(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
2019年1月17日(17.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/012716 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/045804

(22) 国際出願日： 2017年12月20日(20.12.2017)

(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 2017-137452 2017年7月13日(13.07.2017) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (**OJI HOLDINGS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 服部 貴美子 (**HATTORI Kimiko**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 森田 和代(**MORITA Kazuyo**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, AND COPOLYMER FOR FORMING UNDERLAYER FILM USED FOR PATTERN FORMATION

(54) 発明の名称： 下層膜形成組成物、パターン形成方法及びパターン形成下層膜形成用コポリマー

(57) **Abstract:** The present invention provides an underlayer film-forming composition that is made of a material highly soluble to an organic solvent, and that is capable of forming an underlayer film unlikely to crack in a heating treatment at a relatively low temperature in the atmosphere, and that, when an underlayer film is formed, enables a coated film to persist at a high rate with respect to an organic solvent. Provided are: an underlayer film-forming composition which is for forming an underlayer film used for pattern formation, and which comprises a copolymer and an organic solvent, wherein the copolymer has a polymerization part a and a polymerization part b, the polymerization part a has a sugar derivative part, the sugar derivative part is a pentose derivative part and/or a hexose derivative part, and the polymerization part b does not have a sugar derivative part; and a pattern-forming method.

(57) 要約：下層膜形成組成物の材料の有機溶媒への溶解度が高く、大気下でかつ比較的低温での加熱処理で割れにくい下層膜を形成でき、下層膜を形成した場合に有機溶媒に対する塗布膜残存率が高い下層膜形成組成物の提供。コポリマーおよび有機溶媒を含み、コポリマーが重合部ａおよび重合部ｂを有し、重合部ａが糖誘導体部を有し、糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、重合部ｂは糖誘導体部を有さず、パターン形成に用いる下層膜形成用である、下層膜形成組成物；パターン形成方法。

WO 2019/012716 A1

明　細　書

発明の名称 ：

下層膜形成組成物、パターン形成方法及びパターン形成下層膜形成用コポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、下層膜形成組成物、パターン形成方法及びパターン形成下層膜形成用コポリマーに関する。

背景技術

[0002] 半導体等の電子デバイスは微細化による高集積化が要求されており、半導体デバイスのパターンについては、微細化や形状の多様化が検討されている。このようなパターンの形成方法として、フォトレジストを用いたリソグラフィープロセスによるパターン形成方法が知られている。フォトレジストを用いたリソグラフィープロセスによるパターン形成方法は、シリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、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、現像することで得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、上記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。

[0003] 微細なパターンを形成するために、基板上に下層膜形成組成物を塗布し、下層膜を形成した後に、下層膜上にパターンを形成する方法が提案されている。

例えば、特許文献１には、［Ａ］ポリシロキサン、及び［Ｂ］溶媒、を含有し、［Ｂ］溶媒が、（Ｂ１）３級アルコール、を含むことを特徴とするレジスト下層膜形成組成物が記載されている。

特許文献２には、レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布する塗布工程と、得られた塗膜を酸素濃度が１容量％未満の雰囲気中、４５０℃超８００℃以下の温度で加熱する加熱工程とを備え、レジスト下層膜形成組成物が、芳

香環を有する化合物を含有するレジスト下層膜形成方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１６－１７０３３８号公報

特許文献2：特開２０１６－２０６６７６号公報

特許文献3：国際公開第２００５／０４３２４８号公報

特許文献4：特開２００７－２５６７７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に記載のポリシロキサンを含む下層膜形成組成物は塗布後の加熱処理で下層膜の割れが生じやすいため、使いにくいものであった。特許文献２に記載の芳香環を有する化合物を含む下層膜形成組成物は塗布後の加熱処理で特別な条件が必要であるため使いにくいものであった。

[0006] これに対し、下層膜形成組成物に糖誘導体部を有する材料を用い、塗布後に加熱処理をして下層膜を形成する方法が知られている。

例えば、特許文献３にはデキストリンの５０％以上をエステル化したデキストリンエステル化合物、架橋性化合物、及び有機溶剤を含む下層膜形成組成物が記載されている。

特許文献４には、包接分子を含有するシクロデキストリンを含むリソグラフィー用下層膜形成組成物が記載されている。

本発明者らが、特許文献３および４に記載の糖誘導体部を有する材料を用いて下層膜を形成したところ、大気下でかつ比較的低温での加熱で下層膜を形成でき、特許文献１および２に記載の使いにくい点は解消されていることがわかった。

[0007] ところで、下層膜形成組成物に用いる材料は塗布膜を形成するために有機溶媒への溶解度を高める必要があり、かつ、塗布膜を加熱処理して下層膜となった後はレジスト形成組成物などが含有する有機溶媒に溶解されにくくな

る（すなわち、下層膜形成組成物に用いる材料の塗布膜残存率が高い）必要がある。下層膜形成組成物に用いる材料の有機溶媒への高い溶解度と、塗布膜を加熱処理して下層膜となった後の高い塗布膜残存率は、相反する性能であるため、これらの両立が困難なのが実情であった。

このような実情のもと、本発明者らが特許文献３および４に記載の糖誘導体部を有する材料を用いた下層膜形成組成物を検討したところ、有機溶媒への溶解度が低いという問題があることが判明した。

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、下層膜形成組成物に用いられる材料が有機溶媒へ溶解した下層膜形成組成物であって、大気下でかつ比較的低温での加熱処理で割れにくい下層膜を形成でき、下層膜を形成した場合に塗布膜残存率を高め得る下層膜形成組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、糖誘導体部を有する重合部（単位）と、糖誘導体部を有さない重合部（単位）を含むコポリマーを下層膜形成組成物の材料として用いることで、該材料が有機溶媒へ溶解した下層膜形成組成物であって、下層膜を形成した場合に塗布膜残存率を高め得る下層膜形成組成物が得られることを見出した。

具体的に、本発明および本発明の好ましい態様は、以下の構成を有する。

[0010] ［１］ コポリマーおよび有機溶媒を含み、

コポリマーが重合部ａおよび重合部ｂを有し、

重合部ａが糖誘導体部を有し、

糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、

重合部ｂは糖誘導体部を有さず、

パターン形成に用いる下層膜形成用である、下層膜形成組成物。

［２］ 糖誘導体部がセルロース誘導体部、ヘミセルロース誘導体部またはキシロオリゴ糖誘導体部である［１］に記載の下層膜形成組成物。

［３］ さらに糖誘導体を含む［１］または［２］に記載の下層膜形成組成

物。

［４］　さらに架橋性化合物を含む［１］～［３］のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物。

［５］　さらに光反射防止剤を含む［１］～［４］のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物。

［６］　パターン形成に用いる際に、金属を導入する工程を含む［１］～［５］のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物。

［７］　［１］～［６］のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程を含む、パターン形成方法。

［８］　下層膜に金属を導入する工程を含む［７］に記載のパターン形成方法。

［９］　重合部ａおよび重合部ｂを有し、

重合部ａが糖誘導体部を有し、

糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、

重合部ｂは糖誘導体部を有さないパターン形成下層膜形成用コポリマー。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、下層膜形成組成物に用いられる材料が有機溶媒へ溶解した下層膜形成組成物であって、大気下でかつ比較的低温での加熱処理で割れにくい下層膜を形成でき、下層膜を形成した場合に塗布膜残存率を高め得る下層膜形成組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012]　以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を含む

ことを意味する。

[0013] ［下層膜形成組成物］

本発明の下層膜形成組成物は、コポリマーおよび有機溶媒を含み、

コポリマーが重合部ａおよび重合部ｂを有し、

重合部ａが糖誘導体部を有し、

糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、

重合部ｂは糖誘導体部を有さず、パターン形成に用いる下層膜形成用の組成物である。

本明細書において、下層膜とは、基板上に設けられるレジスト膜の下に設けられる層である。すなわち、下層膜は基板とレジスト膜の間に設けられる層である。本発明の下層膜形成組成物は、このような下層膜を形成するために用いられる組成物である。

[0014] 本発明の下層膜形成組成物においては、上記構成を有するコポリマーを用いることにより、コポリマーの有機溶媒への溶解度が高められている。すなわち、下層膜形成組成物中においてコポリマーが溶け残ることが抑制されている。また、本発明の下層膜形成組成物は、大気下でかつ比較的低温での加熱処理で割れにくい下層膜を形成でき、下層膜を形成した場合に塗布膜残存率を高めることができる。

糖誘導体部には架橋反応部が多く、（架橋剤の添加の有無によらず）加熱による架橋が促進されやすい傾向にあるため、下層膜形成組成物の材料として用いられるコポリマーが糖誘導体部を有すると、塗布膜を加熱処理して下層膜となった後の塗布膜残存率を高めることができる。すなわち、下層膜形成組成物から形成される塗布膜を加熱処理して下層膜を形成した後には、コポリマーの有機溶媒に対する溶解度を低くすることができる。一方で、コポリマーが糖誘導体部を有さない重合部ｂを有することで、糖誘導体部を有する重合部ａのホモポリマーよりも疎水性を高めることができ、コポリマーの有機溶媒への溶解度を高めることができる。

[0015] なお、下層膜形成組成物は有機材料からなることが好ましく、ポリシロキサンなどの有機無機ハイブリット材料を含む場合と比較して、上層の有機系のレジスト材料との密着性が良好となる観点から好ましい。

[0016] 下層膜形成組成物はパターン形成に用いる下層膜形成用の組成物であり、このような組成物からパターンを形成する工程では、パターン形成の際に金属を導入する工程を含むことが好ましく、この場合、下層膜に金属を導入する工程を含むことがより好ましい。なお、金属を導入する工程において金属を導入する対象は、下層膜に限定されず、下層膜を形成する前の下層膜形成組成物であってもよい。

[0017] なお、本明細書において、コポリマーが有する「重合部」とは、コポリマーを形成するモノマーが重合することで形成された部であってもよく、コポリマーを形成するモノマーに由来する単位（重合体を構成する繰り返し単位（すなわち、単量体単位ともいう））であってもよい。すなわち、本発明の下層膜形成組成物は、コポリマーおよび有機溶媒を含み、コポリマーは、糖誘導体部を有するモノマー由来の単位ａと、糖誘導体部を有さないモノマー由来の単位ｂと、を含み、単位ａにおける糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、パターン形成に用いる下層膜形成用である組成物であるとも言える。

[0018] ＜コポリマー＞

本発明は、重合部ａおよび重合部ｂを有するパターン形成下層膜形成用コポリマーに関するものでもある。ここで、パターン形成下層膜形成用コポリマーにおいて、重合部ａは糖誘導体部を有し、糖誘導体部はペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つである。また、重合部ｂは糖誘導体部を有さないものである。

[0019] 本発明の下層膜形成組成物は、コポリマーを含み、該コポリマーは重合部ａと重合部ｂとを含む。コポリマーの配列は特に制限はなく、ブロックコポリマーであっても、ランダムコポリマーであってもよい。

コポリマーがブロックコポリマーである場合、重合部ａと重合部ｂを含む

Ａ－Ｂ型のジブロックコポリマーであることが好ましいが、重合部ａ及び重合部ｂを各々複数含むブロックコポリマー（例えば、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ型）であってもよい。

[0020] コポリマーの重合部ａは親水性が高く、重合部ｂは疎水性が高いことが好ましい。また、コポリマーの重合部ａの親水性を発揮し得る糖誘導体部の含有率を適切な範囲とすることにより、コポリマーの有機溶媒への溶解度（以下、コポリマー溶解度とも言う）をより高めることができる。

[0021] なお、コポリマーは有機材料からなることが、ポリシロキサンなどの有機無機ハイブリット材料を含む場合と比較して、上層の有機系のレジスト材料との密着性が良好となる観点から好ましい。

[0022]（重合部ａ）

本発明では、重合部ａが糖誘導体部を有し、糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つである。このように、コポリマーの重合部ａに酸素原子を多く持った糖誘導体部を導入することで、金属に配位しやすい構造とし、逐次浸透合成法等の簡便な方法でコポリマー、下層膜形成組成物、下層膜形成組成物から形成された下層膜のいずれかに金属を導入することができ、その結果エッチング耐性を高めることができる。すなわち、金属が導入された下層膜は、リソグラフィープロセス内でより高性能なマスクとなり得る。

[0023] 重合部ａが有する糖誘導体部は、単糖由来の糖誘導体部であっても、単糖由来の糖誘導体部が複数結合した構造であってもよい。重合部ａが有する糖誘導体部は、単糖由来の糖誘導体部が複数結合した構造であることが、金属導入率を高める観点から好ましい。

[0024] 重合部ａは、糖誘導体部を有する構成単位のみからなってもよく、糖誘導体部を有する構成単位およびその他の構成単位を有していてもよい。重合部ａが糖誘導体部を有する構成単位およびその他の構成単位を有する場合、その他の構成単位は重合部ｂよりも親水的な構成単位であることが好ましい。

重合部ａが糖誘導体部を有する構成単位およびその他の構成単位を有する

場合、糖誘導体部を有する構成単位およびその他の構成単位の配列は特に制限はなく、ブロックコポリマーであっても、ランダムコポリマーであってもよい。有機溶媒への溶解度を高める観点からは、糖誘導体部を有する構成単位およびその他の構成単位がブロックコポリマーであることが好ましく、架橋を促進しやすい観点からはランダムコポリマーであることが好ましいため、用途や要求物性により適宜構造を選択することができる。

[0025] －糖誘導体部－

本発明では、糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つである。

ペントース誘導体部は、公知の単糖類または多糖類のペントースのヒドロキシル基が少なくとも置換基で修飾されたペントース由来の構造であれば、特に制限はない。ペントース誘導体部としては、ヘミセルロース誘導体、キシロース誘導体部、キシロオリゴ糖誘導体部が好ましく、キシロオリゴ糖誘導体部がより好ましい。

ヘキソース誘導体部としては、公知の単糖類または多糖類のヘキソースのヒドロキシル基が少なくとも置換基で修飾されたヘキソース由来の構造であれば、特に制限はない。ヘキソース誘導体部としては、グルコース誘導体部、セルロース誘導体部が好ましく、セルロース誘導体部がより好ましい。

本発明では、糖誘導体部がセルロース誘導体部、ヘミセルロース誘導体部またはキシロオリゴ糖誘導体部であることが好ましい。

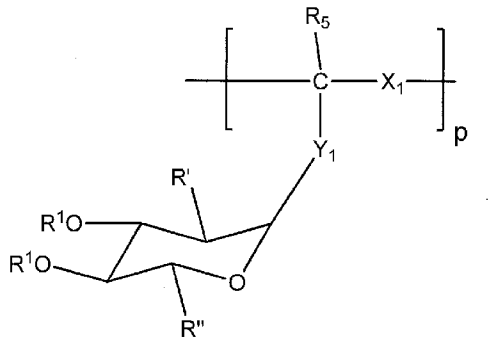
[0026] 糖誘導体部を有する構成単位では、側鎖が糖誘導体部を有していてもよく、主鎖が糖誘導体部を有していてもよい。側鎖が糖誘導体部を有する場合は、重合部ａが後述の一般式（１）で表される構造を有することが好ましい。主鎖が糖誘導体部を有する場合は、重合部ａが後述の一般式（２）で表される構造を有することが好ましい。中でも、糖誘導体部を有する構成単位では、側鎖が糖誘導体部を有することが、糖鎖が長くなり過ぎにくく、コポリマーの有機溶媒への溶解度を高くしやすい観点から好ましい。なお、一般式（１）および（２）では、糖誘導体部の構造を環状構造として記載しているが

、糖誘導体部の構造は環状構造だけでなくアルドースやケトースと呼ばれる開環した構造（鎖状構造）であってもよい。

[0027] 本発明では、重合部ａが一般式（１）および（２）で表される構造から選択される少なくとも一つを有することが好ましい。

以下、一般式（１）および（２）で表される構造の好ましい範囲を説明する。

[0028] [化1]



一般式（１）

[0029] 一般式（１）中、R^1はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基、ホスホリル基を表し、アルキル基には糖誘導体基が含まれ、複数あるR^1は同一であっても異なっていてもよい；

Ｒ’は水素原子、－ＯＲ^1、アミノ基、もしくは－ＮＲ$^1{}_2$を表す。

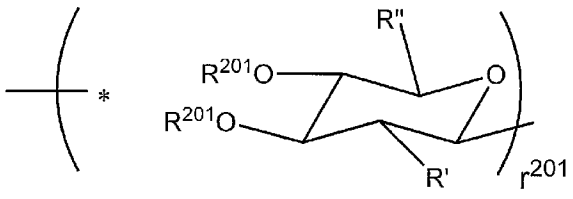
Ｒ”は水素原子、－ＯＲ^1、カルボキシル基、－ＣＯＯＲ^1、または－ＣＨ$_2$ＯＲ^{1}を表す。

R^5は水素原子又はアルキル基を表し、複数あるR^5は同一であっても異なっていてもよい。

X^1及びY^1はそれぞれ独立に単結合又は連結基を表し、複数あるX^1は同一であっても異なっていてもよく、複数あるY^1は同一であっても異なっていてもよい。

ｐは１以上３０００以下の整数を表す。

[化2]



一般式（２）

[0030] 一般式（２）中、R^{201}はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基又はホスホリル基を表し、複数あるR^{201}は同一であっても異なっていてもよい。

R’は水素原子、－ＯＲ^{1}、アミノ基、もしくは－ＮＲ$^{1}_{2}$を表す。

R”は水素原子、－ＯＲ^{1}、カルボキシル基、－ＣＯＯＲ^{1}、または－ＣＨ$_{2}$ＯＲ^{1}を表す。

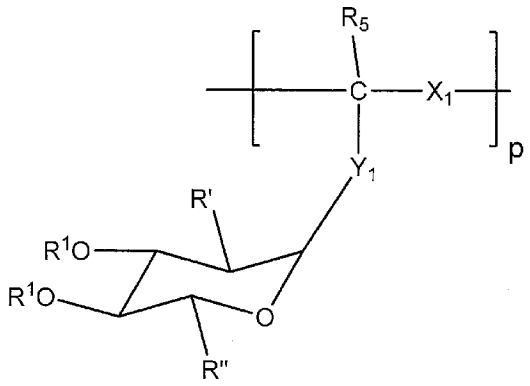
ｒ^{201}は１以上の整数を表す。

＊印はR^{201}に代わってR^{201}が結合している酸素原子のいずれか１つとの結合部位を表す。

[0031] －一般式（１）－

まず、側鎖が糖誘導体部を有する場合の好ましい態様として、一般式（１）で表される構造について説明する。

[化3]



一般式（１）

[0032] 一般式（１）中、R^{1}は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基又はホスホリ

