

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158335 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 61/02 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/000590

(22) 国際出願日: 2022年1月11日(11.01.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-006655 2021年1月19日(19.01.2021) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

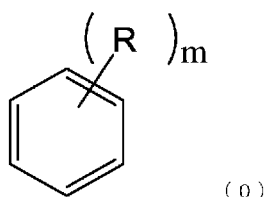
(72) 発明者: 松浦 耕大 (MATSUURA, Kodai);
〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6

番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 堀内 淳矢(HORIUCHI, Junya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 岡田 悠(OKADA, Yu); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 大松 禎(OMATSU, Tadashi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏(ECHIGO, Masatoshi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: POLYMER, COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING POLYMER, FILM-FORMING COMPOSITION, RESIST COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, COMPOSITION FOR FORMING UNDERLAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, METHOD FOR PRODUCING UNDERLAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, METHOD FOR FORMING CIRCUIT PATTERN, AND COMPOSITION FOR FORMING OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 重合体、組成物、重合体の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、光学部材形成用組成物



(57) Abstract: Provided is a polymer containing constituent units originating from monomers represented by formula (0), wherein the polymer has sites in which the constituent units are linked by direct bonds formed between aromatic rings of the monomers represented by formula (0). (In formula (0), R is a monovalent group, m is an integer from 1 to 5, at least one of R is a hydroxy group, an alkoxy group that may have a substituent and that has 1-40 carbon atoms, or an amino group that may have a substituent and that has 0-40 carbon atoms.)

(57) 要約: 下記式(0)で表されるモノマー由来の構成単位を有する含む重合体であって、前記構成単位同士が、前記式(0)で表されるモノマーの芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する、重合体。(式(0)中、Rは1価の基であり、mは1~5の整数であり、ここで、Rの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基、又は、置換基を有していてもよい炭素数0~40のアミノ基である。)

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

重合体、組成物、重合体の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、光学部材形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、重合体、組成物、重合体の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、光学部材形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体用の封止剤、コーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として、ヒドロキシ置換芳香族化合物等に由来する繰り返し単位を有するポリフェノール系樹脂が知られている。例えば、特許文献1～2には、特定の骨格を有するポリフェノール化合物又は樹脂を使用することが提案されている。

[0003] 一方、ポリフェノール系樹脂の製造方法としては、酸やアルカリ触媒によりフェノール類とホルマリンとを付加及び縮合させて、ノボラック樹脂やレゾール樹脂を製造する方法などが知られている。しかしながら、このフェノール樹脂の製造方法では、近年、ホルムアルデヒドを、前記フェノール樹脂の原材料として使用することから、安全性の点からホルムアルデヒドの代わりの物質を用いた他の方法が種々研究されている。この問題を解決するポリフェノール系樹脂の製造方法として、水や有機溶媒などの溶媒中において、ペルオキシターゼなどのペルオキシターゼ活性を有する酵素と過酸化水素などの過酸化物を用いて、フェノール類を酸化重合させてフェノール重合体を製造する方法などが提案されている。また、2，6－ジメチルフェノールを

酸化重合させて、ポリフェニレンオキシド（PPO）を製造する方法が知られている（下記非特許文献1参照。）。

[0004] 半導体デバイスの製造において、フォトリソグラフィ材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。現在の汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

[0005] レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源は、KrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化されている。しかしながら、レジストパターンの微細化が進むにつれ、解像度の問題又は現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれている。このような要望に対して、単にレジストの薄膜化を行うのみでは、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってくる。

[0006] 現在、このようなプロセス用のレジスト下層膜として、種々のものが知られている。例えば、従来のエッチング速度の速いレジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料としては、所定のエネルギーの印加によって末端基が脱離することでスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒と、を含有する多層レジストプロセス用下層膜形成材料が提案されている（例えば、下記特許文献3参照。）。また、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜も挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、特定の構成単位を有する重合体を含むレジスト下

層膜材料が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。さらに、半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜も挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、アセナフチレン類の構成単位と、置換又は非置換の水酸基を有する構成単位とを共重合してなる重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、下記特許文献5参照。）。また特定のビスナフトール体の酸化重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、下記特許文献6参照。）。

[0007] 一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いた化学蒸着薄膜成膜法（Chemical Vapor Deposition、以下「CVD」とも記す。）により形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。しかしながら、プロセス上の観点から、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0008] また最近では複雑な形状の被加工層に対し、リソグラフィー用レジスト下層膜を形成する要求があり、埋め込み性や膜表面の平坦化性に優れた下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0009] なお、3層プロセスにおけるレジスト下層膜の形成において用いられる中間層の形成方法に関しては、例えば、シリコン窒化膜の形成方法（例えば、下記特許文献7参照。）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（例えば、下記特許文献8参照。）が知られている。また、3層プロセス用の中間層材料としては、シルセスキオキサンベースの珪素化合物を含む材料が知られている（例えば、下記特許文献9参照。）。

[0010] 本発明者らは、特定の化合物又は樹脂を含むリソグラフィー用下層膜形成用組成物を提案している（例えば、下記特許文献10参照。）。

[0011] 光学部材形成組成物としても様々なものが提案されており、例えば、アクリル系樹脂（例えば、下記特許文献11及び12参照。）や、アリル基で誘

導された特定の構造を有するポリフェノール（例えば、下記特許文献 13 参照。）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：国際公開 2013/024778 号
特許文献2：国際公開 2013/024779 号
特許文献3：特開 2004-177668 号公報
特許文献4：特開 2004-271838 号公報
特許文献5：特開 2005-250434 号公報
特許文献6：特開 2020-027302 号公報
特許文献7：特開 2002-334869 号公報
特許文献8：国際公開第 2004/066377 号
特許文献9：特開 2007-226204 号公報
特許文献10：国際公開第 2013/024779 号
特許文献11：特開 2010-138393 号公報
特許文献12：特開 2015-174877 号公報
特許文献13：国際公開第 2014/123005 号

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：東村秀之、小林四郎、化学と工業、53, 501（2000）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 特許文献 1 及び 2 に記載の材料は、耐熱性、耐エッチング性などの性能において未だ改善の余地があり、これらの物性においてさらに優れる新たな材料の開発が求められている。

また、非特許文献 1 の方法に基づいて得られるポリフェノール系樹脂は、オキシフェノールユニットと、分子中にフェノール性水酸基を有するユニットとの両方を構成単位とするものである。オキシフェノールユニットは、通

常、モノマーである一方のフェノール類の芳香環上の炭素原子と他方のフェノール類のフェノール性水酸基との間で結合が生じて得られる。また、上述の分子中にフェノール性水酸基を有するユニットは、モノマーであるフェノール類がその芳香環上の炭素原子間で結合されることにより得られる。かかるポリフェノール系樹脂は、芳香環同士が酸素原子を介して結合しているため、柔軟性を有する重合体となるが、架橋性及び耐熱性の観点からはフェノール性水酸基が消失するため好ましくない。

[0015] 上述したように、従来数多くのリソグラフィー用膜形成材料が提案されているが、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものではなく、新たな材料の開発が求められている。

[0016] さらに、従来、数多くの光学部材向け組成物が提案されているが、耐熱性、透明性及び屈折率を高い次元で両立させたものではなく、新たな材料の開発が求められている。

[0017] 本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、耐熱性、耐エッチング性に優れる重合体、組成物、重合体の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、光学部材形成用組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

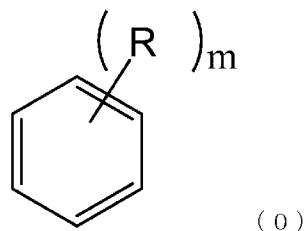
[0018] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する重合体を用いることにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

<1> 下記式(0)で表されるモノマー由来の構成単位を含む重合体であって、

構成単位同士が芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する、重合体。

[化1]



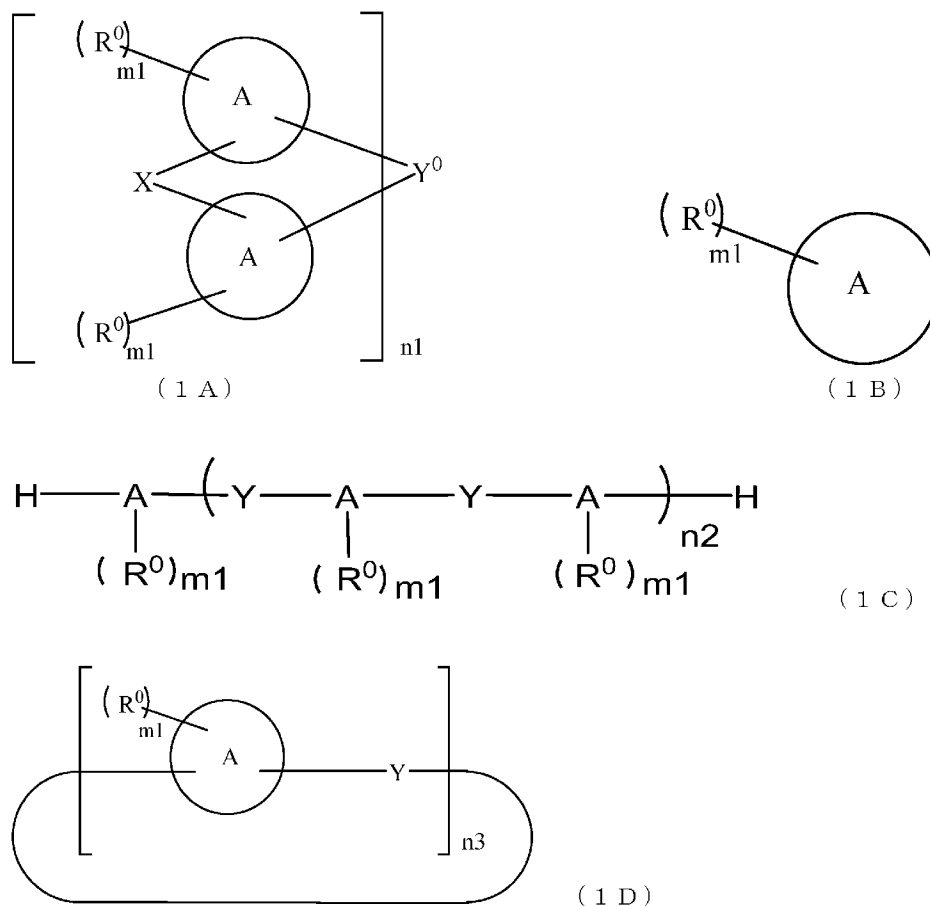
(式(0)中、Rは1価の基であり、mは1～5の整数であり、ここで、Rの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、又は、置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

<2> 前記式(0)におけるmが2以上であり、Rの少なくとも2つが水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である、前記<1>に記載の重合体。

<3> さらに、前記式(0)で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物に由来の構成単位を含み、前記式(0)で表されるモノマー由来の構成単位(x)と、他の共重合可能な化合物(y)に由来する構成単位とモル比(x:y)が、1:99～99:1である、前記<1>又は前記<2>に記載の重合体。

<4> 前記他の共重合可能な化合物が、下記式(1A)～下記式(1D)で表されるモノマー、又は、ヘテロ原子含有芳香族モノマーで構成される群から選ばれる、前記<3>に記載の重合体。

[化2]



(式(1 A) 中、Xは各々独立して酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、 Y^0 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、 Y^0 は前記 $2n1$ 価の基であり、Aは各々独立してベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン又は縮合環であり、 R^0 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基又は水酸基でありここで、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であり、 $m1$ は各々独立して1以上の整数であり、 $n1$

は 1 ～ 4 の整数である。

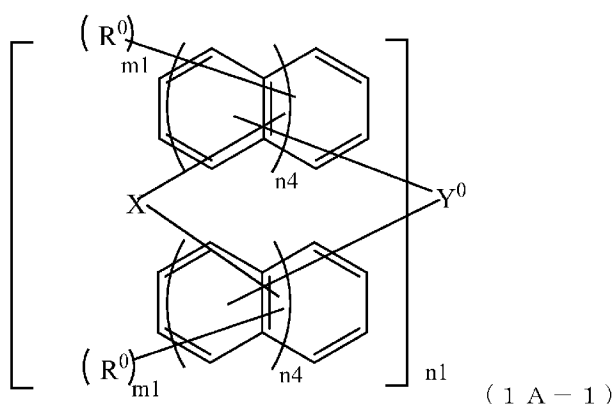
式 (1 B) 中、A、 R^0 及び m_1 は、前記式 (1 A) において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも 1 つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数 0 ～ 4 のアミノ基である。

式 (1 C) 中、 n_2 は 1 ～ 500 の整数であり、Y は、炭素数 1 ～ 60 の 2 価の基又は単結合である。A、 R^0 及び m_1 は、前記式 (1 A) において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも 1 つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数 0 ～ 4 のアミノ基である。

式 (1 D) 中、 n_3 は 1 ～ 10 の整数であり、Y は、前記式 (1 C) において説明したものと同義であり、A、 R^0 及び m_1 は、前記式 (1 A) において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも 1 つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数 0 ～ 4 のアミノ基である。)

<5> 下記式 (1 A) で示される化合物が、下記式 (1 A-1) で示される化合物である前記<4>に記載の重合体。

[化3]



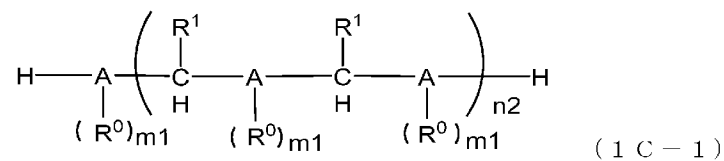
(式 (1 A-1) 中、 n_4 は、各々独立して 0 ～ 3 の整数であり、X、 Y^0 、 R^0 、 m_1 及び n_1 は、前記式 (1 A) において説明したものと同義である。

)

<6> 前記Aが、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン、オバレン及びフルオレンである、前記<4>に記載の重合体。

<7> 前記式(1C)で示される化合物が、下記式(1C-1)で示される化合物である前記<4>に記載の重合体。

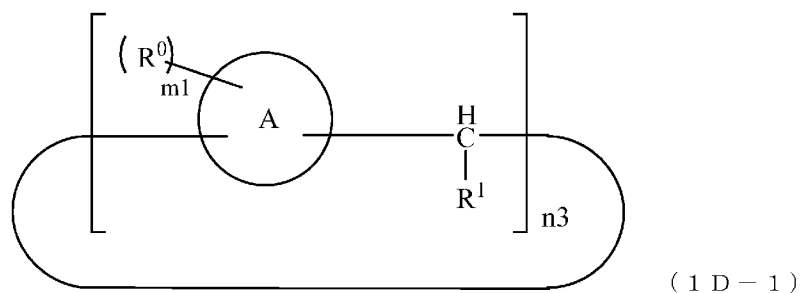
[化4]



(式(1C)中、R¹は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基であり、A、R⁰、m1、n2は、前記式(1C)において説明したものと同義であり、R⁰の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

<8> 前記式(1D)で示される化合物が、下記式(1D-1)で示される化合物である前記<4>に記載の重合体。

[化5]



(式(1D-1)中、 R^1 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~40のアルケニル基、炭素数2~40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基であり、 A 、 R^0 、 m_1 、 n_3 は、前記式(1D)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0~40のアミノ基である。)

<9> 前記ヘテロ原子含有芳香族モノマーが、複素環式芳香族化合物を含む、前記<4>に記載の重合体。

<10> 前記<1>~前記<9>のいずれかに記載の重合体を含む、組成物。

<11> 溶媒をさらに含む、前記<10>に記載の組成物。

<12> 前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルで構成される群より選択される少なくとも1種を含む、前記<11>に記載の組成物。

<13> 不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満である、前記<11>又は前記<12>に記載の組成物。

<14> 前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群より選択される少なくとも1種を含有する、前記<13>に記載の組成物。

<15> 前記不純物金属の含有量が、1ppb以下である、前記<13>又は前記<14>に記載の組成物。

<16> 前記<1>~前記<9>のいずれかに記載の重合体の製造方法であって、1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーを酸化剤の存

在下で重合させる工程を含む、重合体の製造方法。

<17> 1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーと、前記式(0)で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物と、を酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、前記<16>に記載の重合体の製造方法。

<18> 前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群より選択される少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体である、前記<16>又は前記<17>に記載の重合体の製造方法。

<19> 前記<1>～前記<9>のいずれかに記載の重合体を含む、膜形成用組成物。

<20> 前記<19>に記載の膜形成用組成物を含む、レジスト組成物。

<21> 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び酸拡散制御剤で構成される群より選択される少なくとも1種をさらに含有する、前記<20>に記載のレジスト組成物。

<22> 前記<20>又は前記<21>に記載のレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含む、レジストパターン形成方法。

<23> 前記<19>に記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノ光活性化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、

前記溶媒の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して20～99質量部であり、

前記溶媒以外の固形分の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して1～80質量部である、感放射線性組成物。

<24> 前記<23>に記載の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像して、レジストパターンを形成する工程を含む、レジストパターン形成方法。

<25> 前記<19>に記載の膜形成用組成物を含む、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

<26> 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、前記<25>に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

<27> 前記<25>又は前記<26>に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む、リソグラフィー用下層膜の製造方法。

<28> 前記<25>又は前記<26>に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリジスト層を形成する工程と、

前記フォトリジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程と、

を有する、レジストパターン形成方法。

<29> 前記<25>又は前記<26>に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程と、

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリジスト層を形成する工程と、

、

前記フォトリジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングして、中間層膜パターンを形成する工程と、

前記中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチング

して、下層膜パターンを形成する工程と、

前記下層膜パターンをエッチングマスクとして前記基板をエッチングして、前記基板にパターンを形成する工程と、

を有する、回路パターン形成方法。

<30> 前記<19>に記載の膜形成用組成物を含む、光学部材形成用組成物。

<31> 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、前記<30>に記載の光学部材形成用組成物。

<32>

前記<1>～前記<9>のいずれかに記載の重合体を、溶媒に溶解させて溶液（S）を得る工程と、得られた溶液（S）と酸性の水溶液とを接触させて、前記重合体中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（S）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む、精製方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐熱性、耐エッチング性に優れる重合体、組成物、重合体の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、光学部材形成用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

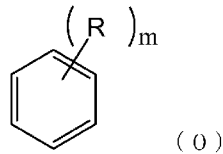
[0021] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0022] [重合体]

本実施形態の重合体は、式（0）で表されるモノマー由来の構成単位を有する重合体であって、前記構成単位同士が、前記式（0）で表されるモノマ

一の芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する。本実施形態の重合体は、このように構成されていることから、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する。

[0023] [化6]



[0024] 式 (O) 中、R は 1 価の基であり、m は 1 ～ 5 の整数であり、ここで、R の少なくとも 1 つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 40 のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数 0 ～ 40 のアミノ基である。

[0025] 本実施形態の重合体は、以下に限定されないが、典型的には、下記 (1) ～ (4) の特性を有する。

(1) 本実施形態の重合体は、有機溶媒（特に安全溶媒）に対する優れた溶解性を有する。このため、例えば、本実施形態の重合体をリソグラフィー用膜形成材料として用いると、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによりリソグラフィー用膜を形成できる。

(2) 本実施形態の重合体では、炭素濃度が比較的高く、酸素濃度が比較的低い。また、分子中に反応活性部位を有するため、硬化剤との反応による硬化物の形成に有用であるが、単独でも高温バーク時に反応活性部位が架橋反応することにより硬化物を形成できる。これらに起因して、本実施形態の重合体は、高い耐熱性を発現でき、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、高温バーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。

(3) 本実施形態の重合体は、上述のように、高い耐熱性及びエッチング耐性を発現できるとともに、レジスト層やレジスト中間層膜材料との密着性に優れる。このため、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、レジスト

パターン形成性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。なお、ここでいう「レジストパターン形成性」とは、レジストパターン形状に大きな欠陥が見られず、解像性及び感度ともに優れる性質をいう。

(4) 本実施形態の重合体は、芳香環密度が高いため高屈折率であり、加熱処理しても着色が抑制され、透明性に優れる。このため、本実施形態の重合体は、各種光学部材形成用組成物としても有用である。

[0026] 本実施形態の組成物は、本実施形態の重合体を含むため、当該組成物にも上述した特性が付与される。特に、2価の有機基や酸素原子等で架橋された樹脂に比べて芳香環密度が高く、直接芳香環の炭素－炭素同士が直接結合で連結されているため、比較的低分子量であっても、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有するものと考えられる。

なお、精製により不純物金属含有量を低減させることで、これら本実施形態の組成物の保存安定性をさらに高めることも可能である。

本実施形態の重合体は、上述した特性により、リソグラフィー用膜形成材料として好ましく適用できる。すなわち、当該重合体を含む本実施形態の組成物は、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、及び光学部材形成用組成物等、種々の用途に使用できる。

さらに、本実施形態の組成物を用いた、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法によれば、パターンの耐熱性及びエッチング耐性に加えて、レジストパターンの電子線照射に対する反応性；下層膜の埋め込み性；解像性、感度、現像後のレジストパターン形状；屈折率、消衰係数、及び透明性等の光学特性；膜の欠陥数の低減などを優れたレジストパターン形成性を発揮することができる。

[0027] 以下、前述の式(0)について詳細に説明する。

本実施形態において、「置換」とは、別段定義がない限り、芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子、及び或る官能基中の水素原子の少なくとも1つが、置換基で置換されることを意味する。

「置換基」としては、別段定義がない限り、例えば、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、チオール基、複素環基、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～30のアルコキシル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数1～30のアシル基、炭素数0～30のアミノ基等が挙げられる。

本実施形態において、「アルキル基」は、別段定義がない限り、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、及び環状脂肪族炭化水素基のいずれの態様でも構わない。

[0028] 式(0)中、Rは1価の基であり、各々独立して、例えば、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、炭素数0～40のアミノ基、ハロゲン原子、チオール基、ニトロ基、カルボキシル基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。また、Rの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である（ここで、炭素数0のアミノ基は“ -NH_2 ”を意味する）。

式(0)中、Rとしては、各々独立して、i) 水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基であり、Rの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であることが好ましく、ii) 水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基、又は、炭素数1～6のアルキル基、又は、水酸基、炭素数1～40のアルコキ

シ基、炭素数0～40のアミノ基若しくは炭素数1～6のアルキル基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基であり、Rの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であることがさらに好ましく、iii) 水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基、メチル基、又は、水酸基、メチル基若しくはアミノ基を有していてもよいフェニル基であり、Rの少なくとも1つは、水酸基、又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であることが特に好ましい。

また、式(0)中、mは1～5の整数であり、1～3が好ましく、1～2が好ましい。

[0029] 炭素数1～40のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

炭素数6～40のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、ペリレン基等が挙げられる。

炭素数2～40のアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、エチニル基、プロペニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。

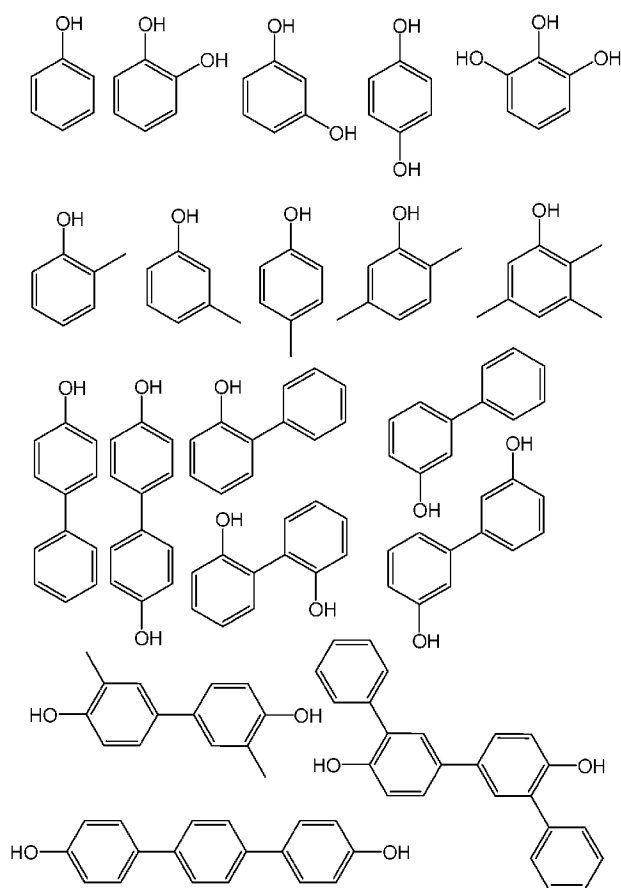
炭素数2～40のアルキニル基としては、以下に限定されないが、例えば、等が挙げられる。アセチレン基、エチニル基が挙げられる。

炭素数1～40のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ等が挙げられる。

炭素数0～40のアミノ基としては、以下に限定されないが、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ等が挙げられる。

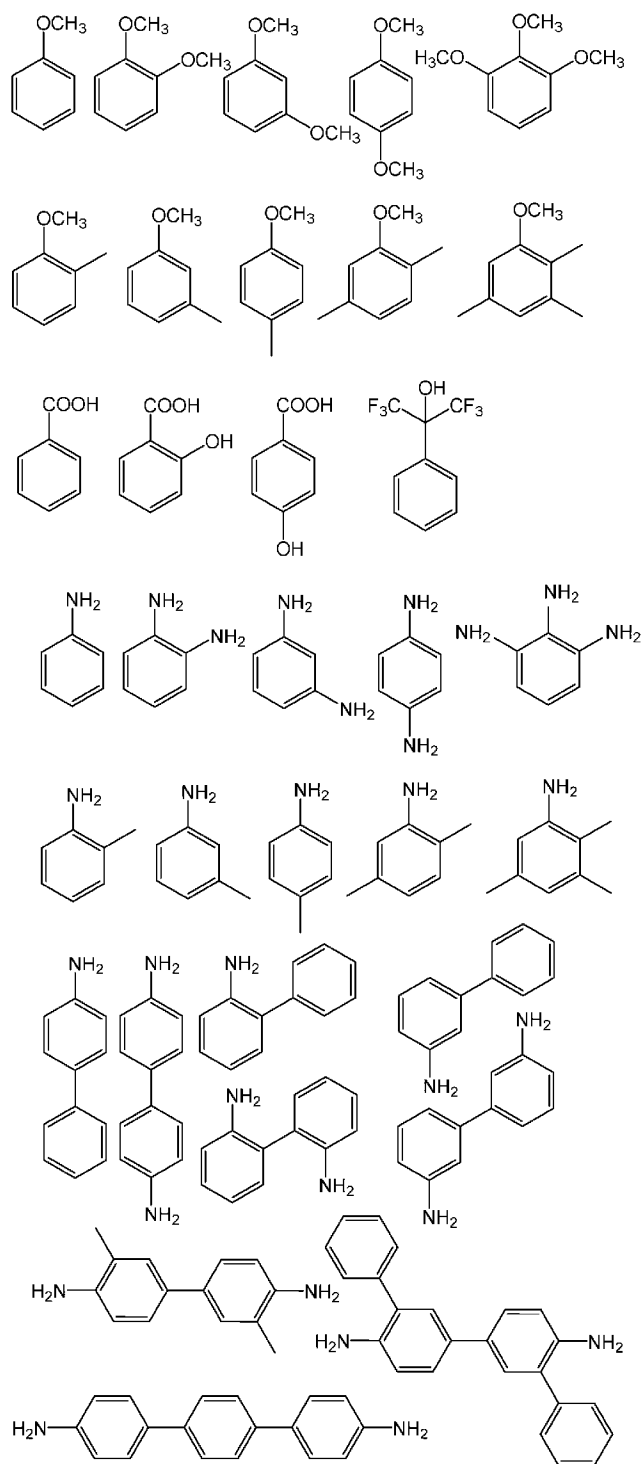
[0030] 式(0)で表される化合物は特に限定されないが、例えば以下の化合物を挙げられ、中でも、水酸基を有する化合物としては、アルキル基を有していてもよいベンゼンジオールが好ましく、レゾルシノール、カテコール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルがさらに好ましい、レゾルシノールが特に好ましい。

[0031] [化7]



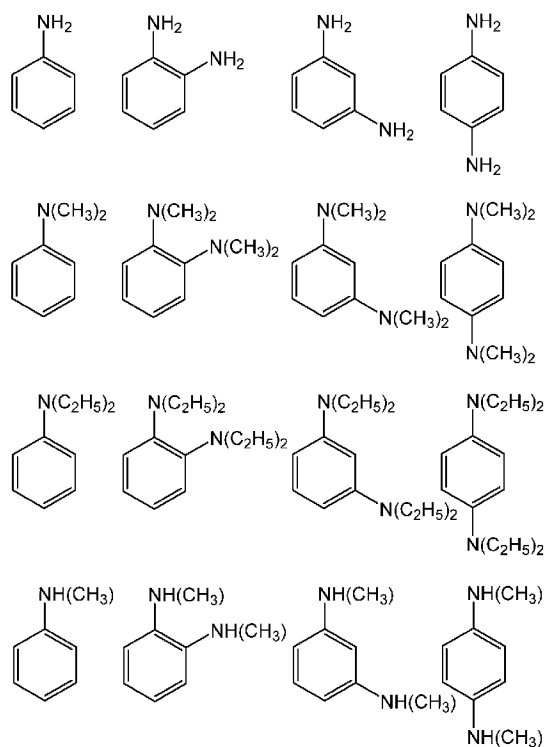
[0032]

[化8]



[0033]

[化9]



[0034] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点からmが2以上であり、Rの少なくとも2つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である、式(0)で表されるモノマーを用いることが好ましく、Rの2～3つが水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であることがより好ましく、Rの2つが水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であることがさらに好ましく、Rの2つが水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基(例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、又は、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)であることが特に好ましい。

また塗布性の観点からは、水酸基又は置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基が好ましい。酸素ガスを併用する際のエッチング耐性

