明　細　書

発明の名称 ：

窒素原子含有基板塗布剤組成物、レジスト下層膜、積層体、レジストパターンの形成方法、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、窒素原子含有基板塗布剤組成物、レジスト下層膜、積層体、レジストパターンの形成方法、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　半導体製造プロセスの進展が急激に進んでおり、それに伴ってレジスト下層膜の高品質化や特性向上が強く求められている。例えば、レジスト下層膜の下地として使用される基板に窒素原子が含まれている場合、アミン成分の拡散によってレジストの解像性を阻害することがわかってきた（特許文献１～３）。通常、レジスト膜は形成後に直ぐ露光工程を経て現像処理されるが、製造プロセスの都合上、レジスト膜を形成後に長時間経過してから現像処理を行う場合がある。このようなプロセスの場合、塗布後に直ぐ露光する場合と比較して、レジストの解像性が変化してしまう問題を誘発することがわかってきた。更に、既存のプロセスに対して、アミン成分の拡散を抑制するために、レジスト下層膜を適用した場合、レジスト解像時又は解像後のプロセスを考えると、レジスト下層膜の形成により反射率が変化し、パターン形状の悪化やパターン加工時のプロセス負荷が高くなるため、レジスト下層膜を極力薄膜にすることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－３９８１１号公報

特許文献2：特開２００８－３９８１５号公報

特許文献3：特開２０１０－１３４４３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明が解決しようとする課題は、窒素原子含有基板を用いた場合に、レジスト膜形成後に長時間保管した後も安定的な解像性を維持でき、反射率やパターン加工に影響を与えることがない好適な塗布剤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

[0005] 本発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、上記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

［１］ 複合単位構造を有する樹脂（Ｇ）及び溶剤を含む窒素原子含有基板塗布剤組成物であって、

前記複合単位構造が、

芳香族環を有する単位構造（Ａ）と、

１つ以上の炭素原子を有する単位構造（Ｂ）と、

を有し、

前記樹脂（Ｇ）が、前記単位構造（Ａ）の前記芳香族環を構成する炭素原子と、前記単位構造（Ｂ）中の炭素原子との間に共有結合を生成する反応によって得られた樹脂であり、

前記単位構造（Ａ）が、少なくとも窒素原子を含む単位構造（Ａ－Ｉ）を含み、

窒素原子含有基板が、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板であり、

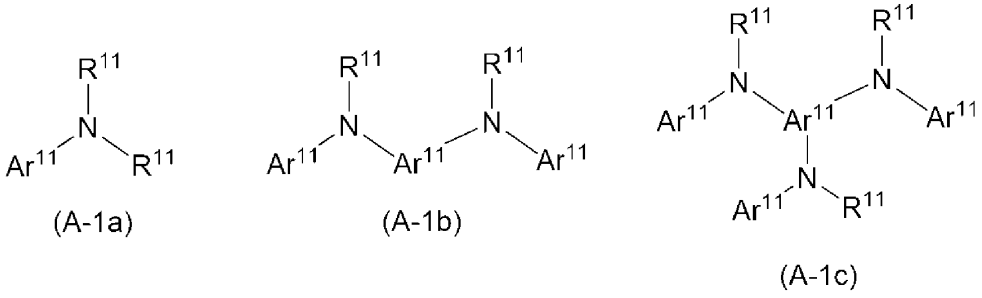
前記樹脂（Ｇ）が、インドール及び１－ナフトアルデヒドのみから合成される樹脂ではない、窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［２］ 前記単位構造（Ａ－Ｉ）が芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、芳香族アミン骨格、及び、含窒素芳香族複素環骨格の少なくともいずれかの骨格である、［１］に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［３］　前記単位構造（Ａ－Ｉ）が、カルバゾール骨格を含まない単位構造を含む、［１］又は［２］に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

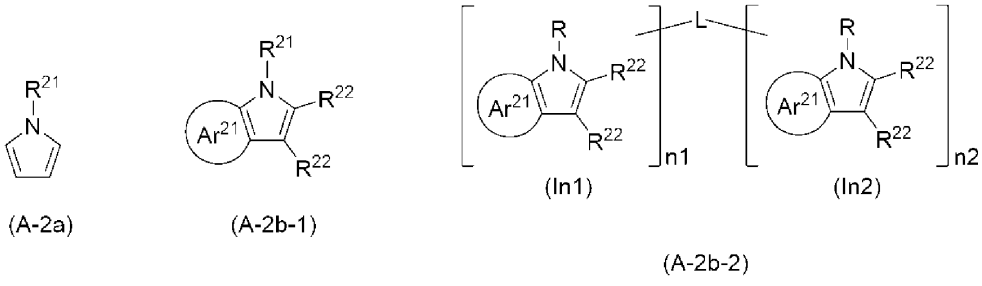
［４］　前記単位構造（Ａ－Ｉ）が芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、下記式（Ａ－１ａ）、下記式（Ａ－１ｂ）、下記式（Ａ－１ｃ）、下記式（Ａ－２ａ）、下記式（Ａ－２ｂ－１）、及び、下記式（Ａ－２ｂ－２）で表される少なくともいずれかの骨格であり、前記骨格において、少なくとも一つの水素原子は置換基に置き換えられていてもよい、［１］から［３］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[化1]



（式（Ａ－１ａ）～式（Ａ－１ｃ）中、Ａｒ^{11}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。Ｒ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。）

[化2]



（式中、Ａｒ^{21}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。

Ｒ^{21}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。

Ｒ^{22}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５の炭化水素基、又は芳香族環の残基を表す。隣接する２つのＲ^{22}は、一緒になって不飽和の

脂肪族環を形成していてもよい。なお、不飽和の脂肪族環における不飽和結合の一つは、ピロール環を構成する不飽和結合を指す。

Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、芳香族環の残基、又はＬとの結合手を表す。Ｌは、単結合、又は連結基を表す。ｎ１は１を表し、ｎ２は１又は２を表す。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが単結合の場合、それぞれ、部分構造（Ｉｎ１）と部分構造（Ｉｎ２）とは、２つの窒素原子同士が結合することによって結合しているか、２つのＡｒ^{21}同士が結合することによって結合しているか、又は窒素原子とＡｒ^{21}とが結合することによって結合している。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが連結基の場合、Ｌは、Ｎ又はＡｒ^{21}と結合している。）

［５］　前記骨格において、少なくとも一つの水素原子が置き換えられていてもよい置換基が、ハロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、スルホニル含有基、チオール基、スルフィド含有基及びエーテル結合含有基から選ばれる１以上の基である、［４］に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［６］　前記単位構造（Ｂ）が、アルデヒド化合物、又はアルデヒド等価体に由来する単位構造（Ｂ－Ｉ）を含む、［１］から［５］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［７］　前記樹脂（Ｇ）が、アミン化合物とアルデヒド化合物又はアルデヒド等価体とを含む反応原料から合成される樹脂である、［１］から［６］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［８］　前記アミン化合物が、芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、芳香族アミン骨格、及び、含窒素芳香族複素環骨格の少なくともいずれかの骨格である、［７］に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［９］　前記溶剤が、沸点１６０℃以上の溶剤を含む、［１］から［８］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１０］　酸及びその塩、並びに酸発生剤からなる群より選択される少なくとも１種をさらに含む、［１］から［９］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１１］　架橋剤をさらに含む、［１］から［１０］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１２］　前記架橋剤が、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤からなる群より選択される少なくとも１種である、［１１］に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１３］　界面活性剤をさらに含む、［１］から［１２］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１４］　レジスト下層膜形成用である、［１］から［１３］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

［１５］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物の硬化物である、窒素原子含有基板上のレジスト下層膜。

［１６］　膜厚が１０ｎｍ未満である、［１５］に記載のレジスト下層膜。

［１７］　窒素原子含有基板が、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板であり、前記窒素原子含有基板と、［１５］又は［１６］に記載のレジスト下層膜とを備える、積層体。

［１８］　前記レジスト下層膜が窒素原子含有膜であり、前記窒素原子含有膜が、前記窒素原子含有基板の最外層を構成する、［１７］に記載の積層体。

［１９］　前記金属原子若しくは半金属原子が、

（ｉ）ケイ素、

（ｉｉ）チタン、又は

（ｉｉｉ）タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウ

ム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、コバルト、マンガン、モリブデン、若しくはこれらの合金である、［１７］又は［１８］に記載の積層体。

［２０］　前記金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物が、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ＴｉＯＮ又はＴｉＮである、［１７］から［１９］のいずれかに記載の積層体。

［２１］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を窒素原子含有半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む、半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。

［２２］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

［２３］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パ

ターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

［２４］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

前記ハードマスクを除去する工程、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

［２５］　［１］から［１４］のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

前記ハードマスクを除去する工程、

ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜を形成する工程、

前記蒸着膜をエッチングにより加工する工程、

前記パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜を残す工程、及び

前記パターン化された蒸着膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

［２６］　前記ハードマスクが無機物を含む組成物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである、［２３］から［２５］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［２７］　前記レジスト膜がナノインプリント法又は自己組織化膜によってパターン形成される、［２２］から［２６］のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

［２８］　前記ハードマスクの除去を、エッチング又はアルカリ薬液のいずれかで行う、［２４］又は［２５］に記載の半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0007]　本発明によれば、レジスト膜形成後に長時間保管した後も安定的な解像性を維持でき、反射率やパターン加工に影響を与えることがない好適な塗布剤組成物を提供することができる。これによって、プロセス負荷を軽減することが可能となる。

[0008]　本発明のノボラック樹脂は、窒素原子を含む基板上に塗布した場合、１０ｎｍ未満という超薄膜であっても、該基板中に含まれるアミン成分の拡散を抑制することが可能であり、該樹脂を含むレジスト下層膜上にレジスト膜を設けた場合、レジスト膜の解像性を損なわずに、垂直形状の綺麗なレジストパターンを形成できる。

また、垂直なレジストパターンを得られるということは、下地膜、すなわ

ち、基板からのアミン成分の拡散を抑制できていることに繋がるため、レジスト膜形成後に長時間経過してから露光した場合にも優れた解像性を示すと言える。

更に、超薄膜で塗布しても、様々な基板種及び段差基板に対して良好な塗布性を示しており、十分な硬化性を示すため、同一ウエハー内での膜厚ブレを抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0009] ［窒素原子含有基板塗布剤組成物］

本発明の窒素原子含有基板塗布剤組成物（以下、単に「塗布剤組成物」ともいう。）は、複合単位構造を有する樹脂（Ｇ）及び溶剤を含む。

前記複合単位構造は、芳香族環を有する単位構造（Ａ）と、１つ以上の炭素原子を有する単位構造（Ｂ）と、を有する。

樹脂（Ｇ）は、単位構造（Ａ）の芳香族環を構成する炭素原子と、単位構造（Ｂ）中の炭素原子との間に共有結合を生成する反応によって得られた樹脂である。

単位構造（Ａ）は、少なくとも窒素原子を含む単位構造（Ａ－Ｉ）を含む。

窒素原子含有基板は、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板である。

樹脂（Ｇ）は、インドール及び１－ナフトアルデヒドのみから合成される樹脂ではない。

本明細書において樹脂（Ｇ）を、「ノボラック樹脂」と称することがある。

樹脂（Ｇ）は、上記の単位構造（Ａ）及び単位構造（Ｂ）を含むことにより、レジスト膜形成後に長時間保管した後も安定的な解像性を維持でき、反射率やパターン加工に影響を与えることがない好適な塗布剤組成物を提供できる。

[0010] 塗布剤組成物は、窒素原子含有基板上に塗布膜を形成する用途に用いられる塗布剤である。好ましくは、レジスト下層膜形成用途に用いることで、レジスト膜形成後に長時間経過してから露光した場合も、レジスト膜の解像性を損なわずに、垂直形状の綺麗なレジストパターンを形成できる利点を提供することができる。通常、レジスト下層膜として厚膜の材料を使用することで、窒素原子含有基板中のアミン成分の拡散を抑制できると考えられるが、その後の加工におけるプロセス負荷の増大や材料コストの増大、更には反射抑制能の悪化によるレジスト形状の悪化を招く。従って、上記のような悪影響を回避しつつ、アミン成分の拡散を達成することは非常に重要である。本発明の塗布剤組成物は、膜厚が１０ｎｍ未満という超薄膜であるレジスト下層薄膜形成用途に用いても、十分に前記の利点を提供することができる。

[0011] 理論に束縛されるものではないものの、本発明のノボラック樹脂がアミン成分の拡散を抑制している理由は、特許文献に示すような酸性添加剤でアミン成分を中和して拡散を阻止しているものとは異なると考えられる。前記ノボラック樹脂は骨格中に高炭素含有量の芳香族環を多数有しており、剛直性が高いため、基板からの汚染物質であるアミン成分が拡散できる分子間の隙間を著しく減少させており、これによってアミン成分の拡散を阻止しているのではないかと考えられる。

[0012] 単位構造（Ａ）は、例えば、芳香族環を構成する酸素原子、芳香族環を構成する硫黄原子、芳香族環に結合した酸素原子、芳香族環を構成する窒素原子、及び芳香族環に結合した窒素原子の少なくともいずれかを有する。

単位構造（Ａ）は、例えば、芳香族環を構成する原子及び芳香族環に結合した原子として、ヘテロ原子を有しない。

[0013] 単位構造（Ｂ）は、アルデヒド化合物、又はアルデヒド等価体に由来する単位構造（Ｂ－Ｉ）を含むことが好ましい。

アルデヒド等価体とは、芳香族環との共有結合を可能とする有機化合物であって、ケトン基；アセタール基；ケタール基；二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基；アルキルアリール基のα位炭素原

子に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基；又は炭素－炭素不飽和結合を有する有機化合物である。

[0014] 窒素原子含有基板とは、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板である。

金属原子若しくは半金属原子としては、

（ｉ）ケイ素、

（ｉｉ）チタン、又は

（ｉｉｉ）タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、コバルト、マンガン、モリブデン、若しくはこれらの合金、を例示することができる。

[0015] そして、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物としては、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ＴｉＯＮ又はＴｉＮを典型例として挙げることができる。

[0016] また、本発明の一態様である塗布剤組成物の効果を最も効果的に発揮できるのは、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板に直接塗布する態様；あるいは金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板であって、該窒素原子含有膜が基板の最外層を構成する基板上に塗布する態様である。

[0017] ［Ｉ．用語の定義］

本明細書において、本願発明の一態様であるノボラック樹脂に関する主な用語の定義について以下、説明する。個別に特段の記載がない限り、ノボラック樹脂に関しては以下の各用語の定義が適用される。

[0018] （Ｉ－１）「ノボラック樹脂」

「ノボラック樹脂」とは、狭義のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂（いわゆるノボラック型フェノール樹脂）やアニリン・ホルムアルデヒド樹脂（

いわゆるノボラック型アニリン樹脂）のみならず、一般に酸触媒の存在下あるいはそれと同等な反応条件下で、芳香族環との共有結合を可能とする官能基［例えば、アルデヒド基；ケトン基；アセタール基；ケタール基；二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基；アルキルアリール基のα位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基；ジビニルベンゼンやジシクロペンタジエンなどの炭素－炭素不飽和結合など］を有する有機化合物と、芳香族環を有する化合物（好ましくは芳香族環を構成する原子、又は芳香族環に結合する原子として、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子などのヘテロ原子を有する）中の芳香族環との共有結合形成（置換反応、付加反応、縮合反応或いは付加縮合反応など）により形成される樹脂を広く包含する広義の意味で用いられる。

[0019] 従って、本願明細書にいうノボラック樹脂は、前記官能基に由来する炭素原子（「連結炭素原子」と呼ぶ場合がある）を含む有機化合物が、連結炭素原子を介して芳香族環を有する化合物中の芳香族環と共有結合を形成することにより、芳香族環を有する複数の化合物を連結して樹脂を形成している。

[0020] 本明細書では、「ノボラック樹脂」を構成する単位構造として、単位構造（Ａ）、及び単位構造（Ｂ）の用語を用いている。単位構造（Ａ）は芳香族環を有する化合物に由来する単位構造である。単位構造（Ｂ）は単位構造（Ａ）の芳香族環との共有結合を可能とする官能基を有する化合物に由来する単位構造である。

[0021] （Ｉ－２）「残基」

「残基」とは、炭素原子またはヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子など）に結合する水素原子を結合手に置き換えた有機基を指し、一価基であっても多価基であってもよい。たとえば、１つの水素原子を１つの結合手で置き換えれば一価の有機基となり、２つの水素原子を結合手に置き換えれば二価の有機基となる。

[0022] （Ｉ－３）「芳香族環」（芳香族基、アリール基、アリーレン基）

「芳香族環」とは、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、及びそれらの残基

［「芳香族基」、「アリール基」（一価の基の場合）又は「アリーレン基」（二価の基の場合）と呼ぶ場合もある］を包含する概念であり、単環式（芳香族単環）のみならず多環式（芳香族多環）も包含するものとする。多環式の場合、少なくとも一つの単環は芳香族単環であるが、該芳香族単環と縮合環を形成する残りの単環は単環式複素環（複素単環）でも、単環脂環式炭化水素（脂環式単環）でもよい。

本明細書において、ヘテロアリール基は、アリール基に含まれる。ヘテロアリーレン基は、アリーレン基に含まれる。

[0023] 芳香族環としては、ベンゼン、インデン、ナフタレン、アズレン、スチレン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ベンゾアントラセン、ピレン、クリセン、フルオレン、ビフェニル、コランヌレン、ペリレン、フルオランテン、ベンゾ［ｋ］フルオランテン、ベンゾ［ｂ］フルオランテン、ベンゾ［ｇｈｉ］ペリレン、コロネン、ジベンゾ［ｇ，ｐ］クリセン、アセナフチレン、アセナフテン、ナフタセン、ペンタセン、シクロオクタテトラエン等の芳香族炭化水素環、より典型的にはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの芳香族炭化水素環や；フラン、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、チオフェン、ピロール、Ｎ－アルキルピロール、Ｎ－アリールピロール、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チアゾール、インドール、フェニルインドール、ビスインドールフルオレン、ビスインドールベンゾフルオレン、ビスインドールジベンゾフルオレン、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、チアントレン、フェノチアジン、フェノキサジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン、カルバゾール、インドロカルバゾール等の芳香族複素環、より典型的には、フラン、チオフェン、ピロール、インドール、フェニルインドール、ビスインドールフルオレン、フェノチアジン、カルバゾール、インドロカルバゾールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0024] 芳香族環（たとえばベンゼン環、ナフタレン環など）は任意に置換基を有

していてもよいが、係る置換基としては、例えば、以下の原子及び基が挙げられる。

・ハロゲン原子

・炭化水素鎖の途中で酸素原子により一回以上中断されていてもよい、飽和又は不飽和の直鎖、分枝又は環状の炭化水素基（－Ｒ^{a}）（炭化水素鎖の途中で酸素原子により一回以上中断されていてもよい、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基（例えば、プロパルギル基）、並びにアリール基などを包含する。）、

・－ＯＲ（ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。）

・アリールオキシ基

・－ＮＨ$_{2}$、－ＮＨＲ若しくは－ＮＲ$_{2}$（２つのＲは互いに同じでも異なっていてもよい。）、ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。

・水酸基

・ヒドロキシアルキル基

・カルボキシ基

・ホルミル基

・シアノ基

・ニトロ基

・エステル基（例えば、－ＣＯ$_{2}$Ｒ若しくは－ＯＣＯＲ、ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。）

・アミド基［例えば、－ＮＨＣＯＲ、－ＣＯＮＨＲ、－ＮＲＣＯＲ（２つのＲは互いに同じでも異なっていてもよい。）若しくは－ＣＯＮＲ$_{2}$（２つのＲは互いに同じでも異なっていてもよい。）、ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。］

・スルホニル含有基（例えば、－ＳＯ$_{2}$Ｒ、ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}または水酸基－ＯＨを表す。）

・チオール基（－ＳＨ）

・スルフィド含有基（－ＳＲ、ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。）

・エーテル結合を含む有機基［$R^{11}-O-R^{11}$（R^{11}は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素原子数１～６のアルキル基や、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などのアリール基を示す。）で示されるエーテル化合物の残基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基を含むエーテル結合を含む有機基］

[0025] 「芳香族環」には、更に、１又は複数の芳香族環（ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレンなど）と、１又は複数の脂肪族環若しくは複素環との縮合環を有する有機基も含まれる。そして、ここにいう脂肪族環としては、シクロブタン、シクロブテン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロヘプテンを例示でき、複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンを例示できる。

[0026] 「芳香族環」は、２つ以上の芳香族環が二価の連結基で連結された構造を有する有機基でもよい。二価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、－ＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＳ－、$-SO_2-$などが挙げられる。また、二価の連結基としては、前述した芳香族環の任意の置換基から水素原子を一つ除いた二価の基であってもよい。

[0027]（Ｉ－４）「複素環」

「複素環」は、脂肪族複素環と芳香族複素環の両方を包含し、単環式（複素単環）のみならず多環式（複素多環）も包含する概念とする。多環式の場合、少なくとも一つの単環は複素単環であるが、残りの単環は芳香族炭化水素単環でも、脂環式単環でもよい。芳香族複素環としては、前記（Ｉ－３）の例示を参照できる。前記（Ｉ－３）の芳香族環と同様、置換基を有していてもよい。

[0028]（Ｉ－５）「非芳香族環」（脂肪族環）

「非芳香族環」が単環である場合の「非芳香族単環」とは、芳香族に属し

ない単環系炭化水素のことであり、典型的には脂環式化合物の単環である。脂肪族単環（脂肪族複素単環を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）と呼んでもよい。前記（Ｉ－３）の芳香族環と同様、置換基を有していてもよい。

[0029] 非芳香族単環（脂肪族環、脂肪族単環）としては例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロブテン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロヘプテン等が挙げられる。

[0030] 「非芳香族環」が多環である場合の「非芳香族多環」とは、芳香族に属しない多環式炭化水素のことであり、典型的には脂環式化合物の多環である。脂肪族多環［脂肪族複素多環（多環を構成する単環の少なくとも一つが脂肪族複素環）を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい］と呼んでもよい。非芳香族二環、非芳香族三環、非芳香族四環を包含する。

[0031] 「非芳香族環」が二環である場合の「非芳香族二環」とは、芳香族に属しない二つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には二つの脂環式化合物の縮合環である。本明細書において、脂肪族二環（脂肪族複素二環を包含してもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）と呼ぶこともある。非芳香族二環としては、ビシクロペンタン、ビシクロオクタン、ビシクロヘプテン等が挙げられる。

[0032] 「非芳香族環」が三環である場合の「非芳香族三環」とは、芳香族に属しない三つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には三つの脂環式化合物（それぞれ複素環であってもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）の縮合環である。非芳香族三環としては、トリシクロオクタン、トリシクロノナン、トリシクロデカン等が挙げられる。

[0033] 「非芳香族環」が四環である場合の「非芳香族四環」とは、芳香族に属しない四つの単環系炭化水素で構成される縮合環のことであり、典型的には四

つの脂環式化合物（それぞれ複素環であってもよいし、芳香族化合物に属しない限り不飽和結合を含んでいてもよい）の縮合環である。非芳香族四環としては、ヘキサデカヒドロピレンなどが挙げられる。

[0034] （Ｉ－６）

「環（部分）を構成する炭素原子」とは、置換基のない状態の炭化水素環（芳香族環、脂肪族環、複素環のいずれでもよい）について、当該環を構成する炭素原子を意味する。

[0035] （Ｉ－７）

「炭化水素基」とは、炭化水素から水素原子１つあるいは２つ以上を取り除いてできる基をいい、かかる炭化水素には、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、及び芳香族炭化水素が含まれる。

[0036] （Ｉ－８）

本願明細書のノボラック樹脂の単位構造を示す化学構造式には、便宜的に結合手（＊で表記）が記載されている場合があるが、かかる結合手は、特段の記載がない限り、該単位構造中の結合可能な任意の結合位置を採ることができ、単位構造中の結合位置を何ら限定するものではない。

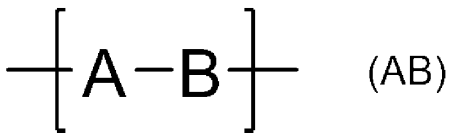
[0037] ＜樹脂（Ｇ）＞

樹脂（Ｇ）は、複合単位構造を有する。

複合単位構造は、芳香族環を有する単位構造（Ａ）と、１つ以上の炭素原子を有する単位構造（Ｂ）とを有する。

[0038] 樹脂（Ｇ）が有する複合単位構造は、例えば、下記式（ＡＢ）で表される。

[化3]



(AB)

（式（ＡＢ）中、Ａは、単位構造（Ａ）を表し、Ｂは、単位構造（Ｂ）を表す。）

[0039] ＜＜Ａ－１：単位構造（Ａ）＞＞

単位構造（Ａ）は、芳香族環を有する。

単位構造（Ａ）は、例えば、芳香族環を構成する酸素原子、芳香族環を構成する硫黄原子、芳香族環に結合した酸素原子、芳香族環を構成する窒素原子、及び芳香族環に直結した窒素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

[0040] 単位構造（Ａ）が有する炭素原子数としては、特に制限されないが、例えば、４～１００であり、好ましくは４～５０である。

[0041] 好ましくは、かかる芳香族環は、４～３０、より好ましくは４～２４の炭素原子数を有する。

[0042] 好ましくは、かかる芳香族環は、１若しくは複数のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環；又はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環と、複素環若しくは脂肪族環との縮合環（フルオレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、インドール環、カルバゾール環、インドロカルバゾール環など）である。

[0043] 芳香族環は、任意に置換基を有していてもよいが、重合反応性の観点からは、該置換基には必要最小限度のヘテロ原子が含まれていてもよい。また、芳香族環は、２つ以上の芳香族環が連結基で連結されていてもよく、該連結基中に必要最小限度のヘテロ原子が含まれていてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、イオウ原子等が挙げられる。

[0044] 「芳香族環」は、環上、環内、又は環間にＮ、Ｓ及びＯから選択される少なくとも１つのヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0045] 環上に含まれていてもよいヘテロ原子としては、例えば、アミノ基（例えば、プロパルギルアミノ基）、シアノ基に含まれる窒素原子；含酸素置換基であるホルミル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基（例えば、プロパルギルオキシ基）、アリールオキシ基に含まれる酸素原子；含酸素置換基及び含窒素置換基であるニトロ基に含まれる窒素原子と酸素原子が挙げられる。

環内に含まれていてもよいヘテロ原子としては、例えば、フランやキサンテンに含まれる酸素原子、カルバゾールやピロールに含まれる窒素原子、フェノチアジンに含まれる硫黄原子が挙げられる。

２つ以上の芳香族環の連結基に含まれていてもよいヘテロ原子としては、－ＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＳ－、－SO_2－に含まれる窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。

本明細書において、「芳香族環を構成する原子」とは、「環内に含まれている原子」と同義である。「芳香族環に結合した原子」とは、例えば、「環上に含まれる原子又は基のうち、環に直接結合している原子」及び「環間に含まれる原子のうち環に直接結合している原子」を指す。

例えば、ベンゼン環を構成する原子は、炭素原子である。

例えば、ピロール環を構成する原子は、炭素原子及び窒素原子である。

例えば、フェノールの水酸基の酸素原子は、芳香族環を構成する原子でない。

例えば、フェノールの水酸基の酸素原子は、ベンゼン環に結合した原子であり、ベンゼン環上に含まれる基のうち、ベンゼン環に直接結合している原子である。

[0046] ＜＜Ａ－２：単位構造（Ａ）を構成する骨格の例示＞＞

単位構造（Ａ）は、例えば、芳香族環を有する骨格を有する。

[0047] 芳香族環を有する骨格としては、芳香族アミン骨格、含窒素芳香族複素環骨格、フェノール骨格が好ましい。

[0048] 単位構造（Ａ）は、例えば、芳香族環を有する骨格から２つの水素原子を除いた残基である。

芳香族環を有する骨格は、例えば、樹脂（Ｇ）を合成する際の芳香族環を有する化合物に由来する。芳香族環を有する骨格は、例えば、樹脂（Ｇ）を合成する際の芳香族環を有する化合物から２つの水素原子を除いた残基である。

[0049] 芳香族環を有する骨格は、置換基を有していてもよい。

ここで、置換基としては、例えば、ハロ基（ハロゲン原子）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、スルホニル含有基、チオール基、スルフィド含有基、エーテル結合含有基等が挙げられる。

アルキル基としては、炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素原子数２～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基としては、炭素原子数２～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、－ＯＲで表される基が挙げられる。ここで、Ｒは、炭化水素鎖の途中で酸素原子により一回以上中断されていてもよい、飽和又は不飽和の直鎖、分枝又は環状の炭化水素基（－R^a）を表す。アルコキシ基の炭素原子数としては、例えば、１～２０が挙げられる。

アリール基としては、炭素原子数６～３０のアリール基が挙げられる。

アリールオキシ基としては、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基が挙げられる。

アミノ基としては、－NH_2、－ＮＨＲ若しくは－NR_2で表される基が挙げられる。ここでＲは、前記炭化水素基－R^aを表し、－NR_2において、２つのＲは互いに同じでも異なっていてもよい。

ヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

エステル基としては、－CO_2R若しくは－ＯＣＯＲで表される基が挙げられる。ここでＲは、前記炭化水素基－R^aを表す。

アミド基としては、－ＮＨＣＯＲ、－ＣＯＮＨＲ、－ＮＲＣＯＲ若しくは－$CONR_2$で表される基が挙げられる。ここでＲは、前記炭化水素基－R^aを表し、Ｒが２つある場合、２つのＲは互いに同じでも異なっていてもよい

。

スルホニル含有基としては、－ＳＯ$_2$Ｒで表される基が挙げられる。ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}又はヒドロキシ基－ＯＨを表す。

スルフィド含有基としては、－ＳＲで表される基が挙げられる。ここでＲは前記炭化水素基－Ｒ^{a}を表す。

エーテル結合含有基としては、Ｒ^{11}－Ｏ－Ｒ^{11}で表されるエーテル結合を含むエーテル化合物の残基が挙げられる。ここで、Ｒ^{11}は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素原子数１～６のアルキル基や、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基等のアリール基を示す。エーテル結合含有基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基を含むエーテル結合を含む有機基であってもよい。

[0050] ＜＜Ａ－３：単位構造（Ａ－Ｉ）＞＞

単位構造（Ａ）は、少なくとも窒素原子を含む単位構造（Ａ－Ｉ）を含む。単位構造（Ａ－Ｉ）は、芳香族環を有する骨格を有する。ここで、単位構造（Ａ－Ｉ）は、単位構造（Ａ）の下位概念であり、単位構造（Ａ）の部分構造をいうものではない。

以下、単位構造（Ａ－Ｉ）における芳香族環を有する骨格について説明する。

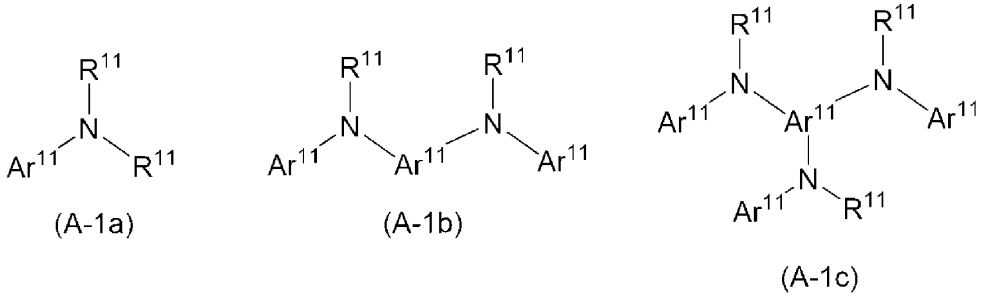
[0051] ＜＜＜Ａ－３－１：芳香族アミン骨格＞＞＞

芳香族アミン骨格とは、芳香族環と、芳香族環に結合しかつ環を構成しない窒素原子とを有する骨格を指す。

芳香族アミン骨格としては、例えば、下記式（Ａ－１ａ）～（Ａ－１ｃ）で表される骨格が挙げられる。

なお、後述するように、単位構造（Ａ－Ｉ）において、ＮＨ基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。置換基としては、前記（Ｉ－３）「芳香族環」に記載した置換基、前記（Ａ－２）「単位構造（Ａ）を構成する骨格の例示」に記載した置換基、後述する式（Ｓ１）～式（Ｓ７）で表される置換基（Ｓ）等が挙げられる。

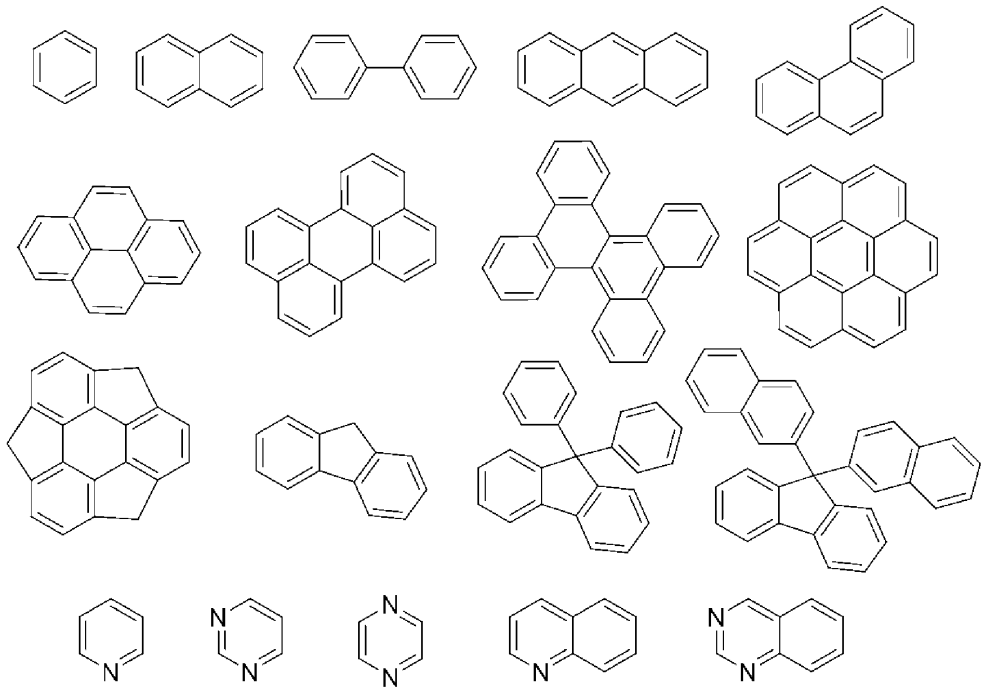
[化4]



（式（Ａ－１ａ）～式（Ａ－１ｃ）中、Ａｒ^{11}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。Ｒ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。）

[0052] Ａｒ^{11}及びＲ^{11}の芳香族環の残基における芳香族環としては、例えば、下記式（Ｇ１）で表される芳香族環が挙げられる。これらの芳香族環は、置換基を有していてもよい。

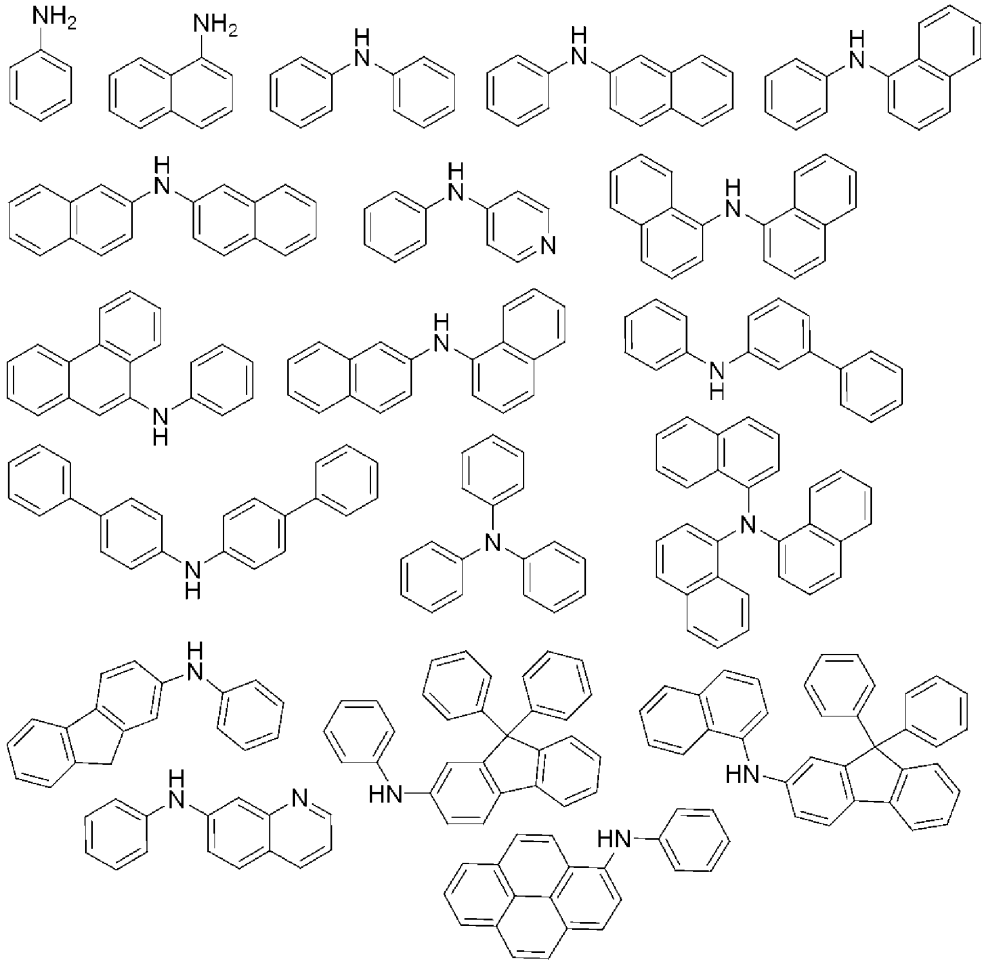
[化5]



(G1)

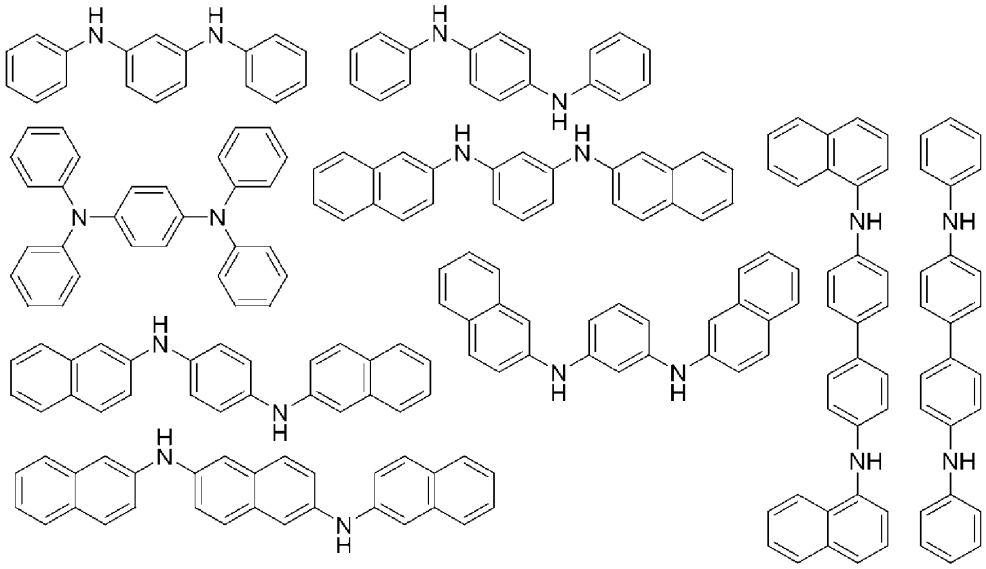
[0053] 式（Ａ－１ａ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。これらの骨格における芳香族環は置換基を有していてもよく、ＮＨ基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。以下の骨格において同様である。

[化6]



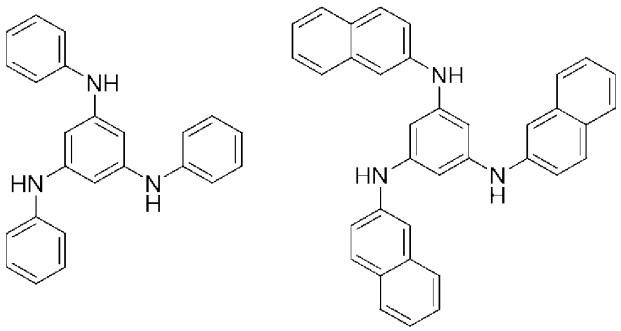
[0054] 式（Ａ－１ｂ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化7]



[0055] 式（Ａ－１ｃ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化8]



[0056] ＜＜＜Ａ－３－２：含窒素芳香族複素環骨格＞＞＞

含窒素芳香族複素環骨格とは、複素環を構成する原子に窒素原子を有する芳香族複素環を有する骨格を指す。

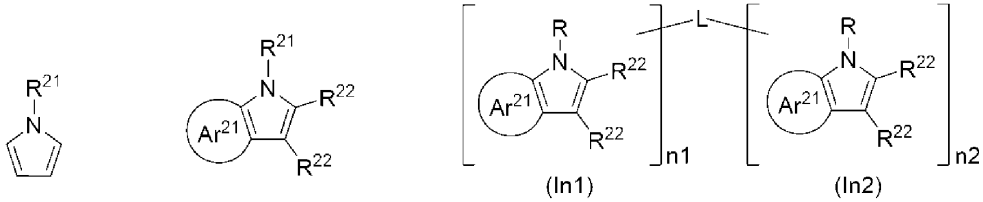
含窒素芳香族複素環としては、例えば、ピロール環、インドール環、ピリジン環、アクリジン環、フェノオキサジン環、フェノチアジン環などが挙げられる。これらの含窒素芳香族複素環は、置換基を有していてもよい。

含窒素芳香族複素環骨格としては、例えば、下記式（Ａ－２ａ）、下記式

（Ａ－２ｂ－１）、下記式（Ａ－２ｂ－２）、下記式（Ａ－２ｄ）、下記式（Ａ－２ｅ）、下記式（Ａ－３ａ）、又は下記式（Ａ－３ｂ）で表される骨格が挙げられる。

なお、後述するように、単位構造（Ａ－Ｉ）において、ＮＨ基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。置換基としては、前記（Ｉ－３）「芳香族環」に記載した置換基、前記（Ａ－２）「単位構造（Ａ）を構成する骨格の例示」に記載した置換基、後述する式（Ｓ１）～式（Ｓ７）で表される置換基（Ｓ）等が挙げられる。

[化9]



（式中、Ａｒ^{21}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。

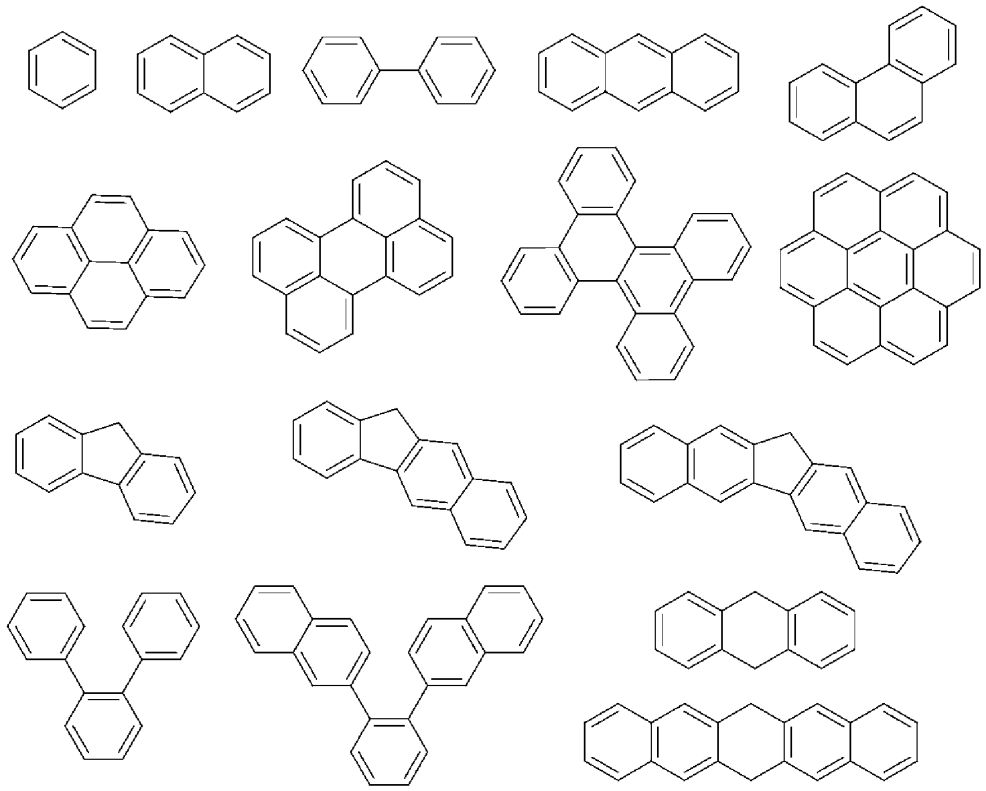
Ｒ^{21}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。

Ｒ^{22}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５の炭化水素基、又は芳香族環の残基を表す。隣接する２つのＲ^{22}は、一緒になって不飽和の脂肪族環を形成していてもよい。なお、不飽和の脂肪族環における不飽和結合の一つは、ピロール環を構成する不飽和結合を指す。

Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、芳香族環の残基、又はＬとの結合手を表す。Ｌは、単結合、又は連結基を表す。ｎ１は１を表し、ｎ２は１又は２を表す。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが単結合の場合、それぞれ、部分構造（Ｉｎ１）と部分構造（Ｉｎ２）とは、２つの窒素原子同士が結合することによって結合しているか、２つのＡｒ^{21}同士が結合することによって結合しているか、又は窒素原子とＡｒ^{21}とが結合することによって結合している。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが連結基の場合、Ｌは、Ｎ又はＡｒ^{21}と結合している。）

