明　細　書

発明の名称 ： 半導体素子形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物、半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物、またはリソグラフィープロセスにおけるレジスト下層膜形成用組成物に適用可能な半導体素子形成用組成物に関する。また、該半導体素子形成用組成物から形成される硬化膜を使用した半導体素子や半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体装置の技術進歩に伴い、半導体装置の回路形成の過程で様々な塗布型有機材料が用いられる。導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物、半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物、またはリソグラフィープロセスにおけるレジスト下層膜形成用組成物は、いずれも、そうした半導体装置の回路形成の際に使用される半導体素子形成用組成物である。

[0003] 半導体装置の回路形成等に使用される半導体素子形成用組成物は、一般に、シリコンをはじめとする各種基板への塗布工程と、組成物を硬化するための焼成工程を経て硬化膜として使用される。この際、良好な塗布性と短時間での膜硬化性、保存安定性を満たす化学反応を生じさせ得る組成物は限られている。

エポキシ基を含む組成物は、焼成工程に短時間で硬化する有望な組成物である。

一方で、エポキシ基と、それに反応する反応基、更に塩基性硬化剤を、半導体産業で一般に用いられる各種溶媒で希釈した組成物は、塩基性硬化剤の反応性に起因し、保存安定性の悪化が懸念される。

[0004] ところで、塩基性硬化剤のポットライフを向上させる手法が知られている

（特許文献１参照）。

また、イミダゾール構造を持つ塩基性硬化剤と酸を塩化して用いることが知られている（特許文献２参照）。

しかし、これらの特許文献は、いずれも半導体装置の回路形成に使用される組成物としての保存安定性については何ら記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表２０２０－５１４４５６号公報

特許文献2：特開平０３－１６６２２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 半導体回路形成に使用され、塗布工程と焼成工程を必要とする液体組成物は、産業上の要請から高い保存安定性（長期間保存時の膜硬化性や分子量分布が不変であること）が要求される。

[0007] そこで、本発明は、半導体装置の回路形成等に使用される半導体素子形成用組成物であって、良好な塗布性と短時間での膜硬化性、良好な保存安定性の全てを満足できる半導体素子形成用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、高い反応性を有する３員環あるいは４員環の環状エーテル構造で示される反応基と、該反応基に対して反応性を持つ反応基との反応によって生じる貯蔵時の副反応を抑えるため、塩基性硬化剤に、さらに安定化剤として酸性添加剤を加えると、半導体製造の産業分野における要請に耐え得る高い保存安定性を満足できる組成物が形成できることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

［１］ （Ａ）下記式（Ｉ）で表される環状エーテル構造で示される反応基を有する化合物又は重合体：

（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物又は重合体：

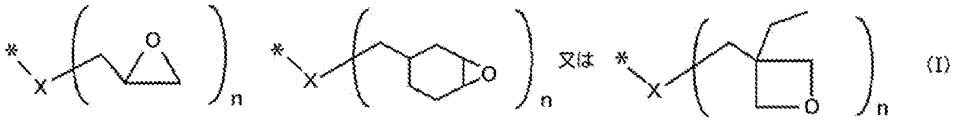
（Ｃ）塩基性硬化剤：

（Ｄ）酸性添加剤：及び

（Ｅ）溶剤、

を含む、半導体素子形成用組成物。

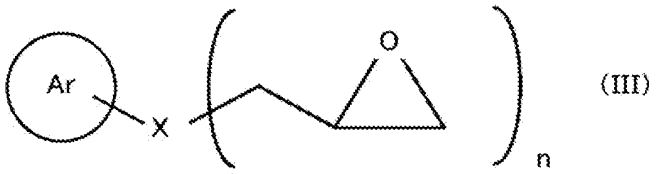
[化1]



（式（Ｉ）中、＊は結合部位を示す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

［２］　前記（Ａ）の化合物が、下記式（ＩＩＩ）で表される部分構造を含む化合物である、［１］に記載の半導体素子形成用組成物。

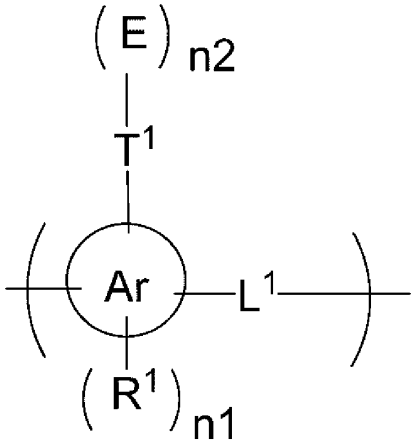
[化2]



（式（ＩＩＩ）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

［３］　前記（Ａ）の重合体が、下記式（１－１）で表される単位構造を有するノボラック構造を持つ重合体である、［１］に記載の半導体素子形成用組成物。

[化3]



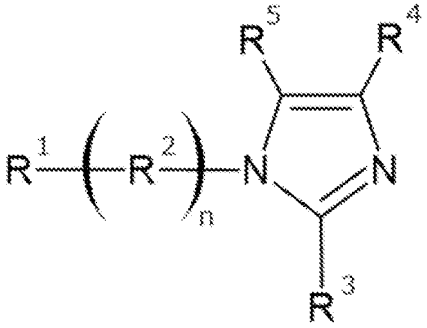
式（１－１）

（式（１－１）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表し、Ｒ[1]はヒドロキシ基、メチル基で保護されていてもよいメルカプト基、メチル基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲノ基又は、ヘテロ原子で置換若しくは中断されていてもよくヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、Ｌ[1]は単結合又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、ｎ２は、１又は２を表し、Ｅはエポキシ基を有する基、またはオキセタニル基を有する基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝１のとき、エーテル結合、エステル結合又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝２のとき、窒素原子又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０の３価の炭化水素基を表す。）

［４］　前記（Ｂ）の化合物又は重合体が、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体、またはチオール構造を持つ化合物である、［１］～［３］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［５］　前記（Ｃ）の塩基性硬化剤が、下記式（Ｂ１）で表される化合物である、［１］～［４］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

[化4]

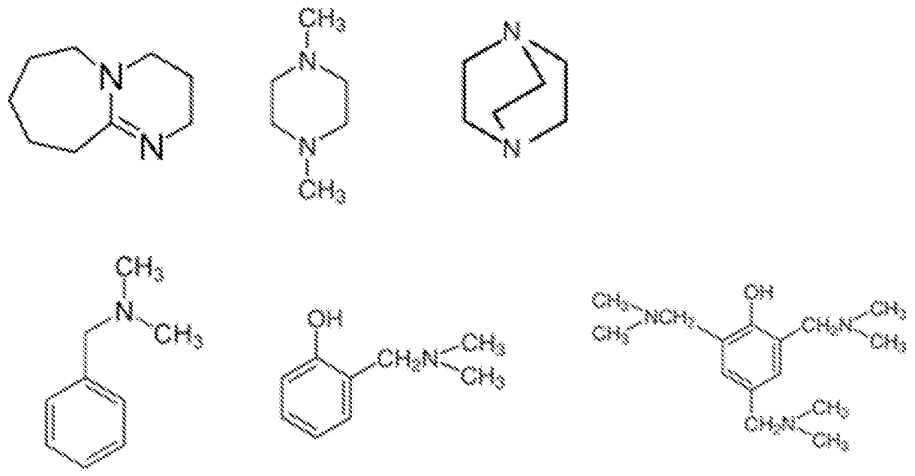


(B1)

（式（Ｂ１）中、Ｒ[1]は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、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トリアジン環から該トリアジン環の炭素原子に結合する水素原子を除いた１価の基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、Ｒ[2]は、炭素原子数１～４のアルキレン基を表し、Ｒ[3]は、水素原子、炭素原子数１～１７のアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、Ｒ[4]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、Ｒ[5]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、ｎは０または１を表す。）

［６］　前記（Ｃ）の塩基性硬化剤が、下記式で表される３級アミンの化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、［１］～［４］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

[化5]



［７］　前記（Ｄ）の酸性添加剤が、イミド基、カルボキシ基、スルホニル基、およびスルホ基から選ばれる少なくとも１種の基を含む化合物である、［１］～［６］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［８］　前記（Ｄ）の酸性添加剤が、酢酸、またはマレイン酸である、［７］に記載の半導体素子形成用組成物。

［９］　前記（Ｅ）の溶剤が、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、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびシクロヘキサノンの群から選ばれる少なくとも１種の溶剤を含む、［１］～［８］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［１０］　前記半導体素子形成用組成物を、導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物として用いる、［１］～［９］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［１１］　前記半導体素子形成用組成物を、半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物として用いる、［１］～［９］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［１２］　前記半導体素子形成用組成物を、リソグラフィープロセスにお

けるレジスト下層膜形成用組成物として用いる、［１］～［９］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物。

［１３］　［１］～［１２］のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とする半導体素子形成用膜。

発明の効果

[0010]　本発明により、半導体装置の回路形成等に使用される半導体素子形成用組成物であって、良好な塗布性と短時間での膜硬化性、良好な保存安定性の全てを満足できる半導体素子形成用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011]　以下、本発明について詳細に説明する。なお、以下に記載する構成要件の説明は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

[0012]（半導体素子形成用組成物）

本発明の半導体素子形成用組成物は、

（Ａ）下記式（Ｉ）で表される環状エーテル構造で示される反応基を有する化合物又は重合体：

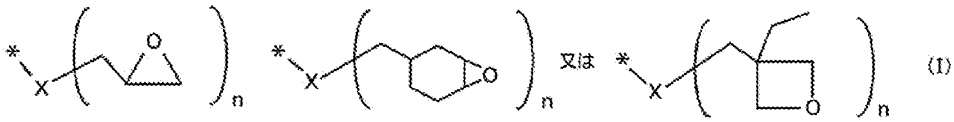
（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物：

（Ｃ）塩基性硬化剤：

（Ｄ）酸性添加剤：及び

（Ｅ）溶剤、を含む。

[0013][化6]



（式（Ｉ）中、＊は結合部位を示す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

[0014] 本発明の半導体素子形成用組成物は、さらに、その他の成分として、ヒドロキシ基と、ヒドロキシ基及びカルボニル基の少なくともいずれかとを有する化合物を含んでもよい。

[0015] 本発明者らは、（Ａ）上記式（Ｉ）で表される環状エーテル構造を有する化合物又は重合体、（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物、（Ｃ）塩基性硬化剤、（Ｄ）酸性添加剤、及び（Ｅ）溶剤を含む半導体素子形成用組成物が、良好な塗布性と短時間での膜硬化性、良好な保存安定性の全てを満足できることを見出した。該半導体素子形成用組成物は、導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物や、半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物や、リソグラフィープロセスにおけるレジスト下層膜形成用組成物（特に反射防止機能を備えたレジスト下層膜形成用組成物）等として、好適に用いることができる。

[0016] ＜（Ａ）化合物又は重合体＞

本発明で使用される（Ａ）化合物又は重合体は、上記式（Ｉ）で表される環状エーテル構造（エポキシ構造やオキセタン構造）で示される反応基を有する。

（Ａ）化合物又は重合体のより好ましい実施態様としては、下記第１の態様で示される重合体、あるいは第２の態様で示される化合物などが挙げられる。

[0017] ＜＜第１の態様＞＞

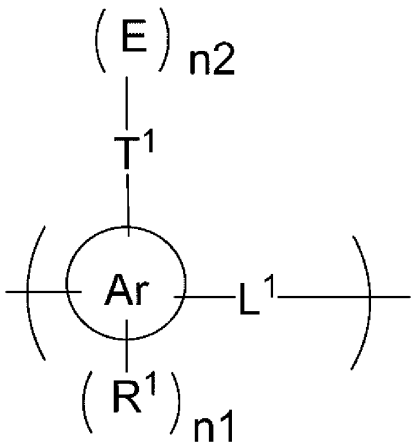
本発明で使用される（Ａ）重合体として、例えば、以下の重合体が挙げられる。

係る重合体（以下、第１の態様における重合体ともいう）は、下記式（１－１）で表される単位構造を有するノボラック構造を持つ重合体や、下記式（１－３）で表される単位構造を有するアクリル系重合体などが挙げられる。

[0018] 第１の態様における重合体として、例えば、ノボラック構造を持つ重合体

は、下記式（１－１）で表される：

[化7]



式（１－１）

（式（１－１）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表し、Ｒ[1]はヒドロキシ基、メチル基で保護されていてもよいメルカプト基、メチル基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲノ基又は、ヘテロ原子で置換若しくは中断されていてもよくヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、Ｌ[1]は単結合又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、ｎ２は、１又は２を表し、Ｅはエポキシ基を有する基、またはオキセタニル基を有する基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝１のとき、エーテル結合、エステル結合、又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝２のとき、窒素原子又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０の３価の炭化水素基を表す。）

[0019] 炭素原子数１～１０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、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基、デシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アミノメチル基、１

－アミノエチル基、２－アミノエチル基、メチルチオ基、エチルチオ基、メルカプトメチル基、１－メルカプトエチル基、２－メルカプトエチル基、等が挙げられる。

[0020] 炭素原子数１～１０のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、シクロブチレン基、１－メチル－シクロプロピレン基、２－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ペンチレン基、１－メチル－ｎ－ブチレン基、２－メチル－ｎ－ブチレン基、３－メチル－ｎ－ブチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピレン基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピレン基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピレン、１－エチル－ｎ－プロピレン基、シクロペンチレン基、１－メチル－シクロブチレン基、２－メチル－シクロブチレン基、３－メチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロプロピレン基、２，３－ジメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－シクロプロピレン基、２－エチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘキシレン基、１－メチル－ｎ－ペンチレン基、２－メチル－ｎ－ペンチレン基、３－メチル－ｎ－ペンチレン基、４－メチル－ｎ－ペンチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１－エチル－ｎ－ブチレン基、２－エチル－ｎ－ブチレン基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピレン基、シクロヘキシレン基、１－メチル－シクロペンチレン基、２－メチル－シクロペンチレン基、３－メチル－シクロペンチレン基、１－エチル－シクロブチレン基、２－エチル－シクロブチレン基、３－エチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロブチレン基、１，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，２－ジメチル－シクロブチレン基、２，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，４－ジメチル－シクロブ

チレン基、３，３－ジメチル－シクロブチレン基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、１－イソプロピル－シクロプロピレン基、２－イソプロピル－シクロプロピレン基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピレン基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基又はｎ－デカニレン基が挙げられる。