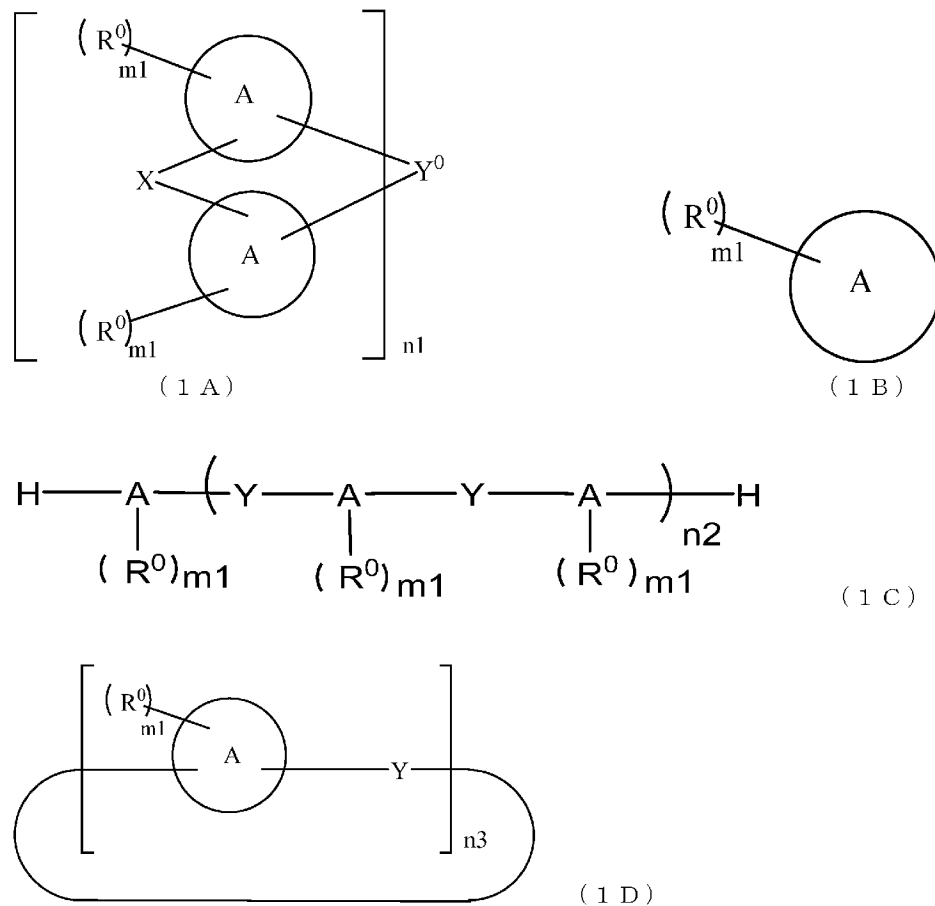
の観点からは、アミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数1～40のアミノ基が好ましい。

[0035] 更に耐熱性及びエッチング耐性を向上させる観点から、本実施形態の重合物は、さらに式(0)で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物に由来の構成単位を含むことが好ましい。式(0)で表されるモノマー由来の構成単位(x)と、他の共重合可能な化合物(y)に由来する構成単位とモル比(x:y)である、重合体が好ましく、19:81～99:1のモル比である、重合体がより好ましく、49:51～99:1のモル比である、重合体がさらに好ましく、79:21～91:19のモル比である、重合体が特に好ましい。式(0)で表されるモノマー由来の構成単位と、他の共重合可能な化合物とは、芳香環同士で直接結合していることが好ましい。

[0036] 他の共重合可能な化合物が、式(1A)～式(1D)で表されるモノマー又はヘテロ原子含有芳香族モノマーで構成される群から選ばれる、重合体であることが好ましい。

[0037]

[化10]



[0038] (式(1A))

式(1A)中、Xは各々独立して酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Y⁰は炭素数1～60の2n価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Y⁰は前記2n価の基であり、Aは各々独立してベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン又は縮合環であり、R⁰は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基又は水酸基であり、ここで、R⁰の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数

0～40のアミノ基であり、 m_1 は各々独立して1以上の整数であり、 n_1 は1～4の整数である。なお、 m_1 の上限値は特に限定はなく、Aが示す環構造におけるR⁰の結合可能部位の数に応じて変動する。このため、 m_1 の範囲は特に限定されるものではないが、例えば、 m_1 は各々独立して1～9の整数とすることができる。

[0039] 式(1A)中、Aは各々独立してベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン又は縮合環を示す。前記縮合体としては、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン及びフルオレンである、Aとしては、耐熱性と溶解性とを兼備する観点から、ナフタレン、アントラセン、ピレン及びフルオレンが好ましい。また更なる高溶解性の観点からは、ベンゼンが好ましい。

[0040] Xは、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示す。Xとしては、耐熱性の観点から、酸素原子が好ましい。またXとしては、溶解性及びエッチング耐性の観点から無架橋が好ましい。

[0041] Y⁰は、炭素数1～60の $2n_1$ 価の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、Y⁰は前記 $2n_1$ 価の基である。炭素数1～60の $2n$ 価の基とは、例えば、 $2n$ 価の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、置換基として、後述する種々の官能基を有するものであってもよい。また、 $2n$ 価の炭化水素基は、 $n=1$ のときには、炭素数1～60のアルキレン基、 $n=2$ のときには、炭素数1～60のアルカンテトライル基、 $n=3$ のときには、炭素数2～60のアルカンヘキサイル基、 $n=4$ のときには、炭素数3～60のアルカンオクタイル基のことを示す。該 $2n$ 価の炭化水素基としては、例えば、 $2n+1$ 価の炭化水素基と、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基とが結合した基等が挙げられる。ここで、脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

$2n+1$ 価の炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、3価のメチン基、エチン基等が挙げられる。

また、前記 2 n 価の炭化水素基は、二重結合、三重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数 6 ～ 59 のアリール基を有していてもよい。なお、Y^oはフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいてもよい。

[0042] 本実施形態において、該 2 n 価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数 6 ～ 40 のアリール基を含んでいてもよい。さらに、該 2 n 価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0043] 本実施形態において 2 n 価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、2 n 価の基が炭素数 6 ～ 60 のアリール基を有することが特に好ましい。

[0044] 2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ～ 60 の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基、シクロヘキサレンジイル基、シクロドデカンジイル基、ジシクロペンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、アダマンタンジイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ビフェニルトリイル基、アントラセントリイル基、ピレントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロドデカントリイル基、ジシクロペンタントリイル基、トリシクロデカントリイル基、アダマンタントリイル基、ベンゼ

ンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ビフェニルテトライル基、アントラセンテトライル基、ピレンテトライル基、シクロヘキサントテトライル基、シクロドデカントテトライル基、ジシクロペンタンテトライル基、トリシクロドデカントテトライル基、アダマンタンテトライル基等が挙げられる。

[0045] 式(1A)中、R^oは1価の基であり、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、炭素数0～40のアミノ基、ハロゲン原子、チオール基、ニトロ基、カルボキシル基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。ここで、R^oの少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。

[0046] 炭素数1～40のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレニル基、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、ベンジル基及びフェネチル基が好ましく、メチル基及びベンジル基がより好ましい。

炭素数6～40のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、ペリレン基等が挙げられる。フェニル基が好ましい。

炭素数2～40のアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、エチニル基、プロペニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。エチニル基が好ましい。

炭素数2～40のアルキニル基としては、以下に限定されないが、例えば、等が挙げられる。アセチレン基、エチニル基、エチニル基が好ましい。

炭素数1～40のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば

、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ等が挙げられる。メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

炭素数0～40のアミノ基としては、以下に限定されないが、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ等が挙げられる。アミノ基、メチルアミノ基及びジメチルアミノ基が好ましい。

[0047] m_1 は各々独立して1～9の整数である。溶解性の観点から、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、原料入手性の観点から、1～2が更に好ましい。

[0048] n_1 は1～4の整数である。溶解性の観点から、1～2が好ましく、原料入手性の観点から、1が更に好ましい。

[0049] (式(1B))

式(1B)中、A、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義である。また、式(1B)において、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。なお、式(1B)において、Aは縮合環であることが好ましい。

[0050] (式(1C))

式(1C)中、Yは炭素数1～60の $2n_2$ 価の基であり、 n_2 は1～500の整数であり、A、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義である。また、式(1C)において、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。

[0051] 式(1C)中、Yは、炭素数1～60の2価の基又は単結合である。炭素数1～60の2価の基とは、例えば、2価の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、置換基として、後述する種々の官能基を有するものであってもよい。また、2価の炭化水素基は、炭素数1～60のアルキレン基のことを示す。該2価の炭化水素基としては、例えば、2価の炭化水素基と、直鎖状炭化

水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基とが結合した基等が挙げられる。ここで、脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

2価の炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、3価のメチン基、エチン基等が挙げられる。

また、前記2価の炭化水素基は、二重結合、三重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数6～59のアリール基を有していてもよい。なお、Yはフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいてもよい。

[0052] 本実施形態において、該2価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数6～40のアリール基を含んでいてもよい。さらに、該2価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0053] 本実施形態において2価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、2価の基が炭素数6～60のアリール基を有することが特に好ましい。

[0054] 2価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

2価の基に含まれ得る置換基であって、脂環式炭化水素基及び炭素数6～60の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基、シクロヘキサレンジイル基、シク

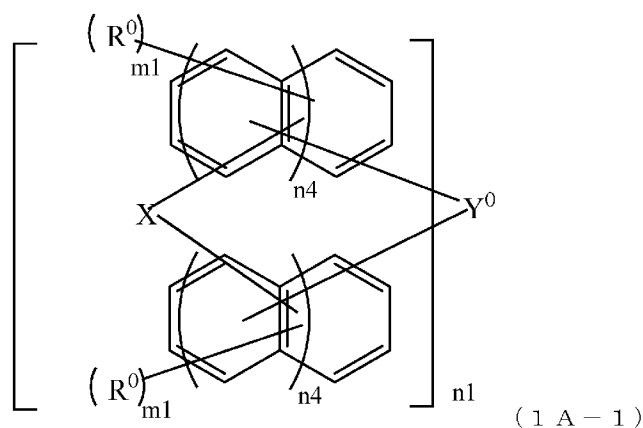
ロドデカンジイル基、ジシクロペンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、アダマンタンジイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ビフェニルトリイル基、アントラセントリイル基、ピレントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロドデカントリイル基、ジシクロペンタントリイル基、トリシクロデカントリイル基、アダマンタントリイル基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ビフェニルテトライル基、アントラセンテトライル基、ピレンテトライル基、シクロヘキサントテトライル基、シクロドデカントテトライル基、ジシクロペンタントテトライル基、トリシクロデカントテトライル基、アダマンタントテトライル基等が挙げられる。

[0055] (式(1D))

式(1D)中、 n_3 は1～10の整数であり、Yは、前記式(1C)において説明したものと同義であり、A、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義である。また、式(1D)において、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。

[0056] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1A)で示される化合物が、下記式(1A-1)で示される化合物である重合体が好ましい。

[0057] [化11]

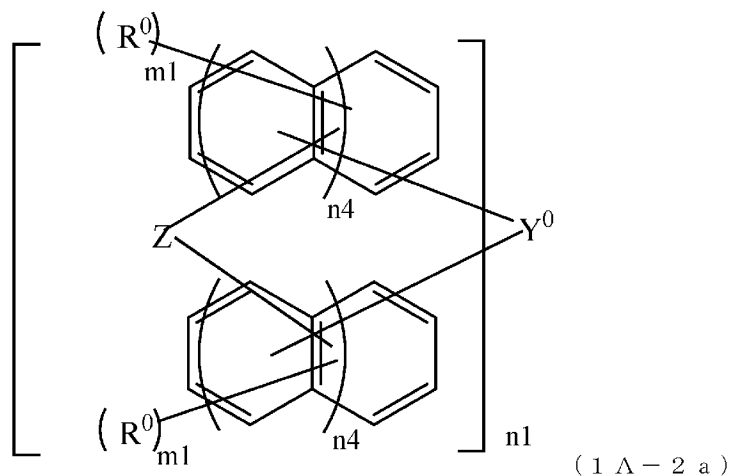


[0058] 式(1A-1)中、 n_4 は、各々独立して0～3の整数であり、X、 Y^0 、

R^0 、 $m1$ 及び $n1$ は、前記式 (1A) において説明したものと同義である。

[0059] 更なる耐熱性及びエッチング耐性向上の観点から、式 (1A-1) で示される化合物が、下記式 (1A-2a) で示される化合物である重合体がより好ましい。

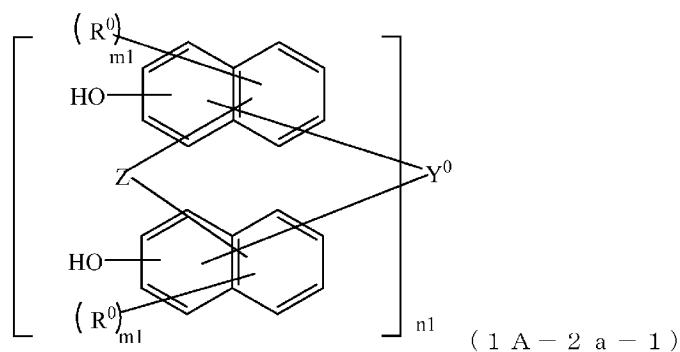
[0060] [化12]



[0061] 式 (1A-2a) 中、 Z は、各々独立して酸素原子又は硫黄原子であり、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 、 $n1$ 及び $n4$ は、前記式 (1A-1) において説明したものと同義である。

[0062] 更なる耐熱性及びエッチング耐性向上の観点から、式 (1A-2a) で示される化合物が、下記式 (1A-2a-1) で示される化合物である重合体がより好ましい。

[0063] [化13]

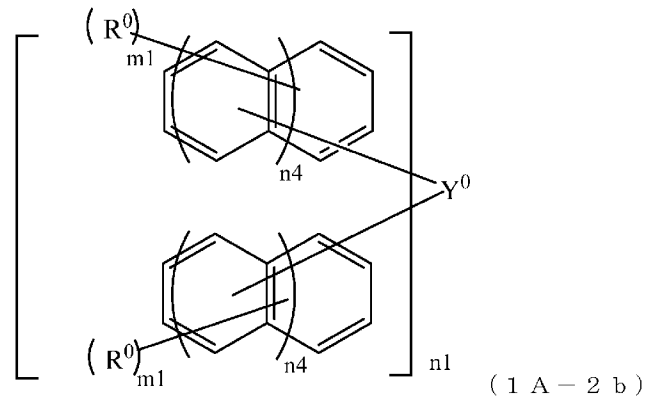


[0064] 式 (1A-2a-1) 中、 Z 、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 及び $n1$ は、前記式 (1A

－ 2 a) において説明したものと同義である。

[0065] 更なる溶解性向上の観点から、式 (1 A－ 1) で示される化合物が、下記式 (1 A－ 2 b) で示される化合物である重合体がより好ましい。

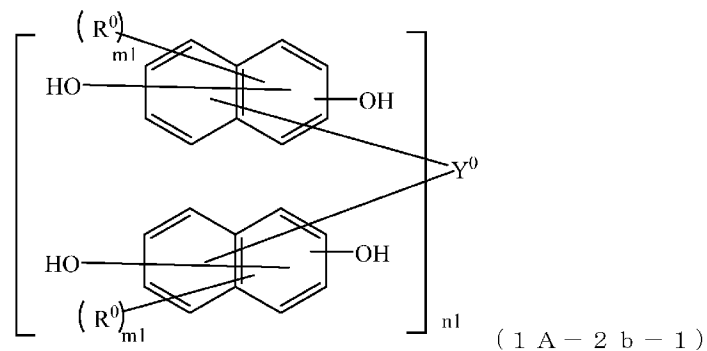
[0066] [化14]



[0067] 式 (1 A－ 2 b) 中、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 、 $n1$ 及び $n4$ は、前記式 (1 A－ 1) において説明したものと同義である。

[0068] 式 (1 A－ 2 b) で示される化合物が、下記式 (1 A－ 2 b－ 1) で示される化合物である重合体がより好ましい。

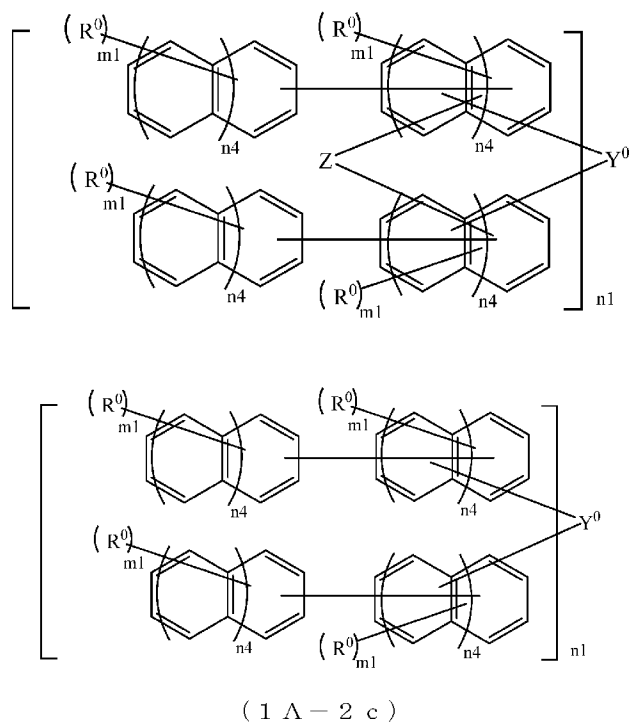
[0069] [化15]



[0070] 式 (1 A－ 2 b－ 1) 中、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 及び $n1$ は、前記式 (1 A－ 2 b) において説明したものと同義である。

[0071] 更なる溶解性、耐熱性及びエッチング耐性向上の観点から、式 (1 A－ 1) で示される化合物が、下記式 (1 A－ 2 c) で示される少なくとも一つの化合物である重合体がより好ましい。

[0072] [化16]

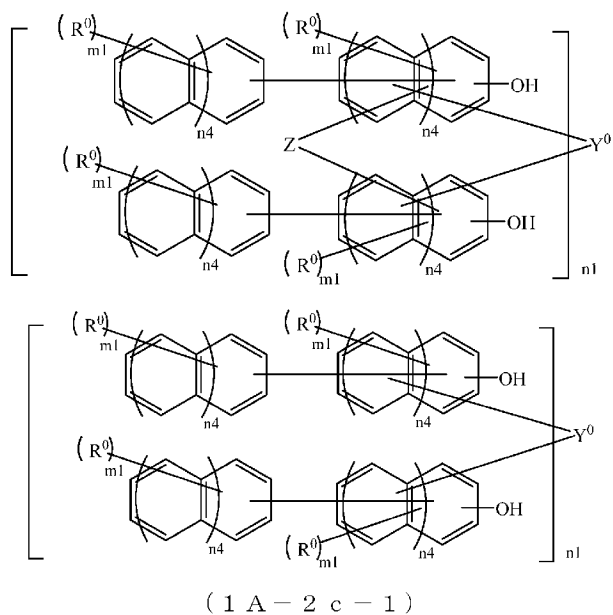


[0073] 式 (1 A - 2 c) 中、Z は、各々独立して酸素原子又は硫黄原子であり、
Y⁰、R⁰、m 1、n 1 及び n 4 は、前記式 (1 A - 1) において説明したものと同義である。

[0074] 式 (1 A - 2 c) で示される化合物が、下記式 (1 A - 2 c - 1) で示される少なくとも一つの化合物である重合体がより好ましい。

[0075]

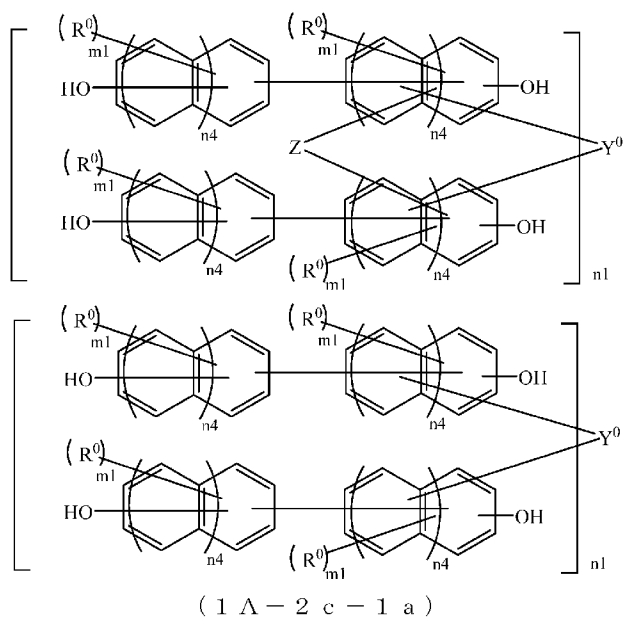
[化17]



[0076] 式 (1 A - 2 c - 1) 中、Z、Y⁰、R⁰、m1、n1及びn4は、前記式 (1 A - 2 c - 1) において説明したものと同義である。

[0077] 式 (1 A - 2 c - 1) で示される化合物が、下記式 (1 A - 2 c - 1 a) で示される少なくとも一つの化合物である重合体がさらに好ましい。

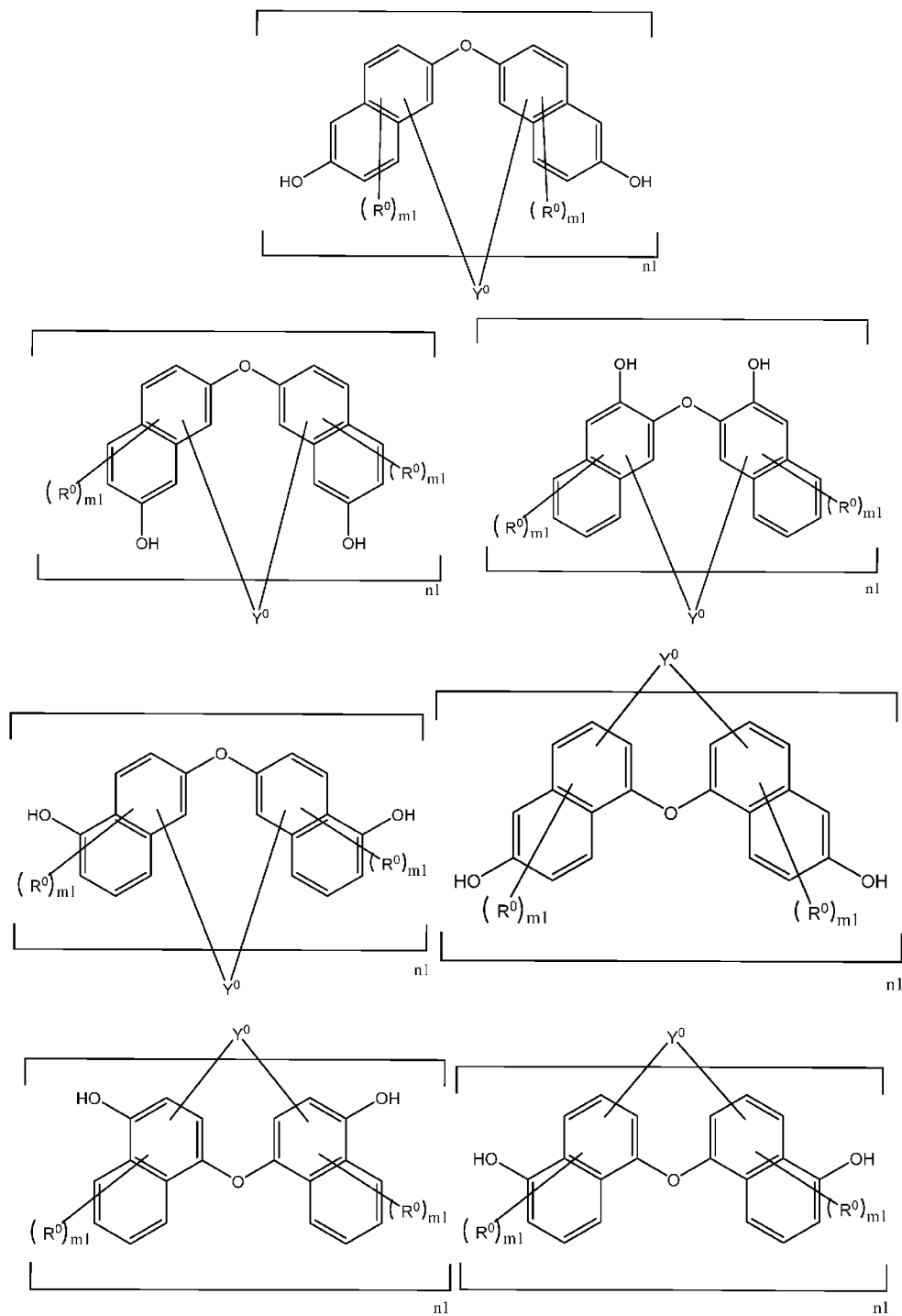
[0078] [化18]



[0079] 式(1A-2c-1a)中、Z、Y⁰、R⁰、m1、n1及びn4は、前記式(1A-2c-1)において説明したものと同義である。

[0080] 式(1A-2a-1)で示される化合物が、下記式(1A-3a)で示される少なくとも一つの化合物である重合体がさらに好ましい。

[0081] [化19]



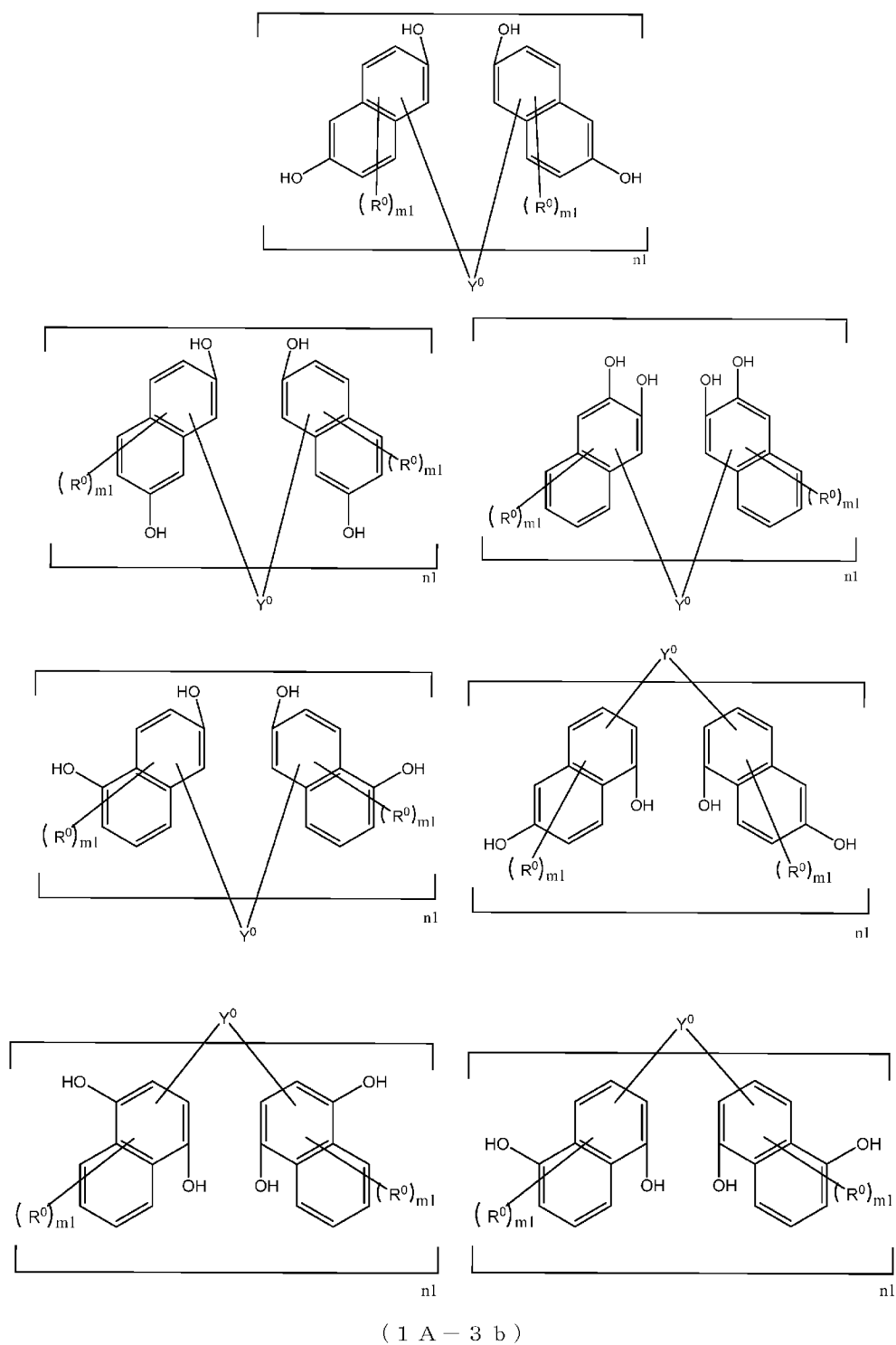
(1A-3a)

[0082] 式 (1 A-3 a) 中、 Y^0 、 R^0 、 m_1 及び n_1 は、前記式 (1 A-2 a) において説明したものと同義である。

[0083] 式 (1 A-2 b-1) で示される化合物が、下記式 (1 A-3 b) で示される少なくとも一つの化合物である重合体がさらに好ましい。

[0084]

[化20]

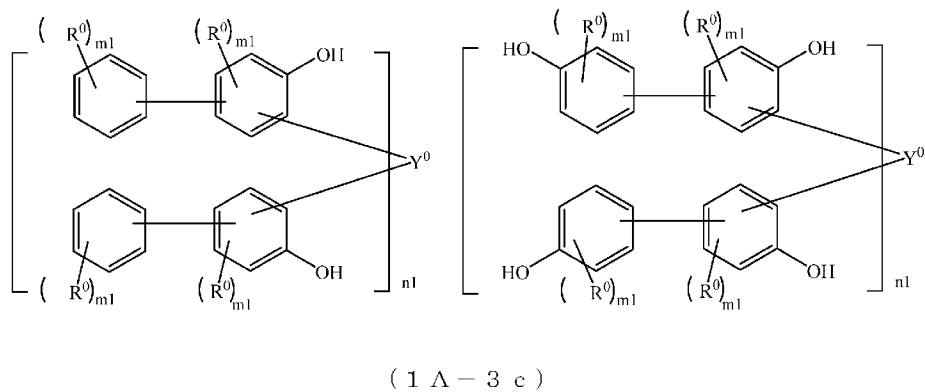


[0085] 式(1A-3b)中、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 及び $n1$ は、前記式(1A-2a-1)において説明したものと同義である。

[0086] 式(1A-2c-1)で示される化合物が、下記式(1A-3c)で示さ

れる少なくとも一つの化合物である重合体がさらに好ましい。

[0087] [化21]



[0088] 式 (1 A - 3 c) 中、 Y^0 、 R^0 、 $m1$ 及び $n1$ は、前記式 (1 A - 2 a - 1) において説明したものと同義である。