[0057] Ａｒ^{21}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、及びＲの芳香族環の残基における芳香族環としては、例えば、下記式（Ｇ２）で表される芳香族環が挙げられる。これらの芳香族環は、置換基を有していてもよい。

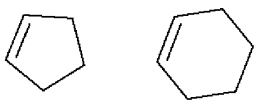
[化10]



(G2)

[0058] 隣接する２つのＲ^{22}が一緒になって形成している不飽和の脂肪族環としては、例えば、以下の環が挙げられる。これらの脂肪族環は、置換基を有していてもよい。

[化11]

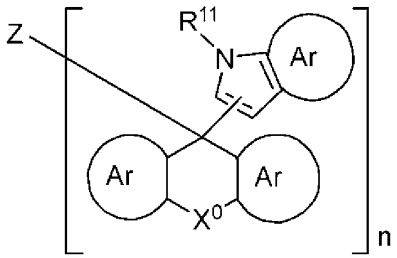


[0059] Ｌにおける連結基としては、例えば、炭素原子数１～５の（ｎ１＋ｎ２）

価の飽和炭化水素基、芳香族環から（ｎ１＋ｎ２）個の水素原子を除いた残基が挙げられる。

[0060] ＜式（Ａ－２ｄ）＞

[化12]



(A-2d)

（式（Ａ－２ｄ）中、

Ｒ１１はそれぞれ独立して、水素原子、又は芳香族基を表し、

Ａｒは芳香族環部分であり、それぞれ独立して、ベンゼン環、２～３個のベンゼン環により構成される縮合環、又は下記式（Ａｒ０１）で表される構造であり、

Ｘ０は、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ１２－又は－ＣＲ１３Ｒ１４－を表し、Ｒ１２は、Ｒ１１と同一又は異なってＲ１１の定義と同一であり、Ｒ１３及びＲ１４はそれぞれ、水素原子又は炭素原子数１～６の炭化水素基を表し、

ｎは１または２であり、

ｎが１の場合、Ｚは一価の有機基を表し、ｎが２の場合、Ｚは二価の有機基を表す。）

[0061] なお、単位構造（Ａ－Ｉ）中において、式（Ａ－２ｄ）中のＲ１１は、置換基であってもよい。

Ｒ１１が置換基又は芳香族基である場合、Ｒ１１は、例えば、

（ｉ）メチロール基、

（ｉｉ）炭素原子数６～３０のアリール基、又は

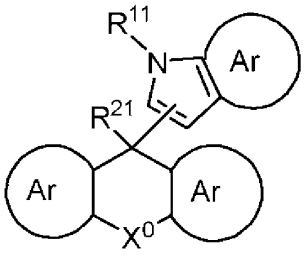
（ｉｉｉ）炭素原子数２～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシメチル基；炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル

基；炭素原子数２～１０のアルケニル基；若しくは炭素原子数２～１０のアルキニル基を表し、

但し、前記（ｉｉ）（ｉｉｉ）については、酸素原子含有置換基、硫黄原子含有置換基、窒素原子含有置換基、アリール基又はハロ基で更に置換されるか、前記（ｉｉｉ）については、酸素原子含有置換基、硫黄原子含有置換基、窒素原子含有置換基、アリーレン基で更に炭化水素鎖部分が中断されていてもよい。

[0062] 式（Ａ－２ｄ）で表される骨格としては、例えば、下記式（Ａ－２ｄ－１）で表される骨格が挙げられる。

[化13]



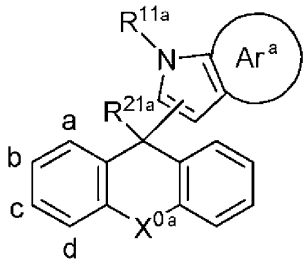
(A-2d-1)

（式（Ａ－２ｄ－１）中のＲ^{11}、Ａｒ、及びＸ^{0}は、それぞれ、式（Ａ－２ｄ）中のＲ^{11}、Ａｒ、及びＸ^{0}と同義である。Ｒ^{21}は、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数２～１０のアルケニル基、又は炭素原子数２～１０のアルキニル基である。）

[0063] 式（Ａ－２ｄ）及び式（Ａ－２ｄ－１）中のＡｒは、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環である。

式（Ａ－２ｄ）及び式（Ａ－２ｄ－１）中のＡｒは、下記式（Ａｒ０１）で表される構造であってもよい。

[化14]



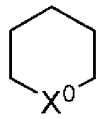
(Ar01)

（式（Ａｒ０１）中のＲ^{11a}は、式（Ａ－２ｄ－１）中のＲ^{11}と同義であり、Ｒ^{21a}は、式（Ａ－２ｄ－１）中のＲ^{21}と同義であり、Ａｒ^{a}は、式（Ａ－２ｄ－１）中のＡｒと同義であり、Ｘ^{0a}は、式（Ａ－２ｄ－１）中のＸ^{0}と同義である。

式（Ａｒ０１）中の２つの炭素原子ａとｂ、ｂとｃ又はｃとｄにおいて、式（Ａ－２ｄ）又は式（Ａ－２ｄ－１）中のＸ^{0}を含む単環部分と縮合環を形成する。）

[0064] ここで、Ｘ^{0}を含む単環部分とは、式（Ａ－２ｄ）中の下記式（ＡＰ０１１）で表される単環を表す。

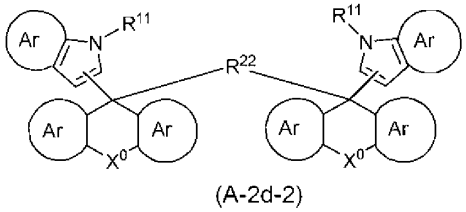
[化15]



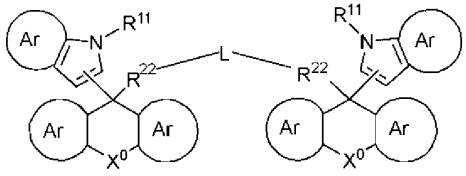
(AP011)

[0065] 式（Ａ－２ｄ）で表される骨格としては、上記式（Ａ－２ｄ－１）で表される骨格、下記式（Ａ－２ｄ－２）で表される骨格、下記式（Ａ－２ｄ－３）で表される骨格が好ましい。

[化16]



(A-2d-2)



(A-2d-3)

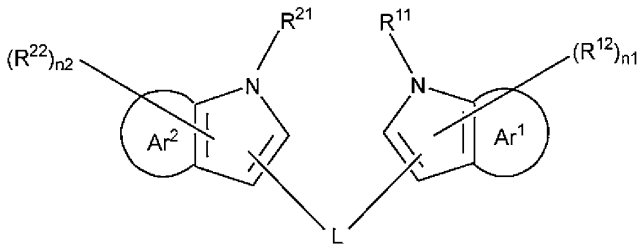
（式（Ａ－２ｄ－２）及び式（Ａ－２ｄ－３）中、Ｒ^{11}、Ａｒ、及びＸ^{0}は、それぞれ、式（Ａ－２ｄ）中のＲ^{11}、Ａｒ、及びＸ^{0}と同義である。

Ｌは、単結合、又は二価の連結基を表し、二価の連結基としては、例えば、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－、－ＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＮＲ^{101}－、－（ＣＲ^{102}Ｒ^{103}）ｍ^{1}－、－（Ａｒ^{101}）ｍ^{2}－、－ＣＨ$_{2}$－（Ａｒ^{101}）ｍ^{2}－ＣＨ$_{2}$－、又は－（ｃｙｃｌｏ－Ｒ）－を表す。Ｒ^{101}、Ｒ^{102}、及びＲ^{103}は、それぞれ独立して、水素原子；炭素原子数１～５の炭化水素基；又は炭素原子数６～３０のアリール基を表し；ｍ^{1}は１～１０の整数を表す。そして、Ａｒ^{101}は、それぞれ独立して、炭素原子数６～３０のアリーレン基を表し；ｍ^{2}は互いに単結合で結合している芳香族環の数である１～３の整数を表す。「ｃｙｃｌｏ－Ｒ」は、１つ又は２つのベンゼン環又はナフタレン環と縮合環を形成していてもよい、５～８員環、好ましくは６～８員環の二価の脂環式炭化水素基を表す。

Ｒ^{22}は、それぞれ独立して、置換されていてもよい、炭素原子数６～３０のアリーレン基、炭素原子数２～１０のアルケニレン基、又は炭素原子数２～１０のアルキニレン基を表す。）

[0066] ＜式（Ａ－２ｅ）＞

[化17]



(A-2e)

（式（Ａ－２ｅ）中、Ｌは、各々のアザアリール縮合環を構成する任意の２つの炭素原子間における、単結合、又は二価の連結基を表し、

Ｒ^{11}及びＲ^{21}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表し、

Ｒ^{12}及びＲ^{22}は、それぞれ独立して、置換基を表し、

ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立に、Ｒ^{12}及びＲ^{22}の置換基の数を表し、０であってもよく、

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、式（Ａ－２ｅ）中のピロール環部分と縮合環を形成している、ベンゼン環又は２～３つのベンゼン環により構成される縮合環である。）

[0067] なお、単位構造（Ａ－Ｉ）中において、式（Ａ－２ｅ）中のＲ^{11}及びＲ^{21}は、置換基であってもよい。

Ｒ^{11}及びＲ^{21}が置換基又は芳香族基の残基である場合、Ｒ^{11}及びＲ^{21}は、例えば、

（ｉ）メチロール基、

（ｉｉ）炭素原子数６～３０のアリール基、又は

（ｉｉｉ）炭素原子数２～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシメチル基；炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；炭素原子数２～１０のアルケニル基；若しくは炭素原子数２～１０のアルキニル基を表し、

但し、前記（ｉｉ）（ｉｉｉ）については、酸素原子含有置換基、硫黄原子含有置換基、窒素原子含有置換基、アリール基又はハロ基で更に置換されるか、前記（ｉｉｉ）については、酸素原子含有置換基、硫黄原子含有置換基、窒素原子含有置換基、アリーレン基で更に炭化水素鎖部分が中断されていてもよい。

[0068] 式（Ａ－２ｅ）中、Ｌは、単結合、又は二価の連結基である。Ｌは、各々のアザアリール縮合環を構成するいずれかの炭素原子と結合してよく、$Ａｒ^{1}$や$Ａｒ^{2}$、すなわち、アザアリール縮合環中の

[化18]



及び

[化19]

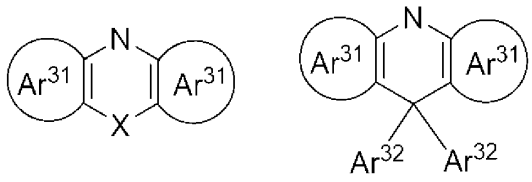


を構成する芳香族炭素原子と結合していてもよいが、アザアリール縮合環中のピロール環部分を構成する炭素原子と結合していることが好ましい。

[0069] 好ましい連結基（Ｌ）としては、－Ｏ－、－Ｓ－、$－ＳＯ_{2}－$、－ＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－、$－（ＣＲ^{102}Ｒ^{103}）ｍ^{1}－$、$－（Ａｒ^{101}）ｍ^{2}－$、$－ＣＨ_{2}－（Ａｒ^{101}）ｍ^{2}－ＣＨ_{2}－$、及び－（ｃｙｃｌｏ－Ｒ）－からなる群から選択される。$Ｒ^{102}$及び$Ｒ^{103}$は、それぞれ独立に水素原子；炭素原子数１～５の炭化水素基；又は炭素原子数６～３０のアリール基を表し；$ｍ^{1}$は１～１０の整数を表す。そして、$Ａｒ^{101}$はそれぞれ炭素原子数６～３０のアリーレン基を表し；$ｍ^{2}$は互いに単結合で結合している芳香族環の数である１～３の整数を表す。「ｃｙｃｌｏ－Ｒ」は、１つ又は２つのベンゼン環又はナフタレン環と縮合環を形成していてもよい、５～８員環、好ましくは６～８員環の二価の脂環式炭化水素基を表す。

[0070] ＜式（Ａ－３ａ）及び式（Ａ－３ｂ）＞

[化20]



(A-3a) (A-3b)

（式中、Ａｒ^{31}及びＡｒ^{32}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表すか、又は、それらに結合する炭素原子と一緒になって、芳香族環の残基を表す。Ｘは、－Ｏ、－Ｓ－、－ＮＨ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、又は－ＣＨ＝ＣＨ－を表す。）

[0071] Ａｒ^{31}及びＡｒ^{32}の芳香族環の残基における芳香族環としては、例えば、前述の式（Ｇ１）で表される芳香族環が挙げられる。

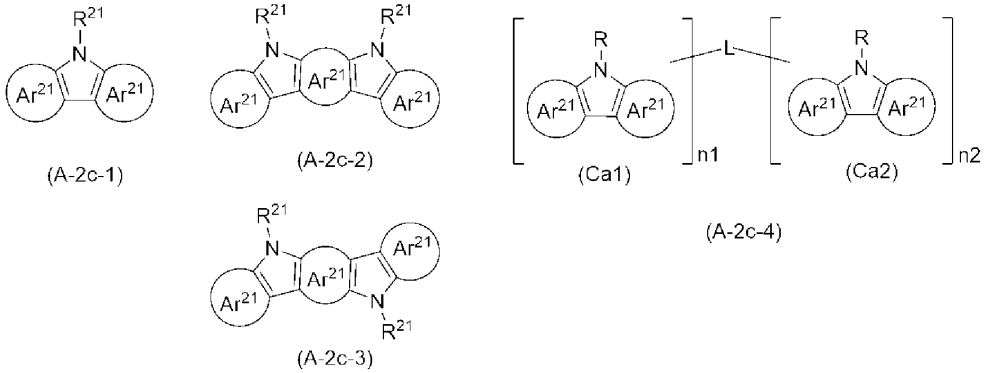
Ａｒ^{31}及びＡｒ^{32}がそれらに結合する炭素原子と一緒になって形成する芳香族環における芳香族環としては、例えば、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環等が挙げられる。

[0072] 樹脂（Ｇ）は、単位構造（Ａ－Ｉ）として、カルバゾール骨格を含まない単位構造を含むことが好ましい。

ここで、「カルバゾール骨格」とは、カルバゾール環を含む骨格をいう。

カルバゾール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－２ｃ－１）、下記式（Ａ－２ｃ－２）、下記式（Ａ－２ｃ－３）、又は下記式（Ａ－２ｃ－４）で表される骨格が挙げられる。

[化21]



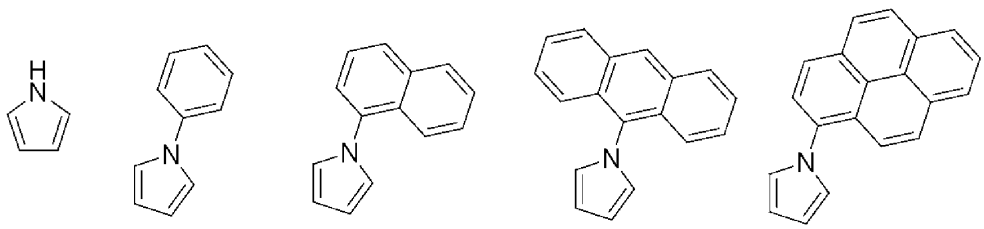
（式中、Ａｒ２１は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。

Ｒ２１は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。

Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、芳香族環の残基、又はＬとの結合手を表す。Ｌは、単結合、又は連結基を表す。ｎ１は１を表し、ｎ２は１又は２を表す。式（Ａ－２ｃ－４）において、Ｌが単結合の場合、それぞれ、部分構造（Ｃａ１）と部分構造（Ｃａ２）とは、２つの窒素原子同士が結合することによって結合しているか、２つのＡｒ２１同士が結合することによって結合しているか、又は窒素原子とＡｒ２１とが結合することによって結合している。式（Ａ－２ｃ－４）において、Ｌが連結基の場合、Ｌは、Ｎ又はＡｒ２１と結合している。）

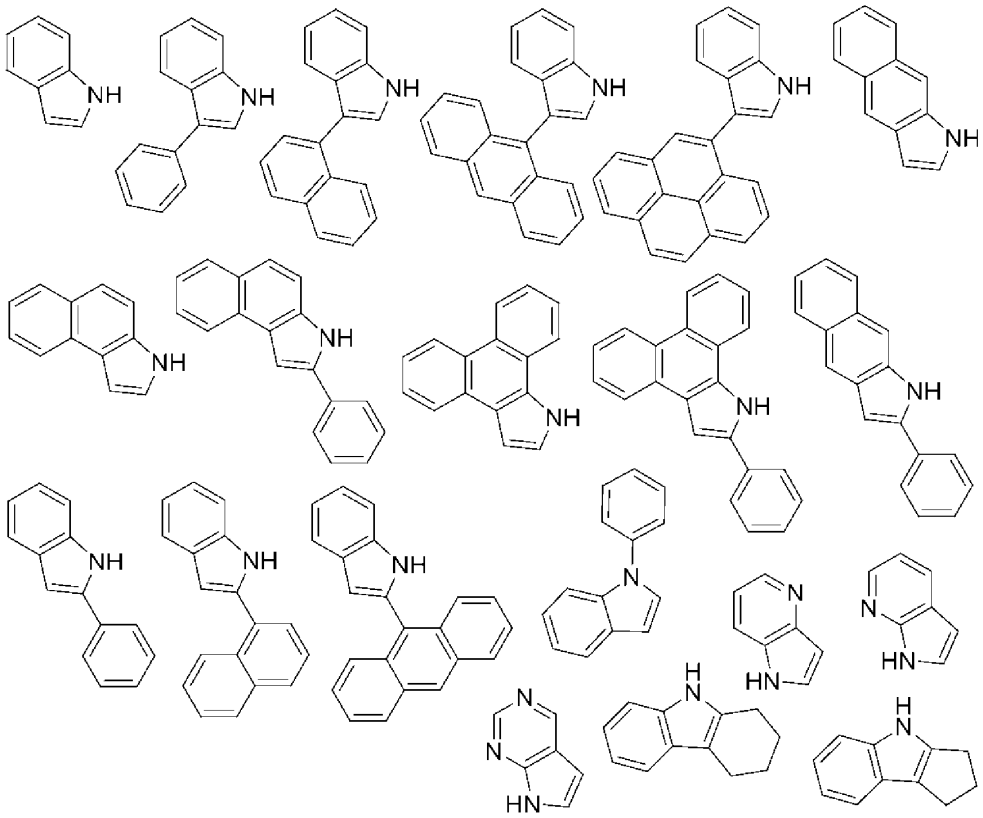
[0073] 式（Ａ－２ａ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。これらの骨格における芳香族環は、置換基を有していてもよく、ＮＨ基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。以下の骨格において同様である。

[化22]



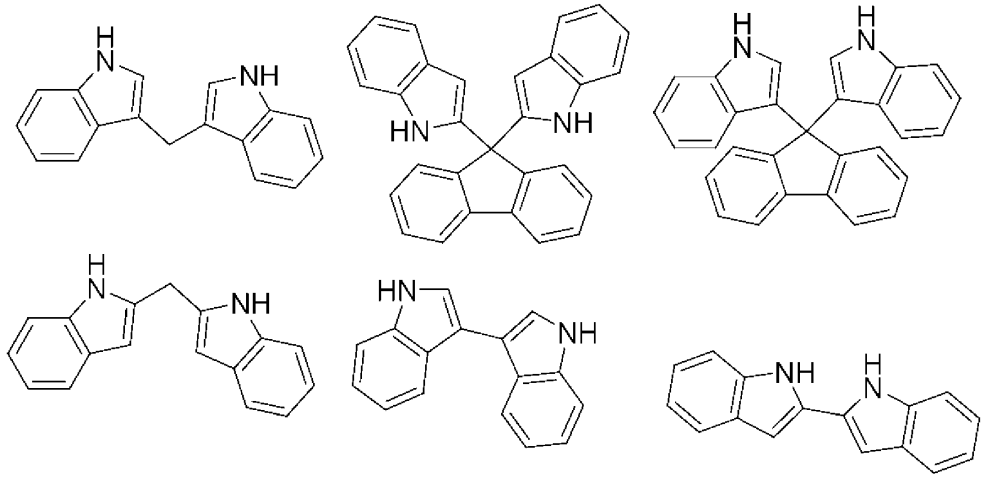
[0074] 式（Ａ－２ｂ－１）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化23]



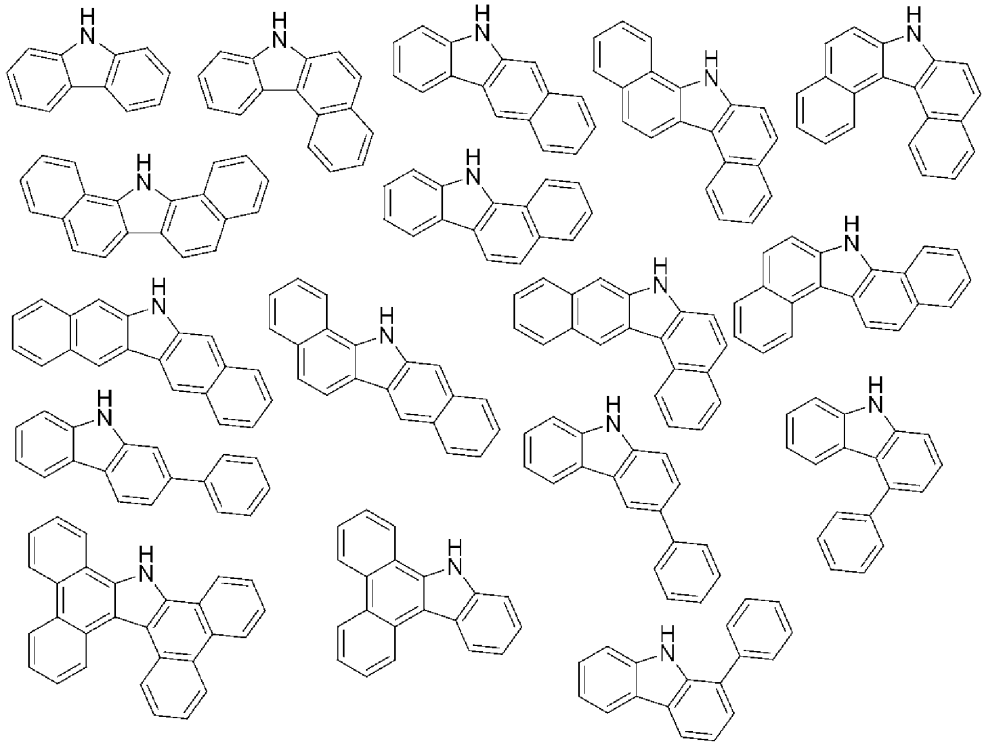
[0075] 式（Ａ－２ｂ－２）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化24]



[0076] 式（Ａ－２ｃ－１）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

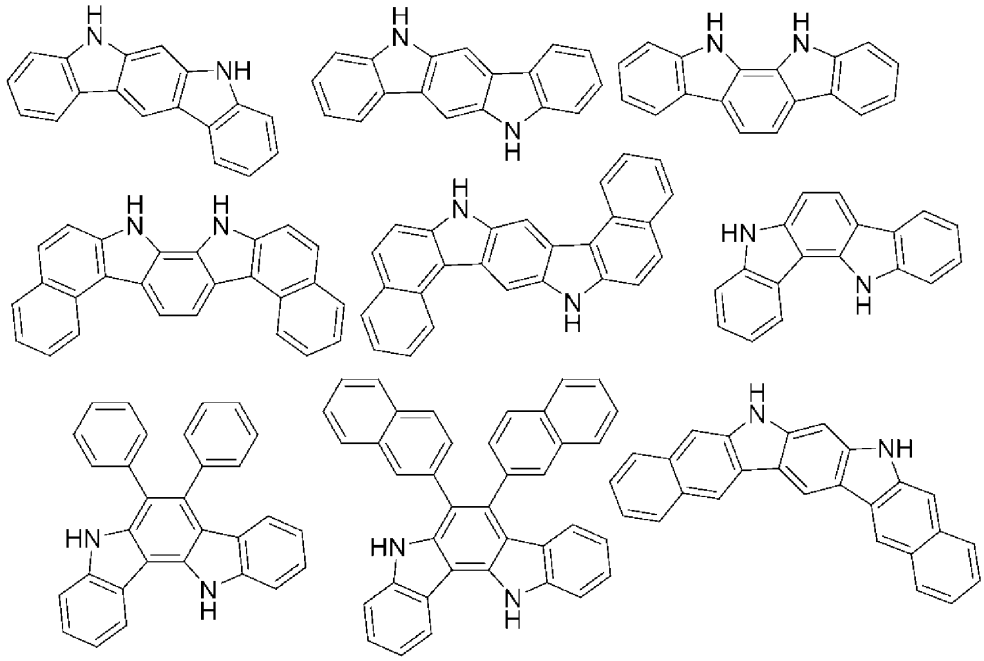
[化25]



[0077] 式（Ａ－２ｃ－２）又は式（Ａ－２ｃ－３）で表される骨格としては、例

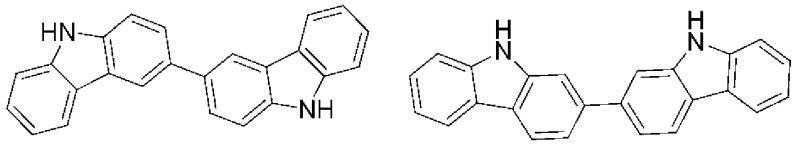
えば、以下の骨格が挙げられる。

[化26]



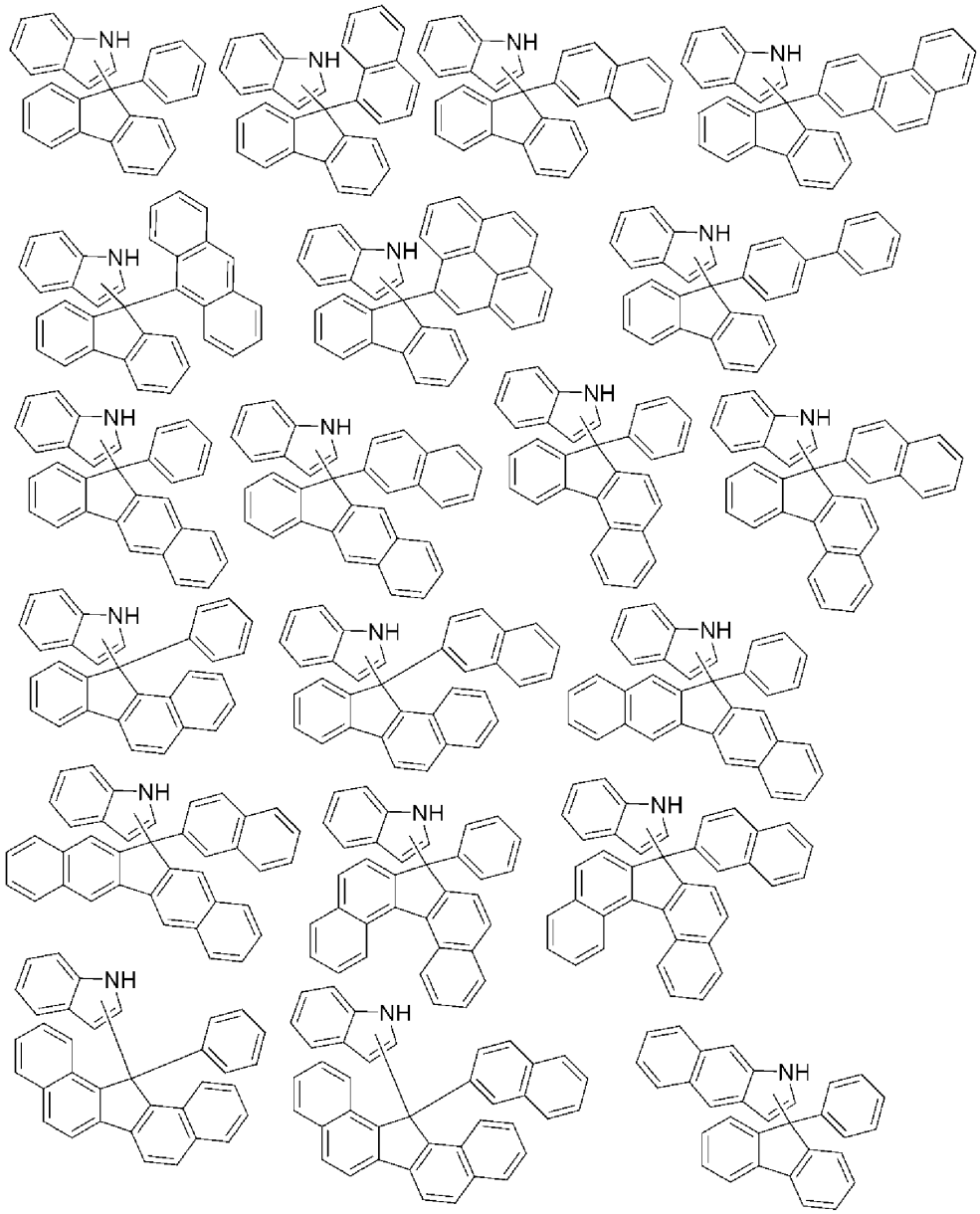
[0078] 式（Ａ－２ｃ－４）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化27]

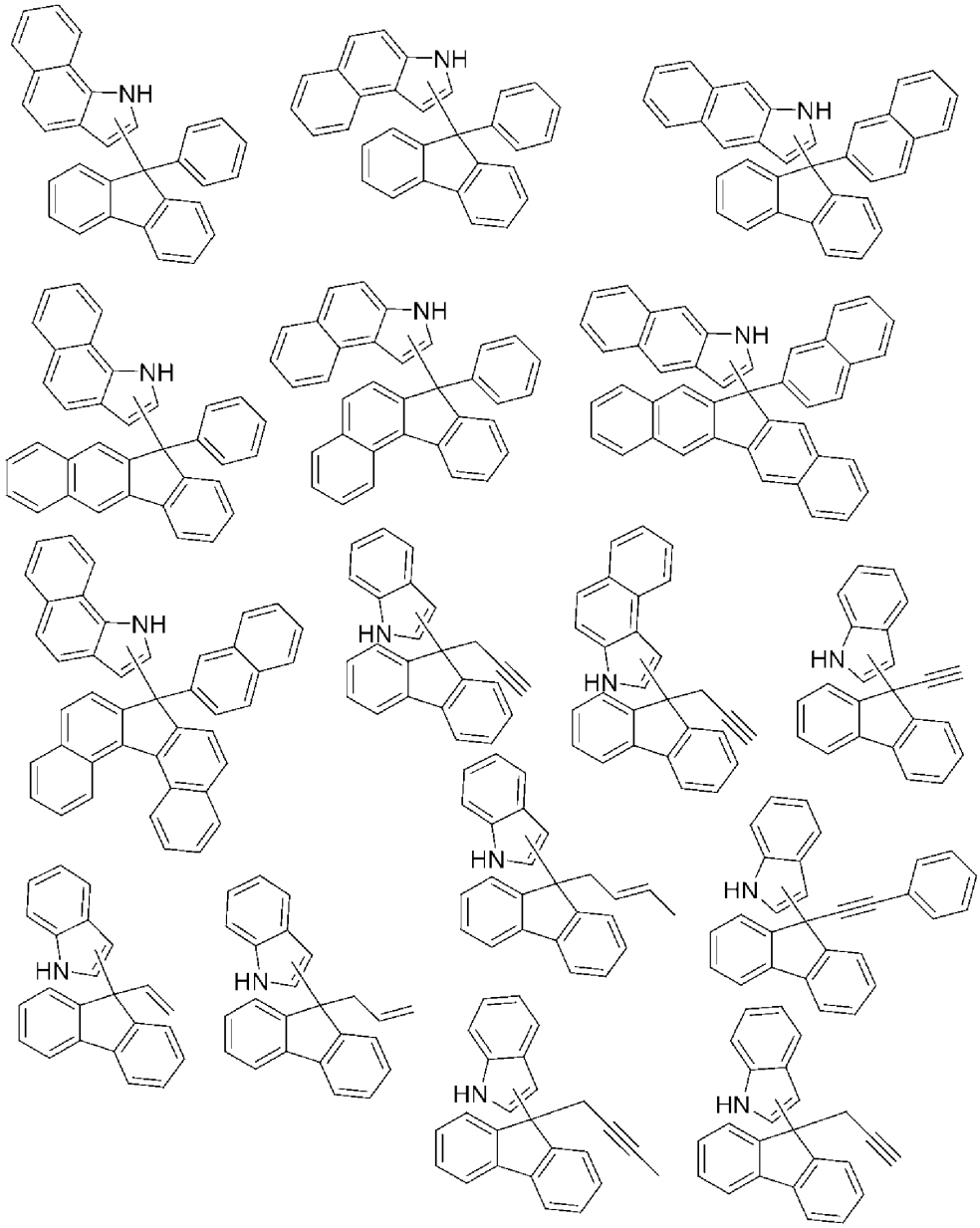


[0079] 式（Ａ－２ｄ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

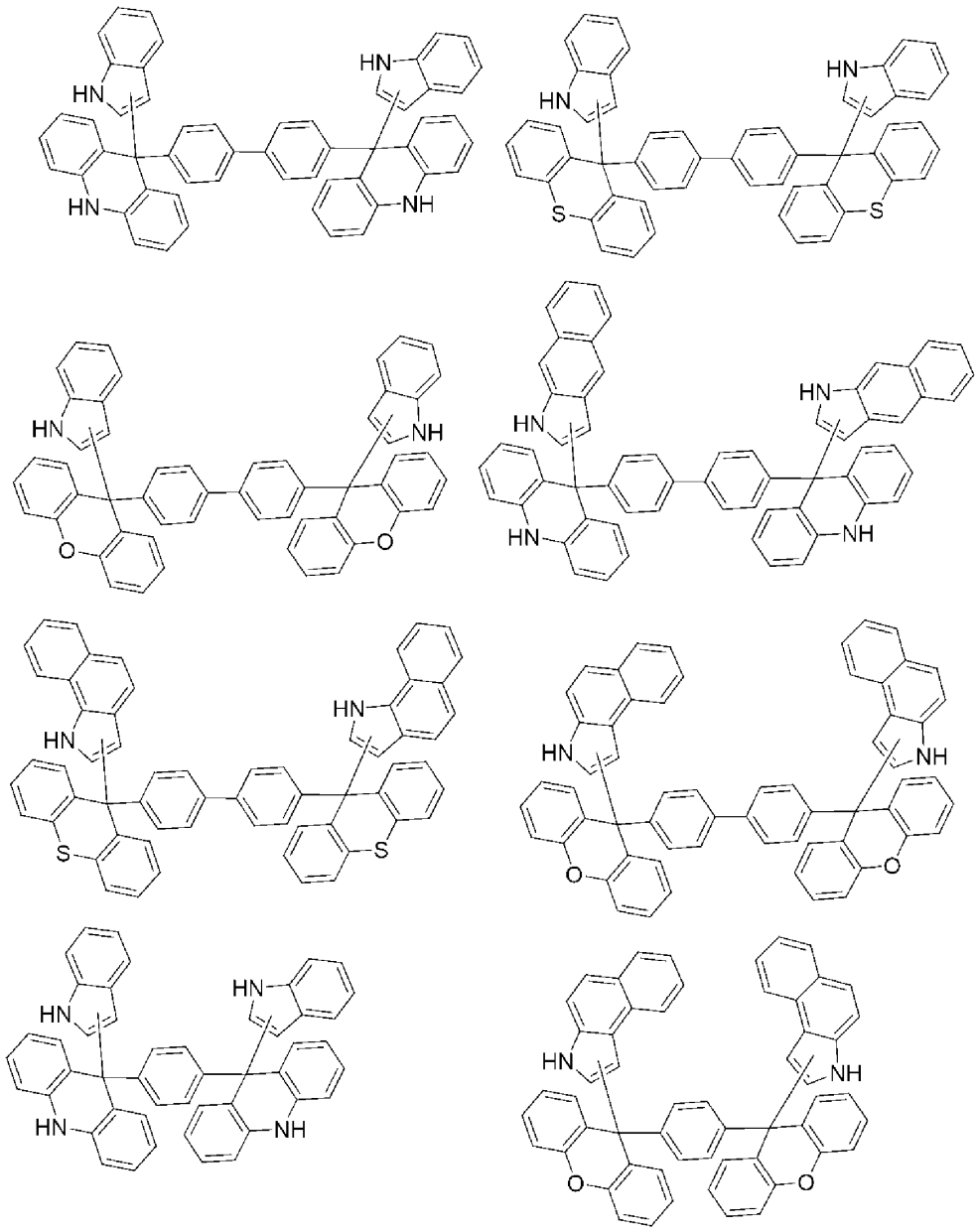
[化28]



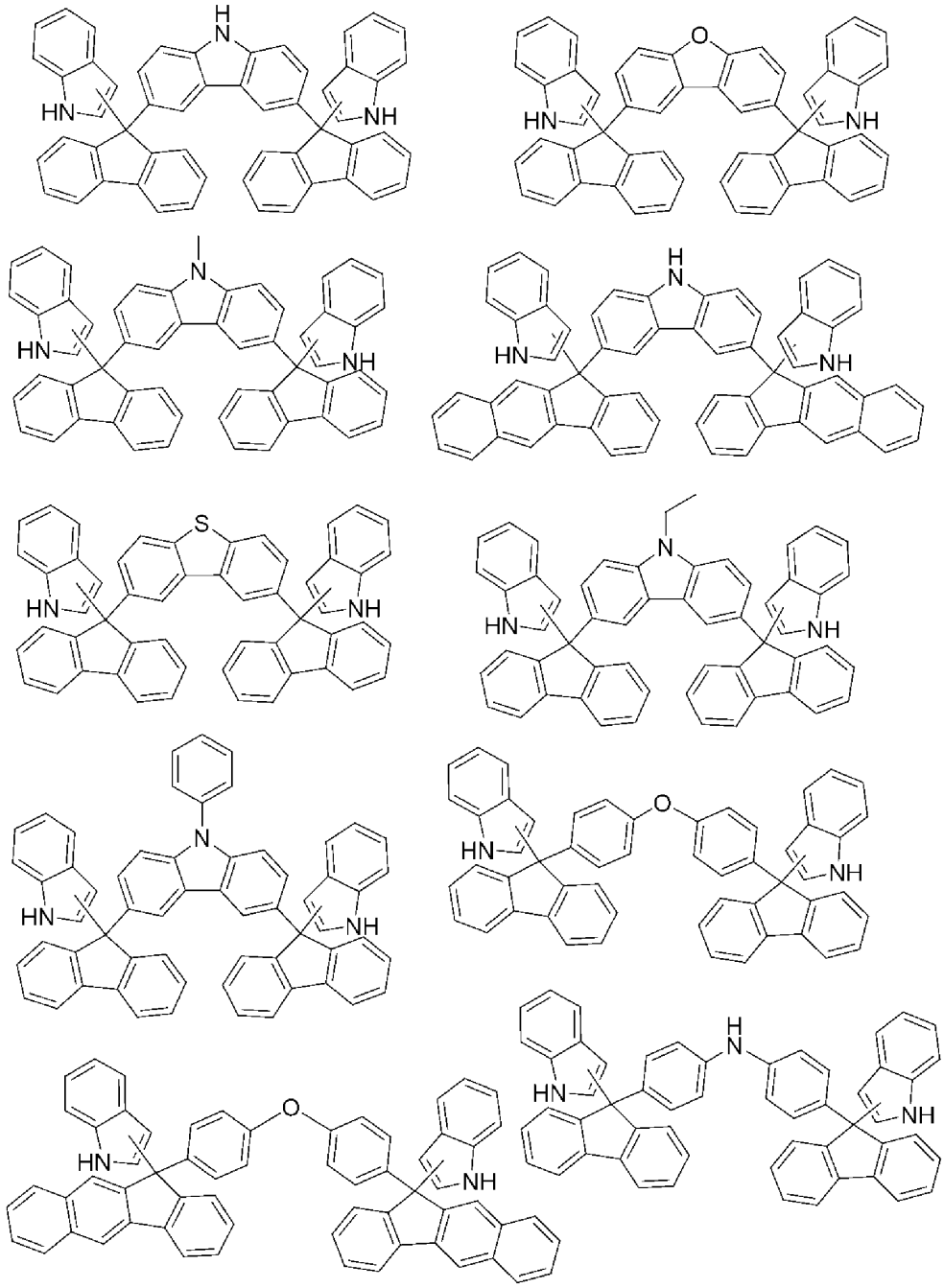
[化29]



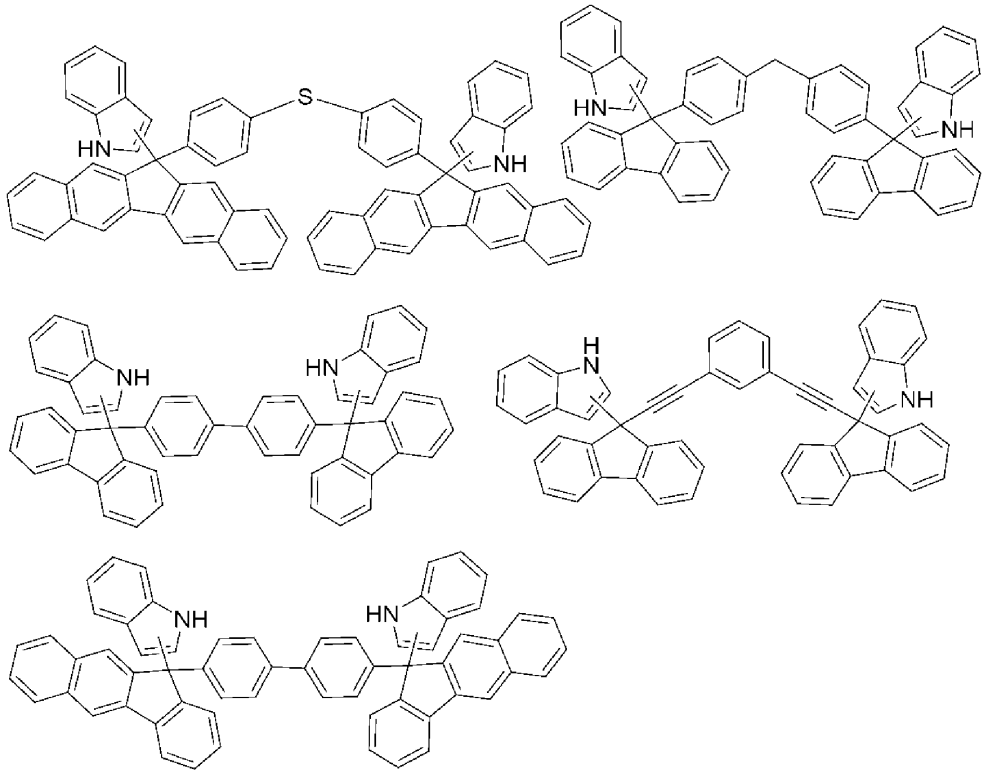
[化30]


HN
HN
HN
NH
HN
S
HN
S
HN
NH
HN
O
O
HN
HN
HN
NH
HN
HN
S
S
HN
NH
HN
O
O
HN
HN
HN
NH
HN
NH
HN
O
O

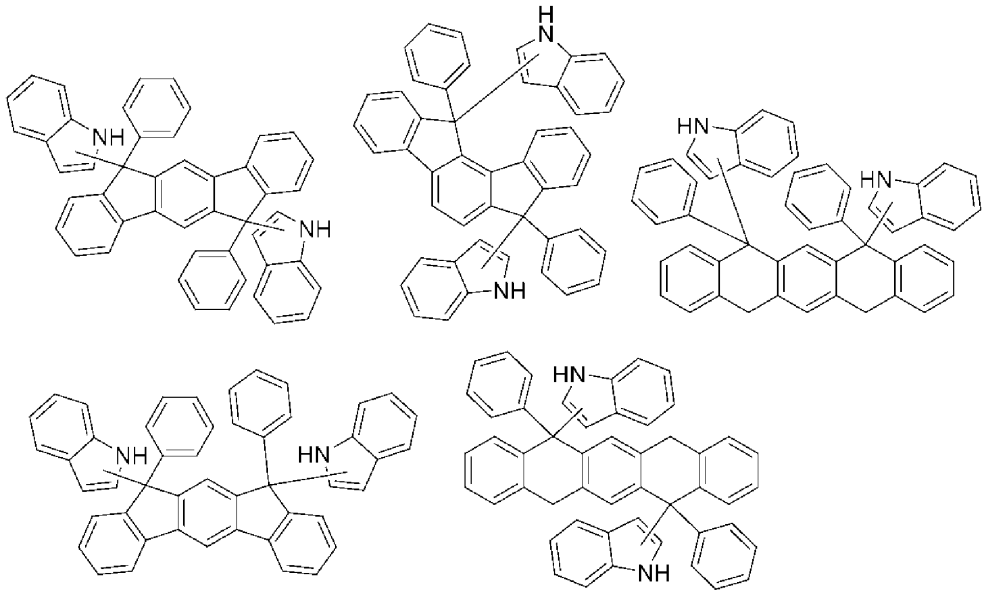
[化31]



[化32]



[化33]