ル基を表し、アルキル基には糖誘導体基が含まれ、複数あるR[1]は同一であっても異なっていてもよい。中でも、R[1]は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数１以上３以下のアシル基であることが好ましい。なお、上記のアルキル基には糖誘導体基が含まれるため、重合部ａの糖鎖部分（糖誘導体部）はさらに直鎖または分岐鎖の糖誘導体部を有していてもよい。

直鎖または分岐鎖の糖誘導体部は、結合する糖誘導体部と同じ構造の糖誘導体部を有することが好ましい。すなわち、一般式（１）で表される構造のR”が水素原子、－ＯR[1]、カルボキシル基、－ＣＯＯR[1]であって糖鎖部分（糖誘導体部）がさらに直鎖または分岐鎖の糖誘導体部を有する場合は、ペントース誘導体部を有することが好ましい。また、一般式（１）で表される構造のR”が－CH_2OR[1]であって糖鎖部分（糖誘導体部）がさらに直鎖または分岐鎖の糖誘導体部を有する場合は、ヘキソース誘導体部を有することが好ましい。直鎖または分岐鎖の糖誘導体部のヒドロキシル基が有してもよいさらなる置換基は、R[1]の範囲と同様である。

[0033] 一般式（１）中、R[1]は少なくとも１つのアルキル基として糖誘導体部をさらに有すること、すなわち単糖由来の糖誘導体部が複数結合した構造を形成することが、下層膜を加熱処理して形成した後にコポリマーの有機溶媒に対する溶解度を低くする観点から好ましい。糖誘導体部の平均重合度（単糖由来の糖誘導体部の結合個数を意味する）は１以上２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましく１２以下であることがさらに好ましい。

[0034] R[1]がアルキル基又はアシル基である場合、その炭素数は、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、炭素数は１以上であることが好ましく、２００以下であることが好ましく、１００以下であることがより好ましく、２０以下であることがさらに好ましく、４以下であることが特に好ましい。

[0035] R[1]の具体例としては、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、シ

クロペンタンカルボニル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基、メトキシベンゾイル基、クロロベンゾイル基等のアシル基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、アセチル基、プロパノイル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基が好ましく、アセチル基、プロパノイル基が特に好ましい。

[0036] 一般式（１）中、Ｒ’は水素原子、－ＯＲ^{1}、アミノ基、もしくは－ＮＲ$^{1}_{2}$を表す。Ｒ’の好ましい構造は－Ｈ、－ＯＨ、－ＯＡｃ、－ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＯＣＯＣ$_{6}$Ｈ$_{5}$、－ＮＨ$_{2}$、－ＮＨＣＯＯＨ、－ＮＨＣＯＣＨ$_{3}$であり、Ｒ’のさらに好ましい構造は－Ｈ、－ＯＨ、－ＯＡｃ、－ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＮＨ$_{2}$であり、Ｒ’の特に好ましい構造は－ＯＨ、－ＯＡｃ、－ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$である。

[0037] 一般式（１）中、Ｒ”は水素原子、－ＯＲ^{1}、カルボキシル基、－ＣＯＯＲ^{1}、または－ＣＨ$_{2}$ＯＲ^{1}を表す。Ｒ”の好ましい構造は－Ｈ、－ＯＡｃ、－ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＣＨ$_{3}$、－ＣＯＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＣＨ$_{2}$ＯＨ、－ＣＨ$_{2}$ＯＡｃ、－ＣＨ$_{2}$ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$であり、Ｒ”のさらに好ましい構造は－Ｈ、－ＯＡｃ、－ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＣＯＯＨ、－ＣＨ$_{2}$ＯＨ、－ＣＨ$_{2}$ＯＡｃ、－ＣＨ$_{2}$ＯＣＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$であり、Ｒ”の特に好ましい構造は－Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＯＨ、－ＣＨ$_{2}$ＯＡｃである。

[0038] 一般式（１）中、Ｒ^{5}は水素原子又はアルキル基を表し、複数あるＲ^{5}は同一であっても異なっていてもよい。中でも、Ｒ^{5}は水素原子又は炭素数が１以上３以下のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

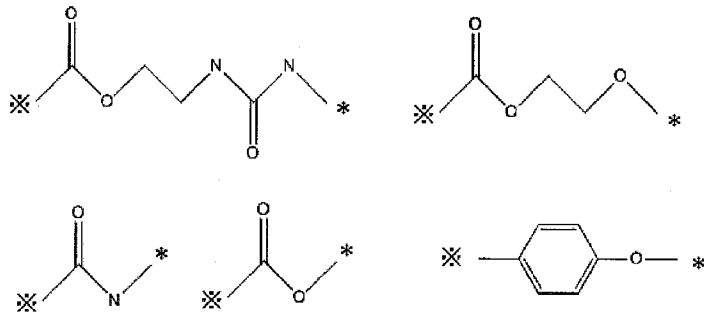
[0039] 一般式（１）中、Ｘ^{1}及びＹ^{1}はそれぞれ独立に単結合または連結基を表し、複数あるＸ^{1}は同一であっても異なっていてもよく、複数あるＹ^{1}は同一であっても異なっていてもよい。

Ｘ^{1}が連結基である場合、Ｘ^{1}としては、アルキレン基、－Ｏ－、－ＮＨ$_{2}$－、カルボニル基などを含む基が挙げられるが、Ｘ^{1}は単結合であるか、もしくは炭素数が１以上６以下のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が１以

上３以下のアルキレン基であることがより好ましい。

Y[1]が連結基である場合、Y[1]としては、アルキレン基、フェニレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－などを含む基が挙げられる。Y[1]はこれらの基を組み合わせた連結基であってもよい。中でもY[1]は下記構造式で表される連結基であることが好ましい。

[化4]



[0040] 上記構造式中、※印は主鎖側との結合部位を表し、＊印は、側鎖の糖単位との結合部位を表す。

[0041] 一般式（１）中、ｐは、１以上であればよい。また、ｐは２以上であってもよく、３以上であることが好ましく、４以上であることがより好ましく、５以上であることがさらに好ましい。また、ｐは３０００以下であればよく、２５００以下であることが好ましく、２０００以下であることがより好ましい。

[0042] 一般式（１）におけるｐの値は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した値から算出することが好ましい。その他の測定方法としては、サイズ排除クロマトグラフィー、光散乱法、粘度法、末端基定量法、沈降速度法などを挙げることができる。このような測定値から分子量を求め、単位構造の分子量で割った値がｐとなる。このとき、単位構造の分子量は[1]Ｈ－ＮＭＲ、[13]Ｃ－ＮＭＲの各スペクトルと、糖誘導体部の平均重合度から求めることができる。また、ＮＭＲの情報に加えてＭＳスペクトルやＩＲスペクトルなどの情報も合わせて単位構造を求めると更に好ましい。

[0043] 一般式（１）の構造式からもわかるように、重合部ａはグルコース誘導体

単位又はキシロース誘導体単位を含むものであり、すなわち糖誘導体単位を含むものであることが好ましい。一般式（１）において、ｐが２以上の場合、ｐ個の各繰り返し単位においては重合度の異なる糖誘導体部がY^1を介して連結していてもよい。すなわち、糖誘導体部の重合度は上記範囲内であればｐ個の各繰り返し単位において異なる値であってもよい。

[0044] なお、本明細書において、糖誘導体部の重合度は１つの糖誘導体部を形成する糖単位数であるが、ｐが２以上の場合、一般式（１）で表される構造には、複数の糖誘導体部が含まれることになる。この場合、一般式（１）で表される構造中には、異なる重合度を有する糖誘導体部が含まれていてもよく、糖誘導体部の平均重合度は必ずしも整数とならなくてもよい。また、糖誘導体部が側鎖構造を有している場合は、側鎖を構成する糖単位数も平均重合度に含まれる。上記の糖誘導体部の平均重合度は下記の測定方法によって算出することができる。

まず、重合部ａを含む溶液を５０℃に保ち１５０００ｒｐｍで１５分間遠心分離し不溶物を除去する。その後、上清液の全糖量と還元糖量（共にキシロース換算）を測定する。そして全糖量を還元糖量で割ることで平均重合度が算出される。なお、上記測定方法が採用できない場合は、ゲル浸透クロマトグラフィー、サイズ排除クロマトグラフィー、光散乱法、粘度法、末端基定量法、沈降速度法、ＭＵＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ法、ＮＭＲによる構造解析法などを採用してもよい。

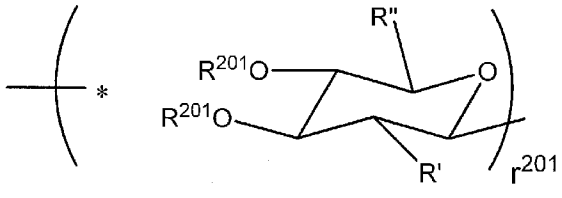
糖誘導体部の平均重合度をコポリマー合成後に測定する場合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲで糖鎖由来のピーク（３．３－５．５ｐｐｍ付近）の積分値と、重合部ａのその他の成分由来のピークの積分値を算出し、各積分値の比より平均重合度を算出する。なお、一般式（１）におけるR^1が水素原子でない場合には、糖鎖由来のピークの代わりに－ＯR^1基由来のピークの積分値を使用することもできる（但しこの場合の－ＯR^1基のR^1は糖鎖ではない）。

[0045] －一般式（２）－

次に、主鎖が糖誘導体部を有する場合の好ましい態様として、一般式（２

）で表される構造について説明する。

[化5]



一般式（２）

[0046] 一般式（２）中、R^{201}はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基又はホスホリル基を表し、複数あるR^{201}は同一であっても異なっていてもよい。

R’は水素原子、－ＯＲ^{1}、アミノ基、もしくは－ＮＲ$^{1}_{2}$を表す。

R”は水素原子、－ＯＲ^{1}、カルボキシル基、－ＣＯＯＲ^{1}、または－ＣＨ$_{2}$ＯＲ^{1}を表す。

ｒ^{201}は１以上の整数を表す。

＊印はR^{201}に代わってR^{201}が結合している酸素原子のいずれか１つとの結合部位を表す。

[0047] 一般式（２）中、R^{201}、R’、R”の好ましい範囲は、一般式（１）中のR^{1}、R’、R”の好ましい範囲と同様である。

一般式（２）中、ｒ^{201}は１以上の整数を表す。なお、ｒ^{201}は、糖誘導体部の平均重合度（単糖由来の糖誘導体部の結合個数を意味する）である。ｒ^{201}は２以上であることが好ましく、３以上であることがより好ましく、５以上であることがさらに好ましい。また、ｒ^{201}は、１５００以下であることが好ましく、１２００以下であることがより好ましく、５００以下であることがさらに好ましく、１００以下であることがよりさらに好ましく、９０以下であることが特に好ましい。さらに、ｒ^{201}は５以上８０以下の整数であることが好ましい。

[0048] （重合部ｂ）

本発明では、重合部ｂは糖誘導体部を有さない。重合部ｂは、重合部ａと異なる構造である。

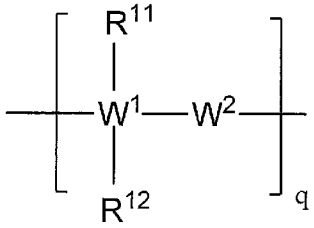
[0049] 重合部ｂは、下層膜形成組成物の材料であるコポリマーの有機溶媒への溶解度を高めるために、重合部ａとは異なる構造であること（例えば、重合部ａと比較して疎水的である）ことが好ましい。また、重合部ｂが重合部ａと比較して疎水的であることは、架橋性に不要な影響を与えずに下層膜を形成した場合に塗布膜残存率を高くしやすい観点から好ましい。ただし、重合部ｂと重合部ａの親疎水性の関係は特に制限は無い。

[0050] 重合部ｂを構成する単位としては、置換基を有してもよいスチレン由来単位、ビニルナフタレン由来単位、メチル（メタ）アクリレート由来単位や、乳酸由来単位などを挙げることができる。重合部ｂは、疎水性の置換基を有してもよいスチレン由来単位またはビニルナフタレン由来単位を有することがコポリマーの有機溶媒への溶解度を高める観点から好ましい。

[0051] －一般式（１０５）－

本発明では、重合部ｂは下記一般式（１０５）で表される構造を有することがより好ましい。この場合、コポリマーがレーザー露光時の紫外光の乱反射を防止する効果を発揮することができ、紫外光反射防止効果を高めることができる。

[化6]



一般式（105）

[0052] 一般式（１０５）中、W^1は炭素原子又はケイ素原子を表し、複数あるW^1は同一であっても異なっていてもよい；

W^2は、－ＣＲ$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｓ－又は－ＳｉＲ$_2$－を表し（但し、Ｒは水素原子又は炭素数が１～５のアルキル基を表し、複数あるＲは同一であっても異なっていてもよい）、複数あるW^2は同一であっても異なっていてもよい；

R^{11}は水素原子、メチル基、エチル基又は水酸基を表し、複数あるR^{11}は同一であっても異なっていてもよい；

R^{12}は水素原子、水酸基、アセチル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキルオキシカルボニル基、ヒドロキシアリルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基又はピリジル基を表し、複数あるR^{12}は同一であっても異なっていてもよく、R^{12}はさらに置換基を有していてもよい；

ｑは１以上３０００以下の整数を表す。

[0053] 一般式（１０５）中、W^1は炭素原子又はケイ素原子を表し、複数あるW^1は同一であっても異なっていてもよい。中でも、W^1は炭素原子であることが、加熱処理で割れにくい下層膜を形成できる観点から好ましい。また、一般式（１０５）中、W^2は、－CR_2－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｓ－又は－SiR_2－を表し（但し、Ｒは水素原子又は炭素数が１～５のアルキル基を表し、複数あるＲは同一であっても異なっていてもよい）、複数あるW^2は同一であっても異なっていてもよい。中でも、W^2は－CR_2－、－ＣＯＯ－であることが、加熱処理で割れにくい下層膜を形成できる観点から好ましく、－CH_2－であることがより好ましい。

[0054] 一般式（１０５）中、R^{11}は水素原子、メチル基又は水酸基を表し、複数あるR^{11}は同一であっても異なっていてもよい。R^{11}は水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。また、一般式（１０５）中、R^{12}は水素原子、水酸基、アセチル基、メトキシカルボニル基、アリール基又はピリジル基を表し、複数あるR^{12}は同一であっても異なっていてもよい。R^{12}はアリール基又はピリジル基であることが好ましく、アリール基であることがより好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。また、フェニル基は置換基を有するフェニル基であることも好ましい。置換基を有するフェニル基としては、例えば、４－ｔ－ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、トリメチルシリルフェニル基、テトラメチルジシリルフェニル基等を挙げるこ

とができる。また、R^{12}はナフタレン基であることも好ましい。

[0055] 上述したようにR^{12}はフェニル基であることが好ましく、重合部ｂはスチレン系重合体であることが特に好ましい。スチレン系重合体以外の芳香環含有単位としては、例えば下記のものを例示することができる。スチレン系重合体は、スチレン化合物を含む単量体化合物を重合して得られる重合体である。スチレン化合物としては、例えば、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、エチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－フェニルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、トリメチルシリルスチレン、ヒドロキシスチレン、３，４，５－メトキシスチレン、ペンタメチルジシリルスチレン等が挙げられる。中でも、スチレン化合物は、スチレン及びトリメチルシリルスチレンから選択される少なくとも一種であることが好ましく、スチレンであることがより好ましい。すなわち、スチレン系重合体はポリスチレン及びポリトリメチルシリルスチレンから選択される少なくとも一種であることが好ましく、ポリスチレンであることがより好ましい。

[0056] 一般式（１０５）中、ｑは１以上であればよい。また、ｑは２以上であってもよく、３以上であることが好ましく、４以上であることがより好ましい。また、ｑは、３０００以下であることが好ましく、２０００以下であることがより好ましく、１５００以下であることがさらに好ましい。一般式（１０５）におけるｑの値は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した値から算出することが好ましい。その他の測定方法としては、サイズ排除クロマトグラフィー、光散乱法、粘度法、末端基定量法、沈降速度法などを挙げることができる。このような測定値から分子量を求め、単位構造の分子量で割った値がｑとなる。このとき、単位構造の分子量は^{1}Ｈ－ＮＭＲから求めることができる。また、ＮＭＲの情報に加えてＭＳスペクトルやＩＲスペクトルなどの情報も合わせて単位構造を求めると更に好ましい。

[0057] （重合部ａと重合部ｂの単位比率）

コポリマーの重合部ａと重合部ｂの単位比率は、２：９８～９８：２であることが好ましく、３：９７～９７：３であることがより好ましく、５：９５～９５：５であることが特に好ましい。すなわち、後述するコポリマーの全体構造の一般式（１１３）および（１１４）においては、２：９８～９８：２であることが好ましく、３：９７～９７：３であることがより好ましく、５：９５～９５：５であることが特に好ましい。なお、単位比率とは、重合部ａを構成する単位数と、重合部ｂを構成する単位数の比率（モル比）である。

[0058] （その他の構成単位）

コポリマーは、上記構成単位以外に、その他の構成単位を有していてもよい。なお、その他の構成単位は、場合によっては、上記重合部ａや重合部ｂに分類されることもある。

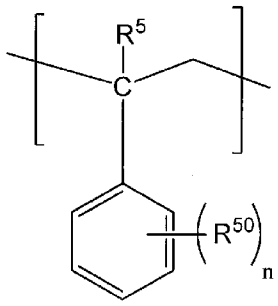
[0059] －一般式（２０５）及び（２０６）で表される構成単位－

コポリマーは、その他の構成単位として、下記一般式（２０５）及び（２０６）で表される構成単位から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましい。

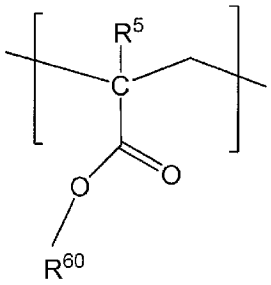
一般式（２０５）で表される構成単位は、構成単位中に酸素原子を有する場合は重合部ａに含まれることが好ましく、構成単位中に酸素原子を有さない場合は重合部ｂに含まれることが好ましい。

一般式（２０６）で表される構成単位は、親水性であるため重合部ａに含まれることが好ましいが、一般式（２０６）で表される構成単位以外に重合部ｂが存在しない場合は重合部ｂに含まれてもよい。

[化7]