[0021] Ｒ[1]におけるヘテロ原子で置換若しくは中断されている炭素原子数１～１０のアルキル基の一例は、炭素原子数１～１０のアルコキシ基である。

[0022] 炭素原子数１～１０のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペントキシ基、１－メチル－ｎ－ブトキシ基、２－メチル－ｎ－ブトキシ基、３－メチル－ｎ－ブトキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－ｎ－プロポキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、１－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、２－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、３－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、４－メチル－ｎ－ペンチルオキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、３，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１－エチル－ｎ－ブトキシ基、２－エチル－ｎ－ブトキシ基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２，２，－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロポキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基及びｎ－ノニルオキシ基等が挙げられる。

[0023] 式（１－１）で表される単位構造は、１種類でも２種以上の組み合わせで

もよい。例えばＡｒが同一種類である複数の単位構造を有する共重合体であってもよく、例えばＡｒがベンゼン環を含む単位構造と、ナフタレン環とを有する単位構造を有するような、Ａｒの種類が異なる、複数の単位構造を有する共重合体も本願の技術範囲から排除されない。

[0024] 上記「中断されていてもよい」、とは、炭素原子数２～１０のアルキレン基の場合、左記アルキレン基中の何れかの炭素―炭素原子間がヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合、硫黄の場合はスルフィド結合）、エステル結合若しくはアミド結合で中断されていることを言い、炭素原子数１（すなわちメチレン基）では、メチレン基の炭素のどちらか一方にヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合、硫黄の場合はスルフィド結合）、エステル結合若しくはアミド結合を有することを言う。

[0025] Ｔ[1]はエーテル結合、エステル結合、窒素原子、又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０の炭化水素基（アルキレン基や３価の炭化水素基を含む）を表すが、エーテル結合とメチレン基との組み合わせ（すなわち式（１－１）の「－Ｔ[1]－（Ｅ）ｎ２」がグリシジルエーテル基の場合）、エステル結合とメチレン基との組み合わせ、又はアミド結合とメチレン基との組み合わせであることが好ましい。

[0026] ヘテロ原子で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基とは、炭素原子数１～１０のアルキル基が有する１つ以上の水素原子が、ヘテロ原子（好ましくはハロゲノ基）で置換されていることをいう。

[0027] Ｌ[1]は単結合又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表すが、下記式（１－２）：

[化8]

$$-CR^2R^3- \qquad \text{式（１－２）}$$

（式（１－２）中、Ｒ[2]、Ｒ[3]は、互いに独立して水素原子、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、シクロブチル基を表し、Ｒ[2]

、R^3は互いに結合して炭素原子数３～６の環を形成してもよい）で表されることが好ましい。これらの中でもR^2、R^3いずれも水素原子（すなわち－（CR^2R^3）－がメチレン基）であることが好ましい。

[0028] ハロゲノ基とは、水素と置換したハロゲン－Ｘ（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）をいう。

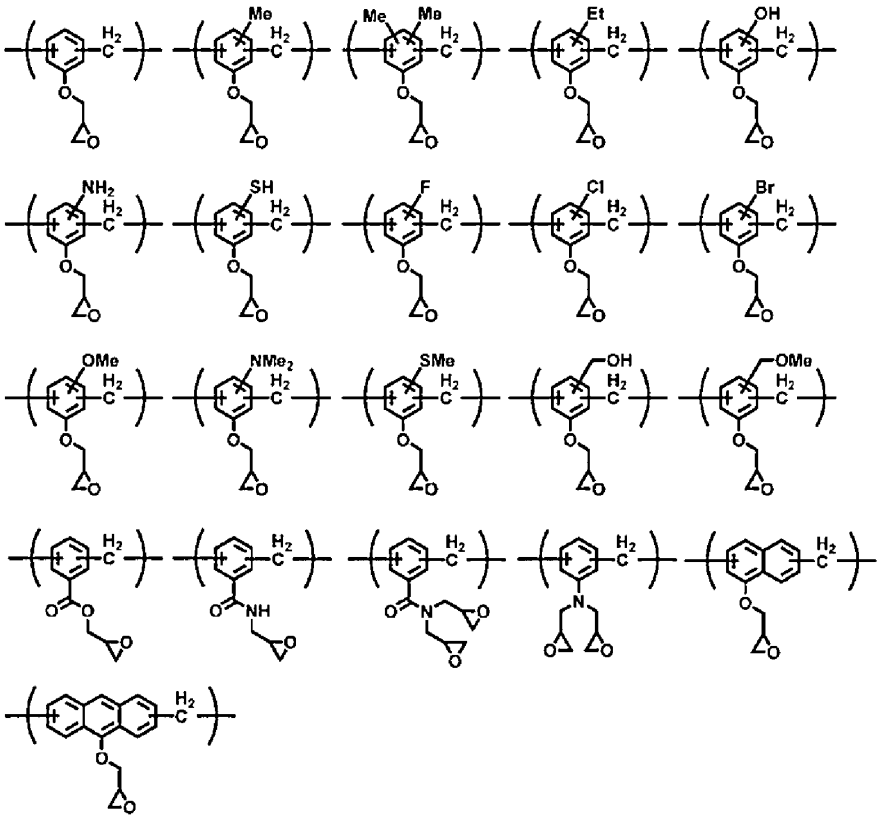
[0029] 式（１－１）中のＥは、エポキシ基を有する基であることがより好ましい。

[0030] 第１の態様におけるノボラック構造を持つ重合体は、例えば、式（１－１）の単位構造を満たすものであれば、特に制限されない。自体公知の方法で製造されたものでよい。市販品を使用してもよい。市販品としては、耐熱性エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ（登録商標）シリーズ（日本化薬（株）製、エポキシノボラック樹脂Ｄ．Ｅ．Ｎ（登録商標）シリーズ（ダウ・ケミカル日本（株）製）等が挙げられる。

[0031] 第１の態様におけるノボラック構造を持つ重合体の重量平均分子量としては１００以上であり、５００～２００，０００であり、６００～５０，０００であり、又は７００～１０，０００である。

[0032] 第１の態様におけるノボラック構造を持つ重合体としては、下記の単位構造を有するものが挙げられる。

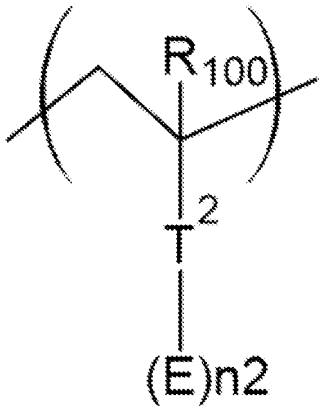
[化9]



Ｍｅはメチル基を表し、Ｅｔはエチル基を表す。

[0033] 第１の態様における重合体として、例えば、アクリル系重合体は、下記式（１－３）で表される：

[化10]



式(1-3)

（式（１－３）中、R_{100}は水素原子またはメチル基を表し、ｎ２は、１又は２を表し、Ｅはエポキシ基を有する基、またはオキセタニル基を有する基を表し、T^2はｎ２＝１のとき、エーテル結合、エステル結合、又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、T^2はｎ２＝２のとき、窒素原子又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０の３価の炭化水素基を表す。）

[0034] 第１の態様におけるアクリル系重合体の重量平均分子量としては１００～２０，０００であり、３００～１０，０００であり、又は５００～５，０００である。

[0035] ＜＜第２の態様＞＞

本発明で使用される（Ａ）化合物として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

係る化合物（以下、第２の態様における化合物ともいう）は、繰り返し構造単位を有しない化合物であって、

末端基（Ａ１）、多価基（Ａ２）、及び連結基（Ａ３）を含み、

末端基（Ａ１）は連結基（Ａ３）のみと結合し、

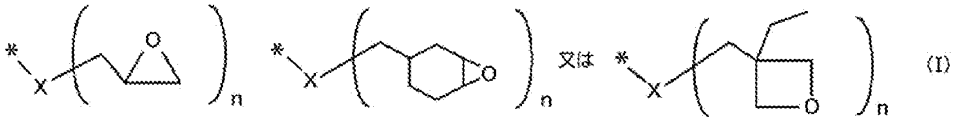
多価基（Ａ２）は連結基（Ａ３）のみと結合し、

連結基（Ａ３）は一方で末端基（Ａ１）と、他方で多価基（Ａ２）と結合

し、任意選択的に別の連結基（Ａ３）と結合してもよく、

末端基（Ａ１）は下記式（Ｉ）の構造のいずれかであり、

[化11]



（式（Ｉ）中、＊は連結基（Ａ３）との結合部位を示す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

多価基（Ａ２）は、

－Ｏ－、

脂肪族炭化水素基、

炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基との組合せ、及び

炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基と－Ｏ－との組合せ

からなる群より選択される２～４価の基であり、

連結基（Ａ３）は芳香族炭化水素基を表す、

化合物である。

[0036] 「繰り返し構造単位を有しない」とは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリレート等の、繰り返し構造単位を有する、いわゆるポリマーを除く趣旨である。好ましくは、（Ａ）化合物の重量平均分子量は、３００以上、１，５００以下である。

[0037] 末端基（Ａ１）、多価基（Ａ２）、及び連結基（Ａ３）の間の「結合」は化学結合を意味し、通常は共有結合を意味するが、イオン結合であることを妨げるものではない。

[0038] 多価基（Ａ２）は２～４価の基である。

[0039] したがって、多価基（Ａ２）の定義における脂肪族炭化水素基は、２～４価の脂肪族炭化水素基である。

非限定的な例として、２価の脂肪族炭化水素基を例示すると、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、シクロブチレン基、１－メチル－シクロプロピレン基、２－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ペンチレン基、１－メチル－ｎ－ブチレン基、２－メチル－ｎ－ブチレン基、３－メチル－ｎ－ブチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピレン基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピレン基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピレン、１－エチル－ｎ－プロピレン基、シクロペンチレン基、１－メチル－シクロブチレン基、２－メチル－シクロブチレン基、３－メチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロプロピレン基、２，３－ジメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－シクロプロピレン基、２－エチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘキシレン基、１－メチル－ｎ－ペンチレン基、２－メチル－ｎ－ペンチレン基、３－メチル－ｎ－ペンチレン基、４－メチル－ｎ－ペンチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１－エチル－ｎ－ブチレン基、２－エチル－ｎ－ブチレン基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピレン基、シクロヘキシレン基、１－メチル－シクロペンチレン基、２－メチル－シクロペンチレン基、３－メチル－シクロペンチレン基、１－エチル－シクロブチレン基、２－エチル－シクロブチレン基、３－エチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロブチレン基、１，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，２－ジメチル－シクロブチレン基、２，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，４－ジメチル－シクロブチレン基、３，３－ジメチル－シクロブチレン基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、１－イソプロピル－シクロプロピレン基、２－イソプロピル－シクロプロピ

レン基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピレン基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基又はｎ－デカニレン基のアルキレン基が挙げられる。

[0040] これらの基から任意の部位の水素が取り去られ、結合手に変えられることにより、３価、４価の基が誘導される。

[0041] 多価基（Ａ２）の定義における炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、スチレン、インデン等が挙げられる。

[0042] 炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基と組合せられる脂肪族炭化水素基としては、上記アルキレン基のほか、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、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基、デシル基等のアルキル基が挙げられる。

[0043] 多価基（Ａ２）の定義における炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とは、いずれが連結基（Ａ３）と結合していてもよい。

[0044] 多価基（Ａ２）の定義における炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基としては、ナフタレン、アズレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン等が挙げられる。

[0045] 多価基（Ａ２）の定義における炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基は－Ｏ－を介して連結基（Ａ３）と結合していることが好ましい。

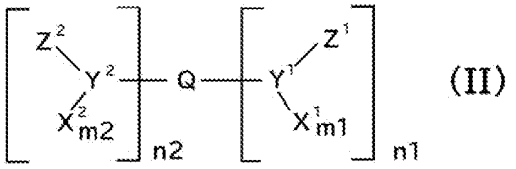
[0046] 連結基（Ａ３）の定義における芳香族炭化水素基としては、上記炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基、及び上記炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基が例示される。

[0047] 好ましくは、化合物（Ａ）は連結基（Ａ３）を２個以上有する。

[0048] 第２の態様における化合物は、好ましくは、例えば、下記式（ＩＩ）で表

される。

[化12]



(II)

（式（ＩＩ）中、

Ｚ[1]、及びＺ[2]はそれぞれ独立に

[化13]



(I)

（式（Ｉ）中、＊はＹ[1]、又はＹ[2]との結合部位を示す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）を表し、

Ｙ[1]、及びＹ[2]はそれぞれ独立に芳香族炭化水素基を表し、

Ｘ[1]、及びＸ[2]はそれぞれ独立に－Ｙ[1]－Ｚ[1]又は－Ｙ[2]－Ｚ[2]を表し、

ｎ１、及びｎ２はそれぞれ独立に０～４の整数を表し、但しいずれかは１以上であり、

（Ｘ[1]）ｍ１で規定するｍ１は０又は１を表し、

（Ｘ[2]）ｍ２で規定するｍ２は０又は１を表し、

Ｑは－Ｏ－、脂肪族炭化水素基、炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基との組合せ、及び炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基と－Ｏ－との組合せからなる群より選択される（ｎ１＋ｎ２）価の基を表す。）

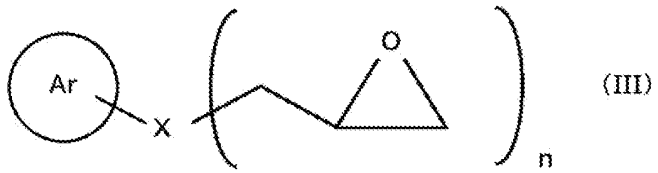
Ｑは、２～４価の基であることが好ましい。

[0049] 式（ＩＩ）において、Ｚ[1]、及びＺ[2]は上記末端基（Ａ１）に、Ｑは上記多価基（Ａ２）に、Ｙ[1]、及びＹ[2]は上記連結基（Ａ３）にそれぞれ相当するも

のであり、それらについての説明、例示等は上述したとおりである。

[0050] 第２の態様における化合物は、好ましくは、例えば、下記式（ＩＩＩ）で表される部分構造を含む。

[化14]

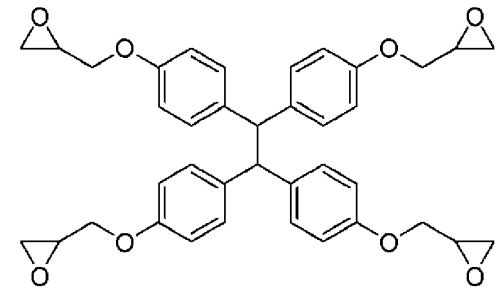


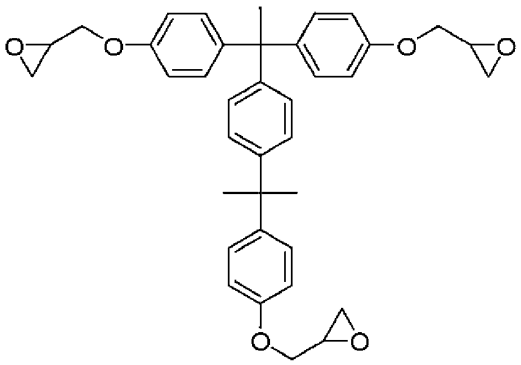
(III)