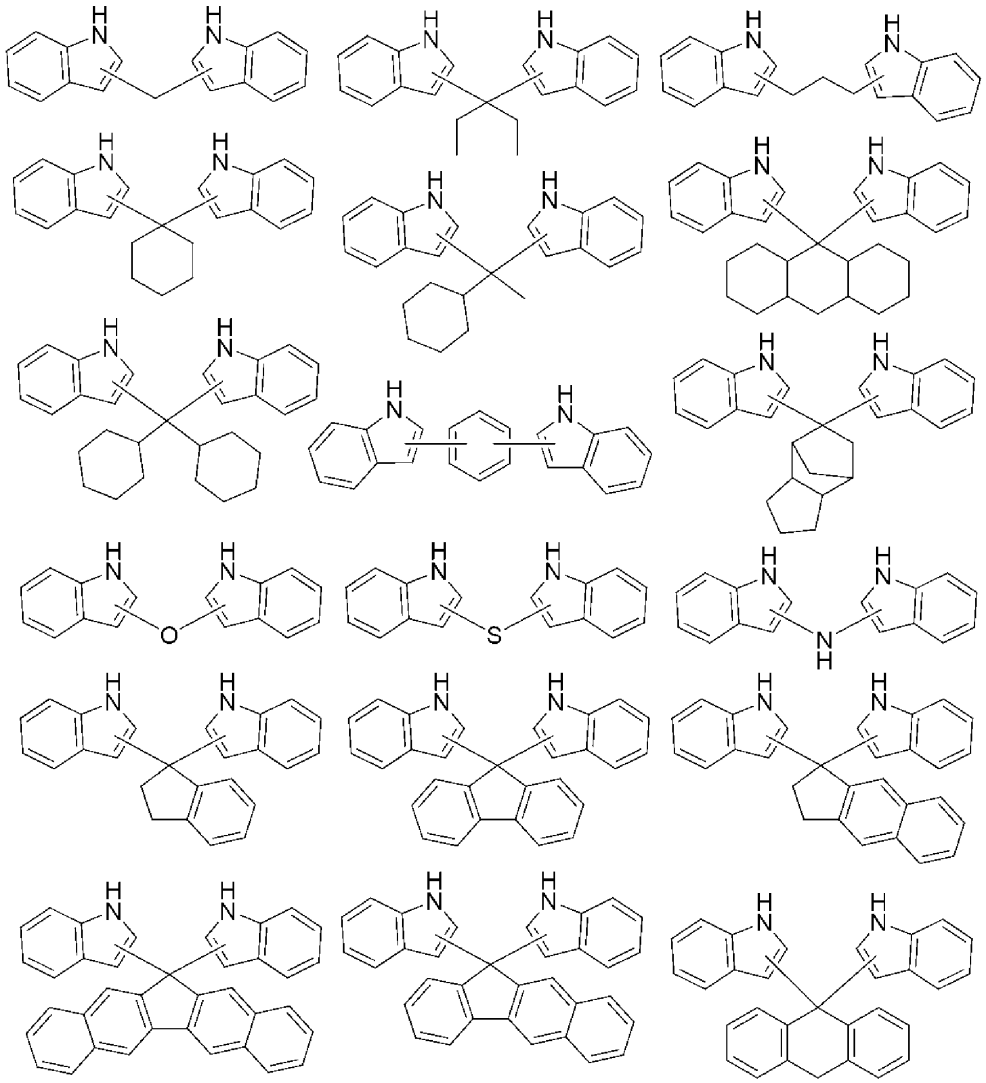


[0080] 式（Ａ－２ｅ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられ

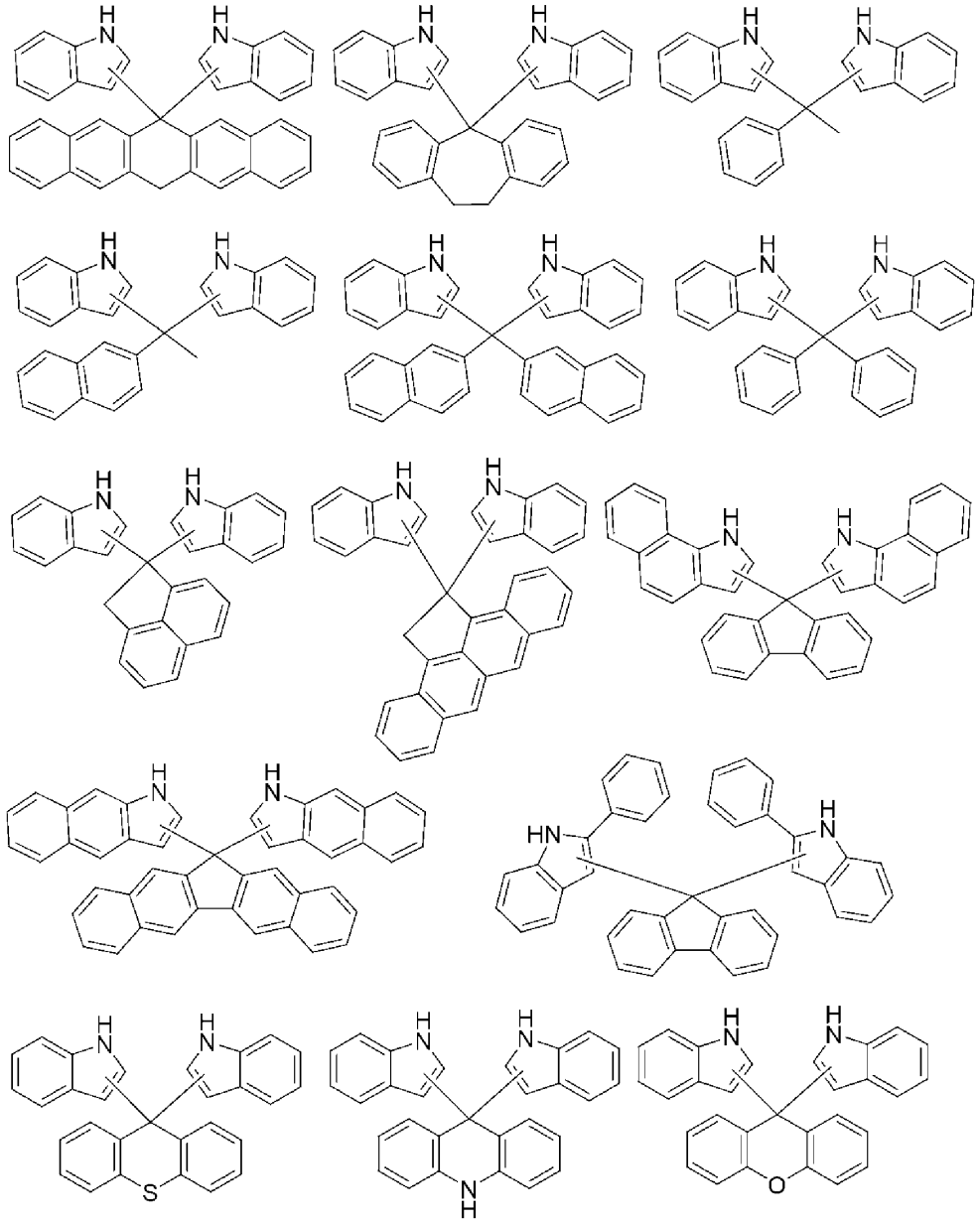
る。

なお、式（Ａ－２ｄ）で表される骨格の具体例と、式（Ａ－２ｅ）で表される骨格の具体例とは、重複する場合がある。

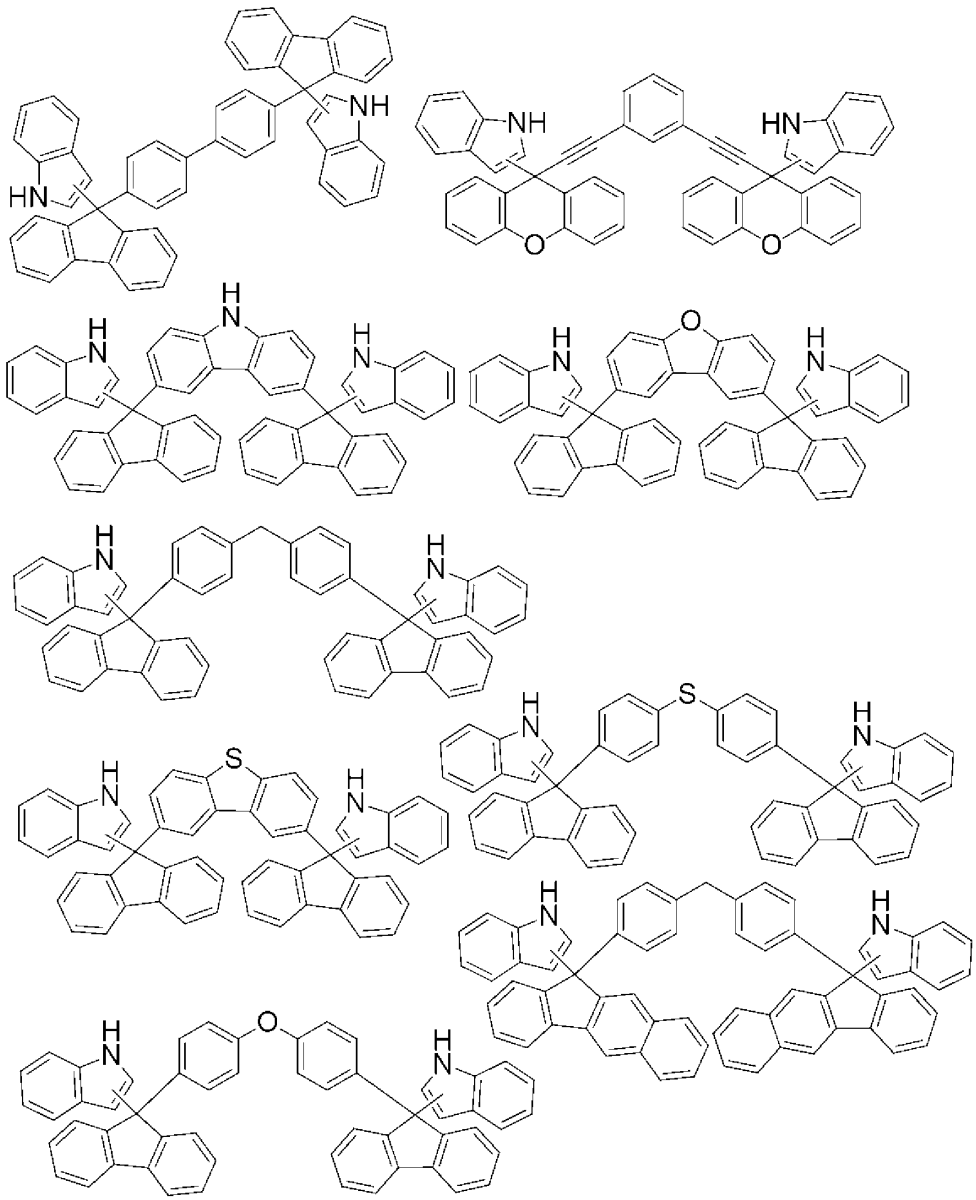
[化34]



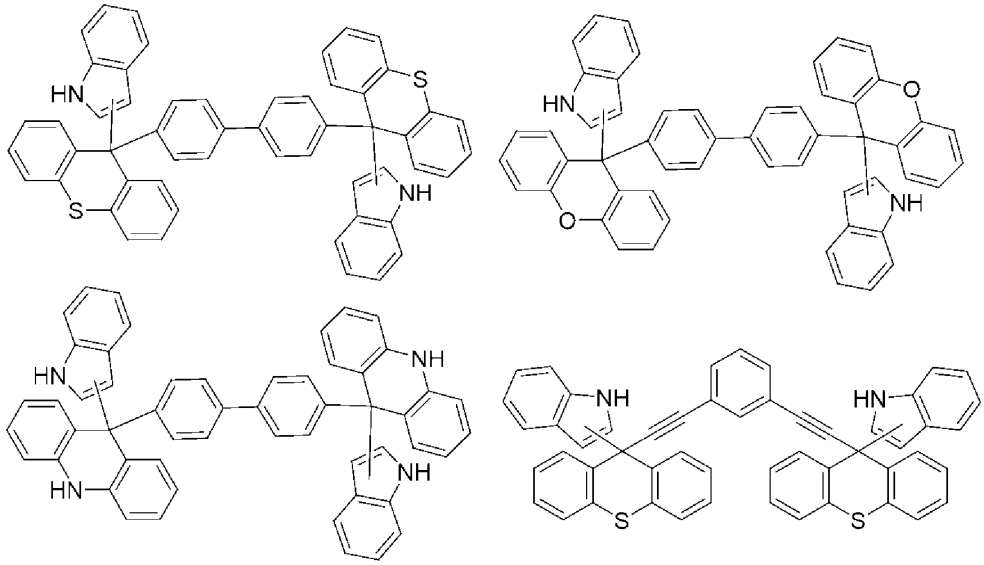
[化35]



[化36]

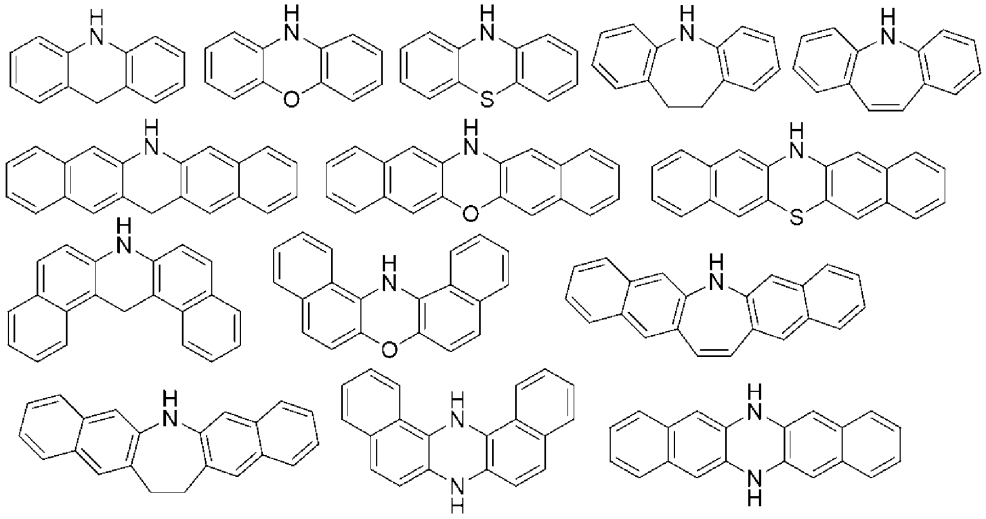


[化37]



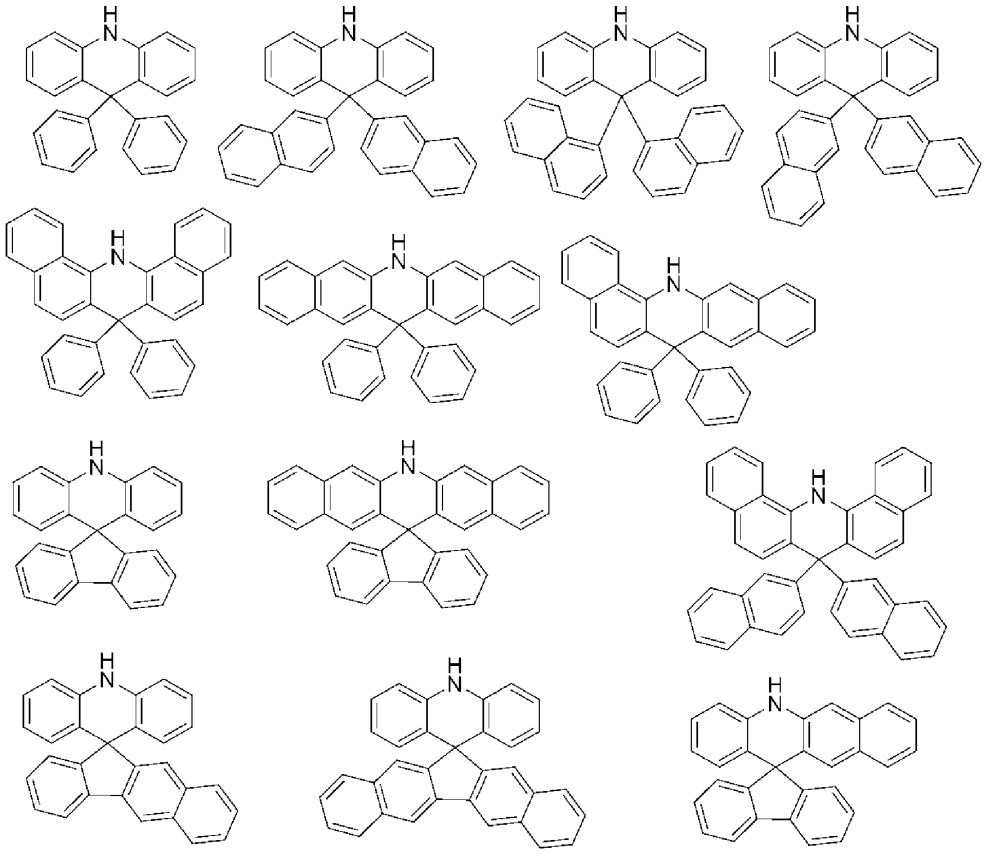
[0081] 式（Ａ－３ａ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化38]



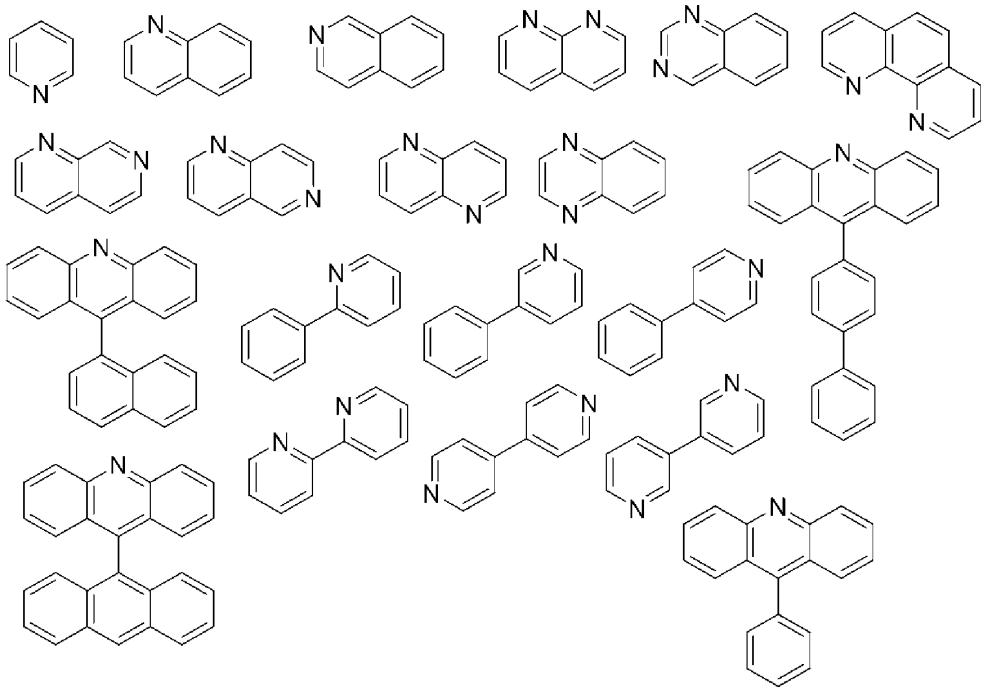
[0082] 式（Ａ－３ｂ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化39]

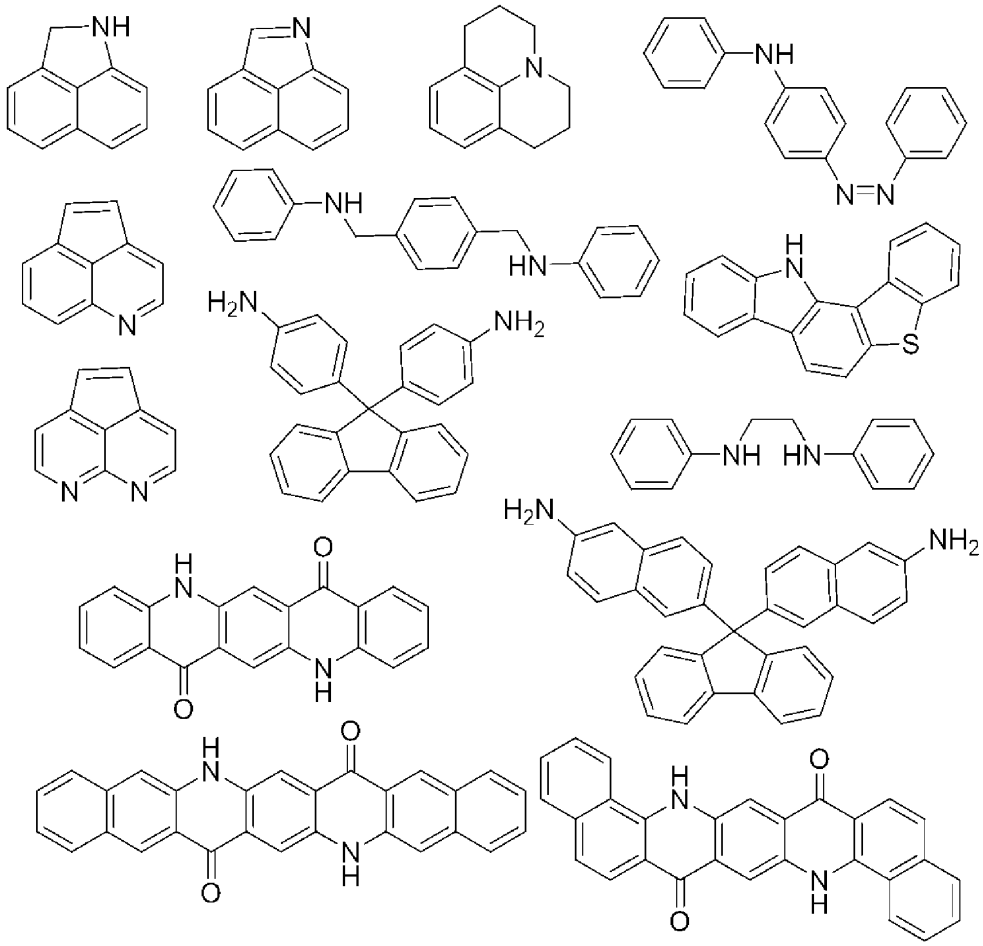


[0083] 含窒素芳香族複素環骨格のその他の骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化40]



[化41]

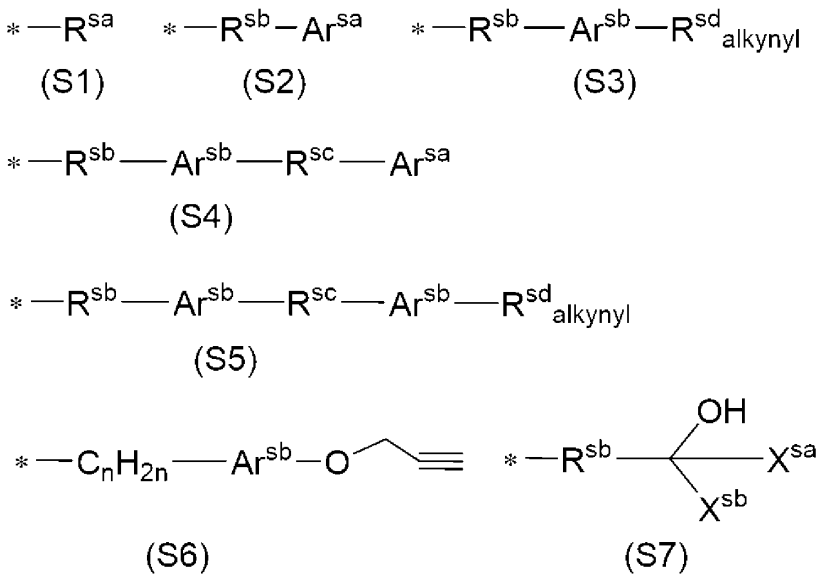


[0084] また、上記芳香族環を有する骨格におけるＮＨのＨ、芳香族環を有する骨格における芳香族環に結合したヒドロキシ基のＨ、及び芳香族環を有する骨格における芳香族環に結合した水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。

当該置換基としては、例えば、下記式（Ｓ１）～式（Ｓ７）で表される置換基（Ｓ）が挙げられる。

[0085]

[化42]



（式（Ｓ１）～式（Ｓ７）中、

Ｒ^{sa}は、炭素原子数１～１０の一価の非芳香族炭化水素基を表す。

Ｒ^{sb}は、それぞれ独立して、単結合又は炭素原子数１～１０の二価の非芳香族炭化水素基を表す。

Ｒ^{sc}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の二価の非芳香族炭化水素基を表す。

Ｒ$^{sd}_{alkynyl}$は、それぞれ独立して、炭素原子数２～４のアルキニル基を表す。

Ａｒ^{sa}は、それぞれ独立して、炭素原子数６～２０の一価の芳香族炭化水素基を表す。

Ａｒ^{sb}は、それぞれ独立して、炭素原子数６～２０の二価の芳香族炭化水素基を表す。

Ｘ^{sa}及びＸ^{sb}は、それぞれ独立して、水素原子若しくは炭素原子数１～２０の一価の炭化水素基を表すか、又はＸ^{sa}及びＸ^{sb}は、ヒドロキシ基に結合する炭素原子と一緒になって、カルボニル基を構成する。

ｎは、０～５の整数を表す。

＊は、結合手を表す。）

[0086] ＜R^{sa}＞

R^{sa}における炭素原子数１～１０の一価の非芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数２～１０の一価の不飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数２～１０の一価の不飽和炭化水素基は、炭素－炭素多重結合を１又は２以上有する。炭素原子数２～１０の一価の不飽和炭化水素基が炭素－炭素多重結合を２以上有する場合、２以上の炭素－炭素多重結合は、全てが炭素－炭素二重結合であってもよいし、全てが炭素－炭素三重結合であってもよいし、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素三重結合との混合であってもよい。２以上の炭素－炭素多重結合は、共役していてもよいし、共役していなくてもよい。

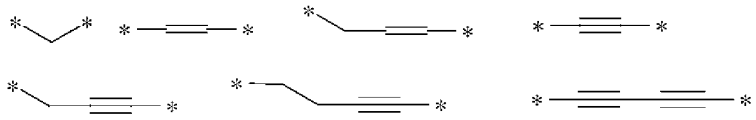
[0087] ＜R^{sb}、及びR^{sc}＞

R^{sb}、及びR^{sc}における炭素原子数１～１０の二価の非芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数２～１０の二価の不飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数２～１０の二価の不飽和炭化水素基は、炭素－炭素多重結合を１又は２以上有する。炭素原子数２～１０の二価の不飽和炭化水素基が炭素－炭素多重結合を２以上有する場合、２以上の炭素－炭素多重結合は、全てが炭素－炭素二重結合であってもよいし、全てが炭素－炭素三重結合であってもよいし、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素三重結合との混合であってもよい。２以上の炭素－炭素多重結合は、共役していてもよいし、共役していなくてもよい。

R^{sb}、及びR^{sc}としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化43]



（＊は、結合手を表す。）

[0088] ＜$R^{sd}_{alkynyl}$＞

$R^{sd}_{alkynyl}$は、炭素原子数２～４のアルキニル基を表す。炭素原子数２～４のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、１－プロピニル基、プロパルギル基（２－プロピニル基）などが挙げられる。

[0089] ＜Ar^{sa}＞

Ar^{sa}における炭素原子数６～２０の一価の芳香族炭化水素基は、炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素から水素原子を１つ除いた残基である。炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ペリナフタン、ピレン、フルオレン、ビフェニルなどが挙げられる。

[0090] ＜Ar^{sb}＞

Ar^{sb}における炭素原子数６～２０の二価の芳香族炭化水素基は、炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素から水素原子を２つ除いた残基である。炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、ビフェニルなどが挙げられる。

[0091] ＜X^{sa}及びX^{sb}＞

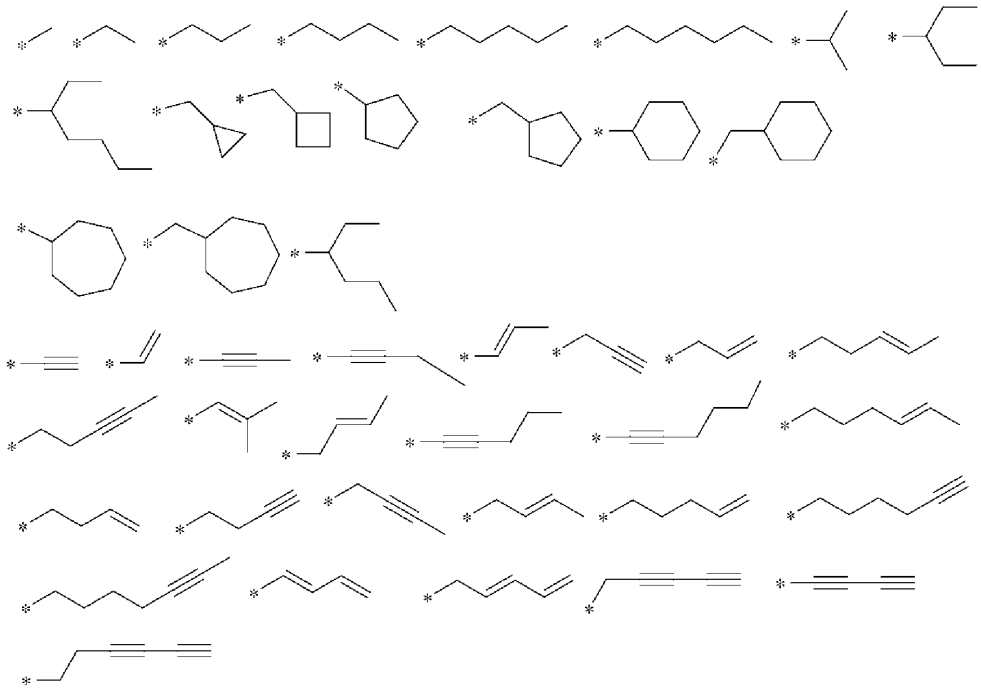
X^{sa}及びX^{sb}における炭素原子数１～２０の一価の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０の一価の非芳香族炭化水素基、炭素原子数６～２０の一価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

炭素原子数１～１０の一価の非芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０のアルキル基が挙げられる。

炭素原子数６～２０の一価の芳香族炭化水素基は、炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素から水素原子を１つ除いた残基である。炭素原子数６～２０の芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ペリナフタン、ピレン、フルオレン、ビフェニルなどが挙げられる。

[0092] 式（Ｓ１）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

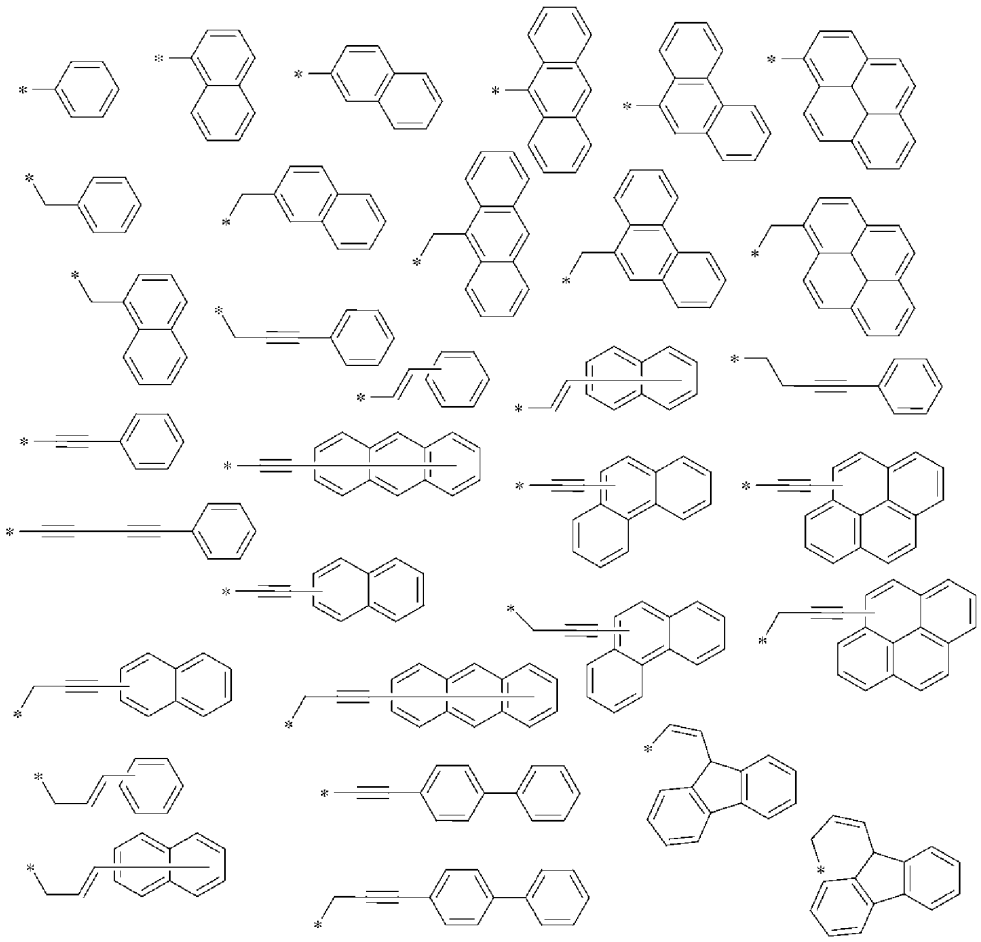
[化44]



（＊は、結合手を表す。）

[0093] 式（Ｓ２）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

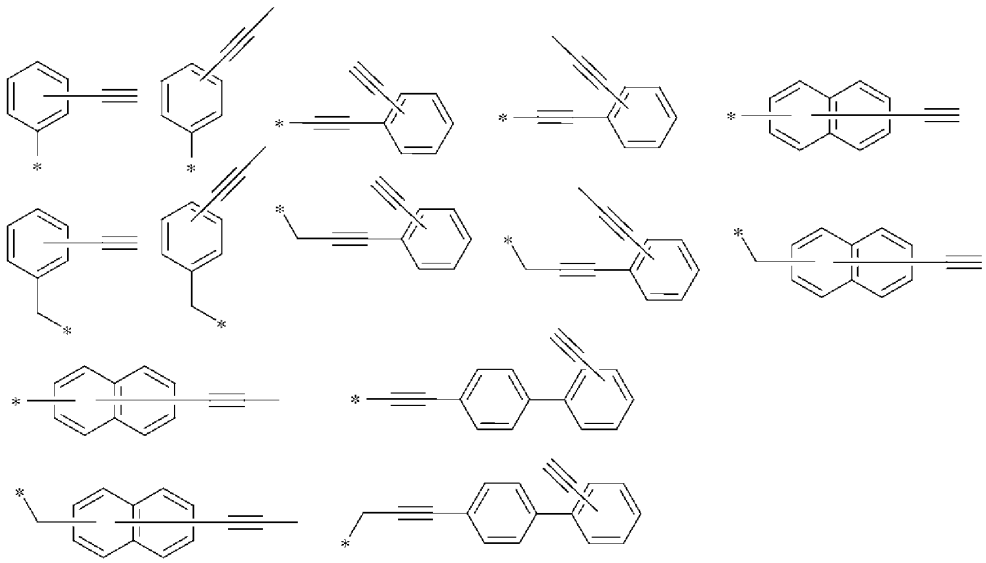
[化45]



（＊は、結合手を表す。）

[0094] 式（Ｓ３）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

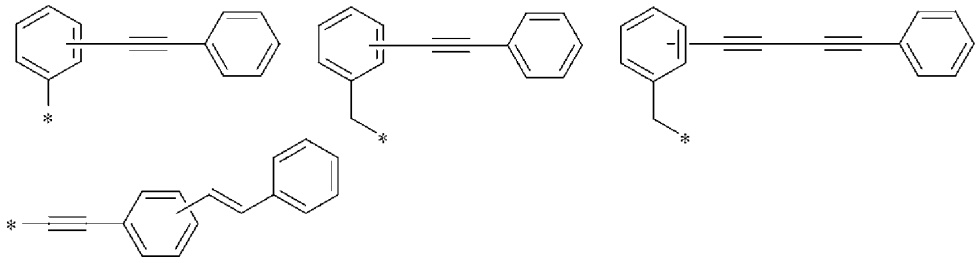
[化46]



（＊は、結合手を表す。）

[0095] 式（Ｓ４）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

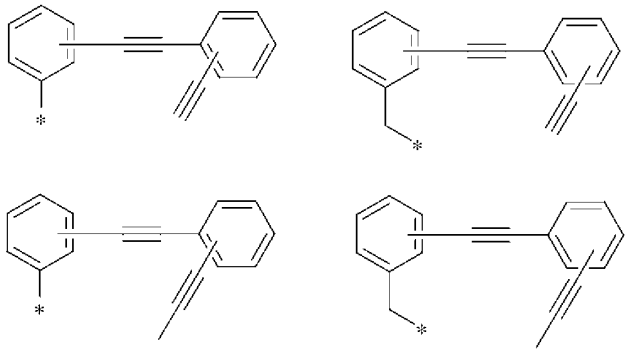
[化47]



（＊は、結合手を表す。）

[0096] 式（Ｓ５）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

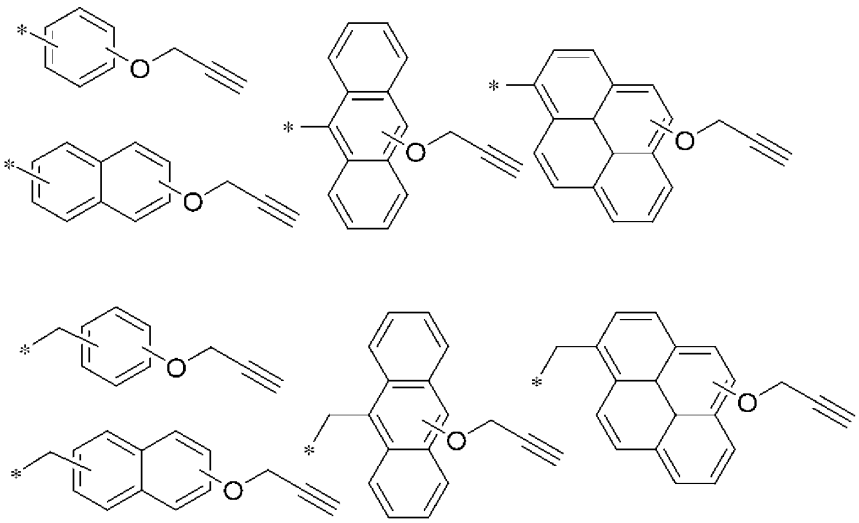
[化48]



（＊は、結合手を表す。）

[0097] 式（Ｓ６）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

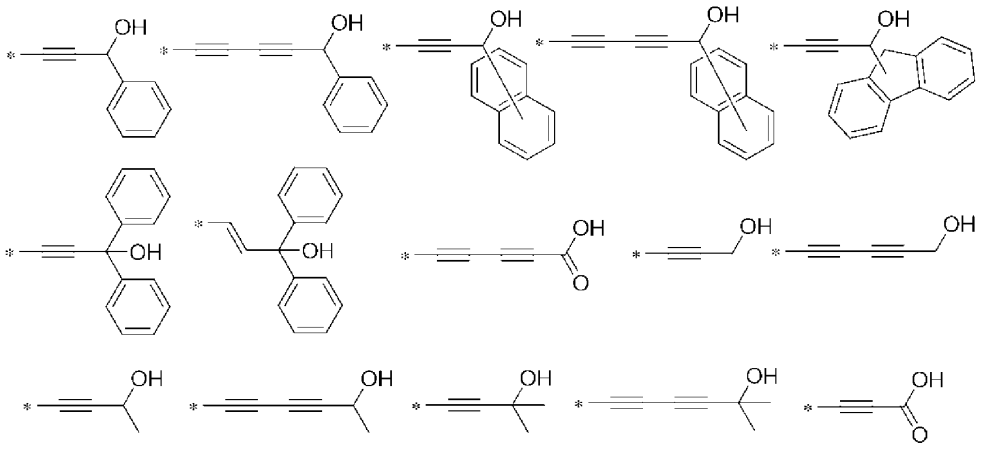
[化49]



（＊は、結合手を表す。）

[0098] 式（Ｓ７）で表される置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

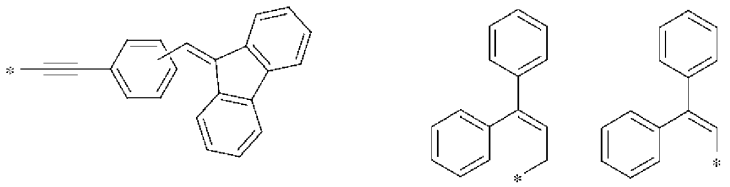
[化50]



（＊は、結合手を表す。）

[0099] その他の置換基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化51]



（＊は、結合手を表す。）

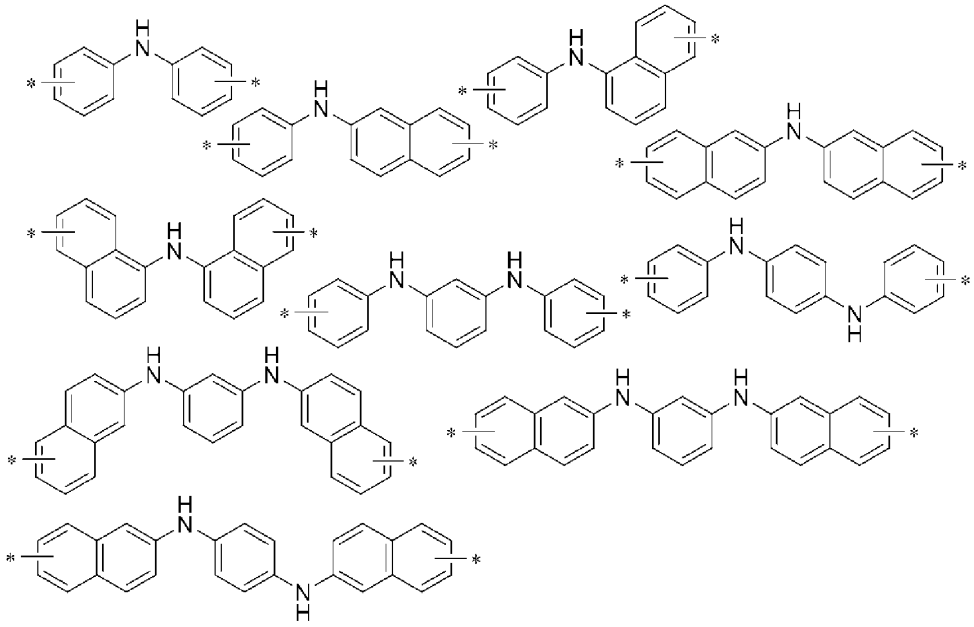
[0100] 単位構造（Ａ－Ｉ）として、好ましくは下記から選択される少なくとも１種である。なお、下記に記載される各単位構造中に表示されている２つの結合手の位置は、便宜的に表示されているにすぎず、それぞれ、可能な任意の炭素原子から延びることができ、その位置を限定するものではない。

[0101]（芳香族アミン骨格から構成される単位構造の例）

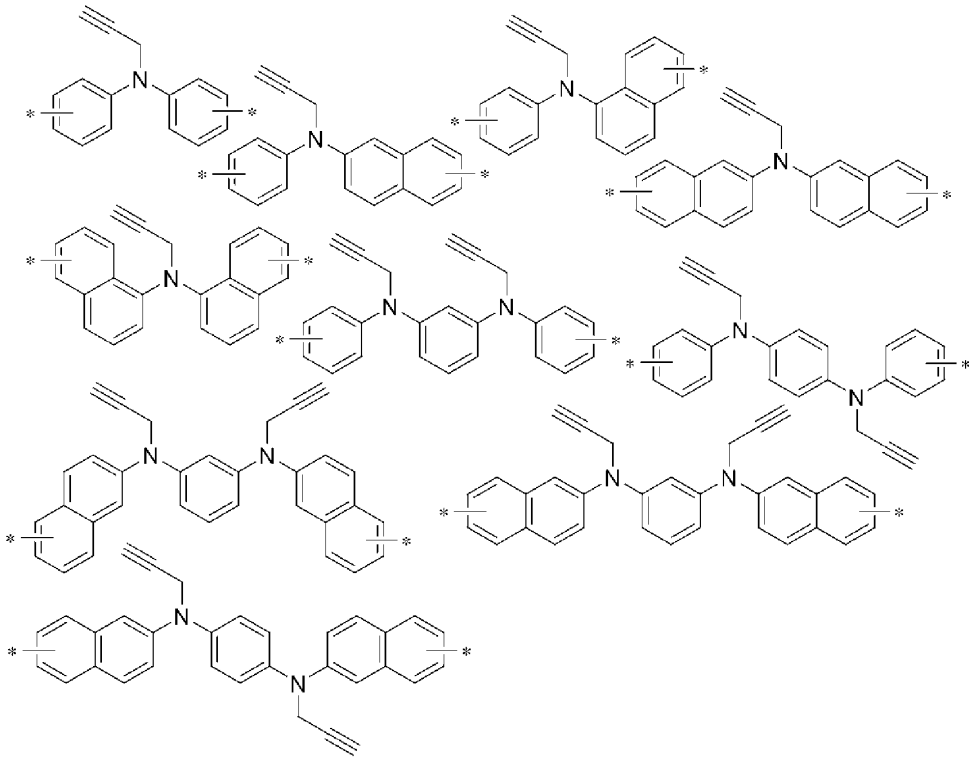
－ＮＨ－はＮ上の水素原子が置換された構造もとりうる。

[0102]

