％乃至４０質量％である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記のポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0095] ＜架橋反応を促進させる化合物＞

本発明では上記架橋反応を促進させる化合物（架橋反応を促進するための触媒）として、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホネート、サリチル酸、５－スルホサリチル酸、４－フェノールスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－フェノールスルホネート、カンファースルホン酸、４－クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、１－ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物及び／又は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を配合する事が出来る。配合量は全固形分に対して、０．０００１質量％乃至２０質量％、好ましくは０．０００５質量％乃至１０質量％、さらに好ましくは０．０１質量％乃至３質量％である。

[0096] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、リソグラフィー工程で上層に被覆されるフォトレジストとの酸性度を一致させる為に、光酸発生剤を添加する事が出来る。好ましい光酸発生剤としては、例えば、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤は全固形分に対して、０．２質量％乃至１０質量％、好ましくは０．４質量％乃至５質量％である。

[0097] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料には、上記以外に必要に応

じて更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を添加することができる。

[0098] 更なる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．ＤｉｓｐｅｒｓｅＹｅｌｌｏｗ １，３，４，５，７，８，１３，２３，３１，４９，５０，５１，５４，６０，６４，６６，６８，７９，８２，８８，９０，９３，１０２，１１４及び１２４；Ｃ．Ｉ．Ｄ ｉｓｐｅｒｓｅＯｒａｎｇｅ１，５，１３，２５，２９，３０，３１，４４，５７，７２及び７３；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＲｅｄ １，５，７，１３，１７，１９，４３，５０，５４，５８，６５，７２，７３，８８，１１７，１３７，１４３，１９９及び２１０；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＶｉｏｌｅｔ ４３；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＢｌｕｅ ９６；Ｃ．Ｉ．ＦｌｕｏｒｅｓｃｅｎｔＢｒｉｇｈｔｅｎｉｎｇ Ａｇｅｎｔ１１２，１３５及び１６３；Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｏｒａｎｇｅ２及び４５；Ｃ．Ｉ．ＳｏｌｖｅｎｔＲｅｄ １，３，８，２３，２４，２５，２７及び４９；Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＧｒｅｅｎ １０；Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＢｒｏｗｎ ２等を好適に用いることができる。上記吸光剤は通常、リソグラフィー用レジスト下層膜材料の全固形分に対して１０質量％以下、好ましくは５質量％以下の割合で配合される。

[0099] 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又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、リソグラフィー用レジスト下層膜材料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。

[0100] 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又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材料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。

[0101] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料には、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。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ノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ（登録商標）ＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（以上、三菱マテリアル電子化成株式会社製）、メガファック（登録商標）Ｆ１７１、同Ｆ１７３、同Ｒ－３０、同Ｒ－３０Ｎ（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（以上、スリーエムジャパン（株）製）、アサヒガード（登録商標）ＡＧ７１０、サーフロン（登録商標）Ｓ－３８２、同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）等を挙げることができる。

[0102] これらの界面活性剤の配合量は、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料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、又は２種以上の組合せで添加することもできる。

[0103] ＜有機溶媒＞

本発明で、上記のポリマー及び架橋剤成分、架橋触媒等を溶解させる有機溶媒（溶剤）としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン

グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶媒は単独で、又は２種以上の組合せで使用される。

[0104] さらに、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。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等がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0105] 本発明に用いられるレジストとはフォトレジストや電子線レジストである。

[0106] 本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布されるフォトレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発

生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、骨格にＳｉ原子を有するフォトレジスト等があり、例えば、ロームアンドハース社製、商品名ＡＰＥＸ－Ｅが挙げられる。

[0107] また本発明におけるリソグラフィー用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、又はヒドロキシ基が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、ポリマー側鎖がヒドロキシ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。

[0108] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料を使用して形成したレジスト下層膜を有するレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第４級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等の

アルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

[0109] 次に本発明のレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ＩＴＯ基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりレジスト下層膜形成組成物を塗布後、ベークして硬化させ塗布型下層膜を作成する。ここで、レジスト下層膜の膜厚としては０．０１μｍ乃至３．０μｍが好ましい。また塗布後ベーキングする条件としては８０℃乃至４００℃で０．５分間乃至１２０分間である。その後レジスト下層膜上に直接、又は必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料を塗布型下層膜上に成膜した後、レジストを塗布し、所定のマスクを通して光又は電子線の照射を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて光又は電子線の照射後加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ）を行うこともできる。そして、レジストが前記工程により現像除去された部分のレジスト下層膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