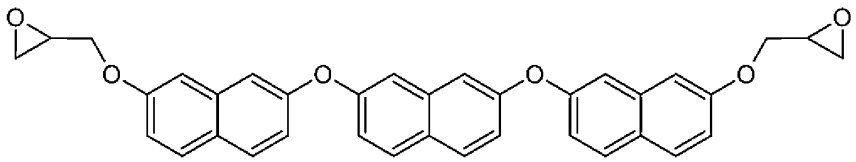
（式（ＩＩＩ）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

[0051] 第２の態様における化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

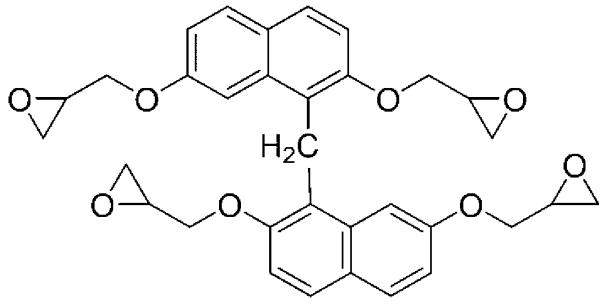
[化15]



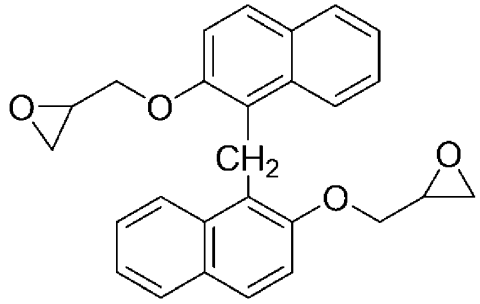




[化16]



[化17]



[0052] ＜（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物又は重合体＞

本発明で使用される（Ｂ）化合物又は重合体は、前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する。

（Ｂ）化合物又は重合体のより好ましい実施態様としては、下記第３の態様で示されるフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体、あるいは第４の態様で示されるチオール構造を持つ化合物などが挙げられる。

[0053] ＜＜第３の態様＞＞

本発明で使用される（Ｂ）化合物又は重合体として、例えば、以下のフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体が挙げられる。

（Ｂ）フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体は、本願発明の効果を損ねない化合物又は重合体であれば特に限定されない。言うまでもなく、該（Ｂ）フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体は上記（Ａ）化合物又は重合体とは異なる。

[0054] （Ｂ）フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体（以下、（Ｂ）化合物又は重合体ともいう）の重量平均分子量も特に制限されないが、例えば３００～５０，０００である。

[0055] （Ｂ）化合物又は重合体は、２以上のフェノール性ヒドロキシ基を有することが好ましい。

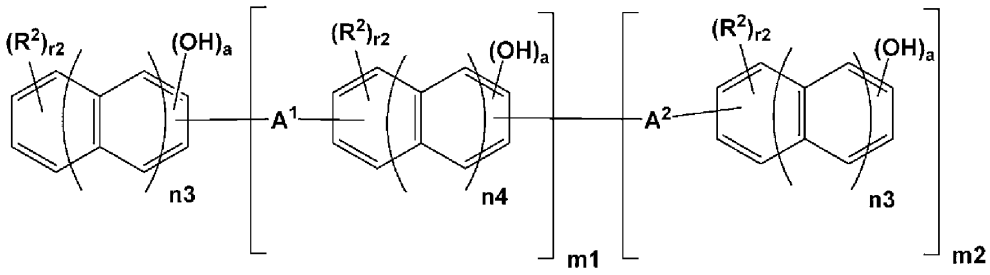
（Ｂ）化合物又は重合体のより好ましい実施態様としては、例えば、下記

第３－１の態様～第３－３の態様で示される化合物又は重合体が挙げられる。

[0056] ＜＜第３－１の態様＞＞

本発明で使用される（Ｂ）化合物又は重合体として、例えば、（式２－１）で表される化合物又は重合体が挙げられる。

[0057] [化18]

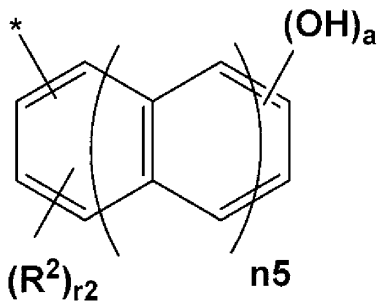


（式2－1）

（式中、R^2は各々独立して、ハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。A^1とA^2は各々独立して、炭素原子数１～１０のアルキレン基、ビシクロ環化合物由来の２価の有機基、ビフェニレン基若しくは－Ｃ（T^2）（T^3）－で表される２価の有機基又はそれらの組み合わせであり、T^2はハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表し、T^3は水素原子又は（式２－１－ａ）で表される１価の基を表す。

[0058]

[化19]



（式２－１－ａ）

（式２－１－ａ）中の＊は、Ｔ[3]が結合する炭素原子との結合部位を表す。Ｒ[2]は（式２－１）中のＲ[2]と同義である。ａは１～６の整数を表す。ｎ３～ｎ５は各々独立して０～２の整数を表す。ｒ２は０～３の整数を表す。ｍ１とｍ２は各々独立して０～１０，０００，０００を表す。）

前記ｍ１、ｎ３～ｎ５及びｒ２が０であり、ｍ２が１であることが好ましい。

[0059] （式２－１）に係るハロゲノ基、アルコキシ基及びアルキル基の説明は、上述した通りである。

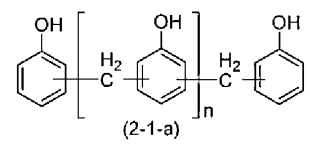
[0060] ビシクロ環化合物としては、ジシクロペンタジエン、置換ジシクロペンタジエン、テトラシクロ［４．４．０．１２，５．１７，１０］ドデカ－３，８－ジエン、又は置換テトラシクロ［４．４．０．１２，５．１７，１０］ドデカ－３，８－ジエンが挙げられる。置換とは、ビシクロ環化合物の１つ又は２つ以上の水素原子が、それぞれ独立にハロゲノ基、ニトロ基、アミノ基若しくはヒドロキシ基又はそれらの基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基若しくは炭素原子数６～４０のアリール基で置換されていることをいう。ビシクロ環化合物由来の２価の有機基とは、ビシクロ環化合物から任意の２つの水素原子を取り去ることによって誘導される、結合手を２つ有する基をいう。

[0061] 炭素原子数６～４０のアリール基としては、フェニル基、ｏ－メチルフェ

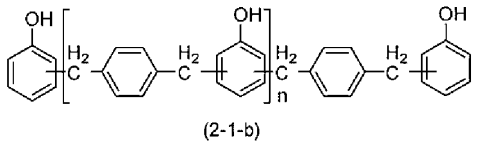
ニル基、ｍ－メチルフェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ｏ－クロルフェニル基、ｍ－クロルフェニル基、ｐ－クロルフェニル基、ｏ－フルオロフェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、ｐ－メトキシフェニル基、ｐ－ニトロフェニル基、ｐ－シアノフェニル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、ｏ－ビフェニリル基、ｍ－ビフェニリル基、ｐ－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基及び９－フェナントリル基が挙げられる。

[0062] （式２－１）で表される化合物の具体例としては、以下に記載の化合物が挙げられる。

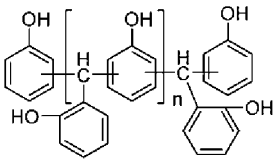
[化20]



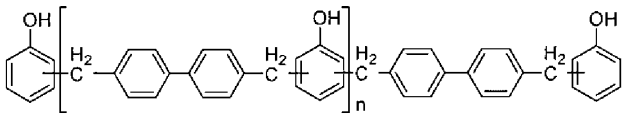
(2-1-a)



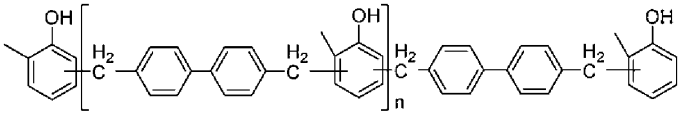
(2-1-b)



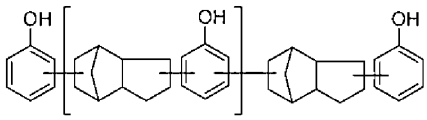
(2-1-d)



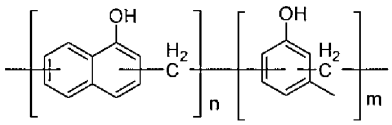
(2-1-c) (2-1-e)



(2-1-f)



(2-1-g)

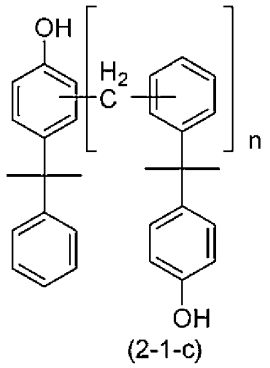


(2-1-h)

（Ｂ）化合物又は重合体としては、以下に示される化合物であってよい。

[0063]

[化21]



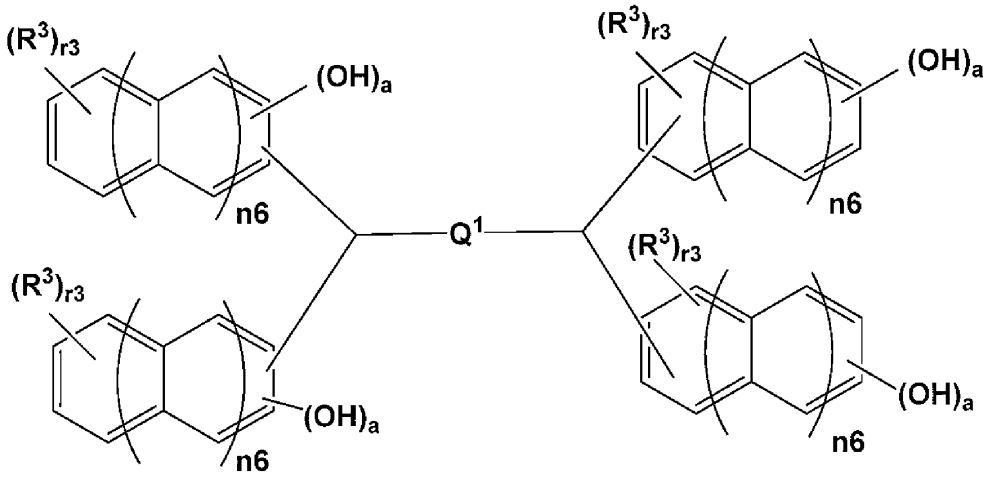
(2-1-c)

$1 \leqq n \leqq 4$

[0064] ＜＜第３－２の態様＞＞

本発明で使用される（Ｂ）化合物又は重合体として、例えば、（式２－２）で表される化合物が挙げられる。

[0065] [化22]



（式2－2）

（式中、R^3はハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。Q^1は単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カ

ルボニル基、イミノ基、炭素原子数６～４０のアリーレン基、又はハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基を表す。ａは１～６の整数を表す。ｎ６は０～２の整数を表す。ｒ３は０～３の整数を表す。）

（式２－２）のアルコキシ基、アルキル基及びハロゲノ基の説明は上述した通りである。

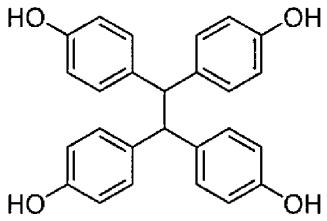
[0066] 炭素原子数６～４０のアリーレン基としては、フェニレン基、ｏ－メチルフェニレン基、ｍ－メチルフェニレン基、ｐ－メチルフェニレン基、ｏ－クロルフェニレン基、ｍ－クロルフェニレン基、ｐ－クロルフェニレン基、ｏ－フルオロフェニレン基、ｐ－フルオロフェニレン基、ｏ－メトキシフェニレン基、ｐ－メトキシフェニレン基、ｐ－ニトロフェニレン基、ｐ－シアノフェニレン基、α－ナフチレン基、β－ナフチレン基、ｏ－ビフェニリレン基、ｍ－ビフェニリレン基、ｐ－ビフェニリレン基、１－アントリレン基、２－アントリレン基、９－アントリレン基、１－フェナントリレン基、２－フェナントリレン基、３－フェナントリレン基、４－フェナントリレン基及び９－フェナントリレン基が挙げられる。

[0067] 炭素原子数１～１０のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、シクロブチレン基、１－メチル－シクロプロピレン基、２－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ペンチレン基、１－メチル－ｎ－ブチレン基、２－メチル－ｎ－ブチレン基、３－メチル－ｎ－ブチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピレン基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピレン基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピレン、１－エチル－ｎ－プロピレン基、シクロペンチレン基、１－メチル－シクロブチレン基、２－メチル－シクロブチレン基、３－メチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロプロピレン基、２，３－ジメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－シクロプロピレン基、２－エチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘキシレン基、１－メチル－ｎ－ペンチレン基、２－メチル

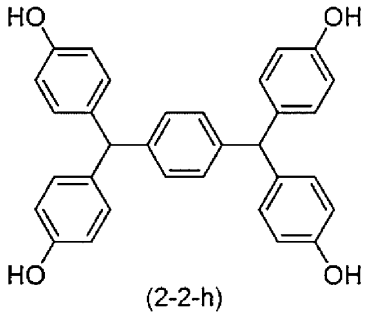
－ｎ－ペンチレン基、３－メチル－ｎ－ペンチレン基、４－メチル－ｎ－ペンチレン基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチレン基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチレン基、１－エチル－ｎ－ブチレン基、２－エチル－ｎ－ブチレン基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピレン基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピレン基、シクロヘキシレン基、１－メチル－シクロペンチレン基、２－メチル－シクロペンチレン基、３－メチル－シクロペンチレン基、１－エチル－シクロブチレン基、２－エチル－シクロブチレン基、３－エチル－シクロブチレン基、１，２－ジメチル－シクロブチレン基、１，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，２－ジメチル－シクロブチレン基、２，３－ジメチル－シクロブチレン基、２，４－ジメチル－シクロブチレン基、３，３－ジメチル－シクロブチレン基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピレン基、１－イソプロピル－シクロプロピレン基、２－イソプロピル－シクロプロピレン基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピレン基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピレン基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピレン基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基又はｎ－デカニレン基が挙げられる。