一般式（205）



一般式（206）

[0060] 一般式（２０５）及び（２０６）におけるR^5の好ましい範囲は、一般式（１）におけるR^5の好ましい範囲と同様である。

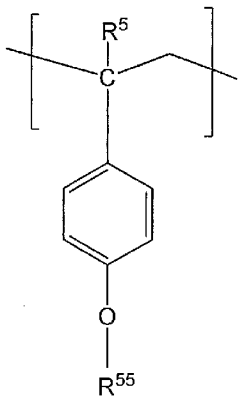
[0061] 一般式（２０５）中、R^{50}は有機基又はヒドロキシル基を表す。R^{50}が有機基である場合、R^{50}は置換基を有してもよい炭化水素基であることが好ましく、置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましい。置換基を有してもよい炭化水素基としては、炭化水素基を構成する炭素原子のいずれかが酸素原子、ケイ素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン等に置換したものも挙げることができる。例えば、R^{50}はトリメチルシリル基、ペンタメチルジシリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基であってもよい。R^{50}がヒドロキシル基を表す場合、一般式（２０５）で表される構造はヒドロキシスチレン由来の構成単位であることが好ましい。

[0062] 一般式（２０５）中、ｎは０～５の整数を表し、０～３の整数であることが好ましく、１であることが特に好ましい。

[0063] 一般式（２０５）で表される構造としては、以下の構造式で表される構造

を好ましい例として挙げることができる。

[0064] [化8]



[0065] 上記構造式において、R^5は水素原子又はアルキル基を表し、R^{55}は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましく、このアルキル基には、糖構成単位や糖鎖も含まれる。

[0066] 一般式（２０６）中、R^{60}はアルキル基を表す。R^{60}は炭素数が１以上５以下のアルキル基であることが好ましく、１以上３以下のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

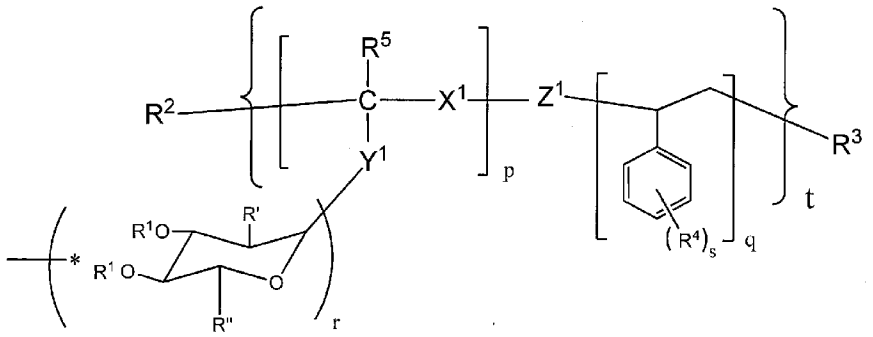
[0067] また、R^{60}は置換基を有するアルキル基であってもよい。置換基を有するアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、－CH_2－ＯＨ、－CH_2－Ｏ－メチル、－CH_2－Ｏ－エチル、－CH_2－Ｏ－プロピル、－CH_2－Ｏ－イソプロピル、－CH_2－Ｏ－ブチル、－CH_2－Ｏ－イソブチル、－CH_2－Ｏ－ｔ－ブチル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－メチル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－エチル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－プロピル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－イソプロピル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－ブチル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－イソブチル、－CH_2－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－ｔ－ブチル、－C_2H_4－ＯＨ、－C_2H_4－Ｏ－メチル、－C_2H_4－Ｏ－エチル、－C_2H_4－Ｏ－プロピル、－C_2H_4－Ｏ－イソプロピル、－C_2H_4－Ｏ－ブチル、－C_2H_4－Ｏ－イソブチル、－C_2H_4－Ｏ－ｔ－ブチル、－C_2H_4－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－メチル、－C_2H_4－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－エチル、－C_2H_4－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－プロピル、－C_2H_4－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－イソプ

ロピル、－C_2H_4－O－（C＝O）－ブチル、－C_2H_4－O－（C＝O）－イソブチル、－C_2H_4－O－（C＝O）－ｔ－ブチル等を挙げることができる。

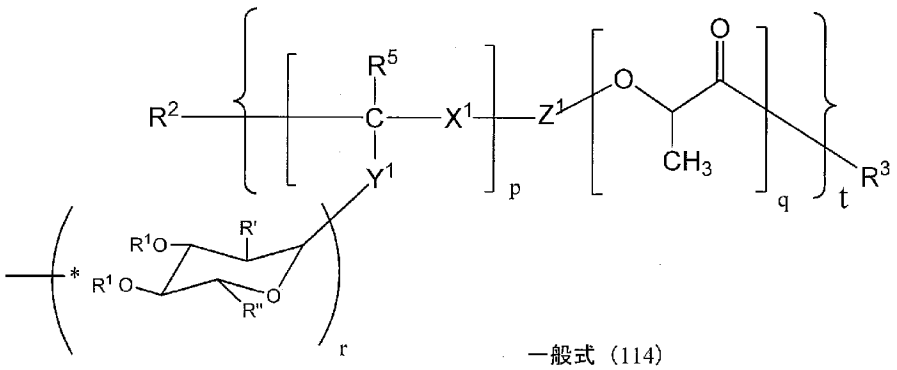
[0068] （コポリマーの全体構造）

コポリマーは、下記一般式（１１３）または（１１４）で表される構造を有することが好ましい。一般式（１１３）および（１１４）中の重合部ａの側鎖は、それぞれ一般式（１）で表される構造の側鎖の好ましい範囲と同様である。

[0069] [化9]



一般式（113）



一般式（114）

[0070] 一般式（１１３）および（１１４）中、R^1はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基又はホスホリル基を表し、複数あるR^1は同一であっても異なっていてもよい。R^2は水素原子又は置換基を表し、R^3は水素原子又は置換基を表し、R^4はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アシル基、トリメチルシリル基又は１，１，２，２，２－ペンタメチルジシリル基を表し、ｓが２以上の場合、複数あるR^4は同一であっても異なっていてもよい。R^5は水素原子

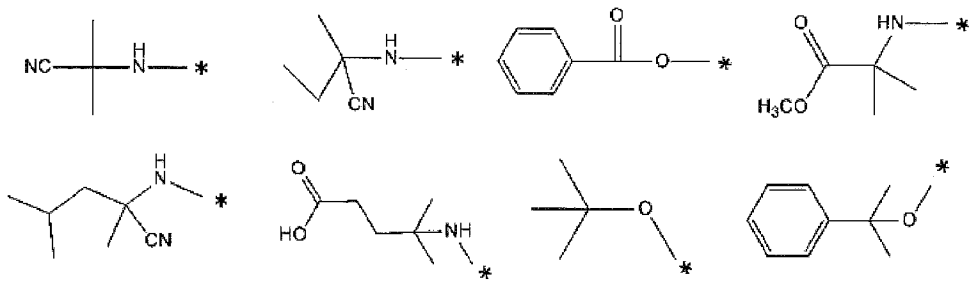
又はアルキル基を表し、複数あるR[5]は同一であっても異なっていてもよい。R’は水素原子、－OR[1]、アミノ基、もしくは－NR[1]$_2$を表す。R”は水素原子、－OR[1]、カルボキシル基、－COOR[1]、または－CH$_2$OR[1]を表す。X[1]、Y[1]及びZ[1]はそれぞれ独立に単結合又は連結基を表し、複数あるX[1]は同一であっても異なっていてもよく、複数あるY[1]は同一であっても異なっていてもよい。ｐは１以上３０００以下の整数を表し、ｑは１以上３０００以下の整数を表し、ｒは０以上の整数を表し、複数あるｒの少なくとも１つは１以上の整数を表し、ｓは０以上５以下の整数を表す。なお、コポリマーがブロックコポリマーの場合、ｔは１以上の整数を表し、ｐ及びｑはそれぞれ２以上の整数を表す。また、コポリマーがランダムコポリマーの場合、ｔは２以上の整数を表し、ｐ及びｑはそれぞれ１である。ただし、複数含まれるｐ及びｑはそれぞれ異なる整数であってもよく、一部がランダムコポリマーであってもよく、一部がブロックコポリマーであってもよい。＊印はｒが２以上の場合にR[1]のいずれか１つとの結合部位を表すか、もしくはR[1]に代わってR[1]が結合している酸素原子のいずれか１つとの結合部位を表す。

[0071] 一般式（１１３）および（１１４）におけるR[1]、R’、R”の好ましい範囲は、一般式（１）におけるR[1]、R’、R”の好ましい範囲と同様である。

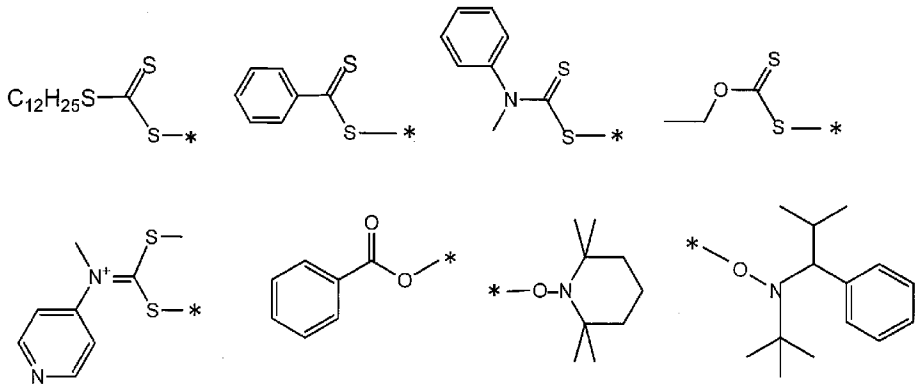
[0072] 一般式（１１３）および（１１４）中、R[2]とR[3]は、水素原子又は置換基を表す。R[2]とR[3]は同じであってもよく、異なってもよい。置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アセチル基、プロパノイル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、シクロペンタンカルボニル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基、メトキシベンゾイル基、クロロベンゾイル基等のアシル基；メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－メチルブチロニトリル、シアノバレリノイル基、シクロヘキシル－１－カルボニトリル基、メチルプロパノイル基、Ｎ－ブチル－メチルプロピオンアミド基等のアルキル基；下記

に構造式にて示される置換基が挙げられる。R^2とR^3は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アセチル基、プロパノイル基、ブチリル基、イソブチリル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－メチルブチロニトリル、シアノバレリノイル基、シクロヘキシル－１－カルボニトリル基、メチルプロパノイル基又は下記に示される置換基が好ましく、水素原子、ヒドロキシル基、ブチル基又は下記に示される置換基が特に好ましい。

[0073] [化10]



[0074] [化11]



[0075] 上記構造式中、＊印はコポリマー主鎖との結合部位を表す。

[0076] なお、R^3は、上述した一般式（１）で表される構造を有する置換基であってもよい。すなわち、コポリマーは、重合部ａ（糖誘導体部を有するモノマー由来の単位ａ）を繰り返し単位の両端に含むポリマーであってもよく、Ａ－Ｂ－Ａ型やＡ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ型の構造を有するポリマーであってもよい。また、R^2は、上述した一般式（１０５）で表される構造を有する置換基で

あってもよい。すなわちコポリマーは、重合部ｂを２つ以上含むポリマーであってもよく、Ｂ－Ａ－Ｂ型やＢ－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ型の構造を有するポリマーであってもよい。

コポリマーがランダムコポリマーである場合、重合部ａまたは重合部ｂが２種類以上含まれているポリマーであってもよい。また、一部がランダムコポリマー、一部がブロックコポリマーである構造であってもよい。

[0077] 一般式（１１３）および（１１４）中、R^4はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アシル基、トリメチルシリル基又は１，１，２，２，２－ペンタメチルジシリル基を表す。ｓは０以上５以下の整数を表し、ｓは０であることも好ましい。なお、ｓが２以上の場合、複数あるR^4は同一であっても異なっていてもよい。

[0078] 一般式（１１３）および（１１４）におけるR^5の好ましい範囲は、一般式（１）におけるR^5の好ましい範囲と同様である。

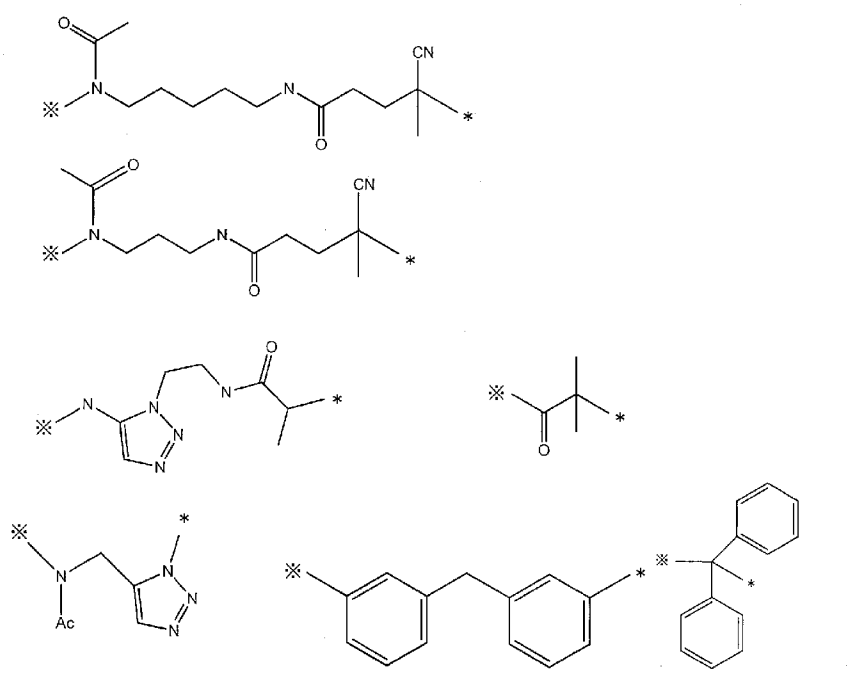
[0079] 一般式（１１３）および（１１４）中、X^1、Y^1及びZ^1はそれぞれ独立に単結合又は連結基を表し、複数あるX^1は同一であっても異なっていてもよく、複数あるY^1は同一であっても異なっていてもよい。

一般式（１１３）および（１１４）におけるX^1及びY^1はそれぞれ独立に、一般式（１）におけるX^1及びY^1の好ましい範囲と同様である。

[0080] 一般式（１１３）および（１１４）におけるZ^1が連結基である場合、連結基としては、－Ｏ－、アルキレン基、ジスルフィド基及び下記構造式で表される基を挙げることができる。Z^1がアルキレン基である場合、アルキレン基中の炭素原子はヘテロ原子に置換されていてもよく、ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子等が挙げられる。また、Z^1が連結基の場合は、連結基の長さは重合部ａもしくは重合部ｂの長さよりも短いことが好ましい。

[0081]

[化12]



[0082] 上記構造式中、＊印及び※印は各々コポリマー主鎖との結合部位を表す。但し、※印は、X^1との結合部位である。

[0083] 一般式（１１３）および（１１４）中、ｐは、１以上３０００以下の整数を表し、ｑは１以上３０００以下の整数を表す。一般式（１１３）および（１１４）におけるｐ及びｑの好ましい範囲は、一般式（１）および（１０５）におけるｐ及びｑの好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式（１１３）および（１１４）中、ｒは０以上の整数を表し、複数あるｒの少なくとも１つは１以上の整数を表す。ｒのうち少なくとも１つは１以上２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましく１２以下であることがさらに好ましい。

[0084] コポリマーがランダムコポリマーである場合、一般式（１１３）および（１１４）中のｔは、２以上５０００以下であることが好ましく、１０以上４０００以下であることがより好ましく、２０以上３０００以下であることがさらに好ましい。また、コポリマーがブロックコポリマーである場合、一般式（１１３）および（１１４）中のｔは、１以上１０以下であることが好ま

しく、１以上５以下であることがより好ましく、１以上３以下であることがさらに好ましい。

[0085]（コポリマーの重量平均分子量）

コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、５００以上であることが好ましく、１０００以上であることがより好ましく、１５００以上であることがさらに好ましい。また、コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、１００万以下であることが好ましく、５０万以下であることがより好ましく、３０万以下であることがさらに好ましく、２５万以下であることが一層好ましい。コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）を上記範囲内とすることが、溶解性および塗布後の塗布膜残存性の観点から好ましい。なお、コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、ＧＰＣによるポリスチレン換算で測定された値である。

[0086] コポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１以上であることが好ましい。また、Ｍｗ／Ｍｎは、５２以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましく、８以下であることがさらに好ましく、４以下であることが一層好ましく、３以下であることが特に好ましい。Ｍｗ／Ｍｎを上記範囲内とすることが、溶解性および塗布後の塗布膜残存性の観点から好ましい。

[0087]（コポリマーの溶解度）

ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＴＨＦ、酢酸ブチル、アニソール、シクロヘキサノン、乳酸エチル、Ｎ－メチルピロリドンおよびＤＭＦから選択される少なくとも１種へのコポリマーの溶解度は、１質量％以上であることが好ましく、２質量％以上であることがより好ましく、３質量％以上であることが特に好ましく、４質量％以上であることがより特に好ましい。上記有機溶媒へのコポリマーの溶解度の上限値は特に制限されるものではないが、例えば２０質量％とすることができる。なお、上記溶解度は、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＴＨＦ、酢酸ブチル、アニソール、シクロヘキサノン、乳酸エチル、Ｎ－メチルピロリドン及びＤＭＦから選択される少なくともいずれかへの溶解度であり、本発明で用いるコポリマーは上記いずれかの有機溶媒への溶解度が一

定値以上であることが好ましい。

[0088] コポリマーの溶解度の測定方法は、所定量のコポリマーにＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＴＨＦ、酢酸ブチル、アニソール、シクロヘキサノン、乳酸エチル、Ｎ－メチルピロリドン又はＤＭＦを徐々に加えながら撹拌し、溶解したときの添加した有機溶媒量を記録する。撹拌には、マグネチックスターラーなどを使用してもよい。そして、下記式から溶解度を算出する。

溶解度（％）＝コポリマーの質量／溶解したときの有機溶媒量×１００

[0089] ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＴＨＦ、酢酸ブチル、アニソール、シクロヘキサノン、乳酸エチル、Ｎ－メチルピロリドンおよびＤＭＦの少なくともいずれか一種へのコポリマーの溶解度を上記範囲内とするためには、例えば一般式（１）及び／又は一般式（２）における糖誘導体部を構成する糖由来単位の重合度を一定値以下とすることができる。このように、一般式（１）及び／又は一般式（２）における糖誘導体部の重合度を制御することにより、有機溶媒への溶解度をより効果的に高めることができる。また、一般式（１）及び／又は一般式（２）における糖由来単位の重合度を制御することにより、糖誘導体部の含有率を高めることが容易となり、これにより金属導入量を効果的に高めることもできる。また、糖由来単位の重合度を制御することにより、重合部ａの合成を容易にすることも可能となり、結果としてコポリマーの生産効率を高めることもできる。