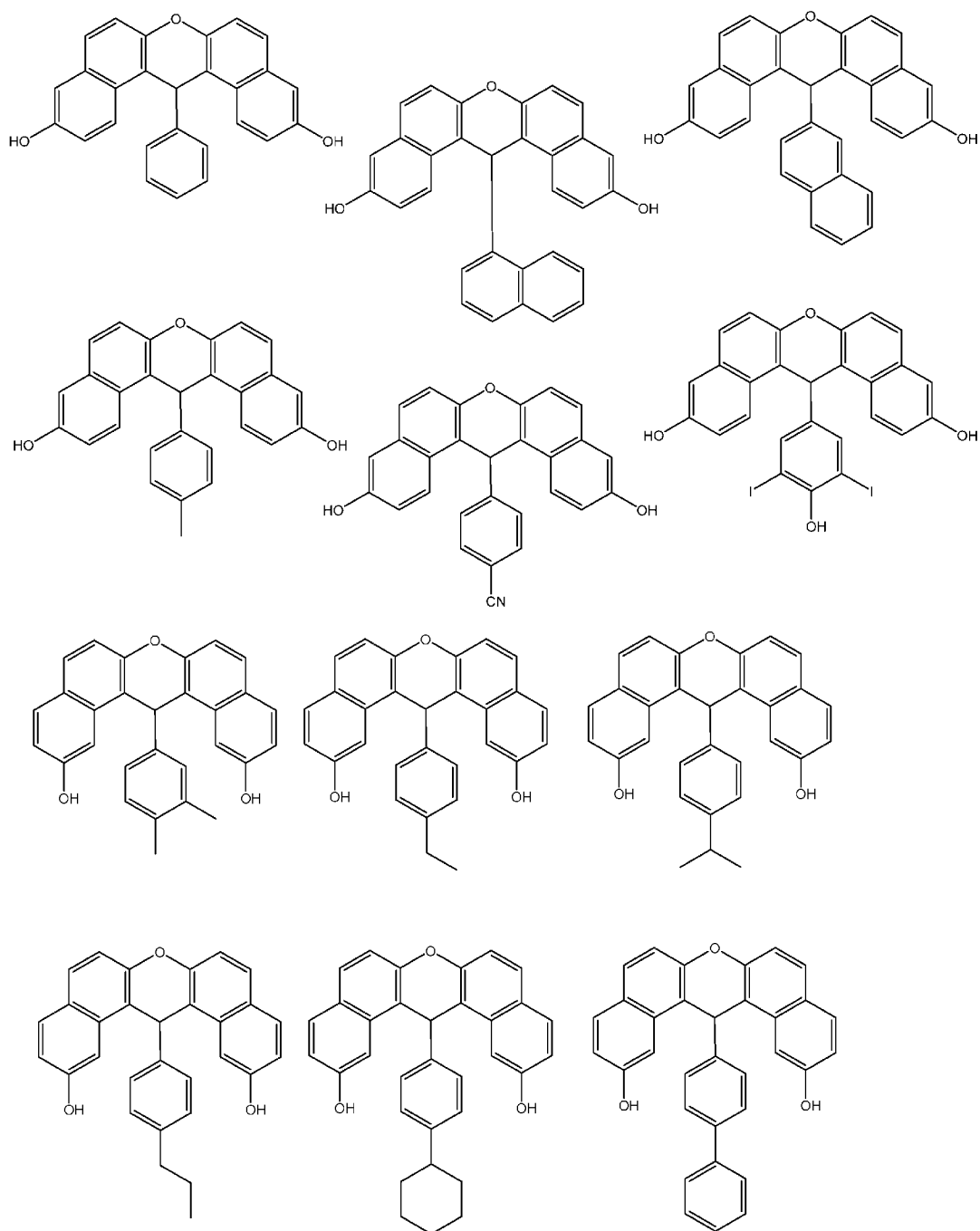
[0089] 更なる溶解性、耐熱性及びエッチング耐性向上の観点から、上述の各式において、前記 Y^0 が、「 $R^A - R^B$ 」で表される基であることが好ましい。ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が 6 ~ 40 のアリール基であることが好ましい。

[0090] 平坦化性の観点から、上述の各式において、前記 $n1$ が、1 ~ 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

[0091] 式 (1 A) で示される化合物は特に限定されないが、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

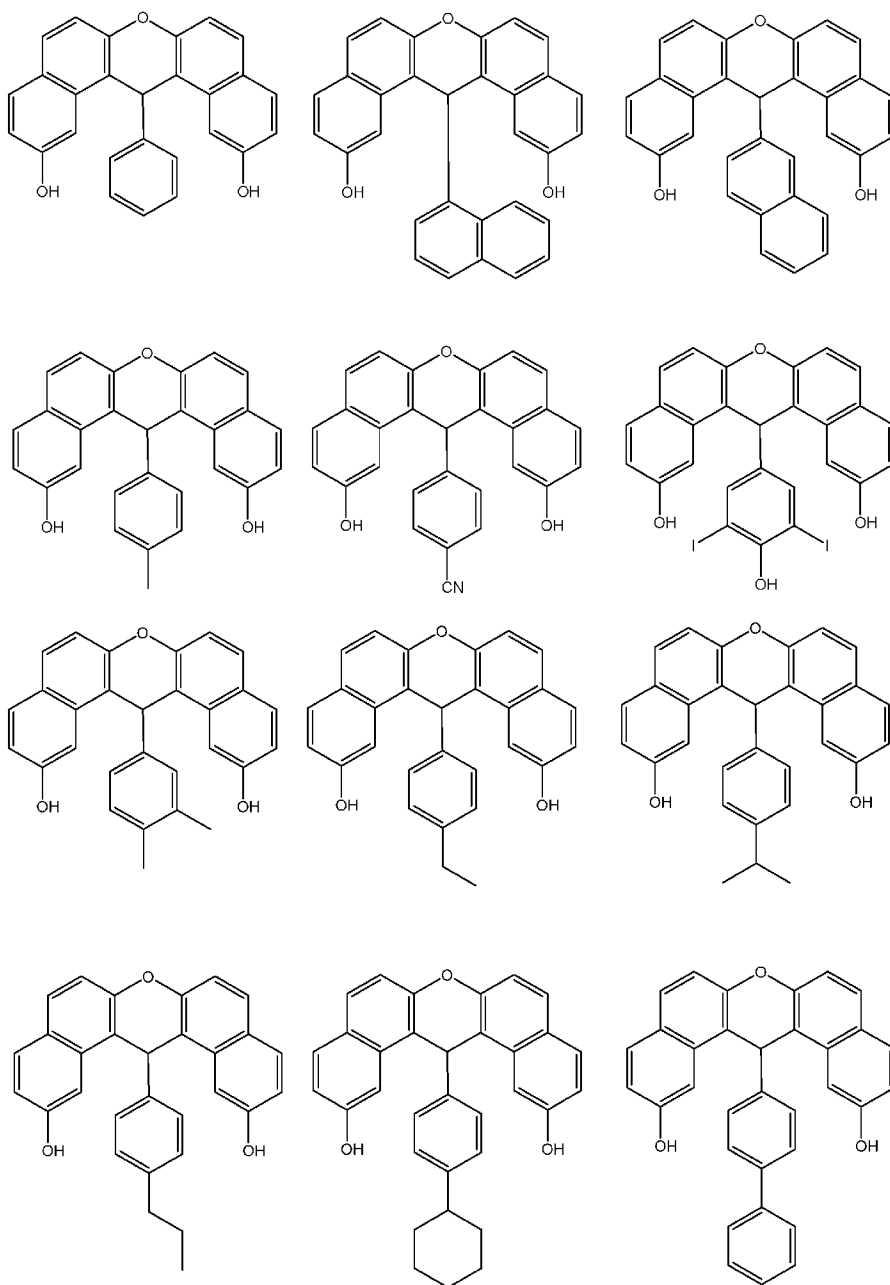
[0092]

[化22]



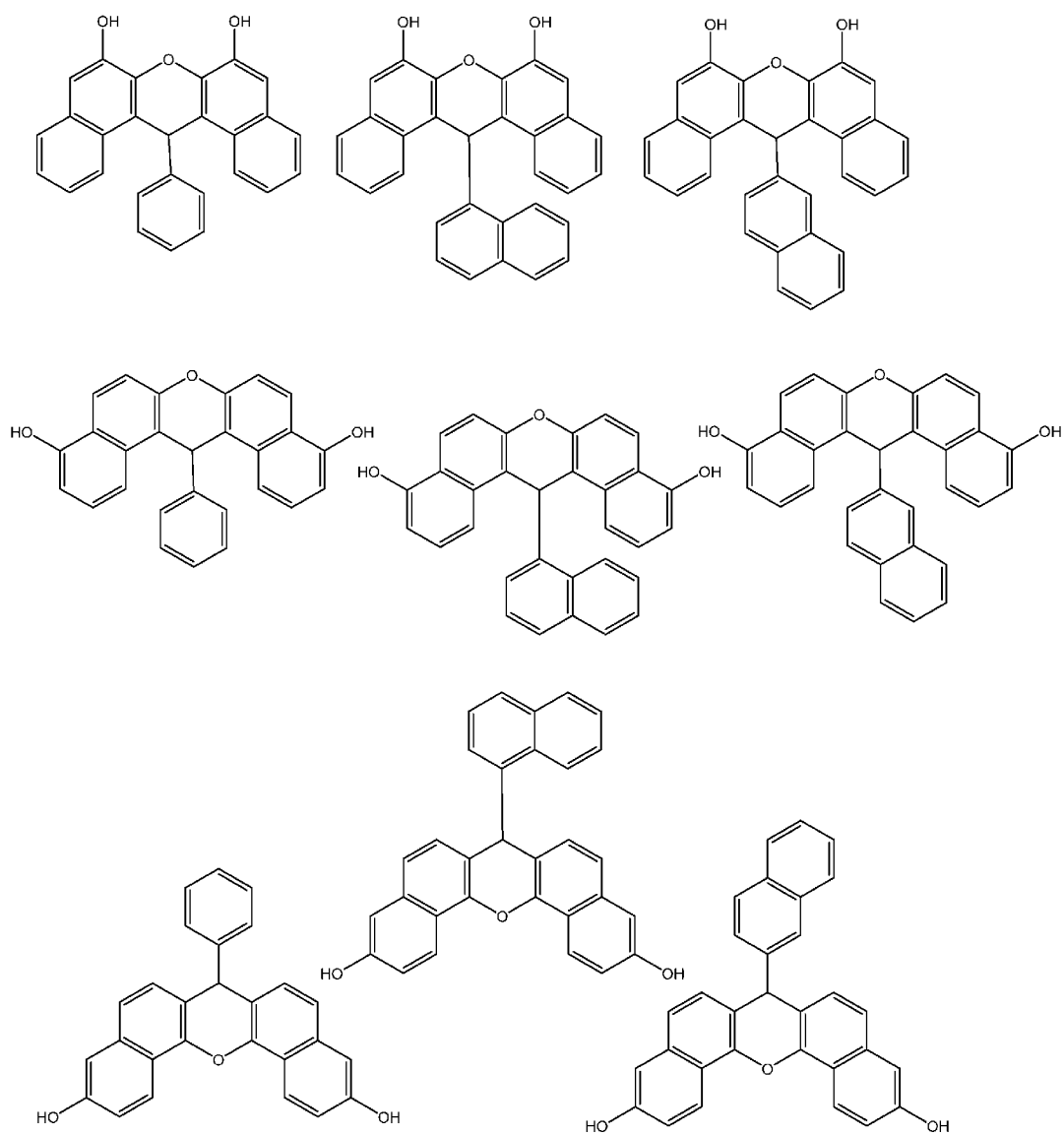
[0093]

[化23]



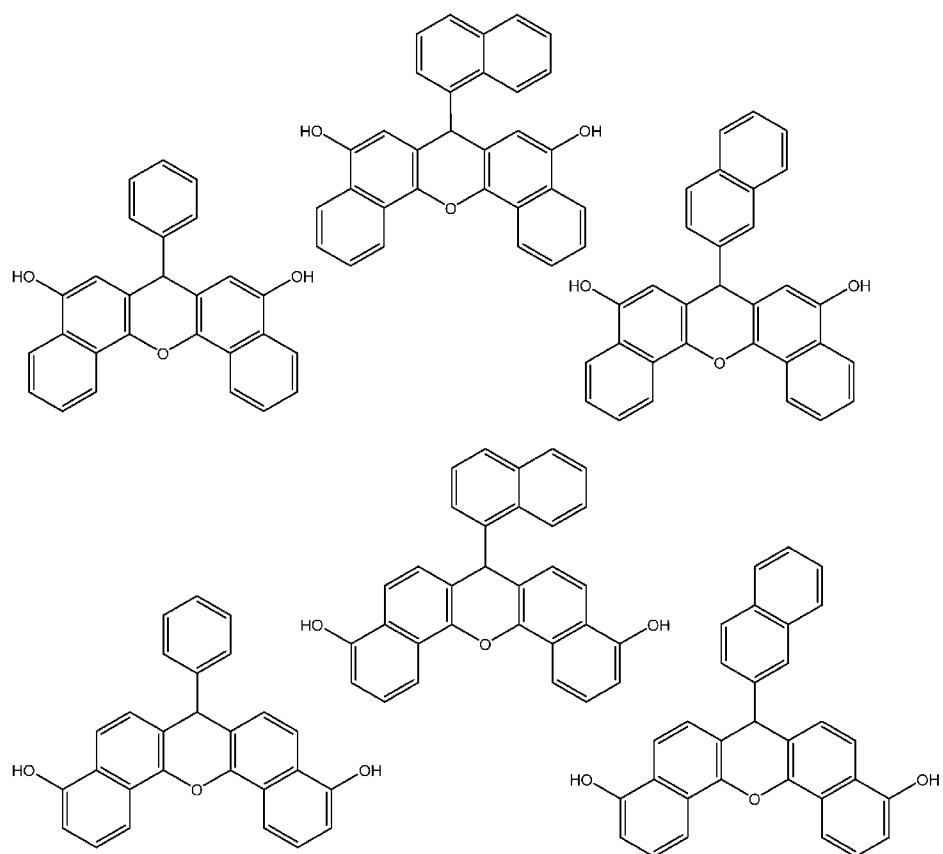
[0094]

[化24]



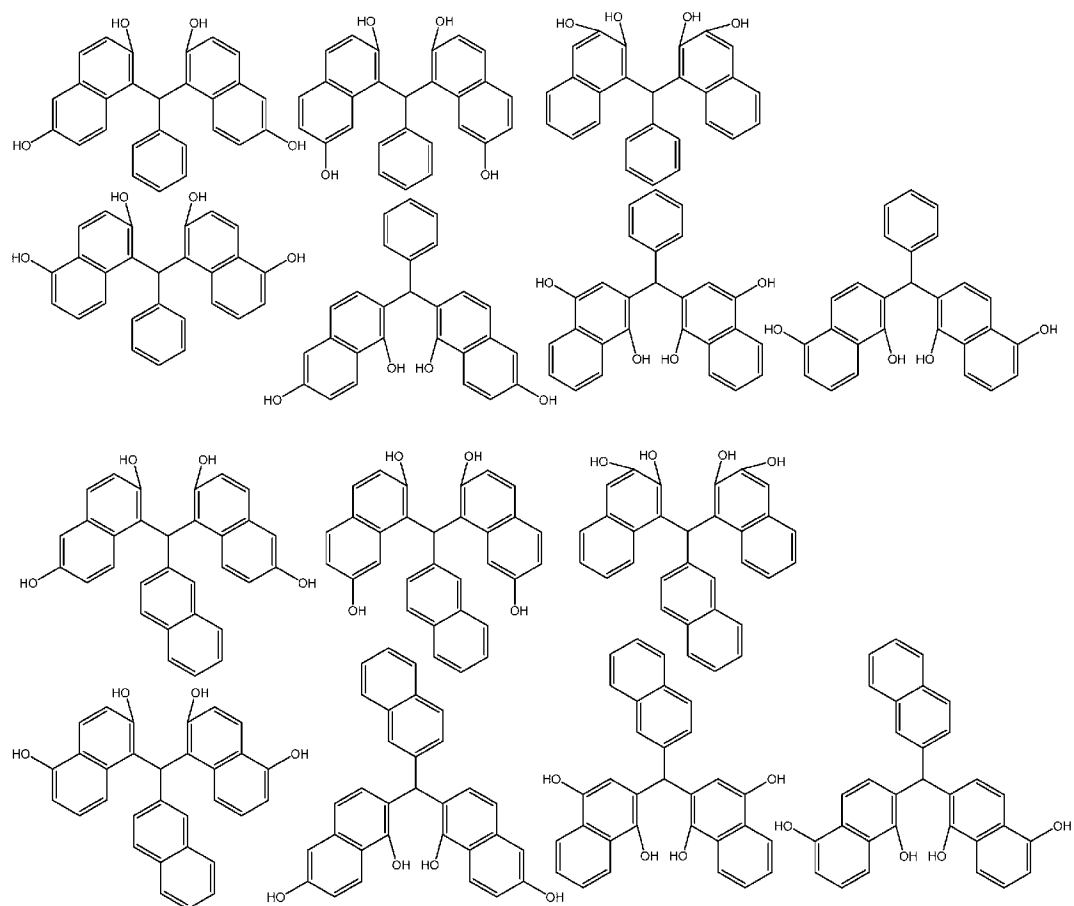
[0095]

[化25]



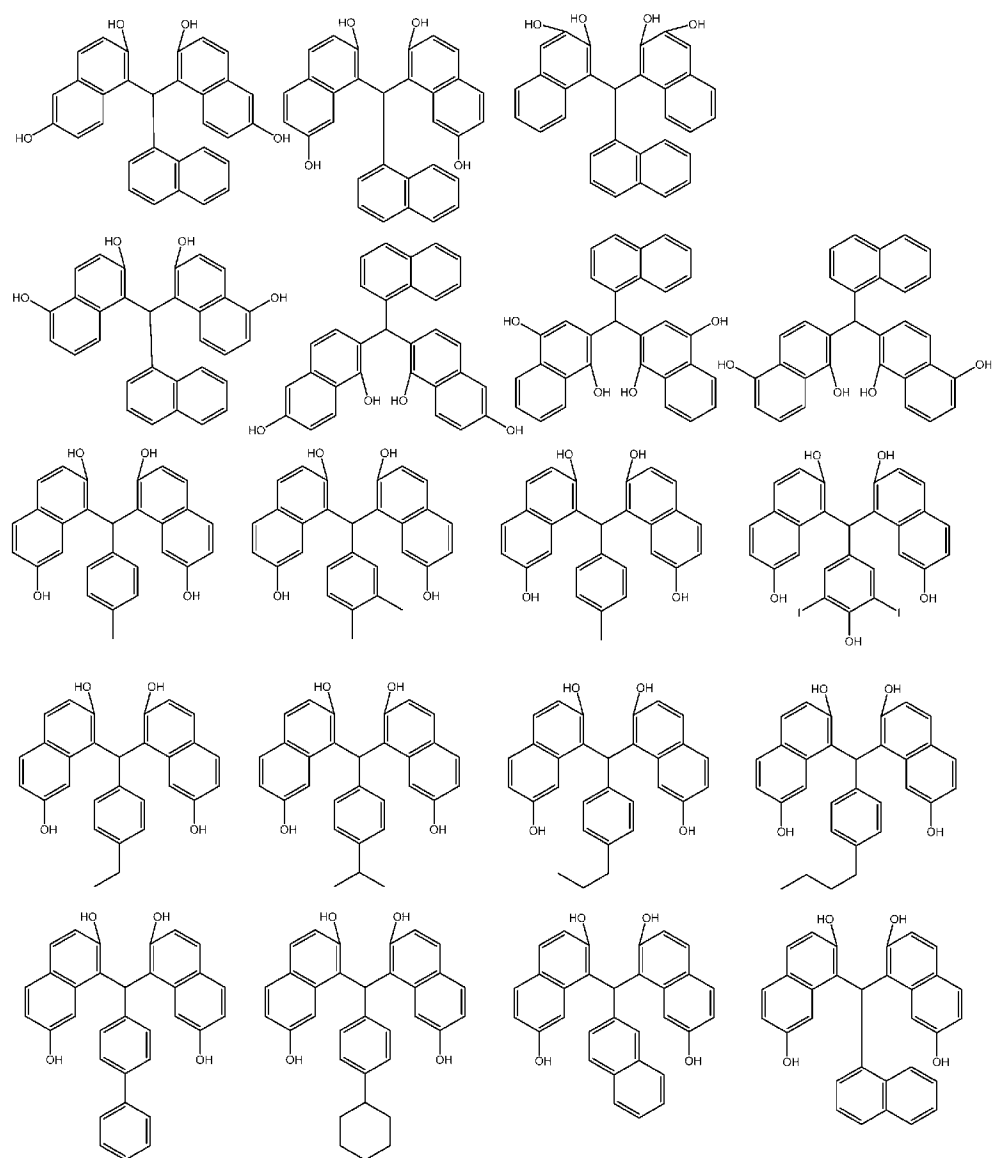
[0096]

[化26]



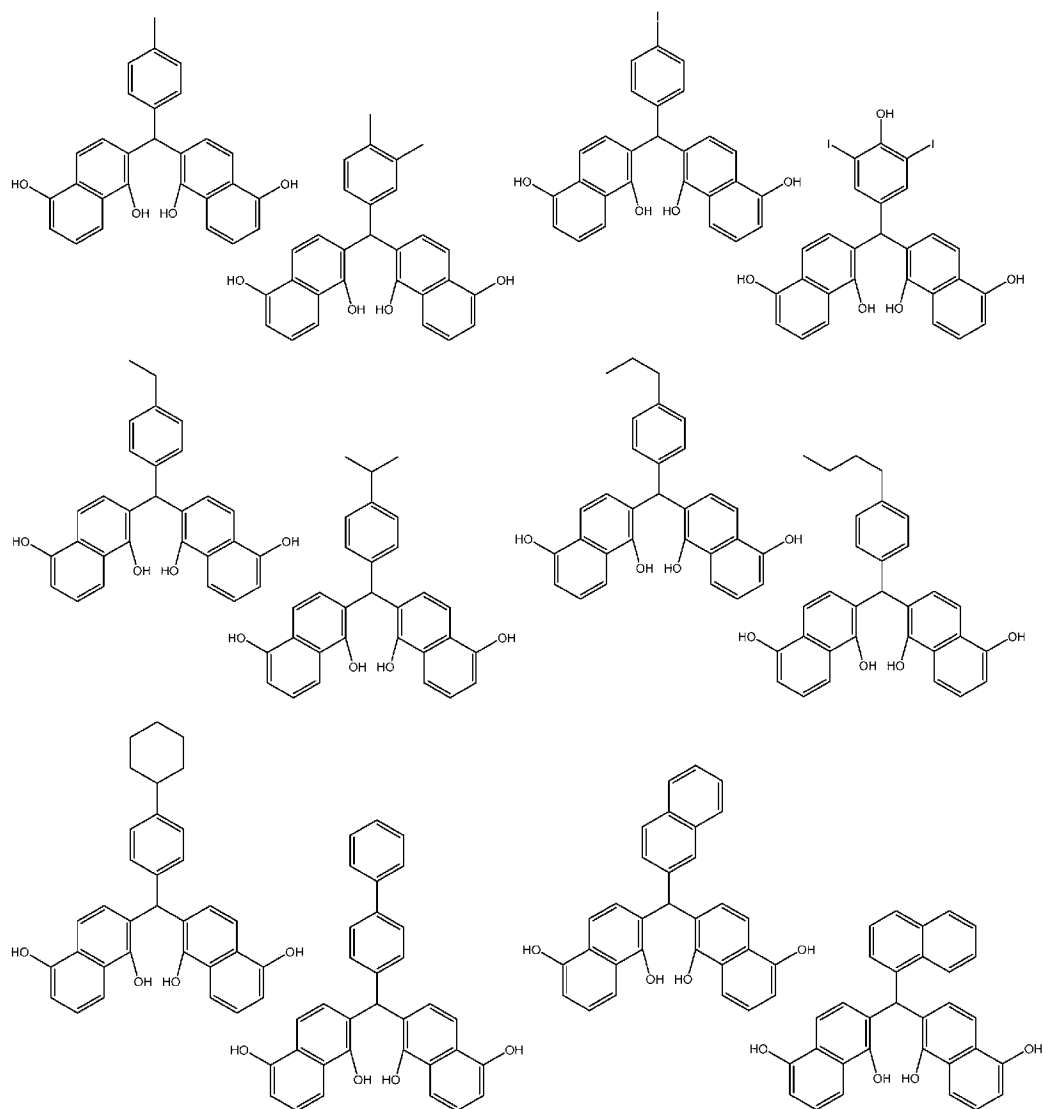
[0097]

[化27]



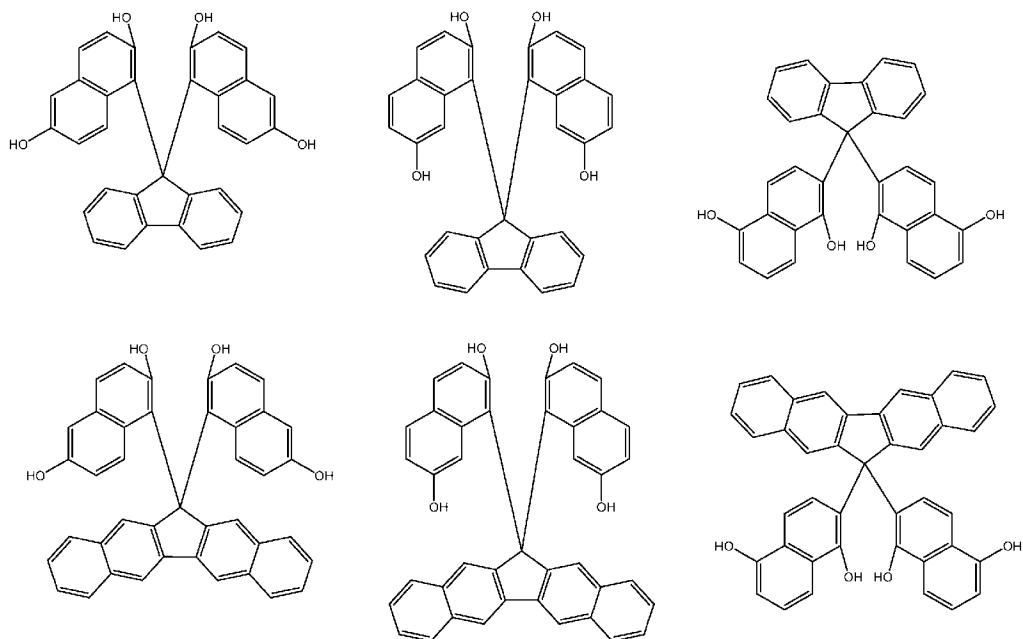
[0098]

[化28]

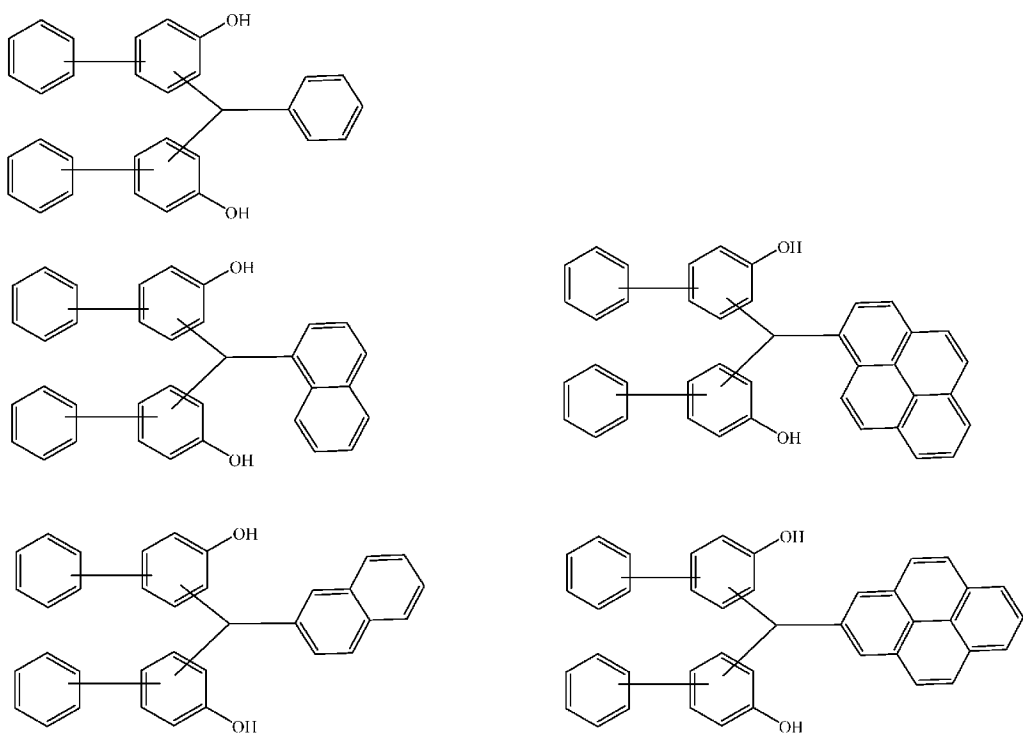


[0099]

[化29]

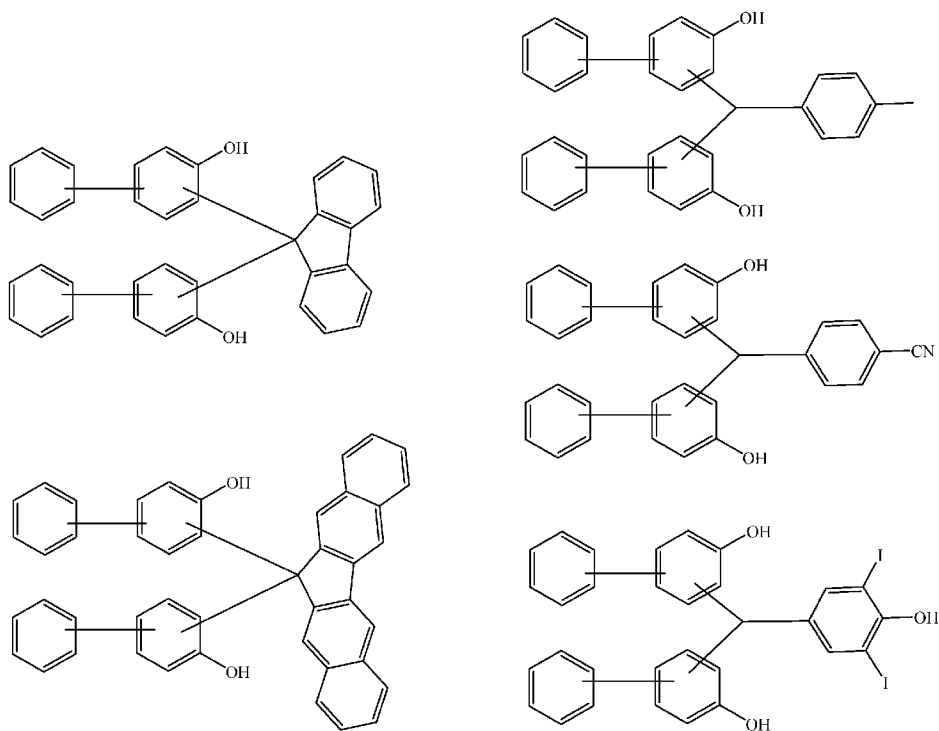


[0100] [化30]