[0068] （式２－２）で表される化合物の具体例としては、以下に記載の化合物が挙げられる。

[化23]



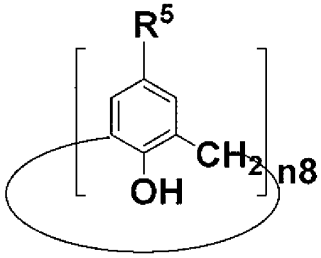
(2-2-g)



(2-2-h)

（Ｂ）化合物は、下記式（４－１）で表される化合物であってもよい。

[0069] [化24]



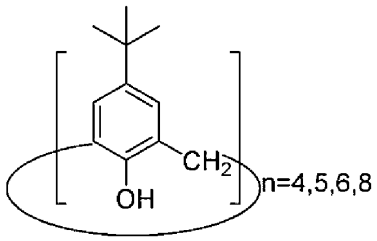
式（４－１）

（式中、Ｒ^{5}はハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。式中、ｎ８は４、５、６、又は８の整数を表す。）

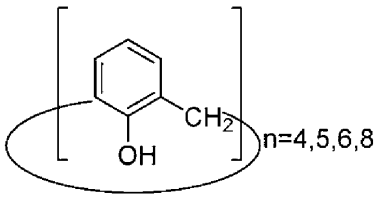
上記用語の説明は、上述した通りである。

[0070] 式（４－１）で表される化合物の具体例を以下に示す。

[化25]



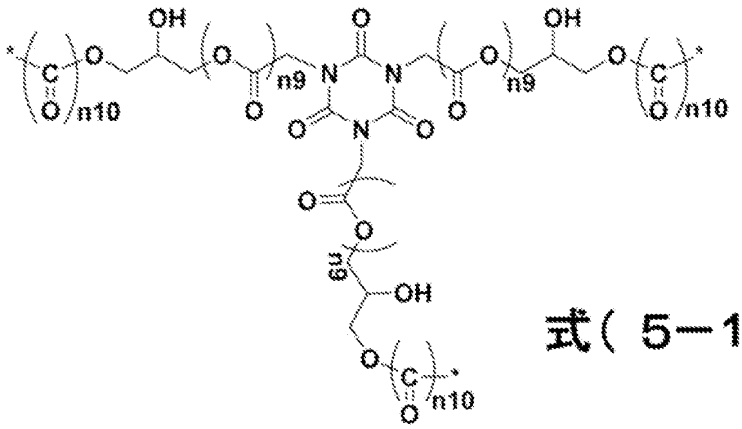
(2-2-q)



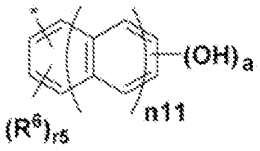
(2-2-r)

（Ｂ）化合物は、下記式（５－１）及び式（５－１－ａ）で表される化合物であってよい。

[0071] [化26]



式（５－１）



式（５－１－ａ）

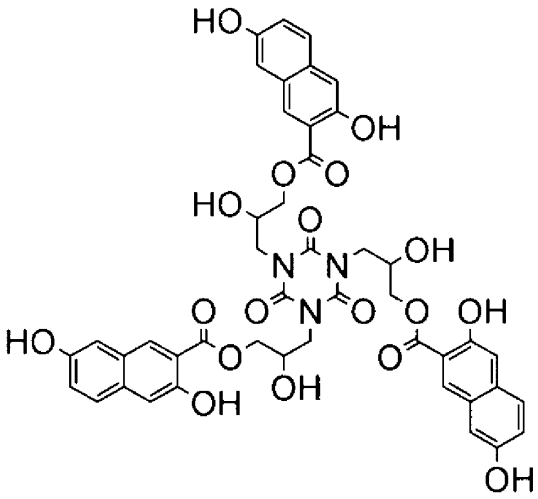
（式中、ｎ９及びｎ１０はそれぞれ０又は１の整数を表し、Ｒ^{6}はハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロ

ゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。ａは１～６の整数を表す。ｎ１１は１又は２の整数を表す。ｒ５は０～３の整数を表す。＊は、式（５－１）で表される構造と、式（５－１－ａ）で表される構造との結合部位を表す。）

上記用語の説明は、上述した通りである。

[0072] 下記式（５－１）及び式（５－１－ａ）で表される化合物の具体例を以下に示す。

[化27]

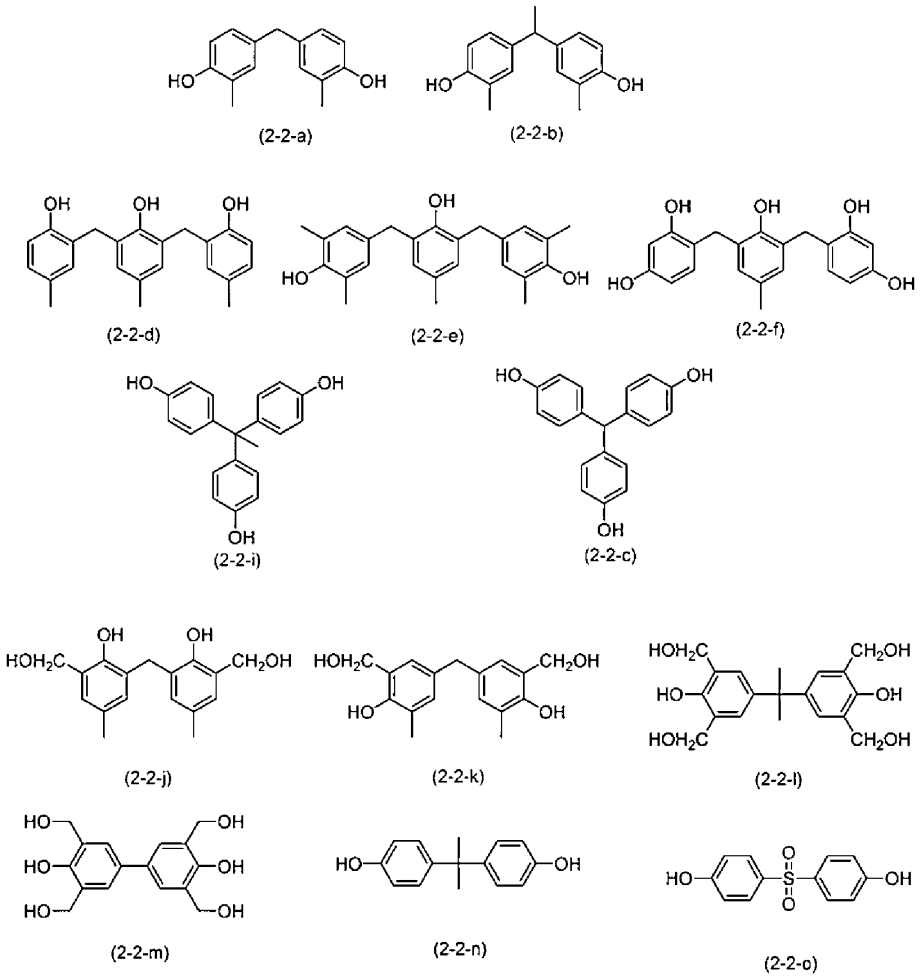


(2-2-t)

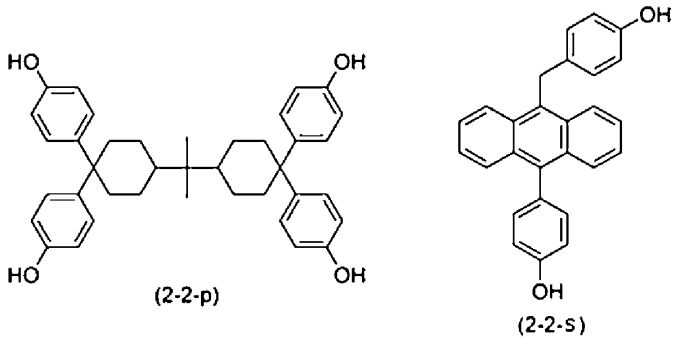
（Ｂ）化合物は、下記に示す化合物であってよい。

[0073]

[化28]



[化29]



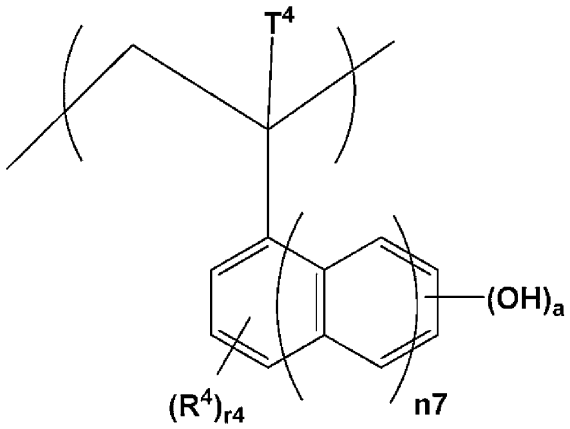
[0074] <<第３－３の態様>>

本発明で使用される（Ｂ）化合物又は重合体として、本願発明の効果を損ねない重合体であれば特に限定されず、例えば、（Ｂ）重合体は、好ましくは少なくとも３以上の繰り返し単位構造を有する。

[0075] （Ｂ）重合体の重量平均分子量は、特に制限がないが、例えば１，０００～５０，０００である。

[0076] （Ｂ）重合体が、下記（式３－１）で表される単位構造を含むことが好ましい。

[化30]



（式3－1）

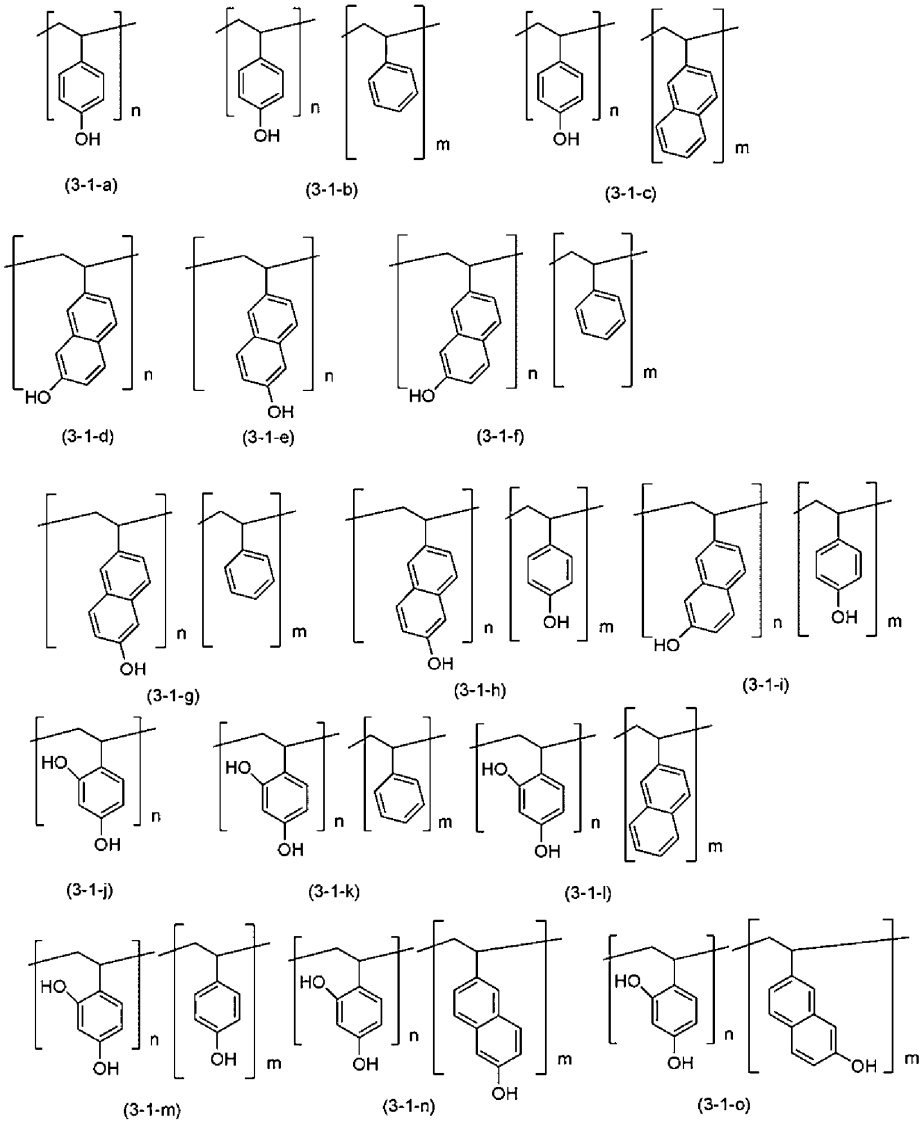
（式中、Ｔ[4]は水素原子、またはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。Ｒ[4]はハロゲノ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、炭素原子数１～９のアルコキシ基、炭素原子数１～３のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基、又はヒドロキシ基若しくはハロゲノ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。ｒ４は０～３の整数を表す。ｎ７は０～２の整数を表す。ａは１～６の整数を表す。）

ハロゲノ基、アルキル基及びアルコキシ基の説明は上述した通りである。

[0077] （式３－１）で表させる重合体は、（式３－１）で表される単位構造を１種含む重合体でもよく、２種以上含む共重合体であってよい。

[0078] （式３－１）で表される（Ｂ）重合体の具体例としては、以下に記載の単位構造を含む重合体が挙げられる。

[化31]



（上記式中、繰り返し単位横に記載されたｍとｎは、共重合のモル比率を表す。

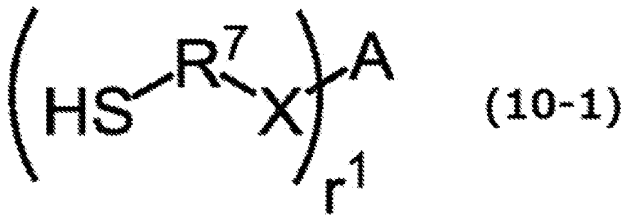
[0079] ＜＜第４の態様＞＞

本発明で使用される（Ｂ）化合物として、例えば、チオール構造を持つ化

合物が挙げられる。

本発明に係るチオール構造を持つ化合物としては、例えば、下記式（１０－１）で表される多官能チオール化合物が挙げられる。

[0080] [化32]



（式（１０－１）中、R^7は単結合又は炭素原子数１～６の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を表し、Ｘは単結合又はエステル結合を表し、Ａは炭素原子数２～１２の有機基又はヘテロ原子を表し、r^1は２～６の整数を表す。）