[0090] 糖誘導体部の重合度を所定範囲内とするには、コポリマーとする前の糖鎖の長さを制御することによってコントロールする方法を採用することが好ましい。具体的には、シリカゲルカラムやイオン交換樹脂を用いた分離精製や、逆浸透膜や限外ろ過などを用いた分離精製、酵素を用いて糖鎖を切断する方法、オリゴ糖から貧溶媒晶析を行って糖鎖の長さをコントロールし、糖誘導体部の重合度を所定範囲内にすることができる。なお、糖鎖長については、例えばＳｈｏｄｅｘカラムＫＳ－８０１を用いて確認することができる。その他、ＭＵＬＤＩ　ＴＯＦ　ＭＳやゲル浸透クロマトグラフィー、サイズ排除クロマトグラフィー、光散乱法、粘度法、末端基定量法、沈降速度法な

どで確認することも可能である。

[0091]（コポリマーの糖誘導体部の含有率）

コポリマーにおける糖誘導体部の含有率は、コポリマーの全質量に対して、１質量％以上９５質量％以下であることが好ましい。糖誘導体部の含有率は、３質量％以上９０質量％以下であることが好ましく、７質量％以上８５質量％であることがより好ましく、１２質量％以上８０質量％が特に好ましい。

ここで、糖誘導体部は、前述の一般式（１）及び／又は一般式（２）で表される単位を有するものであることが好ましい。

[0092] コポリマーにおける糖誘導体部の含有率は、コポリマーに含まれる上述した糖由来単位の合計質量を算出し、コポリマーの全質量で除することにより算出することができる。具体的には、コポリマーにおける糖誘導体部の含有率は下記式により算出することができる。

糖誘導体部の含有率（質量％）＝糖由来単位の合計質量／コポリマーの重量平均分子量×１００

[0093] 糖由来単位の合計質量は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲとコポリマーの重量平均分子量から求めることができる。具体的には、下記式を用いて算出することができる。

糖由来単位の合計質量＝糖由来単位の重合度×糖分子量

すなわち、糖誘導体部の含有率は下記の式を用いて算出することができる。

糖誘導体部の含有率（質量％）＝糖由来単位の重合度×糖分子量×重合度ａのユニット数／コポリマーの重量平均分子量

ここで、重合度ａのユニット数は、コポリマーの重量平均分子量とユニット比、各構造ユニットの分子量から算出することができる。

[0094]（コポリマーの含有量）

コポリマーの含有量は、下層膜形成組成物の全質量に対して、０．１質量％以上９９質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上５０％質量

以下であることがより好ましい。

[0095]（コポリマーの合成方法）

コポリマーの合成は、リビングラジカル重合やリビングアニオン重合、原子移動ラジカル重合といった公知の重合法で行うことができる。例えばリビングラジカル重合の場合、ＡＩＢＮ（α、α’－アゾビスイソブチロニトリル）といった重合開始剤を用い、モノマーと反応させることによってコポリマーを得ることができる。リビングアニオン重合の場合、塩化リチウム存在下ブチルリチウムとモノマーを反応させることによってコポリマーを得ることができる。なお、本実施例においては、リビングアニオン重合を用いて合成した例を示しているが、それに限ることはなく、上記各合成法や公知の合成法によって適宜合成することができる。

また、コポリマーやその原料としては、市販品を用いてもよい。例えば、ポリマーソース社製のＰ９１２８Ｄ－ＳＭＭＡｒａｎ、Ｐ９１２８Ｃ－ＳＭＭＡｒａｎ、Ｐｏｌｙ（ｍｅｔｈｙｌ　ｍｅｔｈａｃｒｙｌａｔｅ）、Ｐ９１３０Ｃ－ＳＭＭＡｒａｎ、Ｐ７０４０－ＳＭＭＡｒａｎ、Ｐ２４０５－ＳＭＭＡなどのホモポリマー、ランダムポリマーあるいはブロックコポリマーを挙げることができる。また、これらのポリマーを使用し、公知の合成方法にて適宜合成を行うこともできる。

[0096]－重合部ａの抽出方法－

重合部ａは、合成で得てもよいが、木本性植物、あるいは草本性植物由来のリグノセルロース等から抽出する工程を組み合わせて得てもよい。重合部ａの糖誘導体部を得る場合に木本性植物、あるいは草本性植物由来のリグノセルロース等から抽出する方法を採用する場合は、特開２０１２－１００５４６号公報等に記載の抽出方法を利用することができる。

[0097] キシランについては、例えば特開２０１２－１８０４２４号公報に開示されている方法で抽出することができる。

セルロースについては、例えば特開２０１４－１４８６２９号公報に開示されている方法で抽出することができる。

[0098] －重合部ａの誘導体化－

重合部ａは、上記抽出方法を用いた糖部のＯＨ基をアセチル化やハロゲン化などして修飾して用いることが好ましい。例えばアセチル基を導入する場合、無水酢酸と反応させることによりアセチル化した糖誘導体部を得ることができる。

[0099] －重合部ｂの合成方法－

重合部ｂは合成により形成してもよく、市販品を用いてもよい。重合部ｂを重合する場合は、公知の合成方法を採用することができる。また、市販品を用いる場合は、例えば、Ａｍｉｎｏ－ｔｅｒｍｉｎａｔｅｄ　ＰＳ（Ｍｗ＝１２３００Ｄａ、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０２、ポリマーソース社製）等を用いることができる。

[0100] －カップリング反応－

コポリマーは、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　Ｖｏｌ．３６，Ｎｏ．６，　２００３を参考に合成することができる。具体的には、ＤＭＦ、水、アセトニトリル等を含む溶媒に重合部ａを含む化合物と、重合部ｂを含む化合物を入れ、還元剤を添加する。還元剤としては、ＮａＣＮＢＨ$_3$等を挙げることができる。その後、３０℃以上１００℃以下で１日以上２０日以下撹拌し、必要に応じて還元剤を適宜追加する。水を添加することで沈殿物を得て、固形分を真空乾燥することでコポリマーを得ることができる。

[0101] コポリマーの合成方法としては、上記の方法の他に、ラジカル重合、ＲＡＦＴ重合、ＡＴＲＰ重合、クリック反応、ＮＭＰ重合、リビングアニオン重合を用いた合成方法を挙げることができる。

ラジカル重合は開始剤を添加して熱反応や光反応で２個のフリーラジカルを生じさせることで起こる重合反応である。モノマー（例えばスチレンモノマーとキシロオリゴ糖の末端のβ－１位にメタクリル酸を付加した糖メタクリレート化合物）と開始剤（例えばアゾビスブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のようなアゾ化合物）を１５０℃で加熱することでポリスチレン－ポリ糖メタクリレートランダムコポリマーを合成することができる。

ＲＡＦＴ重合は、チオカルボニルチオ基を利用した交換連鎖反応を伴う、ラジカル開始重合反応である。例えばキシロオリゴ糖の末端１位についたＯＨ基をチオカルボニルチオ基に変換し、その後スチレンモノマーを３０℃以上１００℃以下で反応させてコポリマーを合成する、という手法を取ることができる（Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｍａｔｔｅｒｓ　ｖｏｌ．５，　Ｎｏ．１　最新高分子合成　シグマアルドリッチジャパン株式会社）。

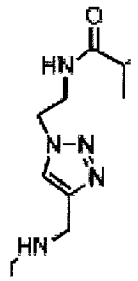
ＡＴＲＰ重合は、糖の末端ＯＨ基をハロゲン化し、金属錯体［（ＣｕＣｌ、$CuCl_2$、ＣｕＢｒ、$CuBr_2$もしくはＣｕｌ等）＋ＴＰＭＡ（ｔｒｉｓ（２－ｐｙｒｉｄｙｌｍｅｔｈｙｌ）ａｍｉｎｅ）］、ＭｅＴＲＥＮ（ｔｒｉｓ［２－（ｄｉｍｅｔｈｙｌａｍｉｎｏ）ｅｔｈｙｌ］ａｍｉｎｅ）など）、モノマー（例えばスチレンモノマー）、及び、重合開始剤（２，２，５－トリメチル－３－（１－フェニルエトキシ）－４－フェニル－３－アザヘキサン）を反応させることにより、糖コポリマー（例えば糖－スチレンブロックコポリマー）を合成することができる。

ＮＭＰ重合は、アルコキシアミン誘導体を開始剤として加熱することで、モノマー分子とカップリングと反応を起こしニトロキシドを生じさせる。その後、熱解離によりラジカルが生じることでポリマー化反応が進む。このようなＮＭＰ重合は、リビングラジカル重合反応の一種である。モノマー（例えばスチレンモノマーとキシロオリゴ糖の末端のβ－１位にメタクリル酸を付加した糖メタクリレート化合物）とを混合し、２，２，６，６－ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌｐｉｐｅｒｉｄｉｎｅ　１－ｏｘｙｌ（ＴＥＭＰＯ）を開始剤とし、１４０℃で加熱することでポリスチレン－ポリ糖メタクリレートランダムコポリマーを合成することができる。

リビングアニオン重合は、例えばｎ－ＢｕＬｉといった重合開始剤とモノマーを反応させることにより、重合反応を行う方法である。例えば末端のβ－１位をハロゲン化したキシロオリゴ糖と重合開始剤を反応させ、その後スチレンモノマーを反応させることにより、キシロオリゴ糖－スチレンブロックコポリマーを合成することができる。

クリック反応は、プロパルギル基をもつ糖とＣｕ触媒を用いた１，３－双極アジド／アルキン環化付加反応である。重合部ａと重合部ｂの間は下記のような構造を含む連結基を有する。

[0102] [化13]



[0103] ＜有機溶媒（溶媒）＞

下層膜形成組成物は、有機溶媒を含む。

ただし、下層膜形成組成物は、有機溶媒に加えて、さらに水や各種類の水溶液などの水系溶媒を含んでいてもよい。下層膜形成組成物に含まれる溶媒の９５質量％以上が有機溶媒であることが好ましく、９９質量％以上が有機溶媒であることがより好ましく、９９．９質量％以上が有機溶媒であることが特に好ましい。

有機溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、含硫黄系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0104] アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｉ－ペンタノール、２－メチルブタノール、ｓｅｃ－ペンタノール、ｔｅｒｔ－ペンタノール、３－メトキシブタノール、ｎ－ヘキサノール、２－メチルペンタノール、ｓｅｃ－ヘキサノール、２－エチルブタノール、ｓｅｃ－ヘプタノール、３－ヘプタノール、ｎ－オクタノール、２－エチルヘキサノール、ｓｅｃ－オ

クタノール、ｎ－ノニルアルコール、２，６－ジメチル－４－ヘプタノール、ｎ－デカノール、ｓｅｃ－ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、ｓｅｃ－テトラデシルアルコール、ｓｅｃ－ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等；エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、２，４－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，５－ヘキサンジオール、２，４－ヘプタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、１Ｈ，１Ｈ－トリフルオロエタノール、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロプロパノール、６－（パーフルオロエチル）ヘキサノール等；を挙げることができる。

[0105] また、多価アルコール部分エーテル系溶媒として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ－２－エチルブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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エチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。

[0106] エーテル系溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテ

ル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等が挙げられる。

[0107] ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ｉ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ペンチルケトン、エチル－ｎ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジ－ｉ－ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン、２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フルフラール等が挙げられる。

[0108] 含硫黄系溶媒としては、例えばジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

[0109] アミド系溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。

[0110] エステル系溶媒としては、例えば、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｓｅｃ－ペンチル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２－エチルブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ｎ－ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥＡ）、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテ

ル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－アミル、３－メトキシプロピオン酸メチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ－ｎ－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が挙げられる。

[0111] 炭化水素系溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素系溶媒として、ｎ－ペンタン、ｉ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｉ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｉ－ヘプタン、２，２，４－トリメチルペンタン、ｎ－オクタン、ｉ－オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等；芳香族炭化水素系溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉ－プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ－ｉ－プロピルベンゼン、ｎ－アミルナフタレン、アニソール等が挙げられる。

[0112] これらの中でも、有機溶媒は、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、アニソール、エタノール、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、１Ｈ，１Ｈ－トリフルオロエタノール、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロプロパノール、６－（パーフルオロエチル）ヘキサノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、γ－ブチロラクトン、Ｎ－メチルピロリドン、フルフラールがより好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＴＨＦ、酢酸ブチル、乳酸エチル、アニソール、シクロヘキサノン、Ｎ－メチルピロリドン又はＤＭＦがさらに好ましく、ＰＧＭＥＡがよりさらに好ましい。これらの有機溶媒は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0113] 有機溶媒の含有量は、下層膜形成組成物の全質量に対して、１０質量％以

上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましい。また、有機溶媒の含有量は、９９．９質量％以下であることが好ましく、９９質量％以下であることがより好ましい。有機溶媒の含有量を上記範囲内とすることにより、下層膜形成組成物の塗布性を向上させることができる。

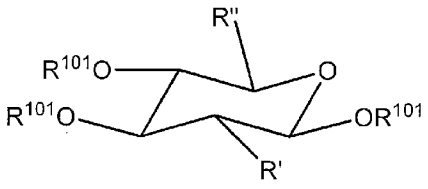
[0114] ＜糖誘導体＞

下層膜形成組成物は、さらにコポリマー以外の糖誘導体を含んでいてもよい。

本発明では、下層膜形成組成物がさらに下記一般式（３）で表される糖誘導体を含むことが好ましい。

－一般式（３）－

[化14]



一般式（３）

[0115] 一般式（３）中、R^{101}はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、アシル基、アリール基、ホスホリル基を表し、アルキル基には糖誘導体基が含まれ、ただしR^{101}にはアルキル基、アシル基、フェニル基またはナフチル基が一つ以上含まれる。

R’は水素原子、－ＯＲ^{1}、アミノ基、もしくは－ＮＲ$^{1}_{2}$を表す。

R”は水素原子、－ＯＲ^{1}、カルボキシル基、－ＣＯＯＲ^{1}、または－CH_2ＯＲ^{1}を表す。

一般式（３）におけるＲ^{101}、Ｒ’、Ｒ”の好ましい範囲は、それぞれ一般式（１）におけるＲ^{1}、Ｒ’、Ｒ”の好ましい範囲と同様である。

[0116] 一般式（３）で表される糖誘導体としては、キシロース誘導体、キシロオリゴ糖誘導体、グルコース誘導体、セルロース誘導体、ヘミセルロース誘導体が好ましく、キシロオリゴ糖誘導体およびグルコース誘導体がより好まし

い。

[0117] 糖誘導体の糖鎖長は、１～５０であることが好ましく、１～２０であることがより好ましく、１～１５であることが特に好ましく、１～１２であることがより特に好ましい。

[0118] 糖誘導体の含有量は、コポリマーの全質量に対し、１～５０質量％であることが好ましく、３～４０質量％であることがより好ましく、５～３０質量％であることが特に好ましい。

[0119] ＜架橋性化合物＞

本発明では、下層膜形成組成物がさらに架橋性化合物を含むことが、下層膜形成組成物が塗布された後の下層膜を形成するための加熱処理時に架橋反応を起こりやすくする観点から好ましい。この架橋反応により、形成された下層膜は強固になり、レジスト形成組成物（フォトレジスト組成物）または光反射防止膜形成組成物に一般的に使用されている有機溶媒、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、メチルエチルケトン、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、エトキシ酢酸エチル、ピルビン酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等に対する溶解性が低いものとなる。本発明の下層膜形成組成物より形成される下層膜は、レジストまたは光反射防止膜（下層膜の上層膜となる）の形成に用いられる塗布液に再溶解しないことが好ましく、塗布膜残存率が高いことが好ましい。

[0120] 架橋性化合物としては、特に制限はないが、少なくとも２個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。イソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシメチルアミノ基、及びアルコキシメチルアミノ基から選択される少なくとも１種の架橋形成置換基を２つ以上、例えば２～６個有する化合物を架橋性化合物として使用することができる

架橋性化合物としては、ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された窒素原子を２つ以上、例えば２～６個有する含窒素化合物が挙げられる。中でも架橋性化合物は、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基及びヘキシルオキシメチル基等の基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル、１，３－ビス（ヒドロキシメチル）尿素、１，１，３，３－テトラキス（ブトキシメチル）尿素、１，１，３，３－テトラキス（メトキシメチル）尿素、１，３－ビス（ヒドロキシメチル）－４，５－ジヒドロキシ－２－イミダゾリノン、及び１，３－ビス（メトキシメチル）－４，５－ジメトキシ－２－イミダゾリノン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカルボジイミド、ピペラジン、等の含窒素化合物が挙げられる。

また、架橋性化合物としては、三井サイテック（株）製メトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名サイメル３００、サイメル３０１、サイメル３０３、サイメル３５０）、ブトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名マイコート５０６、マイコート５０８）、グリコールウリル化合物（商品名サイメル１１７０、パウダーリンク１１７４）、メチル化尿素樹脂（商品名ＵＦＲ６５）、ブチル化尿素樹脂（商品名ＵＦＲ３００、Ｕ－ＶＡＮ１０Ｓ６０、Ｕ－ＶＡＮ１０Ｒ、Ｕ－ＶＡＮ１１ＨＶ）、大日本インキ化学工業（株）製尿素／ホルムアルデヒド系樹脂（商品名ベッカミンＪ－３００Ｓ、ベッカミンＰ－９５５、ベッカミンＮ）等の市販されている化合物を使用することができる。また、架橋性化合物としては、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－エトキシメチルアクリルアミド、及びＮ－ブトキシメチルメタクリルアミド等のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換されたアクリルアミド化合物またはメタ

クリルアミド化合物を使用して製造されるポリマーを用いることができる。

架橋性化合物は、一種の化合物のみを使用することができ、また、二種以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

これら架橋性化合物は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、コポリマーに含まれる糖誘導体部と架橋反応を起こすこともできる。

[0121] 架橋性化合物の含有量は、コポリマーの全質量に対し、１～５０質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましく、１～５質量％であることが特に好ましい。

[0122] 下層膜形成組成物には架橋反応を促進するための触媒として、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－トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ヒドロキシ安息香酸等の酸化合物を添加することができる。酸化合物としては、ｐ－トルエンスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、４－クロロベンゼンスルホン酸、４－ヒドロキシ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、ピリジニウム－１－ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸化合物を挙げることができる。また、２，４，４，６－テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、２－ニトロベンジルトシラート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、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酸発生剤を添加することができる。