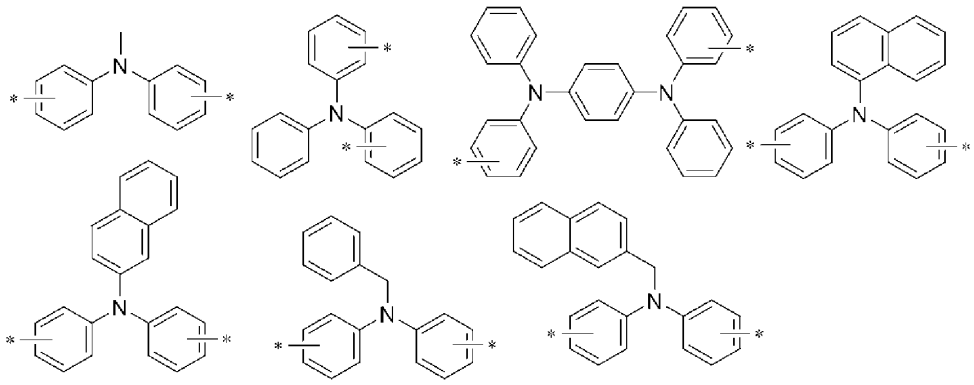
[化52]



[化53]

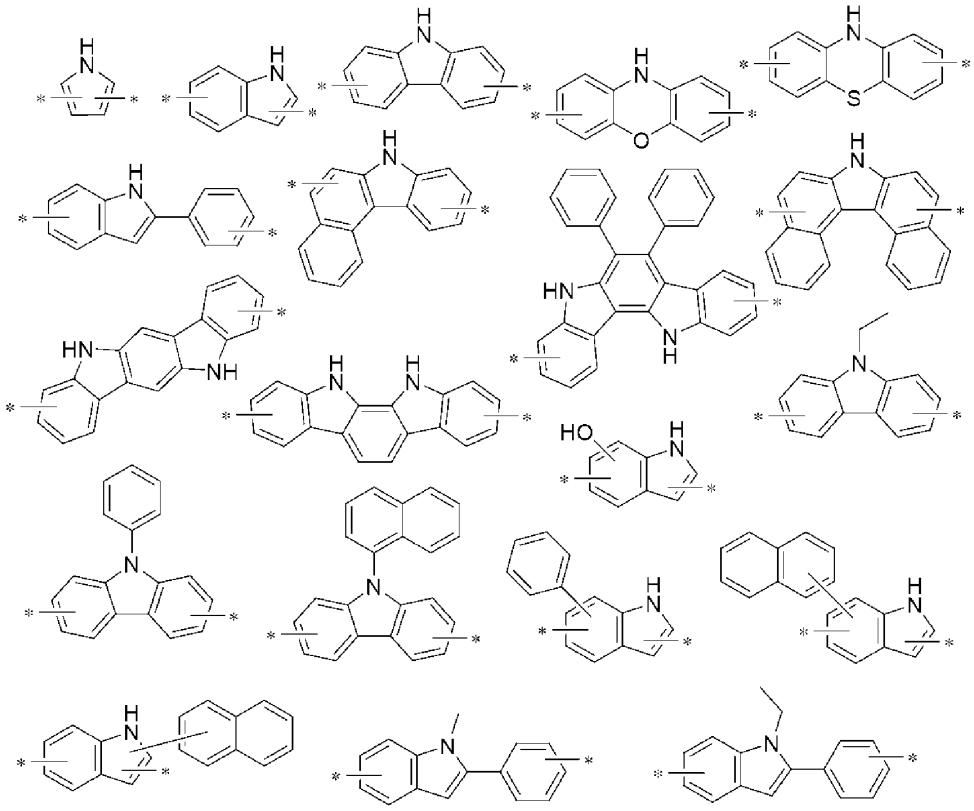


[化54]

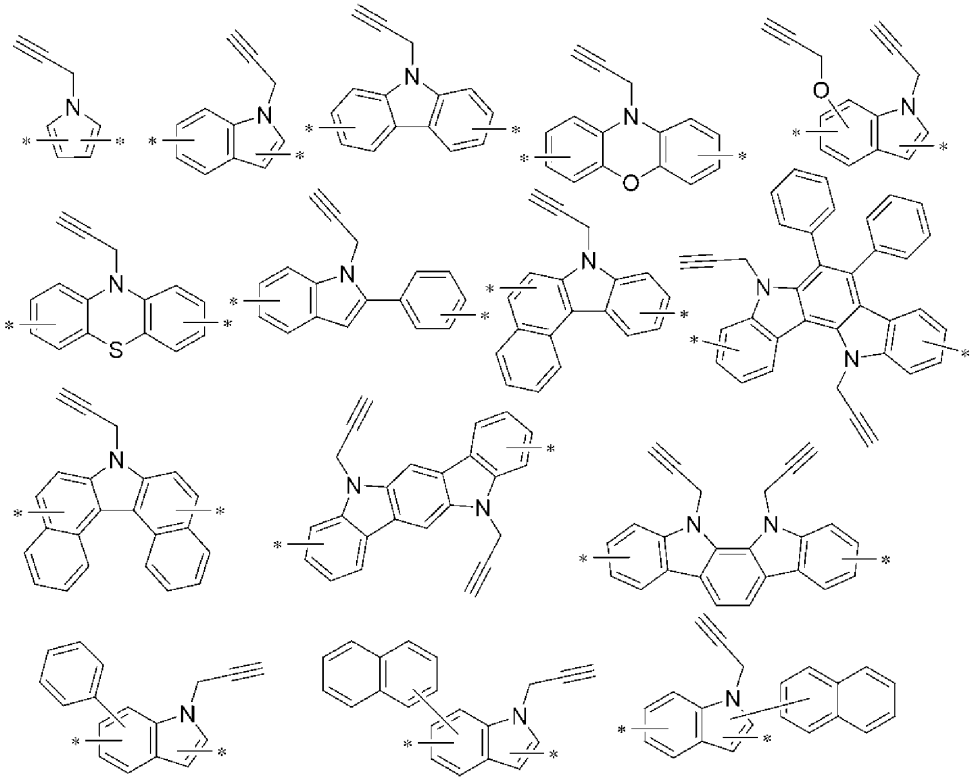


[0103] （含窒素芳香族複素環骨格から構成される単位構造の例）

[化55]



[化56]



[0104] 樹脂（Ｇ）における単位構造（Ａ）は、単位構造（Ａ－Ｉ）以外の単位構造を含んでいてもよい。

単位構造（Ａ－Ｉ）以外の単位構造としては、例えば、フェノール骨格を有する単位構造等が挙げられる。

[0105] ＜＜＜Ａ－４：フェノール骨格＞＞＞

フェノール骨格とは、芳香族環と、芳香族環に結合したヒドロキシ基を有する骨格を指す。

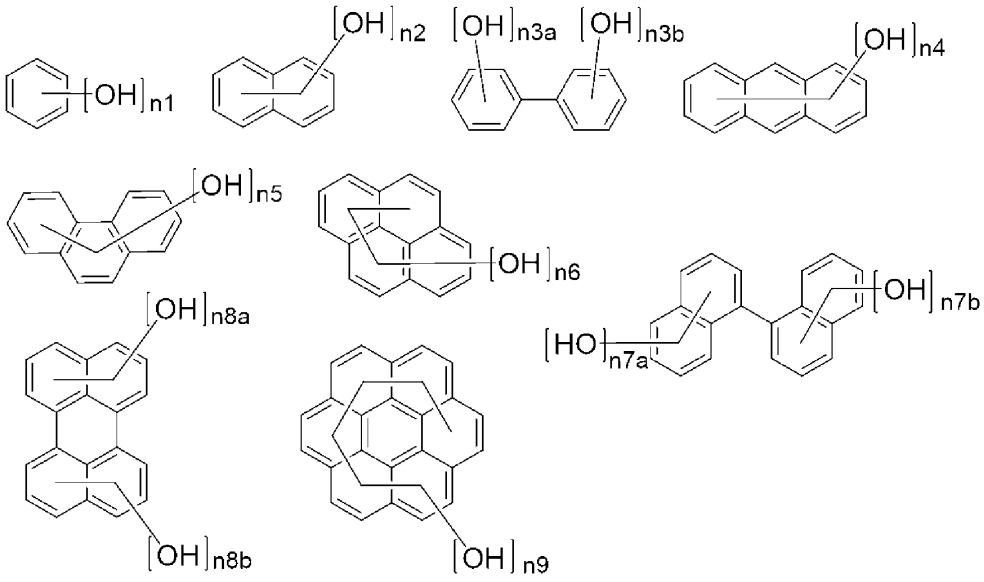
フェノール骨格が有する芳香族環に結合したヒドロキシ基の数としては、特に制限されず、１つであってもよいし、複数であってもよい。複数の場合、２～１０であってもよいし、２～８であってもよい。複数の場合、ヒドロキシ基は、同じ芳香族環（例えば、ベンゼン環）に結合していてもよいし、異なる芳香族環に結合していてもよい。

なお、単位構造（Ａ）において、芳香族環に結合したヒドロキシ基の水素

原子は、置換基に置き換えられていてもよい。置換基としては、前記（Ｉ－３）「芳香族環」に記載した置換基、前記（Ａ－２）「単位構造（Ａ）を構成する骨格の例示」に記載した置換基、前記式（Ｓ１）～式（Ｓ７）で表される置換基（Ｓ）等が挙げられる。

[0106] フェノール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－４）で表される各骨格が挙げられる。これらの骨格における芳香族環は置換基を有していてもよく、ヒドロキシ基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。以下の骨格において同様である。

[化57]



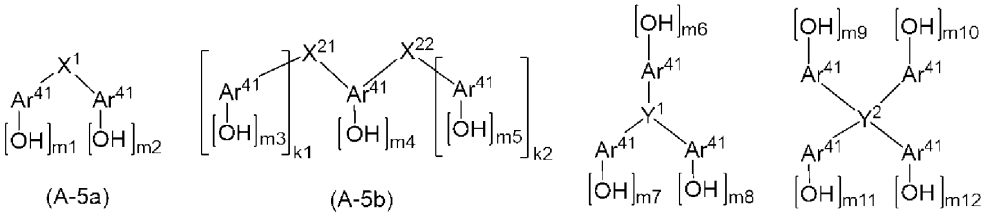
(A-4)

（式中、ｎ１、ｎ２、ｎ４、ｎ５、ｎ６、及びｎ９は、それぞれ独立して、１～４の整数を表す。ｎ３ａ、ｎ３ｂ、ｎ７ａ、ｎ７ｂ、ｎ８ａ、及びｎ８ｂは、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。ただし、ｎ３ａ及びｎ３ｂの合計は、１以上であり、ｎ７ａ及びｎ７ｂの合計は、１以上であり、ｎ８ａ及びｎ８ｂの合計は、１以上である。）

[0107] また、フェノール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－５ａ）、下記式（Ａ－５ｂ）、下記式（Ａ－５ｃ）、又は下記式（Ａ－５ｄ）で表される骨格

が挙げられる。

[化58]



(A-5a) (A-5b) (A-5c) (A-5d)

（式中、Ａｒ^{41}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。

ｋ１及びｋ２は、それぞれ独立して、１又は２の整数を表す。

Ｘ^{1}は、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－、又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキレン基を表す。

ｋ１が１のとき、Ｘ^{21}は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－、又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキレン基を表す。

ｋ２が１のとき、Ｘ^{22}は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－、又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキレン基を表す。

ｋ１が２のとき、Ｘ^{21}は、ハロゲン原子で置換されていてもよい３価の飽和炭化水素基を表す。

ｋ２が２のとき、Ｘ^{22}は、ハロゲン原子で置換されていてもよい３価の飽和炭化水素基を表す。

Ｙ^{1}は、３価の飽和炭化水素基を表す。

Ｙ^{2}は、４価の飽和炭化水素基を表す。

ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～３の整数を表す。ただしｍ１及びｍ２の合計は１以上である。

ｍ３～ｍ５は、それぞれ独立して、０～３の整数を表す。ただしｍ３～ｍ５の合計は１以上である。

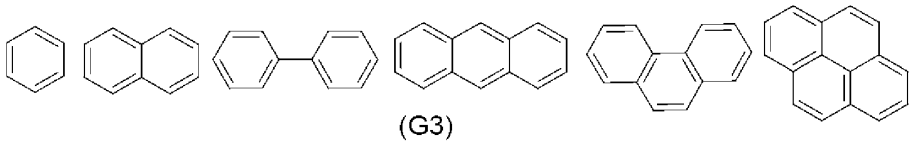
ｍ６～ｍ８は、それぞれ独立して、０～３の整数を表す。ただしｍ６～ｍ８の合計は１以上である。

ｍ９～ｍ１２は、それぞれ独立して、０～３の整数を表す。ただしｍ９～

ｍ１２の合計は１以上である。）

[0108] Ａｒ^{41}の芳香族環の残基における芳香族環としては、例えば、下記式（Ｇ３）で表される芳香族環が挙げられる。これらの芳香族環は、置換基を有していてもよい。

[化59]



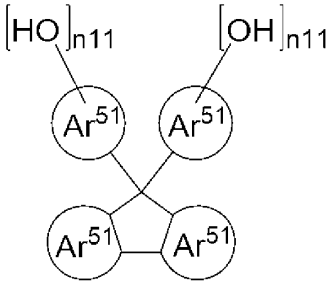
(G3)

[0109] Ｘ^{1}、及びＸ^{2}におけるハロゲン原子で置換されていてもよいアルキレン基の炭素原子数としては、例えば、１～２０が挙げられる。アルキレン基の構造としては、例えば、直鎖状、分岐状、及び環状並びにそれらの２以上の組み合わせが挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0110] Ｙ^{1}、及びＹ^{2}における飽和炭化水素基の炭素原子数としては、例えば、１～２０が挙げられる。飽和炭化水素基の構造としては、例えば、直鎖状、分岐状、及び環状並びにそれらの２以上の組み合わせが挙げられる。

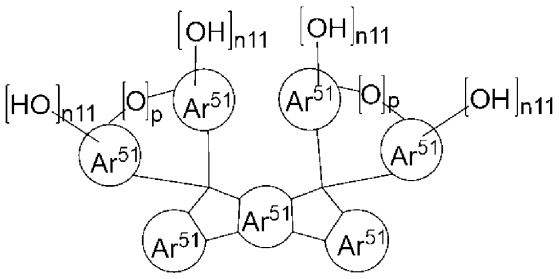
[0111] また、フェノール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－６ａ）、下記式（Ａ－６ｂ－１）、下記式（Ａ－６ｂ－２）、下記式（Ａ－６ｃ）、又は下記式（Ａ－６ｄ）で表される骨格が挙げられる。

[化60]

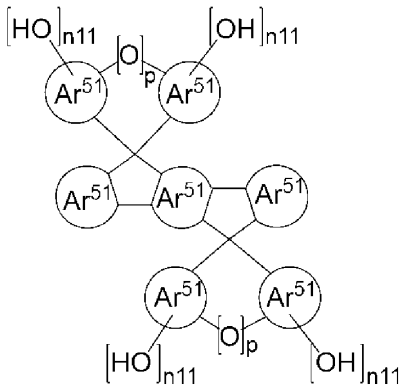


(A-6a)

[化61]

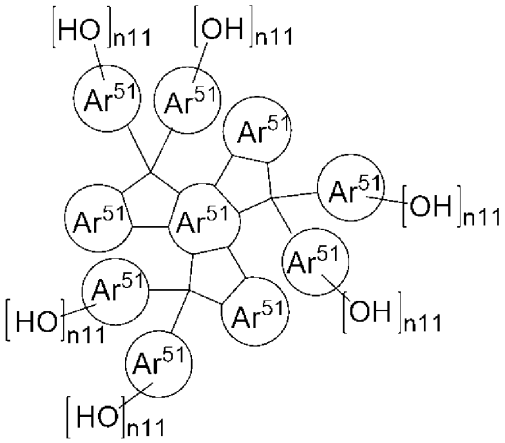


(A-6b-1)

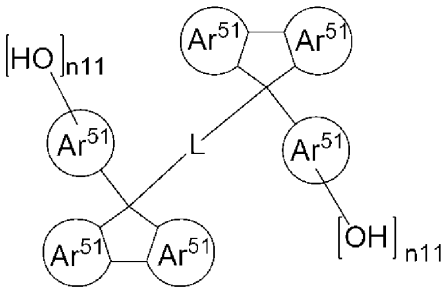


(A-6b-2)

[化62]



(A-6c)



(A-6d)

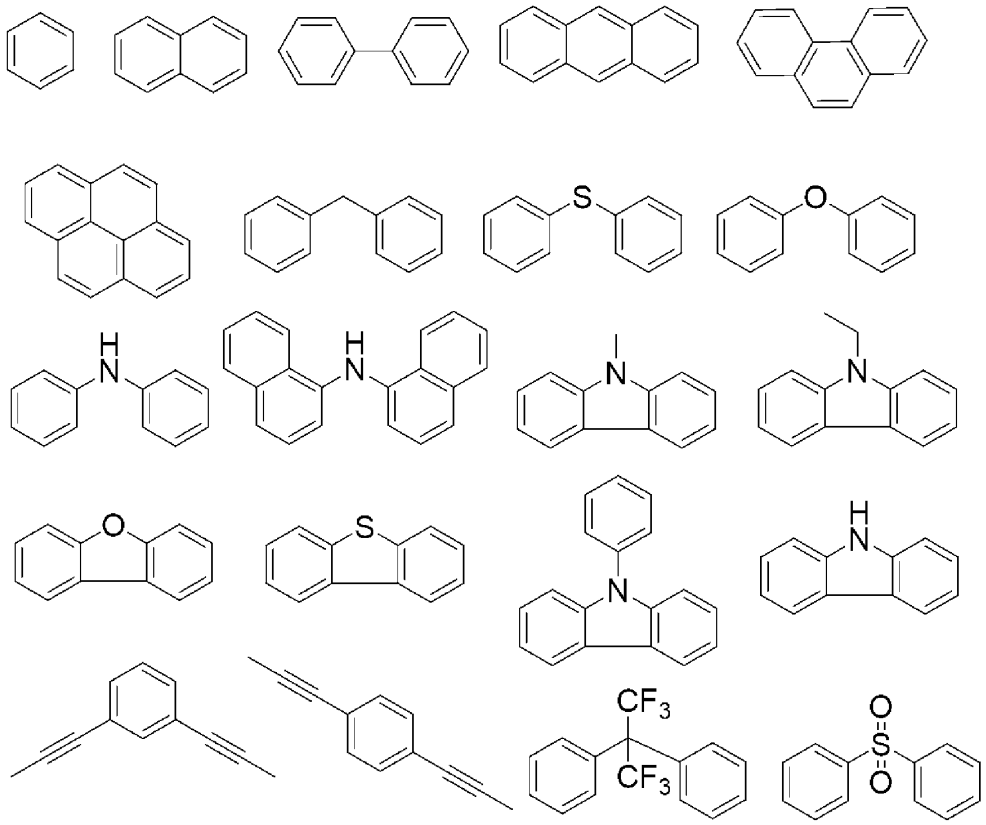
（式（Ａ－６ａ）、式（Ａ－６ｂ－１）、式（Ａ－６ｂ－２）、式（Ａ－６ｃ）、及び式（Ａ－６ｄ）中、Ａｒ^{51}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。ｎ１１は、それぞれ独立して、１～４の整数を表す。ｐは、それぞれ独立して、０又は１を表す。ｐが１のときは、酸素原子がエーテル結合として芳香族環間の橋掛け構造を形成し、pが０のときは、芳香族環間の橋掛け構造となるエーテル結合が存在しない。Ｌは、単結合、又は二価の連結基を表す。）

[0112] Ａｒ^{51}における芳香族環としては、例えば、上記式（Ｇ１）で表される芳

香族環が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。

Ｌとしては、例えば、以下の構造から２つの水素原子を除いた二価の基が挙げられる。

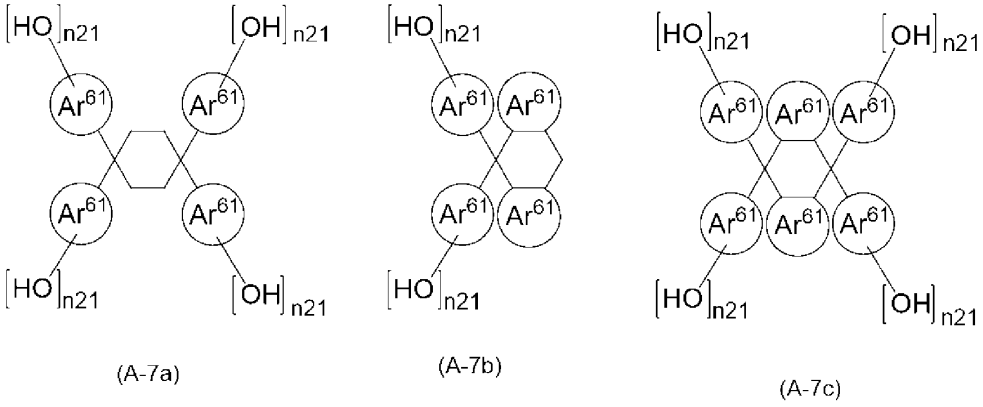
[化63]



[0113] ｎ１１は、例えば、それぞれ独立して、１又は２を表す。

[0114] また、フェノール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－７ａ）、下記式（Ａ－７ｂ）、又は下記式（Ａ－７ｃ）で表される骨格が挙げられる。

[化64]



(A-7a)　(A-7b)　(A-7c)

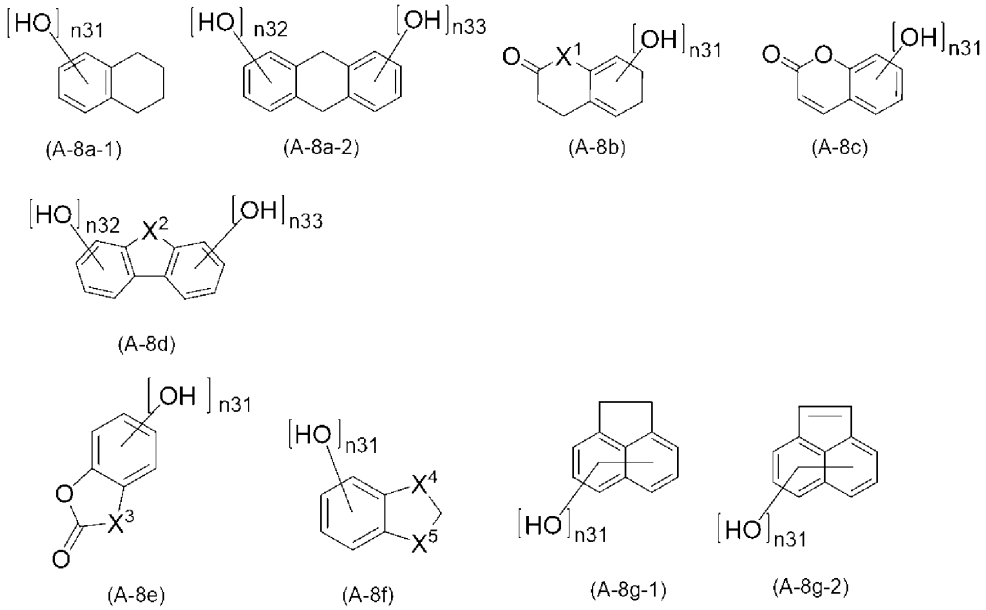
（式（Ａ－７ａ）、式（Ａ－７ｂ）、及び式（Ａ－７ｃ）中、Ａｒ^{61}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。ｎ２１は、それぞれ独立して、１～４の整数を表す。）

[0115] Ａｒ^{61}における芳香族環としては、例えば、上記式（Ｇ１）で表される芳香族環が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。

ｎ２１は、例えば、それぞれ独立して、１又は２を表す。

[0116] また、フェノール骨格としては、例えば、下記式（Ａ－８ａ－１）、下記式（Ａ－８ａ－２）、下記式（Ａ－８ｂ）、下記式（Ａ－８ｃ）、下記式（Ａ－８ｄ）、下記式（Ａ－８ｅ）、下記式（Ａ－８ｆ）、下記式（Ａ－８ｇ－１）、又は下記式（Ａ－８ｇ－２）で表される骨格が挙げられる。

[化65]



（式（Ａ－８ａ－１）、式（Ａ－８ｂ）、式（Ａ－８ｃ）、式（Ａ－８ｅ）、式（Ａ－８ｆ）、式（Ａ－８ｇ－１）、及び式（Ａ－８ｇ－２）中、ｎ３１は、それぞれ独立して、１～４の整数を表す。

式（Ａ－８ａ－２）中、ｎ３２及びｎ３３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。ただし、ｎ３２とｎ３３との合計は、１以上である。

式（Ａ－８ｄ）中、ｎ３２及びｎ３３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。ただし、ｎ３２とｎ３３との合計は、１以上である。

式（Ａ－８ｂ）中、X^1は、－Ｏ－、又は－ＮＨ－を表す。

式（Ａ－８ｄ）中、X^2は、－Ｏ－、－Ｓ－、又は－CH_2－を表す。

式（Ａ－８ｅ）中、X^3は、－Ｓ－、－CH_2－、又は－ＮＨ－を表す。

式（Ａ－８ｆ）中、X^4は、－ＣＯ－、又は－Ｏ－を表し、X^5は、－CH_2－、又は－Ｏ－を表す。）

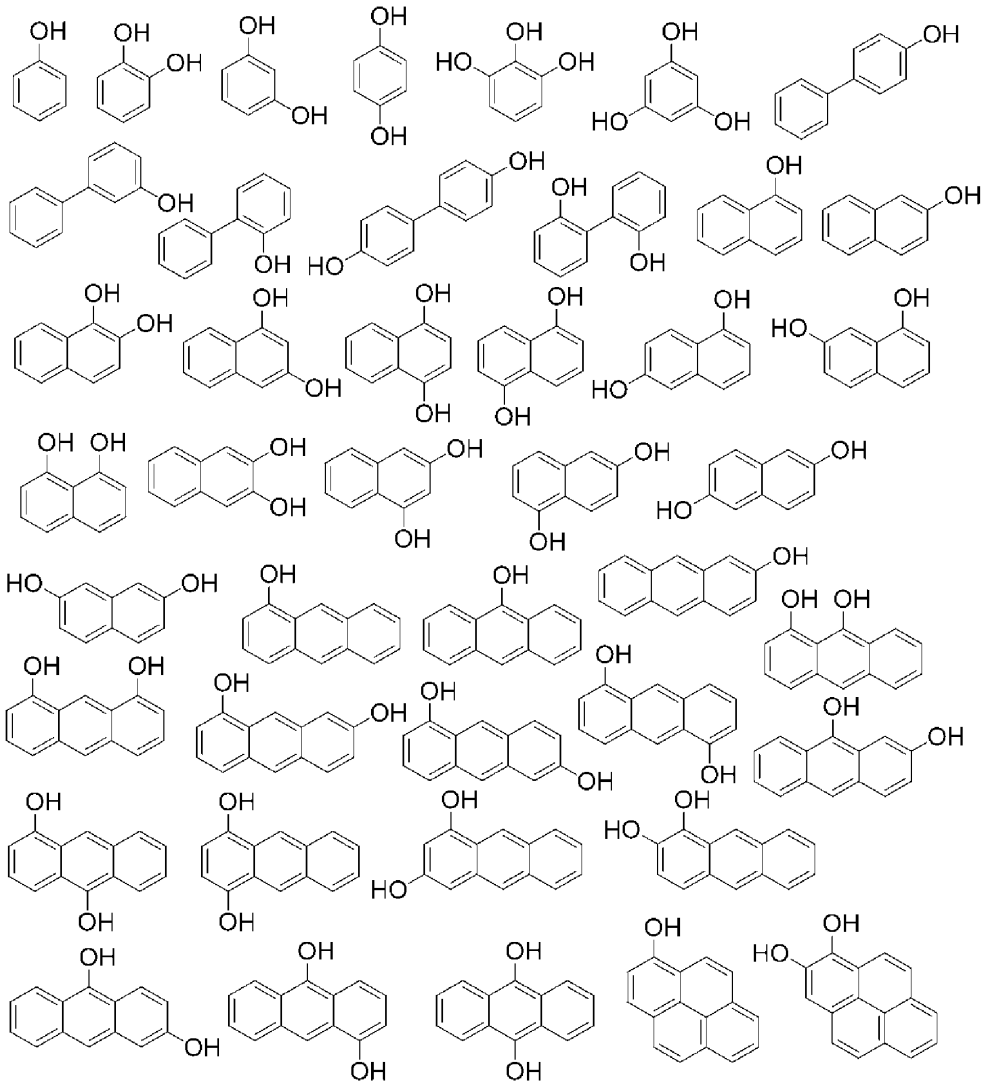
[0117] ｎ３１は、例えば、それぞれ独立して、１又は２を表す。

ｎ３２及びｎ３３は、例えば、それぞれ独立して、０、１又は２を表す。

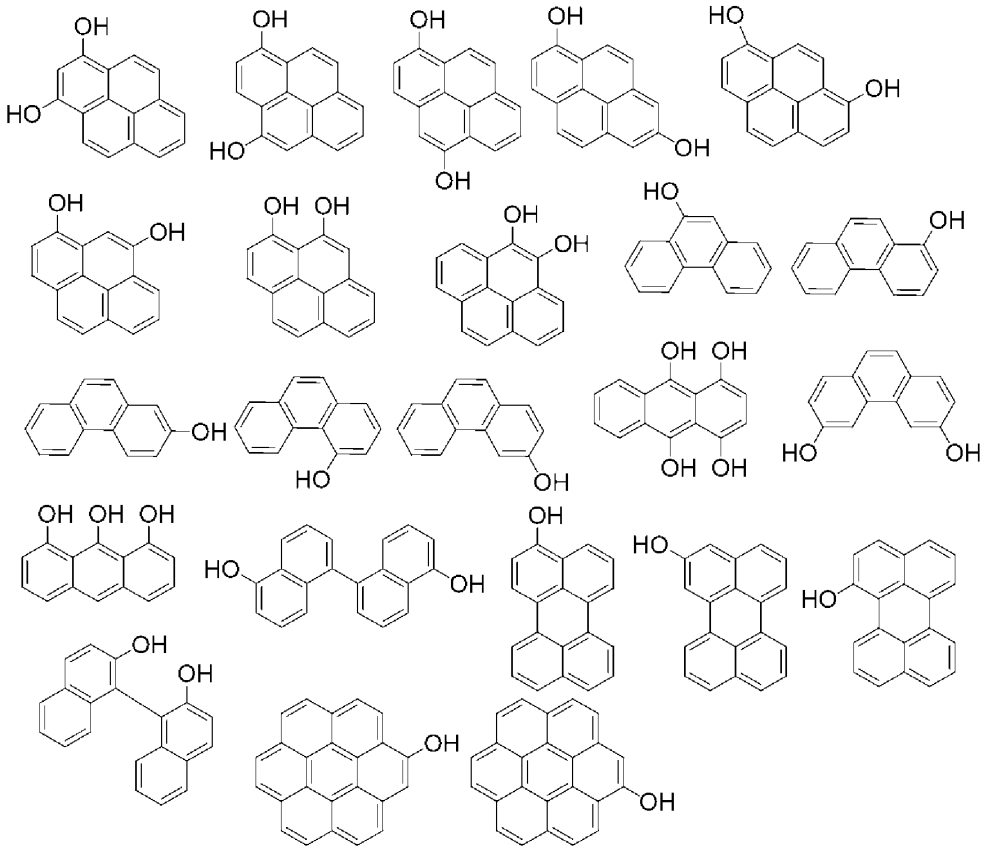
[0118] 式（Ａ－４）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。これらの骨格における芳香族環は置換基を有していてもよく、ヒドロキシ

基の水素原子は、置換基に置き換えられていてもよい。以下の骨格において同様である。

[化66]

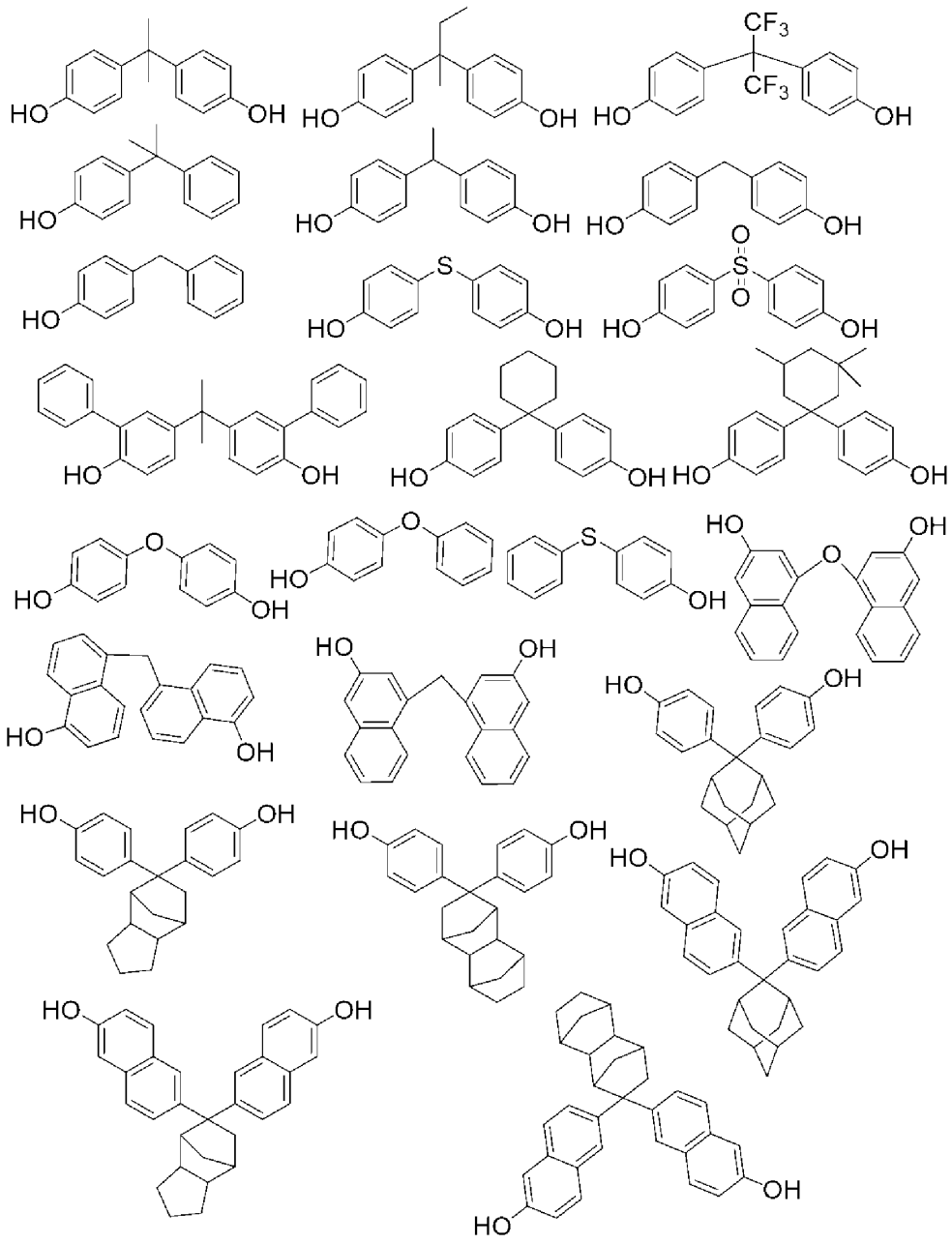


[化67]



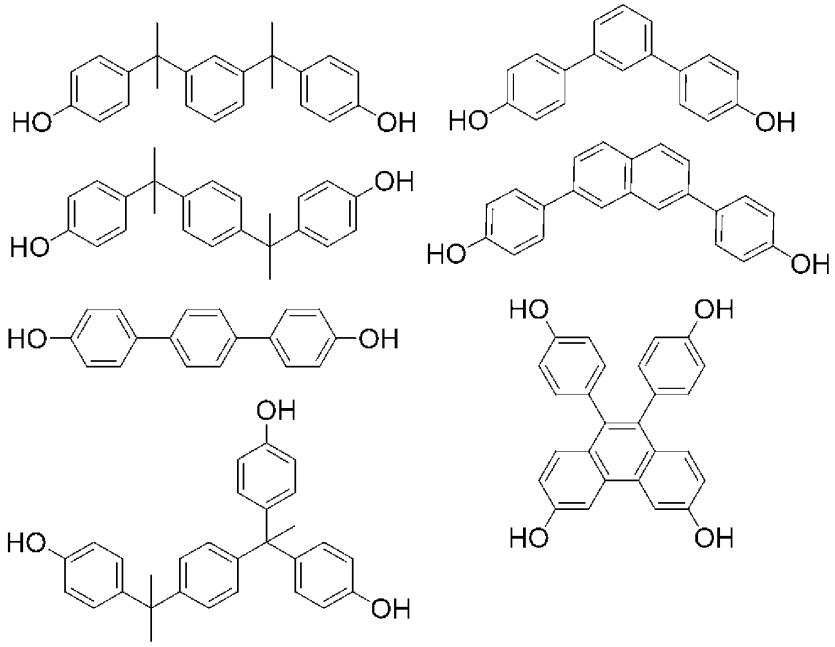
[0119] 式（Ａ－５ａ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化68]



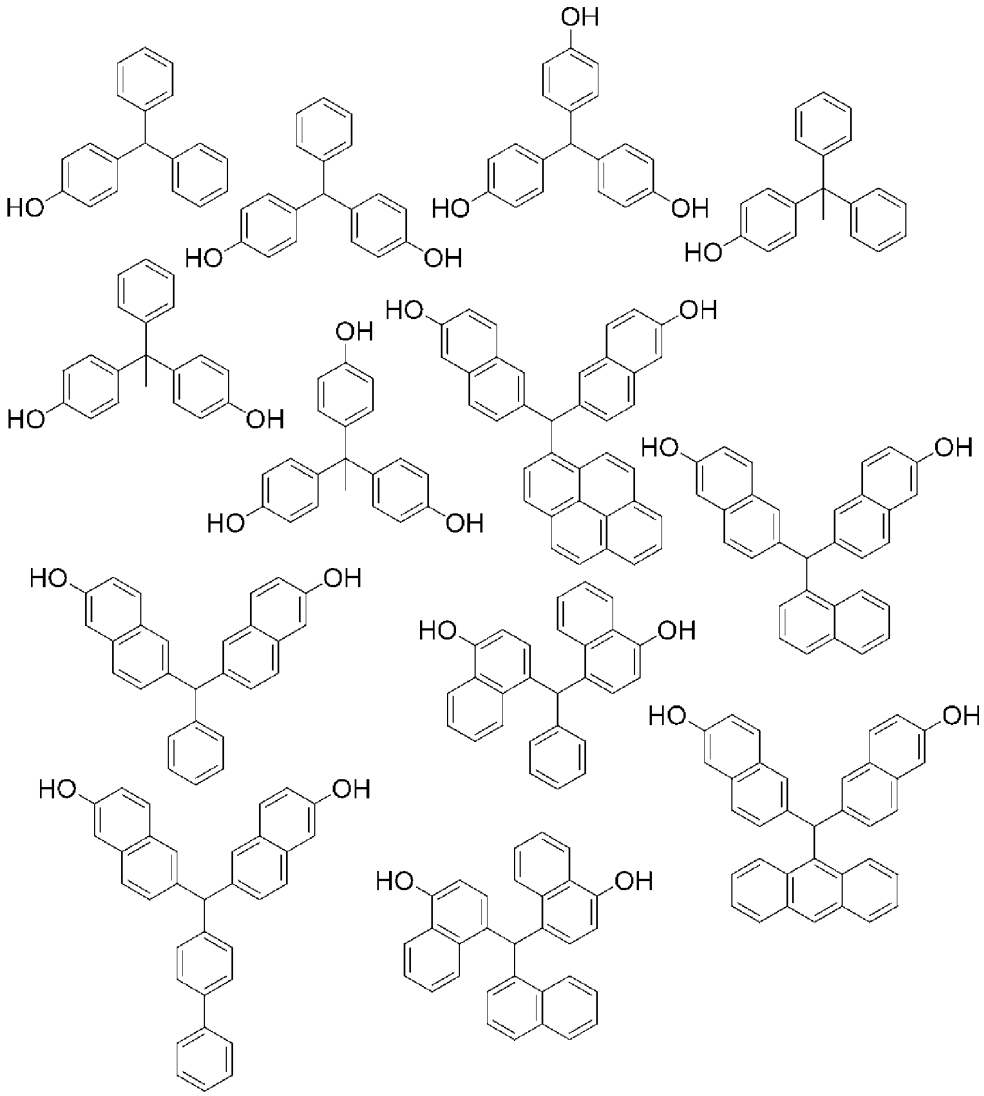
[0120] 式（Ａ－５ｂ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化69]



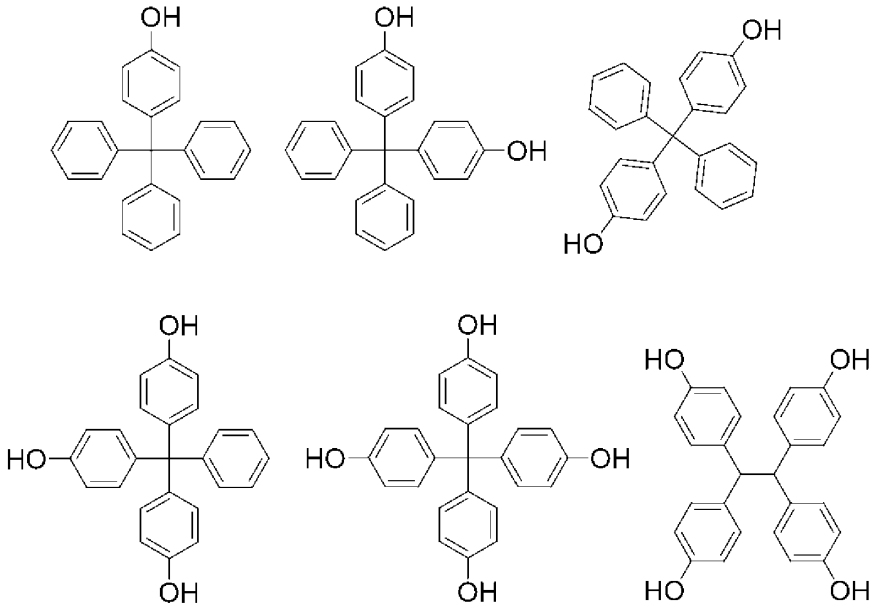
[0121] 式（Ａ－５ｃ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化70]



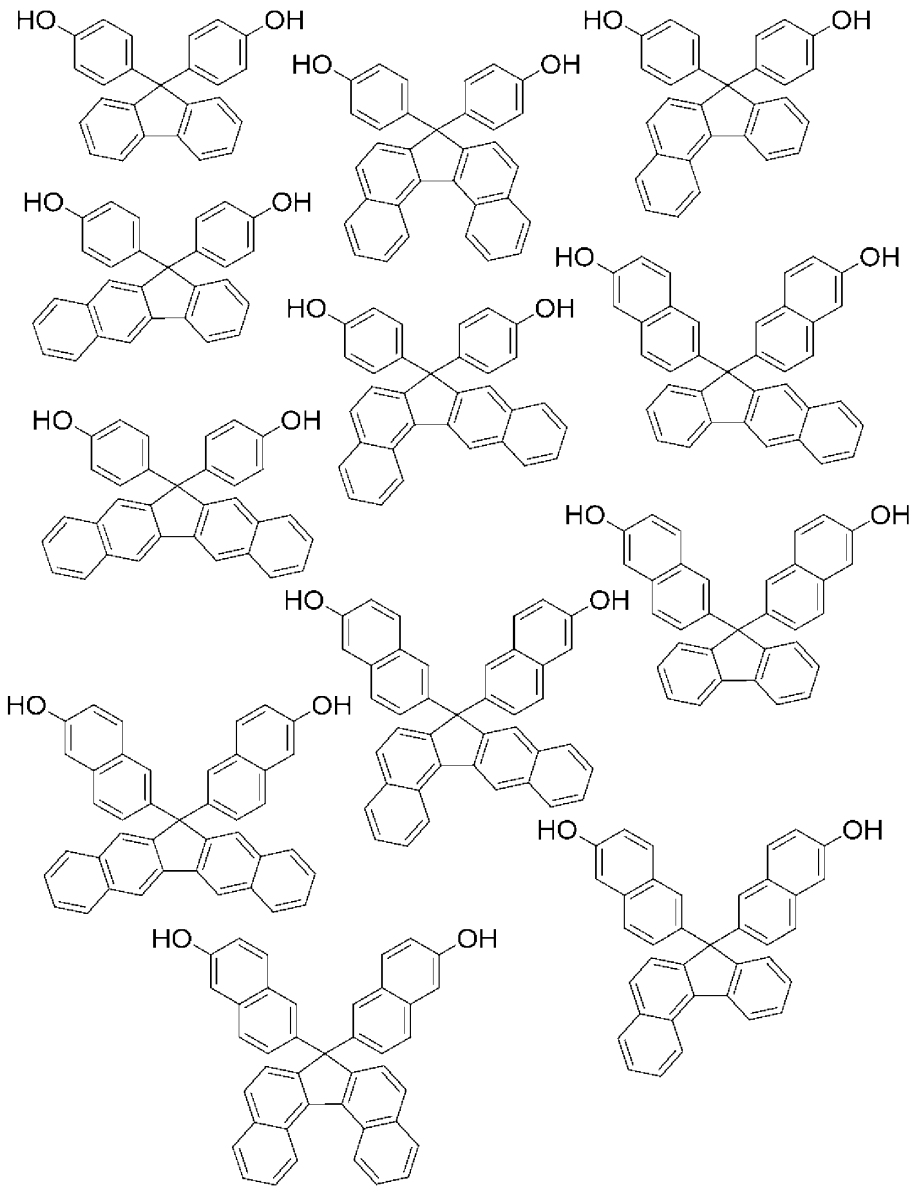
[0122] 式（Ａ－５ｄ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化71]