[0081] Ａは、ヘテロ原子を少なくとも１つ含んでいてもよいし、ヘテロ原子を含んでいなくてもよい。

Ａにおけるヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子などが挙げられる。

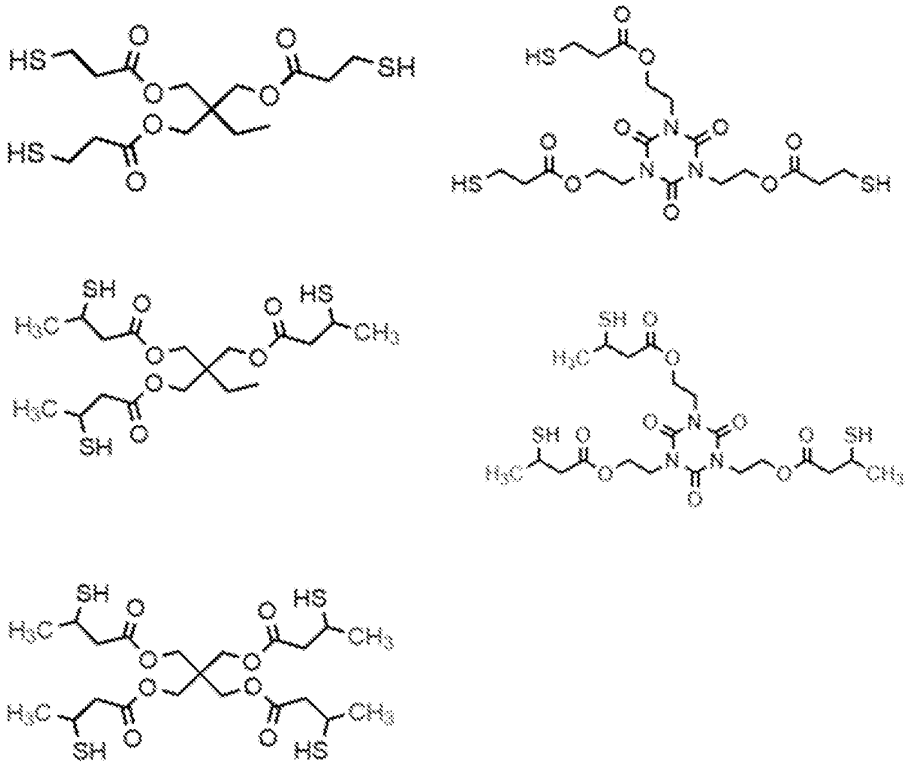
[0082] チオール構造を持つ化合物としては、例えば、１，２－エタンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，１０－デカンジチオール、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジチオール、２，２’－オキシエタンチオール、２，３－ジメルカプト－１－プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、１，４－ベンゼンジチオール、１，３－ベンゼンジチオール、１，２－ベンゼンジチオール、４－クロロ－１，３－ベンゼンジチオール、４－メチル－１，２－ベンゼンジチオール、４，５－ジメチル－１，２－ベンゼンジメタンチオール、２，３－キノキシレンジチオール、２－ジメチルアミノ－１，３，５－トリアジン－４，６－ジチオール、２－メトキシ－１，３，５－トリアジン－４，６－ジチオール、２－ジブチルアミノ－１，３，５－トリアジン－４，６－ジチオール、２－Ｎ－フェニルアミノ－１，

３，５－トリアジン－４，６－ジチオール、ジシクロヘキシルアミノ－１，３，５－トリアジン－４，６－ジチオール、チオシアヌル酸、ビスムチオール、ビス（２－メルカプトエチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、及びペンタエリスリトールトリス（３－メルカプトプロピル）エーテル等が挙げられる。

[0083] 上記式（１０－１）で表される多官能チオール化合物として、市販品、例えば、カレンズＭＴ（登録商標）ＰＥ１、同ＮＲ１、同ＢＤ１、ＴＰＭＢ、ＴＥＭＢ（以上、昭和電工（株）製）、及びＴＭＭＰ、ＴＥＭＰＩＣ、ＰＥＭＰ、ＥＧＭＰ－４、ＤＰＭＰ、ＴＭＭＰ　ＩＩ－２０Ｐ、ＰＥＭＰ　ＩＩ－２０Ｐ、ＰＥＰＴ（以上、ＳＣ有機化学（株）製）を用いることができる。

[0084] 上記式（１０－１）で表される多官能チオール化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化33]



[0085] 本発明の半導体素子形成用組成物における、（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物又は重合体の含有量としては、例えば、その含有量の下限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常１質量％、好ましくは５質量％であり、その含有量の上限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常７０質量％、好ましくは５０質量％、さらに好ましくは３０質量％である。

[0086] ＜（Ｃ）塩基性硬化剤＞

本発明で使用される（Ｃ）塩基性硬化剤は、例えば、イミダゾール系化合物、ピペリジン化合物、アミド系化合物、アミン系化合物、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）系化合物、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）系化合物、ホスホニウム系化合物、ウレア系化合物）等が挙げられる。中でも、保存安定性の観点から、イミダゾール系化合物やジアザビシクロウンデセン（Ｄ

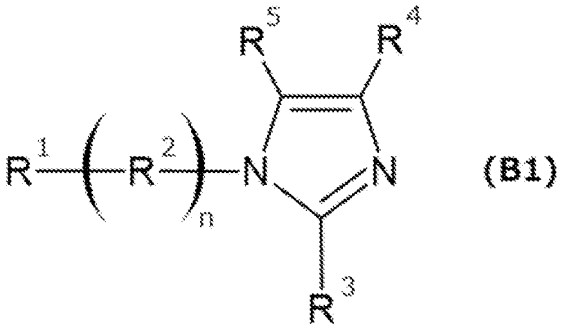
ＢＵ）系化合物が好ましい。

[0087] （Ｃ）塩基性硬化剤のより好ましい実施態様としては、下記第５の態様で示される式（Ｂ１）で表される化合物、あるいは第６の態様で示される式（Ｂ２）で表される３級アミンの化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物などが挙げられる。

[0088] ＜＜第５の態様＞＞

本発明でいう（Ｃ）塩基性硬化剤としては、例えば、下記式（Ｂ１）で表されるイミダゾール系化合物が挙げられる。

[0089] [化34]



(B1)

（式（Ｂ１）中、Ｒ[1]は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、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トリアジン環から該トリアジン環の炭素原子に結合する水素原子を除いた１価の基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、Ｒ[2]は、炭素原子数１～４のアルキレン基を表し、Ｒ[3]は、水素原子、炭素原子数１～１７のアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、Ｒ[4]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、Ｒ[5]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、ｎは０または１を表す。）

[0090] 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トリアジン環でいう置換基としては、アミノ基又はヒドロキシ基が挙げられる。

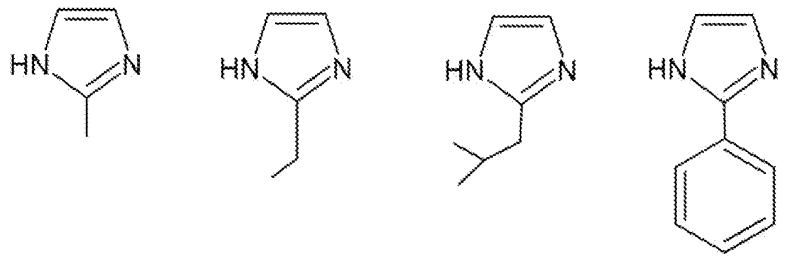
アルキル基は、直鎖状あるいは分岐鎖状のいずれであってもよい。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などが挙げられる。

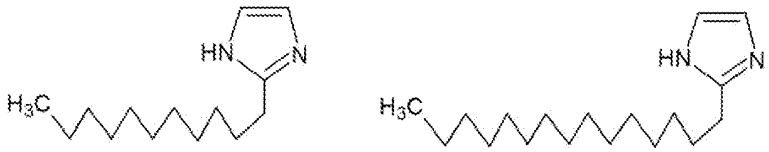
R^4またはR^5において、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシアルキル基でいう置換基としては、ヒドロキシ基又はシアノ基が挙げられる。

[0091] 本発明で使用されるイミダゾール系化合物の具体的を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

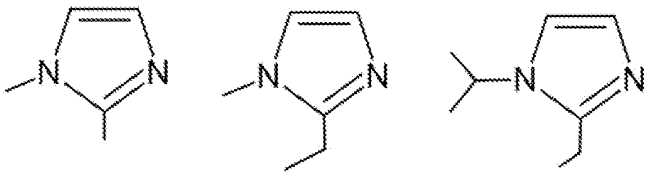
[0092] [化35]



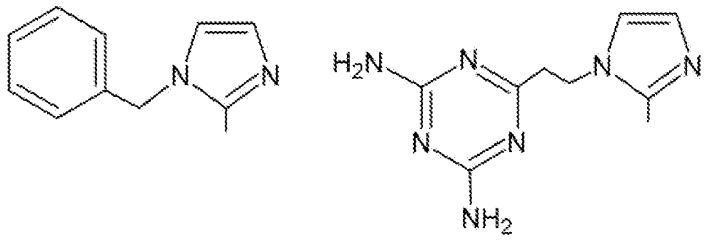
[0093] [化36]



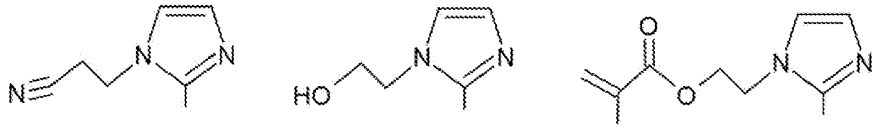
[0094] [化37]



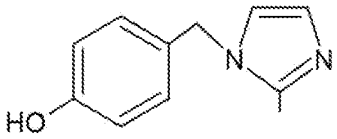
[0095] [化38]



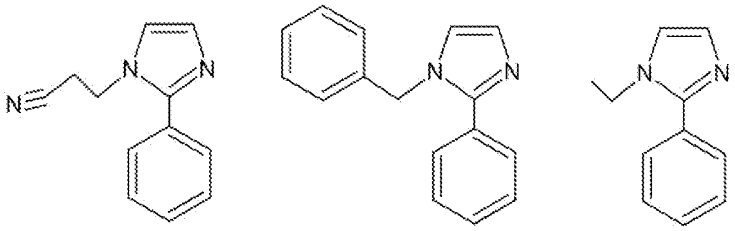
[0096] [化39]



[0097] [化40]



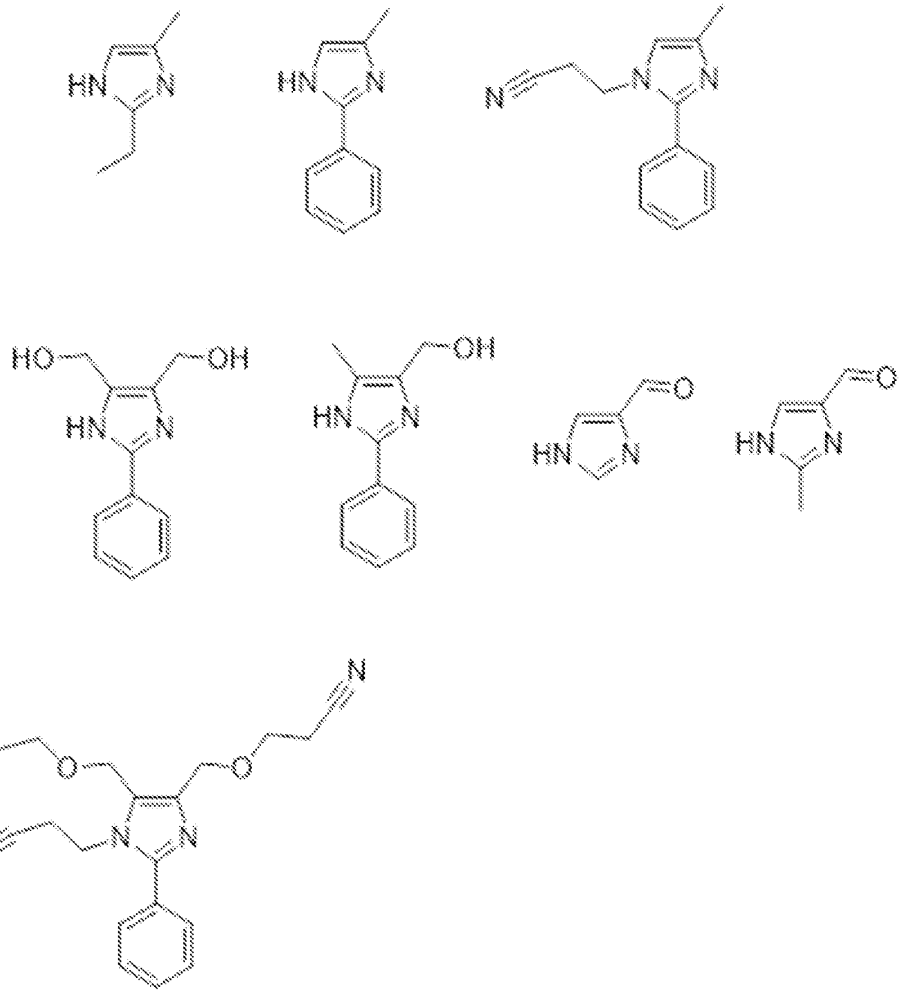
[0098] [化41]



[0099] [化42]



[0100] [化43]

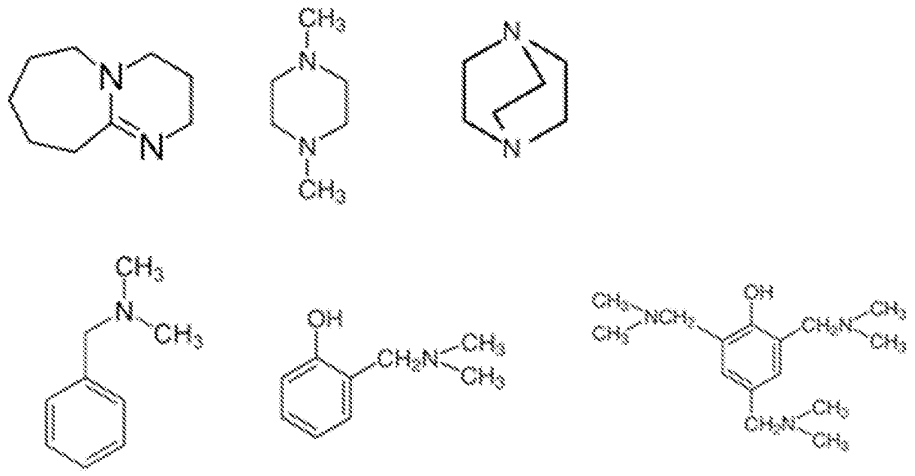


[0101] ＜＜第６の態様＞＞

本発明でいう（Ｃ）塩基性硬化剤としては、例えば、下記式で表される３級アミンの化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物が挙げられる。