これら酸化合物または酸発生剤の添加量は、コポリマー及び架橋性化合物の種類やその量等により変動するが、コポリマーの全質量に対して１０質量％以下であることが好ましく、０．０２～９質量％であることがより好ましく、０．０２～８質量％であることがさらに好ましく、０．０２～５質量％であることが特に好ましい。

[0123] ＜光反射防止剤＞

本発明では、下層膜形成組成物がさらに光反射防止剤を含むことが好ましい。

光反射防止剤の好ましい態様は、後述の光反射防止膜を形成する工程で用いられる材料の好ましい態様と同じである。

光反射防止剤の含有量は、コポリマーの全質量に対し、１～５０質量％であることが好ましく、１～２０質量％であることがより好ましく、１～１０質量％であることが特に好ましい。

[0124] ＜任意成分＞

また、下層膜形成組成物は、任意成分として、イオン液体や界面活性剤等をさらに含んでもよい。下層膜形成組成物にイオン液体を含有させることで、コポリマーと上記有機溶媒との相溶性を高めることができる。

下層膜形成組成物に界面活性剤を含有させることで、下層膜形成組成物の基板への塗布性を向上させることができる。また、下層膜形成組成物を用いてパターン形成する際に下層膜形成組成物に続いて塗布されるレジスト組成物等の塗布性を向上させることができる。好ましい界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤が挙げられる。

その他、既知のレオロジー調整剤や、接着補助剤など任意の材料を下層膜形成組成物に含めてもよい。

[0125] ［パターン形成方法］

パターン形成方法は、本発明の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程を含む。下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程は、基板上に下層膜形成組成物を塗布する工程であることが好ましい。

パターン形成方法は、本発明の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程に加えて、リソグラフィープロセスを含むことが好ましい。なお、本発明では、パターン形成方法は、下層膜に金属を導入する工程を含むことが好ましい。さらに、リソグラフィープロセスは、下層膜の上にレジスト膜を

形成する工程、および、レジスト膜および下層膜をエッチングするエッチング工程を含むことが好ましい。

[0126] パターン形成方法は、本発明の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程に加えて、さらに光反射防止膜を形成する工程を有していてもよい。特に下層膜形成組成物が光反射防止剤を含まない場合に、パターン形成方法が光反射防止膜を形成する工程を有することが好ましい。ただし、下層膜形成組成物が光反射防止剤を含む場合は、光反射防止膜を形成する工程を設けなくてもよい。

[0127] なお、基板上に下層膜形成組成物を塗布する工程と、レジスト膜を形成する工程の間に、基板上にガイドパターンを形成する工程をさらに含んでもよい。また、基板上にガイドパターンを形成する工程は、下層膜形成組成物を塗布する工程の前に設けられてもよい。ガイドパターンを形成する工程は、下層膜形成組成物を塗布する工程で形成された下層膜上にプレパターンを形成する工程である。

[0128] パターン形成方法は種々の製造方法に応用され得る。例えば、パターン形成方法は、半導体の製造工程で用いられてもよい。半導体の製造方法の例としては、半導体基板の上に上記パターン形成方法でパターンを形成する工程を含むことが好ましい。

[0129] ＜基板上に下層膜形成組成物を塗布する工程＞

本発明のパターン形成方法は、基板上に下層膜形成組成物を塗布する工程を含むことが好ましい。基板上に下層膜形成組成物を塗布する工程は、基板上に下層膜形成組成物を塗布し、下層膜を形成する工程である。

[0130] 基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ＳｉＮ、ＧａＮ、ＡｌＮ等の基板を挙げることができる。また、ＰＥＴ、ＰＥ、ＰＥＯ、ＰＳ、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、セルロースナノファイバーのような有機材料からなる基板を用いてもよい。

[0131] 基板と、下層膜は、この順で隣り合う層同士が直接接するように積層されることが好ましいが、各層の間には他の層が設けられていてもよい。例えば

、基板と下層膜の間にはアンカー層が設けられてもよい。アンカー層は、基板の濡れ性をコントロールする層であり、基板と下層膜の密着性を高める層である。また、基板と下層膜の間には、異なる材料からなる層が複数層挟まれていても良い。これらの材料としては、特に特定されるものではないが、例えばSiO_2、SiN，Al_2O_3、AlN、GaN、GaAs、W、SOC、SOGなどの無機材料や、市販されている接着剤のような有機材料を挙げることができる。

[0132] （塗布方法）

下層膜形成組成物の塗布方法は、特に限定されないが、例えば、下層膜形成組成物を基板上にスピンコート法等の公知の方法により塗布することができる。また、下層膜形成組成物を塗布した後には、露光及び／又は加熱することにより下層膜形成組成物を硬化させて下層膜を形成してもよい。この露光に用いられる放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等が挙げられる。また、塗膜を加熱する際の温度は、特に限定されないが、９０℃以上５５０℃以下が好ましい。なお、下層膜の膜厚は、特に限定されないが、１ｎｍ以上２００００ｎｍ以下であることが好ましく、１ｎｍ以上１００００ｎｍ以下であることがより好ましく、１ｎｍ以上５０００ｎｍ以下であることがさらに好ましく、１ｎｍ以上２０００ｎｍ以下であることが特に好ましい。

[0133] 基板に下層膜形成組成物を塗布する前には、基板を洗浄する工程を設けることが好ましい。基板表面を洗浄することにより下層膜形成組成物の塗布性が向上する。洗浄処理方法としては、従来公知の方法を利用でき、例えば酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、酸アルカリ処理、化学修飾処理等が挙げられる。

[0134] 下層膜を形成した後、下層膜形成組成物より下層膜の層を形成するために加熱処理（焼成）が行われることが好ましい。本発明では、加熱処理は、大気下でかつ比較的低温での加熱処理であることが好ましい。

加熱処理する条件としては、加熱処理温度６０℃～３５０℃、加熱処理時

間０．３～６０分間の中から適宜選択されることが好ましい。加熱処理温度１３０℃～２５０℃、加熱処理時間０．５～５分間であることがより好ましい。

[0135] 下層膜を形成した後、必要に応じて、溶剤等のリンス液を用いて下層膜をリンスしてもよい。リンス処理により、下層膜中の未架橋部分等が除去されるため、レジストなど下層膜の上に形成する膜の成膜性を高めることができる。

尚、リンス液は、未架橋部分を溶解し得るものであればよく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、乳酸エチル（ＥＬ）、シクロヘキサノン等の溶剤、又は市販のシンナー液等を用いることができる。

また、洗浄後は、リンス液を揮発させるため、ポストベークを行ってもよい。このポストベークの温度条件は、８０℃以上３００℃以下であることが好ましく、ベーク時間は、３０秒以上６００秒以下であることが好ましい。

[0136] 本発明の下層膜形成組成物より形成される下層膜は、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがあり、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層、すなわち、光反射防止膜として機能し得る。

下層膜をＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）を使用したリソグラフィープロセスで光反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物中には、アントラセン環又はナフタレン環を有する成分が含まれていることが好ましい。そして、下層膜をＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）を使用したリソグラフィープロセスで光反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物中には、ベンゼン環を有する化合物が含まれていることが好ましい。また、下層膜をＦ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）を使用したリソグラフィープロセスで光反射防止膜として使用する場合、下層膜形成組成物中には、臭素原子又はヨウ素原子を有する化合物が含まれていることが好ましい。

[0137] さらに、下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用を防止するための層、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影響を防止するための層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防止するための層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として機能することもできる。

また、下層膜形成組成物より形成される下層膜は、基板表面を平坦化するための平坦化材としても機能する。

[0138] ＜光反射防止膜を形成する工程＞

半導体の製造方法では、基板上に下層膜が形成される前後に有機系または無機系の光反射防止膜を形成する工程を設けてもよい。この場合、下層膜とは別にさらに光反射防止膜が設けられてもよい。

光反射防止膜の形成に使用される光反射防止膜組成物としては特に制限はなく、リソグラフィープロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができる。また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって光反射防止膜を形成することができる。光反射防止膜組成物としては、例えば、吸光性化合物とポリマーを主成分とする組成物、化学結合により連結した吸光性基を有するポリマーと架橋剤を主成分とする組成物、吸光性化合物と架橋剤を主成分とする組成物、及び、吸光性を有する高分子架橋剤を主成分とする組成物等が挙げられる。これらの光反射防止膜組成物はまた、必要に応じて、酸成分、酸発生剤成分、レオロジー調整剤等を含むことができる。吸光性化合物としては、光反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば用いることができ、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。ポリマーとしては、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール、アクリルポリマー等を挙げ

ることができる。化学結合により連結した吸光性基を有するポリマーとしては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環といった吸光性芳香環構造を有するポリマーを挙げることができる。

[0139] また、本発明の下層膜形成組成物が塗布される基板は、その表面にＣＶＤ法などで形成された無機系の光反射防止膜を有するものであってもよく、その上に下層膜を形成することもできる。

[0140] ＜レジスト膜を形成する工程＞

レジスト膜を形成する工程は、フォトレジストの層を形成する工程であることが好ましい。フォトレジストの層の形成は、特に制限はないが、周知の方法を採用することができる。例えば、フォトレジスト組成物溶液を下層膜上への塗布し、焼成することによってフォトレジストの層を形成することができる。

[0141] 下層膜の上に塗布、形成されるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。また、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、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などがある。例えば、シプレー社製、商品名ＡＰＥＸ－Ｅ、住友化学工業（株）製、商品名ＰＡＲ７１０、及び信越化学工業（株）製、商品名ＳＥＰＲ４３０等が挙げられる。

[0142] レジスト膜を形成する工程は、所定のマスクを通して露光を行う工程を含むことが好ましい。露光には、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）

、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）及びＦ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（ｐｏｓｔ　ｅｘｐｏｓｕｒｅ　ｂａｋｅ）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度７０℃～１５０℃、加熱時間０．３～１０分間の条件で行うことが好ましい

[0143] レジスト膜を形成する工程は、現像液によって現像を行う工程を含むことが好ましい。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。現像液としては、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例として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。現像の条件は、温度５～５０℃、時間１０～３００秒から適宜選択される。

[0144] なお、レジスト膜を形成する工程では、フォトレジストの代わりに自己組織化パターン形成材料を用いることができる。その場合には、例えばＰＳ－ＰＭＭＡのような材料を用いることができる。自己組織化パターン形成材料を用いる場合、自己組織化パターン形成材料層を形成した後、加熱処理を行って相分離させることが好ましい。加熱条件は加熱温度１００℃～３００℃、加熱時間０．１分～６０分間から適宜選択される。また、自己組織化パターン形成材料層を形成する前には、相分離性能を高めるような下地剤をさらに形成してもよい。また、フォトレジストの代わりにナノインプリント材料を用いることもできる。ナノインプリント材料を用いる場合、ナノインプリント材料層を形成した後、形成したいパターンと反転したパターンがあらかじめ掘り込まれているテンプレートを接触させ、ＵＶ照射あるいは加熱処理によって、ナノインプリント材料層に所望のパターンを形成することができる。

[0145] ＜エッチング工程＞

パターン形成方法では、上述したレジスト膜を形成する工程で形成されたレジスト膜のパターンを保護膜として、下層膜の除去及び半導体基板の加工が行なわれることが好ましい。このような工程をエッチング工程と呼ぶ。

エッチング工程において下層膜の一部を除去する方法としては、例えば、ケミカルドライエッチング、ケミカルウェットエッチング（湿式現像）等の反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）、スパッタエッチング、イオンビームエッチング等の物理的エッチング等の公知の方法が挙げられる。下層膜の除去は、例えば、テトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン（C_4F_8）、パーフルオロプロパン（C_3F_8）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、塩素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いたドライエッチングによって行われることが好ましい。

[0146] また、エッチング工程では、ケミカルウェットエッチング工程を採用することもできる。ウェットエッチングの手法としては、例えば酢酸と反応させて処理する方法、エタノールやｉ－プロパノールといったアルコールと水の混合溶液を反応させて処理する方法、ＵＶ光またはＥＢ光を照射した後に酢酸またはアルコールで処理する方法などが挙げられる。

[0147] 以上のようにしてパターンを形成することができるが、形成されるパターンとしては、ラインアンドスペースパターン、ホールパターン又はピラーパターンであることが好ましい。

[0148] 以上のようにして形成したパターンはマスクや型、ガイドとして用いることもできる。例えば、形成したパターンをマスクや型として、Ｓｉ基板上などにパターン形状をさらに加工することもできる。また、形成したパターンは、自己組織化パターン形成材料（ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ　Ａｓｓｅｍｂｌｙ　ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ；誘導自己組織化））を用いたパターン形成のガイドとしての利用されることも好ましい。

[0149] ＜金属を導入する工程＞

パターン形成方法は、ＳＩＳ法（Ｓｅｑｕｅｎｃｉａｌ Ｉｎｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ；逐次浸透合成）のような、下層膜のコポリマーの親水部（糖誘導体部）へ金属を導入する工程をさらに含むことが好ましい。導入する金属としては、Ｌｉ、Ｂｅ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｒｂ、Ｓｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｃｓ、Ｂａ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｐｏ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕなどが挙げられる。このようなプロセスは、例えばＪｏｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｖｏｌｕｍｅ２９， Ｎｕｍｂｅｒ５（２０１６）６５３－６５７に記載されている方法により行うことができる。また、金属を導入する工程では、金属錯体ガスを使用する方法、あるいは金属を含む溶液を塗布する方法を採用することができる。

[0150] 金属を導入する工程は、下層膜を形成した後に設けられることが好ましい。例えば、下層膜を形成した後に、レジスト膜を形成する工程、エッチング工程および下層膜に金属を導入する工程の順に設けることが好ましい。

実施例

[0151] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、ブロックコポリマーの実施例中のｐ、ｑ、ｌ、ｍ、ｋはそれぞれの重合部の連結数を示しているが、ランダムコポリマー実施例中のｐ、ｑ。ｌ、ｍ、ｎ、ｋはコポリマー中に含まれる構成単位数を示している。

[0152] ［糖の調製］

キシロオリゴ糖およびキシロースは特開２０１２－１００５４６を参考に

、木材パルプからの抽出を行うことで得た。

Ｄ－（＋）グルコースは和光純薬製のものを用いた。

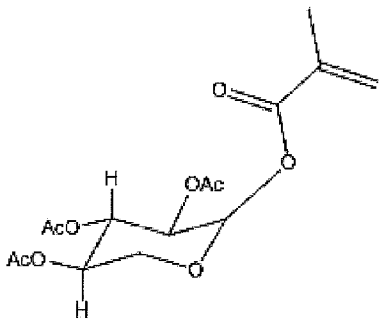
[0153] ［共重合体の合成］

＜コポリマー１の合成＞

（アセチル糖メタクリレート１の合成）

キシロース１０ｇを無水酢酸１２０ｇ、酢酸１６０ｇの混合溶液へ添加し、３０℃で２時間攪拌した。溶液のおよそ５倍量の冷水を攪拌しながらゆっくりと加え、２時間攪拌したのちに１晩静置した。フラスコ中でＴＨＦ２００ｍＬにエチレンジアミン０．６ｇと酢酸０．７ｇを加えて０℃にした溶液に、析出した結晶１０ｇを加え、４時間攪拌した。これを冷水５００ｍＬに注入し、ジクロロメタンで２回抽出した。この抽出物１０ｇ、ジクロロメタン１５０ｍＬ及びトリエチルアミン２．４ｇをフラスコに入れ、－３０℃に冷却した。塩化メタクリロイル１．４ｇを加えて２時間攪拌した。これを冷水１５０ｍＬに注入し、ジクロロメタンで２回抽出し、溶媒を濃縮することにより、アセチル糖メタクリレート１を８．１ｇ得た。得られたアセチル糖メタクリレート１の構造は以下のとおりである。

[化15]

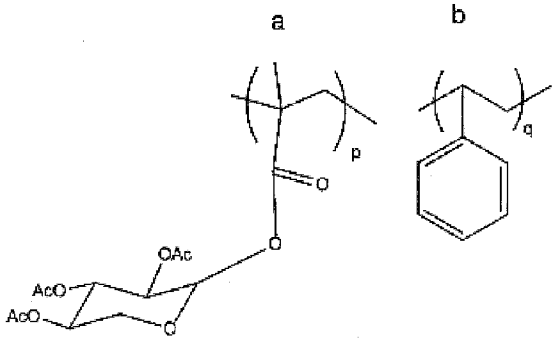


[0154] （ＰＳ－アセチル糖メタクリレート１ランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った

。次いで、スチレン３０ｇ、アセチル糖メタクリレート１（２７０ｇ）を加えて３０分間攪拌した。その後メタノール７ｇを加えて反応を停止させ、コポリマー１を得た。得られたコポリマー１に含まれるコポリマーの構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化16]



ｐ＝１４０、ｑ＝１６

[0155] ＜コポリマー２の合成＞

（アセチル糖メタクリレート２の合成）

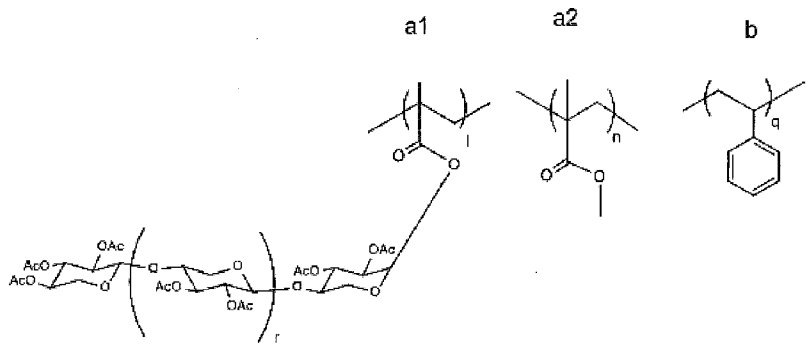
アセチル糖メタクリレート１の合成においてキシロースに代えて平均重合度３のキシロオリゴ糖を用いた以外は、アセチル糖メタクリレート１の合成と同様にしてアセチル糖メタクリレート２を合成した。

[0156] （ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２ランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。