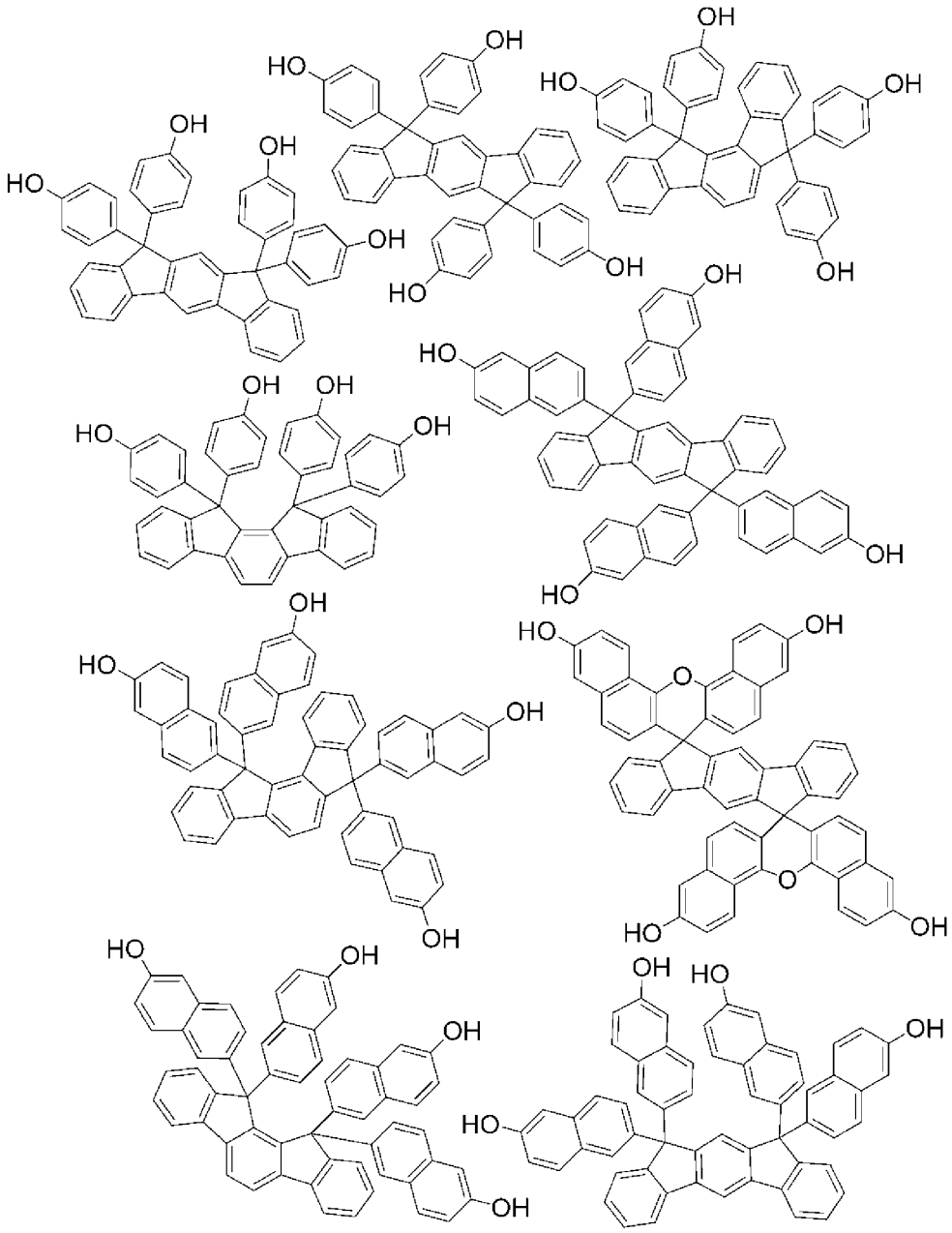
[0123] 式（Ａ－６ａ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化72]



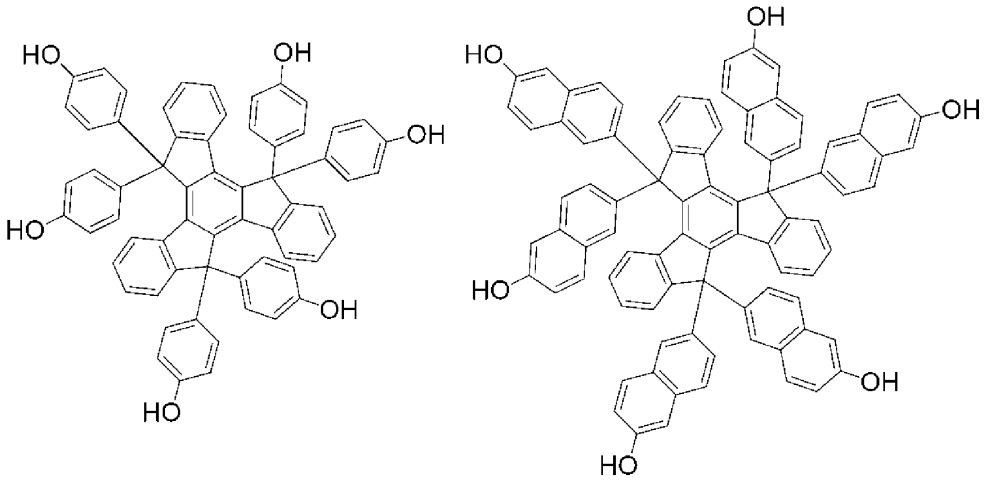
[0124] 式（Ａ－６ｂ－１）、又は式（Ａ－６ｂ－２）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化73]



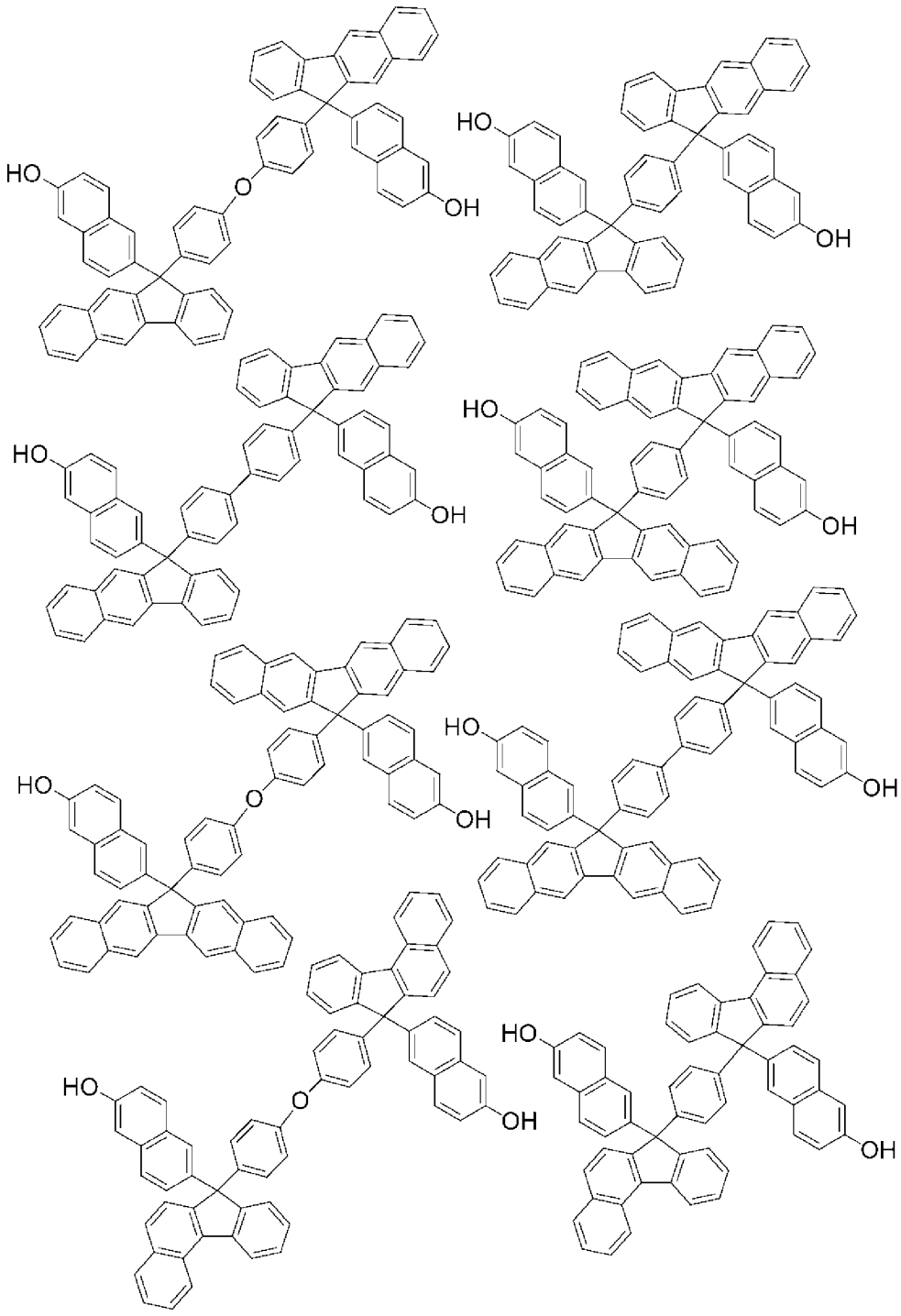
[0125] 式（Ａ－６ｃ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化74]

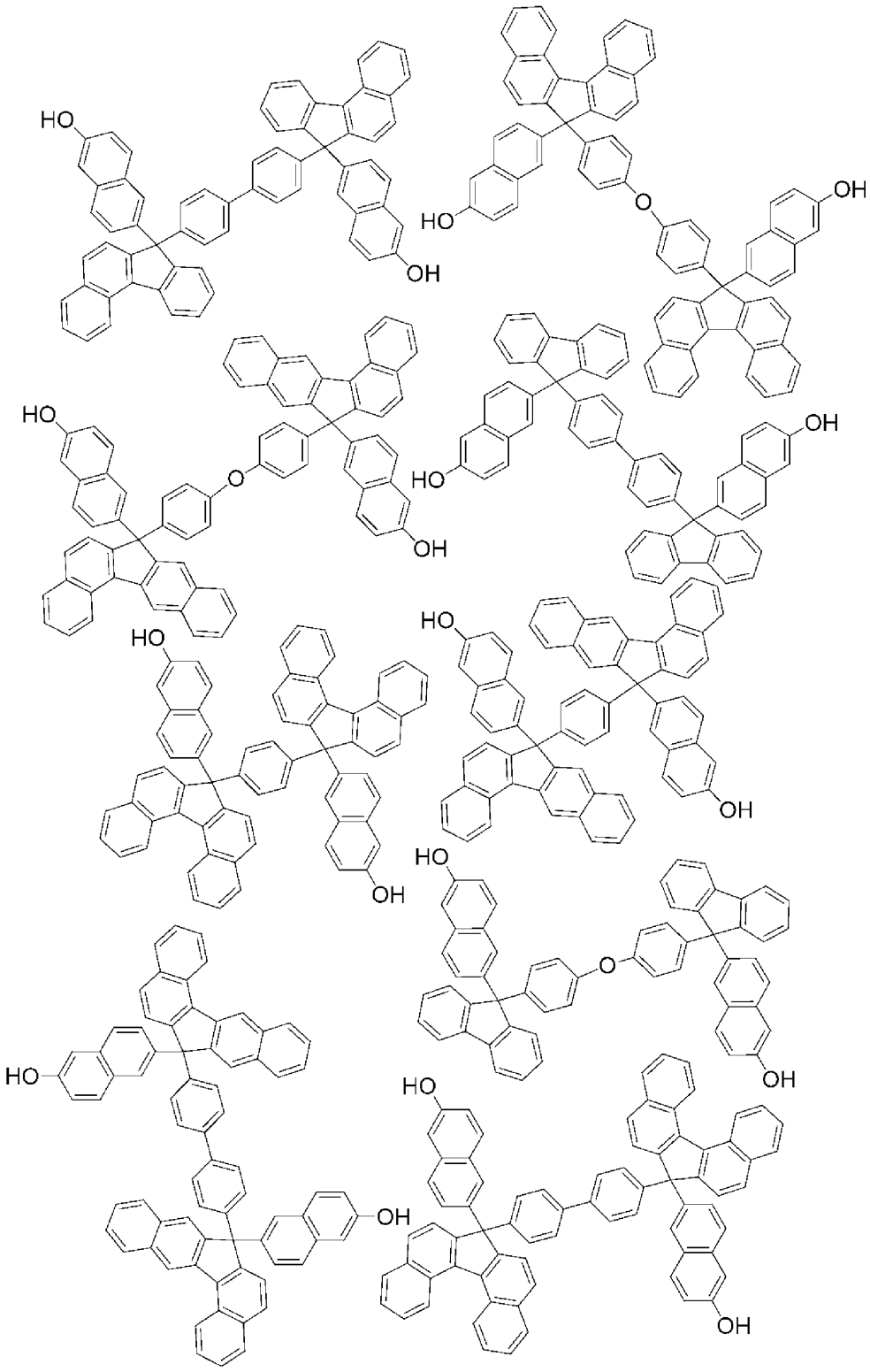


[0126] 式（Ａ－６ｄ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化75]

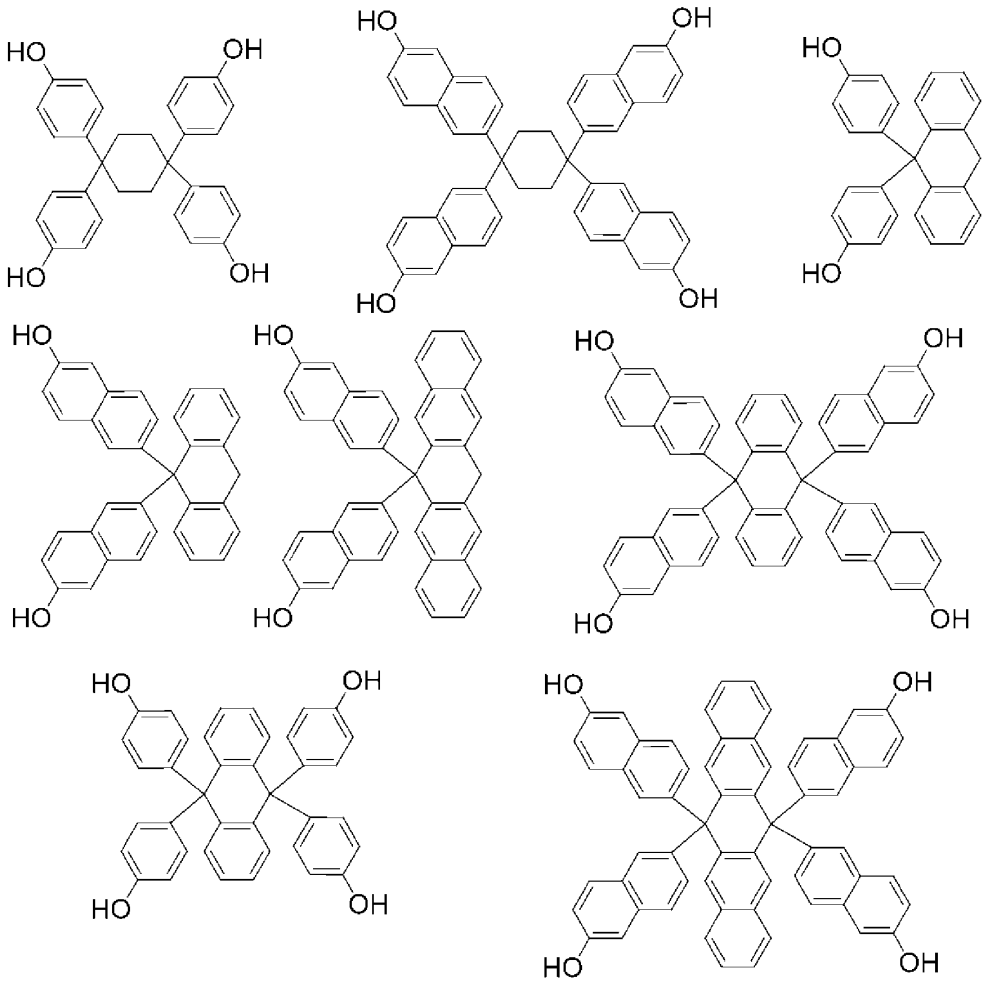


[化76]



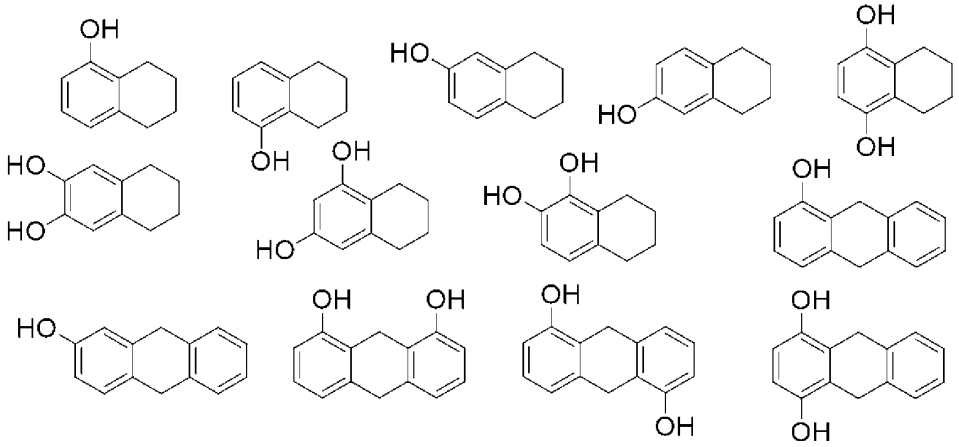
[0127] 式（Ａ－７ａ）、式（Ａ－７ｂ）、又は式（Ａ－７ｃ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化77]



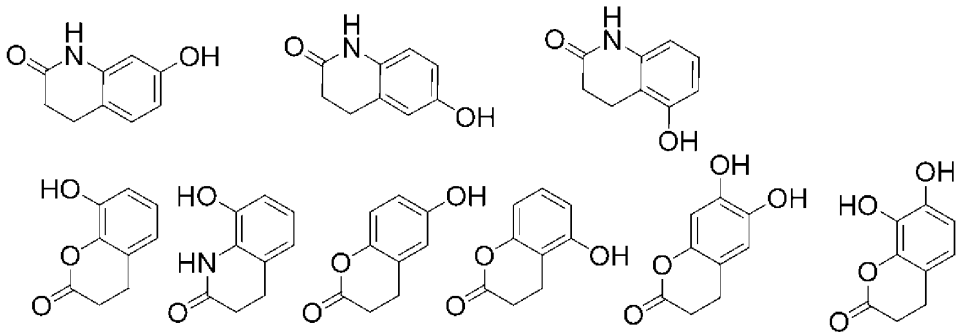
[0128] 式（Ａ－８ａ－１）、又は式（Ａ－８ａ－２）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化78]



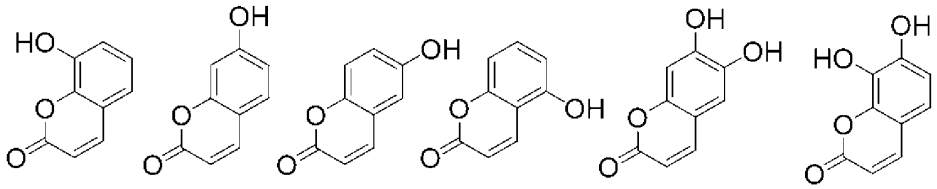
[0129] 式（Ａ－８ｂ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化79]



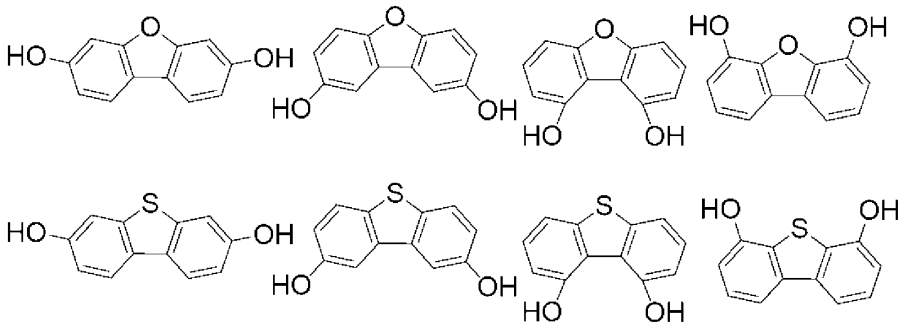
[0130] 式（Ａ－８ｃ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化80]



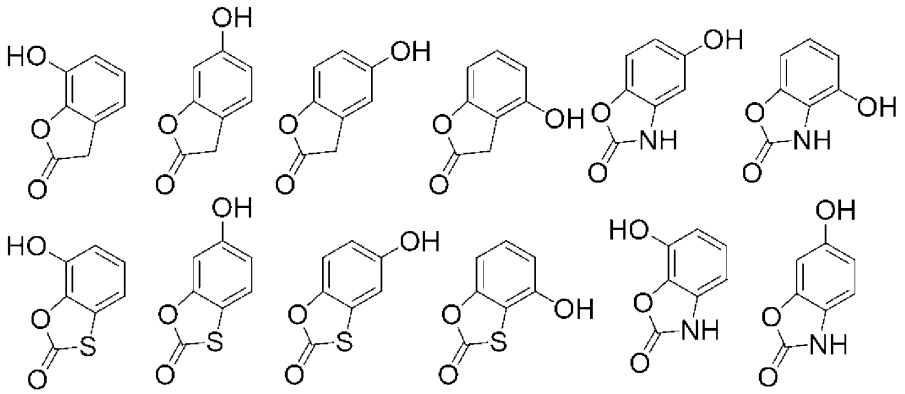
[0131] 式（Ａ－８ｄ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化81]



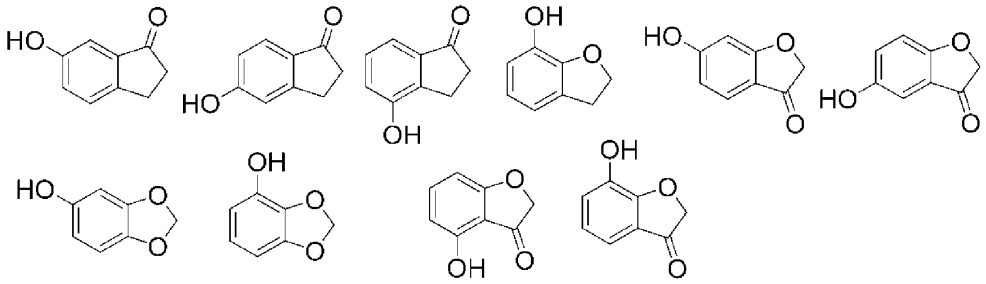
[0132] 式（Ａ－８ｅ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化82]



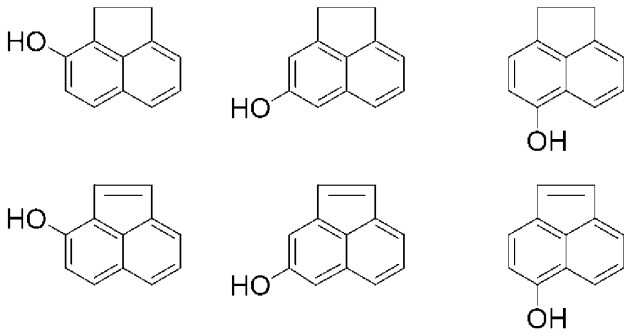
[0133] 式（Ａ－８ｆ）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化83]



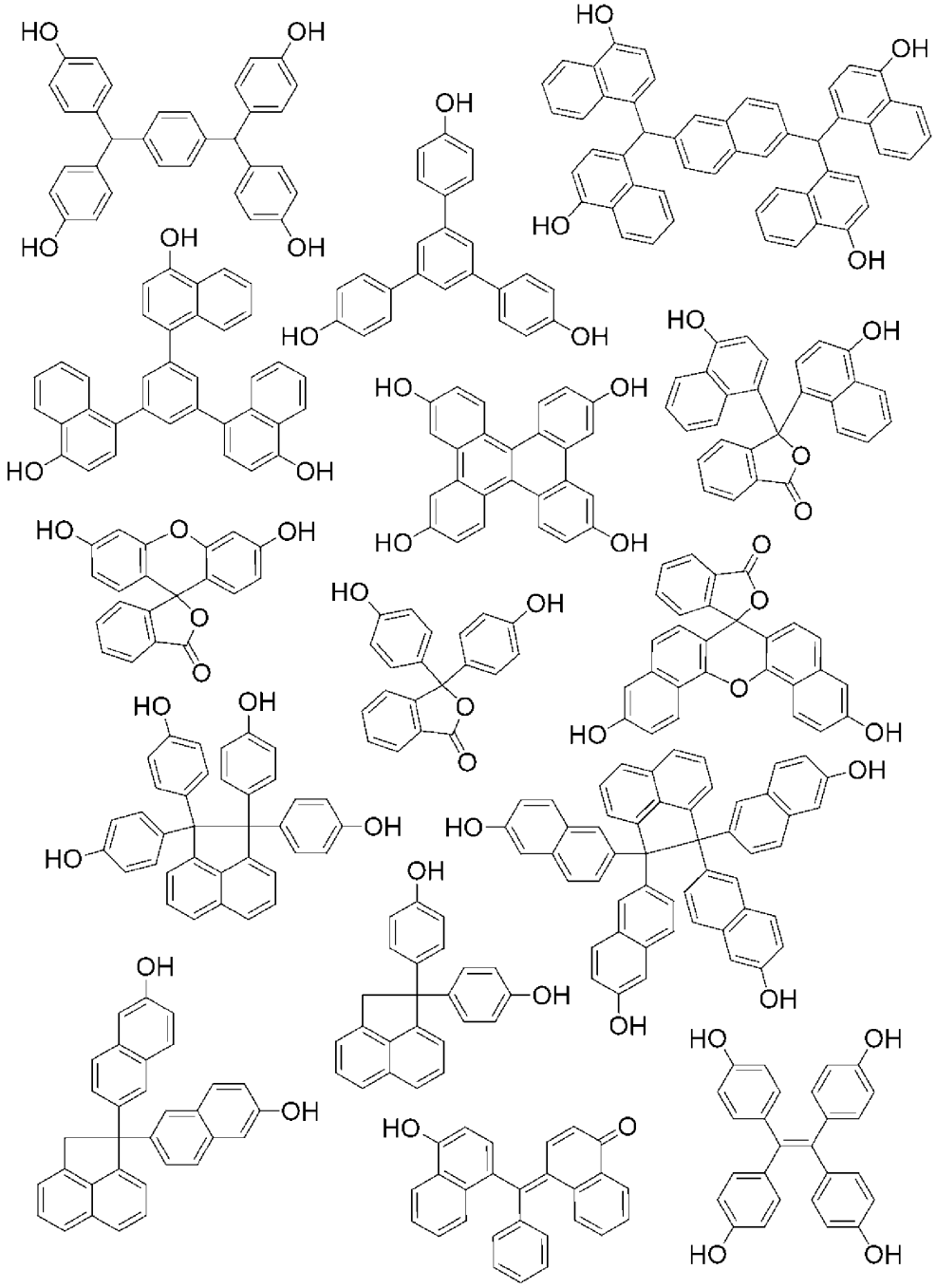
[0134] 式（Ａ－８ｇ－１）、又は式（Ａ－８ｇ－２）で表される骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化84]



[0135] フェノール骨格のその他の骨格としては、例えば、以下の骨格が挙げられる。

[化85]



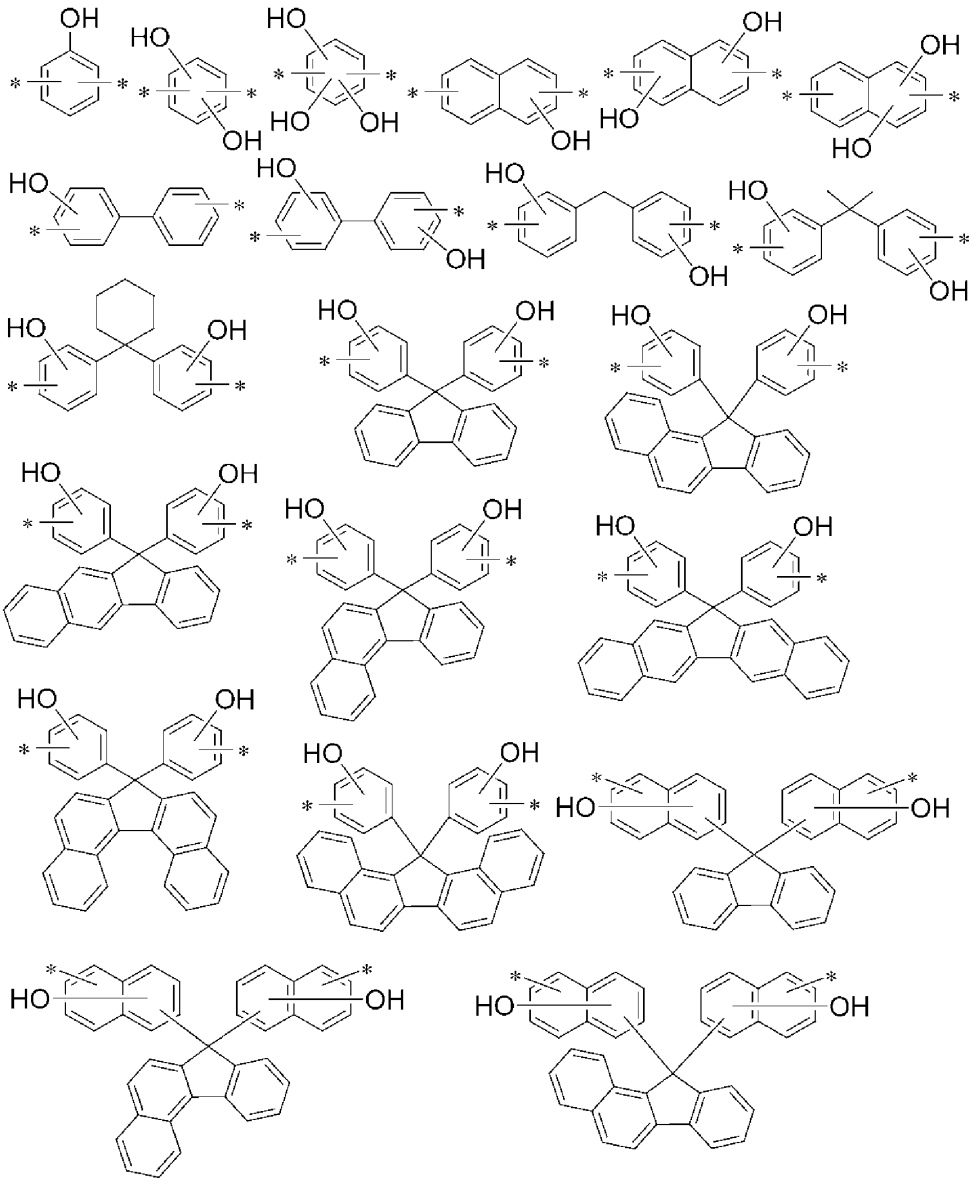
[0136] また、上記フェノール骨格における芳香族環に結合したヒドロキシ基のH、及びフェノール骨格における芳香族環に結合した水素原子は、置換基に置

き換えられていてもよい。

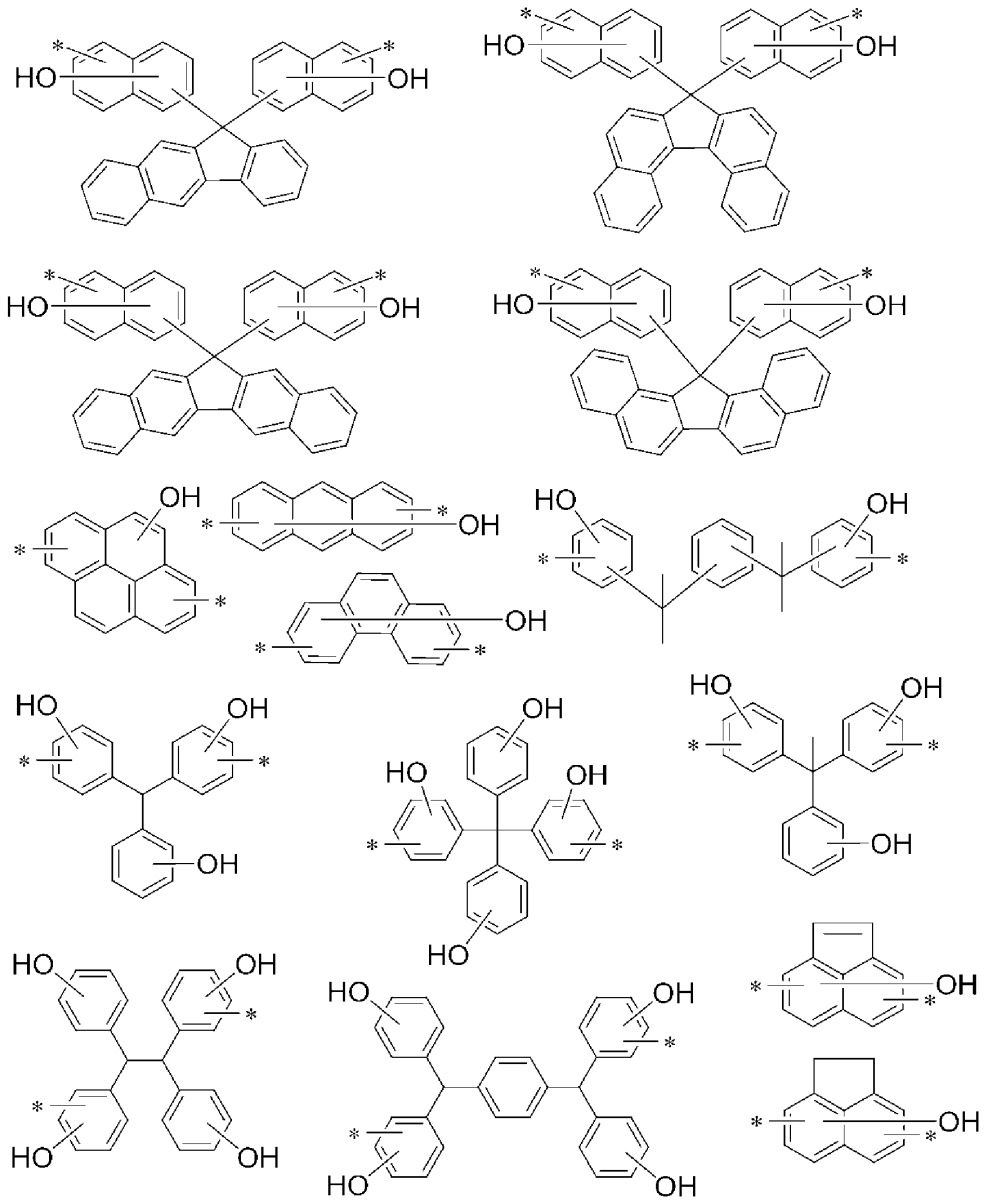
当該置換基としては、例えば、上述した式（Ｓ１）～式（Ｓ７）で表される置換基（Ｓ）が挙げられる。

[0137]（フェノール骨格から構成される単位構造の例）

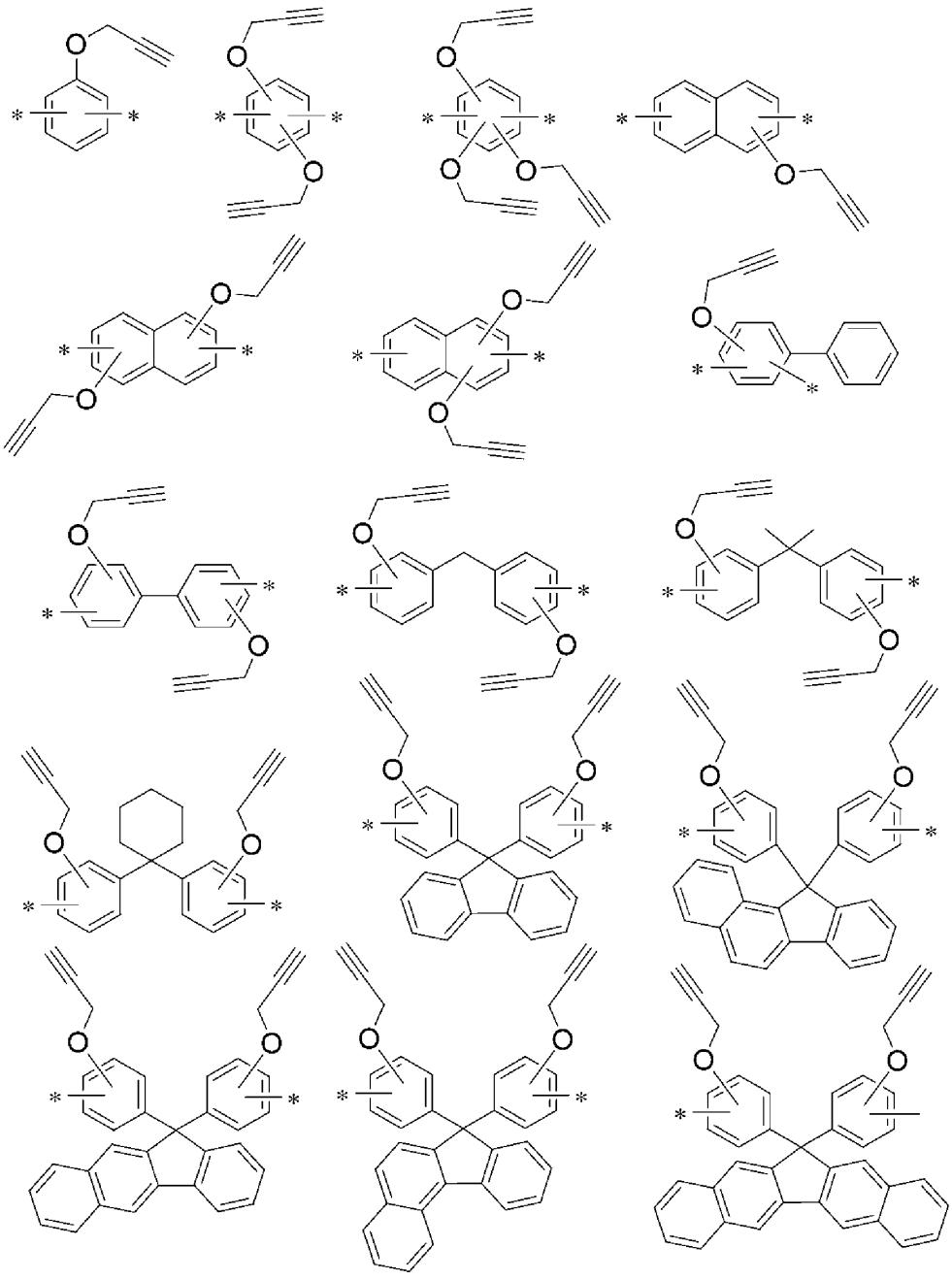
[化86]



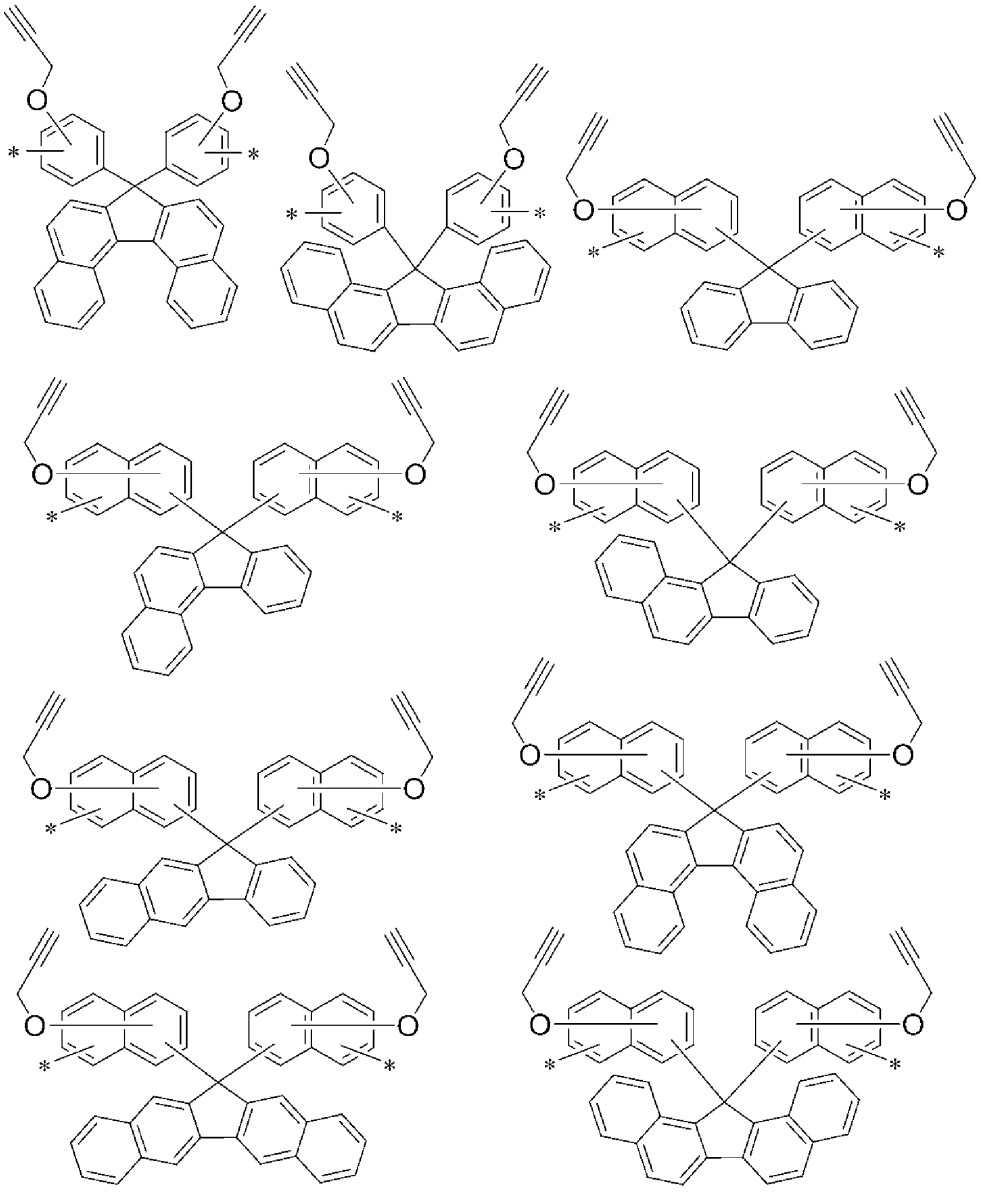
[化87]



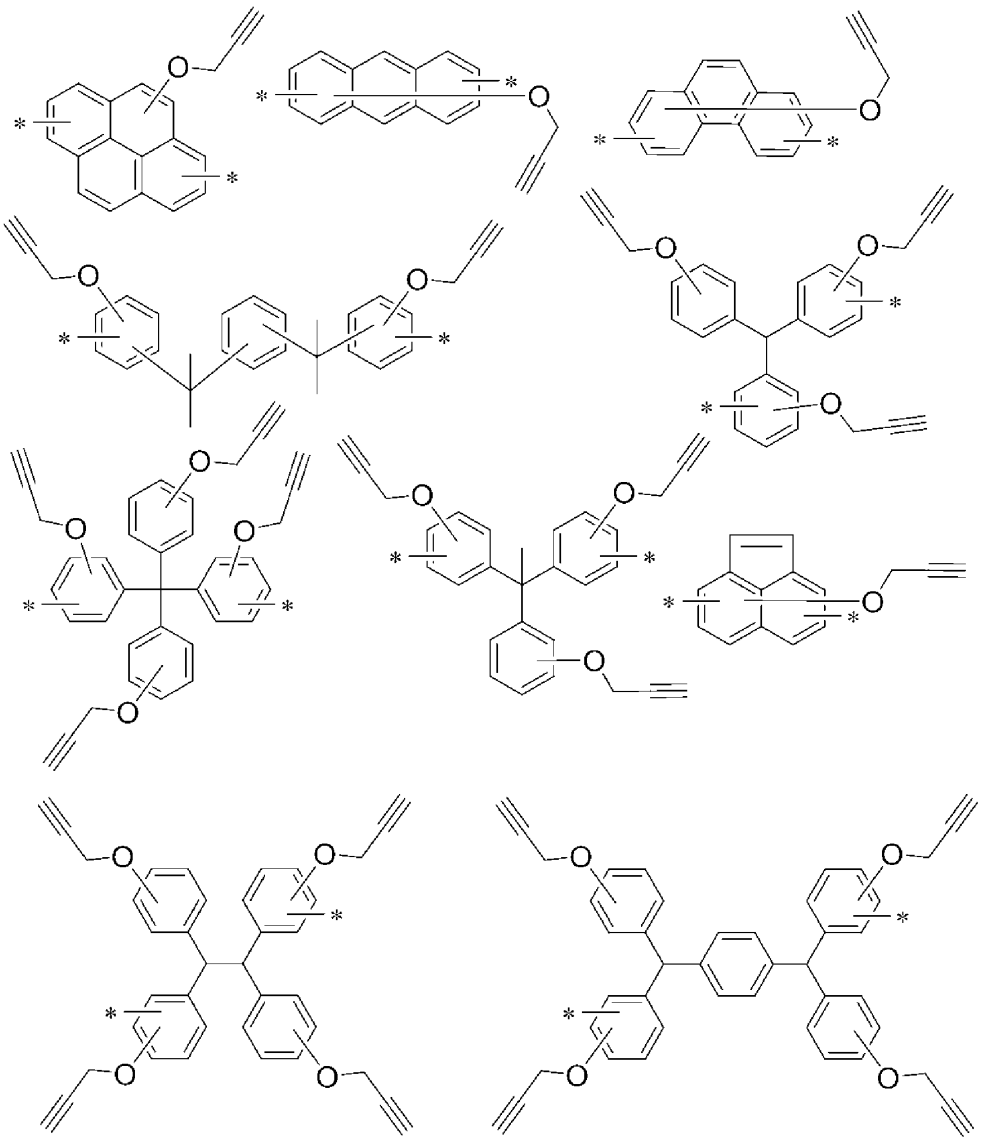
[化88]