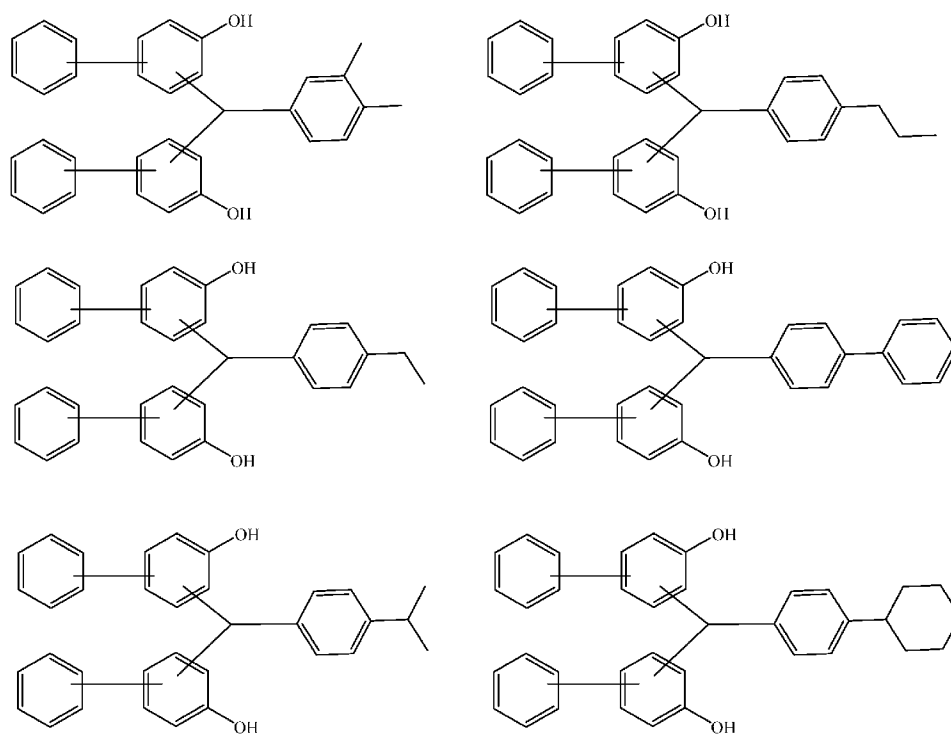


[0101]

[化31]

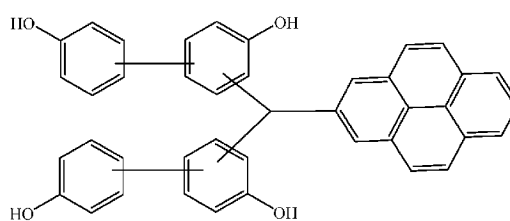
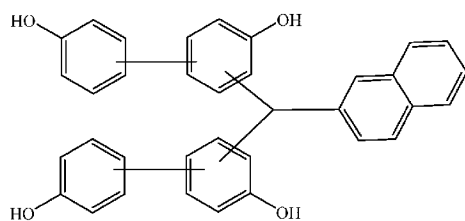
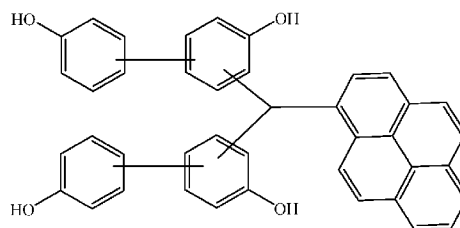
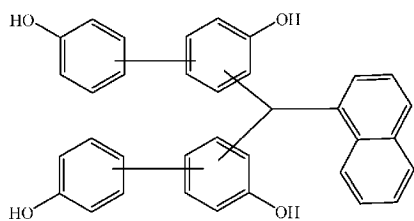
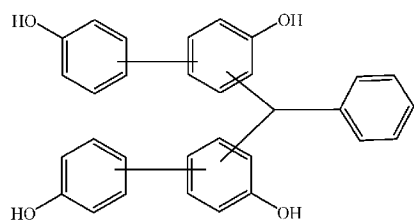


[0102] [化32]



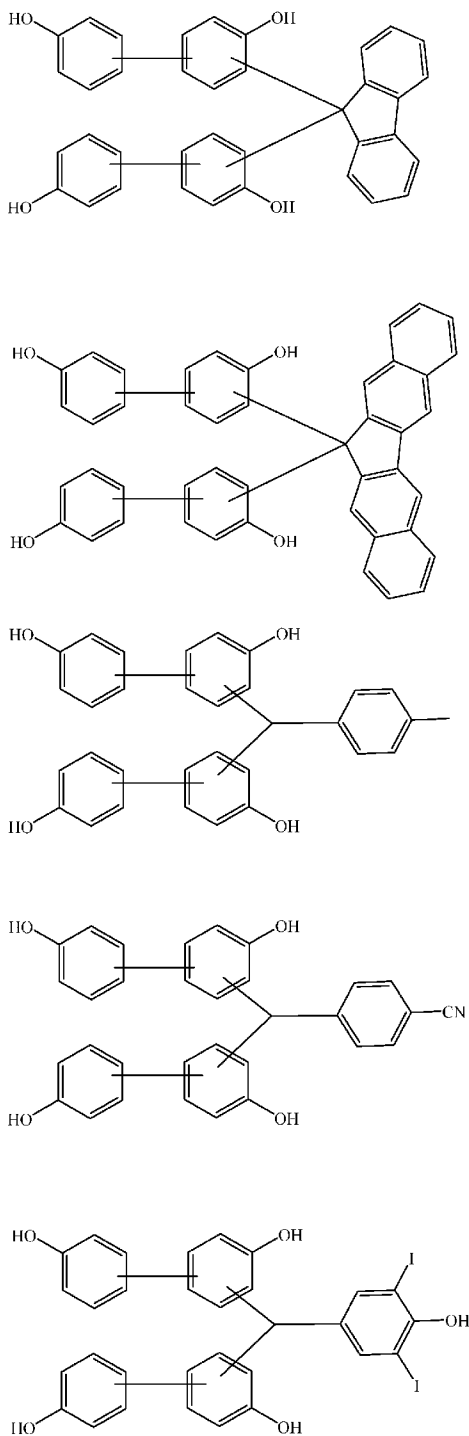
[0103]

[化33]



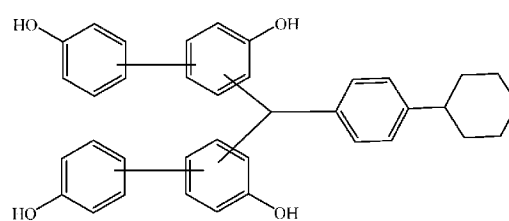
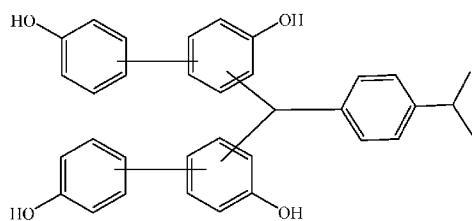
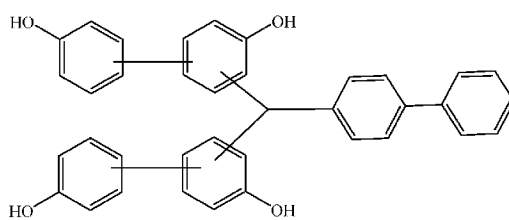
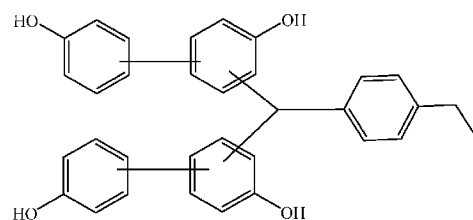
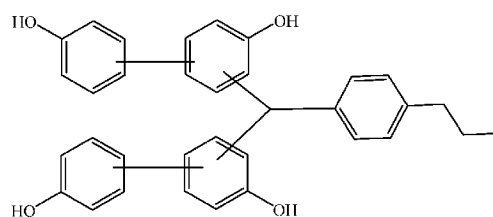
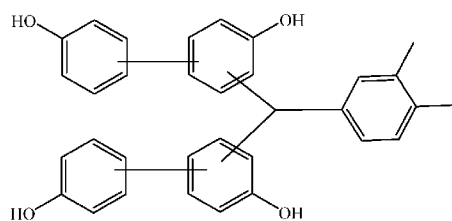
[0104]

[化34]



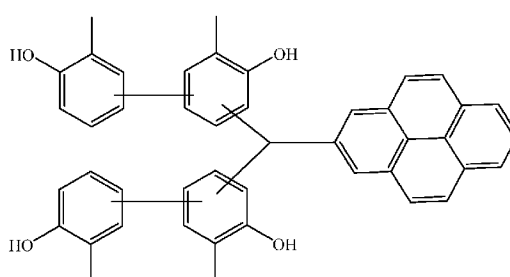
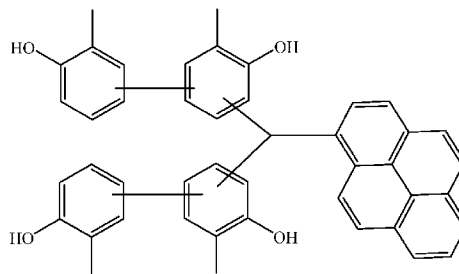
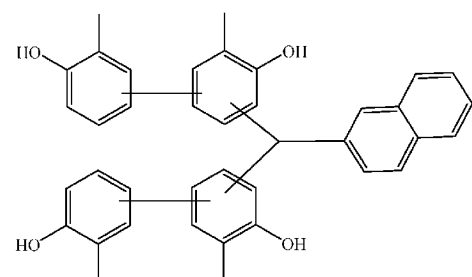
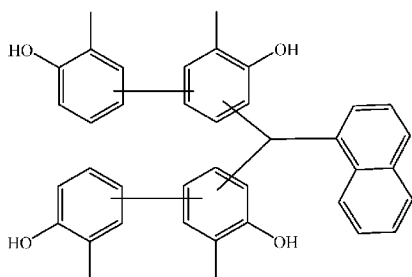
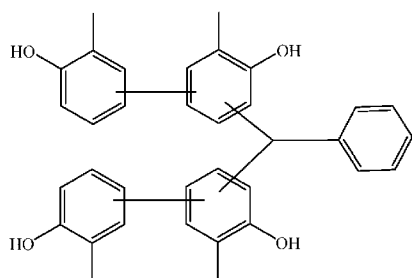
[0105]

[化35]



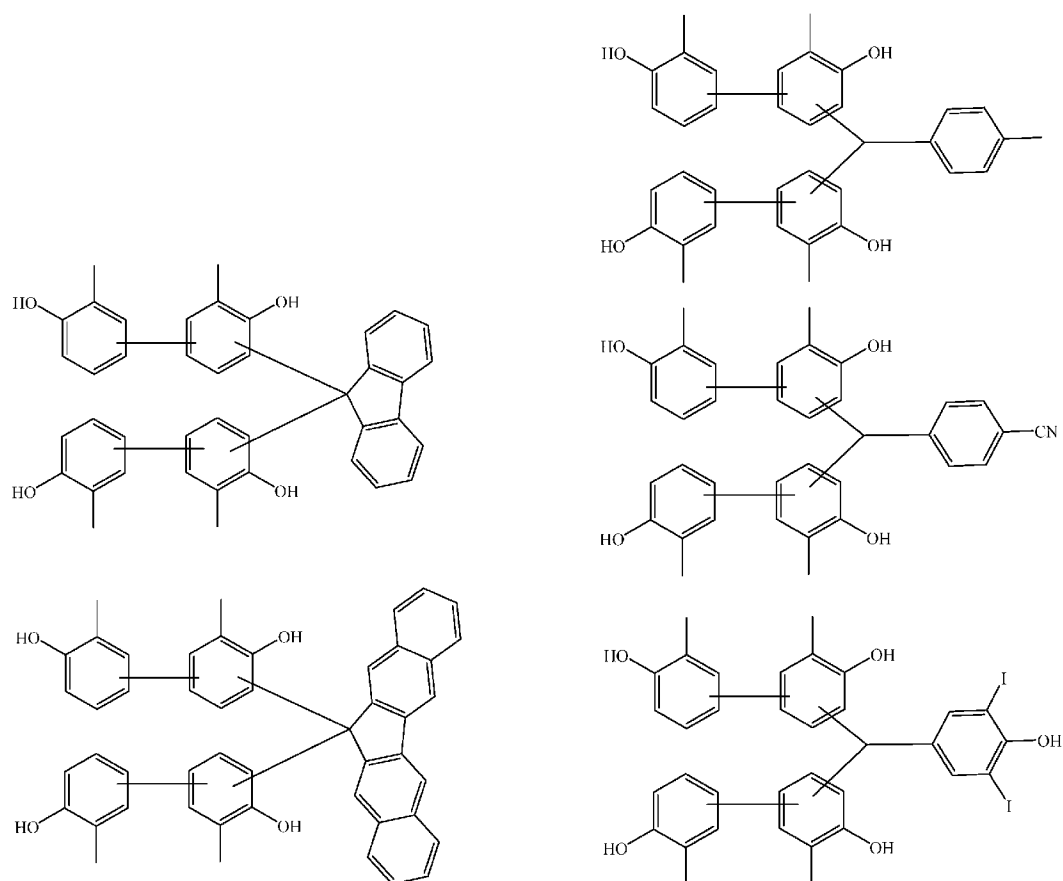
[0106]

[化36]



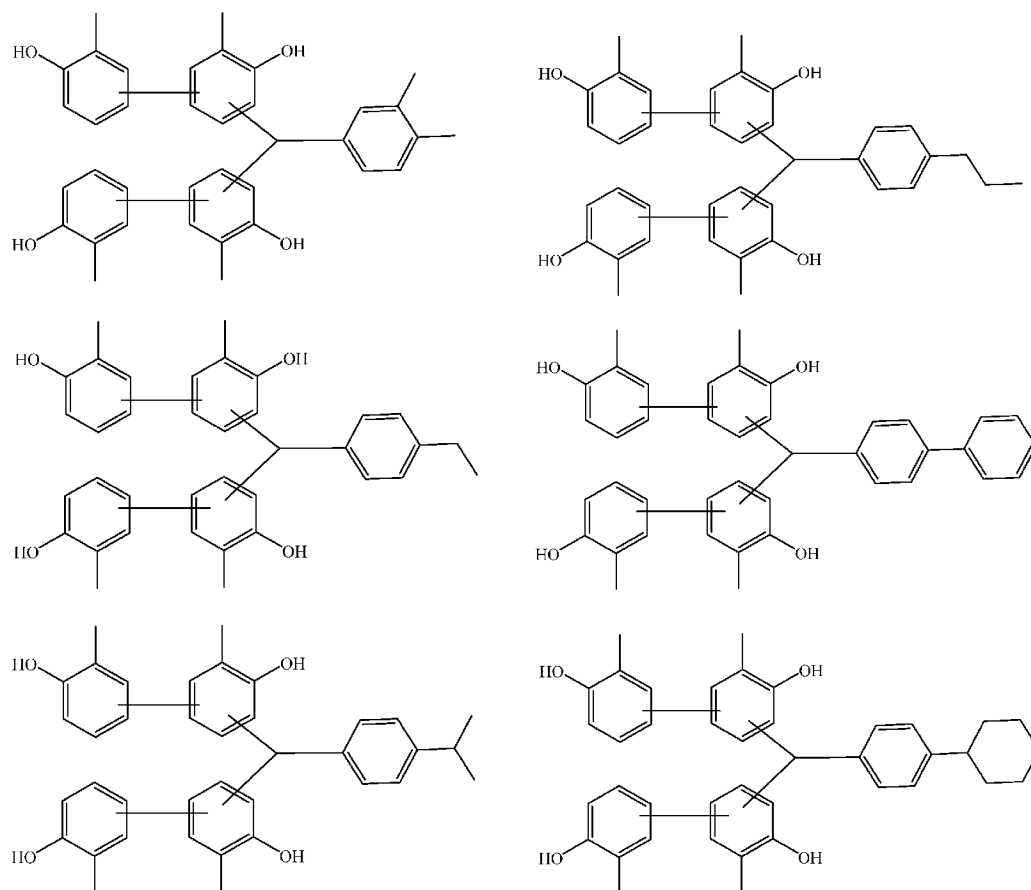
[0107]

[化37]



[0108]

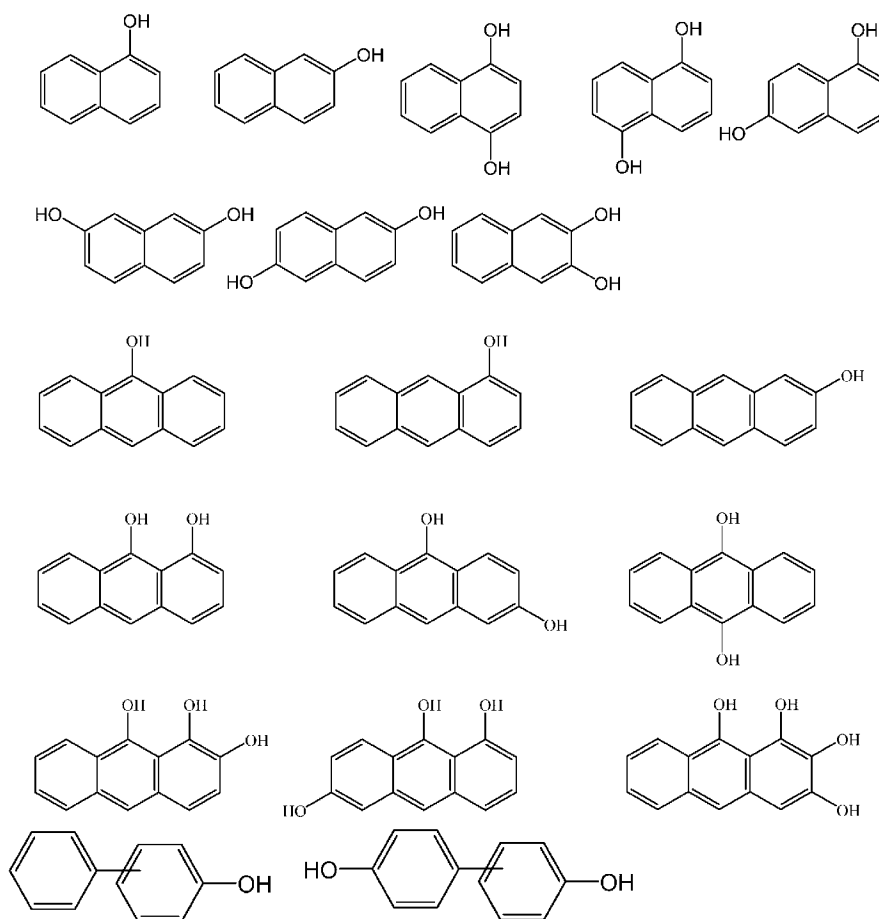
[化38]



[0109] 式(1B)で示される化合物は特に限定されないが、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

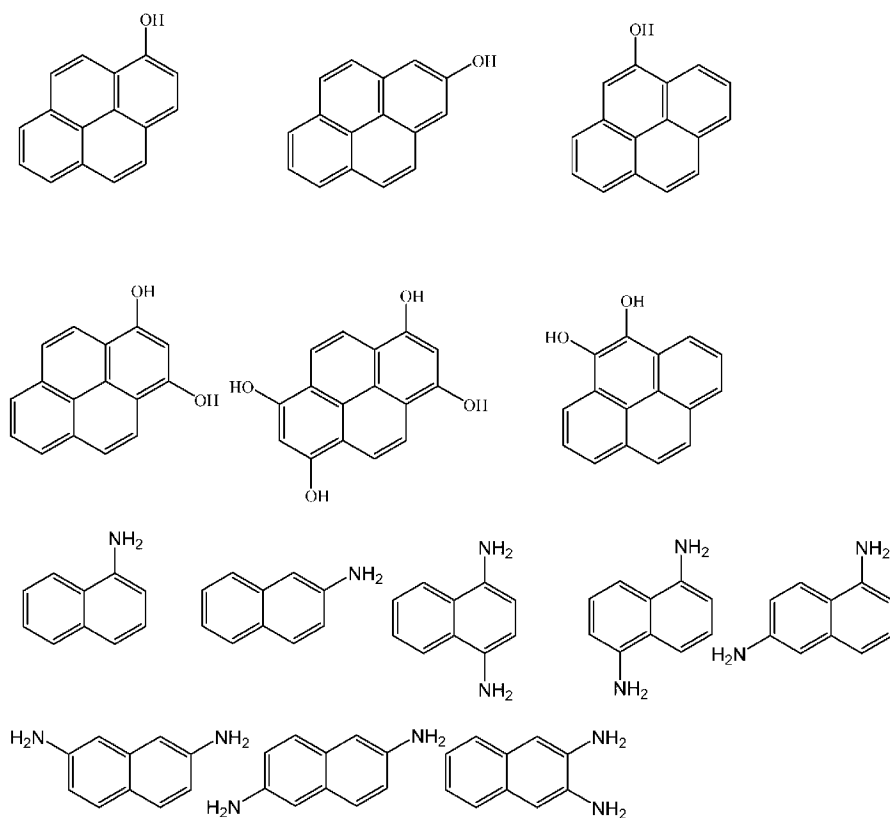
[0110]

[化39]

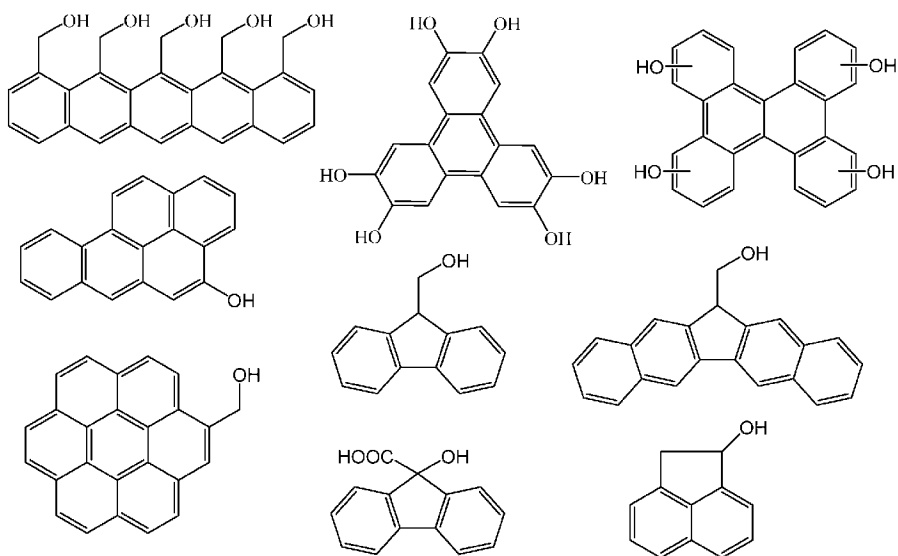


[0111]

[化40]



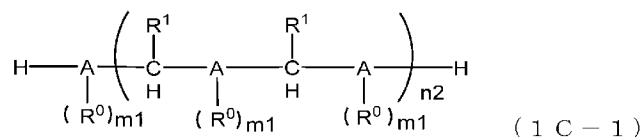
[0112] [化41]



[0113] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式（１Ｃ）で示される化合物が、下記式（１Ｃ－１）で示される化合物である重合体が好ましい

。

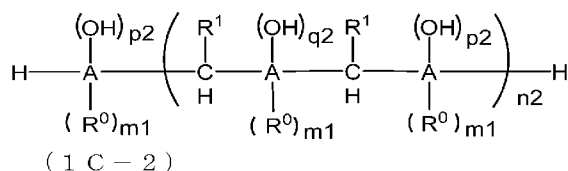
[0114] [化42]



(式(1C-1)中、R¹は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基であり、A、R⁰、m₁、n₂は、前記式(1C)において説明したものと同義であり、R⁰の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

[0115] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1C-1)で示される化合物が、下記式(1C-2)で示される化合物である重合体が好ましい。

[0116] [化43]

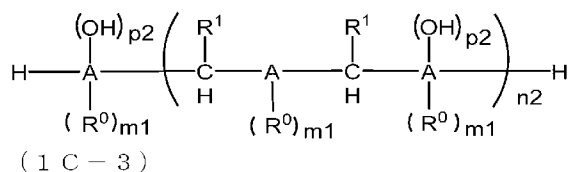


(式(1C-2)中、p₂は、各々独立して1～4の整数であり、q₂は、各々独立して0～4の整数であり、R¹、A、R⁰、m₁及びn₂は、前記式(1C-1)において説明したものと同義であり、R⁰の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

[0117] 更なる耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1C-2)で示さ

れる化合物が、下記式（１Ｃ－３）で示される化合物である重合体が好ましい。

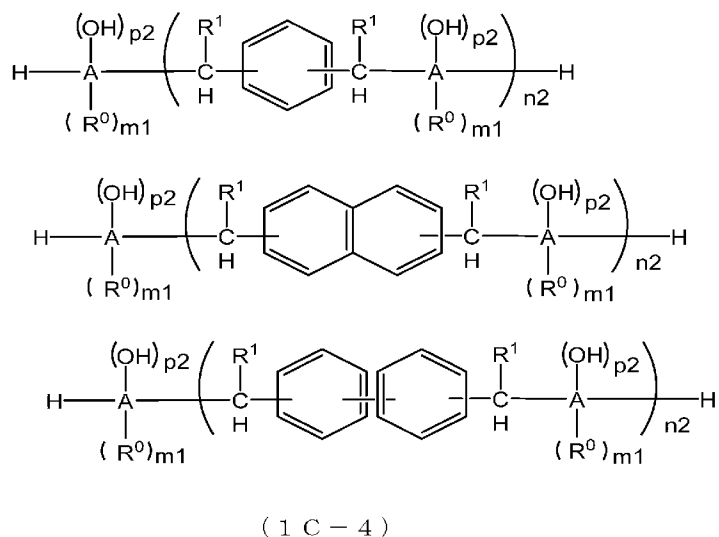
[0118] [化44]



（式（１Ｃ－３）中、 R^1 、 A 、 R^0 、 $m1$ 、 $n2$ 及び $p2$ は、前記式（１Ｃ－２）において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも１つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数０～４０のアミノ基である。）

[0119] 更なる耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式（１Ｃ－３）で示される化合物が、下記式（１Ｃ－４）で示される少なくとも一つの化合物である重合体が好ましい。

[0120] [化45]



（式（１Ｃ－４）中、 R^1 、 A 、 R^0 、 $m1$ 、 $n2$ は、前記式（１Ｃ－３）において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも１つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基又は置換基を有していても

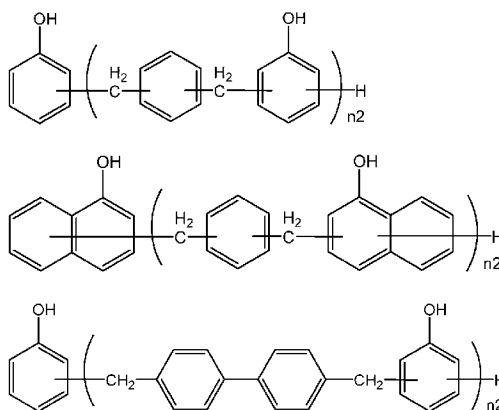
よい炭素数 0 ~ 40 のアミノ基である。)

[0121] 更なる溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式（１Ｃ）においては、Ａがベンゼン環及びナフタレン環であることが好ましく、Ａがベンゼン環であることがより好ましい。

[0122] 更なる溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、R¹が水素原子であることが好ましい。

[0123] 式(1C)で示される化合物は特に限定されないが、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

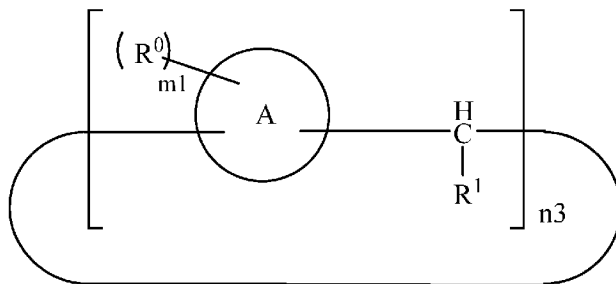
[0124] [化46]



(n 2は、前記式(1 C)において説明したものと同義である。)

[0125] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式（１Ｄ）で示される化合物が、下記式（１Ｄ－１）で示される化合物である重合体が好ましい。

[0126] [化47]

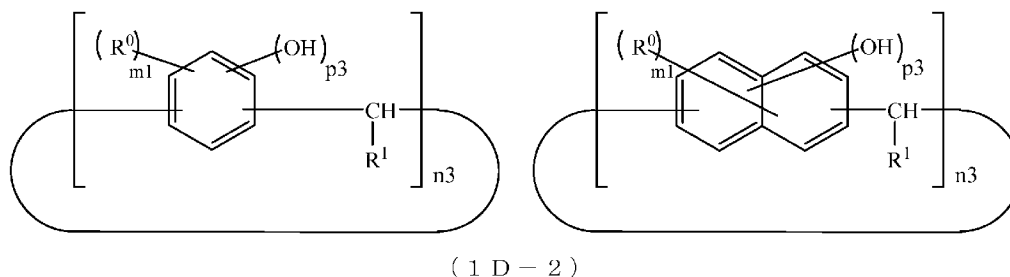


(1 D - 1)

(式(1D-1)中、 R^1 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基又は水酸基であり、 A 、 R^0 、 m_1 、 n_3 は、前記式(1D)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

[0127] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1D)で示される少なくとも一つの化合物が、下記式(1D-2)で示される化合物である重合体が好ましい。

[0128] [化48]

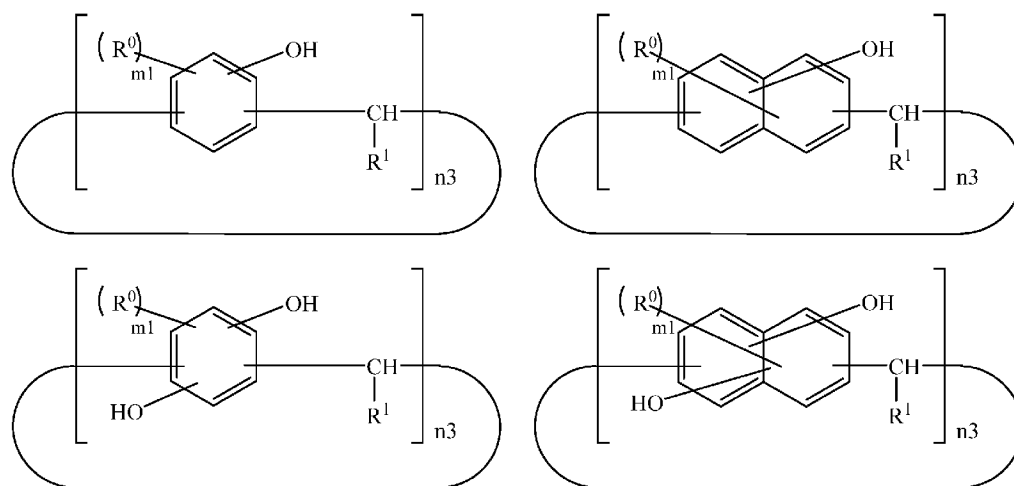


[0129] 式(1D-2)中、 p_3 は、各々独立して1～3の整数であり、 R^0 、 R^1 、 m_1 及び n_3 は、前記式(1D)において説明したものと同義である。

[0130] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1D-1)で示される化合物が、下記式(1D-3)で示される少なくとも一つの化合物である重合体が好ましい。

[0131]

[化49]