次いで、スチレン３０ｇ、アセチル糖メタクリレート２（５０ｇ）、メチルメタクリレート３０ｇを加えて３０分間攪拌した。その後メタノール７ｇを加えて反応を停止し、コポリマー２を得た。得られたコポリマー２に含まれるコポリマーの構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化17]



q＝１２、ｎ＝５５、ｌ＝５５、ｒ＝１

[0157] ＜コポリマー３の合成＞

（アセチル糖メタクリレート３の合成）

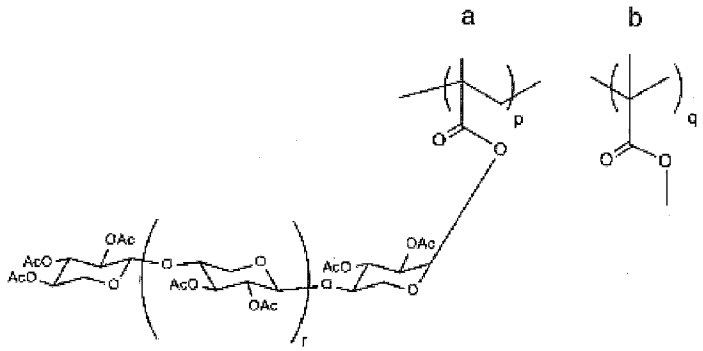
アセチル糖メタクリレート１の合成においてキシロースに代えて平均重合度５のキシロオリゴ糖を用いた以外は、アセチル糖メタクリレート１の合成と同様にしてアセチル糖メタクリレート３を合成した。

[0158] （メチルメタクリレート－アセチル糖メタクリレート３ランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。

次いで、アセチル糖メタクリレート３（３００ｇ）、メチルメタクリレート３０ｇを加えて３０分間攪拌した。その後メタノール１０ｇを加えて反応を停止させ、コポリマー３を得た。得られたコポリマー３に含まれるコポリマーの構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化18]



ｐ＝２４、ｑ＝２１３、ｒ＝３

[0159] ＜コポリマー４の合成＞

（アセチル糖メタクリレート４の合成）

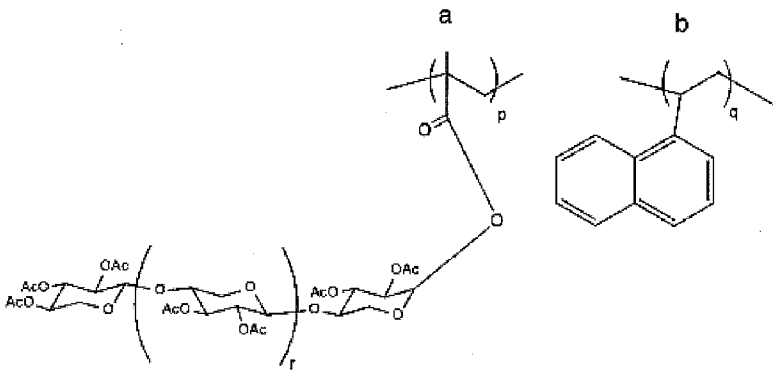
アセチル糖メタクリレート１の合成においてキシロースに代えて平均重合度４のキシロオリゴ糖を用いた以外は、アセチル糖メタクリレート１の合成と同様にしてアセチル糖メタクリレート４を合成した。

[0160] （ポリビニルナフタレン－アセチル糖メタクリレート４ランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン１０００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間撹拌後、脱水・脱気処理を行った。

次いで１－ビニルナフタレン（東京化成工業社製）を４８ｇ、アセチル糖メタクリレート４（９０ｇ）とメチルメタクリレート（和光純薬工業社製）２５ｇの混合物を加えて３０分間撹拌した。その後メタノール１４ｇを加えて反応を停止した。得られたランダムコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮し、コポリマー４を得た。得られたコポリマー４に含まれるコポリマーの構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化19]



ｐ＝３７、ｑ＝８６、ｒ＝２

[0161] ＜コポリマー５の合成＞

（アセチル糖スチレンの合成）

アセチル糖メタクリレート１の合成においてキシロースに代えて平均重合度３のキシロオリゴ糖を用いた以外は、アセチル糖メタクリレート１の合成と同様にしてアセチル糖を合成した。

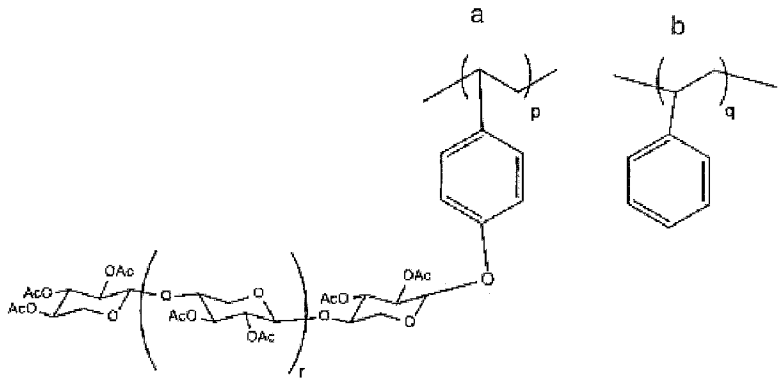
次いで、４－ビニルフェノール１０．８ｇ（９０ｍｍｏｌ）、アセチル糖３２．２ｇ（３２ｍｍｏｌ）および塩化亜鉛０．５ｇをかきまぜながらシリコン油浴中で１６０℃で、３０分加熱した。融解混合物を約６０℃に冷却し、ベンゼン２００ｍＬに溶かした。この溶液を水で２回、ついで水相がほぼ無色になるまで１Ｍ水酸化ナトリウムで洗浄し、続いて水で２回洗った後乾燥し、減圧濃縮することにより、アセチル糖スチレン２６．５ｇを得た。

[0162] （ＰＳ－アセチル糖スチレンランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いで、アセチル糖スチレン３００ｇ、ポリスチレン５００ｇの混合物を加えて３０分間攪拌した。その後メタノール１０ｇを加えて反応を停止させ、コポリマー５を得た。得られたコポリマー５に含まれるコポリマーの構成

単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化20]



ｐ＝５５、ｑ＝５５、ｒ＝１

[0163] ＜コポリマー６の合成＞

（アセチル糖メタクリレート５の合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間撹拌後、脱水・脱気処理を行った。次いで、アセチル糖メタクリレート１（３００ｇ）を加えて３０分間撹拌した。その後メタノール１０ｇを加えて反応を停止させ、アセチル糖メタクリレート５を得た。

[0164] （ポリ乳酸の合成）

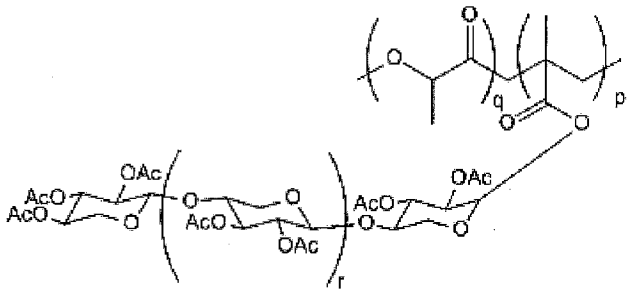
フラスコにＬ－乳酸９ｇを加え、脱気した後、アルゴン雰囲気下脱水トルエン（和光純薬社製）４０ｍｌ、２－エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）（シグマアルドリッチ社製）０．０７ｍＬを加え、９０℃で２４時間撹拌した。反応後、室温まで冷却し、メタノール５００ｍｌ加えて反応を停止させ、ポリ乳酸を得た。

[0165] （ポリ乳酸－アセチル糖メタクリレート５ブロックコポリマーの合成）

ブロックコポリマーは、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　Ｖｏｌ．３６，Ｎｏ．６，　２００３を参考に合成した。まず、ＤＭＦ１００ｍＬ中にアセ

チル糖メタクリレートポリマー５ｇ、ポリ乳酸を５ｇ入れ、還元剤として１００ｍｇのＮａＣＮＢＨ$_3$を加えた。６０℃で７日撹拌し、その間毎日ＮａＣＮＢＨ$_3$を１００ｍｇ追加した。続いて混合物を室温まで冷却し、沈殿させるために水を５００ｍＬ加えた。沈殿物をろ過し、数回冷水で洗浄し、過剰なアセチル糖を除去した。続いて、ろ過した固形分を真空乾燥し、コポリマー６を得た。得られたコポリマー６に含まれるコポリマーの構造は以下のとおりである。

[化21]



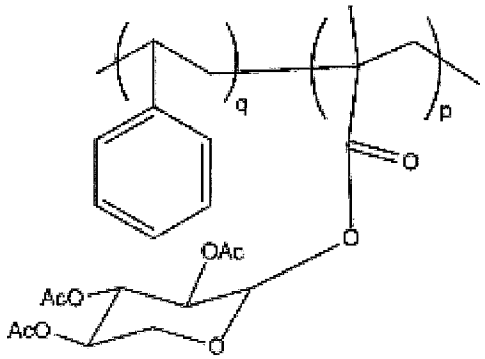
ｐ＝１０４、ｑ＝１５６

[0166] ＜コポリマー７の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖メタクリレート１ブロックコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いで、スチレン（和光純薬工業社製）を１８．８ｇ入れて１５分間攪拌し、さらにジフェニルエチレン（和光純薬工業社製）１ｇを加えて５分間攪拌、アセチル糖メタクリレート１を１８８ｇ加えて更に１５分間攪拌した。その後メタノール７ｇを加えて反応を停止した。得られたブロックコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮し、コポリマー７を得た。得られたコポリマー７に含まれるコポリマーの構造は以下のとおりである。

[化22]



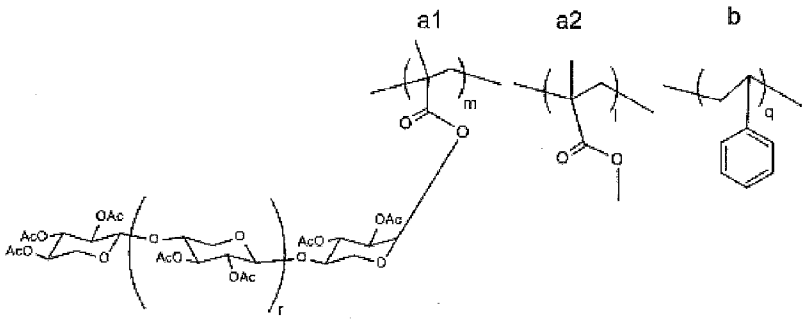
ｐ＝１９、ｑ＝３５３

[0167] ＜コポリマー８の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレートブロックコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン１０００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いでスチレン（和光純薬工業社製）を４８ｇ入れて１時間攪拌し、さらにジフェニルエチレン１ｇを加えて５分間攪拌し、アセチル糖メタクリレート２（９０ｇ）とメチルメタクリレート（和光純薬工業社製）２５ｇの混合物を加えて更に３０分間攪拌した。その後メタノール１４ｇを加えて反応を停止した。得られたブロックコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮し、コポリマー８を得た。得られたコポリマー８に含まれるコポリマーの構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化23]



ｌ＝２８０、ｍ＝１２０、ｑ＝２７８、ｒ＝３

[0168] ＜コポリマー９の合成＞

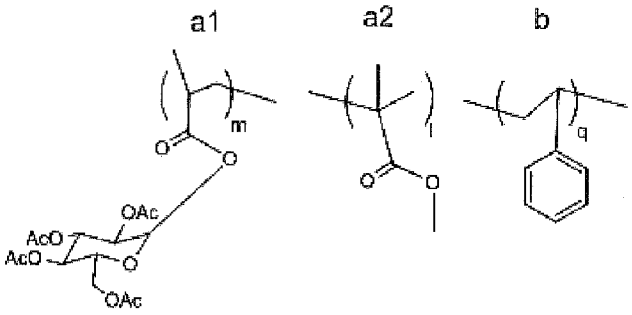
（アセチル糖メタクリレート６の合成）

アセチル糖メタクリレート１の合成において、キシロースをＤ－（＋）グルコースに変えた以外はアセチル糖メタクリレート１の合成と同様にしてアセチル糖メタクリレート６を合成した。

[0169] （ＰＳ－アセチル糖メタクリレート６ブロックコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン１０００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いでスチレン（和光純薬工業社製）を４８ｇ入れて１時間攪拌し、さらにジフェニルエチレン１ｇを加えて５分間攪拌し、アセチル糖メタクリレート６（９０ｇ）とメチルメタクリレート（和光純薬工業社製）２５ｇの混合物を加えて更に３０分間攪拌した。その後メタノール１４ｇを加えて反応を停止した。得られたブロックコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮し、コポリマー９を得た。得られたコポリマー９に含まれるコポリマーの構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化24]



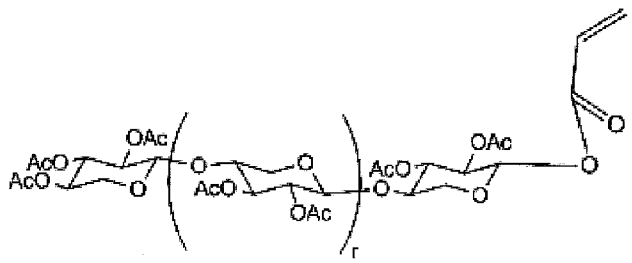
ｌ＝２９、ｍ＝２９、ｑ＝２３４

[0170] ＜コポリマー１０の合成＞

（アセチル糖アクリレートの合成）

アセチル糖メタクリレート２の合成において、塩化メタクリロイル１．４ｇを塩化アクリロイル１．３ｇ(東京化成工業社製)に代えた以外はアセチル糖メタクリレート２と同様にしてアセチル糖アクリレート　１．０ｇを合成した。

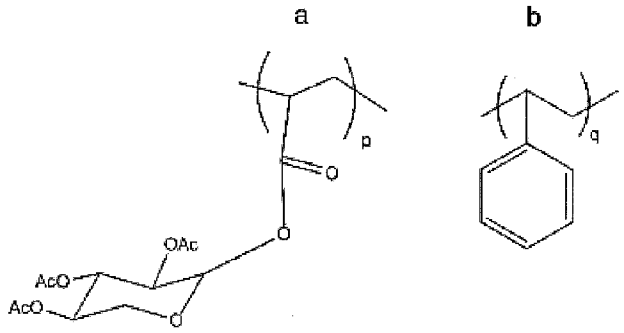
[化25]



[0171] （ＰＳ－アセチル糖アクリレートランダムコポリマーの合成）

（ＰＳ－アセチル糖メタクリレート１ランダムコポリマーの合成）においてアセチル糖メタクリレート２７０ｇを糖平均重合度１のアセチル糖アクリレート２３２ｇに代えた以外はコポリマー１の合成と同様にしてＰＳ－アセチル糖アクリレートランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化26]



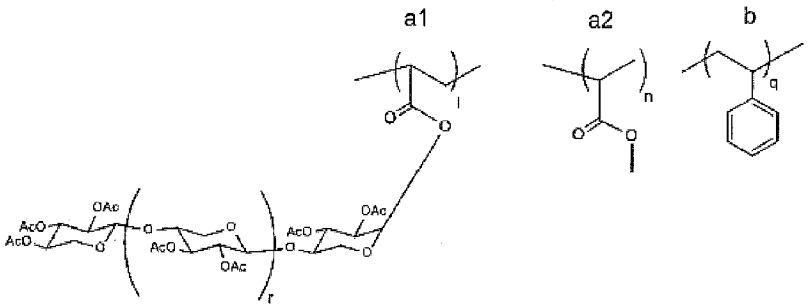
ｐ＝１４６、ｑ＝１６

[0172] ＜コポリマー１１の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－メチルアクリレートランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレートランダムコポリマーの合成において、アセチル糖メタクリレート２　５０ｇをアセチル糖アクリレート４０ｇ、メチルメタクリレート３０ｇをメチルアクリレート２２ｇに代えた以外はコポリマー８の合成方法と同様にして、ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－メチルアクリレートランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、bの構造は以下のとおりである。

[化27]



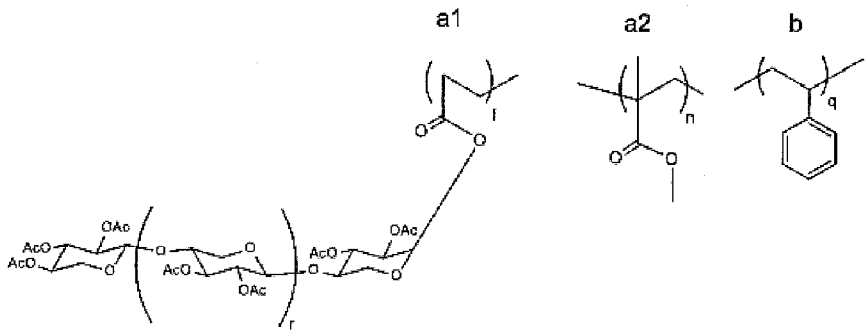
ｑ＝１３、ｌ＝５７、ｎ＝５７、ｒ＝１

[0173] ＜コポリマー１２の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－メタクリル酸ランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖アクリレート－メチルアクリレートランダムコポリマーにおいて、メチルメタクリレート３０ｇをメタクリル酸２６ｇ（東京化成工業社製）に代えた以外はコポリマー１１と同様にして、ＰＳ－アセチル糖アクリレート－メタクリル酸ランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化28]



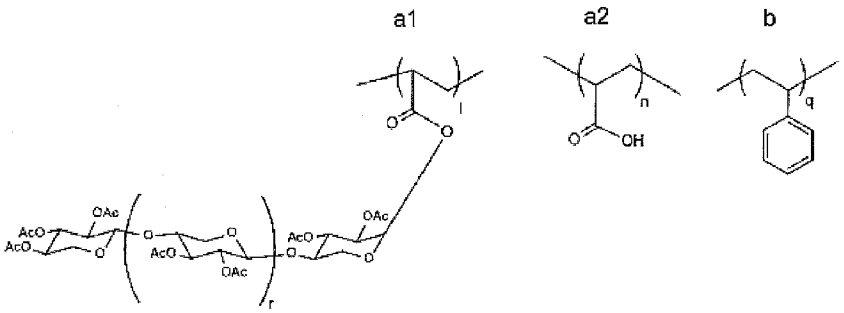
ｑ＝４６、ｎ＝５４、ｌ＝５４、ｒ＝１

[0174] ＜コポリマー１３の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－アクリル酸ランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖アクリレート －メタクリル酸　ランダムコポリマーの合成において、メタクリル酸２６ｇをアクリル酸１５ｇ（和光純薬工業社製）に代えた以外はコポリマー１２と同様にして、ＰＳ－アセチル糖アクリレート－アクリル酸ランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化29]