[化89]



[化90]



[0138] ＜＜Ｂ－１：単位構造（Ｂ）＞＞

単位構造（Ｂ）は、１つ以上の炭素原子を有する。

単位構造（Ｂ）は、例えば、アルデヒド化合物、又はアルデヒド等価体に由来する単位構造（Ｂ－Ｉ）が好ましい。

単位構造（Ｂ）は、単位構造（Ａ）中の芳香族環と結合する連結炭素原子［前記（Ｉ－１）参照］を含む一種又は二種以上の単位構造であり、例えば

、後掲する式（Ｂ１）、（Ｂ２）又は（Ｂ３）で表される構造を含む。単位構造（Ｂ）は、単位構造（Ａ）と共有結合することにより、２つの単位構造（Ａ）を連結することができる。

[0139] ＜＜Ｂ－２：単位構造（Ｂ－Ｉ）＞＞

単位構造（Ｂ）は、単位構造（Ｂ－Ｉ）を含むことが好ましい。単位構造（Ｂ－Ｉ）は、アルデヒド化合物、又はアルデヒド等価体に由来する。

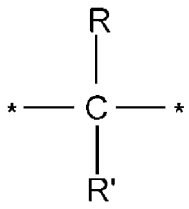
ここで、単位構造（Ｂ－Ｉ）は、単位構造（Ｂ）の下位概念であり、単位構造（Ｂ）の部分構造をいうものではない。

以下、単位構造（Ｂ－Ｉ）について説明する。

[0140] ＜＜＜Ｂ－３：式（Ｂ１）＞＞＞

単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、下記式（Ｂ１）で表される構造を含む。単位構造（Ｂ－Ｉ）は、下記式（Ｂ１）で表される構造であってもよい。

[化91]



（Ｂ１）

式（Ｂ１）中、

Ｒ、及びＲ’はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数６～３０の芳香族環、置換基を有していてもよい炭素原子数３～３０の複素環、又は置換基を有していてもよい炭素原子数１０以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基を表す。Ｒ及びＲ’は、それらと結合する炭素原子と一緒になって、環構造を有する構造を形成していてもよい。＊は、結合手を表す。

[0141] 置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基のＨが上記置換基（Ｓ）で置換された基、ハロ基などが

挙げられる。

[0142] また、式（Ｂ１）の２つの結合手は、それぞれ、２つの単位構造（Ａ）中の各芳香族環と共有結合することができる。

[0143] 式（Ｂ１）におけるＲ、及びＲ’の定義中、「芳香族環」及び「複素環」については、前記（Ｉ－３）及び（Ｉ－４）を参照できる。

[0144] 式（Ｂ１）におけるＲ、及びＲ’の定義中、「アルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、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，

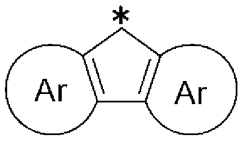
３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基が挙げられる。

[0145] 好ましくは、Ｒ、及びＲ’は、それぞれ独立にフェニル、ナフタレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナフタセニル、ピレニルである。

より好ましくは、Ｒが水素原子で、Ｒ’がナフタレニルである。

[0146] Ｒ及びＲ’がそれらと結合する炭素原子と一緒になって形成する環構造を有する構造としては、例えば、以下の式で表される構造が挙げられる。

[化92]



（式中、Ａｒは、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。＊で示す炭素原子は、式（Ｂ１）において、Ｒ及びＲ’と結合する炭素原子である。）

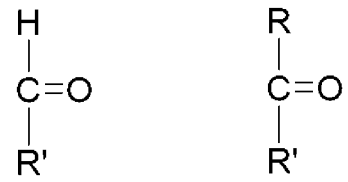
[0147] Ａｒの芳香族環としては、例えば、式（Ｇ１）で表される芳香族環が挙げられる。

[0148] 式（Ｂ１）で表される構造を含む単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、アルデヒド化合物、ケトン化合物に由来する。

アルデヒド化合物としては、例えば、下記式（Ｂ－１ａ）で表される化合物が挙げられる。

ケトン化合物としては、例えば、下記式（Ｂ－１ｂ）で表される化合物が挙げられる。

[化93]



(B-1a) (B-1b)

（式（Ｂ－１ａ）及び式（Ｂ－１ｂ）中、Ｒ、及びＲ’は、式（Ｂ１）中のＲ、及びＲ’と、それぞれ、同義である。ただし、Ｒは、水素原子以外である。

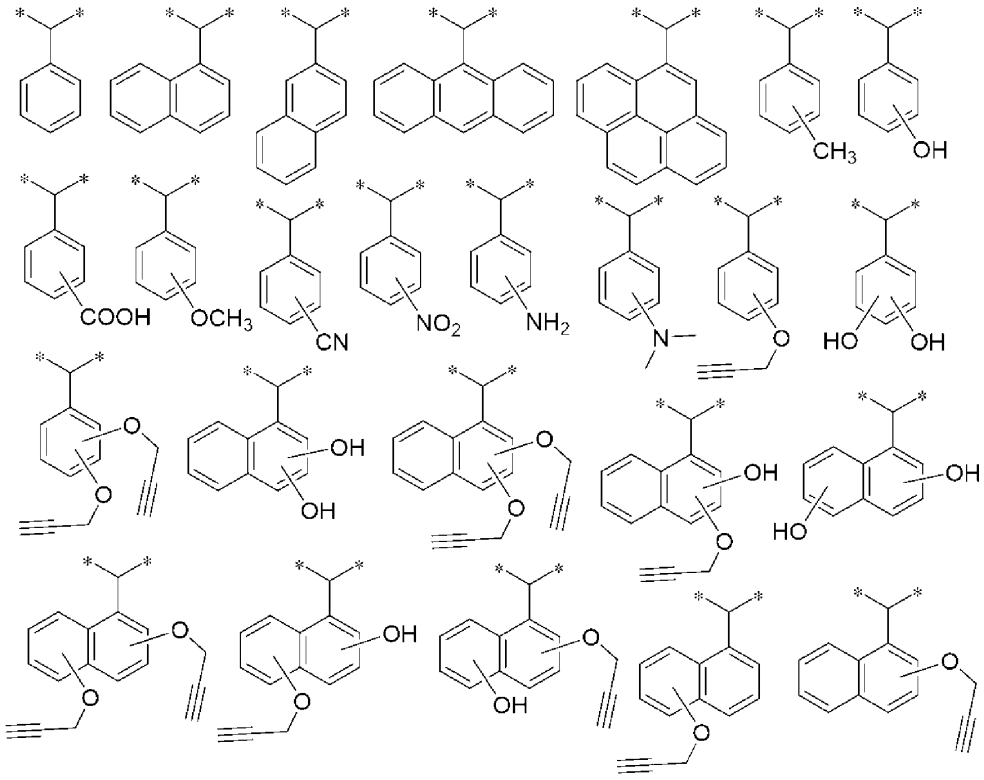
式（Ｂ－１ｂ）において、Ｒ及びＲ’は、それらと結合する炭素原子と一緒になって、環構造を有する構造を形成していてもよい。）

[0149] 例えば、樹脂（Ｇ）を得る際に、式（Ｂ－１ａ）及び式（Ｂ－１ｂ）中のカルボニル基が、式（Ｂ１）中の＊－Ｃ－＊に転化される。

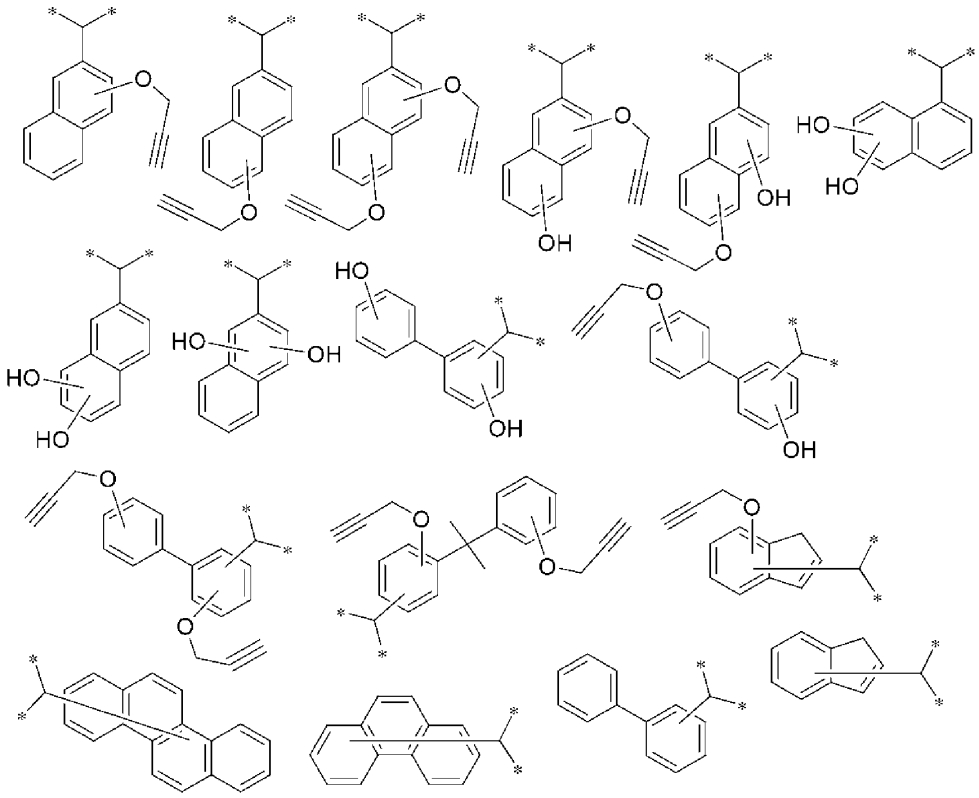
[0150] 式（Ｂ１）で表される構造を含む単位構造（Ｂ－Ｉ）の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。＊は基本的に単位構造（Ａ）との結合部位を示す。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる構造でもよい。

[0151]

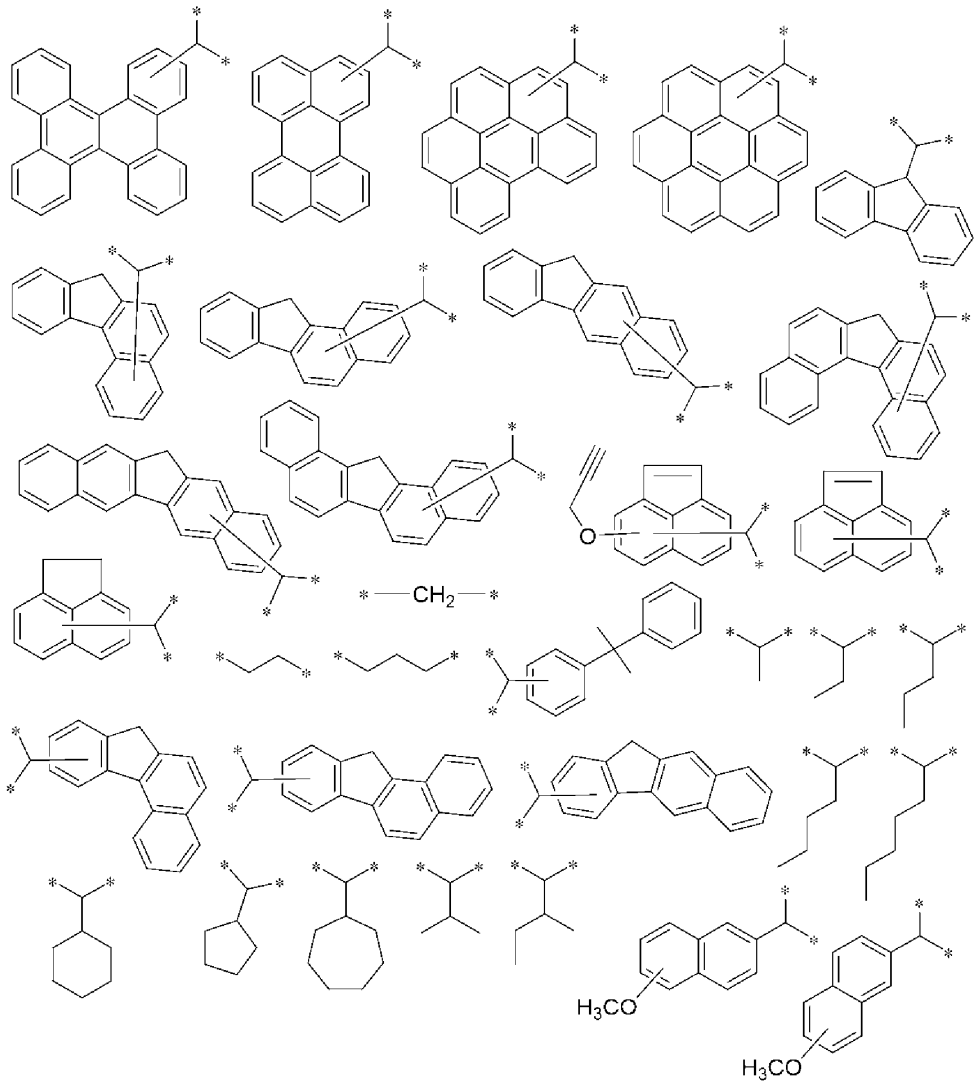
[化94]



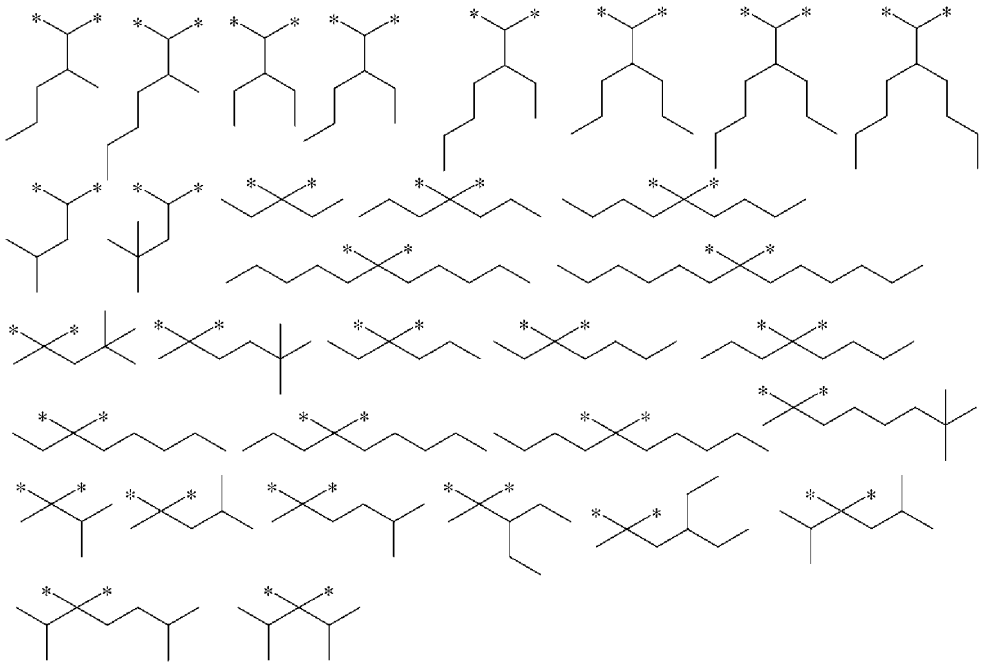
[化95]



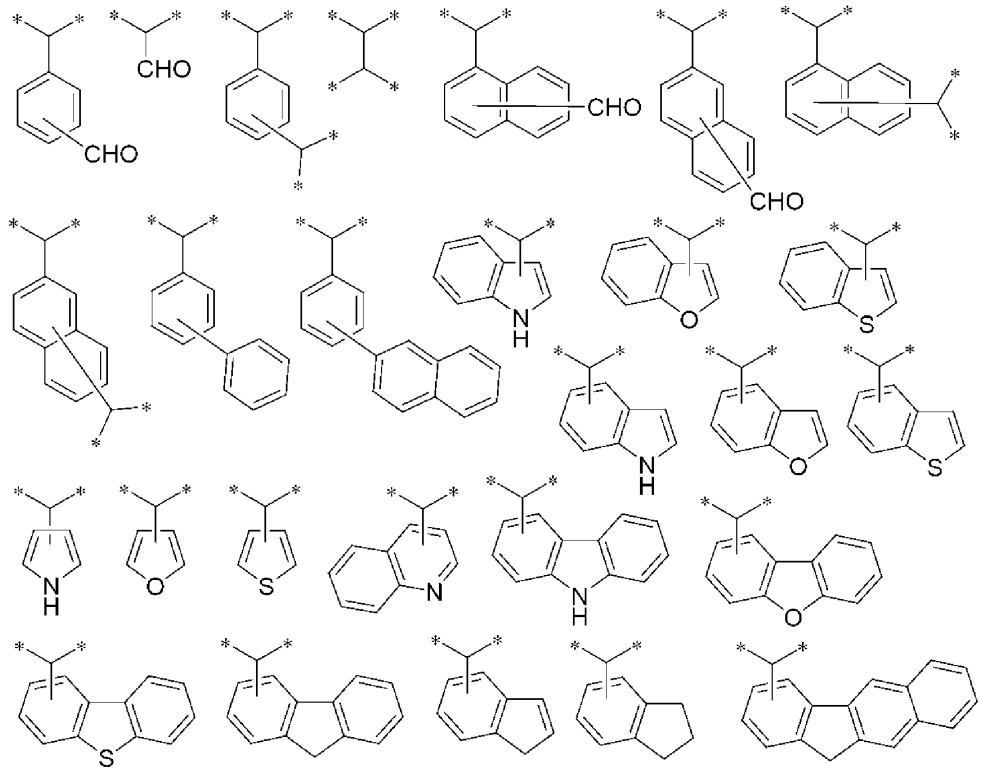
[化96]



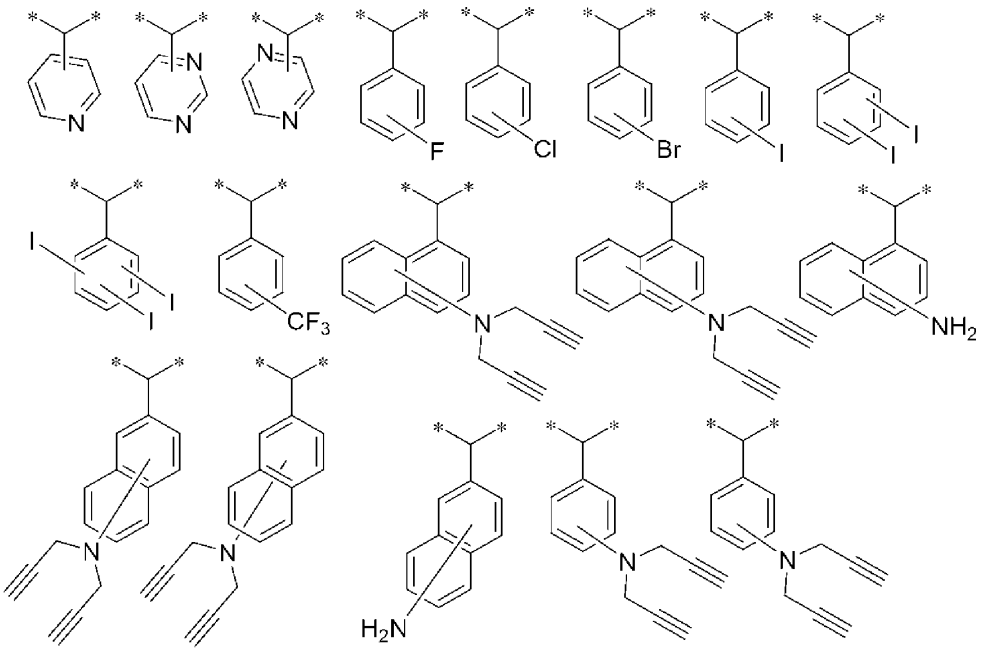
[化97]



[化98]



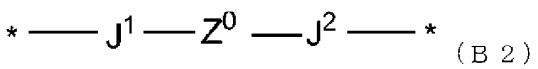
[化99]



[0152] ＜＜＜Ｂ－４：式（Ｂ２）＞＞＞

単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、下記式（Ｂ２）で表される構造を含む。単位構造（Ｂ－Ｉ）は、下記式（Ｂ２）で表される構造であってもよい。

[0153] [化100]



（Ｂ２）

式（Ｂ２）中、

Z^0は置換基を有していてもよい炭素原子数６～３０の芳香族環残基、脂肪族環残基又は、２つ以上の芳香族若しくは脂肪族の環が単結合で連結された有機基を表す。２つ以上の芳香族環若しくは脂肪族環が単結合で連結された有機基としては、ビフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビシクロヘキシル等の二価の残基を挙げることができる。

[0154] 置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基のＨが上記置換基（Ｓ）で置換された基、ハロ基などが

挙げられる。

[0155] Ｊ[1]及びＪ[2]はそれぞれ独立に直接結合又は置換基を有していてもよい二価の有機基を表す。該二価の有機基としては、好ましくは、置換基としてヒドロキシ基、アリール基（フェニル基、置換フェニル基など）又はハロ基（例えば、フッ素）で置換されていてもよい炭素原子数１～６の直鎖又は分岐のアルキレン基である。直鎖アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が挙げられる。

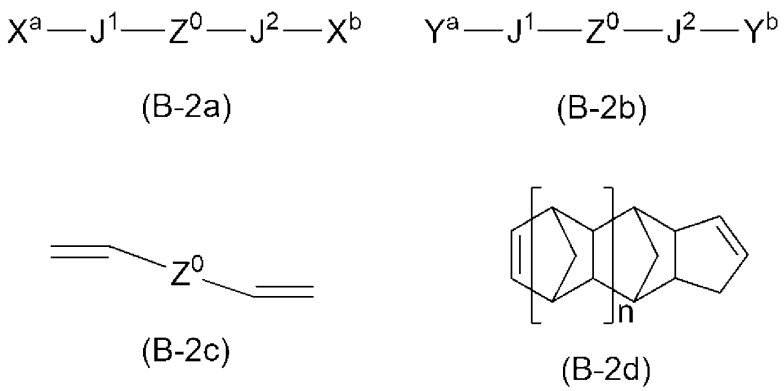
[0156] 式（Ｂ２）で表される構造を含む単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基を有する化合物、アルキルアリール基のα位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基を有する化合物、炭素－炭素二重結合を２つ有する化合物に由来する。これらの化合物は、アルデヒド等価体である。

[0157] 二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｂ－２ａ）で表される化合物が挙げられる。

アルキルアリール基のα位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｂ－２ｂ）で表される化合物が挙げられる。

炭素－炭素二重結合を２つ有する化合物としては、例えば、下記式（Ｂ－２ｃ）又は下記式（Ｂ－２ｄ）で表される化合物が挙げられる。

[化101]



(B-2a) (B-2b)

(B-2c) (B-2d)

（式（Ｂ－２ａ）、式（Ｂ－２ｂ）、及び式（Ｂ－２ｂ）中、Ｊ[1]、Ｊ[2]、及びＺ[0]は、式（Ｂ２）中のＪ[1]、Ｊ[2]、及びＺ[0]と、それぞれ、同義である。

式（Ｂ－２ａ）中、Ｘ[a]、及びＸ[b]は、それぞれ独立して、二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基を表す。

式（Ｂ－２ｂ）中、Ｙ[a]、及びＹ[b]は、それぞれ独立して、アルキルアリール基のα位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基を表す。

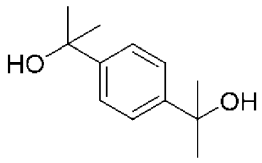
式（Ｂ－２ｄ）中、ｎは、０～４の整数を表す。）

[0158] 例えば、樹脂（Ｇ）を得る際に、式（Ｂ－２ａ）中のＸ[a]－Ｊ[1]が、式（Ｂ２）中の＊－Ｊ[1]に転化される。Ｊ[2]－Ｘ[b]が、式（Ｂ２）中のＪ[2]－＊に転化される。

例えば、樹脂（Ｇ）を得る際に、式（Ｂ－２ｂ）中のＹ[a]－Ｊ[1]が、式（Ｂ２）中の＊－Ｊ[1]に転化される。Ｊ[2]－Ｙ[b]が、式（Ｂ２）中のＪ[2]－＊に転化される。

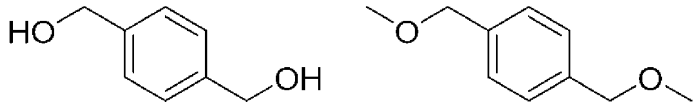
[0159] 式（Ｂ－２ａ）の一例は、下記化合物である。

[化102]



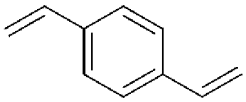
[0160] 式（Ｂ－２ｂ）の一例は、下記化合物である。

[化103]



[0161] 式（Ｂ－２ｃ）の一例は、下記化合物である。

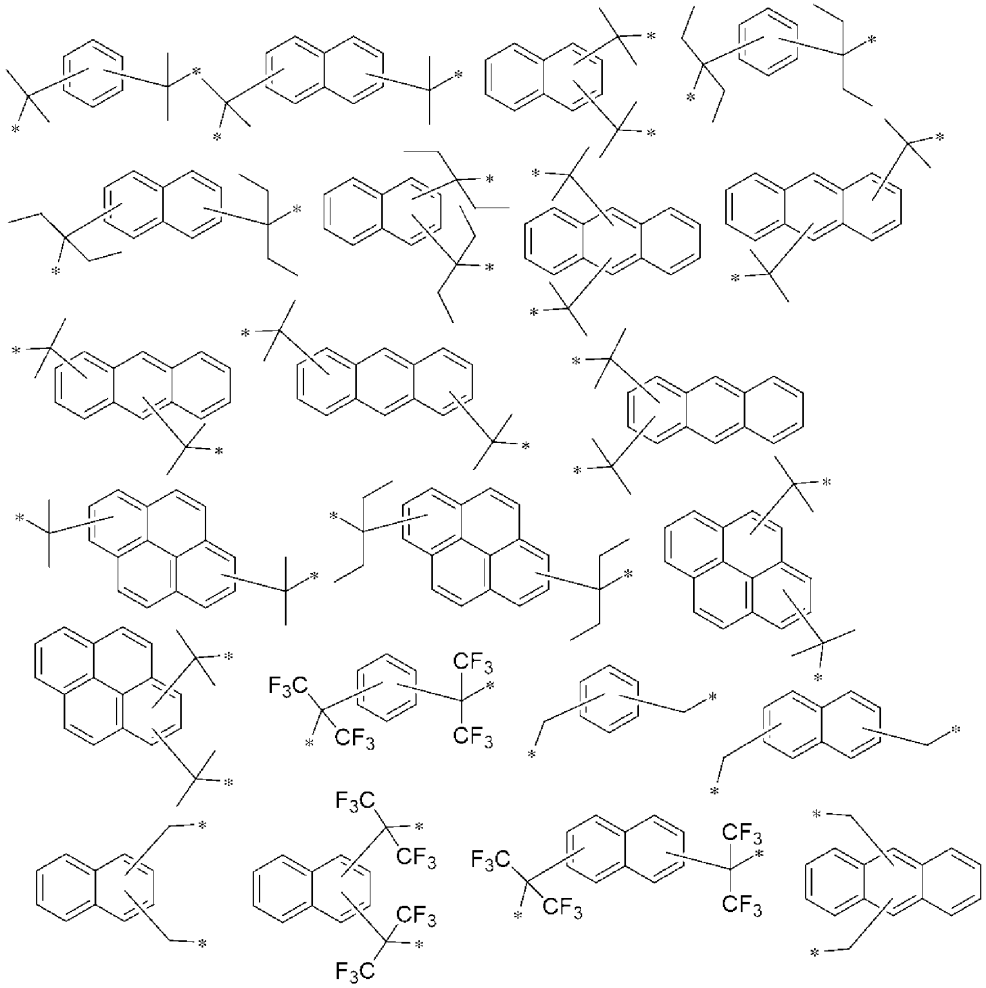
[化104]



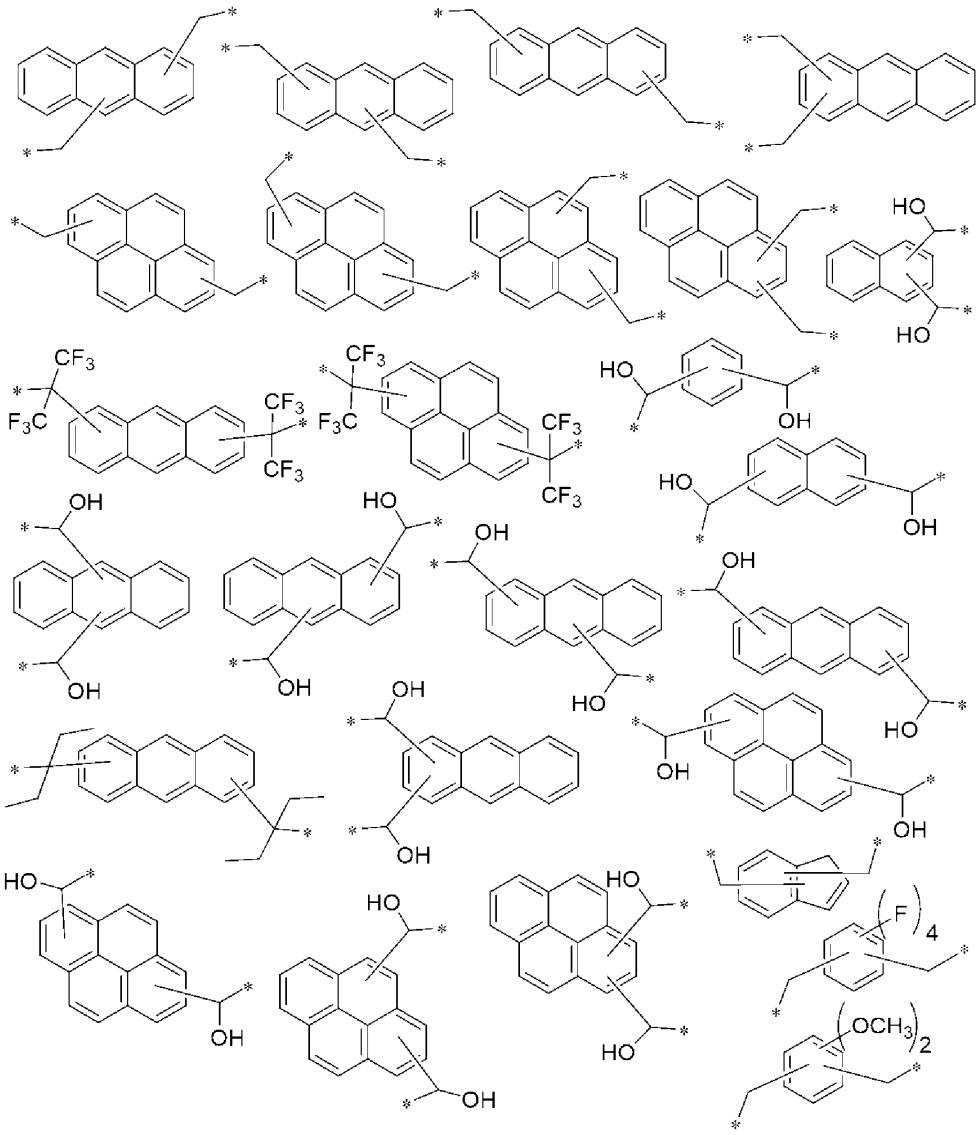
[0162] 式（Ｂ２）で表される構造を含む単位構造の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。＊は単位構造（Ａ）との結合部位を示す。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる単位構造でもよい。

[0163]

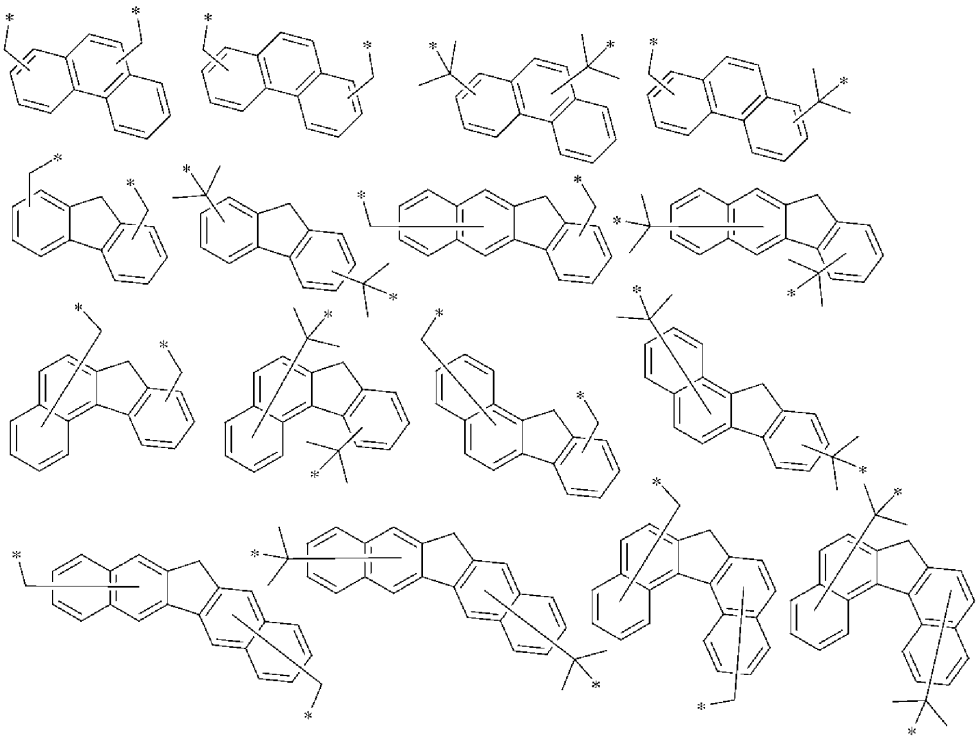
[化105]



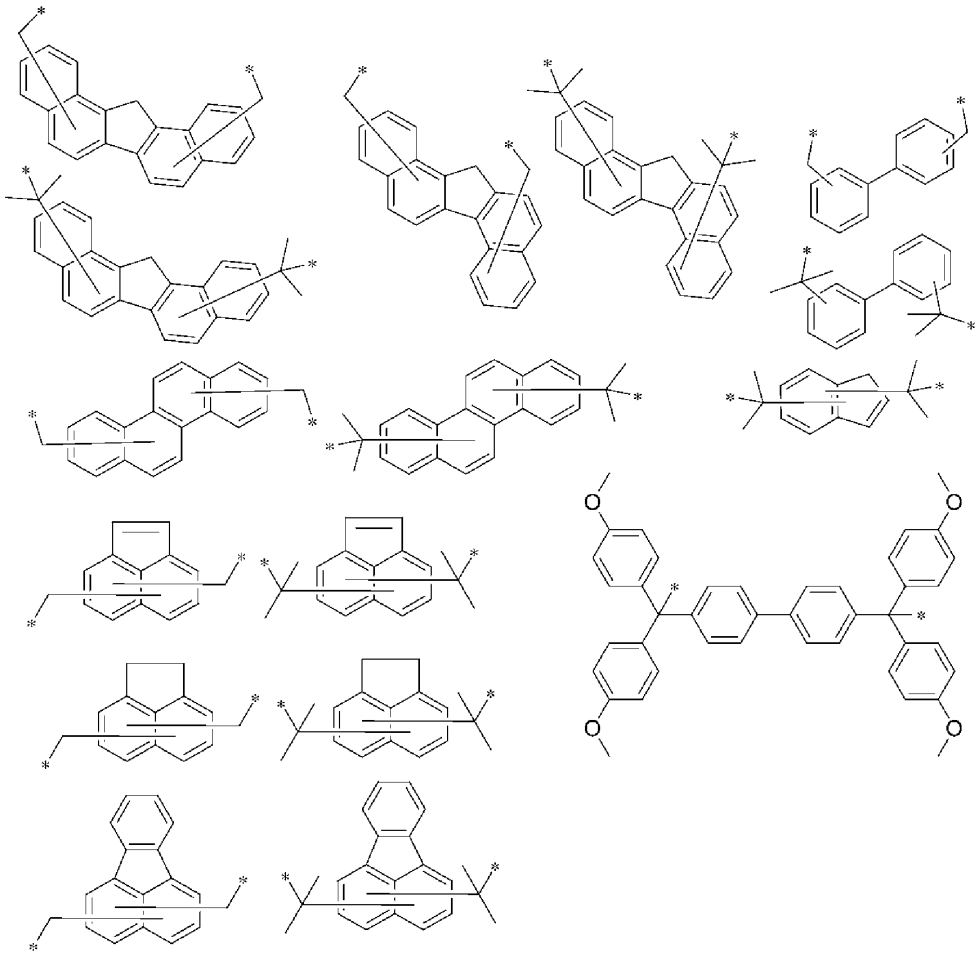
[化106]



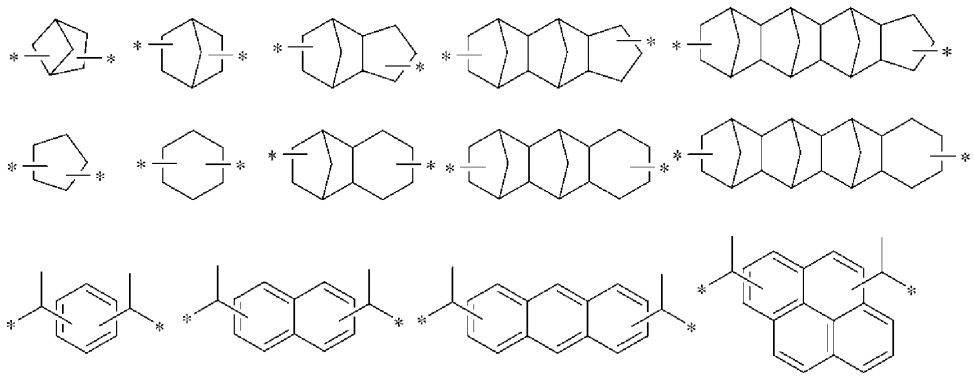
[化107]



[化108]



[化109]



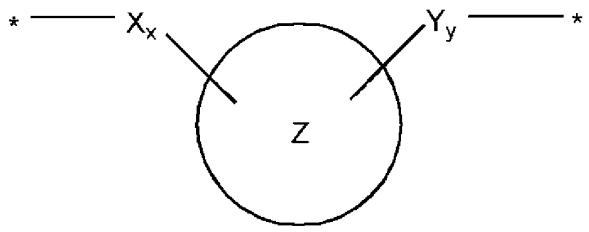
[0164] 単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、下記式（Ｂ３）で表される構造を含む。

単位構造（Ｂ－Ｉ）は、下記式（Ｂ３）で表される構造であってもよい。

式（Ｂ３）で表される構造を含む単位構造（Ｂ－Ｉ）は、例えば、二級若しくは三級炭素原子に結合する水酸基若しくはアルコキシ基を有する化合物、アルキルアリール基のα位炭素原子（ベンジル位炭素原子など）に結合する水酸基、アルコキシ基若しくはハロ基を有する化合物、炭素－炭素二重結合を２つ有する化合物に由来する。これらの化合物は、アルデヒド等価体である。

[0165] ＜＜＜Ｂ－５：式（Ｂ３）＞＞＞

[化110]



（Ｂ３）

式（Ｂ３）中、

Ｚは、置換基を有していてもよい、炭素原子数４～２５の単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環を有する基である。そして、ここにいう炭素原子数は、置換基を除いた単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環の環骨格を構成する炭素原子のみの数を意味し、前記単環又は縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

[0166] 前記単環はπ電子数が４ｎ＋２（ｎは０以上の整数）を満たさない単環（以下、「非ヒュッケル単環」と称することがある。）であり；前記二環、三環及び四環を構成する単環の少なくとも１つはπ電子数が４ｎ＋２（ｎは０以上の整数）を満たさない単環であり、残りの単環はπ電子数が４ｎ＋２（ｎは０以上の整数）を満たす単環でもπ電子数が４ｎ＋２（ｎは０以上の整数）を満たさない単環でもよい。

[0167] 前記単環、又は二環、三環若しくは四環式の縮合環が、１又は複数の芳香族環と更に縮合環を形成して、五環式以上の縮合環となっていてもよく、該

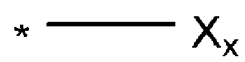
五環式以上の縮合環の炭素原子数は好ましくは４０以下であり、ここにいう炭素原子数は、置換基を除いた前記五環式以上の縮合環の環骨格を構成する炭素原子のみの数を意味し、前記五環式以上の縮合環が複素環である場合の複素環を構成するヘテロ原子の数は含めない。

[0168] Ｘ、Ｙは同一又は異なって、－ＣＲ^{31}Ｒ^{32}－基を表し、Ｒ^{31}及びＲ^{32}はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～６の炭化水素基を表す。

[0169] ｘ、ｙはそれぞれ、Ｘ、Ｙの数を表し、それぞれ独立に０又は１を表す。

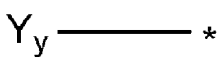
[0170] 式（Ｂ３）中の

[化111]



及び、式（Ｂ３）中の

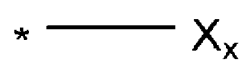
[化112]



の少なくともいずれかは、Ｚの前記非ヒュッケル単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子Ｚ」と呼ぶ）と結合（ｘ＝１、ｙ＝１の場合）又は炭素原子Ｚから延びている（ｘ＝０、ｙ＝０の場合）。

[0171] 例えば、式（Ｂ３）中の

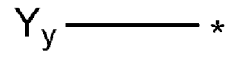
[化113]



は、Ｚの前記非ヒュッケル単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子１」と呼ぶ）と結合（ｘ＝１の場合）又は炭素原子１から延びており（ｘ＝０の場合）、

[0172] 式（Ｂ３）中の

[化114]



は、Ｚの前記非ヒュッケル単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子２」と呼ぶ）と結合（ｙ＝１の場合）又は炭素原子２から延びており（ｙ＝０の場合）、炭素原子１と炭素原子２は同一でも異なっていてもよく、異なっている場合、同一の非ヒュッケル単環に属していてもよいし、異なる非ヒュッケル単環に属していてもよい。

[0173] また、式（Ｂ３）において、任意選択的に、炭素原子１及び炭素原子２以外の連結炭素原子を含んでいてもよい。

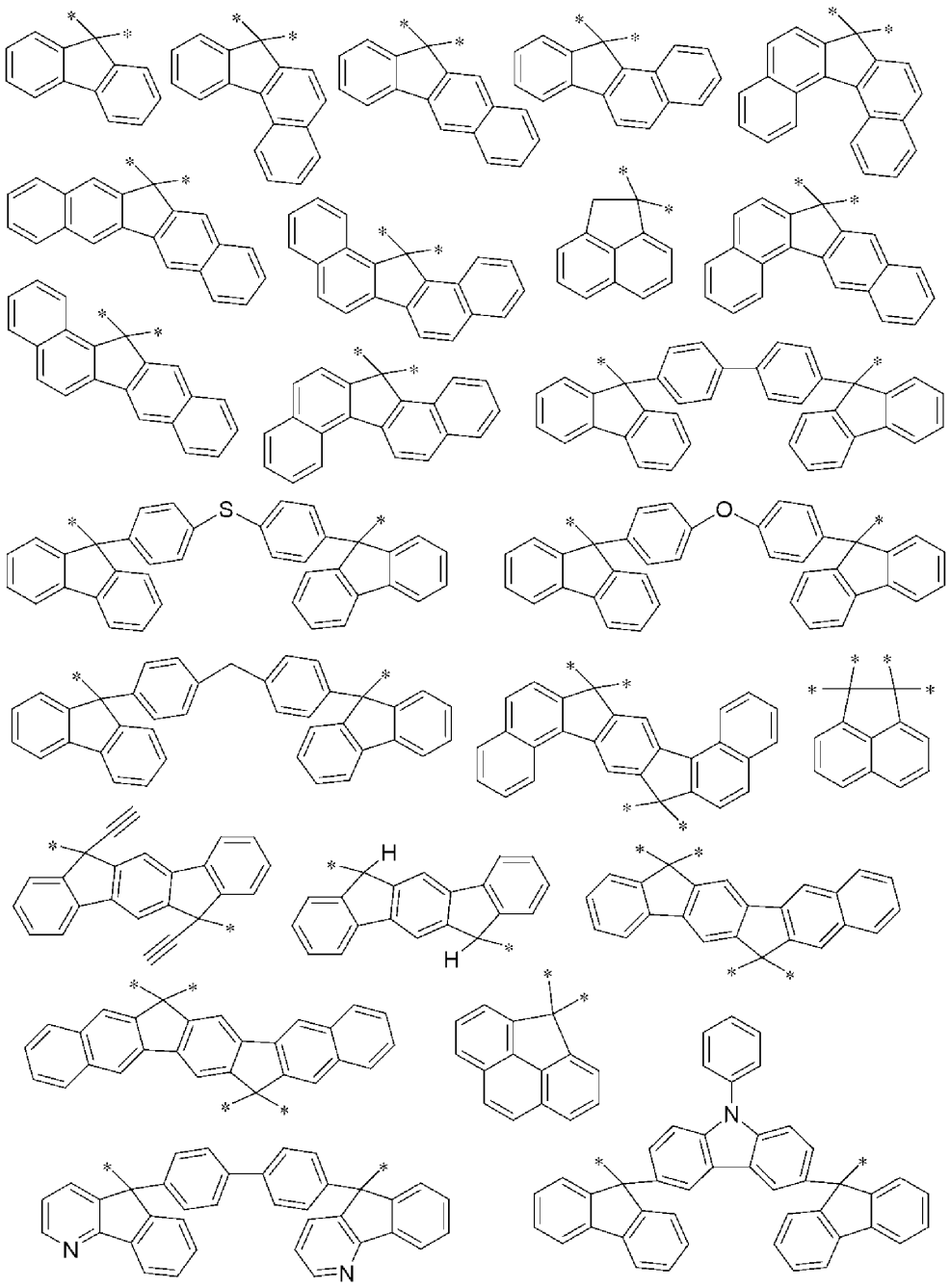
なお、Ｚが三環式以上の縮合環である場合、式（Ｂ３）中の炭素原子１及び２がそれぞれ属する一つ又は二つの非ヒュッケル単環と残りの単環との縮合環中における順列位置関係は任意であり、炭素原子１と炭素原子２がそれぞれ異なる非ヒュッケル単環（それぞれ「非ヒュッケル単環１」及び「非ヒュッケル単環２」と呼ぶ）に属する場合、該非ヒュッケル単環１及び非ヒュッケル単環２の、縮合環中における順列位置関係も任意である。