[0110] 上記フォトレジストでの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、ＥＵＶ、波長１３．５ｎｍ）等の化学線であり、例えば２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザー光）、１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザー光）、１５７ｎｍ（F_2レーザー光）等の波長の光が用いられる。光照射には、光酸発生剤から酸を発生させることができる方法であれば、特に制限なく使用することができ、露光量１ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至２０００ｍＪ／ｃｍ^2、又は１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至１５００ｍＪ／ｃｍ^2、又は５０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}による。

また電子線レジストの電子線照射は、例えば電子線照射装置を用い照射する

ことができる。

[0111] 本発明では、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により該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レジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0112] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に充分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性レジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0113] 一方、微細なレジストパターンを得るために、レジスト下層膜ドライエッチング時にレジストパターンとレジスト下層膜をレジスト現像時のパターン幅より細くするプロセスも使用され始めている。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性反射防止膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つレジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0114] 本発明では基板上に本発明のレジスト下層膜を成膜した後、レジスト下層膜上に直接、又は必要に応じて１層乃至数層の塗膜材料をレジスト下層膜上に成膜した後、レジストを塗布することができる。これによりレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。

[0115] 即ち、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により該レジスト下層膜を形成する工程、その上にケイ素成分等を含有する塗膜材料によるハードマスク又は蒸着によるハードマスク（例えば、窒化酸化ケイ素）を形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンによりハードマスクをハロゲン系ガスでエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該レジスト下層膜を酸素系ガス又は水素系ガスでエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜によりハロゲン系ガスで半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0116] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、反射防止膜としての効果を考慮した場合、光吸収部位が骨格に取りこまれているため、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、また、光吸収部位は十分に大きな吸光性能を有しているため反射光防止効果が高い。

[0117] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物では、熱安定性が高く、焼成時の分解物による上層膜への汚染が防げ、また、焼成工程の温度マージンに余裕を持たせることができるものである。

[0118] さらに、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止或いはフォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

実施例

[0119] 下記合成例１に示す重量平均分子量及び多分散度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、本明細書ではＧＰＣと略称する。）による測定結果に基づく。測定には、東ソー（株）製ＧＰＣ装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅ〔登録商標〕Ｈｚ－Ｎ（東ソー（株））

カラム温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

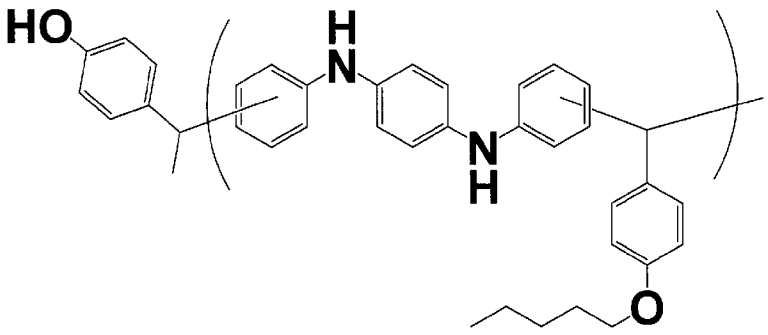
流量：０．３５ｍＬ／分

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株））

[0120] （合成例１）

３００ｍＬ四口フラスコにＮ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミン（４１．９８ｇ、０．１６１ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）、４－アミルオキシベンズアルデヒド（３１．０２ｇ、０．１６１ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）、４－（tert－ブトキシ）スチレン（９４．７５ｇ、０．５３７ｍｏｌ、和光純薬工業（株）製）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（１７２．３７ｇ、関東化学（株）製）を仕込みメタンスルホン酸（４．６５ｇ、０．０４８ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）を加えて撹拌し、１３５℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。１８時間後室温まで放冷後、メタノール（１０００ｇ、関東化学（株）製）、超純水１０００ｇ及び３０％アンモニア水（１００ｇ、関東化学（株）製）の混合溶媒を用いて再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で８０℃、２４時間乾燥し、目的とするポリマー（式（Ｘ－１）に相当する。）、以下ｐＤＰＰＤＡ－ＡＯＢＡ－ＴＢＯＳと略す）１３６．６８ｇを得た。ｐＤＰＰＤＡ－ＡＯＢＡ－ＴＢＯＳのＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは１４００、多分散度Ｍｗ／Ｍｎ（Ｍｎは数平均分子量を表す）は１．２９であった。

[化39]



式(X-1)

[0121] （実施例１）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（東京化成工業（株）製、１－アリル－３－メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド）０．２０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．７０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．９８ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0122] （実施例２）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（東京化成工業（株）製、１－アリル－３－メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド）０．４０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層