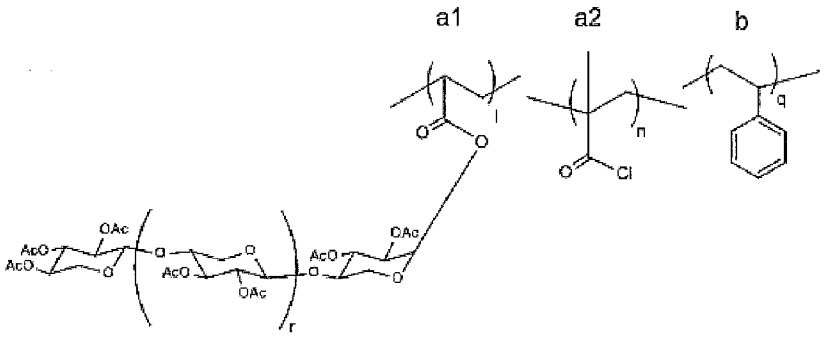
ｑ＝１３、ｎ＝５７、ｌ＝５７、ｒ＝１

[0175] ＜コポリマー１４の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－メタクリル酸塩化物ランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－メチルメタクリレートランダムコポリマーの合成において、メチルメタクリレート３０ｇをメタクリル酸塩化物３５ｇ（東京化成工業社製）に代えた以外は同様にして、ＰＳ－アセチル糖アクリレート－ｒａｎ－メタクリル酸塩化物ランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化30]



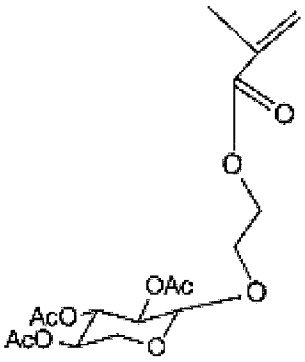
ｑ＝３０、ｎ＝１０、ｌ＝６０、ｒ＝１

[0176] ＜コポリマー１５の合成＞

（アセチル糖エチルメタクリレートの合成）

アセチル糖メタクリレート１の合成において、塩化メタクリロイル１．４ｇを1－クロロエチルメタクリレート１．８ｇ(Ａｌｆａ　Ａｅｓｅｒ社製)に代えた以外はアセチル糖メタクリレート２と同様にしてアセチル糖エチルメタクリレート　１．１ｇを合成した。

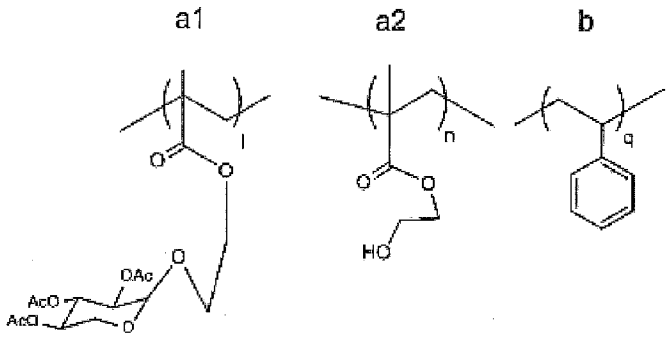
[化31]



[0177] （ＰＳ－アセチル糖エチルメタクリレート－ｒａｎ－ヒドロキシエチルメタクリレートランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－メチルメタクリレートランダムコポリマーの合成において、アセチル糖メタクリレート２　５０ｇをアセチル糖エチルメタクリレート５５ｇ、メチルメタクリレート３０ｇをヒドロキシエチルメタクリレート３５ｇ（東京化成工業社製）に代えた以外はコポリマー８と同様にして、ＰＳ－アセチル糖エチルメタクリレート－ｒａｎ－ヒドロキシエチルメタクリレートランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、ｂの構造は以下のとおりである。

[化32]



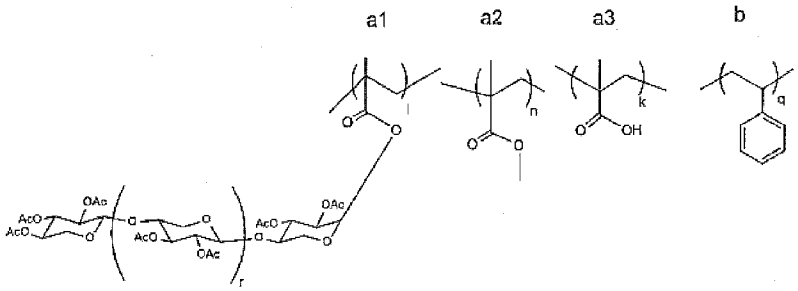
ｑ＝１４５、ｎ＝７２、ｌ＝７２

[0178] ＜コポリマー１６の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレート－ｒａｎ－メタクリル酸ランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン１０００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液１３ｇを加え、５分間撹拌後、脱水・脱気処理を行った。次いでスチレンを３０ｇ、アセチル糖メタクリレート２（９０ｇ）、メチルメタクリレート２５ｇ、メタクリル酸５ｇの混合物を加えて更に２時間撹拌した。そのその後メタノール５０ｇを加えて反応を停止した。得られたランダムコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮し、コポリマー１６を得た。構成単位ａ１、ａ２、ａ３、ｂの構造は以下のとおりである。

[化33]



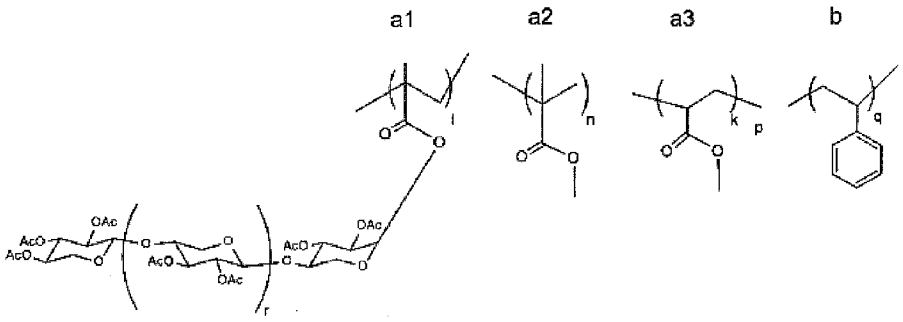
ｑ＝４７、ｎ＝４７、ｌ＝４７、ｋ＝４７、ｒ＝１

[0179] ＜コポリマー１７の合成＞

（ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレート－ｒａｎ－メチルアクリレートの合成）

ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレート－ｒａｎ－メタクリル酸ランダムコポリマーの合成において、メタクリル酸５ｇをメチルアクリレート１０ｇに代えた以外はコポリマー１６と同様にして、ＰＳ－アセチル糖メタクリレート２－ｒａｎ－メチルメタクリレート－ｒａｎ－メチルアクリレートランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ１、ａ２、ａ３、ｂの構造は以下のとおりである。

[化34]



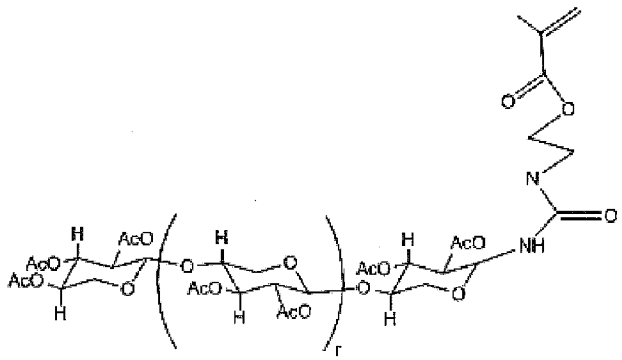
ｑ＝４７、ｎ＝４７、ｌ＝４７、ｋ＝４７、ｒ＝１

[0180] ＜コポリマー１８の合成＞

（アセチル糖メタクリレート７の合成）

キシロオリゴ糖（平均重合度４）３３ｇを水１５０ｍＬに溶かし、炭酸水素アンモニウム（和光純薬工業社製）を２８．５ｇずつ２４時間ごと４回加え、３７℃で９６時間攪拌した。その後、蒸留水２００ｍＬを加え、２０ｍＬまで水を留去した後、１５０ｍＬの水を加え、１０ｍＬまで濃縮した。これをアンモニア臭が消失するまで繰り返し、凍結乾燥後、白色固体を得た。この物質を１ｘ１０$^{-3}$ＭのＫＯＨ水溶液５０ｍＬに溶解させ、２－イソシアネートエチルメタクリレート（和光純薬工業社製）を１０．４ｇ加え、３℃に保ったまま１２時間激しく撹拌した。析出した白色固体を除去したのち、ろ液を５０ｍＬのジエチルエーテルを用いて４回洗浄し、凍結乾燥を行った。この後、得られた白色固体を水２ｍＬ，メタノール１０ｍＬの混合溶液に溶解させ、アセトン２００ｍＬの混合溶液に滴下し冷却した。その後フィルター濾過し減圧乾燥することにより、２－（メタクリロイロキシ）エチルウレイドキシロオリゴ糖を得た。この糖メタクリレート１０ｇに、無水酢酸１２０ｇを２時間反応させた。その後、３３％酢酸マグネシウム溶液で反応を停止させ、純水を加えて析出させることにより、アセチル糖メタクリレート７を得た。

[化35]

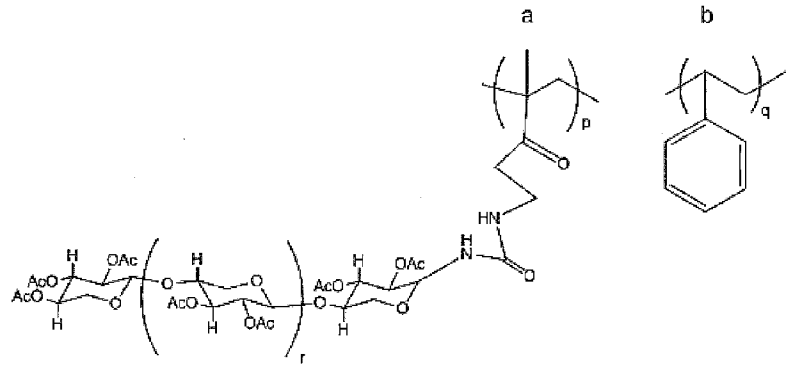


ｒ＝２

[0181] （ＰＳ－アセチル糖メタクリレート７ランダムコポリマーの合成）

ＰＳ－アセチル糖メタクリレート１ランダムコポリマーの合成において、アセチル糖メタクリレート１をアセチル糖メタクリレート７　１５ｇに代えた以外はコポリマー１の合成と同様にして、ＰＳ－アセチル糖メタクリレート７ランダムコポリマーを合成した。構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化36]



ｐ＝４０、ｑ＝２７、ｒ＝２

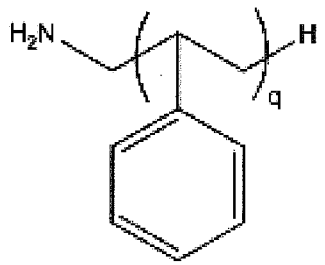
[0182] ＜コポリマー１９の合成＞

（ポリスチレン）

ポリスチレンとして、下記の構造を有するＡｍｉｎｏ－ｔｅｒｍｉｎａｔｅｄ　ＰＳ（Ｍｗ＝１２３００Ｄａ、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０２、ポリマーソー

ス社製）を使用した。

[化37]



[0183]（アセチル糖の合成）

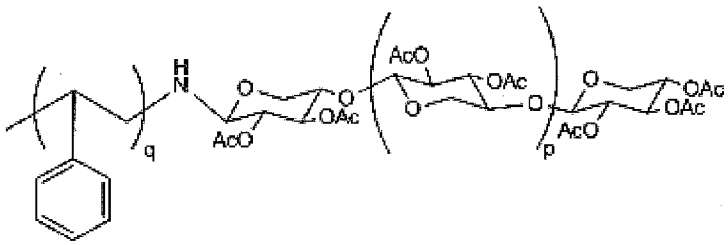
キシロオリゴ糖（平均糖鎖長８０）１０ｇを無水酢酸１２０ｇ、ピリジン１５０ｇの混合溶液へ添加し、３０℃で１７時間攪拌した。溶液のおよそ５倍量の冷水を攪拌しながらゆっくりと加え、３０分攪拌することにより、キシロースアセチル誘導体であるアセチル糖を合成した。

[0184]（ＰＳ－アセチル糖ブロックコポリマーの合成：カップリング反応）

ブロックコポリマーは、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　Ｖｏｌ．３６，Ｎｏ．６，　２００３を参考に合成した。まず、ＤＭＦ１００ｍＬ中にアセチル糖を２０ｇ、Ａｍｉｎｏ－ｔｅｒｍｉｎａｔｅｄ　ＰＳを４００ｍｇ入れ、還元剤として８０ｍｇのＮａＣＮＢＨ$_3$を加えた。６０℃で７日撹拌し、その間毎日ＮａＣＮＢＨ$_3$を８０ｍｇ追加した。続いて混合物を室温まで冷却し、沈殿させるために水を４００ｍＬ加えた。沈殿物をろ過し、数回冷水で洗浄し、過剰なアセチル糖を除去した。続いて、ろ過した固形分を真空乾燥し、ベージュ色粉末のアセチル糖－ポリスチレンブロックコポリマー（コポリマー１９）を６５０ｍｇ得た。

得られたコポリマー１９に含まれるコポリマーの構造は以下のとおりである。

[化38]



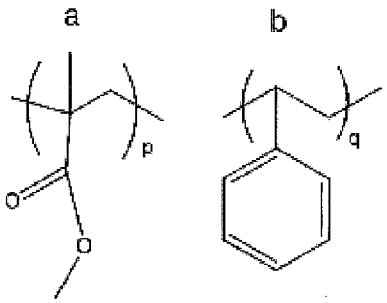
ｐ＝１３１、ｑ＝１５４

[0185] ＜コポリマー２０の合成＞

（ＰＳ－メチルメタクリレートランダムコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン５００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いで、スチレン３０ｇ、メチルメタクリレート３０ｇを加えて３０分間攪拌した。その後メタノール７ｇを加えて反応を停止しコポリマー２０を得た。構成単位ａ、ｂの構造は以下のとおりである。

[化39]



ｐ＝５０、ｑ＝４４８

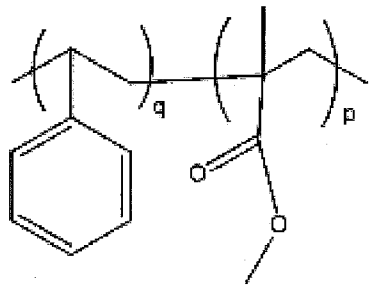
[0186] ＜コポリマー２１の合成＞

（ＰＳ－メチルメタクリレートブロックコポリマーの合成）

フラスコにテトラヒドロフラン１０００ｍＬ、塩化リチウムの２．６質量％ＴＨＦ溶液（東京化成工業社製）９２ｇを加え、アルゴン雰囲気下で－７８℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムの１５．４質量％濃度ヘキサン溶液

（東京化成工業社製）１３ｇを加え、５分間攪拌後、脱水・脱気処理を行った。次いで、スチレンを４８ｇ入れて１時間攪拌し、さらにジフェニルエチレン１ｇを加えて５分間攪拌し、メチルメタクリレート（和光純薬工業社製）７０ｇを加えて更に３０分間攪拌した。その後メタノール１４ｇを加えて反応を停止した。得られたブロックコポリマーを洗浄、ろ過、濃縮して５５ｇのＰＳ－メチルメタクリレートブロックコポリマー（コポリマー２１）を得た。

[化40]



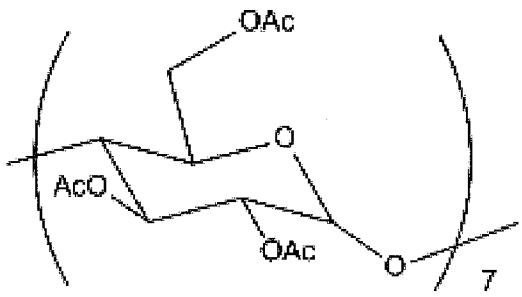
ｐ＝２４５、ｑ＝２４５

[0187] ＜ポリマー２２の合成＞

（アセチルシクロデキストリン）

アセチルシクロデキストリンであるトリアセチル－β－シクロデキストリン（東京化成工業社製）を用意し、ポリマー２２とした。ポリマー２２の構造は以下のとおりである。

[化41]



[0188] ［コポリマーの分析］

＜重量平均分子量＞

コ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ム（ＧＰＣ）法にて測定した。

ＧＰＣカラム：Ｓｈｏｄｅｘ　Ｋ－８０６Ｍ／Ｋ－８０２連結カラム（昭和電工社製）

カラム温度：４０℃

移動層：クロロホルム

検出器：ＲＩ

なお、ブロックコポリマーを合成する際には、まず最初のブロック（重合部ｂ）を重合してから一部を取り出してＧＰＣ法を用いて重合度を確認し、その後次のブロック（重合部ａ）を重合してから同様にＧＰＣ法で重合度を確認することにより、狙いの重合度、平均分子量のブロックコポリマーができていることを確認した。ランダムコポリマーを合成する際には、すべて重合が終了してから、ＧＰＣ法で重合度を確認することにより、狙いの重合度、平均分子量のランダムコポリマーができていることを確認した。

各コポリマーの分子量は重量平均分子量Ｍｗが５０，０００となるように調製した。

[0189] ＜重合部ａ（親水部）：重合部ｂ（疎水部）比率＞

^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、コポリマーの重合部ａと重合部ｂのユニット比率（モル比）を求めて、算出した。

[0190] ＜糖誘導体部の含有率＞

糖誘導体部の含有率は、下記式によって求めた。

糖誘導体部の含有率（質量％）＝糖由来単位の重合度×糖誘導体分子量×重合度ａのユニット数／コポリマーの重量平均分子量

重合度ａのユニット数は、コポリマーの重量平均分子量とユニット比、各構造の分子量から算出した。

[0191] 各コポリマーの構造を下記表１にまとめた。

[表1]