式（Ｂ３）で表される構造を含む有機基の具体例を若干挙げれば、下記のとおりである。単位構造（Ａ）との結合部位は特に限定されない。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる構造でもよい。

[0174] なお、結合手（＊）の数が２を超える例示も含まれているが、この余剰の結合手は、別のポリマー鎖中の芳香族環との結合、架橋などに用いることができるし、水素結合との結合手であってもよい。

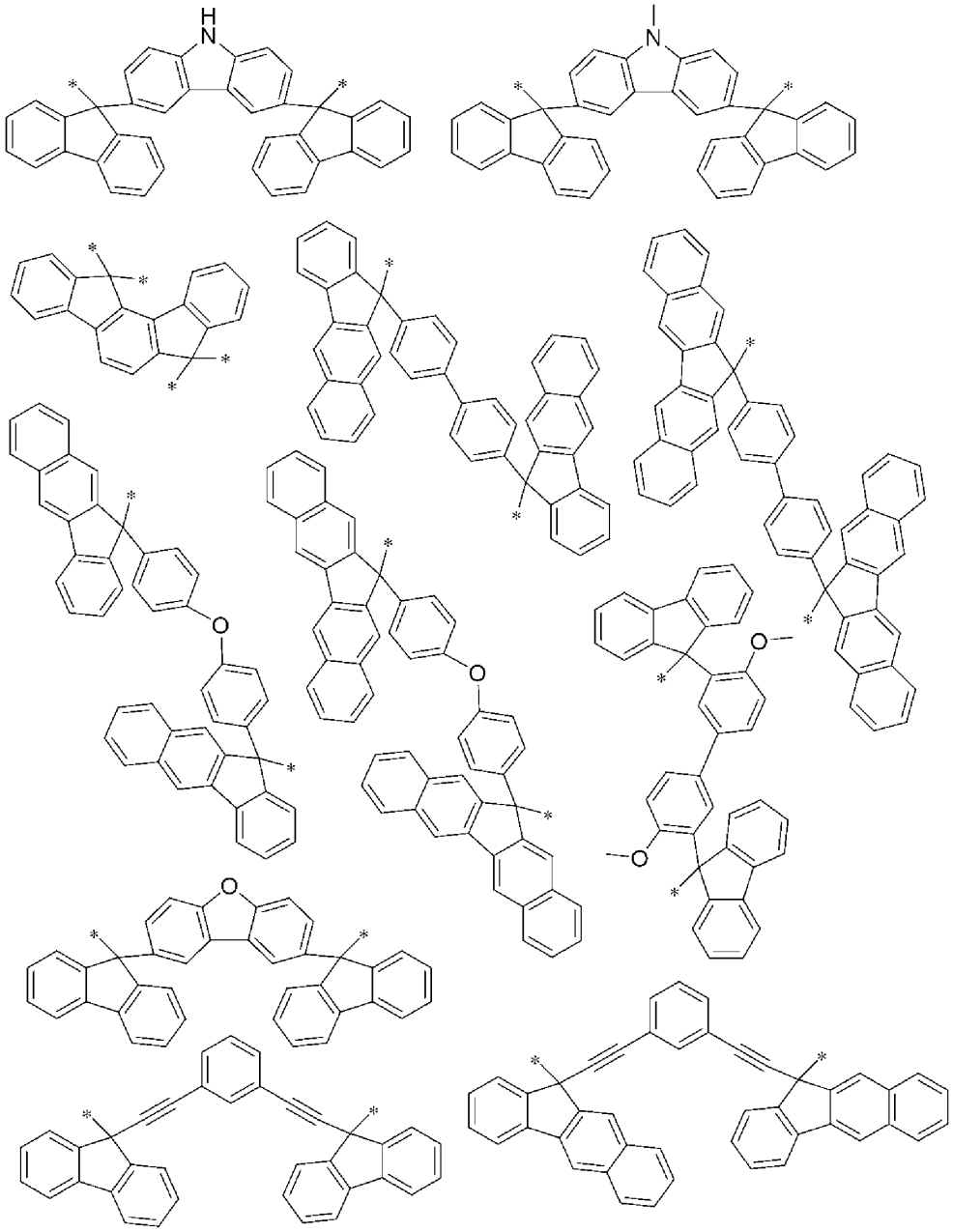
[0175]

[化115]



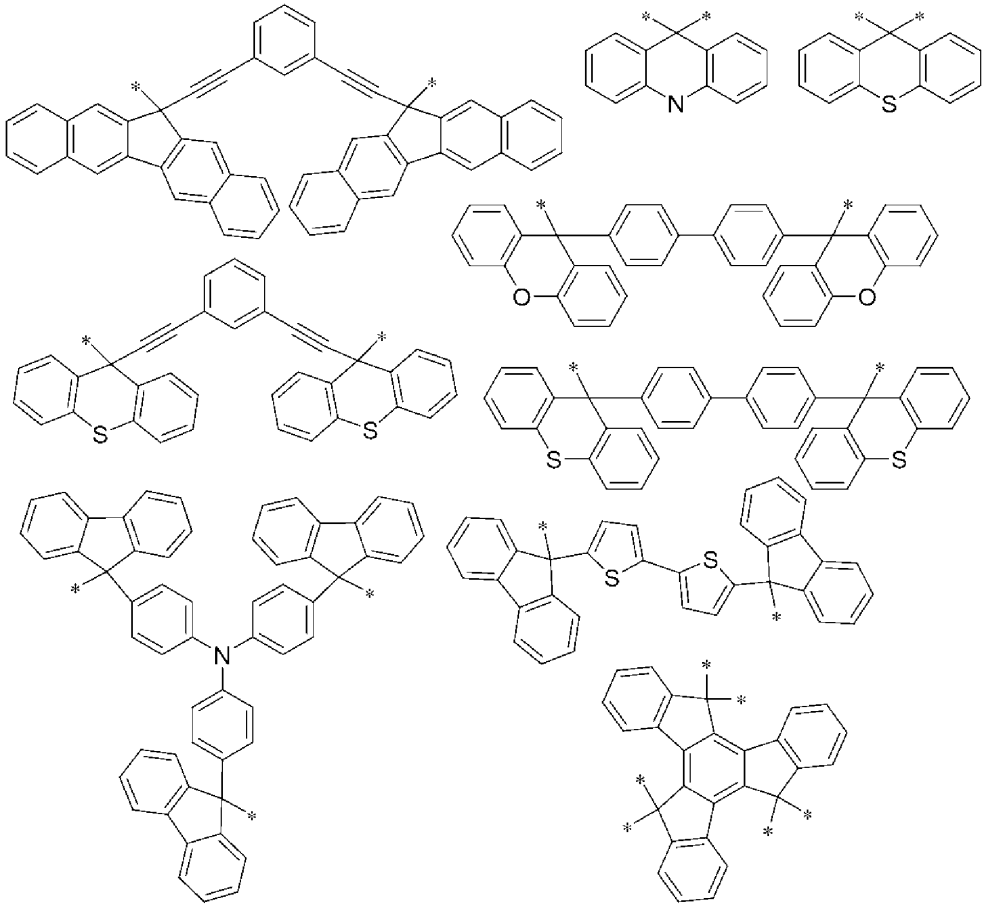
[0176]

[化116]



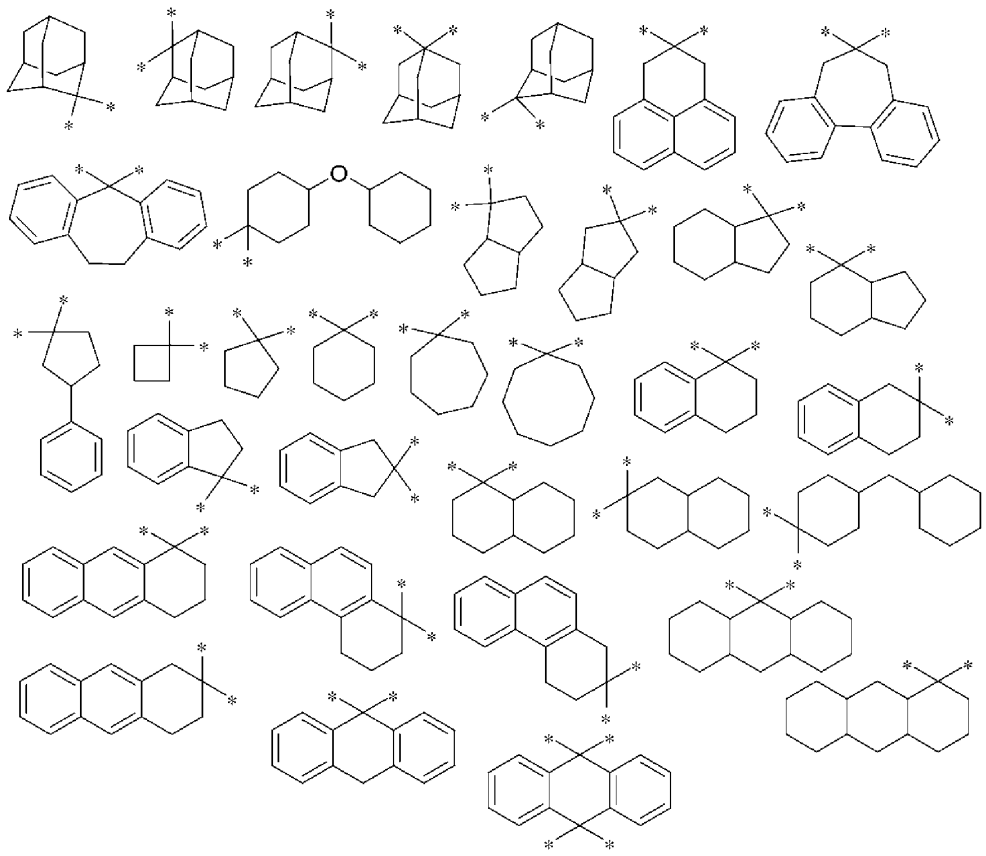
[0177]

[化117]

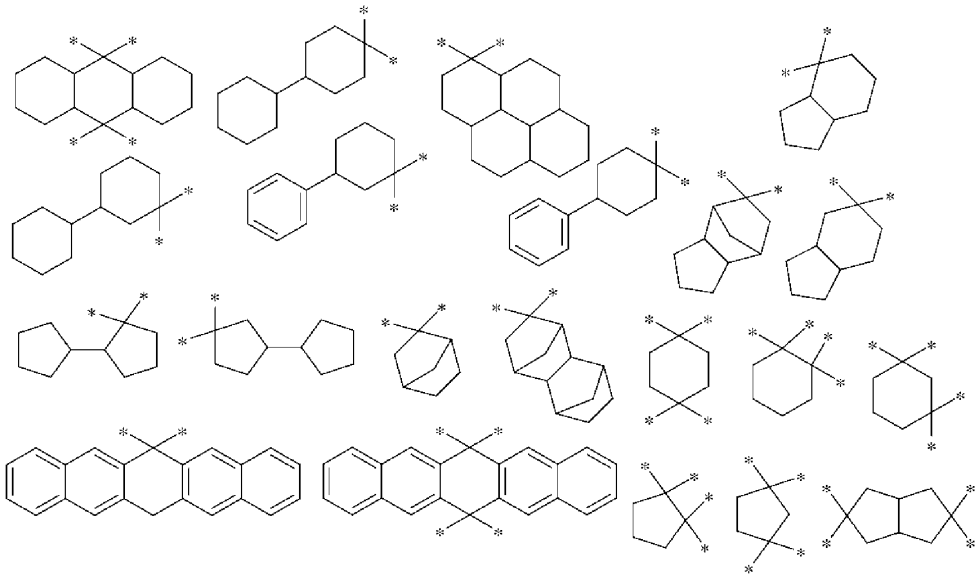


[0178]

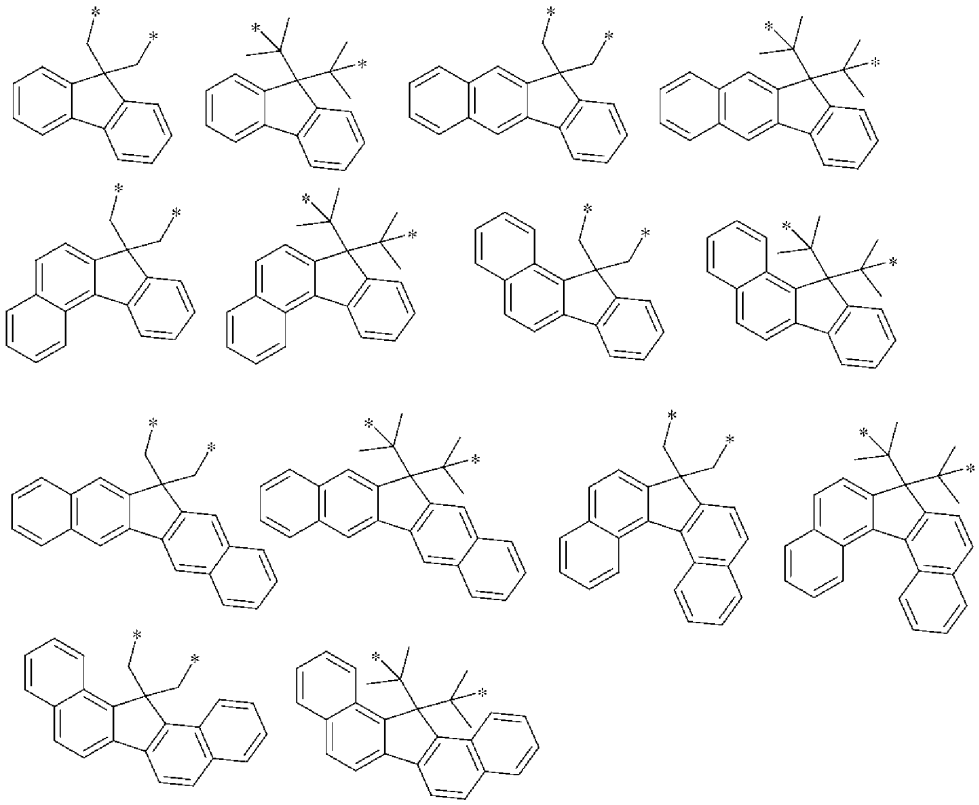
[化118]



[0179] [化119]



[0180] [化120]



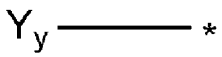
[0181] 以下、式（Ｂ３）において、式（Ｂ３）中の

[化121]



及び、式（Ｂ３）中の

[化122]

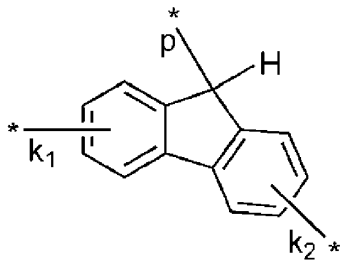


の一方のみが、Ｚの前記非ヒュッケル単環を構成するいずれかの炭素原子（「炭素原子Ｚ」と呼ぶ）と結合（ｘ＝１、ｙ＝１の場合）又は炭素原子Ｚから延びている（ｘ＝０、ｙ＝０の場合）場合について説明する。

この場合の式（Ｂ３）のより具体的な構造として、たとえば、下記式（Ｃ

３１）では、結合の手となりうるｐ、ｋ$_1$及びｋ$_2$のうち、ｐとｋ$_1$，又はｐとｋ$_2$により、式（Ｂ３）で表される単位構造（Ｂ－Ｉ）となりうる。残りの結合の手は、水素原子と結合している。

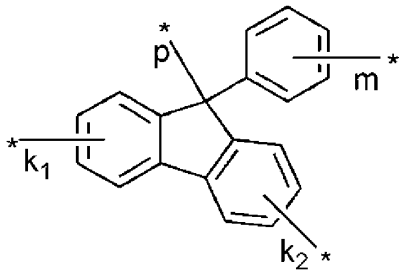
[0182] [化123]



（Ｃ３１）

また、下記の式（Ｃ３２）では、結合の手となりうるｐ、ｋ$_1$、ｋ$_2$及びｍのうち、ｐとｋ$_1$、ｐとｋ$_2$，又はｐとｍにより、式（Ｂ３）で表される単位構造（Ｂ－Ｉ）となりうる。残りの結合の手は、水素原子と結合している。

[0183] [化124]

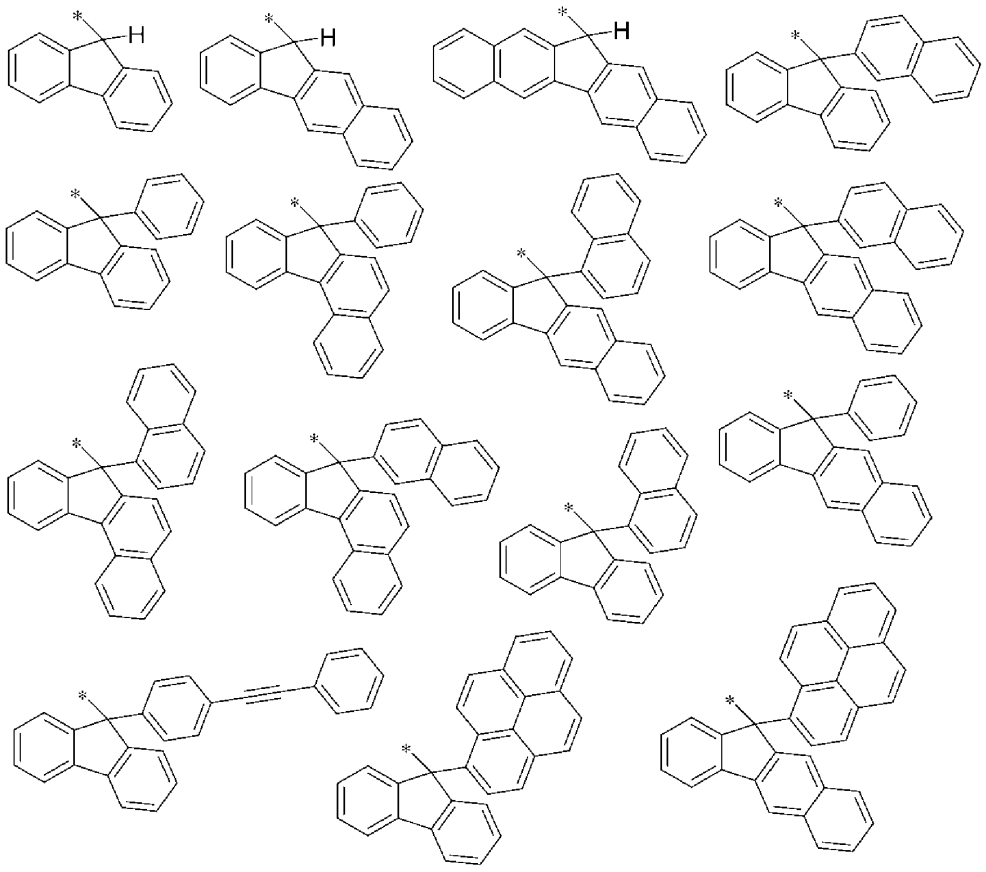


（Ｃ３２）

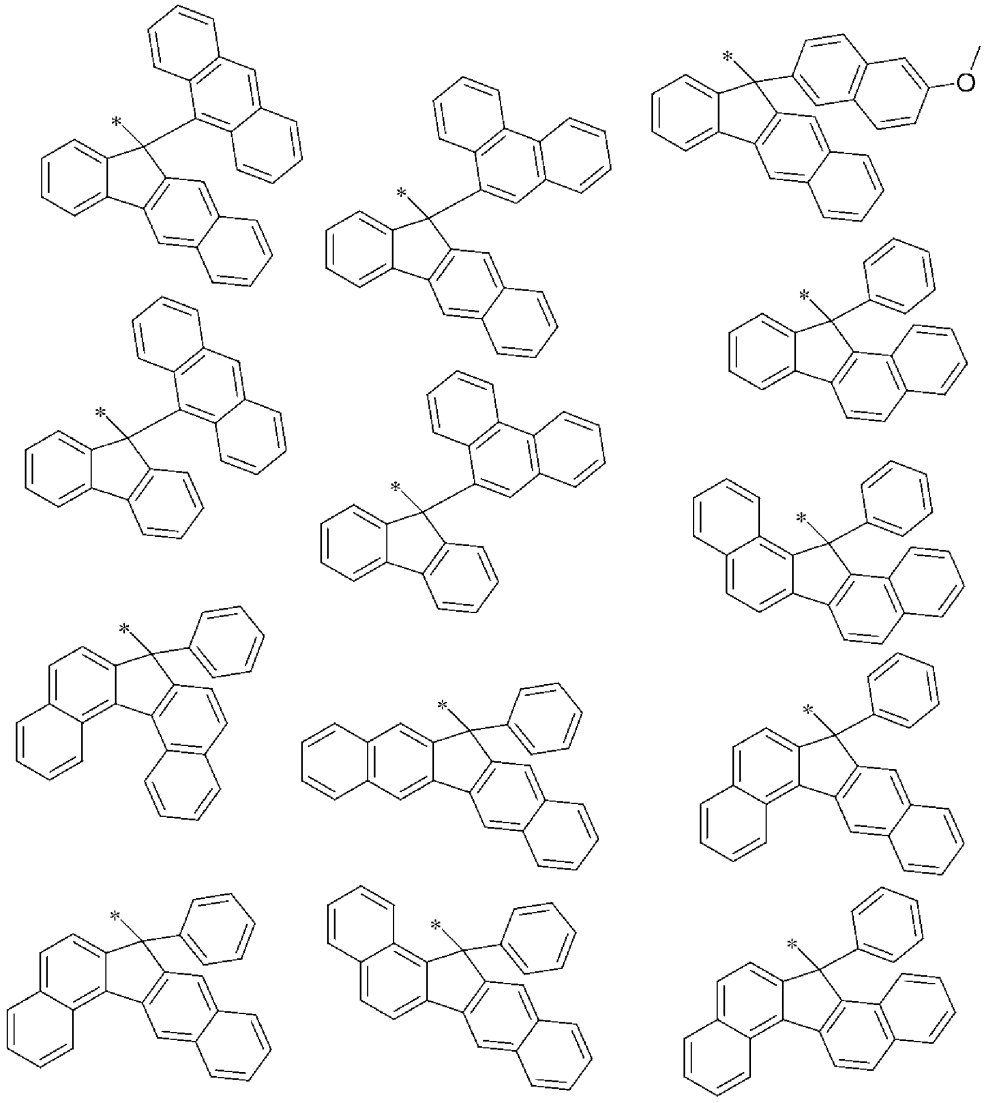
式（Ｃ３１）又は式（Ｃ３２）に該当する式（Ｂ３）のより具体的な種々の例を若干挙げれば、下記のとおりである。＊は単位構造（Ａ）との結合部位を示す。

[0184] 式（Ｂ３）では、別途、これら構造中の芳香族環から他の単位構造（例えば、単位構造（Ａ））と結合する結合の手が延びているが、下記の具体例では、かかる結合の手は省略している。言うまでもなく、例示の構造を全体の一部に含んでいる単位構造でもよい。

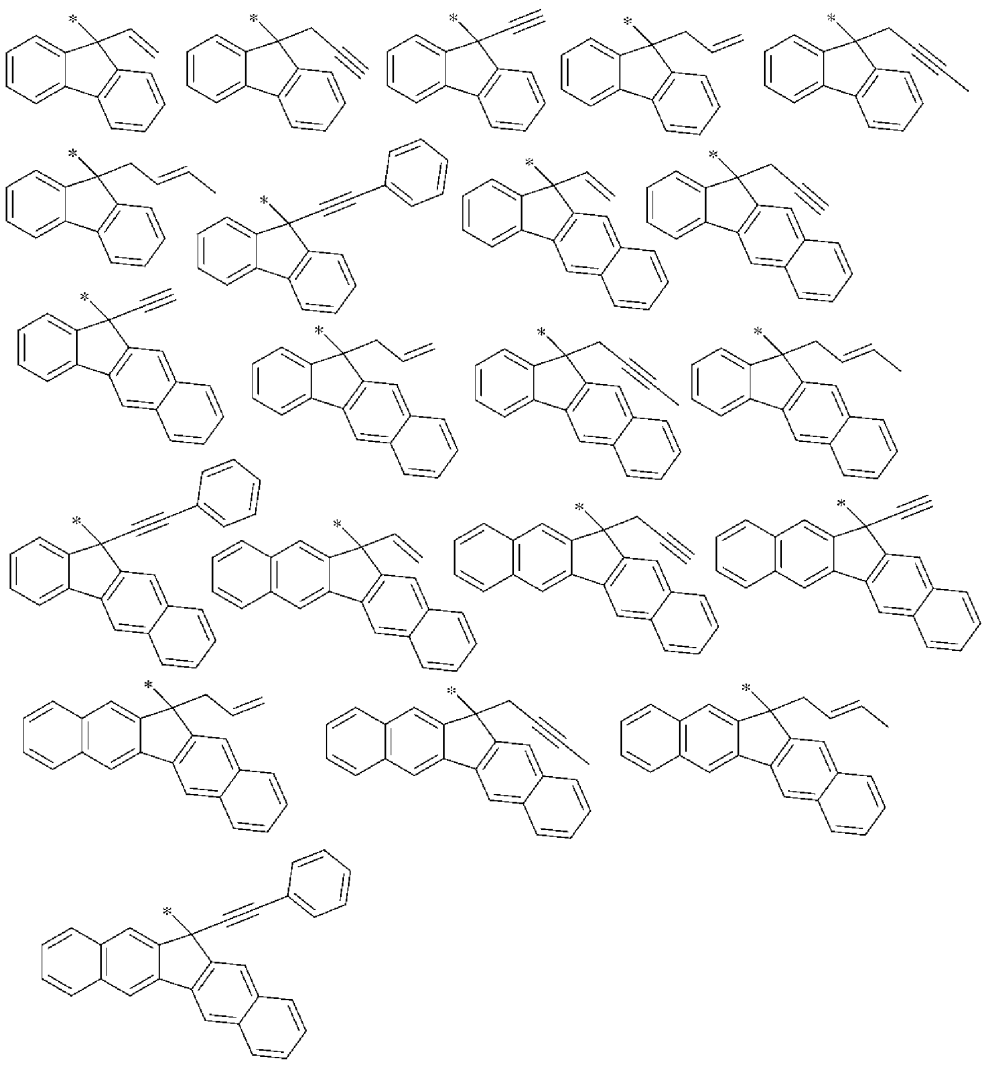
[化125]



[化126]



[化127]



なお、上記具体例において、芳香族環からの結合の手がない場合、ポリマー末端の具体例となりうる。

[0185] 樹脂（Ｇ）における複合単位構造は、単位構造（Ａ）及び単位構造（Ｂ）以外の単位構造を含んでいてもよい。

ただし、樹脂（Ｇ）は、インドール及び１－ナフトアルデヒドのみから合成される樹脂は含まない。

[0186] 樹脂（Ｇ）は、アミン化合物とアルデヒド化合物又はアルデヒド等価体とを含む反応原料から合成される樹脂であることが好ましい。

アミン化合物としては、例えば、芳香族環を有する骨格を有し、当該骨格が、芳香族アミン骨格、及び、含窒素芳香族複素環骨格の少なくともいずれかの骨格である化合物が挙げられる。

アルデヒド化合物としては、例えば、上述した式（Ｂ－１ａ）で表される化合物が挙げられる。

アルデヒド等価体としては、例えば、上述した式（Ｂ－１ｂ）、式（Ｂ－２ａ）、式（Ｂ－２ｂ）、式（Ｂ－２ｃ）、又は式（Ｂ－２ｄ）で表される化合物が挙げられる。

[0187] 式（ＡＢ）で表される構造を有するノボラック樹脂は、公知の方法によって調製することができる。例えば、Ｈ－Ａ－Ｈで表される含環化合物とＯＨＣ－Ｂ、Ｏ＝Ｃ－Ｂ、ＲＯ－Ｂ－ＯＲ、ＲＯ－CH_2－Ｂ－CH_2－ＯＲ等で表される含酸素化合物を縮合させることにより調製することができる。ここで、式中、Ａ、Ｂは上記と同義である。Ｒは水素原子、ハロゲン、又は炭素原子数約１～３のアルキル基を表す。

[0188] 含環化合物、含酸素化合物は共に１種を用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。この縮合反応においては、含環化合物１モルに対して、含酸素化合物を０．１～１０モル、好ましくは０．１～２モルの割合で用いることができる。

[0189] 縮合反応で用いられる触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類、ｐ－トルエンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類を使用することができる。触媒の使用量は、使用する触媒の種類によって異なるが、含環化合物（複数種の場合はそれらの合計）１００質量部に対して、通常０．００１～１０，０００質量部、好ましくは０．０１～１，０００質量部、より好ましくは０．０５～１００質量部である。

[0190] 縮合反応は無溶剤でも行われるが、通常は溶剤を用いて行われる。溶剤としては反応基質を溶解することができ、反応を阻害しないものであれば特に

限定されない。例えば、１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、１，２－ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、トルエン、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。縮合反応温度は通常４０℃～２００℃、好ましくは１００℃～１８０℃である。反応時間は反応温度によって異なるが、通常５分～５０時間、好ましくは５分～２４時間である。

[0191] 本発明の一態様に係るノボラック樹脂の重量平均分子量は、通常５００～１００，０００、好ましくは６００～５０，０００、７００～１０，０００、又は８００～８，０００である。

[0192] 塗布剤組成物における樹脂（Ｇ）の含有量は、膜形成成分の質量に対して、例えば、２５～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％がより好ましく、７０～１００質量％がさらに好ましい。

ここで、膜形成成分とは、塗布剤組成物から溶剤成分を除いた成分をいう。

[0193] 樹脂（Ｇ）における単位構造（Ａ）と単位構造（Ｂ）とのモル比は、例えば、３０：７０～７０：３０が好ましく、３０：７０～５０：５０がより好ましく、４０：６０～５０：５０がさらに好ましく、５０：５５～５０：５０が特に好ましい。

また、樹脂（Ｇ）における単位構造（Ａ）と単位構造（Ｂ）とのモル比は、単位構造（Ａ）の原料となる化合物（Ａ）と単位構造（Ｂ）の原料となる化合物（Ｂ）とのモル比でも表すことができる。

化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とのモル比は、例えば、３０：７０～７０：３０が好ましく、３０：７０～５０：５０がより好ましく、４０：６０～５０：５０がさらに好ましく、５０：５５～５０：５０が特に好ましい。ここで、化合物（Ａ）は、１種類であってもよく、２種類以上であってもよい。同様に、化合物（Ｂ）は、１種類であってもよく、２種類以上であってもよ

い。

[0194] 単位構造（Ａ）における単位構造（Ａ－Ｉ）の含有割合（モル比）は、１０モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、３０モル％以上がさらに好ましく、４０モル％以上がさらに好ましく、５０モル％以上がさらに好ましく、６０モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上がさらに好ましく、９０モル％以上がさらに好ましく、１００モル％であってもよい。

また、単位構造（Ａ）における単位構造（Ａ－Ｉ）の含有割合（モル比）は、化合物（Ａ）における単位構造（Ａ－Ｉ）の原料となる化合物（Ａ－Ｉ）のモル比でも表すことができる。

化合物（Ａ）における化合物（Ａ－Ｉ）のモル比は、１０モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、３０モル％以上がさらに好ましく、４０モル％以上がさらに好ましく、５０モル％以上がさらに好ましく、６０モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上がさらに好ましく、９０モル％以上がさらに好ましく、１００モル％であってもよい。

[0195] 単位構造（Ｂ）における単位構造（Ｂ－Ｉ）の含有割合（モル比）は、１０モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、３０モル％以上がさらに好ましく、４０モル％以上がさらに好ましく、５０モル％以上がさらに好ましく、６０モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上がさらに好ましく、９０モル％以上がさらに好ましく、１００モル％であってもよい。

また、単位構造（Ｂ）における単位構造（Ｂ－Ｉ）の含有割合（モル比）は、化合物（Ｂ）における単位構造（Ｂ－Ｉ）の原料となる化合物（Ｂ－Ｉ）のモル比でも表すことができる。

化合物（Ｂ）における化合物（Ｂ－Ｉ）のモル比は、１０モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましく、３０モル％以上がさらに好ましく、４０モル％以上がさらに好ましく、５０モル％以上がさらに好ましく、６

０モル％以上がさらに好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上がさらに好ましく、９０モル％以上がさらに好ましく、１００モル％であってもよい。

[0196] ＜溶剤＞

本願発明の一態様である塗布剤組成物は、溶剤を含む。

[0197] 溶剤は、特定ノボラック樹脂、及び必要に応じて添加されるその他の任意成分を溶解することができるものであれば特に限定されない。

[0198] 溶剤としては、例えば、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、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プロピルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエテルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、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メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプ

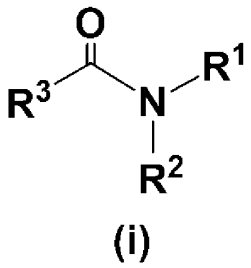
ロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシプロピルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、４－メチル－２－ペンタノール、及びγ－ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0199] また、沸点が１６０℃以上である溶剤を、沸点が１６０℃未満の溶剤と組み合わせて含めることができる。

[0200] このような高沸点溶剤としては、例えば、国際公開第２０１８／１３１５

６２号（Ａ１）に記載された下記の化合物を好ましく用いることができる。

[0201] [化128]



(i)

［式（ｉ）中のＲ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は各々水素原子、酸素原子、硫黄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１～２０のアルキル基を表し、互いに同一であっても異なっても良く、互いに結合して環構造を形成しても良い。］

あるいは、特開２０２１－８４９７４号記載の、１，６－ジアセトキシヘキサン（沸点２６０℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点２４２℃）、その他、当該公開公報の段落００８２に記載の種々の高沸点溶媒を好ましく用いることができる。

[0202] あるいは、特開２０１９－２０７０１号記載の、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点２１３℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点２１７℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点２４７℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７１℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１８７℃）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点２３１℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点２４２℃）、γ－ブチロラクトン（沸点２０４℃）、ベンジルアルコール（沸点２０５℃）、プロピレンカーボネート（沸点２４２℃）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点２７５℃）、１，６－ジアセトキシヘキサン（沸点２６０℃）、ジプロピレングリコール（沸点２３０℃）、１，３－ブチレングリコールジアセテート（沸点２３２℃）、その他、当該公開公報の段落００２３～００３１に記載の種々の高沸点溶媒を好ましく用いることができ

る。

[0203] 本願発明の一態様である塗布剤組成物は、酸及び／又はその塩及び／又は酸発生剤を含むことができる。

[0204] 酸としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、５－スルホサリチル酸、４－フェノールスルホン酸、カンファースルホン酸、４－クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、１－ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等が挙げられる。

[0205] 塩としては、前述の酸の塩を用いることもできる。塩としては、限定されるものではないが、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアンモニア誘導体塩やピリジン誘導体塩、モルホリン誘導体塩等を好適に用いることができる。

[0206] 酸及び／又はその塩は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。配合量は全固形分に対して、通常０．０００１～２０質量％、好ましくは０．０００５～１０質量％、さらに好ましくは０．０１～５質量％である。

[0207] 酸発生剤としては、熱酸発生剤や光酸発生剤が挙げられる。

[0208] 熱酸発生剤としては、２，４，４，６－テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、２－ニトロベンジルトシレート、Ｋ－ＰＵＲＥ〔登録商標〕ＣＸＣ－１６１２、同ＣＸＣ－１６１４、同ＴＡＧ－２１７２、同ＴＡＧ－２１７９、同ＴＡＧ－２６７８、同ＴＡＧ２６８９、同ＴＡＧ２７００（Ｋｉｎｇ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ社製）、及びＳＩ－４５、ＳＩ－６０、ＳＩ－８０、ＳＩ－１００、ＳＩ－１１０、ＳＩ－１５０（三新化学工業（株）製）その他有機スルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0209] 光酸発生剤は、レジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のレジストとの酸性度に合わせるための一方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるレジストのパターン形状の調整ができる。

[0210] 本発明の塗布剤組成物に含まれる光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0211] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0212] スルホンイミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びＮ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0213] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－ｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0214] 酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0215] 酸発生剤が使用される場合、その割合としては、塗布剤組成物の固形分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部、または０．１～８質量部、または０．５～５質量部である。

[0216] 本発明の一態様である塗布剤組成物は、上記以外に必要に応じて、架橋剤、界面活性剤、吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤などを含むことができる。

[0217] 代表的な架橋剤として、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤を例示できる。

[0218] 上記架橋剤としては、耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては、分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

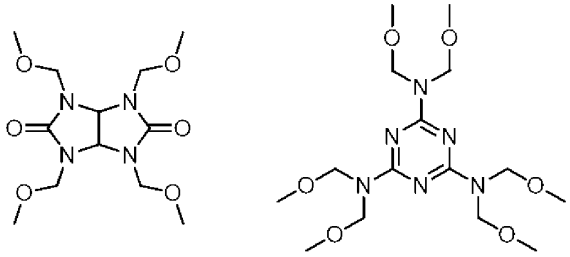
[0219] アミノプラスト架橋剤としては、高度にアルキル化、アルコキシ化、又はアルコキシアルキル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、尿素、それらのポリマー等が挙げられる。好ましくは、少なくとも２個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

[0220] 好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群より選択される少なくとも一種である。

[0221] 具体例を若干挙げれば以下のとおりである。

[0222]

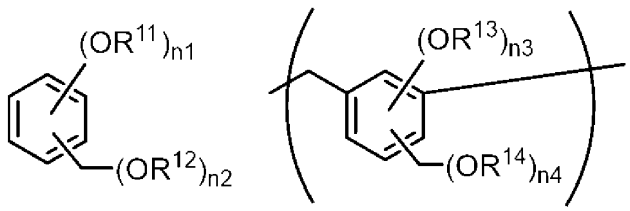
[化129]



[0223] フェノプラスト架橋剤としては、高度にアルキル化、アルコキシ化、又はアルコキシアルキル化された芳香族、それらのポリマー等が挙げられる。好ましくは、１分子中に少なくとも２個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、２，６－ジヒドロキシメチル－４－メチルフェノール、２，４－ジヒドロキシメチル－６－メチルフェノール、ビス（２－ヒドロキシ－３－ヒドロキシメチル－５－メチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－ヒドロキシメチル－５－メチルフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジヒドロキシメチルフェニル）プロパン、ビス（３－ホルミル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）ホルミルメタン、α，α－ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－４－ホルミルトルエン等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

[0224] このような化合物は上述の他にも下記式（４）の部分構造を有する化合物や、下記式（５）の繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを例として挙げることができる。

[0225] [化130]



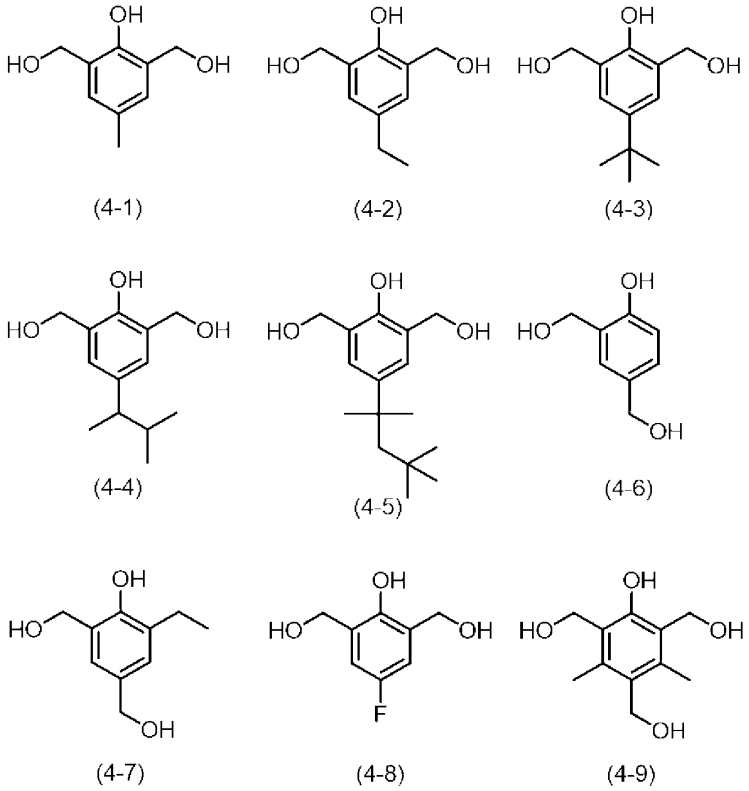
(4) (5)

上記Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、及びＲ^{14}は水素原子又は炭素原子数１～１０のア

ルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。ｎ１は１～４の整数であり、ｎ２は１～（５－ｎ１）の整数であり、（ｎ１＋ｎ２）は２～５の整数を示す。ｎ３は１～４の整数であり、ｎ４は０～（４－ｎ３）であり、（ｎ３＋ｎ４）は１～４の整数を示す。オリゴマー及びポリマーは繰り返し単位構造の数が２～１００、又は２～５０の範囲で用いることができる。

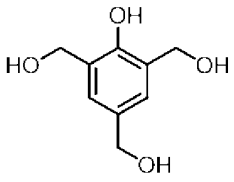
[0226] 具体例を若干挙げれば以下のとおりである。

[0227] [化131]

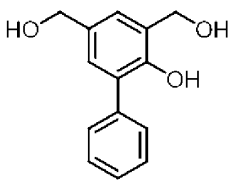


[0228]

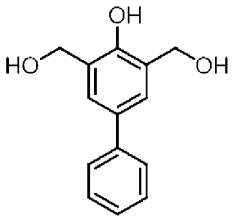
[化132]



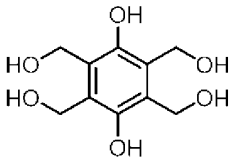
(4-10)



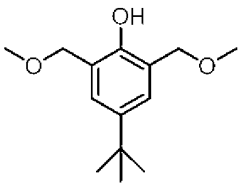
(4-11)



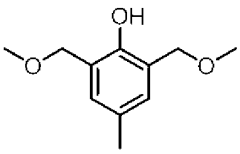
(4-12)



(4-13)

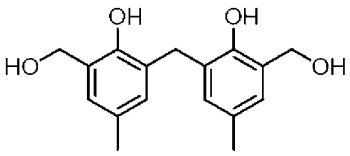


(4-14)

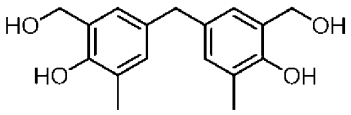


(4-15)

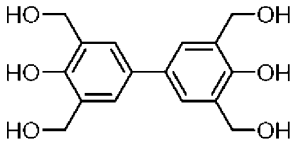
[0229] [化133]



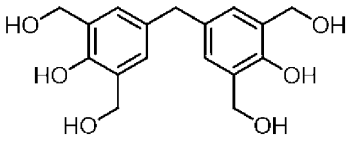
(4-16)



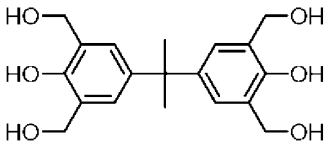
(4-17)



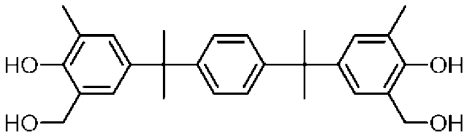
(4-18)



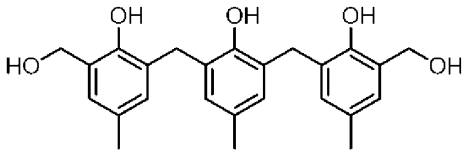
(4-19)



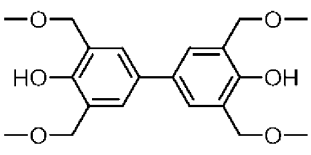
(4-20)



(4-21)

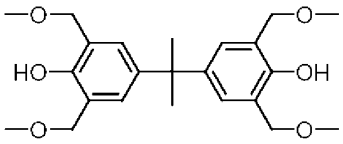


(4-22)

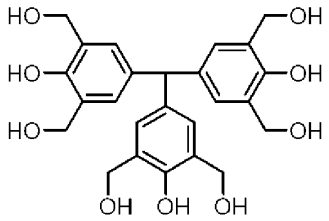


(4-23)

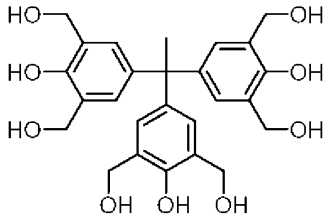
[0230] [化134]



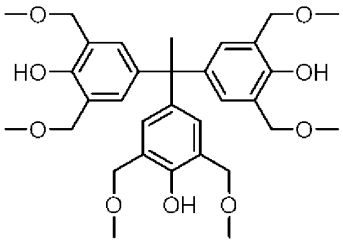
(4-24)



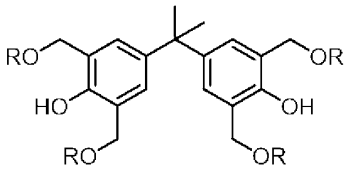
(4-25)