膜形成組成物を調製した。

[0123] （実施例３）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（関東化学（株）製、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド）０．２０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0124] （実施例４）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（関東化学（株）製、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド）０．４０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0125] （実施例５）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品

名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（関東化学（株）製、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド）０．４０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0126]（実施例６）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（関東化学（株）製、アミルトリエチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）０．４０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0127]（実施例７）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－(１－メチルエチリジン)ビス[２，６－ビス[(２－メトキシ－１－メチルエトキシ)メチル]－フェノール０．２０ｇ、架橋反応を促進させる化合物としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇ、添加剤としてイオン液体（東京化成工業（株）製、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホナート）０．４０ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．２２ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0128] （比較例１）

合成例１で得たポリマー１．００ｇ、架橋剤として４，４’－（１－メチルエチリジン）ビス[２，６－ビス[（２－メトキシ－１－メチルエトキシ）メチル]－フェノール０．２０ｇ、酸触媒としてピリジニウム-p-フェノールスルホネート０．０２０ｇ、界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック〔商品名〕Ｒ－３０Ｎ、フッ素系界面活性剤）０．００１ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル１．３１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３．０７ｇに溶解させ、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0129] （フォトレジスト溶剤への溶出試験）

実施例１乃至実施例７及び比較例１で調製し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２４０℃，１分間、さらに４００℃，１分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚０．８μｍ）を形成した。このレジスト下層膜を、レジストに使用する溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

[0130] （段差基板への被覆試験）

段差被覆性の評価として、幅１００ｎｍ、ピッチ幅１７５ｎｍ、深さ８００ｎｍのトレンチパターンが形成されたSiO_2基板を用いた。トレンチ幅１００ｎｍ、ピッチ１７５ｎｍのパターンが密集したデンスパターンエリア（ＤＥＮＳＥ）とそこから１４００μｍ離れた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１乃至実施例７及び比較例１のレジスト下層膜形成組成物を上記基板上に８００ｎｍの膜厚で塗布後、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で６０秒間焼成した。この基板の段差被覆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、段差基板のデンスエリア（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（デンスエリアとオープンエリ

アとの塗布段差でありＢｉａｓと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。各エリアでの膜厚と塗布段差の値を表１に示した。平坦化性評価はＢｉａｓの値が小さいほど、平坦化性が高い。

[表1]

〔表１〕トレンチウェハーでの平坦性試験

レジスト下層膜	膜厚（パターン部）	膜厚（パターンなし部）	Ｂｉａｓ
比較例１	８２２ｎｍ	５７１ｎｍ	２５１ｎｍ
実施例１	７９５ｎｍ	５７６ｎｍ	２１９ｎｍ
実施例２	７７８ｎｍ	５８７ｎｍ	１９１ｎｍ
実施例３	８０２ｎｍ	５７１ｎｍ	２３１ｎｍ
実施例４	７８８ｎｍ	５６２ｎｍ	２２６ｎｍ
実施例５	７８２ｎｍ	５６３ｎｍ	２１９ｎｍ
実施例６	８０５ｎｍ	５６７ｎｍ	２３８ｎｍ
実施例７	７９０ｎｍ	５４２ｎｍ	２４８ｎｍ

段差基板への被覆性を比較すると、実施例１乃至実施例７の結果はパターンエリアとオープンエリアとの塗布段差が、比較例１の結果よりも小さいことから、実施例１乃至実施例７のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は平坦化性が良好と言える。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明では、フォトレジスト組成物や異なるレジスト下層膜を積層する際にミキシングが生じない事と、ポリマーの熱リフロー性を高めることで焼成時のパターンへの充填性を改善したレジスト下層膜を形成する組成物を提供する事ができる。

請求の範囲

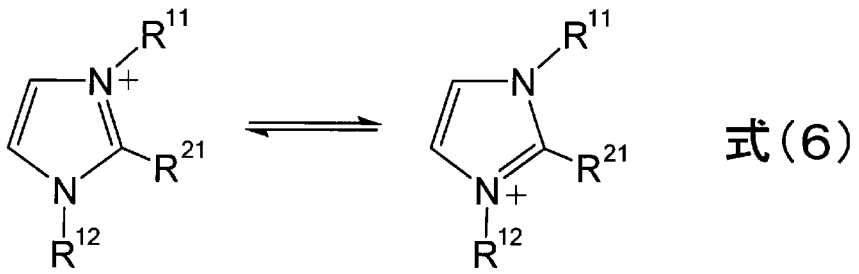
[請求項1] 少なくとも一種のイオン液体、ポリマー、架橋剤、架橋反応を促進させる化合物及び有機溶媒を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] 前記イオン液体が架橋部位を有する請求項１に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 前記イオン液体が前記ポリマーの質量に対し１．０質量％乃至９０質量％の量含まれる、請求項１に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4] 前記イオン液体が下記式（６）：