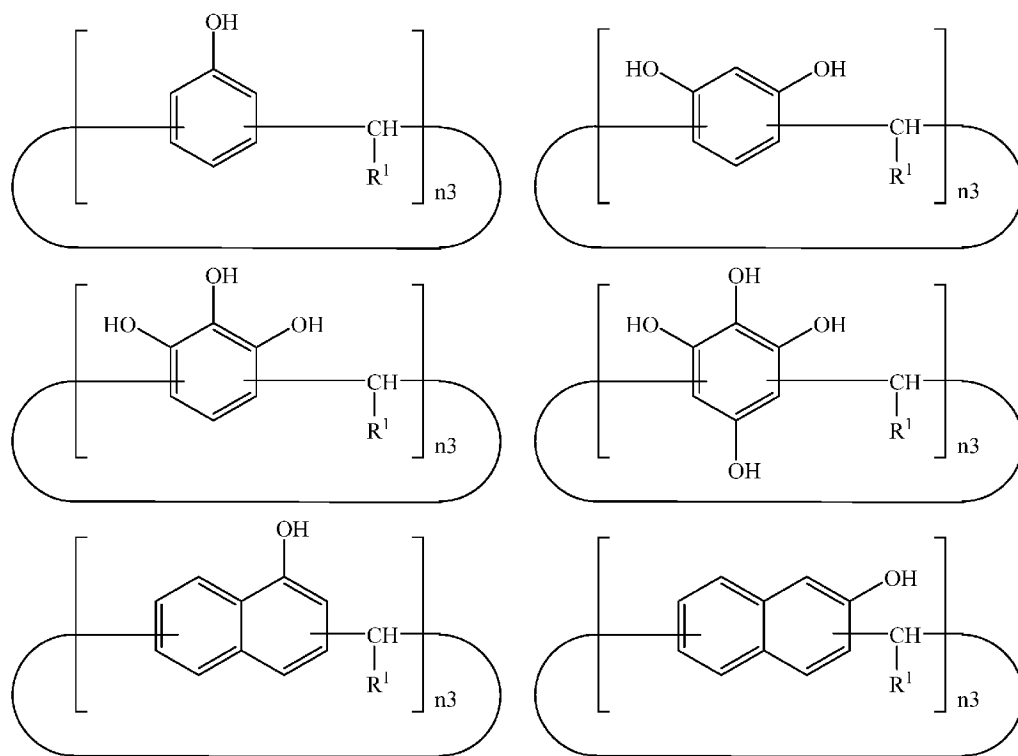
(1D-3)

(式(1D-3)中、各々独立して1~3の整数であり、 R^0 、 R^1 、 $m1$ 及び $n3$ は、前記式(1D)において説明したものと同義である。)

[0132] 溶解性、耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、式(1B)、式(1C)又は式(1D)で示される化合物のAが、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン、オバレン及びフルオレンである重合体が好ましく、エッチング耐性の観点からは、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン及びオバレン及びフルオレンである重合体がより好ましく、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン、オバレン及びフルオレンである重合体がさらに好ましく、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン及びフルオレンである重合体が特に好ましい。

[0133] 式(1D)で示される化合物は特に限定されないが、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

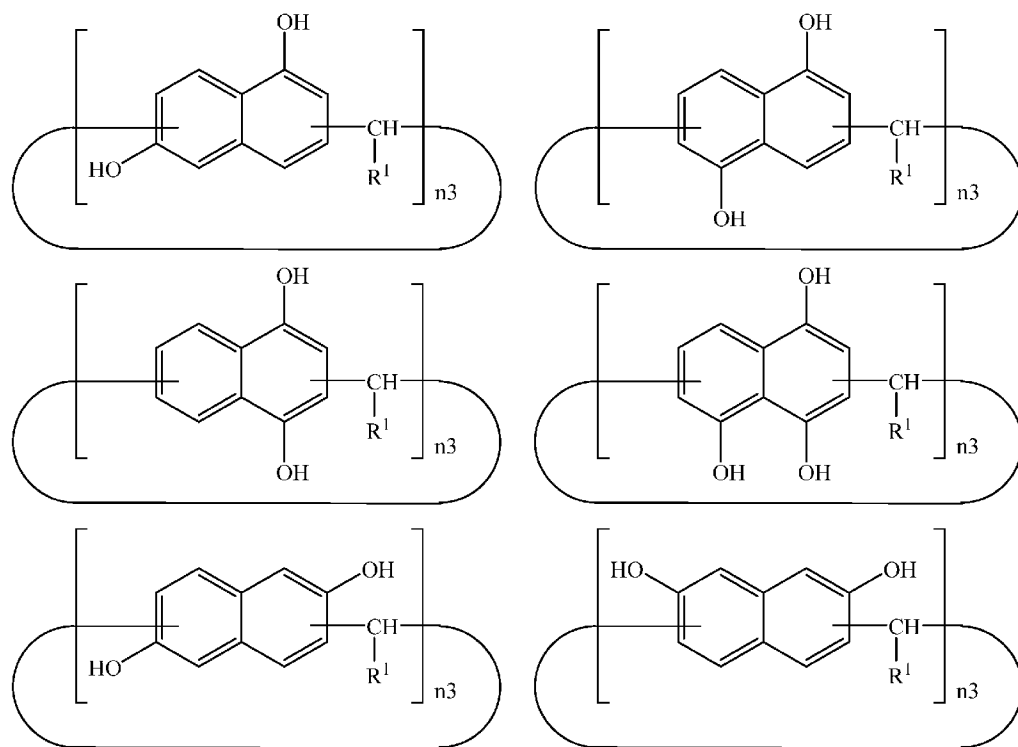
[0134] [化50]



(式中、R¹及びn₃は、前記式(1D)において説明したものと同義である。)

[0135]

[化51]

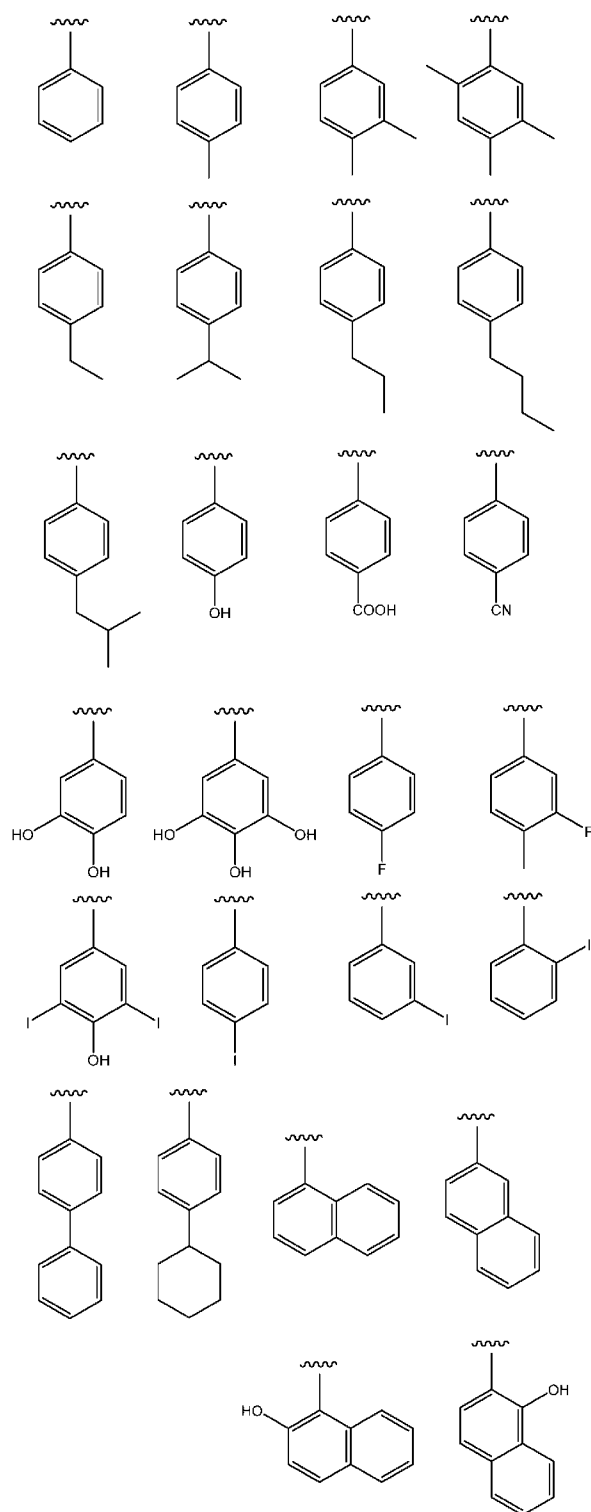


(式中、 R^1 及び n_3 は、前記式(1D)において説明したものと同義である。)

[0136] また、各式中における、前記 R^1 は、水素原子又は下記で示される群から選ばれる構造であることがより好ましい。

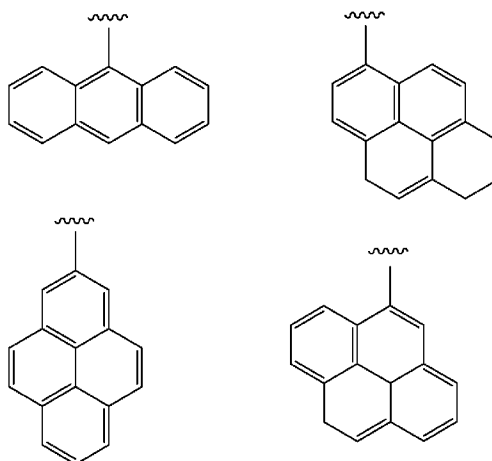
[0137]

[化52]



[0138]

[化53]



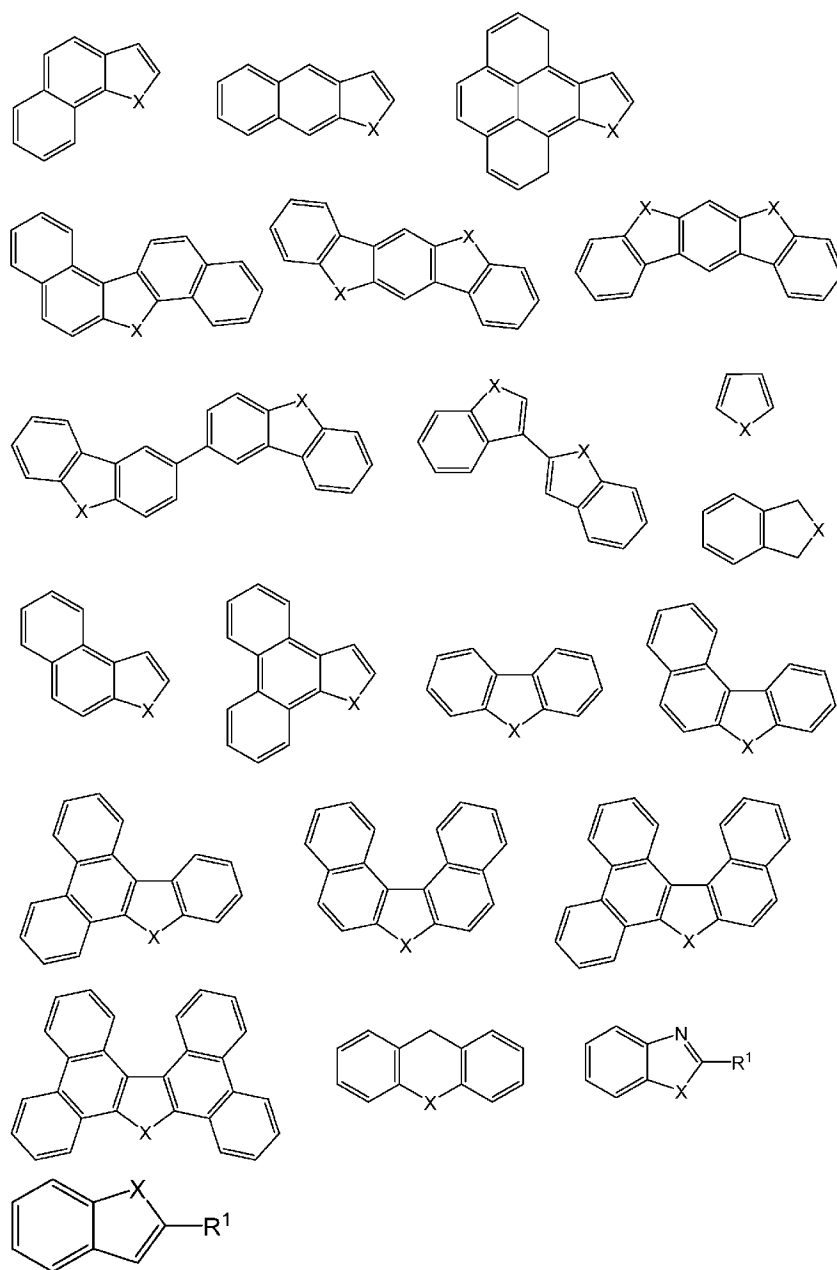
[0139] 本実施形態において、ヘテロ原子含有芳香族モノマー中のヘテロ原子の位置は特に限定されないが、耐熱性、溶解性及びエッチング耐性兼備の観点から、ヘテロ原子が芳香環を構成することが好ましい。すなわち、前記ヘテロ原子含有芳香族モノマーが、複素環式芳香族化合物を含むことが好ましい。

[0140] 本実施形態において、前記ヘテロ原子含有芳香族モノマーにおけるヘテロ原子は特に限定されず、例えば、酸素原子、窒素原子、リン原子及び硫黄原子を挙げることができる。本実施形態においては、エッチング耐性の観点から、ヘテロ原子として酸素原子を含有するよりも、窒素原子、リン原子又は硫黄原子を含有する方が好ましい。すなわち、前記ヘテロ原子含有芳香族モノマーにおけるヘテロ原子が、窒素原子、リン原子及び硫黄原子で構成される群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0141] 耐熱性及びエッチング耐性兼備の観点から、ヘテロ原子含有芳香族モノマーが、置換若しくは非置換の下記式（1 E - 1）で表されるモノマー、又は置換若しくは非置換の下記式（1 E - 2）で表されるモノマーを含むことが好ましい。

[0142]

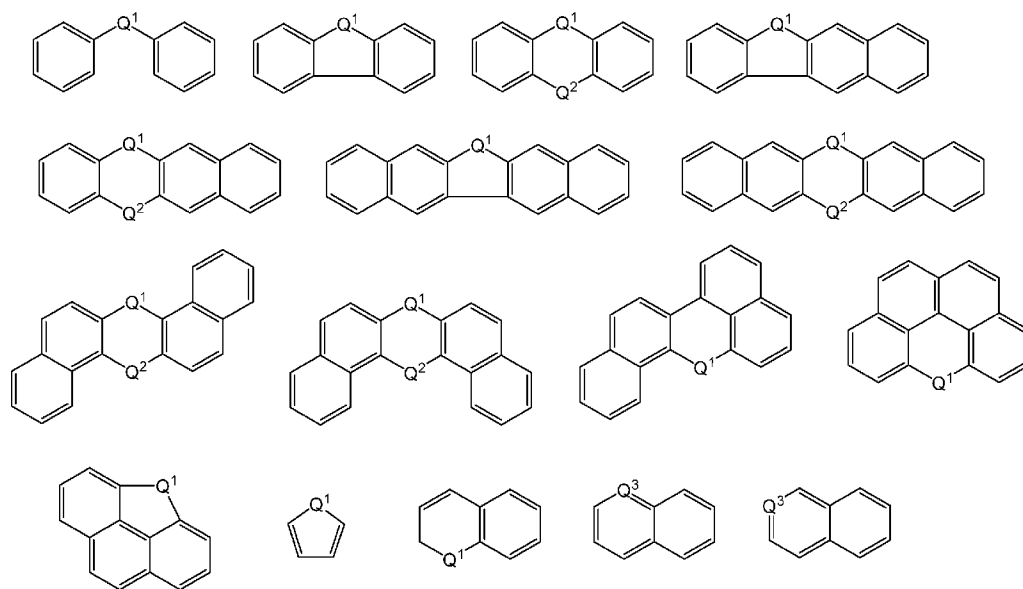
[化54]



(1 E - 1)

(前記式(1E-1)中、Xは、各々独立して、NR⁰で表される基、硫黄原子、酸素原子又はPR⁰で表される基であり、R⁰及びR¹は、各々独立して、水素原子、水酸基、置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルキル基又は置換若しくは非置換の炭素数6～30のアリール基である。)

[0143] [化55]



(1 E - 2)

(前記式 (1 E - 2) 中、

Q¹及びQ²は、単結合、置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数3～20のシクロアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のヘテロアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルケニレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルキニレン基、カルボニル基、N R^aで表される基、酸素原子、硫黄原子又はP R^aで表される基であり、前記R^aは、各々独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基又はハロゲン原子であり、ここで、前記モノマーにおいてQ¹及びQ²の双方が存在する場合、これらの少なくとも一方がヘテロ原子を含み、前記モノマーにおいてQ¹のみが存在する場合、当該Q¹はヘテロ原子を含み、Q³は、窒素原子、リン原子又はC R^bで表される基であり、ここで、前記モノマーにおいてQ³はヘテロ原子を含み、前記R^a及びR^bは、各々独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基又はハロゲン原子である。)

[0144] 以下、前述の式（1 E - 1）及び式（1 E - 2）について詳細に説明する。

[0145] 式（1 E - 1）中、Xは、各々独立して、NR⁰で表される基、硫黄原子、酸素原子又はPR⁰で表される基であり、R⁰及びR¹は、各々独立して、水素原子、水酸基、置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルキル基又は置換若しくは非置換の炭素数6～30のアリール基である。

式（1 E - 1）中、Xは、各々独立して、NR⁰で表される基、硫黄原子、又はPR⁰で表される基であることが好ましい。

置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられる。

ハロゲン原子とは、以下に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数1～30のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、バレル基、2-エチルヘキシル等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数6～30のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基、ペリレン基等が挙げられる。

[0146] 本実施形態において、溶解性及びエッチング耐性兼備の観点から、式（1 E - 1）中、R¹は、置換又は非置換のフェニル基であることが好ましい。

[0147] 式（1 E - 2）中、Q¹及びQ²は、単結合、置換若しくは非置換の炭素数

1～20のアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数3～20のシクロアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のヘテロアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルケニレン基、置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルキニレン基、カルボニル基、 NR^a で表される基、酸素原子、硫黄原子又は PR^a で表される基であり、前記 R^a は、各々独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基又はハロゲン原子であり、ここで、前記モノマーにおいて Q^1 及び Q^2 の双方が存在する場合、これらの少なくとも一方がヘテロ原子を含み、前記モノマーにおいて Q^1 のみが存在する場合、当該 Q^1 はヘテロ原子を含む。

式(1E-2)中、 Q^3 は、窒素原子、リン原子又は CR^b で表される基であり、ここで、前記モノマーにおいて Q^3 はヘテロ原子を含む。

前記 R^a 及び R^b は、各々独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基又はハロゲン原子である。

置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*i*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ドデシレン基、バレレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数3～20のシクロアルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロドデシレン基、シクロバレレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリーレン基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、フェナントリニレン基、ピレニレン基、ペリレニレン基、フルオレニレン基、ビフェニレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数2～20のヘテロアリーレン基としては、以

下に限定されないが、例えば、チエニレン基、ピリジニレン基、フリレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数2～20のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

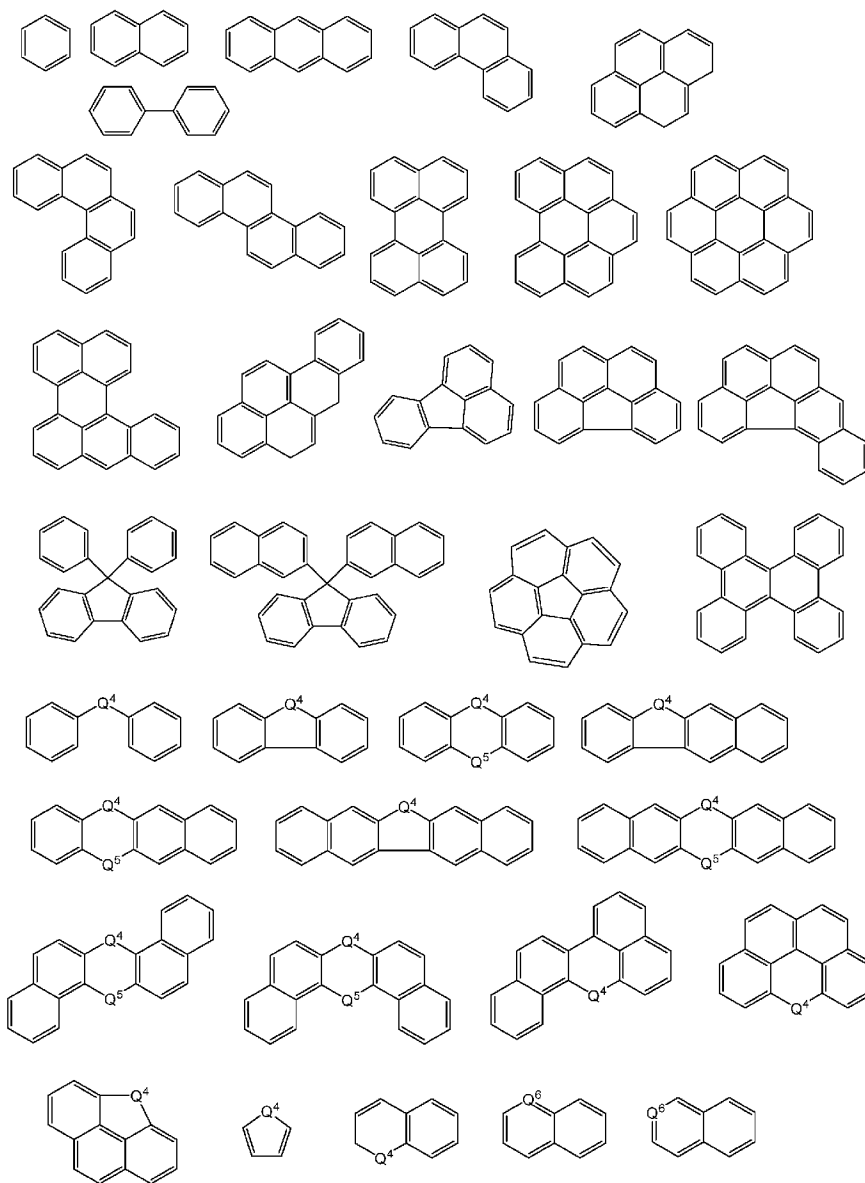
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0148] 本実施形態の重合体がヘテロ原子含有芳香族モノマーに由来する構成単位を有する場合、ヘテロ原子を有する芳香族モノマーが直接結合することにより耐熱性を向上しうる。またその構造単位内にP、N、O又はSのようなヘテロ原子を含むことによって、重合体の耐エッチング耐性を確保できただけで無く、ヘテロ原子によって重合体の極性が高くなることで、溶媒溶解性を向上させることができる。さらには、構造単位内に上述のヘテロ原子を有する芳香族モノマーが直接結合した重合体を用いた有機膜は優れた膜密度を確保でき、エッチングによる加工精度を向上しうる。

[0149] 上述した観点から、本実施形態において、ヘテロ原子含有芳香族モノマーは、置換若しくは非置換の下記式(1E-1)で表されるモノマーであることが好ましく、インドール、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、カルバゾール及びジベンゾチオフェンで構成される群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0150] 本実施形態の重合体は、更なる高い耐熱性、エッチング耐性と溶解性との兼備の観点から、下記式(1E-3)で表されるモノマー由来の構成単位をさらに有することが好ましい。

[0151] [化56]



(1 E - 3)

[0152] 式 (1 E - 3) 中、 Q^4 及び Q^5 は、単結合、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数 2 ～ 20 のアルケニレン基、置換若しくは非置換の炭素数 2 ～ 20 のアルキニレン基である。

Q^6 は、 $CR^{b'}$ で表される基であり、前記 $R^{b'}$ は、水素原子又は置換若し

くは非置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。

[0153] 置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、置換若しくは非置換の炭素数 2 ～ 20 のアルケニレン基、置換若しくは非置換の炭素数 2 ～ 20 のアルキニレン基は、前記式 (1E-2) の定義と同様である。

[0154] 本実施形態の重合体において、各構成単位の数と比は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整することが好ましい。また、本実施形態の重合体は、式 (0) のみで構成することや上述の他の共重合可能な成分と共重合して構成することができるが、用途に応じた性能を損なわない範囲において、さらに他の構成単位を含むものであってもよい。さらに他の構成単位には、例えば、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する構成単位や、ケトン構造を有する構成単位等が含まれる。上述のようにこれら他の構成単位も、式 (0) で表されるモノマー由来の構成単位と、芳香環同士で直接結合していてもよい。

本実施形態の重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、耐熱性及び溶解性兼備の点で、400～100000の範囲であることが好ましく、500～20000であることがより好ましく、1000～15000であることがさらに好ましい。

重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは 3.0 以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは 1.05 以上 3.0 以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして 1.05 以上 2.0 未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして 1.05 以上 1.5 未満のものが挙げられる。

[0155] 本実施形態の重合体が有する構成単位の、該重合体中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式 (0) で表される一種のモノマーに由来す

るひとつの単位のみが構成単位として2以上含まれるものであってもよいし、式(0)で表される二種以上のモノマーに由来する複数の単位が、それぞれ1以上含まれるものであってもよい。その順序もブロック共重合或いはランダム共重合のいずれでも良い。

[0156] 本実施形態の重合体において「構成単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する」とは、一例として、重合体中の式(0)で表されるモノマー由来の構成単位(以下、単に「構成単位(0)」ということがある。)同士が、一方の構成単位(0)のベンゼン環上の炭素原子と、他方の構成単位(0)ベンゼン環上の炭素原子とが単結合にて結合されている、即ち、炭素原子、酸素原子、硫黄原子など他の原子を介さずに、直接結合されている部位を有する態様が挙げられる。この際、「構成単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する」態様には、本実施形態の重合体が芳香環を有し他の共重合可能な化合物に由来の構成単位を含む場合、構成単位(0)のベンゼン環と、他の共重合可能な化合物に由来の構成単位における芳香環とが単結合にて結合されている、即ち、炭素原子、酸素原子、硫黄原子など他の原子を介さずに、直接結合されている部位を有する態様も含まれる。

本実施形態の重合体における構成単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士の直接結合に関与する。

耐熱性の観点から、モノマーのいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。換言すると、構成単位(0)や他の共重合可能な化合物に由来の構成単位が2以上の芳香環を有する場合、一つの構成単位に対して2つの構成単位が結合する場合、各構成単位中の2以上のアリール構造の各々において、他の構成単位と結合している構造が好ましい。2以上の芳香環の各々において他の構成単位と結合している場合、各芳香環において他の構成単位と結合している炭素原子の位置は、各々異なってもよいし、各々対応する箇所(例えば、各々4位の位置に結合しているなど

）であってもよい。

[0157] また、本実施形態の重合体においては、全ての構成単位（O）が他の構成単位（O）又は他の共重合可能な芳香環を有する化合物に由来する構成単位と、芳香環同士の直接結合によって結合されていることが好ましいが、酸素や炭素など他原子等を介して他の構成単位と結合している構成単位（O）が含まれていてもよい。特に限定されるものではないが、耐熱性及びエッチング耐性などの本実施形態の効果を十分に発揮する観点からは、本実施形態の重合体中の全構成単位（O）のうち、結合基準で、好ましくは45%以上、より好ましくは65%以上、さらに好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上の構成単位（O）が芳香環同士の直接結合によって他の構成単位（O）と結合していることが好ましい。さらに、本実施形態の重合体は、構成単位（O）同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有することが、耐熱性の観点から好ましい。

[0158] 本実施形態の重合体は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の重合体は、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノン（CHN）、シクロペンタノン（CPN）、乳酸エチル（EL）及びヒドロキシソ酪酸メチル（HBM）で構成される群から選ばれる一種以上に対する溶解度が1質量%以上であることが好ましい。具体的には、23℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20重量%以上、とりわけ好ましいのは30重量%以上である。ここで、PGME、PGMEA、CHN、CPN、EL及び／又はHBMに対する溶解度は、「重合体の質量÷（重合体の質量＋溶媒の質量）×100（質量%）」と定義される。例えば、重合体10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、重合体のPGMEAに対する溶解度が「10質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価され

るのは、当該溶解度が「10質量%未満」となる場合である。

[0159] 本実施形態の重合体は、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有していてもよい。すなわち、前述した構造を有する本実施形態の重合体は、架橋反応性のある化合物との反応によって得られる変性部分を有していてもよい。このような（変性）重合体も、耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

[0160] 架橋反応性のある化合物としては、以下に限定されないが、例えば、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸ハライド類、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート化合物、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるし適宜複数を併用することもできる。

[0161] 本実施形態において、架橋反応性のある化合物は、アルデヒド類又はケトン類であることが好ましい。より詳細には、前述した構造を有する本実施形態の重合体に対して、アルデヒド類又はケトン類を、触媒の存在下で重縮合反応させることによって得られる重合体であることが好ましい。例えば、常圧下、必要に応じて加圧下において、所望とする構造に対応するアルデヒド類又はケトン類とを触媒下にてさらに重縮合反応させることによって、ノボラック型の重合体を得ることができる。

[0162] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、フロロメチルベンズアルデヒド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチル

ベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド等を用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0163] 前記ケトン類としては、例えば、アセトフェノン、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼン、アセチルヒドロキシベンゼン、アセチルジヒドロキシベンゼン、アセチルフロロメチルベンゼン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、アセトフェノン、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0164] 前記反応に用いる触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。触媒としては、酸触媒や塩基触媒が好適に使用される。これら塩基触媒としては、PCT/JP2021/26669に記載の酸触媒や塩基触媒を用いることができる。

なお、触媒については、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.001～100質量部であることが好ましい。

[0165] 前記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類或いはケトン類と重合体との反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレン

グリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する酸触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定できる。前記溶媒の使用量としては、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲であることが好ましい。さらに、前記反応における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができる。前記反応温度としては、特に限定されないが、通常10～200℃の範囲であることが好ましい。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、本実施形態の重合体、アルデヒド類或いはケトン類、酸触媒を一括で仕込む方法や、アルデヒド類或いはケトン類を酸触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や酸触媒等を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

[0166] [重合体の製造方法]

本実施形態の重合体の製造方法としては、以下に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の前記モノマーを酸化剤の存在下で重合させる工程を含むものとすることができる。具体的には、1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーを酸化剤の存在下で重合させる工程を含む。また、本実施形態の重合体が、上述の他の共重合可能な化合物に由来の構成単位を含む場合、前記製造方法は、1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーと、前記式(0)で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物と、を酸化剤の存在下で重合させる工程を含んでもよい。

かかる工程を実施するに際しては、K. Matsumoto, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, Polymer, 47, 3043 (2006)の内容を適宜参照すること

ができる。すなわち、 β -ナフトール型モノマーの酸化重合においては、そのモノマーに起因して一電子酸化されたラジカルがカップリングする酸化カップリング反応により、 α -位のC-Cカップリングが選択的に生じるとされており、例えば、銅／ジアミン型触媒を用いることで、位置選択的重合を行うことができる。