(4-26)



(4-27)



R : -H or -CH(CH$_3$)CH$_2$OCH$_3$

(4-28)

[0231] アミノプラスト架橋剤やフェノプラスト架橋剤等の架橋剤は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。アミノプラスト架橋剤は、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって製造することができ、また、市販品を用いてもよい。

[0232] また、アミノプラスト架橋剤やフェノプラスト架橋剤等の架橋剤の使用量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、本発明に係る塗布剤組成物の全固形分に対して０．００１質量％以上、０．０１質量％以上、０．０５質量％以上、０．５質量％以上、又は１．０質量％以上であり、８０質量％以下、５０質量％以下、４０質量％以下、２０質量％以下、又は１０質量％以下である。

[0233] 本発明に係る塗布剤組成物には、ピンホールやストリエーション等の発生

がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。

[0234] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロツクコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等；のノニオン系界面活性剤、

エフトツプＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０、Ｒ－４０（大日本インキ（株）製、商品名）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、

オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）等、を挙げることができる。

[0235] これらの界面活性剤の配合量は、本発明に係る塗布剤組成物の全固形分に対して通常２．０質量％以下、好ましくは１．０質量％以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また２種以上の組合せで添加することもできる。

[0236] 吸光剤としては、例えば、「工業用色素の技術と市場」（ＣＭＣ出版）や「染料便覧」（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＹｅｌｌｏｗ１，３，４，５，７，８，１３，２３，３１，４９，５０，５１，５４，６０，６４，６６，６８，７９，８２，８８，９０，９３，１０２，１１４及び１２４；Ｃ．Ｉ．Ｄ ｉｓｐｅｒｓｅ Ｏｒａｎｇｅ１，５，１３，２５，２９，３０，３１，４４，５７，７２及び７３；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＲｅｄ１，５，７，１３，１７，１９，４３，５０，５４，５８，６５，７２，７３，８８，１１７，１３７，１４３，１９９及び２１０；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＶｉｏｌｅｔ４３；Ｃ．Ｉ．ＤｉｓｐｅｒｓｅＢｌｕｅ９６；Ｃ．Ｉ．Ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｔ Ｂｒｉｇｈｔｅｎｉｎｇ Ａｇｅｎｔ １１２，１３５及び１６３；Ｃ．Ｉ．ＳｏｌｖｅｎｔＯｒａｎｇｅ２及び４５；Ｃ．Ｉ．ＳｏｌｖｅｎｔＲｅｄ１，３，８，２３，２４，２５，２７及び４９；Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＧｒｅｅｎ １０；Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＢｒｏｗｎ ２等を好適に用いることができる。上記吸光剤は通常、本発明に係る塗布剤組成物の全固形分に対して１０質量％以下、好ましくは５質量％以下の割合で配合される。

[0237] レオロジー調整剤は、主に塗布剤組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、レジスト下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部への塗布剤組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジ（ｎ－ブチル）マレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはｎ－ブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、本発明に係る塗布剤組成物の全固形分に対して通常３０質量％未満の割合で配合さ

れる。

[0238] 接着補助剤は、主に窒素原子含有基板あるいはレジストと塗布剤組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、２－メルカプトベンズイミダゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、本発明に係る塗布剤組成物の全固形分に対して通常５質量％未満、好ましくは２質量％未満の割合で配合される。

[0239] 本発明に係る塗布剤組成物の固形分は、好ましくは、０．１～７０質量％、または０．１～６０質量％である。固形分は、塗布剤組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中に架橋可能な樹脂を１～９９．９質量％、または５０～９９．９質量％、または５０～９５質量％、または５０～９０質量％の割合で含有することができる。

[0240] ［レジスト下層膜］

本発明の一態様である窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有基板上にレジスト下層膜を形成することができる。すなわち、窒素原子

含有基板塗布剤組成物からなる塗布膜の焼成物（硬化物）として、窒素原子含有基板上にレジスト下層膜を形成することができる。本発明の別の態様は、窒素原子含有基板及びレジスト下層膜を含む２層以上の積層体の製造方法であって、窒素原子含有基板の少なくとも一方の面に窒素原子含有基板塗布剤組成物を塗布する工程、及び得られた塗布膜を焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む、積層体の製造方法である。前記積層体は、レジスト下層膜の窒素原子含有基板とは反対面に、レジスト膜が積層（基板／レジスト下層膜／レジスト膜の順番に積層）されていてもよい。また、本発明の別の態様は、窒素原子含有基板上にレジスト下層膜を形成するための窒素原子含有基板塗布剤組成物の使用である。

本発明の別の態様は、窒素原子含有基板及びレジスト下層膜を含む２層以上の積層体である。本発明のさらに別の態様は、窒素原子含有基板の少なくとも一方の面に、前記レジスト下層膜、レジスト膜の順に積層した積層体である。本発明のさらに別の態様は、これらの積層体又は半導体装置の製造における窒素原子含有基板塗布剤組成物の使用である。

[0241] より具体的には、半導体装置の製造に使用される基板のうち、窒素原子含有基板（例えば、シリコンナイトライド基板（ＳｉＮ基板）、窒化酸化珪素基板（ＳｉＯＮ基板）、チタンナイトライド基板（ＴｉＮ基板）、又は窒化酸化チタン基板（ＴｉＯＮ）等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の一態様である窒素原子含有基板塗布剤組成物を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いて焼成することにより、窒素原子含有基板上にレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度８０℃～８００℃、焼成時間０．３～６０分間の中から適宜選択される。好ましくは、焼成温度１５０℃～５００℃（より好ましくは１５０℃～４００℃）、焼成時間０．５～２分間である。焼成時の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。一態様においては特に酸素濃度が１％以下であることが好ましい。

[0242] ここで、形成されるレジスト下層膜の膜厚としては、例えば、１０～１０

００ｎｍであり、又は２０～５００ｎｍであり、又は３０～４００ｎｍであり、又は５０～３００ｎｍとすることもできるが、コストや製造上の観点から、膜厚１０ｎｍ未満の超薄膜とすることが好ましい。膜厚は１～１０ｎｍ未満であることが好ましく、３～１０ｎｍ未満であることがより好ましい。このような超薄膜であっても、本発明の一態様である窒素原子含有基板塗布剤組成物は特定ノボラック樹脂配合により、良好な塗布性を有し、レジスト膜形成後に長時間経過してから露光した場合でもレジスト膜形成直後と遜色ないレジストの解像性を維持できる。

[0243] また、本発明の一態様であるレジスト下層膜上に密着層及び／又は９９質量％以下、又は５０質量％以下のＳｉを含むシリコン含有層を塗布又は蒸着により形成することもできる。例えば、特開２０１３－２０２９８２号公報や特許第５８２７１８０号公報に記載の密着層、国際公開第２００９／１０４５５２号（Ａ１）に記載のシリコン含有レジスト下層膜（無機レジスト下層膜）形成用組成物をスピンコートで形成する方法の他、Ｓｉ系の無機材料膜をＣＶＤ法などで形成することができる。

[0244] また、本発明の一態様である塗布剤組成物を、段差を有する部分と段差を有しない部分とを有する半導体基板（いわゆる段差基板）上に塗布し、焼成することにより、当該段差を有する部分と段差を有しない部分との段差を低減することができる。

[0245] ［積層体］

本発明の積層体は、窒素原子含有基板と、本発明のレジスト下層膜とを備える。

窒素原子含有基板は、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板である。

本発明のレジスト下層膜は、本発明の窒素原子含有基板塗布剤組成物の硬化物である。

本発明のレジスト下層膜は、例えば、窒素原子含有基板上に配される。

[0246] 本発明の一態様である積層体は、窒素原子含有基板塗布剤組成物の硬化物が窒素原子含有膜であり、前記窒素原子含有膜が、前記窒素原子含有基板の最外層を構成することが好ましい。

[0247] 本発明の一態様である積層体は、窒素原子含有基板に含まれる金属原子若しくは半金属原子が、

（ｉ）ケイ素、

（ｉｉ）チタン、又は

（ｉｉｉ）タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、コバルト、マンガン、モリブデン、若しくはこれらの合金であることが好ましい。

[0248] 本発明の一態様である積層体は、窒素原子含有基板に含まれる金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物が、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ＴｉＯＮ又はＴｉＮであることが好ましい。

[0249] ［パターン形成方法］

本発明のパターン形成方法は、少なくとも、窒素原子含有基板塗布剤組成物を窒素原子含有半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む。

本発明のパターン形成方法は、以下の工程を含んでいてもよい。

・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程。

・レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程。及び、

・レジストパターンをマスクに用い、レジスト下層膜をエッチングする工程。

[0250] ［半導体装置の製造方法］

（ｉ）

本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、

本発明の一態様である塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上

にレジスト下層膜を形成する工程、

レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程、

レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

レジストパターンを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

及び

パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む。

[0251] （ｉｉ）

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、

本発明の一態様である塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

更にハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

レジストパターンを介して、ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む。

[0252] （ｉｉｉ）

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、

本発明の一態様である塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

更にハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

レジストパターンを介して、ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

ハードマスクを除去する工程、及び

パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む。

[0253] （ｉｖ）

また、本発明の一態様である半導体装置の製造方法は、

本発明の一態様である塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

更にハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

レジストパターンを介して、ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

ハードマスクを除去する工程、

ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜（スペーサー）を形成する工程、

蒸着膜（スペーサー）をエッチングにより加工する工程、

パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜（スペーサー）を残す工程、及び

パターン化された蒸着膜（スペーサー）を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む。

[0254] 前記（ｉ）～（ｉｖ）の製造方法を用いて、窒素原子含有半導体基板を加工することができる。

[0255] 本明細書において、「窒素原子含有半導体基板」とは、上述の窒素原子含有膜を該基板の上に有する半導体基板をいう。

窒素原子含有半導体基板としては、例えば、窒素原子含有膜であるＳｉＯＮ膜、ＳｉＮ膜、ＴｉＯＮ膜又はＴｉＮ膜をその上に有する半導体基板、窒素原子含有膜をその上に有するシリコン基板（Ｓｉ基板）等が挙げられる。

[0256] 本発明の一態様である塗布剤組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程は、前記［レジスト下層膜］で説明したとおりである。

[0257] 前記工程により形成したレジスト下層膜上に、シリコン含有膜等のハードマスクを第２のレジスト下層膜として形成し、その上にレジストパターンを形成してもよい［前記（ｉｉ）～（ｉｖ）］。

[0258] ハードマスクは、無機物等の塗布膜でもよいし、ＣＶＤ、ＰＶＤなどの蒸着法で形成さる無機物等の蒸着膜でもよく、ＳｉＯＮ膜、ＳｉＮ膜又はSiO_2膜が例示できる。

[0259] さらにこのハードマスク上に、反射防止膜（ＢＡＲＣ）を形成してもよいし、反射防止能を有しないレジスト形状補正膜を形成してもよい。

[0260] 前記レジストパターンを形成する工程において、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、又は直接描画により行なわれる。露光源には、例えば、ｇ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ、電子線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）が行なわれる。その後、現像液（例えば２．３８質量％水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、酢酸ブチル）により現像し、さらにリンス液又は純水ですすぎ、使用した現像液を除去する。その後、レジストパターンの乾燥及び下地との密着性を高めるためポストベークを行う。

[0261] 前記レジストパターン形成後に行われるエッチング工程は、ドライエッチングにより行われる。

[0262] なお、ハードマスク(シリコン含有層)・レジスト下層膜・基板の加工には下記のガス、すなわち、CF_4、CHF_3、CH_2F_2，CH_3F、C_4F_6、C_4F_8、O_2、N_2O、NO_2、H_2、Ｈｅを使用できる。これらのガスは単独でも２種以上のガスを混合して使用しても良い。さらに、これらのガスにアルゴン、窒素、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、ネオン、又は三フッ化窒素を混合して使用することができる。

[0263] 前記レジスト膜は、ナノインプリント法または自己組織化膜法によってパターン形成してもよい。

[0264] ナノインプリント法では、レジスト組成物を、照射光に対して透明で、パターン形成されたモールド（型）を用いて成形する。また、自己組織化膜法では、ジブロックポリマー（ポリスチレン－ポリメチルメタクリレートなど）等の、自然にナノメートルオーダーの規則構造を形成する自己組織化膜を用いてパターン形成する。

[0265] ナノインプリント法において、レジスト膜となる硬化性組成物を適用する前に、レジスト下層膜上に、任意選択的にシリコン含有層（ハードマスク層）を塗布又は蒸着により形成し、更にレジスト下層膜上又はシリコン含有層（ハードマスク層）上に、密着層を塗布又は蒸着により形成し、該密着層上に、レジスト膜となる硬化性組成物を適用してもよい。

[0266] なお、プロセス工程の簡略化や加工基板へのダメージ低減を目的として、ウェットエッチング処理が行われる場合もある。これにより加工寸法の変動やパターンラフネスの低減を抑制することに繋がり、歩留まり良く基板を加工することが可能となる。このため、前記（ｉｉｉ）～（ｉｖ）において、ハードマスクの除去を、エッチングまたはアルカリ薬液のいずれかで行うことも可能である。特にアルカリ薬液を用いる場合、成分に制約はないがアルカリ成分としては下記を含むものが好ましい。

[0267] アルカリ成分として例えば、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラ

エチルアンモニウム水酸化物、テトラプロピルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物、メチルトリプロピルアンモニウム水酸化物、メチルトリブチルアンモニウム水酸化物、エチルトリメチルアンモニウム水酸化物、ジメチルジエチルアンモニウム水酸化物、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム水酸化物、及び（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウム水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２－（２－アミノエトキシ）エタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ－ブチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、テトラヒドロフルフリルアミン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、トランス－２，５－ジメチルピペラジン、シス－２，６－ジメチルピペラジン、２－ピペリジンメタノール、シクロヘキシルアミン、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５等が挙げられる。また、特に取り扱いの観点から、テトラメチルアンモニウム水酸化物及びテトラエチルアンモニウム水酸化物が特に好ましく、無機塩基を第４級アンモニウム水酸化物と併用してもよい。無機塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化カリウムがより好ましい。

実施例

[0268] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0269] 下記合成例１～１６及び比較合成例１～４に示す樹脂の重量平均分子量Ｍｗ及びＭｗ／Ｍｎ（多分散度）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ

ー（以下、ＧＰＣと略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製ＧＰＣ装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ－ＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｎ（２本）

カラム温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流量：０．３５ｍｌ／分

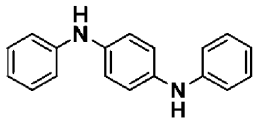
標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

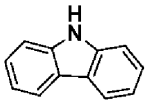
[0270] ○樹脂の合成

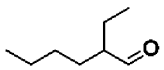
レジスト下層膜に用いる樹脂（Ｓ１）～（Ｓ９）の合成、比較例として樹脂（ＳＳ１）の合成は、下記に示す化合物群Ａ～Ｃ、触媒群Ｄ、溶媒群Ｅ、再沈殿溶媒群Ｆ、及び分液溶媒群Ｇを用いた。

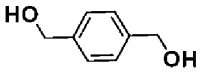
[0271] ○化合物群Ａ～Ｃ

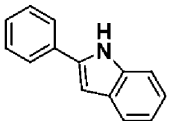
[化135]

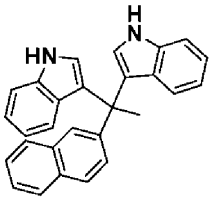

(A1)

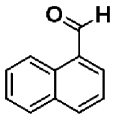

(A6)

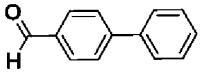

(B1)

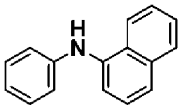

(B5)

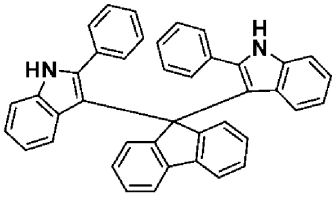

(A2)

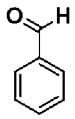

(A7)

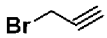

(B2)

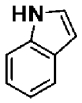

(B6)

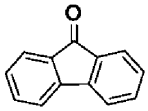

(A3)


(A8)

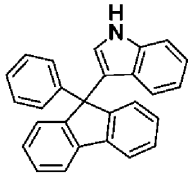

(B3)


(C1)


(A4)


(B4)


(A5)


(A9)

[0272] ○触媒群Ｄ、溶媒群Ｅ、再沈殿溶媒群Ｆ、分液溶媒群Ｇ

メタンスルホン酸：Ｄ１

テトラブチルアンモニウムヨージド：Ｄ２

メルカプトプロピオン酸：Ｄ３

[0273] 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）：Ｅ１

プロピレングリコールモノメチルエーテル（＝ＰＧＭＥ）：Ｅ２

Ｎ－メチル－２－ピロリドン：Ｅ３

シクロヘキサノン：Ｅ４

２５％水酸化ナトリウム水溶液：Ｅ５

テトラヒドロフラン（＝ＴＨＦ）：Ｅ６

[0274] メタノール：Ｆ１

メタノール／水：Ｆ２

酢酸ブチル／水：Ｇ１

[0275] ［合成例１］

フラスコにＡ１を５．０ｇ、Ｂ１を２．４６ｇ、Ｄ１を０．３７ｇ、及びＰＧＭＥＡを１８．３ｇ入れた。その後、窒素下で１５０℃まで加熱し、約２０時間反応させた。反応停止後、メタノールと水との混合溶媒（Ｆ２）で再沈殿させ、乾燥させて樹脂（Ｓ１）を得た。ＧＰＣによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは約１，３００であった。得られた樹脂をＰＧＭＥＡに溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を４時間実施することで、目的の化合物溶液を得た。なお、ＰＧＭＥＡに溶解しない樹脂は、ＰＧＭＥまたはシクロヘキサノン（ＣＹＨ）に溶解させて、同様にイオン交換を実施した。樹脂の原料となる化合物の添加量、合成の条件等を表１に示す。

[0276] ［合成例２～１２］

合成例１と同様の操作で、樹脂（Ｓ２）～（Ｓ１１）、（ＳＳ１）を合成した。なお、ＰＧＭＥＡに溶解しないポリマーはＰＧＭＥまたはＣＹＨに溶解させて、同様にイオン交換を実施した。各樹脂の原料となる化合物の添加量、合成の条件等を表１に示す。

[0277]

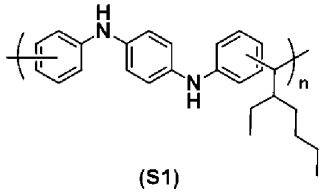
[表1]

合成例	樹脂	化合物	触媒	溶媒	温度/時間	再沈殿
1	S1	A1/B1 5.0g/2.46g	D1 0.37g	E1 18.3g	150℃/20時間	F2
2	S2	A2/B2 30.0g/24.3g	D1 2.98g	E1 133.5g	120℃/7時間	F2
3	S3	A3/B2 5.0g/3.60g	D1 0.22g	E1 35.1g	120℃/3時間	F2
4	S4	A3/B3 30.0g/14.5g	D1 1.31g	E1 183.3g	120℃/3時間	F2
5	S5	A2/B1 10.0g/6.63g	D1 1.14g	E1 158.4g	120℃/20時間	F2
6	S6	A7/B2 8.0g/3.24g	D1 0.60g	E2/E3 19.3g/8.3g	100℃/20時間	F2
7	S7	A7/B4 20.0g/9.33g	D1/D2 7.47g/1.10g	E1/E2 38.6g/16.6g	150℃/21時間	F2
8	S8	A8/B4 25.0g/8.21g	D1/D2 8.76g/2.42g	E1 63.0g	100℃/24時間	F2
9	S9	A5/B2/B5 10.0g/8.24g/13.97g	D1 0.14g	E4 77.6g	23℃/24時間	F2
10	S10	A2/B6 18.0g/17.0g	D1 17.9g	E1 123.4g	100℃/24時間	F2
11	S11	A9/A3/A6/B4 10.0g/1.53g/1.95g/8.41g	D1/D2 4.48g/2.48g	E1 61.6g	100℃/24時間	F2
12	SS1	A4/B2 15.0g/23.1g	D1 4.20g	E1 62.7g	120℃/5時間	F1

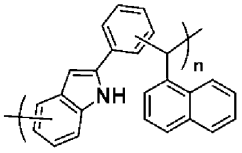
[0278] 得られた樹脂（Ｓ１）～（Ｓ１１）、及び樹脂（ＳＳ１）の構造式を下記に示す。

[0279]

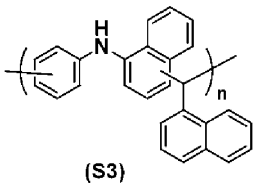
[化136]



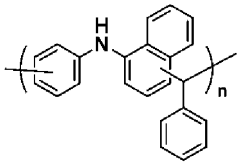
(S1)



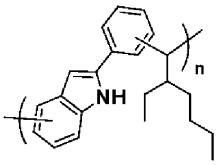
(S2)



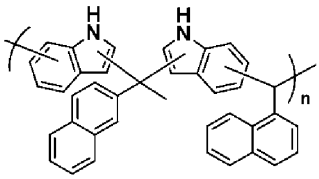
(S3)



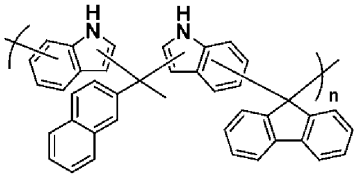
(S4)



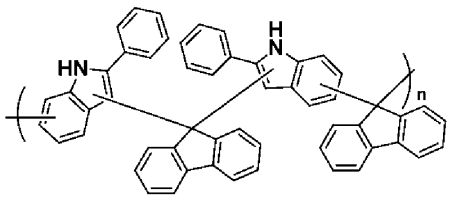
(S5)



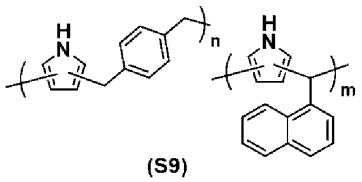
(S6)



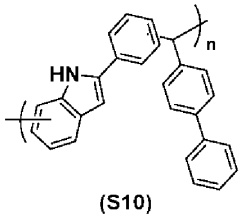
(S7)



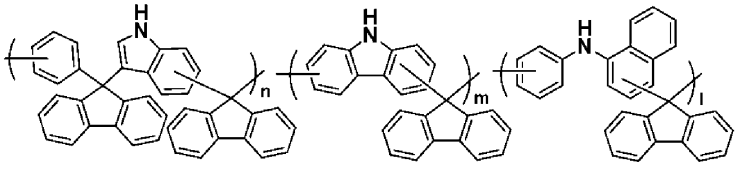
(S8)



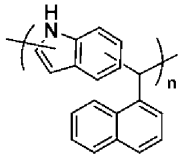
(S9)



(S10)



(S11)



(SS1)

[0280] ［合成例６’］

フラスコにＳ６を６．５０ｇ、Ｃ１を４．４２ｇ、Ｄ２を０．２３ｇ、Ｅ５を７．５３ｇ、及びＥ６を１６．７ｇ入れた。窒素下で５５℃まで加熱し、約２３時間反応させた。反応停止後、酢酸ブチルと水との混合溶媒（Ｇ１

）で分液操作を繰り返し、有機相を濃縮し、Ｆ２を用いて再沈殿させ、乾燥することで樹脂（Ｓ６’）を得た。ＧＰＣによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは、約１，１５０であった。得られた樹脂をＰＧＭＥＡに溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を４時間実施することで、目的の化合物溶液を得た。樹脂の原料となる化合物の添加量、合成の条件等を表２に示す。

[0281] ［合成例７’～１１’］

合成例１’と同様の操作で、樹脂（Ｓ７’）～（Ｓ１１’）を合成した。なお、ＰＧＭＥＡに溶解しないポリマーはＰＧＭＥまたはＣＹＨに溶解させて、同様にイオン交換を実施した。各樹脂の原料となる化合物の添加量、合成の条件等を表２に示す。

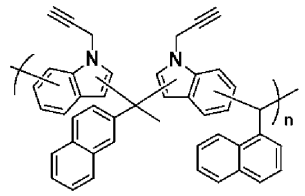
[0282] [表2]

合成例	樹脂	化合物	触媒	溶媒	温度/時間	再沈殿
6’	S6’	S6/C1 6.50g/4.42g	D2 0.23g	E5/E6 7.53g/16.7g	55℃/23時間	F2
7’	S7’	S7/C1 10.0g/6.50g	D2 0.34g	E5/E6 11.4g/25.3g	55℃/24時間	F2
8’	S8’	S8/C1 10.0g/5.02g	D2 0.26g	E5/E6 10.3g/22.9g	55℃/21時間	F2
9’	S9’	S9/C1 10.0g/21.1g	D2 1.09g	E5/E6 21.7g/48.3g	55℃/21時間	F2
10’	S10’	S10/C1 10.0g/9.98g	D2 0.52g	E5/E6 13.8g/30.8g	55℃/21時間	F2
11’	S11’	S11/C1 10.0g/10.3g	D2 0.53g	E5/E6 14.1g/31.3g	55℃/18時間	F2

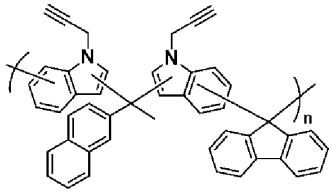
[0283] 得られた樹脂（Ｓ６’）～（Ｓ１１’）の構造式を下記に示す。

[0284]

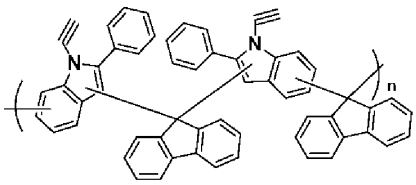
[化137]



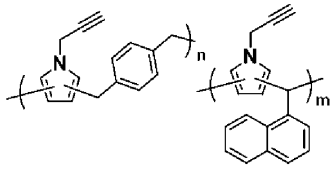
(S6')



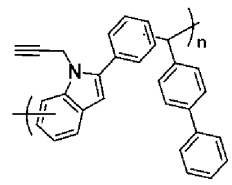
(S7')



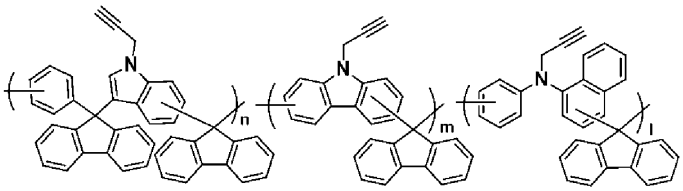
(S8')



(S9')



(S10')



(S11')

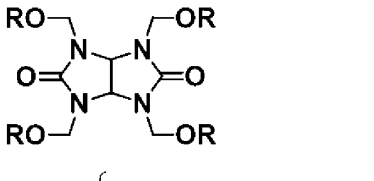
[0285] ○レジスト下層膜の調製

樹脂（Ｓ１）～（Ｓ５）、樹脂（Ｓ６’）～（Ｓ１１’）、樹脂（ＳＳ１）、架橋剤（ＣＬ１）、酸発生剤（Ａｄ１）、溶媒（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）、シクロヘキサノン（ＣＹＨ））、及び界面活性剤としてメガファックＲ－３０（ＤＩＣ株式会社製、Ｈ１）を下記表３の割合（架橋剤、酸発生剤及び界面活性剤については樹脂１００重量部に対する重量部；溶媒については樹脂の重量とは独立して、溶媒の全重量１００％に対する重量％を示す）で混合し、０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過することで、窒素原子含有基板塗布剤組成物であるレジスト下層膜材料（Ｍ１～Ｍ１１、比較Ｍ１）を調製した。

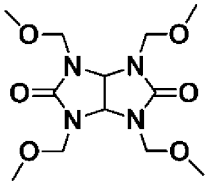
[0286] 架橋剤（ＣＬ１）～（ＣＬ２）、及び酸発生剤（Ａｄ１）～（Ａｄ２）の

構造式を下記に示す。なお、式中のＲは、メチル基又はメトキシイソプロピル基（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_3$）を表す。複数のＲは、同じであってもよく、異なっていてもよい。

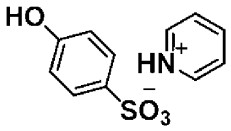
[0287] [化138]



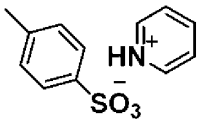
(CL1)



(CL2)



(Ad1)



(Ad2)

[0288] [表3]

組成物	樹脂		架橋剤		酸発生剤		界面活性剤		溶媒（重量%）	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	PGMEA	PGME
M1	S1	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M2	S2	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M3	S3	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M4	S4	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M5	S5	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M6	S6’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M7	S7’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M8	S8’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M9	S9’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M10	S10’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
M11	S11’	100	CL1	56	Ad1	3.8	H1	0.1	70	30
比較M1	SS1	100	CL2	56	Ad2	3.8	H1	0.1	70	30

[0289] ［実施例１～１１、比較例１］

［塗布性評価１］

Ｍ１～Ｍ１１、比較Ｍ１のレジスト下層膜材料を、スピンコーターを用いて段差のない各種基板（ＳｉＯＮ基板又はＳｉ基板）上にそれぞれ塗布し、大気雰囲気下で表４中に記載の所定温度・所定時間焼成し、得られる膜の膜厚が５ｎｍとなるようにレジスト下層膜を形成した。形成されたレジスト下層膜の表面を目視で確認し、塗布性を評価した。ピンホールやムラ、ハジキがなく塗布できている場合を「〇」、そうでない場合を「×」と判断した。結果を表４に示す。なお、窒素原子を含有しないＳｉ基板に対しても従来材料と同等の塗布性があることを示すために参考までに結果を示した。

[0290] [表4]

実施例/比較例	組成物	焼成温度/時間	塗布性評価1（目視）	
			基板種	
			SiON基板	Si基板
実施例1	M1	400℃/60秒	〇	〇
実施例2	M2	400℃/60秒	〇	〇
実施例3	M3	350℃/60秒	〇	〇
実施例4	M4	400℃/60秒	〇	〇
実施例5	M5	400℃/60秒	〇	〇
実施例6	M6	400℃/60秒	〇	〇
実施例7	M7	400℃/60秒	〇	〇
実施例8	M8	400℃/60秒	〇	〇
実施例9	M9	400℃/60秒	〇	〇
実施例10	M10	400℃/60秒	〇	〇
実施例11	M11	400℃/60秒	〇	〇
比較例1	比較M1	240℃/60秒	〇	〇

[0291] ［塗布性評価２］

Ｍ１～Ｍ１１、比較Ｍ１のレジスト下層膜材料を、東京エレクトロン株式会社製、塗布現像装置（ＡＣＴ（登録商標）－８またはＬｉｔｈｉｕｓ（登録商標）Ｐｒｏ）を用いて各種基板上にそれぞれ塗布し、大気雰囲気下で表５中に記載の所定温度・所定時間焼成し、膜厚５ｎｍのレジスト下層膜を形

成した。なお、ＳｉＯＮ膜（窒化酸化珪素膜）が蒸着された窒素原子含有基板（ＳｉＯＮ基板）はＡＣＴ（登録商標）－８で、シリコンウエハー（Ｓｉ基板）はＬｉｔｈｉｕｓ（登録商標）Ｐｒｏで塗布を行った。形成されたレジスト下層膜は、ウエハー全体の膜厚を放射状かつ同心円状に合計４９点測定することにより、ウエハー面内の膜厚の均一性（膜厚均一性）を評価した。４９点の平均膜厚に対しての膜厚のブレ幅（（最大膜厚）－（最小膜厚））の割合が、比較例１よりも小さいものを「〇」と判断し、比較例１を「×」とした。なお、膜厚のブレ幅の割合が小さいということは、ウエハー面内の膜厚の均一性がより高いことを意味する。結果を表５に示す。なお、窒素原子を含有しないＳｉ基板に対しても、従来材料と同等の塗布性があることを示すために参考までに結果を示した。

[0292] ［塗布性評価３］

Ｍ１～Ｍ１１、比較Ｍ１のレジスト下層膜材料を、東京エレクトロン株式会社製、塗布現像装置（ＡＣＴ（登録商標）－８）を用いてＳｉＯＮが蒸着された窒素原子含有基板（ＳｉＯＮ基板）にそれぞれ塗布し、大気雰囲気下で表５中に記載の所定温度・所定時間焼成し、膜厚５ｎｍのレジスト下層膜を形成した。その後、ＡＦＭ（原子間力顕微鏡）を用いて表面粗さを評価し、塗布性について評価を実施した。ＡＦＭ観察の結果、塗布性に問題がない場合を「〇」、ピンホールやハジキなどの膜荒れが確認された場合を「×」と評価した。結果を表５に示す。なお、窒素原子を含有しないＳｉ基板に対しても、従来材料と同等の塗布性があることを示すために参考までに結果を示した。なお、表中の「－」は、その評価を実施しなかったことを表す。

[0293]

[表5]

実施例/比較例	組成物	焼成温度/時間	塗布性評価2（膜厚均一性）		塗布性評価3（AFM）	
			基板種		基板種	
			SiON基板	Si基板	SiON基板	Si基板
実施例1	M1	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例2	M2	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例3	M3	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例4	M4	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例5	M5	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例6	M6	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例7	M7	400℃/60秒	○	×	○	○
実施例8	M8	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例9	M9	400℃/60秒	○	×	○	○
実施例10	M10	400℃/60秒	○	○	○	○
実施例11	M11	400℃/60秒	○	○	○	－
比較例1	比較M1	240℃/60秒	○	○	○	－

[0294] 表４と表５から、本願発明の窒素原子含有基板塗布剤組成物は、従来の材料組成物と同様に、窒素原子含有基板に対して、シリコンウエハーと同様、優れた塗布性を示した。

[0295] ［リソグラフィー評価］

東京エレクトロン株式会社製、塗布現像装置（ＡＣＴ（登録商標）－８）を用いて、Ｍ１～Ｍ１１、比較Ｍ１のレジスト下層膜材料を、得られる膜の膜厚が５ｎｍとなるように、ＳｉＯＮ膜が形成されている窒素原子含有基板（ＳｉＯＮ基板）上にそれぞれ塗布し、大気雰囲気下で表６中に記載の所定温度・所定時間焼成することで、レジスト下層膜を形成した。また、比較例として、比較例１に加えて、レジスト下層膜を形成していない各種基板を用意し、比較例２～４についても試験を実施した。これらのレジスト下層膜の上に市販のＡｒＦ（フッ化アルゴン）用レジスト溶液（信越化学工業（株）製、商品名：ＳＡＩＬ　Ｘ－２０６）を塗布し、８５℃で６０秒間焼成し、膜厚１００ｎｍのフォトレジスト膜を形成した。前述した処理後に４８時間レジスト膜を現像せずに静置した。（株）ニコン製、ＡｒＦスキャナー（Ｎ

ＳＲ－Ｓ３０７Ｅ、波長１９３ｎｍ、ＮＡ＝０．８５、σ＝０．９３／０．８５）を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が０．１μｍ、すなわち０．１μｍのラインアンドスペース（Ｌ／Ｓ）＝１／１のデンスラインが形成されるように設定されたマスクにそれぞれを通して露光を行った。その後、ホットプレート上、９５℃で６０秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチルを用いて６０秒間現像し、レジスト下層膜上にポジネガ型のパターンを形成した。

[0296] レジストパターン形成直後のパターンサイズをＣＤ－ＳＥＭ（測長ＳＥＭ、日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察した。レジスト膜形成後に直ぐに現像を行ったレジストパターンと、４８時間経過後に現像を行ったレジストパターンとの寸法を比較して、４８時間経過後に再度同一のウエハーを用いてパターンサイズを確認した。パターンサイズの変動が比較例１の４ｎｍ未満である場合を「〇」、変動が比較例１の４ｎｍ以上の場合を「×」と判断した。

続いて、目的のパターンサイズを形成できているチップを割断して、日立ハイテクノロジーズ（株）製、走査型電子顕微鏡（Ｓ－４８００）を用いて観察した。窒素原子含有基板に起因すると思われるポイゾニングの影響を受けずにレジスト形状が垂直形状である場合を「〇」、影響を受けて非垂直形状である場合を「×」と判断した。結果を表６に示す。表６中、「－」は、組成物（窒素原子含有基板塗布剤組成物）を基板に塗布しなかったことを意味する。

[0297]

[表6]

実施例/比較例	組成物	焼成温度/時間	基板種	リソグラフィー評価	
				形状	パターンサイズ変動
実施例1	M1	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例2	M2	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例3	M3	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例4	M4	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例5	M5	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例6	M6	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例7	M7	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例8	M8	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例9	M9	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例10	M10	400℃/60秒	SiON基板	○	○
実施例11	M11	400℃/60秒	SiON基板	○	○
比較例1	比較M1	240℃/60秒	SiON基板	×	×
比較例2	－	焼成なし	SiON基板	×	×
比較例3	－	焼成なし	SiN基板	×	×
比較例4	－	焼成なし	TiN基板	×	×

[0298] 以上のように、実施例１～１１のノボラック樹脂は、１０ｎｍ未満の膜厚においても、大気雰囲気下で非常に良好な硬化性を示しており、超薄膜状態でレジスト下層膜として利用することができる。また、これらの効果はＮＨ基に三重結合を導入した場合もその効果を損なうことはない。更に、１０ｎｍ未満の膜厚としても、様々な蒸着膜種に対して、良好な塗布性を示しており、膜厚の面内均一性が高い。また、本実施例の樹脂の構造は、ＳｉＯＮやＳｉＮ、ＴｉＮなどの窒素原子を含む下地基板から拡散するアミン成分をブロックすることが可能であり、これによって、レジスト膜形成後に長時間経過してから現像処理を行った場合も、レジストの寸法・形状をレジスト膜形成後に直ぐに現像したパターン同様に垂直形状に維持することが可能となる。また、形成されたレジストパターンは時間が経過してもパターンサイズの変動が起きず、優れたパターンの保持性を示す。従って、多様化する半導体製造プロセスに対して、窒素原子含有基板の塗布用途において、幅広く適用

可能な材料になることが期待される。

請求の範囲

[請求項1] 複合単位構造を有する樹脂（Ｇ）及び溶剤を含む窒素原子含有基板塗布剤組成物であって、

前記複合単位構造が、

芳香族環を有する単位構造（Ａ）と、

１つ以上の炭素原子を有する単位構造（Ｂ）と、

を有し、

前記樹脂（Ｇ）が、前記単位構造（Ａ）の前記芳香族環を構成する炭素原子と、前記単位構造（Ｂ）中の炭素原子との間に共有結合を生成する反応によって得られた樹脂であり、

前記単位構造（Ａ）が、少なくとも窒素原子を含む単位構造（Ａ－Ｉ）を含み、

窒素原子含有基板が、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板であり、

前記樹脂（Ｇ）が、インドール及び１－ナフトアルデヒドのみから合成される樹脂ではない、窒素原子含有基板塗布剤組成物。

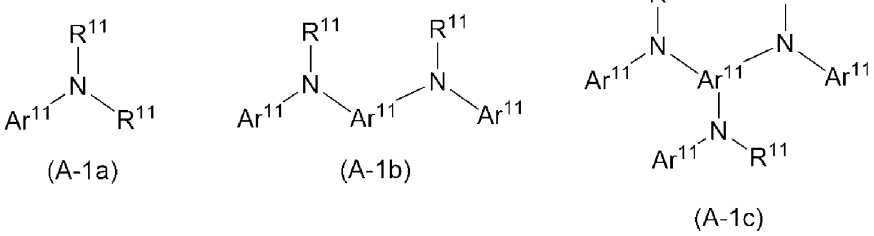
[請求項2] 前記単位構造（Ａ－Ｉ）が芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、芳香族アミン骨格、及び、含窒素芳香族複素環骨格の少なくともいずれかの骨格である、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項3] 前記単位構造（Ａ－Ｉ）が、カルバゾール骨格を含まない単位構造を含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項4] 前記単位構造（Ａ－Ｉ）が芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、下記式（Ａ－１ａ）、下記式（Ａ－１ｂ）、下記式（Ａ－１ｃ）、下記式（Ａ－２ａ）、下記式（Ａ－２ｂ－１）、及び、下記式（Ａ－２ｂ－２）で表される少なくともいずれかの骨格であり、前記骨格

において、少なくとも一つの水素原子は置換基に置き換えられていてもよい、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

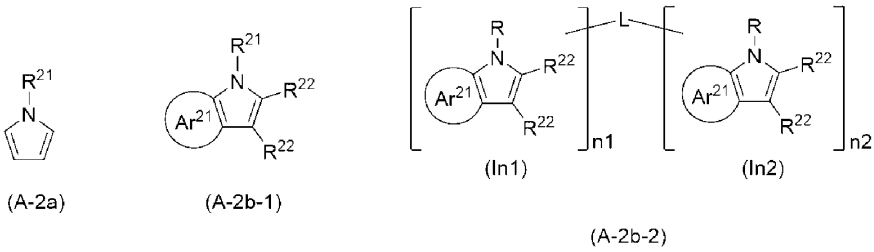
[化1]



(A-1a)　(A-1b)　(A-1c)

（式（Ａ－１ａ）～式（Ａ－１ｃ）中、Ａｒ^{11}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。Ｒ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。）

[化2]



(A-2a)　(A-2b-1)　(In1)　(In2)　(A-2b-2)

（式中、Ａｒ^{21}は、それぞれ独立して、芳香族環の残基を表す。

Ｒ^{21}は、それぞれ独立して、水素原子、又は芳香族環の残基を表す。

Ｒ^{22}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５の炭化水素基、又は芳香族環の残基を表す。隣接する２つのＲ^{22}は、一緒になって不飽和の脂肪族環を形成していてもよい。なお、不飽和の脂肪族環における不飽和結合の一つは、ピロール環を構成する不飽和結合を指す。

Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、芳香族環の残基、又はＬとの結合手を表す。Ｌは、単結合、又は連結基を表す。ｎ１は１を表し、ｎ２は１又は２を表す。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが単結合の

場合、それぞれ、部分構造（ｌｎ１）と部分構造（ｌｎ２）とは、２つの窒素原子同士が結合することによって結合しているか、２つのＡｒ^{21}同士が結合することによって結合しているか、又は窒素原子とＡｒ^{21}とが結合することによって結合している。式（Ａ－２ｂ－２）において、Ｌが連結基の場合、Ｌは、Ｎ又はＡｒ^{21}と結合している。）

[請求項5] 前記骨格において、少なくとも一つの水素原子が置き換えられていてもよい置換基が、ハロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、スルホニル含有基、チオール基、スルフィド含有基及びエーテル結合含有基から選ばれる１以上の基である、請求項４に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項6] 前記単位構造（Ｂ）が、アルデヒド化合物、又はアルデヒド等価体に由来する単位構造（Ｂ－Ｉ）を含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項7] 前記樹脂（Ｇ）が、アミン化合物とアルデヒド化合物又はアルデヒド等価体とを含む反応原料から合成される樹脂である、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項8] 前記アミン化合物が、芳香族環を有する骨格を有し、前記骨格は、芳香族アミン骨格、及び、含窒素芳香族複素環骨格の少なくともいずれかの骨格である、請求項７に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項9] 前記溶剤が、沸点１６０℃以上の溶剤を含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項10] 酸及びその塩、並びに酸発生剤からなる群より選択される少なくとも１種をさらに含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項11] 架橋剤をさらに含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項12] 前記架橋剤が、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項13] 界面活性剤をさらに含む、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項14] レジスト下層膜形成用である、請求項１に記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物。

[請求項15] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物の硬化物である、窒素原子含有基板上のレジスト下層膜。

[請求項16] 膜厚が１０ｎｍ未満である、請求項１５に記載のレジスト下層膜。

[請求項17] 窒素原子含有基板が、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板であり、前記窒素原子含有基板と、請求項１５に記載のレジスト下層膜とを備える、積層体。

[請求項18] 前記レジスト下層膜が窒素原子含有膜であり、前記窒素原子含有膜が、前記窒素原子含有基板の最外層を構成する、請求項１７に記載の積層体。

[請求項19] 前記金属原子若しくは半金属原子が、

（ｉ）ケイ素、

（ｉｉ）チタン、又は

（ｉｉｉ）タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、コバルト、マンガン、モリブデン、若しくはこれらの合金である、請求項１７に記載の積層体。

[請求項20] 前記金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物が、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ＴｉＯＮ又はＴｉＮである、請求項１７に記載の積層体。

[請求項21] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を窒素原子含有半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程を含む、半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。

[請求項22] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

[請求項23] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程

、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

[請求項24] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

前記ハードマスクを除去する工程、及び

前記パターン化されたレジスト下層膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

[請求項25] 請求項１から１４のいずれかに記載の窒素原子含有基板塗布剤組成物を用いて、窒素原子含有半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程、

前記レジスト下層膜の上に、ハードマスクを形成する工程、

さらに前記ハードマスクの上に、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜への光又は電子線の照射と現像により、レジストパターンを形成する工程、

前記レジストパターンを介して、前記ハードマスクをエッチングして、パターン化されたハードマスクを形成する工程、

前記パターン化されたハードマスクを介して、前記レジスト下層膜

をエッチングして、パターン化されたレジスト下層膜を形成する工程、

前記ハードマスクを除去する工程、

ハードマスク除去後のレジスト下層膜に、蒸着膜を形成する工程、

前記蒸着膜をエッチングにより加工する工程、

前記パターン化されたレジスト下層膜を除去して、パターン化された蒸着膜を残す工程、及び

前記パターン化された蒸着膜を介して、窒素原子含有半導体基板を加工する工程、を含む半導体装置の製造方法。

[請求項26] 前記ハードマスクが無機物を含む組成物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである、請求項２３に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項27] 前記レジスト膜がナノインプリント法又は自己組織化膜によってパターン形成される、請求項２２に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項28] 前記ハードマスクの除去を、エッチング又はアルカリ薬液のいずれかで行う、請求項２４に記載の半導体装置の製造方法。