[化1]



式（6）

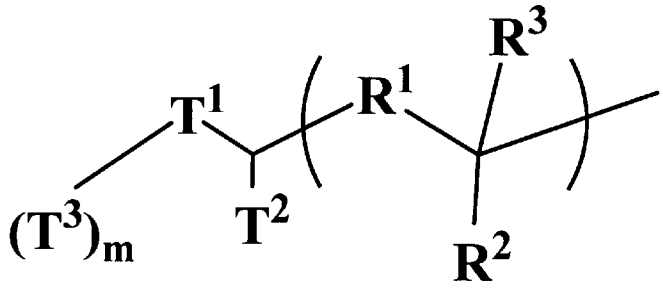
［式（６）中R^{21}は、水素原子又はメチル基を示し、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数１乃至２０のアルキル基、炭素原子数１乃至２０のハロアルキル基、炭素原子数２乃至１０のアルケニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、炭素原子数７乃至１５のアラルキル基、炭素原子数１乃至２０のアルコキシ基、アルコキシアルキル基、複素環基、ポリエーテル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至２０のアルキル基を示す。］で表されるカチオン構造を有する請求項１に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] 前記ポリマーが少なくとも２つのアミノ基と３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む芳香族化合物（Ａ）の芳香族環と、芳香族ビニル化合物（Ｂ）のビニル基との反応により得られる構造体（Ｃ）を

含むノボラック樹脂を含む請求項１又は請求項２に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 構造体（Ｃ）が下記式（１）：

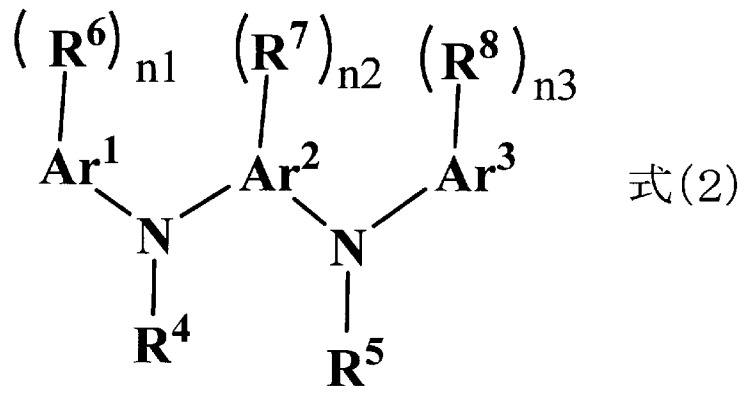
[化2]



［式（１）中、Ｒ[1]は少なくとも２つのアミノ基と少なくとも３つの炭素原子数６乃至４０の芳香族環とを含む有機基であり、
Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ、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、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い有機基であり、そしてＲ[2]とＲ[3]は互いに環を形成していても良く、Ｔ[1]は炭素原子数６乃至４０のアリーレン基である。Ｔ[3]は炭素原子数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２乃至１０のアルキニル基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、ハロゲノメチル基、－Ｙ－Ｚ基、ハロゲン原子、又はそれらの組み合わせを示す。Ｙは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又はエステル基を示し、Ｚは炭素原子数１乃至１０のアルキル基を示す。Ｔ[2]は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。ｍは０乃至（５＋２ｎ）の整数であり、ｎはＴ[1]に由来するアリール基のベンゼン環の縮合度を示す。］である請求項５に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項7] Ｒ[1]が式（２）：

[化3]



式(2)

［式（２）中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、及びＡｒ[3]はそれぞれベンゼン環、又はナフタレン環を示し、Ｒ[6]、Ｒ[7]、及びＲ[8]はそれぞれ置換基でありハロゲン原子、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有機基を表し、

Ｒ[4]及びＲ[5]はそれぞれ水素原子、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有機基を表し、

ｎ１、ｎ２、ｎ３はそれぞれ０以上であり、Ｒ[6]、Ｒ[7]、及びＲ[8]が置換可能な最大数までの整数である。］で示される化合物から誘導される２価の有機基である請求項６に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] Ｒ[1]がＮ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミンから誘導される２価の有機基である請求項６に記載のレジスト下層膜形成組成物