本実施形態における酸化剤としては、酸化カップリング反応を生ずるものであれば特に限定されないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀若しくはパラジウムなどを含有する金属塩類、過酸化水素又は過塩素酸類などの過酸化物、有機過酸化物が用いられる。これらの中でも銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選択される少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体を好ましく用いることができる。

銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、鉛、ニッケル、銀、スズ、クロム若しくはパラジウムなどの金属は、反応系中で還元することにより酸化剤として使用することもできる。これらは金属塩類に含まれる。

例えば、前記式(0)で表されるモノマーを有機溶媒に溶解又は分散させ、さらに銅、マンガン又はコバルトを含有する金属塩類を添加し、例えば酸素又は酸素含有気体と反応させて酸化重合することにより、所望の重合体を得ることができる。

上述のような酸化重合による重合体の製造方法によれば、分子量制御が比較的容易であり、高分子量化に伴う原料モノマーや低分子成分を残さずに分子量分布の小さい重合体を得ることができるため、高耐熱性や低昇華物の観点から優位となる傾向にある。

その他の製造方法としては、例えば、グリニャール試薬を用いたカップリング反応、鈴木・宮原カップリング反応等が挙げられる。

[0167] 金属塩類としては、以下に限定されないが、例えば、銅、マンガン、コバルト、ルテニウム、クロム、パラジウムなどのハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、フタル酸塩、若しくはリン酸塩を用いることができる。

金属錯体としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ。その具体例としては、以下に限定されないが、銅を含有する錯体触媒は、特公昭36-18692号、同40-13423号、特開昭49-490号等各公報に記載の触媒が挙げられ、マンガンを含有する錯体触媒は、特公昭40-30354号、同47-5111号、特開昭56-32523号、同57-44625号、同58-19329号、同60-83185号等各公報に記載の触媒が挙げられ、コバルトを含有する錯体触媒は、特公昭45-23555号公報に記載の触媒が挙げられる。

[0168] 有機過酸化物の例としては、以下に限定されないが、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。

[0169] 前記酸化剤は、単独で又は混合して用いることができる。これらの使用量は特に限定されないが、式(0)で表されるモノマー（他の共重合可能なモノマーを併用する場合には、式(0)で表されるモノマーと他の共重合可能なモノマーとの総量）1モルに対して0.002モルから10モルであることが好ましく、より好ましくは0.003モルから3モルであり、さらに好ましくは0.005モルから0.3モルである。すなわち、本実施形態における酸化剤は、モノマーに対して低濃度で利用できる。

[0170] 本実施形態においては、酸化重合する工程で用いられる酸化剤の他に塩基を使用することが好ましい。塩基としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ、その具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキサイドなどの無機塩基や、1級～3級モノアミン化合物、ジアミンなどの有機塩基であってもよい。それぞれ単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0171] 酸化の方法については、特に限定されず、直接酸素ガス或いは空気を使用する方法があるが、安全性及びコスト面からは空気酸化が好ましい。大気圧下で空気を用いて酸化する場合、酸化重合の速度向上及び重合体の高分子量

化の観点から反応溶媒中において、液中へのバブリングによって空気を導入する方法が好ましい。

また、本実施形態における酸化反応は加圧下での反応とすることも可能であり、反応促進の観点から $2 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 15 \text{ kg} / \text{cm}^2$ が好ましく、安全面と制御性の観点から $3 \text{ kg} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ kg} / \text{cm}^2$ がさらに好ましい。

[0172] 本実施形態において、モノマーの酸化反応は反応溶媒の不存在下においても行うことができるが、一般には溶媒の存在下に反応を行うことが好ましい。溶媒は、本実施形態の重合体を得る上で支障が無い限り、触媒をある程度溶解するものであれば種々公知の溶媒が使用できる。一般的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン又はエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；アミド類又はニトリル類などの溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；又はそれらと水とを混合して用いられる。また、水と混ざらないベンゼン、トルエン若しくはヘキサンなどの炭化水素類又はそれらと水との2相系で反応を行うことができる。

[0173] また、反応条件は、基質濃度、酸化剤の種類及び濃度に応じて適宜調整すればよいが、反応温度は比較的低温に設定することができ、 $5 \sim 150^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、 $20 \sim 120^\circ\text{C}$ とすることがより好ましい。反応時間は30分間～24時間が好ましく、1時間～20時間がより好ましい。また、反応時の攪拌方法は特に限定されず、振盪、回転子又は攪拌翼を用いた攪拌のいずれでもよい。本工程は、上述の条件を満たす攪拌条件であれば、溶媒中又は気流中のいずれでもよい。

[0174] [組成物]

本実施形態の重合体は、種々の用途を想定し、組成物として使用することができる。すなわち、本実施形態の組成物は、本実施形態の重合体を含む。本実施形態の組成物は、湿式プロセスの適用によって膜形成が容易になる等

の観点から、溶媒をさらに含むことが好ましい。

溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；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等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0175] 前記溶媒の中で、安全性の点から、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、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルで構成される群から選ばれる1種以上が特に好ましい。

[0176] 本実施形態の組成物における溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態の重合体100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～5,000質量部であることがより好ましく、200～1,000質量部であることがさらに好ましい。

[0177] 本実施形態の重合体は、前記した酸化反応によって粗体として得た後、さらに精製を実施することにより、残留する酸化剤を除去したものであることが好ましい。具体的には、経時的な重合体の変質の防止及び保存安定性の観点から、酸化剤に由来する金属酸化剤として主に使用される銅、マンガ、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体などの残留を避けることが好ましい。すなわち、本実施形態の組成物は、不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満であることが好ましく、1ppb以下であることがさらに好ましい。また、前記不純物金属としては、特に限定はないが、銅

、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群で構成されるより選択される群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

前記酸化剤由来の金属残留量（不純物金属の含有量）が500ppb未満であることにより、溶液形態においても、保存安定性が損なわれることなく使用できる傾向にある。

[0178] 精製方法としては、特に限定はされないが、重合体を、溶媒に溶解させて溶液（S）を得る工程と、得られた溶液（S）と酸性の水溶液とを接触させて、前記重合体中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（S）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む精製方法が挙げられる。

前記精製方法によれば、重合体に不純物として含まれ得る種々の金属の含有量を低減することができる。

より詳細には、前記重合体を、水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させて溶液（S）を得て、さらにその溶液（S）を酸性水溶液と接触させて抽出処理を行うことができる。これにより、前記溶液（S）に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相とを分離して金属含有量の低減された重合体を得ることができる。

[0179] 前記精製方法で使用される水と任意に混和しない溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましく、具体的には、室温下における水への溶解度が30%未満である有機溶媒であり、より好ましくは20%未満であり、特に好ましくは10%未満である有機溶媒が好ましい。当該有機溶媒の使用量は、使用する重合体の合計量に対して、1～100質量倍であることが好ましい。

[0180] 水と任意に混和しない溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン

、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類；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ブチルエーテルアセテート、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エチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルがよりさらに好ましい。メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等は、重合体の飽和溶解度が比較的高く、沸点が比較的低いことから、工業的に溶媒を留去する場合や乾燥により除去する工程での負荷を低減することが可能となる。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0181] 前記精製方法で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機系化合物若しくは無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸で構成される群から選ばれる1種以上の鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及

びトリフルオロ酢酸で構成される群から選ばれる1種以上の有機酸水溶液であることが好ましく、硫酸、硝酸、及び酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液がより好ましく、硫酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蔞酸の水溶液がよりさらに好ましい。蔞酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態における精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0182] 前記精製方法で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、前記重合体への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、pH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

[0183] 前記精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。前記観点から、酸性の水溶液の使用量は、前記溶液(S)100質量部に対して、好ましくは10～200質量部であり、より好ましくは20～100質量部である。

[0184] 前記精製方法においては、前記酸性の水溶液と、前記溶液(S)とを接触させることにより、溶液(S)中の前記重合体から金属分を抽出することができる。

[0185] 前記精製方法においては、前記溶液(S)が、さらに水と任意に混和する有機溶媒を含むこともできる。水と任意に混和する有機溶媒を含む場合、前記重合体の仕込み量を増加させることができ、また、分液性が向上し、高い釜効率で精製を行うことができる傾向にある。水と任意に混和する有機溶媒を加える方法は特に限定されない。例えば、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法、予め水又は酸性の水溶液に加える方法、有機溶媒を含む溶液と水又は酸性の水溶液とを接触させた後に加える方法のいずれでもよい。これらの中でも、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法が操作の作業性や仕込み量の管理のし易さの点で好ましい。

- [0186] 前記精製方法で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒の使用量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する重合体の合計量に対して、0.1～100質量倍であることが好ましく、0.1～50質量倍であることがより好ましく、0.1～20質量倍であることがさらに好ましい。
- [0187] 前記精製方法において使用される水と任意に混和する有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、N-メチルピロリドン等のケトン類；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モノエチルエーテル等のグリコールエーテル類等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。これらの中でも、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。
- [0188] 抽出処理を行う際の温度は通常、20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、溶液（S）中に含まれていた金属分が水相に移行する。また、本操作により、溶液の酸性度が低下し、前記重合体の変質を抑制することができる。
- [0189] 前記混合溶液は静置により、重合体と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により、溶液相を回収する。静置する時間は特に限定されないが、溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分間以上であり、好ましくは10分間以上であり、より好ましくは30分間以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静

置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0190] 前記精製方法において、第一抽出工程後、前記重合体を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記重合体中の不純物を抽出する工程（第二抽出工程）を含むことが好ましい。具体的には、例えば、酸性の水溶液を用いて前記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された重合体と溶媒を含む溶液相を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上述の水による抽出処理は、特に限定されないが、例えば、前記溶液相と水とを、攪拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を、静置することにより行うことができる。当該静置後の混合溶液は、前記重合体と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するのでデカンテーション等により、溶液相を回収することができる。

また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えば、イオン交換水等であることが好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に限定されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

[0191] こうして得られた重合体と溶媒とを含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により前記溶液に溶媒を加え、重合体の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0192] 本実施形態に係る重合体の精製方法は、前記重合体を溶媒に溶解させた溶液をフィルターに通液することにより精製することもできる。

本実施形態に係る重合体の精製方法によれば、前記重合体中の種々の金属分の含有量を効果的に著しく低減することができる。これらの金属成分量は後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

なお、本実施形態における「通液」とは、前記溶液がフィルターの外部から当該フィルターの内部を通過して再度フィルターの外部へと移動すること

を意味し、例えば、前記溶液を単にフィルターの表面で接触させる態様や、前記溶液を当該表面上で接触させつつイオン交換樹脂の外部で移動させる態様（すなわち、単に接触する態様）は除外される。

[0193] [フィルター精製工程（通液工程）]

本実施形態におけるフィルター通液工程において、前記重合体と溶媒とを含む溶液中の金属分の除去に用いられるフィルターは、通常、液体ろ過用として市販されているものを使用することができる。フィルターの濾過精度は特に限定されないが、フィルターの公称孔径は $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であり、一層好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下である。また、フィルターの公称孔径の下限值は、特に限定されないが、通常、 $0.005\ \mu\text{m}$ である。ここでいう公称孔径とは、フィルターの分離性能を示す名目上の孔径であり、例えば、バブルポイント試験、水銀圧入法試験、標準粒子補足試験など、フィルターの製造元により決められた試験法により決定される孔径である。市販品を用いた場合、製造元のカタログデータに記載の値である。公称孔径を $0.2\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、溶液を1回フィルターに通液させた後の金属分の含有量を効果的に低減することができる。本実施形態においては、溶液の各金属分の含有量をより低減させるために、フィルター通液工程を2回以上行ってもよい。

[0194] フィルターの形態としては、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター、プリーツ膜フィルター、並びに不織布、セルロース、及びケイソウ土などの濾材を充填したフィルターなどを用いることができる。前記した中でも、フィルターが、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター及びプリーツ膜フィルターで構成される群から選ばれる1種以上であることが好ましい。また、特に高精細な濾過精度と他の形態と比較した濾過面積の高さから、中空糸膜フィルターを用いることが特に好ましい。

[0195] 前記フィルターの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、グラフト重合によるイオン交換能を有する官能基を施したポリエチレ

ン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリルなどの極性基含有樹脂、フッ化ポリエチレン（PTFE）などのフッ素含有樹脂を挙げることができる。前記した中でも、フィルターの濾材が、ポリアミド製、ポリオレフィン樹脂製及びフッ素樹脂製で構成される群から選ばれる１種以上であることが好ましい。また、クロム等の重金属の低減効果の観点からポリアミドが特に好ましい。なお、濾材からの金属溶出を避ける観点から、焼結金属材料以外のフィルターを用いることが好ましい。

[0196] ポリアミド系フィルターとしては、以下（以下、登録商標）に限定されないが、例えば、キッツマイクロフィルター（株）製のポリフィックスナイロンシリーズ、日本ポール（株）製のウルチプリーツP-ナイロン66、ウルチポアN66、スリーエム（株）製のライフアシュアPSNシリーズ、ライフアシュアEFシリーズなどを挙げることができる。

ポリオレフィン系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、日本ポール（株）製のウルチプリーツPEクリーン、イオンクリーン、日本インテグリス（株）製のプロテゴシリーズ、マイクロガードプラスHC10、オプチマイザーD等を挙げることができる。

ポリエステル系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、セントラルフィルター工業（株）製のジェラフローDFE、日本フィルター（株）製のブリーツタイプPMC等を挙げることができる。

ポリアクリロニトリル系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、アドバンテック東洋（株）製のウルトラフィルターAIP-0013D、ACP-0013D、ACP-0053D等を挙げることができる。

フッ素樹脂系フィルターとしては、以下に限定されないが、例えば、日本ポール（株）製のエンフロンHTPFR、スリーエム（株）製のライフシュアFAシリーズ等を挙げることができる。

これらのフィルターはそれぞれ単独で用いても２種類以上を組み合わせてもよい。

[0197] また、前記フィルターには陽イオン交換樹脂などのイオン交換体や、濾過

される有機溶媒溶液にゼータ電位を生じさせるカチオン電荷調節剤などが含まれていてもよい。

イオン交換体を含むフィルターとして、以下に限定されないが、例えば、日本インテグリス（株）製のプロテゴシリーズ、倉敷繊維加工（株）製のクラングラフト等を挙げることができる。

また、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンカチオン樹脂などの正のゼータ電位を有する物質を含むフィルターとしては（以下、登録商標）、以下に限定されないが、例えば、スリーエム（株）製ゼータプラス40QSHやゼータプラス020GN、或いはライフアシュアEFシリーズ等が挙げられる。

[0198] 得られた重合体と溶媒とを含む溶液から、重合体を単離する方法は、特に限定されず、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

[0199] [膜形成用組成物]

本実施形態の組成物は、膜形成用途に使用できる。すなわち、本実施形態の膜形成用組成物は、本実施形態の重合体を含有するため、優れた耐熱性及びエッチング耐性を発揮できる。

[0200] 本明細書における「膜」とは、例えば、リソグラフィー用膜や光学部材等（ただし、これらに限定されるものではない。）に適用されうるものを意味し、そのサイズや形状は特に限定されず、典型的には、リソグラフィー用膜や光学部材として一般的な形態を有するものである。すなわち、「膜形成用組成物」とは、このような膜の前駆体であり、その形態及び／又は組成において、当該「膜」とは明確に区別されるものである。また、「リソグラフィー用膜」とは、例えば、レジスト用永久膜、リソグラフィー用下層膜等のリソグラフィー用途の膜を広く包含する概念である。

[0201] [膜形成用組成物の用途]

本実施形態の膜形成用組成物は、上述した重合体を含有するものであるが

、その具体的な用途に応じて様々な組成とすることができ、その用途ないし組成に応じ、以下では「レジスト組成物」、「感放射線性組成物」、「リソグラフィー用下層膜形成用組成物」と称する場合がある。

[0202] [レジスト組成物]

本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の膜形成用組成物を含む。すなわち、本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の重合体を必須成分として含有するものであり、レジスト材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態のレジスト組成物は、溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び酸拡散制御剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有することが好ましい。

[0203] (溶媒)

また、本実施形態のレジスト組成物が含みうる溶媒としては、特に限定されず、種々公知の有機溶媒を用いることができる。例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものをを用いることができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0204] 本実施形態で使用される溶媒は、安全溶媒であることが好ましく、より好ましくは、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、CHN（シクロヘキサノン）、CPN（シクロペンタノン）、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル及び乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはPGMEA、PGME及びCHNから選ばれる少なくとも1種である。

[0205] 本実施形態において固形成分（本実施形態のレジスト組成物において溶媒以外の成分）の量と溶媒との量は、特に限定されないが、固形成分の量と溶媒との合計質量100質量部に対して、固形成分1～80質量部及び溶媒20～99質量部であることが好ましく、より好ましくは固形成分1～50質量部及び溶媒50～99質量部、さらに好ましくは固形成分2～40質量部及び溶媒60～98質量部であり、特に好ましくは固形成分2～10質量部

及び溶媒 90～98 質量部である。

[0206] (酸発生剤 (C))

本実施形態のレジスト組成物において、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線 (EUV)、X線及びイオンビームから選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤 (C) を一種以上含むことが好ましい。酸発生剤 (C) は、特に限定されないが、例えば、国際公開第 2013/024778 号に記載のものをを用いることができる。酸発生剤 (C) は、単独で又は 2 種以上を使用することができる。

[0207] 酸発生剤 (C) の使用量は、固形成分全質量の 0.001～49 質量%が好ましく、1～40 質量%がより好ましく、3～30 質量%がさらに好ましく、10～25 質量%が特に好ましい。前記範囲内で使用することにより、高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる。本実施形態では、系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定されない。g 線、i 線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、X線、イオンビームを使用すればさらに微細加工が可能である。

[0208] (塩基発生剤 (B))

塩基発生剤 (B) が光塩基発生剤である場合について説明する。

光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基 (塩基性物質) を発生するものであれば特に限定されるものではない。

[0209] 本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものをを用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、 α コバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等が挙げられる。

[0210] 光塩基発生剤から発生される塩基性物質としては特に限定されないが、ア

ミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生される塩基性物質は、より塩基性度の高い（共役酸の pK_a 値が高い）アミノ基を有する化合物が感度及び解像性の観点から好ましい。

光塩基発生剤としては、例えば、特開2009-80452号公報及び国際公開第2009/123122号パンフレットで開示されたような桂皮酸アミド構造を有する塩基発生剤、特開2006-189591号公報及び特開2008-247747号公報で開示されたようなカルバメート構造を有する塩基発生剤、特開2007-249013号公報及び特開2008-003581号公報で開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する塩基発生剤、特開2010-243773号公報に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の塩基発生剤の構造を用いることができる。

[0211] 光塩基発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

光塩基発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ましい含有量は、前述の光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ましい含有量と同様である。

[0212] （酸架橋剤（G））

本実施形態においてレジスト組成物は、酸架橋剤（G）を一種以上含むことができる。酸架橋剤（G）とは、酸発生剤（C）から発生した酸の存在下で、本実施形態の重合体（成分（A））を分子内又は分子間架橋し得る化合物である。このような酸架橋剤（G）としては、例えば成分（A）を架橋し得る1種以上の基（以下、「架橋性基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

[0213] このような架橋性基としては、特に限定されないが、例えば（i）ヒドロキシ（C1-C6アルキル基）、C1-C6アルコキシ（C1-C6アルキル基）、アセトキシ（C1-C6アルキル基）等のヒドロキシアルキル基又

はそれらから誘導される基；（i i）ホルミル基、カルボキシ（C 1－C 6アルキル基）等のカルボニル基又はそれらから誘導される基；（i i i）ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有基；（i v）グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアルミノ基等のグリシジル基含有基；（v）ベンジルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基等の、C 1－C 6アリルオキシ（C 1－C 6アルキル基）、C 1－C 6アラルキルオキシ（C 1－C 6アルキル基）等の芳香族基から誘導される基；（v i）ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有基等を挙げることができる。本実施形態における酸架橋剤（G）の架橋性基としては、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

[0214] 前記架橋性基を有する酸架橋剤（G）としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものをを用いることができる。酸架橋剤（G）は単独で又は2種以上を使用することができる。

[0215] 本実施形態において酸架橋剤（G）の使用量は、固形成分全質量の0.5～49質量%が好ましく、0.5～40質量%がより好ましく、1～30質量%がさらに好ましく、2～20質量%が特に好ましい。前記酸架橋剤（G）の配合割合を0.5質量%以上とすると、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果を向上させ、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行が生じたりするのを抑制することができるので好ましく、一方、50質量%以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できることから好ましい。

[0216] （酸拡散制御剤（E））

本実施形態においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（E）をレジスト組成物に配合してもよい。この様な酸拡散制御剤（E）を使用することにより、レジスト組成物の

貯蔵安定性が向上する。また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤（E）としては、特に限定されないが、例えば、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。

[0217] 前記酸拡散制御剤（E）としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものをを用いることができる。酸拡散制御剤（E）は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0218] 酸拡散制御剤（E）の配合量は、固形成分全質量の0.001～49質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.01～5質量%がさらに好ましく、0.01～3質量%が特に好ましい。前記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止することができる。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状が劣化することがない。また、配合量が10質量%以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防ぐことができる。またこの様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

[0219] （その他の成分（F））

本実施形態のレジスト組成物には、その他の成分（F）として、必要に応じて、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等の各種添加剤を1種又は2種以上添加することができる。これらその溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、例えば、国際公開WO2020/145406号に記載のものが挙げられる。

[0220] 本実施形態のレジスト組成物において、任意成分（F）の合計量は、固形成分全質量の0～99質量%であり、0～49質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%がさらに好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0221] [レジスト組成物における各成分の配合割合]

本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態における重合体（成分（A））の含有量は、特に限定されないが、固形成分の全質量（重合体（A）、酸発生剤（C）又は塩基発生剤（B）、酸架橋剤（G）、酸拡散制御剤（E）及びその他の成分（F）（「任意成分（F）」とも記す。）などの任意に使用される成分を含む固形成分の総和、以下レジスト組成物について同様。）の50～99.4質量%であることが好ましく、より好ましくは55～90質量%、さらに好ましくは60～80質量%、特に好ましくは60～70質量%である。前記含有量の場合、解像度が一層向上し、ラインエッジラフネス（LER）が一層小さくなる傾向にある。

[0222] 本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態における重合体（成分（A））、酸発生剤（C）又は塩基発生剤（B）、酸架橋剤（G）、酸拡散制御剤（E）、任意成分（F）の含有量比（成分（A）／酸発生剤（C）又は塩基発生剤（B）／酸架橋剤（G）／酸拡散制御剤（E）／任意成分（F））は、レジスト組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは50～99.4質量%／0.001～49質量%／0.5～49質量%／0.001～49質量%／0～49質量%であり、より好ましくは55～90質量%／1～40質量%／0.5～40質量%／0.01～10質量%／0～5質量%であり、さらに好ましくは60～80質量%／3～30質量%／1～30質量%／0.01～5質量%／0～1質量%であり、特に好ましくは60～70質量%／10～25質量%／2～20質量%／0.01～3質量%／0質量%、である。成分の配合割合は、その総和が100質量%になるように各範囲から選ばれる。前記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる傾向にある。なお、「固形分」とは、溶媒を除いた成分をいい、「

固形分 100 質量%」とは、溶媒を除いた成分を 100 質量%とすることをいう。

[0223] 本実施形態のレジスト組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径 0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0224] 本実施形態のレジスト組成物は、必要に応じて、本実施形態における重合体以外の他の樹脂を含むことができる。当該他の樹脂は、特に限定されず、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体或いはこれらの誘導体などが挙げられる。前記他の樹脂の含有量は、特に限定されず、使用する成分 (A) の種類に応じて適宜調節されるが、成分 (A) 100 質量部に対して、30 質量部以下が好ましく、より好ましくは 10 質量部以下、さらに好ましくは 5 質量部以下、特に好ましくは 0 質量部である。

[0225] [レジスト組成物の物性等]

本実施形態のレジスト組成物は、スピコートによりアモルファス膜を形成することができる。また、一般的な半導体製造プロセスに適用することができる。用いる現像液の種類によって、ポジ型レジストパターン及びネガ型レジストパターンのいずれかを作り分けることができる。

[0226] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜の 23°C における現像液に対する溶解速度は、5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以下が好ましく、0.05 ~ 5 $\text{\AA}/\text{sec}$ がより好ましく、0.0005 ~ 5 $\text{\AA}/\text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が 5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、0.0005 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分 (A) の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する露光部と、現像液に溶解しない未露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。また、LER の低減、ディフェクトの低減効果が

ある。

[0227] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0228] 前記溶解速度は、23℃にて、アモルファス膜を所定時間現像液に浸漬させ、その浸漬前後の膜厚を、目視、エリプソメーター又は走査型電子顕微鏡による断面観察等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0229] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により露光した部分の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0230] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により露光した部分の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する未露光部と、現像液に溶解しない露光部との界面のコント

ラストが大きくなるからと推測される。またLERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0231] [感放射線性組成物]

本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（B）と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、前記溶媒の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して、20～99質量部であり、前記溶媒以外の成分の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して、1～80質量部である。すなわち、本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態における重合体と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（B）と、溶媒とを必須成分として含有してもよく、感放射線性であることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。

[0232] 本実施形態の感放射線性組成物には、重合体（成分（A））が含まれており、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（B）と併用されるため、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線を照射することにより、現像液に易溶な化合物となるポジ型レジスト用基材として有用である。g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線により、成分（A）の性質は大きくは変化しないが、現像液に難溶なジアゾナフトキノン光活性化化合物（B）が易溶な化合物に変化することで、現像工程によってレジストパターンを作り得る。

[0233] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる本実施形態の重合体（成分（A））のガラス転移温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは140℃以上、特に好ましくは150℃以上である。成分（A）のガラス転移温度の上限値は、特に限定されないが、例えば、600℃である。成分（A）のガラス転移温度が前記範囲内であることにより、半導体リソグラフィプロセスにおいて、パターン形状を維持する耐熱性を有し、高解像度などの性能が向上する傾向にある。

[0234] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（A）のガラス転移温度の示差走査熱量分析により求めた結晶化発熱量は 20 J/g 未満であるのが好ましい。また、（結晶化温度）－（ガラス転移温度）は好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 80°C 以上、さらに好ましくは 100°C 以上、特に好ましくは 130°C 以上である。結晶化発熱量が 20 J/g 未満、又は（結晶化温度）－（ガラス転移温度）が前記範囲内であると、感放射線性組成物をスピコートすることにより、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性が向上する傾向にある。

[0235] 本実施形態において、前記結晶化発熱量、結晶化温度及びガラス転移温度は、島津製作所製 DSC/T A-50WS を用いた示差走査熱量分析により求めることができる。試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中（ 50 mL/分 ）昇温速度 20°C/分 で融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中（ 30 mL/分 ）昇温速度 20°C/分 で融点以上まで昇温する。さらに急冷後、再び窒素ガス気流中（ 30 mL/分 ）昇温速度 20°C/分 で 400°C まで昇温する。ステップ状に変化したベースラインの段差の中点（比熱が半分に変化したところ）の温度をガラス転移温度（ T_g ）、その後に現れる発熱ピークの温度を結晶化温度とする。発熱ピークとベースラインに囲まれた領域の面積から発熱量を求め、結晶化発熱量とする。

[0236] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（A）は、常圧下、 100 以下、好ましくは 120°C 以下、より好ましくは 130°C 以下、さらに好ましくは 140°C 以下、特に好ましくは 150°C 以下において、昇華性が低いことが好ましい。昇華性が低いとは、熱重量分析において、所定温度で 10 分保持した際の重量減少が 10% 以下、好ましくは 5% 以下、より好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1% 以下、特に好ましくは 0.1% 以下であることを示す。昇華性が低いことにより、露光時のアウトガスによる露光装置の汚染を防止することができる。また低ラフネスで良好なパターン形状を得ることができる。

[0237] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（A）は、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（CHN）、シクロペンタノン（CPN）、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル及び乳酸エチルから選ばれ、かつ、成分（A）に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23℃で、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上溶解し、よりさらに好ましくは、PGMEA、PGME、CHNから選ばれ、かつ、成分（A）に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23℃で、20質量%以上溶解し、特に好ましくはPGMEAに対して、23℃で、20質量%以上溶解する。前記条件を満たしていることにより、実生産における半導体製造工程での使用が可能となる。

[0238] （ジアゾナフトキノ光活性化合物（B））

本実施形態の感放射線性組成物に含まれるジアゾナフトキノ光活性化合物（B）は、ポリマー性及び非ポリマー性ジアゾナフトキノ光活性化合物を含む、ジアゾナフトキノ物質であり、一般にポジ型レジスト組成物において、感光性成分（感光剤）として用いられているものであれば特に限定されず、1種又は2種以上を任意に選択して用いることができる。

[0239] このような感光剤としては、ナフトキノジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノジアジドスルホン酸クロライド等と、これら酸クロライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物又は高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましいものである。ここで、酸クロライドと縮合可能な官能基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、アミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む酸クロライドと縮合可能な化合物としては、特に限定されないが、例えばヒドロキノ、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テト

ラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4, 4', 3'', 4'' -テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5' -テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4'' -ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5' -テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類などを挙げることができる。

[0240] また、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロライドなどの酸クロライドとしては、例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロライドなどが好ましいものとして挙げられる。

[0241] 本実施形態の感放射線性組成物は、例えば、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製されることが好ましい。

[0242] (溶媒)

本実施形態の感放射線性組成物に用いることのできる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、及び乳酸エチルが挙げられる。このなかでも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メチルエーテル、シクロヘキサノンが好ましい、溶媒は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0243] 溶媒の含有量は、感放射線性組成物の総量100質量部に対して、20～99質量部であり、好ましくは50～99質量部であり、より好ましくは6

0～98質量部であり、特に好ましくは90～98質量部である。

[0244] また、溶媒以外の成分（固形成分）の含有量は、感放射線性組成物の総量100質量部に対して、1～80質量部であり、好ましくは1～50質量部であり、より好ましくは2～40質量部であり、特に好ましくは2～10質量部である。

[0245] [感放射線性組成物の特性]

本実施形態の感放射線性組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。また、一般的な半導体製造プロセスに適用することができる。用いる現像液の種類によって、ポジ型レジストパターン及びネガ型レジストパターンのいずれかを作り分けることができる。

[0246] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、本実施形態の重合体（成分（A））の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する露光部と、現像液に溶解しない未露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またLERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0247] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0248] 前記溶解速度は、23℃にて、アモルファス膜を所定時間現像液に浸漬さ

せ、その浸漬前後の膜厚を、目視、エリプソメーター又はQCM法等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0249] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により照射した後、又は、20～500℃（好ましくは、50～500℃）で加熱した後の露光した部分の、23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ Å} / \text{sec}$ 以上が好ましく、 $10 \sim 10000 \text{ Å} / \text{sec}$ がより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ Å} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ Å} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10000 \text{ Å} / \text{sec}$ 以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により照射した後、又は、20～500℃（好ましくは、50～500℃）で加熱した後の露光した部分の、23℃における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ Å} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ Å} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ Å} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ Å} / \text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ Å} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する未露光部と、現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またLERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0250] （感放射線性組成物における各成分の配合割合）