	構成a	構成b	ポリマー	構成a：構成b 比率(モル比)	糖誘導体部 含有率 (質量%)
コポリマー1	アセチル糖 メタクリレート1	スチレン	ランダム	90:10	72
コポリマー2	アセチル糖 メタクリレート2	スチレン	ランダム	90:10	76
コポリマー3	アセチル糖 メタクリレート3	メチルメタクリレート	ランダム	10:90	53
コポリマー4	アセチル糖 メタクリレート4	ビニルナフタレン	ランダム	30:70	67
コポリマー5	アセチル糖スチレン	スチレン	ランダム	50:50	75
コポリマー6	アセチル糖 メタクリレート5	乳酸	ブロック	40:60	53
コポリマー7	アセチル糖 メタクリレート1	スチレン	ブロック	5:95	10
コポリマー8	アセチル糖 メタクリレート-ran-メチルメタクリレート	スチレン	ブロック	20:80	6
コポリマー9	アセチル糖 メタクリレート6	スチレン	ブロック	20:80	19
コポリマー10	アセチル糖 アクリレート	スチレン	ランダム	90:10	75
コポリマー11	アセチル糖アクリレート-ran-メチルアクリレート	スチレン	ランダム	90:10	78
コポリマー12	アセチル糖アクリレート-ran アクリル酸	スチレン	ランダム	70:30	58
コポリマー13	アセチル糖アクリレート-ran-メタクリル酸	スチレン	ランダム	90:10	79
コポリマー14	アセチル糖アクリレート-ran-メタクリル酸塩化物	スチレン	ランダム	70:30	83
コポリマー15	アセチル糖エチルメタクリレート-ran-ヒドロキシエチルメタクリレート	スチレン	ランダム	50:50	38
コポリマー16	アセチル糖メタクリレート-ran-メチルメタクリレート-ran-メタクリル酸	スチレン	ランダム	25:75	65
コポリマー17	アセチル糖メタクリレート-ran-メチルメタクリレート-ran-メチルアクリレート	スチレン	ランダム	25:75	65
コポリマー18	アセチル糖 メタクリレート7	スチレン	ランダム	60:40	72
コポリマー19	アセチル糖	スチレン	ブロック	46:54	68
コポリマー20	メチル メタクリレート	スチレン	ランダム	90:10	0
コポリマー21	メチル メタクリレート	スチレン	ブロック	50:50	0
ポリマー22	アセチルデキストリン	—	—	—	100

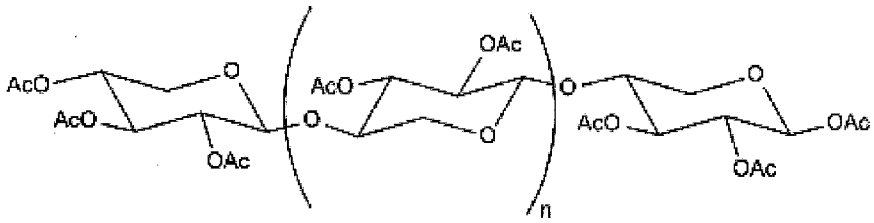
[0192] [糖誘導体の合成]

＜糖誘導体１の合成＞

キシロトリオース１０ｇをピリジン１１０ｇに溶解し、無水酢酸７０ｇを加え、３０℃、１７時間反応させた。反応終了後、冷水を５００ｇ加えることで白色のキシロトリオースアセチル誘導体（糖誘導体１）を得た。ＦＴ－ＩＲにて、－ＯＨ基由来の３２００ｃｍ$^{-1}$付近の吸収スペクトルが消失し、Ｃ

＝Ｏ基由来の１７５２ｃｍ$^{-1}$付近の吸収スペクトルが発現していることを確認した。糖誘導体１の構造は以下の構造式でｎ＝１の場合である。

[化42]



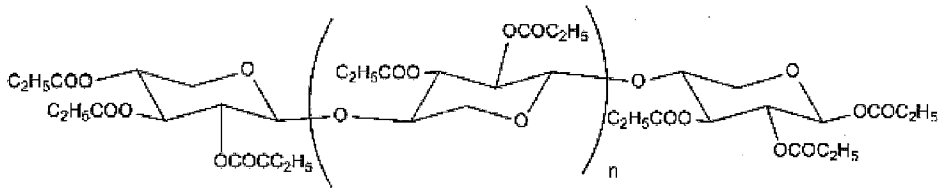
[0193] ＜糖誘導体２の合成＞

糖誘導体１の合成において、原料をキシロトリオース１０ｇからキシロヘプタオース１０ｇに変更した以外は同様の合成法で、キシロヘプタオースアセチル誘導体である糖誘導体２を得た。糖誘導体１の構造は上記の構造式でｎ＝３の場合である。

[0194] ＜糖誘導体３の合成＞

糖誘導体１の合成において、原料をキシロトリオース１０ｇからキシロデカオース１０ｇに変更し、無水酢酸７０ｇを無水プロピオン酸１００ｇに変更した以外は同様の合成法で、キシロデカオースプロピル誘導体である糖誘導体３を得た。糖誘導体３の構造は以下の構造式でｎ＝８の場合である。

[化43]

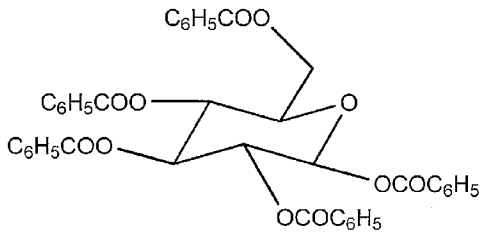


[0195] ＜糖誘導体４の合成＞

糖誘導体１の合成において、原料をキシロトリオース１０ｇからグルコース１２ｇに変更し、無水酢酸７０ｇを無水安息香酸１２０ｇに変更し、冷水５００ｇからジエチルエーテル３００ｇに変更した以外は同様の合成法で、グルコースアセチル誘導体である糖誘導体４を得た。糖誘導体４の構造は以

下の構造である。

[化44]



[0196] 各糖誘導体の構造を下記表２にまとめた。

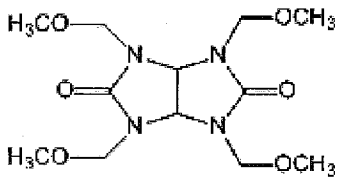
[表2]

	単糖の構造	糖鎖長	誘導体
糖誘導体1	キシロース	3	アセチル
糖誘導体2	キシロース	5	アセチル
糖誘導体3	キシロース	10	プロピル
糖誘導体4	グルコース	1	ベンゾイル

[0197] ［架橋性化合物］

架橋性化合物として、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル（東京化成工業社製）を準備した。

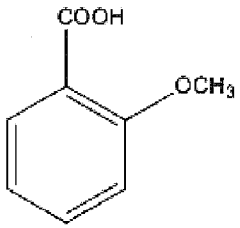
[化45]



[0198] ［光反射防止剤］

光反射防止剤として、２－メトキシ安息香酸（東京化成工業社製）を準備した。

[化46]



[0199] ［コポリマーの評価］

＜コポリマー溶解度の算出＞

サンプル瓶に秤量したコポリマー０．１ｇを入れ、有機溶媒としてＰＧＭＥＡを徐々に加えながら（有機溶媒は最大１９．９ｇまで）攪拌した。有機溶媒の液温は２５℃とし、目視にて溶液が透き通った時点で溶解したとみなし、添加した有機溶媒の質量からコポリマー溶解度を算出した。

コポリマー溶解度（％）＝コポリマーの質量／溶解したときの有機溶媒の質量×１００

得られた結果を下記表３に記載した。コポリマー溶解度は１％以上で良好であると評価した。コポリマー溶解度は２％以上であることがより好ましく、３％以上であることがさらに好ましく、４％以上であることが特に好ましい。

[0200] ［実施例１～２５、比較例１～３］

＜下層膜形成組成物サンプルの調製＞

コポリマー５０ｍｇおよび下記表３に記載の添加剤（糖誘導体、架橋性化合物、光反射防止剤）をＰＧＭＥＡ１ｍＬに溶解し、各実施例および比較例の下層膜形成組成物サンプルを得た。

糖誘導体を添加する場合は、コポリマーの全質量に対し、固形分重量が１０質量％となるように添加した。

架橋性化合物を添加する場合は、コポリマーの全質量に対し、固形分重量が２質量％となるように添加した。

光反射防止剤を添加する場合は、コポリマーの全質量に対し、固形分重量が５質量％となるように添加した。

[0201] ＜下層膜形成組成物の金属導入率の評価＞

得られた下層膜形成組成物を２インチのシリコンウエハー基板上にスピンコーティングした。膜厚が２００ｎｍとなるように塗布した後、ホットプレート上において２３０℃で５分間焼成し、下層膜サンプルを形成した。

このようにして形成した下層膜サンプルをＡＬＤ（原子層堆積装置：ＰＩＣＵＳＡＮ社製　ＳＵＮＡＬＥ　Ｒ－１００Ｂ）に入れ、９５℃にてＡＩ（CH_3）$_3$ガスを導入した後、水蒸気を導入した。この操作を３回繰り返すことで、下層膜にAI_2O_3を導入した。

AI_2O_3導入後の下層膜サンプルを電子顕微鏡ＪＳＭ７８００Ｆ（日本電子製）にて、ＥＤＸ分析（エネルギー分散型Ｘ線分析）を行い、ＡＩ成分の比率を算出した。

得られた結果を下記表３に記載した。金属導入率は５％以上で良好であると評価した。金属導入率は１０％以上であることがより好ましく、２０％以上であることがさらに好ましく、２５％以上であることが特に好ましい。

[0202] ＜塗布膜残存率の算出＞

得られた下層膜形成組成物を２インチのシリコンウエハー基板上にスピンコーティングした。膜厚が２００ｎｍとなるように塗布した後、ホットプレート上で２１０℃２分間焼成し、下層膜サンプルを形成した。

下層膜形成組成物塗布を塗布した洗浄前の下層膜サンプルに対して、フォト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アセテートを、スピンコーターにより１０００ｒｐｍで３０秒間塗布して、洗浄を行った。その後、ホットプレート上において大気中で２１０℃で２分間焼成し、洗浄後の下層膜を得た。

洗浄前後の塗布膜厚を段差計にて測定し、塗布膜残存率を以下のように求めた。

塗布膜残存率（％）＝洗浄後の下層膜の膜厚（μｍ）／洗浄前の下層膜の膜厚（μｍ）×１００

得られた結果を下記表３に記載した。塗布膜残存率は８０％以上で良好で

あると評価した。塗布膜残存率は８５％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましく、９５％以上であることが特に好ましい。

[0203] ＜耐割れ性の評価＞

得られた下層膜形成組成物を２インチのシリコンウエハー基板上にスピンコーティングした。膜厚が２００ｎｍとなるように塗布した後、ホットプレート上で２１０℃２分間焼成し、下層膜サンプルを形成した。

下層膜サンプルの上に、ＡｒＦエキシマレーザーリソグラフィー用のフォトレジストをスピンコーティングした。膜厚は１５０ｎｍとなるように塗布し、その後、ホットプレート上で１００℃１分間焼成した。その際、塗布膜の割れが生じていないか目視で確認した。

〇：塗布膜の割れが生じていない（表面が均一な状態）

×：塗布膜の割れが生じている（表面にひび割れが確認できる）

[0204] ＜エッチング加工性の評価＞

得られた下層膜形成組成物を２インチのシリコンウエハー基板上にスピンコーティングした。膜厚が２００ｎｍとなるように塗布した後、ホットプレート上で２１０℃２分間焼成し、下層膜サンプルを形成した。

ＡｒＦエキシマレーザー露光機にてラインアンドスペース（ライン幅５０ｎｍ、スペース幅５０ｎｍ）の形状となるようにマスクし、露光を行った。その後、ホットプレート上において６０℃で１分間焼成した後、現像液を浸漬することで、ラインアンドスペースパターンを作製した。

ＩＣＰプラズマエッチング装置（東京エレクトロン社製）にて、基板を酸素プラズマ処理（１００ｓｃｃｍ、４Ｐａ、１００Ｗ、３００秒間）することで、フォトレジストが除去され、下層膜にラインアンドスペースパターンが形成された。その後、下地膜形成組成物の金属導入率の評価と同様にして、下層膜サンプルに金属導入した。このパターンをマスクとして、トリフルオロメタンガスを使用してシリコン基板へのエッチングを行った。

トリフルオロメタン処理した基板のパターン形成表面を走査型電子顕微鏡

（ＳＥＭ）ＪＳＭ７８００Ｆ（日本電子製）で、加速電圧１．５ｋＶ、エミッション電流３７．０μＡ、倍率１００，０００倍で観察し、エッチング加工性の状態を確認した。エッチング加工性の状態については、下記の評価基準で評価を行った。

○：パターンがＳＥＭの１視野でラインの倒れがない状態である。

？：パターンが一部でもラインが倒れている、または歪んだ構造になった状態である。

得られた結果を下記表３に記載した。

[0205] [表3]

	コポリマー	糖誘導体	架橋性化合物	光反射防止剤	溶解度	塗布膜残存率	金属導入率	耐割れ性	エッチング加工性
実施例１	コポリマー１	なし	なし	なし	3.0%	85%	28%	○	○
実施例２	コポリマー２	なし	なし	なし	6.2%	82%	23%	○	○
実施例３	コポリマー３	なし	なし	なし	2.3%	80%	25%	○	○
実施例４	コポリマー４	なし	なし	なし	3.3%	89%	23%	○	○
実施例５	コポリマー５	なし	なし	なし	2.2%	80%	30%	○	○
実施例６	コポリマー６	なし	なし	なし	4.3%	85%	26%	○	○
実施例７	コポリマー７	なし	なし	なし	4.0%	81%	15%	○	○
実施例８	コポリマー８	なし	なし	なし	7.0%	84%	8%	○	○
実施例９	コポリマー９	なし	なし	なし	2.5%	82%	20%	○	○
実施例１０	コポリマー１０	なし	なし	なし	2.5%	81%	25%	○	○
実施例１１	コポリマー１１	なし	なし	なし	3.1%	83%	26%	○	○
実施例１２	コポリマー１２	なし	なし	なし	2.1%	81%	15%	○	○
実施例１３	コポリマー１３	なし	なし	なし	2.2%	84%	22%	○	○
実施例１４	コポリマー１４	なし	なし	なし	2.0%	80%	11%	○	○
実施例１５	コポリマー１５	なし	なし	なし	12.0%	80%	22%	○	○
実施例１６	コポリマー１６	なし	なし	なし	5.5%	85%	23%	○	○
実施例１７	コポリマー１７	なし	なし	なし	6.0%	88%	23%	○	○
実施例１８	コポリマー１８	なし	なし	なし	3.3%	83%	24%	○	○
実施例１９	コポリマー１９	なし	なし	なし	2.1%	81%	30%	○	○
実施例１１	コポリマー１	糖誘導体１	なし	なし	3.0%	90%	35%	○	○
実施例１２	コポリマー１	糖誘導体２	なし	なし	3.0%	93%	37%	○	○
実施例１３	コポリマー１	糖誘導体３	なし	なし	3.0%	98%	31%	○	○
実施例１４	コポリマー１	糖誘導体４	なし	なし	3.0%	91%	29%	○	○
実施例１５	コポリマー１	糖誘導体１	あり	なし	3.0%	95%	34%	○	○
実施例１６	コポリマー１	糖誘導体１	あり	あり	3.0%	95%	34%	○	○
比較例１	コポリマー２０	なし	なし	なし	6.5%	70%	3%	○	×
比較例２	コポリマー２１	糖誘導体１	あり	なし	7.1%	77%	4%	○	×
比較例３	ポリマー２２	なし	あり	なし	0.7%	65%	15%	×	○

[0206] 表３に示したとおり、各実施例の下層膜形成組成物においては、コポリマーの有機溶媒に対する溶解度が高かった。また、各実施例の下層膜形成組成物は、大気下でかつ比較的低温での加熱処理で割れにくい下層膜を形成でき、塗布膜残存率が高い下層膜を形成できた。さらに、実施例２０～２０より

、糖誘導体を加えることでさらに塗布膜残存率の高い下層膜が得られることがわかった。さらに、実施例２４および２５より、架橋性化合物を加えることでさらにさらに塗布膜残存率の高い下層膜が得られることがわかった。なお、いずれの実施例においても高い金属導入率となり、エッチング加工性が良好であった。

比較例１および２においては塗布膜残存率が低い結果であった。なお、金属導入率が低く、エッチング加工性も良好ではなかった。

比較例３においてはコポリマーの有機溶媒に対する溶解度が低い結果であった。なお、コポリマーの溶解度が低い結果、塗布膜の膜厚が十分に得られなかった。

請求の範囲

[請求項1] コポリマーおよび有機溶媒を含み、

前記コポリマーが重合部ａおよび重合部ｂを有し、

前記重合部ａが糖誘導体部を有し、

前記糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、

前記重合部ｂは糖誘導体部を有さず、

パターン形成に用いる下層膜形成用である、下層膜形成組成物。

[請求項2] 前記糖誘導体部がセルロース誘導体部、ヘミセルロース誘導体部またはキシロオリゴ糖誘導体部である、請求項１に記載の下層膜形成組成物。

[請求項3] さらに糖誘導体を含む、請求項１または２に記載の下層膜形成組成物。

[請求項4] さらに架橋性化合物を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の下層膜形成組成物。

[請求項5] さらに光反射防止剤を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の下層膜形成組成物。

[請求項6] 前記パターン形成に用いる際に、金属を導入する工程を含む請求項１～５のいずれか一項に記載の下層膜形成組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成する工程を含む、パターン形成方法。

[請求項8] 前記下層膜に金属を導入する工程を含む、請求項７に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 重合部ａおよび重合部ｂを有し、

前記重合部ａが糖誘導体部を有し、

前記糖誘導体部がペントース誘導体部およびヘキソース誘導体部のうち少なくとも一つであり、

前記重合部ｂは糖誘導体部を有さないパターン形成下層膜形成用コ

ポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i

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

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	WO 2011/021398 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 24 February 2011, paragraphs [0080]-[0085], [0110], [0112], embodiment 11 & TW 201120063 A	1, 7, 9 4-5 2-3, 6, 8
Y A	JP 2007-017950 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 January 2007, paragraph [0041] (Family: none)	4 1-3, 5-9
Y A	WO 2005/022261 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 March 2005, paragraphs [0002], [0026], [0027] & US 2007/0004228 A1, paragraphs [0002]-[0005], [0058]-[0062] & EP 1666972 A1 & CN 1842744 A & TW 200508806 A & KR 10-1113775 B1	5 1-4, 6-9

☒ 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
23.02.2018	06.03.2018

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/104643 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 August 2009, paragraphs [0025], [0068]-[0072], embodiments 1-5 & TW 200944944 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４５８０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G03F7/11

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 Y A	WO 2011/021398 A1（出光興産株式会社）2011.02.24,［００８０］－［００８５］,［０１１０］,［０１１２］,実施例１１ & TW 201120063 A	1,7,9 4-5 2-3,6,8
Y A	JP 2007-017950 A（信越化学工業株式会社）2007.01.25,［００４１］（ファミリーなし）	4 1-3,5-9
Y A	WO 2005/022261 A1（日産化学工業株式会社）2005.03.10,［０００２］,［００２６］－［００２７］ & US 2007/0004228 A1	5 1-4,6-9

☑　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矛盾するものではなく、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
２３．０２．２０１８	０６．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　８３５９
本田　博幸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　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
	[0002]-[0005],[0058]-[0062] & EP 1666972 A1 & CN 1842744 A & TW 200508806 A & KR 10-1113775 B1	
A	WO 2009/104643 A1（日産化学工業株式会社）2009.08.27,［００２５］,［００６８］－［００７２］,実施例１－５ & TW 200944944 A	1-9