[0102]

[化44]



[0103] 本発明の半導体素子形成用組成物における、（Ｃ）塩基性硬化剤の含有量としては、例えば、その含有量の下限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常０．０００１質量％、好ましくは０．０１質量％、さらに好ましくは０．１質量％であり、その含有量の上限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常５０質量％、好ましくは４０質量％、さらに好ましくは３０質量％である。

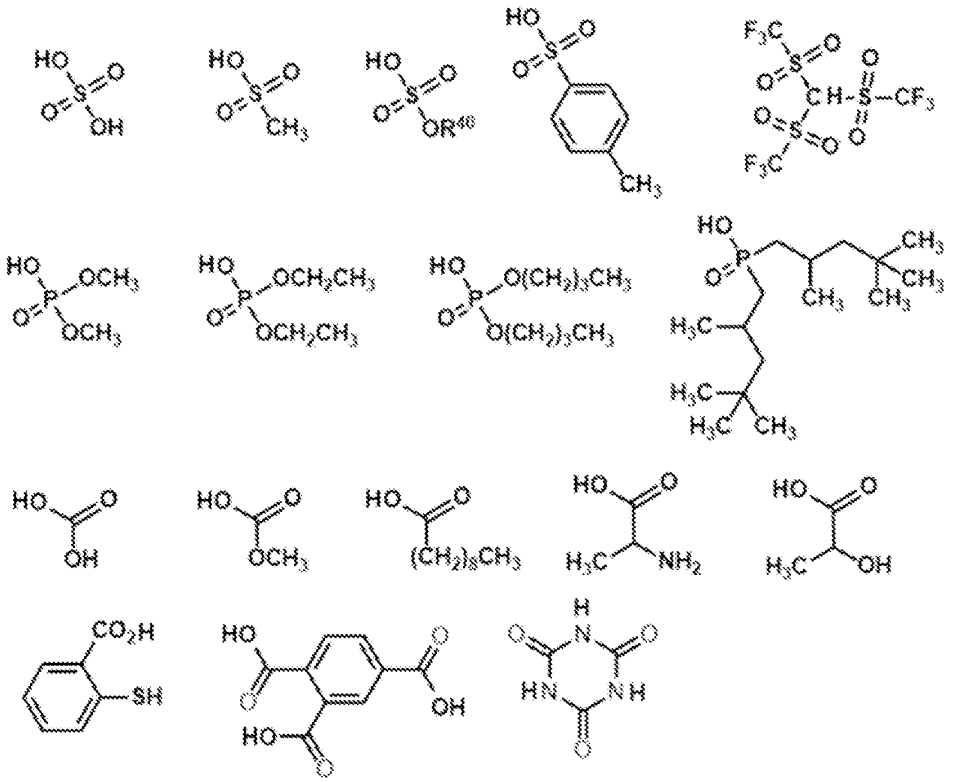
[0104] ＜（Ｄ）酸性添加剤＞

本発明で使用される（Ｄ）酸性添加剤は、イミド基、カルボキシ基、スルホニル基、およびスルホ基から選ばれる少なくとも１種の基を含む化合物である。

（Ｄ）酸性添加剤の好ましい態様として、酢酸、またはマレイン酸が挙げられる。なお、酸解離定数（ｐＫａ）が３以下であり、かつ求核性の高いカルボキシル基を持つ酸性添加剤はエポキシ基を開裂させる観点から本発明においては好ましくない。そのような具体例としてはトリフルオロ酢酸が挙げられる。

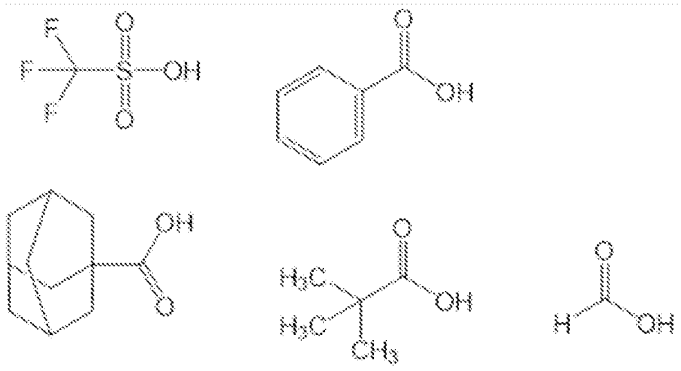
[0105] 本発明で使用される酸性添加剤の具体的を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0106] [化45]



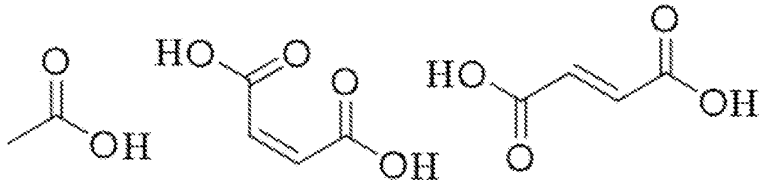
（式中Ｒ^{40}は、炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。）

[0107] [化46]



[0108]

[化47]



[0109] 本発明の半導体素子形成用組成物における、（Ｄ）酸性添加剤の含有量としては、例えば、その含有量の下限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常０．０００１質量％、好ましくは０．０１質量％、さらに好ましくは０．１質量％であり、その含有量の上限は、半導体素子形成用組成物の全固形分に対して、通常５０質量％、好ましくは４０質量％、さらに好ましくは３０質量％である。

[0110] （Ｃ）塩基性硬化剤に対する（Ｄ）酸性添加剤の含有量としては、例えば、（Ｃ）塩基性硬化剤１当量に対し、（Ｄ）酸性添加剤０．５～１．５当量の割合で含有させることが好ましい。

なお、上記当量は、酸性添加剤がカルボキシ基を有する場合、カルボキシ基の数も考慮したカルボキシ当量を示す。例えば、塩基性硬化剤１当量に対し、酸性添加剤として酢酸を用いる場合、酢酸を０．５～１．５当量（より具体的には、例えば、０．８当量）の割合で含有させるとよい。なお、酸性添加剤としてマレイン酸を用いる場合、上記酢酸の場合で示した０．８カルボキシ当量と同じカルボキシ当量でマレイン酸を含有させようとすると、マレイン酸はカルボキシ基を２つ有するため、マレイン酸は０．４当量含有させればよい。マレイン酸を０．４当量含有させると、その際のカルボキシ当量は、０．４×２＝０．８であるから、０．８となる。

[0111] ＜（Ｅ）溶剤＞

本発明の半導体素子形成用組成物は、上述した各成分を、溶剤、好ましくは有機溶剤に溶解させることによって調製でき、均一な溶液状態で用いられる。なお、本発明において、（Ｅ）溶剤は、後述する（その他の成分）で示

される化合物とは異なる。

[0112] 本発明に係る半導体素子形成用組成物の有機溶剤としては、上記（Ａ）～（Ｄ）の化合物又は重合物、その他任意選択的な固形成分等の固形成分を溶解できる有機溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。特に、本発明に係る半導体素子形成用組成物は均一な溶液状態で用いられるものであるため、その塗布性能を考慮すると、リソグラフィー工程に一般的に使用される有機溶剤を併用することが推奨される。

[0113] 有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、４－メチル－２－ペンタノール、エトキシ酢酸エチル、酢酸２－ヒドロキシエチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール、２－ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、γ－ブチロラクトン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、及びＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0114] これらの溶媒の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、及びシクロヘキサノン等が好ましい。特に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が好ましい。

[0115] 本発明に係る半導体素子形成用組成物の固形分は通常０．１～７０質量％、好ましくは０．１～６０質量％とする。固形分は半導体素子形成用組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中における上記（Ａ）化合物又は重合体の割合は、１～１００質量％が好ましく、１～９９．９質量％がより好ましく、５０～９９．９質量％がさらに好ましく、５０～９５質量％がさらにより好ましく、５０～９０質量％が特に好ましい。

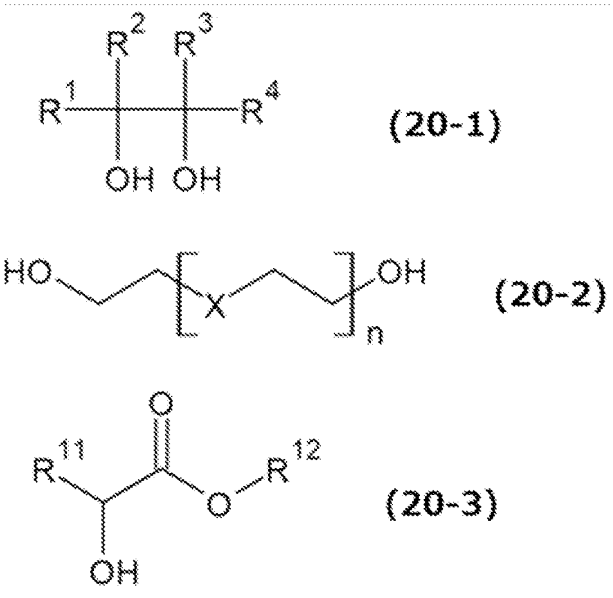
[0116] ＜その他の成分＞

本発明の半導体素子形成用組成物は、さらに、（その他の成分）として、ヒドロキシ基と、ヒドロキシ基及びカルボニル基の少なくともいずれかとを有する化合物（以下、「（Ｆ）で示される化合物」あるいは、「化合物（Ｆ）」と称することがある。」）を含んでもよい。

[0117] 化合物（Ｆ）の炭素原子数としては、例えば、２～２０が挙げられる。

[0118] 化合物（Ｆ）としては、下記式（２０－１）で表される化合物、下記式（２０－２）で表される化合物、下記式（２０－３）で表される化合物が好ましい。

[0119] [化48]



（式（２０－１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子

数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～６のヒドロキシアルキル基を表す。

式（２０－２）中、Ｘは、－Ｏ－、又は－ＮＲ－（Ｒは、水素原子、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～１２のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数７～１３のアラルキル基を表す。）。ｎは、１～３の整数を表す。ｎが２又は３の時、Ｘは、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２０－３）中、R^{11}は、炭素原子数１～４のアルキル基を表す。R^{12}は、炭素原子数１～６のアルキル基を表す。）

[0120] 式（２０－１）のR^{1}～R^{4}におけるアルキル基及びヒドロキシアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよいし、環状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

式（２０－１）は、R^{1}～R^{3}が水素原子を表し、R^{4}が炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～６のヒドロキシアルキル基を表す、ことが好ましい。

[0121] 置換基を有していてもよい炭素原子数６～１２のアリール基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

置換基を有していてもよい炭素原子数７～１３のアラルキル基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

置換基を有していてもよい炭素原子数６～１２のアリール基及び置換基を有していてもよい炭素原子数７～１３のアラルキル基における置換基としては、例えば、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基などが挙げられる。

[0122] 式（２０－２）の－ＮＲ－におけるＲとしては、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～１２のアリール基が好ましい。ヒドロキシ基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキル基としては、ヒドロキシアルキル基が好ましく、

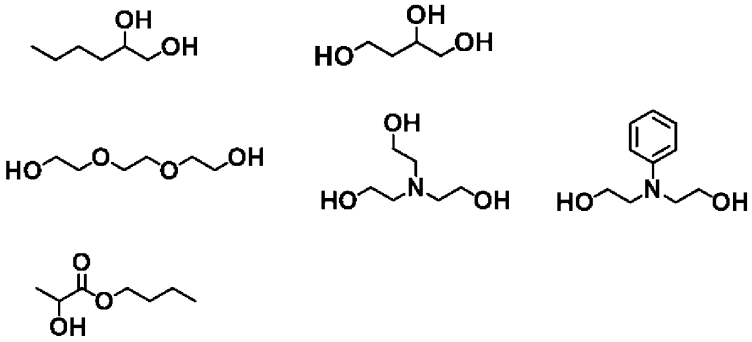
２－ヒドロキシエチル基がより好ましい。

式（２０－２）において、Ｘが－Ｏ－のとき、ｎは２であることが好ましい。

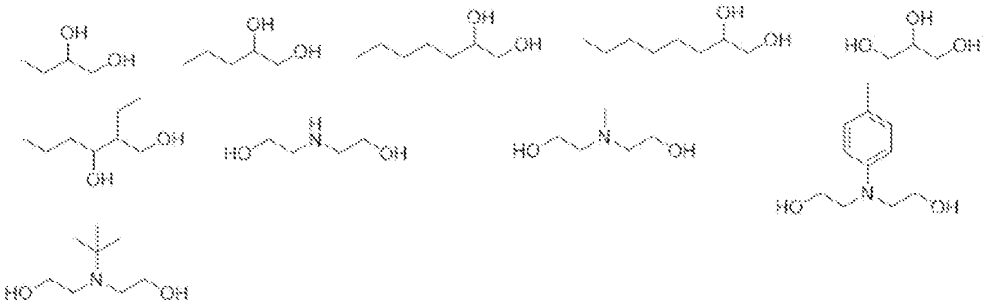
式（２０－２）において、Ｘが－ＮＲ－のとき、ｎは１であることが好ましい。

[0123] 化合物（Ｆ）としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化49]



[化50]



[0124] 本発明の半導体素子形成用組成物における（Ｆ）化合物の含有量としては、特に制限されないが、その含有量の下限は、（Ａ）化合物又は重合体に対して、好ましくは０．５質量％、より好ましくは１質量％、特に好ましくは５質量％であり、その含有量の上限は、（Ａ）化合物又は重合体に対して、好ましくは５０質量％、より好ましくは３０質量％、特に好ましくは２０質量％である。

[0125] 本発明の半導体素子形成用組成物における（Ｆ）化合物の含有量としては

、特に制限されないが、その含有量の下限は、（Ｅ）溶剤に対して、好ましくは０．０００１質量％、より好ましくは０．００５質量％、特に好ましくは０．００１質量％であり、その含有量の上限は、（Ｅ）溶剤に対して、好ましくは５０質量％、より好ましくは３０質量％、特に好ましくは２０質量％である。

[0126]（半導体素子形成用組成物の具体的な使用方法、半導体素子形成膜など）

本発明の半導体素子形成用組成物は、リソグラフィープロセスにおけるレジスト下層膜形成用組成物（特に、反射防止機能を備えたレジスト下層膜形成用組成物）として、あるいは半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物として、あるいは導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物として、など各種態様で用いることができる。

[0127]＜レジスト下層膜形成用組成物、あるいは保護膜形成用組成物としての利用態様＞

以下、本発明に係る半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を用いたレジストパターン付き基板の製造方法及び半導体装置の製造方法について説明する。