。

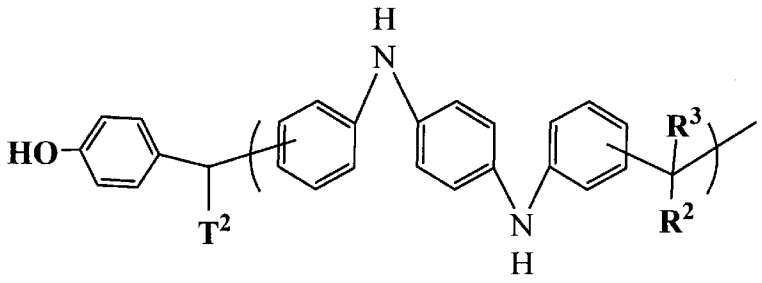
[請求項9] Ｒ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]がフェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びピレニル基から選ばれるアリール基であり、該アリール基はハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基、炭素原子数６乃至４０のアリール基、ホルミル基、カルボキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い基である請求項６に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項10] Ｒ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]がフェニル基であり、該フェニル基はハロゲン原子、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、又はヒドロキシ基で置換されていても良い基である請求項６に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項11] Ｔ[1]がフェニレン基である請求項６に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項12] 構造体（Ｃ）が下記式（１－１）：

[化4]



式（１-１）

［式（１－１）中、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ、水素原子、炭素数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、複素環基、又はそれらの組み合わせであり、かつ、該アルキル基、該アリール基、該複素環基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基で置換されていても良い有機基で

あり、そしてＲ^{2}とＲ^{3}は互いに環を形成していても良い。Ｔ^{2}は水素原子、メチル基、又はフェニル基を示す。］の単位構造である請求項５に記載のレジスト下層膜形成組成物。

［請求項13］ 酸及び／又は酸発生剤を更に含む請求項１乃至請求項１２のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

［請求項14］ 請求項１乃至請求項１３のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜。

［請求項15］ 半導体基板上に請求項１乃至請求項１３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］ 半導体基板に請求項１乃至請求項１３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下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/047054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G10/02(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11503, G03F7/26511, C08G10/02, H01L21/30578
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. C08G10/02, 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 Y A	JP 2012-013872 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 19.01.2012 (2012-01-19), paragraphs [0017], [0046]-[0084], examples 1-8	1-4, 13-15 16 5-12
Y	WO 2018/043410 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08.03.2018 (2018-03-08), claim 11	16
A	WO 2017/069063 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27.04.2017 (2017-04-27), claims	1-16
A	WO 2016/072316 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 12.05.2016 (2016-05-12), claims	1-16
A	JP 2012-022191 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 02.02.2012 (2012-02-02), claims	1-16

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10.02.2020	25.02.2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/047054

JP 2012-013872 A	19.01.2012	(Family: none)	
WO 2018/043410 A1	08.03.2018	US 2019/0212649 A1 claim 11 CN 109643065 A KR 10-2019-0046807 A TW 201825544 A	
WO 2017/069063 A1	27.04.2017	US 2018/0314154 A1 claims CN 108139674 A KR 10-2018-0070561 A TW 201730267 A	
WO 2016/072316 A1	12.05.2016	US 2017/0315445 A1 claims KR 10-2017-0081166 A CN 107077071 A	
JP 2012-022191 A	02.02.2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/047054

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 10/02(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G10/02; H01L21/30 578

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））

C08G10/02; 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

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-013872 A (日産化学工業株式会社) 19.01.2012 (2012-01-19) ［００１７］，［００４６］－［００８４］，実施例１－８	1-4,13-15
Y		16
A		5-12
Y	WO 2018/043410 A1 (日産化学工業株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08) [請求項１１]	16
A	WO 2017/069063 A1 (日産化学工業株式会社) 27.04.2017 (2017-04-27) 請求の範囲	1-16
A	WO 2016/072316 A1 (日産化学工業株式会社) 12.05.2016 (2016-05-12) 請求の範囲	1-16
A	JP 2012-022191 A (日産化学工業株式会社) 02.02.2012 (2012-02-02) [特許請求の範囲]	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.02.2020	25.02.2020

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

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/JP2019/047054

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-013872 A	19.01.2012	（ファミリーなし）	
WO 2018/043410 A1	08.03.2018	US 2019/0212649 A1 Claim11 CN 109643065 A KR 10-2019-0046807 A TW 201825544 A	
WO 2017/069063 A1	27.04.2017	US 2018/0314154 A1 Claims CN 108139674 A KR 10-2018-0070561 A TW 201730267 A	
WO 2016/072316 A1	12.05.2016	US 2017/0315445 A1 Claims KR 10-2017-0081166 A CN 107077071 A	
JP 2012-022191 A	02.02.2012	（ファミリーなし）	