本実施形態の感放射線性組成物において、本実施形態の重合体（成分（A））の含有量は、固形成分全質量（本実施形態の重合体、ジアゾナフトキノ

ン光活性化合物（B）及びその他の成分（D）などの任意に使用される固形成分の総和、感放射線性組成物について以下同様。）に対して、好ましくは1～99質量%であり、より好ましくは5～95質量%、さらに好ましくは10～90質量%、特に好ましくは25～75質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の重合体の含有量が前記範囲内であると、高感度でラフネスの小さなパターンを得ることができる。

[0251] 本実施形態の感放射線性組成物において、ジアゾナフトキノン光活性化合物（B）の含有量は、固形成分全質量に対して、好ましくは1～99質量%であり、より好ましくは5～95質量%、さらに好ましくは10～90質量%、特に好ましくは25～75質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、ジアゾナフトキノン光活性化合物（B）の含有量が前記範囲内であると、高感度でラフネスの小さなパターンを得ることができる。

[0252] （その他の成分（D））

本実施形態の感放射線性組成物には、必要に応じて、溶媒、本実施形態の重合体及びジアゾナフトキノン光活性化合物（B）以外の成分として、上述の酸発生剤、酸架橋剤、酸拡散制御剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等の各種添加剤を1種又は2種以上添加することができる。なお、本実施形態の感放射線性組成物に関して、その他の成分（D）を任意成分（D）ということがある。

[0253] 本実施形態の重合体（成分（A））と、ジアゾナフトキノン光活性化合物（B）と、任意成分（D）と、の含有量比（（A）／（B）／（D））は、感放射線性組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは1～99質量%／99～1質量%／0～98質量%であり、より好ましくは5～95質量%／95～5質量%／0～49質量%であり、さらに好ましくは10～90質量%／90～10質量%／0～10質量%であり、特に好ましくは20～80質量%／80～20質量%／0～5質量%であり、最も好ましくは25～75質量%／75～25質量%／0質量%である。

[0254] 各成分の配合割合は、その総和が100質量%になるように各範囲から選ばれる。本実施形態の感放射線性組成物は、各成分の配合割合を前記範囲にすると、ラフネスに加え、感度、解像度等の性能に優れる。

[0255] 本実施形態の感放射線性組成物は本実施形態における重合体以外の他の樹脂を含んでもよい。このような他の樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレンー無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体或いはこれらの誘導体などが挙げられる。他の樹脂の配合量は、使用する本実施形態の重合体の種類に応じて適宜調節されるが、本実施形態の重合体100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、特に好ましくは0質量部である。

[0256] [アモルファス膜の製造方法]

本実施形態のアモルファス膜の製造方法は、前記感放射線性組成物を用いて、基板上にアモルファス膜を形成する工程を含む。

[0257] [レジストパターン形成方法]

本実施形態において、レジストパターンは、本実施形態のレジスト組成物を用いるか、或いは、本実施形態の感放射線性組成物を用いることにより、形成することができる。また、後述するが、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いてレジストパターンを形成することもできる。

[0258] [レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法]

本実施形態のレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法は、上述した本実施形態のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、形成されたレジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備える。本実施形態におけるレジストパターンは多層プロセスにおける上層レジストとして形成することもできる。

[0259] [感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法]

本実施形態の感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法は、前記感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含む。なお、詳細には以下の、レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法と同様の操作とすることができる。

[0260] 以下、本実施形態のレジスト組成物を用いる場合と本実施形態の感放射線性組成物を用いる場合とで共通しうるレジストパターン形成方法の実施条件に関して説明する。

レジストパターンを形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、従来公知の基板上に前記本実施形態のレジスト組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって塗布することによりレジスト膜を形成する。従来公知の基板とは、特に限定されず、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例表することができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、シリコンウェハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。また必要に応じて、前述基板上に無機系及び／又は有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。ヘキサメチレンジシラザン等による表面処理を行ってもよい。

[0261] 次に、必要に応じて、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、レジスト組成物の配合組成等により変わるが、20～250℃が好ましく、より好ましくは20～150℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があります。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（EUV）、X線、及びイオンビームで

構成される群から選ばれるいずれかの放射線により、レジスト膜を所望のパターンに露光する。露光条件等は、レジスト組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本実施形態においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、放射線照射後に加熱するのが好ましい。

[0262] 次いで、露光されたレジスト膜を現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記現像液としては、使用する成分（A）に対して溶解度パラメーター（S P 値）の近い溶剤を選択することが好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤又は炭化水素系溶剤、或いはアルカリ水溶液を用いることができる。前記溶剤及びアルカリ水溶液としては、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものが挙げられる。

[0263] 上述の溶剤は、複数混合してもよいし、性能を有する範囲内で、前記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。ここで、本実施形態の所望の効果をより高める観点から、現像液全体としての含水率が70質量%未満であり、50質量%未満であることが好ましく、30質量%未満であることがより好ましく、10質量%未満であることがさらに好ましく、実質的に水分を含有しないことが特に好ましい。すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、30質量%以上100質量%以下であり、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが特に好ましい。

[0264] 特に、現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する現像液が、レジストパターンの解像性やラフネス等のレジスト性能を改善するため好ましい。

[0265] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフ

ッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば、特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることがさらに好ましい。

[0266] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、さらに好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0267] 現像方法としては、特に限定されないが、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に制限はないが、好ましくは10秒～90秒である。

[0268] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0269] 現像の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。当該リンス液を用いて洗浄する工程（リンス工程）は特に限定されるものではなく、例えば、国際公開WO2020/145406号に記

載のリンス工程を適宜採用することができる。

[0270] レジストパターンを形成した後、エッチングすることによりパターン配線基板が得られる。エッチングの方法はプラズマガスを使用するドライエッチング及びアルカリ溶液、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液等によるウェットエッチングなど公知の方法で行うことが出来る。

[0271] レジストパターンを形成した後、めっきを行うこともできる。前記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。

[0272] エッチング後の残存レジストパターンは有機溶剤で剥離することが出来る。前記有機溶剤として、特に限定されないが、例えば、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、EL（乳酸エチル）等が挙げられる。前記剥離方法としては、特に限定されないが、例えば、浸漬方法、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0273] 本実施形態において得られる配線基板は、レジストパターン形成後、金属を真空中で蒸着し、その後レジストパターンを溶液で溶かす方法、すなわちリフトオフ法により形成することもできる。

[0274] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態の膜形成用組成物を含むものである。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態における重合体を必須成分として含有するものであり、リソグラフィー用下層膜形成材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有することが好ましい。

[0275] 本実施形態における重合体の含有量としては、塗布性及び品質安定性の点

から、リソグラフィー用下層膜形成用組成物中、全固形分に対して、1～100質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましく、50～100質量%であることがさらに好ましく、100質量%であることが特に好ましい。

[0276] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物が溶媒を含む場合、本実施形態における重合体の含有量は、特に限定されないが、溶媒を含む総量100質量部に対して、1～40質量部であることが好ましく、より好ましくは2～37.5質量部、さらに好ましくは3～35質量部である。

[0277] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、湿式プロセスへの適用が可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は本実施形態における重合体を含むため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物はレジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。なお、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態の所望の効果が損なわれない範囲において、既に知られているリソグラフィー用下層膜形成材料等を含んでいてもよい。

[0278] (溶媒)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において用いられる溶媒としては、本実施形態の重合体が少なくとも溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。

[0279] 溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0280] 前記溶媒の中で、安全性の点からシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが特に好ましい。

[0281] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態における重合体100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～5,000質量部であることがより好ましく、200～1,000質量部であることがさらに好ましい。

[0282] (架橋剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、インターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。本実施形態で使用可能な架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号、国際公開第2013/024779号や国際公開第2018/016614号に記載のものをを用いることができる。なお、本実施形態において、架橋剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0283] 本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、例えば、フェノール化合物、エポキシ化合物、シアネート化合物、アミノ化合物、ベンゾオキサジン化合物、アクリレート化合物、メラミン化合物、グアニミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でもベンゾオキサジン化合物、エポキシ化合物又はシアネート化合物が好ましく、エッチング耐性向上の観点から、ベンゾオキサジン化合物がより好ましい。また良好な反応性を有する点から、メラミン化合物、及びウレア化合物がより好ましい。これら架橋剤としては、例えば、PCT/JP2021/26669に記載の架橋剤を適宜用いることができる。

[0284] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における重合体100質量部に対して、5～50質量部であることが好ましく、より好ましくは10～40質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋

後の膜形成性が高められる傾向にある。

[0285] (架橋促進剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物には、必要に応じて架橋、硬化反応を促進させるための架橋促進剤を用いることができる。

[0286] 前記架橋促進剤としては、架橋、硬化反応を促進させるものであれば、特に限定されないが、例えば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等が挙げられる。これらの架橋促進剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもイミダゾール類又は有機ホスフィン類が好ましく、架橋温度の低温化の観点から、イミダゾール類がより好ましい。

[0287] 前記架橋促進剤としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、例えば、国際公開2018/016614号に記載のものが挙げられる。耐熱性及び硬化促進の観点から、特に2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましい。

[0288] 架橋促進剤の含有量としては、通常、組成物の合計質量100質量部とした場合に100質量部とした場合に、好ましくは0.1～10質量部であり、より好ましくは、制御のし易さ及び経済性の観点から0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である。

[0289] (ラジカル重合開始剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物には、必要に応じてラジカル重合開始剤を配合することができる。ラジカル重合開始剤としては、光によりラジカル重合を開始させる光重合開始剤であってもよいし、熱によりラジカル重合を開始させる熱重合開始剤であってもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、ケトン系光重合開始剤、有機過酸化物系重合開始剤及びアゾ系重合開始剤で構成される群から選ばれる少なくとも1種とすることができる。

[0290] このようなラジカル重合開始剤としては、特に制限されず、従来用いられているものを適宜採用することができる。例えば、国際公開2018/01

6614号に記載のものが挙げられる。これらの中でも特に好ましくは、原料入手性及び保存安定性の観点からジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイドである。

[0291] 本実施形態に用いるラジカル重合開始剤としては、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、他の公知の重合開始剤をさらに組み合わせ用いてもよい。

[0292] (酸発生剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、熱による架橋反応をさらに促進させるなどの観点から、必要に応じて酸発生剤を含有していてもよい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、光照射によって酸を発生するものなどが知られているが、いずれのものも使用することができる。

[0293] 酸発生剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものをを用いることができる。なお、本実施形態において、酸発生剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0294] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における重合体100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～40質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、酸発生量が多くなって架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にある。

[0295] (塩基発生剤)

塩基発生剤が光塩基発生剤である場合について説明する。

光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるも

のではない。

[0296] 本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものを
用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド
誘導体、 α コバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オ
キシム誘導体等が挙げられる。

[0297] 光塩基発生剤から発生される塩基性物質としては特に限定されないが、ア
ミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、ま
た、アミジンなどが挙げられる。

発生される塩基性物質は、より塩基性度の高い（共役酸の pK_a 値が高い）ア
ミノ基を有する化合物が感度及び解像性の観点から好ましい。

光塩基発生剤としては、例えば、特開2009-80452号公報及び国
際公開第2009/123122号パンフレットで開示されたような桂皮酸
アミド構造を有する塩基発生剤、特開2006-189591号公報及び特
開2008-247747号公報で開示されたようなカルバメート構造を有
する塩基発生剤、特開2007-249013号公報及び特開2008-0
03581号公報で開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム
構造を有する塩基発生剤、特開2010-243773号公報に記載の化合
物等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の塩基発生剤の
構造を用いることができる。

[0298] 光塩基発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用す
ることができる。

光塩基発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ましい含有
量は、前述の光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ま
しい含有量と同様である。

[0299] （塩基性化合物）

さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、保存安定
性を向上させる等の観点から、塩基性化合物を含有していてもよい。

[0300] 塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させる

のを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0301] 本実施形態において用いられる塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものを用いることができる。なお、本実施形態において、塩基性化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0302] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における重合体100質量部に対して、0.001～2質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01～1質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、架橋反応を過度に損なうことなく保存安定性が高められる傾向にある。

[0303] (その他の添加剤)

また、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、熱硬化性の付与や吸光度をコントロールする目的で、他の樹脂及び／又は化合物を含有していてもよい。このような他の樹脂及び／又は化合物としては、例えば、ナフトール樹脂、キシレン樹脂ナフトール変性樹脂、ナフタレン樹脂のフェノール変性樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、(メタ)アクリレート、ジメタクリレート、トリメタクリレート、テトラメタクリレート、ビニルナフタレン、ポリアセナフチレンなどのナフタレン環、フェナントレンキノン、フルオレンなどのビフェニル環、チオフェン、インデンなどのヘテロ原子を有する複素環を含む樹脂や芳香族環を含まない樹脂；ロジン系樹脂、シクロデキストリン、アダマンタン(ポリ)オール、トリシクロデカン(ポリ)オール及びそれらの誘導体等の脂環構造を含む樹脂又

は化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、公知の添加剤を含有していてもよい。前記公知の添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、着色剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0304] [リソグラフィー用下層膜の形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜の形成方法（製造方法）は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む。

[0305] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いたレジストパターン形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いたレジストパターン形成方法は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程（A-1）と、前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（A-2）と、を含む。また、当該レジストパターン形成方法は、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（A-3）を含んでもよい。

[0306] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いた回路パターン形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いた回路パターン形成方法は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程（B-1）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングして、中間層膜パターンを形成する工程（B-5）と、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチン

グして、下層膜パターンを形成する工程（B-6）と、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-7）と、を有する。

[0307] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物をスピコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法などで基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させるなどして除去することで、下層膜を形成することができる。

[0308] 下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～450℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒の範囲内であることが好ましい。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、30～20,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは50～15,000nmとすることが好ましい。

[0309] 下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、或いは通常の炭化水素を含む単層レジスト、3層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、さらにその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトリソ材料としては公知のものを使用することができる。

[0310] 基板上に下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有レジスト層又は通常の炭化水素を含む単層レジストを作製することができる。3層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有中間層、さらにその珪素含有中間層上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することができる。これらの場合において、レジスト層を形成するためのフォトリソ材料は、公知のものから適宜選択して使用することができ、特に限定されない。

- [0311] 2層プロセス用の珪素含有レジスト材料としては、酸素ガスエッチング耐性の観点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、さらに有機溶媒、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトレジスト材料が好ましく用いられる。ここで珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト材料において用いられている公知のポリマーを使用することができる。
- [0312] 3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、193nm露光用プロセスにおいて、下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を0.5%以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基を導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。
- [0313] また、Chemical Vapor Deposition (CVD) 法で形成した中間層を用いることもできる。CVD法で作製した反射防止膜としての効果が高い中間層としては、以下に限定されないが、例えば、SiON膜が知られている。一般的には、CVD法よりスピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによる中間層の形成の方が、簡便でコスト的なメリットがある。なお、3層プロセスにおける上層レジストは、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、また、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。
- [0314] さらに、本実施形態における下層膜は、通常の単層レジスト用の反射防止膜或いはパターン倒れ抑制のための下地材として用いることもできる。本実施形態の下層膜は、下地加工のためのエッチング耐性に優れるため、下地加工のためのハードマスクとしての機能も期待できる。

[0315] 前記フォトリソ材料によりレジスト層を形成する場合においては、前記下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピンコート法などで塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、 $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ で $10 \sim 300$ 秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク（PEB）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、 $30 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 400 \text{ nm}$ である。

[0316] また、露光は、使用するフォトリソ材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長 300 nm 以下の高エネルギー線、具体的には 248 nm 、 193 nm 、 157 nm のエキシマレーザー、 $3 \sim 20 \text{ nm}$ の軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

[0317] 上述の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態における下層膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態における下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。

[0318] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0319] 一方、3層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上述の2層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、3層プロ

セスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、下層膜の加工を行うことができる。

[0320] ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法や原子層堆積（ALD）法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（SiON膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2002-334869号公報、国際公開第2004/066377号に記載された方法を用いることができる。このような中間層膜の上に直接フォトレジスト膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜（BARC）をスピコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

[0321] 中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号、特開2007-226204号公報に記載されたものを用いることができる。

[0322] また、次の基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば、基板がSiO₂、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、p-SiやAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行うことができる。基板をフロン系ガスでエッチングする場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストと3層プロセスの珪素含有中間層は、基板加工と同時に剥離される。一方、塩素系或いは臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト層又は珪素含有中間層の剥離が別途行われ、一般的には、基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離が行われる。

[0323] 本実施形態における下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特

に限定されないが、Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、50～1,000,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは75～500,000nmである。

[0324] [レジスト永久膜]

なお、本実施形態の膜形成用組成物を用いてレジスト永久膜を作製することもできる、本実施形態の膜形成用組成物を基材等に塗布してなるレジスト永久膜は、必要に応じてレジストパターンを形成した後、最終製品にも残存する永久膜として好適である。永久膜の具体例としては、特に限定されないが、例えば、半導体デバイス関係では、ソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層、薄型ディスプレイ関連では、薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルター保護膜、ブラックマトリクス、スペーサーなどが挙げられる。特に、本実施形態の膜形成用組成物からなる永久膜は、耐熱性や耐湿性に優れている上に昇華成分による汚染性が少ないという非常に優れた利点も有する。特に表示材料において、重要な汚染による画質劣化の少ない高感度、高耐熱、吸湿信頼性を兼ね備えた材料となる。

[0325] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用途に用いる場合には、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂、界面活性剤や染料、充填剤、架橋剤、溶解促進剤などの各種添加剤を加え、有機溶剤に溶解することにより、レジスト永久膜用組成物とすることができる。

[0326] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用とする場合、前記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することによりレジスト永久膜用組成物を

調製できる。また、本実施形態の膜形成用組成物が充填剤や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合してレジスト永久膜用組成物を調製することができる。

[0327] [光学部材形成用組成物]

本実施形態の膜形成用組成物は、光学部材形成（又は光学部品形成）用として使用することもできる。すなわち、本実施形態の光学部材形成用組成物は、本実施形態の膜形成用組成物を含有するものである。換言すると、本実施形態の光学部材形成用組成物は、本実施形態における重合体を必須成分として含有するものである。ここで、「光学部材」（又は「光学部品」）とは、フィルム状、シート状の部品の他、プラスチックレンズ（プリズムレンズ、レンチキュラーレンズ、マイクロレンズ、フレネルレンズ、視野角制御レンズ、コントラスト向上レンズ等）、位相差フィルム、電磁波シールド用フィルム、プリズム、光ファイバー、フレキシブルプリント配線用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路をいう。本実施形態における重合体はこれら光学部材形成用途に有用である。本実施形態の光学部材形成用組成物は、光学部材形成材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態の光学部材形成用組成物は、溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有することが好ましい。溶媒、酸発生剤及び架橋剤として使用し得る具体例としては、前述した本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物に含まれ得る各成分と同様とすることができ、その配合比としても、具体的な用途を考慮して適宜設定することができる。

実施例

[0328] 以下、実施例及び比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0329] （化合物の構造）

^1H -NMR測定については、Bruker社製「Advance 600 1 spectrometer」を用いて、以下の条件にて行った。

周波数：400MHz

溶媒：d6-DMSO

内部標準：TMS

測定温度：23℃

[0330] (分子量)

化合物の分子量は、LC-MS (Liquid Chromatography-Mass spectrometry) 分析により、Water社製Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

[0331] (ポリスチレン換算分子量)

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析により、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を求め、分散度 (M_w/M_n) を求めた。

装置：Shodex GPC-101型 (昭和電工 (株) 製)

カラム：KF-80M×3

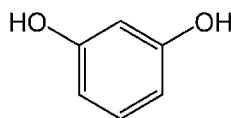
溶離液：THF 1mL/min

温度：40℃

[0332] [合成実施例1-1] 重合体 (R1-1) の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール (東京化成工業 (株) 製) 11.0g (100mmol) とフタル酸モノブチル銅10.1g (20mmol) とを仕込み、溶媒としてクロロホルムを100mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行った。

[0333] [化57]



(レゾルシノール)

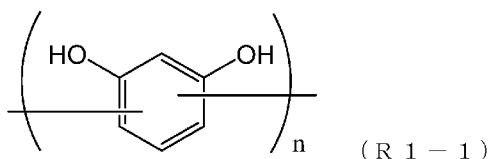
[0334] 次いで、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン 100 mL に溶解させた。次に得られたトルエン溶液に塩酸 5 mL を加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール 200 mL を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する重合体 (R 1 - 1) 20.0 g を得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 880$ 、 $M_w : 1150$ 、 $M_w / M_n : 1.3$ であった。

得られた重合体について、上述の測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、6.3~7.0 (2H, Ph-H) ; Ph-H は芳香環のプロトンを示す。

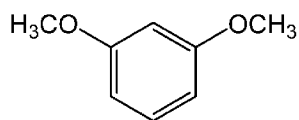
[0335] [化58]



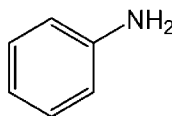
[0336] [合成実施例 1 - 2 ~ 1 - 4] 重合体 (R 1 - 2 ~ R 1 - 4) の合成

合成実施例 1 - 2 ~ 1 - 4 において、レゾルシノールの代わりに、それぞれ、1,3-ジメトキシベンゼン、アニリン、又は、N,N-ジメチルアニリンを使用したことを除き、合成実施例 1 - 1 と同様に重合体 (R 1 - 2) ~ (R 1 - 4) を合成した。

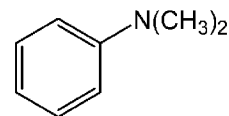
[0337] [化59]



(1, 3 - ジメトキシベンゼン)



(アニリン)



(N, N - ジメチルアニリン)

[0338] 下記に示すように重合体 (R 1 - 2) ~ (R 1 - 4) において、400 MHz ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有する重合体であることを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0339] (R 1 - 2)

M_n : 888、 M_w : 1180、 M_w/M_n : 1.3

δ (ppm) 6.3~7.3 (2H, Ph-H)、3.8 (6H, -CH₃)

[0340] (R 1 - 3) M_n : 628、 M_w : 898、 M_w/M_n : 1.4

δ (ppm) 6.7~7.2 (3H, Ph-H)、5.0 (2H, -NH₂)

[0341] (R 1 - 4)

M_n : 622、 M_w : 886、 M_w/M_n : 1.4

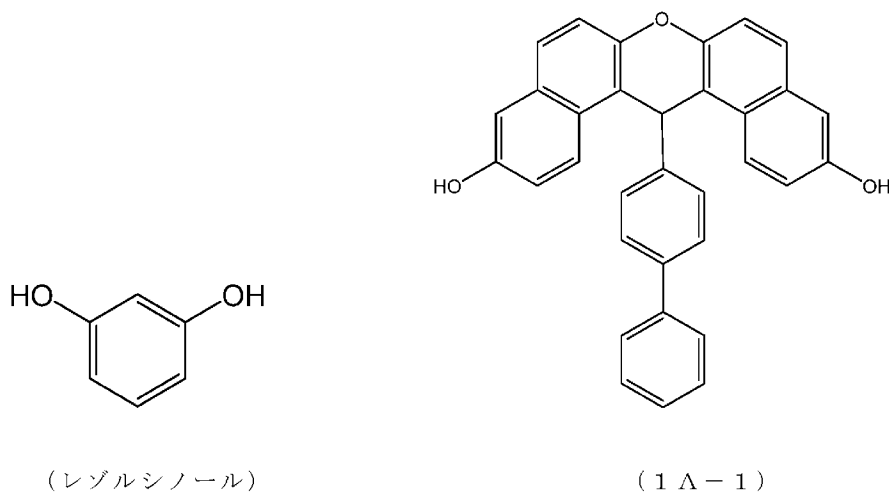
δ (ppm) 6.7~7.2 (3H, Ph-H)、3.0 (6H, -N(CH₃)₂)

[0342] [合成実施例 1 A - 1] 重合体 (R 1 A - 1) の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール(東京化成工業(株)製)11.0g(100mmol)、化合物(1A-1)46.7g(100mmol)と、フタル酸モノブチル銅20.2g(40mmol)とを仕込み、溶媒としてクロロホルムを200mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行った。

[0343]

[化60]



[0344] 次いで、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン200mLに溶解させた。次に得られたトルエン溶液に塩酸10mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール400mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する重合体(R1A-1)52.0gを得た。

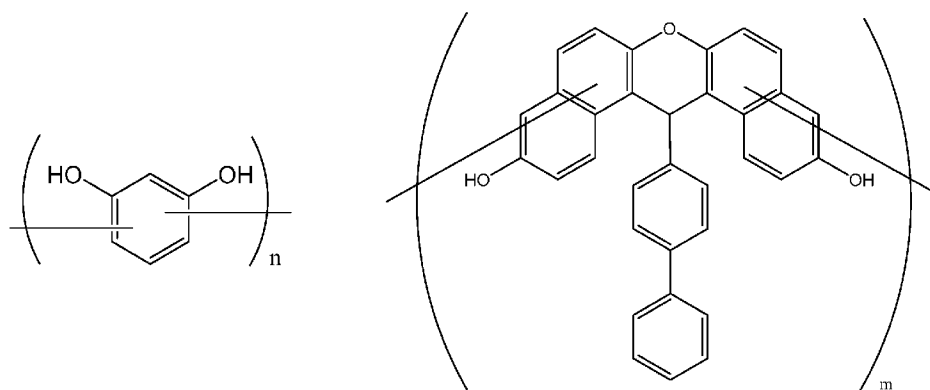
得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 4682、 M_w : 5850、 M_w/M_n : 1.2であった。

得られた重合体について、上述の測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0345]

[化61]



(R 1 A - 1)

[0346] [合成実施例 1 A - 1 a ~ 1 A - 1 b] 重合体 (R 1 A - 1 a) ~ (R 1 A - 1 b) の合成

合成実施例 1 A - 1 a において、クロロホルムの代わりにブタノールを用い、フタル酸モノブチル銅の代わりに酢酸銅一水和物を用い、反応液を“61℃で6時間攪拌”の代わりに“110℃で12時間攪拌”を適用したことを除き、合成実施例 1 A - 1 と同様に重合体 (R 1 A - 1 a) を合成した。

合成実施例 1 A - 1 b において、さらに、レゾルシノール 11.0 g (100 mmol)、及び、化合物 (1 A - 1) 46.7 g (100 mmol) の代わりに、レゾルシノール 7.4 g (67 mmol)、及び、化合物 (1 A - 1) 15.4 g (33 mmol) を用いたことを除き、合成実施例 1 A - 1 a と同様に重合体 (R 1 A - 1 b) を合成した。

[0347] なお、下記に示すように、重合体 (R 1 A - 1 a) ~ (R 1 A - 1 b) において、400 MHz ^1H -NMR により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0348] (R 1 A - 1 a)

M_n : 4264、 M_w : 6861、 M_w/M_n : 1.6

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (2H, O-H)

、7.2～8.5 (17H, Ph-H)、6.3～7.0 (2H, Ph-H)
)、6.7～6.9 (1H, C-H)

(R1A-1b)

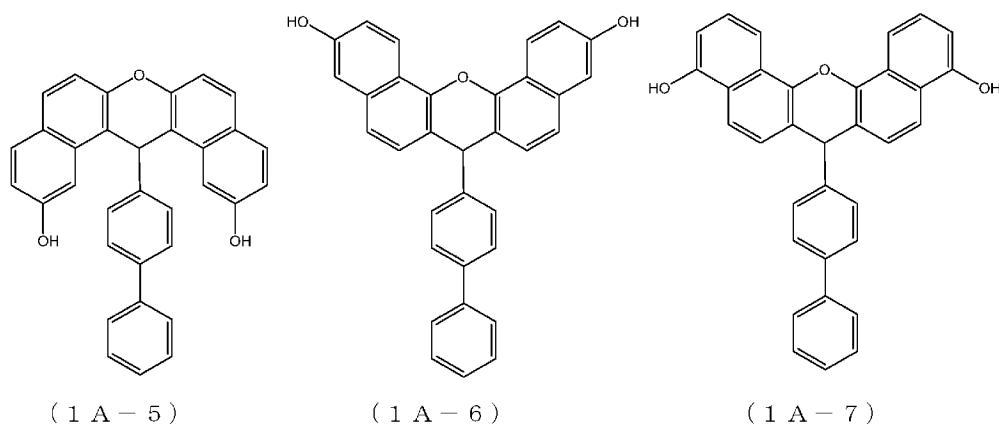
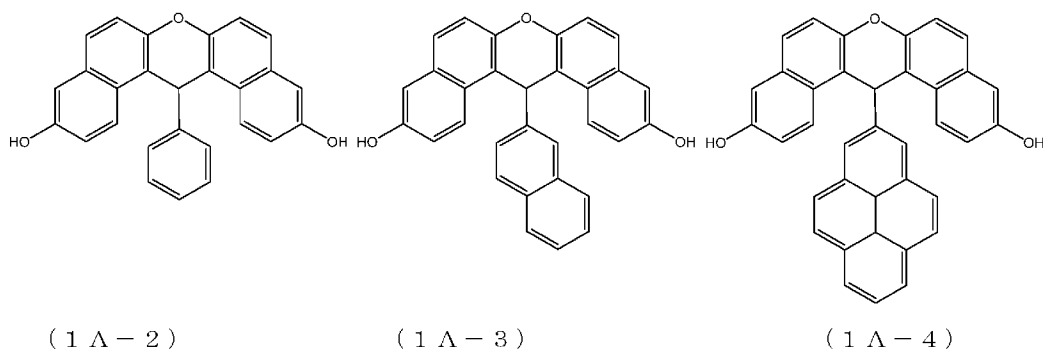
Mn : 6380、Mw : 11050、Mw/Mn : 1.7

δ (ppm) 10.0 (13H, -OH)、9.3～9.7 (6H, O-H)
)、7.2～8.5 (51H, Ph-H)、6.3～7.0 (13H, Ph-H)
 -H)、6.7～6.9 (3H, C-H)