[0128] 本発明の半導体素子形成用膜は、本発明の半導体素子形成用組成物からなる塗布膜の焼成物である。

本発明に係る半導体素子形成用膜付き基板の製造方法は、本発明の半導体素子形成用組成物を、半導体基板上に塗布し焼成して半導体素子形成用膜を形成する工程を含む。半導体素子形成用膜付き基板の製造方法は半導体の製造に用いる。

本発明に係るレジストパターン付き基板の製造方法は、本発明の半導体素子形成用組成物、又は本発明に係るレジスト下層膜形成用組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜としての半導体素子形成用膜を形成する工程、及び該半導体素子形成用膜上にレジスト膜を形成し、次いで露光、現像してレジストパターンを形成する工程を含む。レジストパターン付き基

板の製造方法は半導体の製造に用いる。

本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態は、表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に、本発明の半導体素子形成用組成物を用いて半導体素子形成用膜を形成し、該半導体素子形成用膜上にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして該半導体素子形成用膜をドライエッチングし、無機膜又は半導体基板の表面を露出させ、ドライエッチング後の該半導体素子形成用膜をマスクとして、半導体用ウエットエッチング液を用いて無機膜又は半導体基板をウエットエッチング及び洗浄する工程を含む。

本発明の半導体装置の製造方法の一実施形態は、表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に、本発明に係るレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして該レジスト下層膜をドライエッチングし、無機膜又は半導体基板の表面を露出させ、ドライエッチング後の該レジスト下層膜をマスクとして、無機膜又は半導体基板をエッチングする工程を含む。

[0129] 本発明に係るレジストパターン付き基板は、上述した半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を半導体基板上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

[0130] 本発明の半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）が塗布される半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0131] 表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ＡＬＤ（原子層堆積）法、ＣＶＤ（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピンコーティング法（スピンオングラス：ＳＯＧ）により形成される。上記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜、ＢＰＳＧ（Ｂ

ｏｒｏ－Ｐｈｏｓｐｈｏ　Ｓｉｌｉｃａｔｅ　Ｇｌａｓｓ）膜、窒化チタン膜、酸窒化チタン膜、窒化タングステン膜、窒化ガリウム膜、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。上記半導体基板は、いわゆるビア（穴）、トレンチ（溝）等が形成された段差基板であってもよい。例えばビアは、上面から見ると略円形の形状であり、略円の直径は例えば２ｎｍ～２０ｎｍ、深さは５０ｎｍ～５００ｎｍ、トレンチは例えば溝（基板の凹部）の幅が２ｎｍ～２０ｎｍ、深さは５０ｎｍ～５００ｎｍである。本発明の半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）は組成物中に含まれる化合物の重量平均分子量及び平均粒径が小さいため、上記のような段差基板にも、ボイド（空隙）等の欠陥なく、該組成物を埋め込むことができる。半導体製造の次工程（半導体基板のウエットエッチング／ドライエッチング、レジストパターン形成）のために、ボイド等の欠陥が無いのは重要な特性である。

[0132] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることにより半導体素子形成用膜（レジスト下層膜あるいは保護膜ともいう）を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度１００℃～４００℃、ベーク時間０．３分～６０分間の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度１２０℃～３５０℃、ベーク時間０．５分～３０分間、より好ましくは、ベーク温度１５０℃～３００℃、ベーク時間０．８分～１０分間である。形成される半導体素子形成用膜の膜厚としては、例えば０．００１μｍ～１０μｍ、好ましくは０．００２μｍ～１μｍ、より好ましくは０．００５μｍ～０．５μｍである。ベーク時の温度が、上記範囲より低い場合には架橋が不十分となり、形成される半導体素子形成用膜の、レジスト溶剤又は塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性が得られにくくなることがある。一方、ベーク時の温度が前記範囲より高い場合は、半導体素子形成用膜が熱によって分解してしまうことがある。

[0133] 上記のように形成した該半導体素子形成用膜上にレジスト膜を形成し、次

いで露光、現像してレジストパターンを形成する。

露光は、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われ、例えば、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ（極端紫外線）またはＥＢ（電子線）が使用される。現像にはアルカリ現像液が用いられ、現像温度５℃～５０℃、現像時間１０秒～３００秒から適宜選択される。アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、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。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

[0134] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、半導体素子形成用膜（レジスト下層膜あるいは保護膜ともいう）をドライエッチングする。その際、用いた半導体基板の表面に上記無機膜が形成されている場合、その無機膜の表面を露出させ、用いた半導体基板の表面に上記無機膜が形成されていない場合、その半導体基板の表面を露出させる。

[0135] さらに、ドライエッチング後の半導体素子形成用膜（その半導体素子形成用膜／レジスト下層膜上にレジストパターンが残存している場合、そのレジ

ストパターンも）をマスクとして、半導体用ウエットエッチング液を用いてウエットエッチングすることにより、所望のパターンが形成される。

[0136] 半導体用ウエットエッチング液としては、半導体用ウエハをエッチング加工するための一般的な薬液を使用することが出来、例えば酸性を示す物質、塩基性を示す物質何れも使用することができる。

[0137] 酸性を示す物質としては、例えば過酸化水素、フッ酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、バッファードフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸又はこれらの混合液が挙げられる。

[0138] 塩基性を示す物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリエタノールアミン等の有機アミンと過酸化水素水とを混合し、ｐＨを塩基性にした、塩基性過酸化水素水を挙げることができる。具体例としては、ＳＣ－１（アンモニア－過酸化水素溶液）が挙げられる。その他、ｐＨを塩基性にすることができるもの、例えば、尿素と過酸化水素水を混合し、加熱により尿素の熱分解を引き起こすことでアンモニアを発生させ、最終的にｐＨを塩基性にするものも、ウエットエッチングの薬液として使用できる。

[0139] これらの中でも、酸性過酸化水素水又は塩基性過酸化水素水であることが好ましい。

[0140] これらの薬液は、界面活性剤等の添加剤が含まれていてもよい。

[0141] 半導体用ウエットエッチング液の使用温度は２５℃～９０℃であることが望ましく、４０℃～８０℃であることがさらに望ましい。ウエットエッチング時間としては、０．５分～３０分であることが望ましく、１分～２０分であることがさらに望ましい。

[0142] ＜空洞形成用組成物としての利用態様＞

以下、本発明に係る半導体素子形成用組成物を空洞形成用組成物として用いた半導体素子、あるいは半導体装置の製造方法について説明する。

[0143] 空洞形成用組成物は、以下のような工程（Ａ）～（Ｄ）を含む半導体素子の製造に好適に用いられる。

工程（Ａ）：導電配線パターンが形成された半導体基板上に空洞形成用組成物を塗布する工程

工程（Ｂ）：工程（Ａ）の後に、半導体基板を加熱して、導電配線パターンの間に空洞形成用組成物から形成される空洞形成用膜を形成する工程

工程（Ｃ）：工程（Ｂ）の後に、導電配線パターンと、導電配線パターンの間の空洞形成用膜の上に絶縁層を形成する工程、

工程（Ｄ）：工程（Ｃ）の後に、半導体基板を加熱して、空洞形成用膜を焼失させる工程

[0144] 以下、工程（Ａ）～（Ｄ）について、説明する。

＜工程（Ａ）＞

工程（Ａ）は、導電配線パターンが形成された半導体基板上に本発明に係る空洞形成用組成物が塗布される工程である。

[0145] 半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0146] 導電配線パターンの材質、大きさ、形状としては、特に制限されない。

導電配線パターンの材質としては、例えば、銅、コバルト、ルテニウム、モリブデン、クロム、タングステン、マンガン、ロジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銀、金、アルミニウムなどが挙げられる。

[0147] 導電配線パターンの上には絶縁層が形成されていてもよい。

絶縁層の材質としては、二酸化ケイ素、オキシ炭化ケイ素（ｓｉｌｉｃｏｎ　ｏｘｙｃａｒｂｉｄｅ）、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ケイ素炭素（ＳｉＣＮ：ｓｉｌｉｃｏｎ　ｃａｒｂｏｎ　ｎｉｔｒｉｄｅ）、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。

絶縁層を形成する方法としては、例えば、蒸着が挙げられる。

[0148] 導電配線パターンの各配線の線幅としては、特に制限されないが、例えば、３ｎｍ～５０ｎｍが挙げられる。

導電配線パターンの各配線間のスペースの幅としては、特に制限されない

が、例えば、３ｎｍ～５０ｎｍが挙げられる。

[0149] 導電配線パターンを形成する方法としては、特に制限されず、例えば、従来公知のリソグラフィープロセスを用いることができる。

[0150] 空洞形成用組成物は、例えば、半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布される。

[0151] ＜工程（Ｂ）＞

工程（Ｂ）は、工程（Ａ）の後に、半導体基板が加熱されて、導電配線パターンの間に空洞形成用組成物から形成される空洞形成用膜が形成される工程である。

[0152] 半導体基板の加熱は、例えば、ホットプレート等の加熱手段を用いて行われる。

空洞形成用組成物に、重合体を架橋する成分が含有されているため、工程（Ｂ）において、半導体基板が加熱されることで、重合体の架橋構造が形成される。その結果、架橋された重合体を含有する空洞形成用組成物から形成される空洞形成用膜が得られる。

ここでの加熱温度としては、重合体の種類、及び空洞形成用組成物に含有される架橋成分の種類などに応じて、適宜選択できるが、２００～２６０℃が好ましい。

加熱時間としては、特に制限されないが、３０秒～２分が好ましい。

[0153] ＜工程（Ｃ）＞

工程（Ｃ）は、工程（Ｂ）の後に、導電配線パターンと、導電配線パターンの間の空洞形成用膜の上に絶縁層が形成される工程である。

[0154] 絶縁層の材質としては、特に制限されず、有機材料であってもよいし、無機材料であってもよい。絶縁層が無機材料の場合、その材質としては、例えば、二酸化ケイ素、オキシ炭化ケイ素（ｓｉｌｉｃｏｎ　ｏｘｙｃａｒｂｉｄｅ）、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ケイ素炭素（ＳｉＣＮ：ｓｉｌｉｃｏｎ　ｃａｒｂｏｎ　ｎｉｔｒｉｄｅ）、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化イットリウ

ム、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウムこれらの混合物などが挙げられる。

[0155] 絶縁層の厚みとしては、特に制限されないが、例えば、０．２ｎｍ～１０ｎｍが挙げられる。

[0156] 絶縁層を形成する方法としては、特に制限されないが、化学気相蒸着法（ＣＶＤ法）が好ましい。

即ち、工程（Ｃ）においては、絶縁層は、化学気相蒸着により形成されることが好ましい。

[0157] ＜工程（Ｄ）＞

工程（Ｄ）は、工程（Ｃ）の後に、半導体基板が加熱されて、空洞形成用膜が焼失される工程である。

[0158] 空洞形成用膜が加熱されると、重合体の熱分解に起因して、空洞形成用膜は熱分解し、焼失する。

[0159] ここでの加熱温度としては、空洞形成用膜が消失する温度であれば、特に制限されず、重合体の種類等に応じて適宜選択できるが、３００～５００℃が好ましい。

加熱時間としては、特に制限されないが、３０～９０分が好ましい。

[0160] 空洞形成用膜の焼失量（分解率）としては、１００％であることが望ましいが、１００％である必要はなく、９９．９％以下であってもよい。分解率は、９０％以上であることが好ましく、９５％以上であることがより好ましく、９６％以上がより好ましく、９７％以上がより好ましく、９８％以上がさらに好ましく、９９％以上が特に好ましい。

実施例

[0161] 以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

[0162] 本明細書の下記実施例で合成された化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製ＧＰＣ装置を用い、測定条件等は次のと

おりである。

[0163] ＧＰＣカラム

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）製）

[0164] ＜用語の説明＞

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

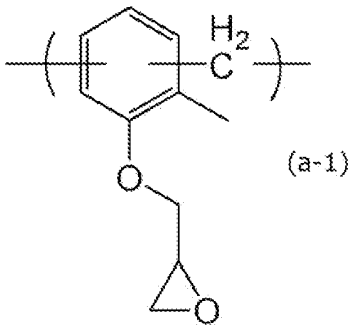
[0165] ＜実施例１＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、下記式（ａ－１）に相当）０．４９ｇ（重量平均分子量は３１００）、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸－トリ（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌラートコポリマー（下記式（２－２－ｔ）に相当）０．９７ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、下記式（ｃ－１）に相当）０．０３２ｇ、酢酸（関東化学（株）製品）０．００７ｇ、ＰＧＭＥＡ６８．９５ｇおよびＰＧＭＥ２９．５５ｇを混合し、固形分１．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を調製した。

尚、実施例１では、１Ｂ２ＰＺの０．０３２／２３４．３当量に対し、酢酸を０．００７／６０．０５当量含有させている。これは、１Ｂ２ＰＺの１当量に対し、酢酸を０．８５当量の割合で含有させている。

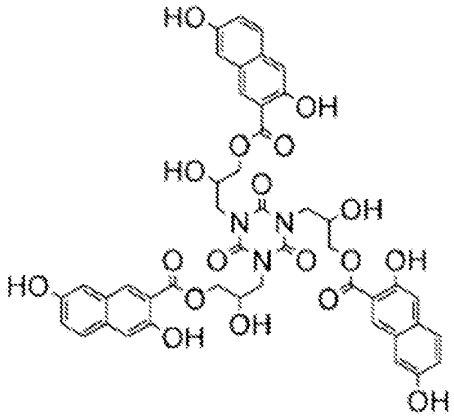
[0166]

[化51]



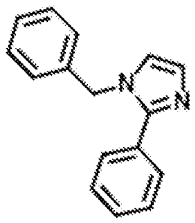
(a-1)

[化52]



(2-2-1)

[化53]



(c-1)

[0167] ＜実施例２＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）０．４９ｇ（重量平均分子量は３１００）、３，７－

ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸－トリ（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌラートコポリマー（上記式（２－２－ｔ）に相当）０．９７ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３１ｇ、マレイン酸（東京化成工業（株）製品）０．００８ｇ、ＰＧＭＥＡ６８．９５ｇおよびＰＧＭＥ２９．５５ｇを混合し、固形分１．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を調製した。

[0168] ＜実施例３＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）０．４８ｇ（重量平均分子量は３１００）、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸－トリ（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌラートコポリマー（上記式（２－２－ｔ）に相当）０．９７ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３２ｇ、トリフルオロメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製品）０．０１６ｇ、ＰＧＭＥＡ６８．９５ｇおよびＰＧＭＥ２９．５５ｇを混合し、固形分１．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を調製した。

[0169] ＜比較例１＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）０．４８ｇ（、重量平均分子量は３１００）、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸－トリ（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌラートコポリマー（上記式（２－２－ｔ）に相当）０．９７ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３２ｇ、トリフルオロ酢酸（東京化成工業（株）製品）０．０１３ｇ、ＰＧＭＥＡ６８．９５ｇおよびＰＧＭＥ２９．５５ｇを混合し、固形分１．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミ

クロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を調製した。

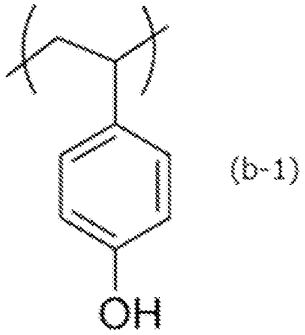
[0170] ＜比較例２＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）０．４９ｇ（重量平均分子量は３１００）、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸－トリ（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌラートコポリマー（上記式（２－２－ｔ）に相当）０．９７ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０４０ｇ、ＰＧＭＥＡ６８．９５ｇおよびＰＧＭＥ２９．５５ｇを混合し、固形分１．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を調製した。

[0171] ＜実施例４＞

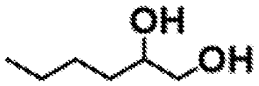
エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２５００（日本曹達（株）製品、下記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３６ｇ、酢酸（関東化学（株）製品）０．００７ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＴＰＭＢ（（株）レゾナック製品、下記式（ｂ－３）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[化54]



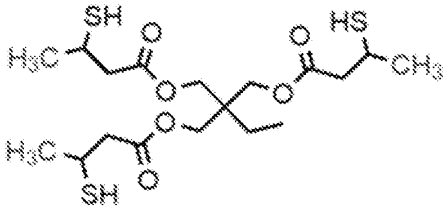
(b-1)

[化55]



(f-1)

[化56]



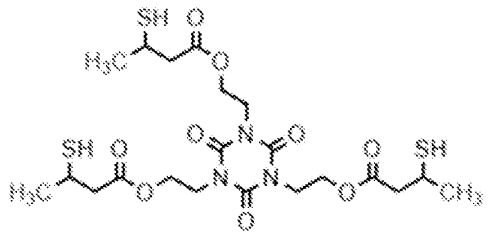
(b-3)

[0172] ＜実施例５＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２５００（日本曹達（株）製品、上記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３６ｇ、酢酸（関東化学（株）製品）０．００７ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＮＲ１（（株）レゾナック製品、下記式（ｂ－４）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶

液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[0173] [化57]

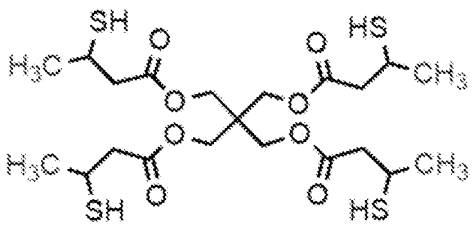


(b-4)

[0174] ＜実施例６＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２５００（日本曹達（株）製品、上記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０３６ｇ、酢酸（関東化学（株）製品）０．００７ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＰＥ１（（株）レゾナック製品、下記式（ｂ－５）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[0175] [化58]



(b-5)

[0176] ＜比較例３＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２５００（日本曹達（株）製品、上記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０４３ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＴＰＭＢ（（株）レゾナック製品、上記式（ｂ－３）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[0177] ＜比較例４＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２５００（日本曹達（株）製品、上記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０４３ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＮＲ１（（株）レゾナック製品、下記式（ｂ－４）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[0178] ＜比較例５＞

エポキシノボラック樹脂ＥＯＣＮ－１０４Ｓ（日本化薬（株）製品、上記式（ａ－１）に相当）２．８８ｇ（重量平均分子量は３１００）、ＶＰ－２

５００（日本曹達（株）製品、上記式（ｂ－１）に相当、重量平均分子量は３６８７）０．７２ｇ、１Ｂ２ＰＺ（四国化成工業（株）製品、上記式（ｃ－１）に相当）０．０４３ｇ、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製品、下記式（ｆ－１）に相当）０．２９ｇ、カレンズＭＴ〔登録商標〕　ＰＥ１（（株）レゾナック製品、下記式（ｂ－５）に相当）０．５８ｇ、ＰＧＭＥＡ２８．６５ｇおよびＰＧＭＥ６６．８５ｇを混合し、固形分４．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過して、半導体素子形成用組成物（保護膜形成用組成物）を調製した。

[0179]（反射防止膜としての性能の試験）

実施例１、２と比較例１で調製されたレジスト下層膜形成用組成物を、スピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。それから、ホットプレート上で２２０度で１分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚４００ｎｍ）を形成した。このレジスト下層膜の上に、市販のフォトレジスト溶液（ＪＳＲ（株）製、商品名：ＡＲ２７７２）をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で１１０℃にて９０秒間ベークして、フォトレジスト膜（膜厚０．２μｍ）を形成した。

次いで、（株）ニコン製スキャナー、ＮＳＲＳ３０７Ｅ（波長１９３ｎｍ、ＮＡ：０．８５，σ：０．６２／０．９３（ＡＮＮＵＬＡＲ））を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのフォトレジストのライン間の幅が６５ｎｍとなるように設定されたフォトマスクを通して露光を行った。その後、ホットプレート上、１１０℃で９０秒間露光後加熱（ＰＥＢ）をおこない、冷却後、工業規格の６０秒シングルパドル式工程にて、現像液として０．２６規定の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて現像し、フォトレジストパターンを得た。

得られたフォトレジストパターンについて、基板すなわちシリコンウエハーと垂直方向の断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、リソグラフィー特性を評価した。

その結果、実施例１、２と比較例１の反射防止膜を使用して作製いずれのフォトレジストパターンの断面形状も、良好なストレートの裾形状で、ほぼ矩形状であることが観察された。

[0180]（薬液耐性の試験）

薬液耐性試験は、窒化チタン（厚さ５０ｎｍ）を成膜したシリコンウェハを３ｃｍ四方に切りとった。次に、評価材料を塗布してスピンコートし、２２０℃／６０秒間ベークして薬液保護膜を形成した。

[0181]（塩基性過酸化水素水溶液への耐性試験）

実施例１～実施例６で調製した保護膜形成用組成物及び比較例１～比較例３で調製した保護膜形成用組成物の各々を用いて窒化チタン膜が表面に形成されたシリコン基板上に塗布し２２０℃で焼成して作製した塗膜を、下記表１で示した組成の塩基性過酸化水素水溶液に、同表に示す温度で１分３０秒間浸し、その後水洗、乾燥後の塗膜の状態を目視で観察した。塗布した薬液耐性保護膜の膜厚と耐性試験の結果を下記表２に示す。「×」は膜が剥がれた状態を示し、一方で「〇」は膜が剥がれなかった状態を示す。

[0182] [表1]

28質量% アンモニア水溶液	33質量% 過酸化水素水溶液	超純水	温度
10mL	40mL	200mL	50℃

[0183]

[表2]

	膜厚[ｎｍ]	塩基性過酸化水素水溶液への耐性試験
実施例1	40	○
実施例2	40	○
実施例3	40	○
実施例4	100	○
実施例5	100	○
実施例6	100	○
比較例1	40	○
比較例2	40	○
比較例3	100	○
比較例4	100	○
比較例5	100	○

[0184] （保存安定性の試験）

保存安定性試験は、－２０℃と６０℃で、それぞれ３日間保管したサンプルのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略称する）による分子量分布測定とエポキシ価を測定することで測定した。

ＧＰＣの測定による測定結果である。ＧＰＣの測定は、上述した通り、東ソー株式会社製ＧＰＣ装置を用い、下記測定条件で行った。

ＧＰＣカラム

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）製）

[0185] ＧＰＣ測定において、－２０℃と６０℃の保管品の分子量分布を重ね合わせたときに全体としてずれが見られないものを「○」、一部にずれが見られるものを「×」として評価した。

実施例１～５、比較例１～３のそれぞれについての評価結果を下記表３に

示す。

[0186] [表3]

	保存安定性
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○
実施例4	○
実施例5	○
実施例6	○
比較例1	×
比較例2	×
比較例3	×
比較例4	×
比較例5	×

産業上の利用可能性

[0187] 上記結果で示されているように、比較例がＧＰＣによる保存安定性試験の結果が悪いのに対し、実施例は良好な結果を示した。

本発明に係る半導体素子形成用組成物は、良好な塗布性や短時間での膜硬化性を示しつつ、保存安定性についても良好な結果を示すものである。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記式（Ｉ）で表される環状エーテル構造で示される反応基を有する化合物又は重合体：

（Ｂ）前記（Ａ）における反応基に対して反応性を持つ反応基を有する化合物又は重合体：

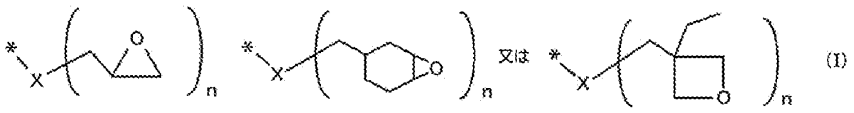
（Ｃ）塩基性硬化剤：

（Ｄ）酸性添加剤：及び

（Ｅ）溶剤、

を含む、半導体素子形成用組成物。

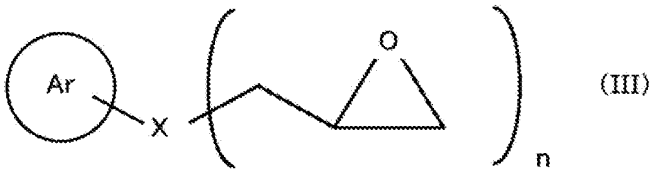
[化1]



（式（Ｉ）中、＊は結合部位を示す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

[請求項2] 前記（Ａ）の化合物が、下記式（ＩＩＩ）で表される部分構造を含む化合物である、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[化2]

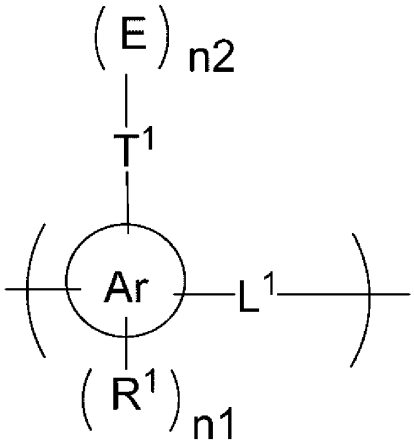


（式（ＩＩＩ）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。ｎは１又は２を表す。ｎ＝１のときＸはエーテル結合、エステル結合、又はアミド結合を表し、ｎ＝２のとき、Ｘは、窒素原子又はアミド結合を表す。）

[請求項3] 前記（Ａ）の重合体が、下記式（１－１）で表される単位構造を有

するノボラック構造を持つ重合体である、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[化3]



式（１－１）

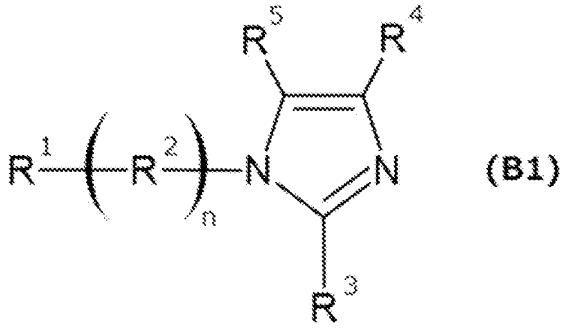
（式（１－１）中、Ａｒはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表し、Ｒ[1]はヒドロキシ基、メチル基で保護されていてもよいメルカプト基、メチル基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲノ基又は、ヘテロ原子で置換若しくは中断されていてもよくヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、Ｌ[1]は単結合又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、ｎ２は、１又は２を表し、Ｅはエポキシ基を有する基、またはオキセタニル基を有する基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝１のとき、エーテル結合、エステル結合又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、Ｔ[1]はｎ２＝２のとき、窒素原子又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数１～１０の３価の炭化水素基を表す。）

[請求項4] 前記（Ｂ）の化合物又は重合体が、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は重合体、またはチオール構造を持つ化合物である、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項5] 前記（Ｃ）の塩基性硬化剤が、下記式（Ｂ１）で表される化合物で

ある、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[化4]

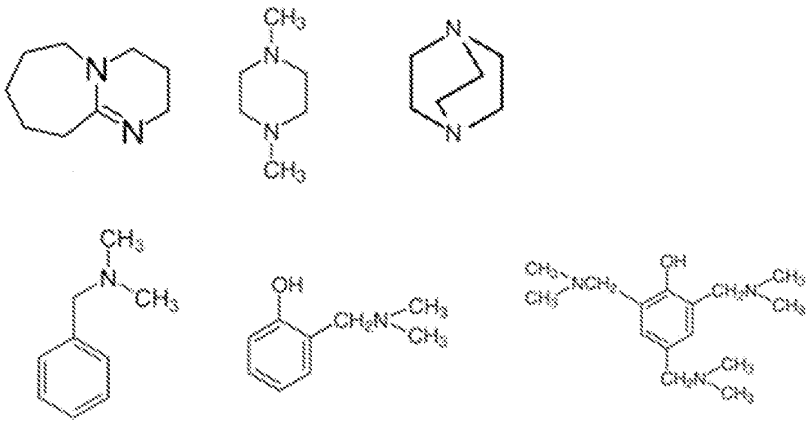


(B1)

（式（Ｂ１）中、Ｒ[1]は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、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トリアジン環から該トリアジン環の炭素原子に結合する水素原子を除いた１価の基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、Ｒ[2]は、炭素原子数１～４のアルキレン基を表し、Ｒ[3]は、水素原子、炭素原子数１～１７のアルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、Ｒ[4]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、Ｒ[5]は、水素原子、ホルミル基、置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基、または置換されていてもよい炭素原子数４以下のアルコキシアルキル基を表し、ｎは０または１を表す。）

[請求項6] 前記（Ｃ）の塩基性硬化剤が、下記式で表される３級アミンの化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[化5]



[請求項7] 前記（Ｄ）の酸性添加剤が、イミド基、カルボキシ基、スルホニル基、およびスルホ基から選ばれる少なくとも１種の基を含む化合物である、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項8] 前記（Ｄ）の酸性添加剤が、酢酸、またはマレイン酸である、請求項７に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項9] 前記（Ｅ）の溶剤が、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、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびシクロヘキサノンの群から選ばれる少なくとも１種の溶剤を含む、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項10] 前記半導体素子形成用組成物を、導電配線パターン間に空洞を形成するための空洞形成用組成物として用いる、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項11] 前記半導体素子形成用組成物を、半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための保護膜形成用組成物として用いる、請求項１に記載の半導体素子形成用組成物。

[請求項12] 前記半導体素子形成用組成物を、リソグラフィープロセスにおけるレジスト下層膜形成用組成物として用いる、請求項１に記載の半導体

素子形成用組成物。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれかに記載の半導体素子形成用組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とする半導体素子形成用膜。