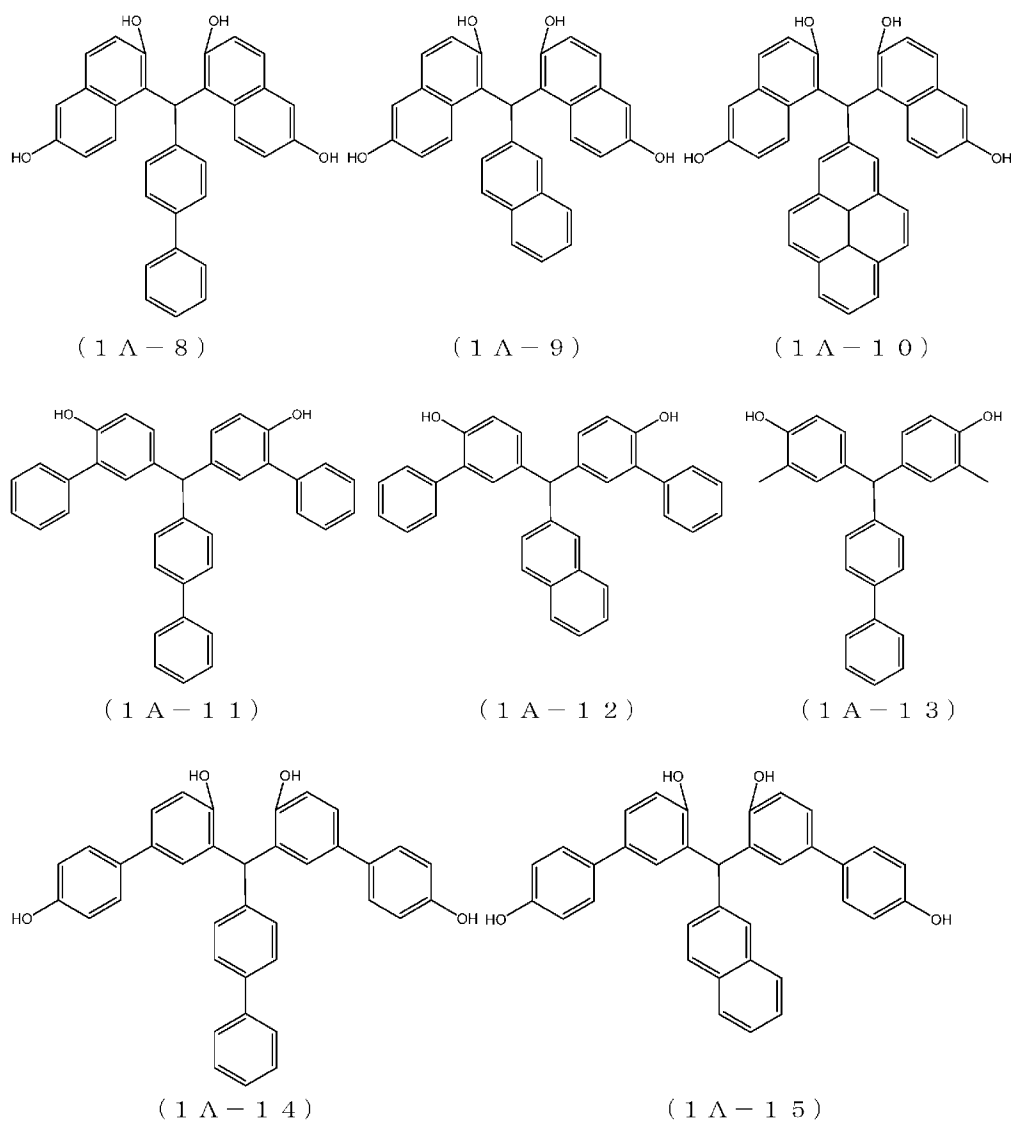
[0349] [合成実施例1A-2～1A-15] 重合体(R1A-2)～(R1A-15)の合成

合成実施例1A-2～1A-15において、化合物(1A-1)の代わりに、それぞれ、下記化合物(1A-2)～(1A-15)を使用したことを除き、合成実施例1A-1と同様に重合体(R1A-2)～(R1A-15)を合成した。

[0350] [化62]



[0351] [化63]



[0352] なお、下記に示すように、重合体 (R1A-2) ~ (R1A-15) において、 $400\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0353] (R1A-2)

$M_n : 824$ 、 $M_w : 1122$ 、 $M_w/M_n : 1.4$

δ (ppm) 10.0 (2H , $-\text{OH}$)、 $9.3 \sim 9.7$ (2H , $\text{O}-\text{H}$)

、 7. 2~8. 5 (13H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-3)

Mn : 857、 Mw : 1102、 Mw/Mn : 1. 3

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、 9. 3~9. 7 (2H, O-H)
、 7. 2~8. 5 (15H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-4)

Mn : 904、 Mw : 1248、 Mw/Mn : 1. 4

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、 9. 3~9. 7 (2H, O-H)
、 7. 2~8. 5 (17H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-5)

Mn : 892、 Mw : 1055、 Mw/Mn : 1. 2

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、 9. 3~9. 7 (2H, O-H)
、 7. 2~8. 5 (17H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-6)

Mn : 902、 Mw : 1212、 Mw/Mn : 1. 3

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、 9. 3~9. 7 (2H, O-H)
、 7. 2~8. 5 (17H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-7)

Mn : 856、 Mw : 1192、 Mw/Mn : 1. 4

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、 9. 3~9. 7 (2H, O-H)
、 7. 2~8. 5 (17H, Ph-H)、 6. 3~7. 0 (2H, Ph-H)
)、 6. 7~6. 9 (1H, C-H)

(R1A-8)

Mn : 876、Mw : 1140、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

(R1A-9)

Mn : 852、Mw : 1104、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

(R1A-10)

Mn : 900、Mw : 1202、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

(R1A-11)

Mn : 922、Mw : 1246、Mw/Mn : 1.4

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (23H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

(R1A-12)

Mn : 856、Mw : 1168、Mw/Mn : 1.4

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (21H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

(R1A-13)

Mn : 892、Mw : 1196、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3~9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (13H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

)、6.7～6.9 (1H, C-H)、2.0～2.1 (6H, -CH₃)
(R1A-14)

Mn : 898、Mw : 1192、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3～9.7 (4H, O-H)
、7.2～8.5 (21H, Ph-H)、6.3～7.0 (2H, Ph-H)
)、6.7～6.9 (1H, C-H)
(R1A-15)

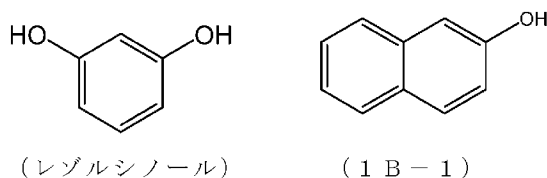
Mn : 898、Mw : 1222、Mw/Mn : 1.4

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.3～9.7 (2H, O-H)
、7.2～8.5 (19H, Ph-H)、6.3～7.0 (2H, Ph-H)
)、6.7～6.9 (1H, C-H)

[0354] [合成実施例1B-1] 重合体(R1B-1)の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール(東京化成工業(株)製)11.0g(100mmol)と、2-ナフトール(東京化成工業(株)製)(下記化合物1B-1)14.4g(100mmol)と、フタル酸モノブチル銅20.2g(40mmol)と、を仕込み、溶媒としてクロロホルムを200mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行った。

[0355] [化64]



[0356] 次いで、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン200mLに溶解させた。次に得られたトルエン溶液に塩酸10mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール400mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下

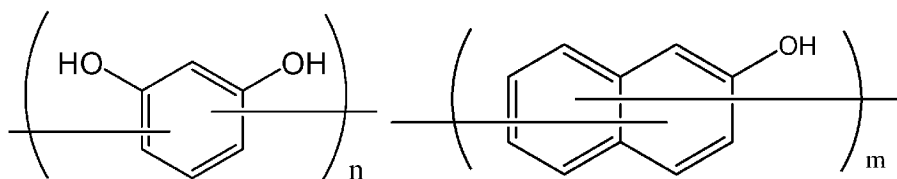
記式で表される構造を有する重合体（R 1 B－1）2 1. 0 gを得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Mn：8 2 4、Mw：1 0 0 2、Mw／Mn：1. 2であった。

得られた重合体について、上述の測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) 10. 0 (2 H, -OH)、9. 2 (1 H, -OH)、7. 1～8. 0 (5 H, Ph-H)、6. 3～7. 0 (2 H, Ph-H)

[0357] [化65]



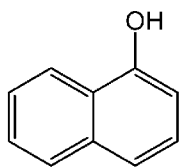
(R 1 B - 1)

[0358] [合成実施例 1 B－2～1 B－8] 重合体（R 1 B－2）～（R 1 B－8）の合成

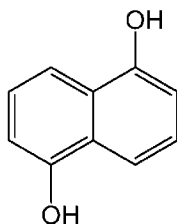
合成実施例 1 B－2～1 B－8において、化合物（1 B－1）の代わりに、それぞれ、下記化合物（1 B－2）～（1 B－8）を使用したことを除き、合成実施例 1 B－1と同様に重合体（R 1 B－2）～（R 1 B－8）を合成した。

[0359]

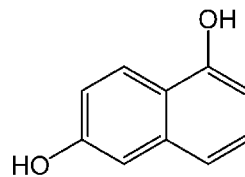
[化66]



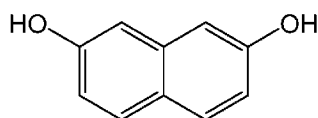
(1B-2)



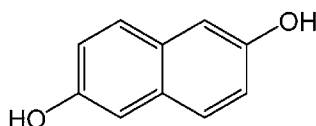
(1B-3)



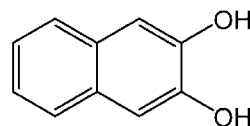
(1B-4)



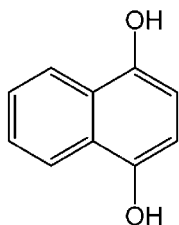
(1B-5)



(1B-6)



(1B-7)



(1B-8)

[0360] なお、下記に示すように、重合体 (R 1 B-2) ~ (R 1 B-8) において、 $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0361] (R 1 B-2)

$M_n : 898$ 、 $M_w : 1115$ 、 $M_w/M_n : 1.2$

δ (ppm) 10.0 (2H, $-\text{OH}$)、 9.2 (1H, $-\text{OH}$)、 $7.1 \sim 8.0$ (5H, Ph-H)、 $6.3 \sim 7.0$ (2H, Ph-H)

(R 1 B-3)

$M_n : 920$ 、 $M_w : 1222$ 、 $M_w/M_n : 1.3$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1B-4)

Mn: 900、Mw: 1156、Mw/Mn: 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1B-5)

Mn: 802、Mw: 966、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1B-6)

Mn: 822、Mw: 1012、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1B-7)

Mn: 802、Mw: 965、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1B-8)

Mn: 800、Mw: 970、Mw/Mn: 1.2

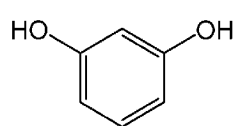
δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2 (2H, -OH)、7.1~8.0 (4H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

[0362] [合成実施例1C-1] 重合体(R1C-1)の合成

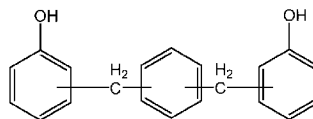
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール(東京化成工業(株)製)11.0g(100mmol)と、化合物1C-1(29.0g(100mmol))と、フタル酸モノブチル銅20.2g(40mmol)と、を仕込み、溶媒としてクロロホルムを200mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行

った。

[0363] [化67]



(レゾルシノール)



(1C-1)

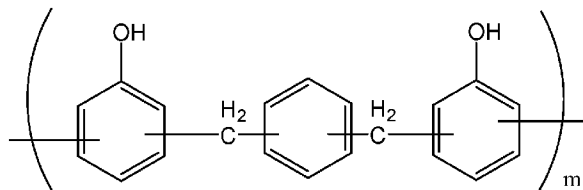
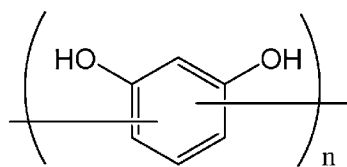
[0364] 次に、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン200mLに溶解させた。次にトルエン溶液に塩酸10mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール400mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する重合体(R1C-1)29.0gを得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n :1024、 M_w :1242、 M_w/M_n :1.2であった。

得られた重合体について、上述の測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.1 (2H, -OH)、6.2~7.1 (14H, -Ph)、4.1 (4H, -CH₂-)

[0365] [化68]



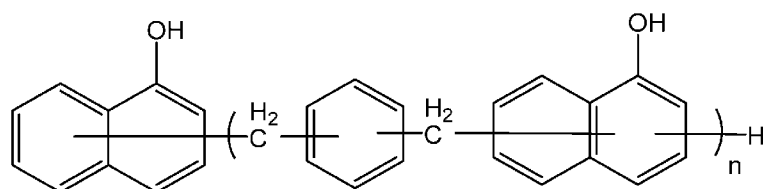
(R1C-1)

[0366] [合成実施例1C-2~1C-4] 重合体(R1C-2)~(R1C-4)

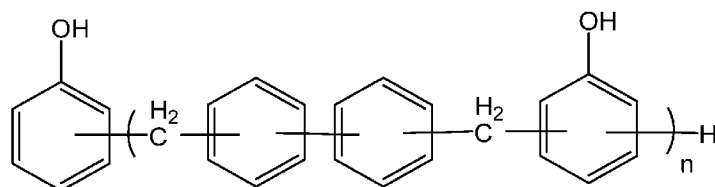
の合成

合成実施例 1 C-2 ~ 1 C-4 において、化合物 (1 C-1) の代わりに、それぞれ、下記化合物 (1 C-2) ~ (1 C-4) を使用したことを除き、合成実施例 1 C-1 と同様に重合体 (R 1 C-2) ~ (R 1 C-4) を合成した。

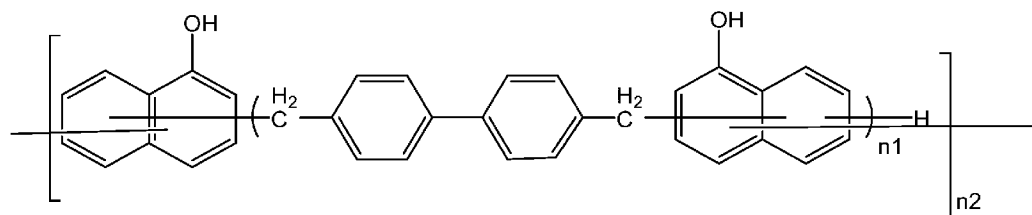
[0367] [化69]



(1 C-2)



(1 C-3)



(1 C-4)

[0368] なお、下記に示すように重合体、重合体 (R 1 C-2) ~ (R 1 C-4) において、 $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0369] (R 1 C-2)

$M_n : 1001$ 、 $M_w : 1221$ 、 $M_w/M_n : 1.2$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.1 (2H, -OH)、6.

2～7. 1 (16H, -Ph)、4. 1 (4H, -CH₂-)

(R1C-3)

Mn: 1002、Mw: 1198、Mw/Mn: 1. 2

δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、9. 1 (2H, -OH)、6.

2～7. 1 (18H, -Ph)、4. 1 (4H, -CH₂-)

(R1C-4)

Mn: 1002、Mw: 1120、Mw/Mn: 1. 1

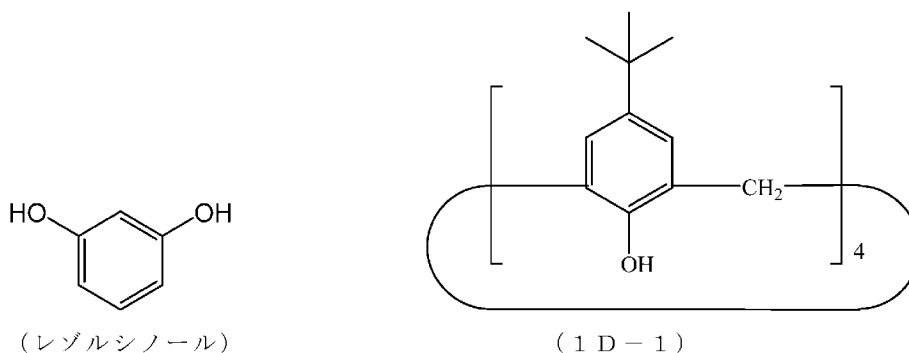
δ (ppm) 10. 0 (2H, -OH)、9. 1 (2H, -OH)、6.

2～7. 1 (22H, -Ph)、4. 1 (4H, -CH₂-)

[0370] [合成実施例1D-1] 重合体(R1D-1)の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール(東京化成工業(株)製)11. 0g(100mmol)、4-tert-ブチルカリックス[4]アレーン(東京化成工業(株)製)(化合物1D-1)64. 9g(100mmol)と、フタル酸モノブチル銅20. 2g(40mmol)と、を仕込み、溶媒としてクロロホルムを200mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行った。

[0371] [化70]



[0372] 次いで、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン200mLに溶解させた。次に得られたトルエン溶液に塩酸10mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール400mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾

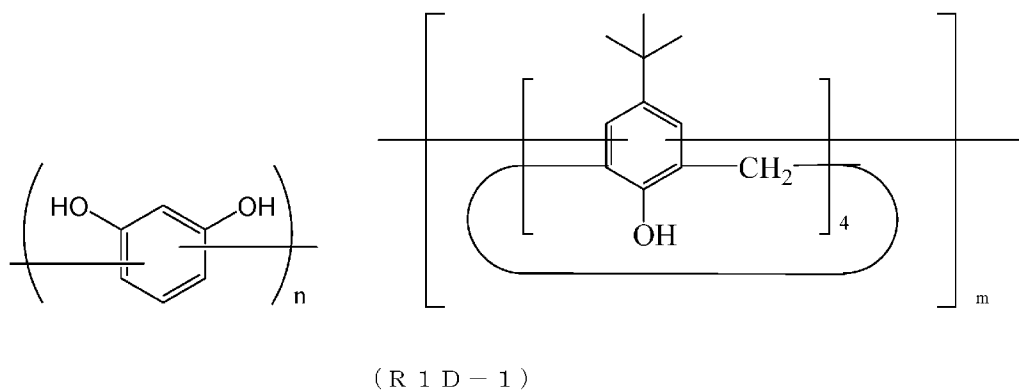
過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する重合体（R 1 D－1）64.0gを得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n ：4084、 M_w ：5212、 M_w/M_n ：1.3であった。

得られた重合体について、上述の測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) 10.2 (4H, O－H)、10.0 (2H, －OH)、7.1～7.3 (6H, Ph－H)、6.3～7.0 (2H, Ph－H)、3.5～4.3 (8H, C－H)、1.2 (36H, －CH₃)

[0373] [化71]

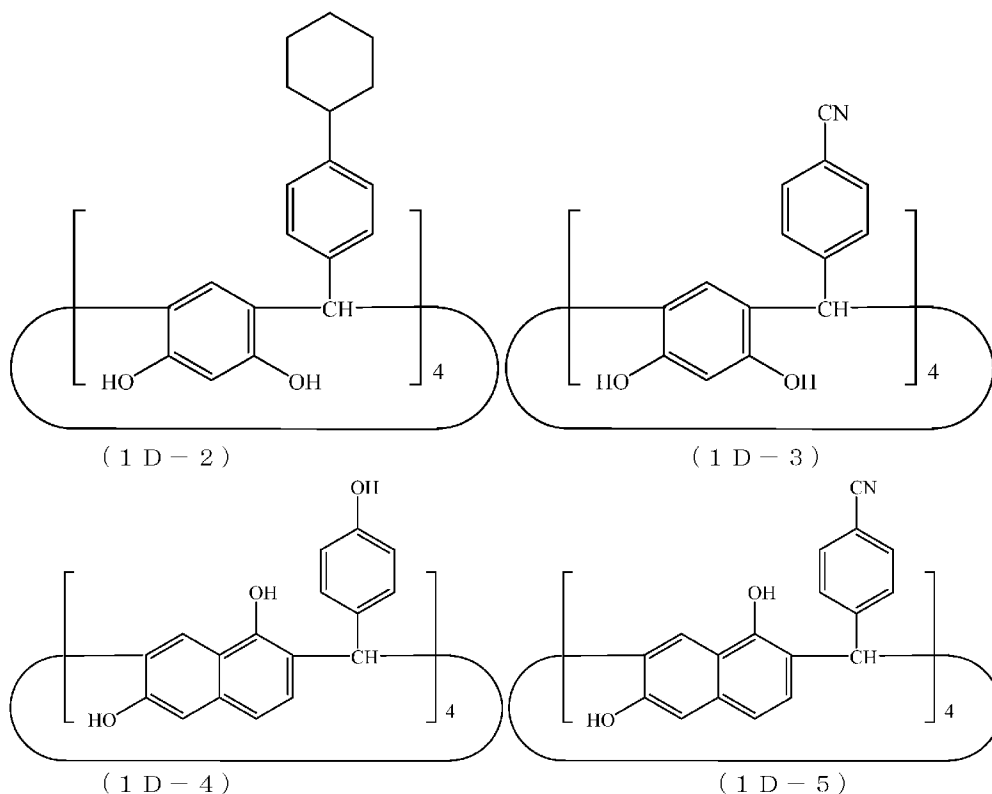


[0374] [合成実施例 1 D－2～1 D－5] 重合体（R 1 D－2）～（R 1 D－5）の合成

合成実施例 1 D－2～1 D－5において、化合物（1 D－1）の代わりに、それぞれ、下記化合物（1 D－2）～（1 D－5）を使用したことを除き、合成実施例 1 D－1と同様に重合体（R 1 D－2）～（R 1 D－5）を合成した。

[0375]

[化72]



[0376] なお、下記に示すように、重合体 (R 1 D - 2) ~ (R 1 D - 5) において、 $400\text{MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0377] (R 1 D - 2)

$M_n : 4024$ 、 $M_w : 5202$ 、 $M_w/M_n : 1.3$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、8.4~8.5 (8H, O-H)、6.0~7.0 (24H, Ph-H)、5.5~5.6 (4H, C-H)、0.8~1.9 (44H, -シクロヘキシル基)

(R 1 D - 3)

$M_n : 3980$ 、 $M_w : 5002$ 、 $M_w/M_n : 1.3$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、8.4~8.5 (8H, O-H)

)、6.0～7.0 (24H, Ph-H)、5.5～5.6 (4H, C-H)

(R1D-4)

Mn : 3898、Mw : 4988、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.0～9.6 (12H, O-H)、5.9～8.7 (36H, Ph-H, C-H)

(R1D-5)

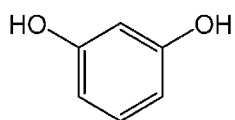
Mn : 4034、Mw : 5112、Mw/Mn : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.2～9.6 (8H, O-H)、5.9～8.7 (36H, Ph-H, C-H)

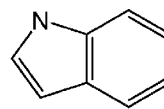
[0378] [合成実施例1E-1] 重合体(R1E-1)の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mLの容器に、下記式で表されるレゾルシノール(東京化成工業(株)製)11.0g(100mmol)、インドール(化合物1E-1)11.7g(100mmol)とフタル酸モノブチル銅を20.2g(40mmol)仕込み、溶媒としてクロロホルムを200mL加えて、反応液を61℃で6時間攪拌して反応を行った。

[0379] [化73]



(レゾルシノール)



(1E-1)

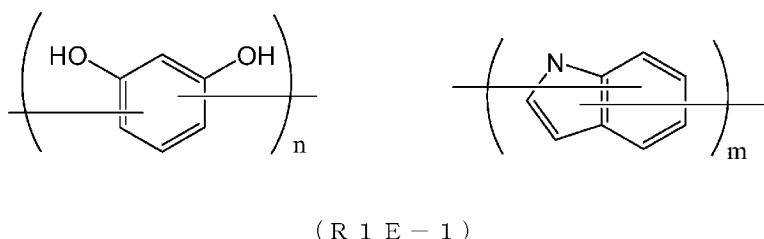
[0380] 次に、冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体をトルエン200mLに溶解させた。次に得られたトルエン溶液に塩酸10mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。トルエン溶液を濃縮し、メタノール400mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する重合体(R1E-1)12.2gを得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 1050$ 、 $M_w : 1250$ 、 $M_w/M_n : 1.2$ であった。

得られた重合体について、上述の測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合していることを確認した。

δ (ppm) 10.1 (1H, N-H)、10.0 (2H, -OH)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)、6.4~7.6 (4H, Ph-H)

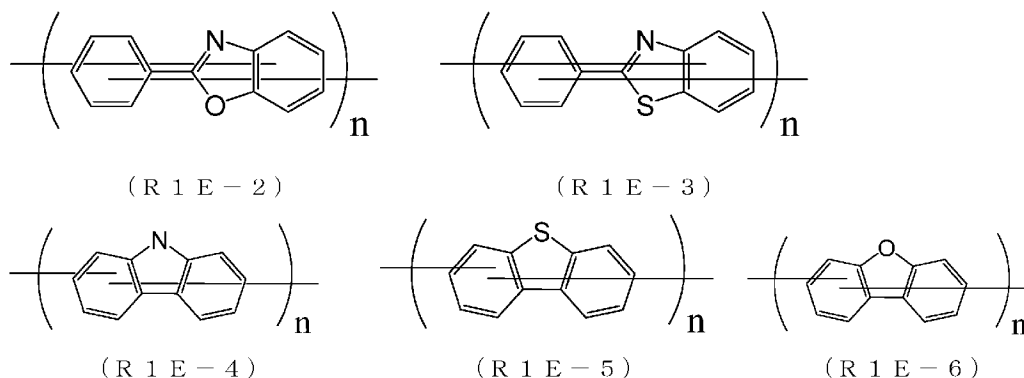
[0381] [化74]



[0382] [合成実施例 1 E - 2 ~ 1 E - 6] 重合体 (R 1 E - 2) ~ (R 1 E - 6) の合成

合成実施例 1 E - 2 ~ 1 E - 6 において、化合物 (1 D - 1) の代わりに、それぞれ、下記化合物 (1 E - 2) ~ (1 E - 6) を使用したことを除き、合成実施例 1 D - 1 と同様に重合体を合成した。

[0383] [化75]



[0384] なお、下記に示すように重合体 (R 1 E - 2) ~ (R 1 E - 6) において

、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0385] (R1E-2)

Mn: 1000、Mw: 1228、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、7.3~8.2 (7H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

(R1E-3)

Mn: 1012、Mw: 1220、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、7.5~8.2 (7H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H) (R1E-4)

(R1E-4)

Mn: 989、Mw: 1198、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 12.1 (1H, N-H)、10.0 (2H, -OH)、7.2~8.2 (6H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H) (R1E-5)

(R1E-5)

Mn: 996、Mw: 1186、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、7.4~8.5 (6H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H) (R1E-6)

(R1E-6)

Mn: 998、Mw: 1198、Mw/Mn: 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、7.3~8.0 (6H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

[0386] [比較合成例1] NBisN-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、2,7-ナフタレンジオール(シグマーアルドリッチ社製試薬)32.0g(2

00 mmol) と、4-ビフェニルアルデヒド (三菱瓦斯化学 (株) 製) 18.2 g (100 mmol) と、1,4-ジオキサン 200 mL と、を仕込み、95%の硫酸 10 mL を加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水 100 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物 (BisN-1) 25.5 g を得た。

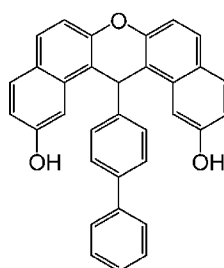
なお、400 MHz ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、得られた化合物が下記式の化学構造を有することを確認した。また、2,7-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.6 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の466であることが確認された。

[0387] [化76]



(BisN-1)

[0388] 攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100 mLの容器に、BisN-1を10 g (21 mmol) と、パラホルムアルデヒドを0.7 g (42 mmol) と、氷酢酸を50 mLと、PGMEを50 mLとを仕込み、95%の硫酸を8 mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行

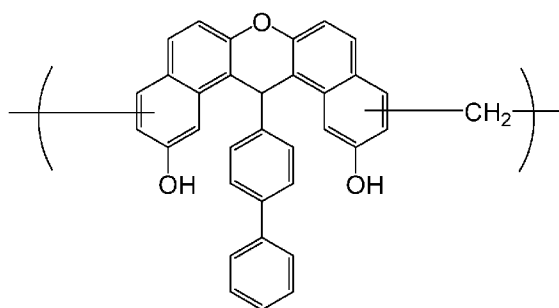
った。次に、反応液を濃縮し、メタノール1000 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する重合体 (NBisN-1) 7.2 gを得た。

得られた重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1278、 M_w : 1993、 M_w/M_n : 1.56であった。

得られた重合体について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[0389] [化77]



(NBisN-1)

[0390] [比較合成例2]

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積10 Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、1,5-ジメチルナフタレン1.09 kg (7 mol、三菱ガス化学(株)製)、40質量%ホルマリン水溶液2.1 kg (ホルムアルデヒドとして28 mol、三菱ガス化学(株)製)及び98質量%硫酸(関東化学(株)製)0.97 mLを仕込み、常圧下、100℃で還流させながら7時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製試薬特級)1.8 kgを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さ

らに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の1,5-ジメチルナフタレンを減圧下で留去することにより、淡褐色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂1.25kgを得た。

[0391] 続いて、ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上述のようにして得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂100g(0.51mol)とパラトルエンスルホン酸0.05gとを仕込み、190℃まで昇温させて2時間加熱した後、攪拌した。その後さらに、1-ナフトール52.0g(0.36mol)を加え、さらに220℃まで昇温させて2時間反応させた。溶剤希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で除去することにより、黒褐色固体の変性樹脂(CR-1)126.1gを得た。

[0392] [実施例1～42]

各合成実施例、及び比較合成例1で得られた重合体を用いて、以下に示す評価方法によって、耐熱性を評価した結果を表1に示す。

[0393] <熱分解温度の測定>

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製のEXSTAR6000TG/DTA装置を使用し、試料約5mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス(30mL/min)気流中昇温速度10℃/minで700℃まで昇温した。その際、10重量%の熱減量が観測される温度を熱分解温度(Tg)とし、以下の基準で耐熱性を評価した。

A：熱分解温度が430℃以上

B：熱分解温度が375℃以上430未満

C：熱分解温度が320℃未満375℃未満

[0394] <溶解性の測定>

23℃にて、各例で得られた重合体をシクロヘキサノン(CHN)に対して5質量%溶液になるよう溶解させた。その後、10℃にて30日間静置したときのCHN溶液の外観を以下の基準にて評価した。

A：目視にて析出物がないことを確認した。

C：目視にて析出物があることを確認した。

[0395] [表1]

	重合体		耐熱性評価	溶解性評価
実施例1	合成実施例1-1	R1-1	B	A
実施例2	合成実施例1-2	R1-2	B	A
実施例3	合成実施例1-3	R1-3	B	A
実施例4	合成実施例1-4	R1-4	B	A
実施例5	合成実施例1A-1	R1A-1	A	A
実施例6	合成実施例1A-2	R1A-2	A	A
実施例7	合成実施例1A-3	R1A-3	A	A
実施例8	合成実施例1A-4	R1A-4	A	A
実施例9	合成実施例1A-5	R1A-5	A	A
実施例10	合成実施例1A-6	R1A-6	A	A
実施例11	合成実施例1A-7	R1A-7	A	A
実施例12	合成実施例1A-8	R1A-8	A	A
実施例13	合成実施例1A-9	R1A-9	A	A
実施例14	合成実施例1A-10	R1A-10	A	A
実施例15	合成実施例1A-11	R1A-11	A	A
実施例16	合成実施例1A-12	R1A-12	A	A
実施例17	合成実施例1A-13	R1A-13	A	A
実施例18	合成実施例1A-14	R1A-14	A	A
実施例19	合成実施例1A-15	R1A-15	A	A
実施例20	合成実施例1B-1	R1B-1	A	A
実施例21	合成実施例1B-2	R1B-2	A	A
実施例22	合成実施例1B-3	R1B-3	A	A
実施例23	合成実施例1B-4	R1B-4	A	A
実施例24	合成実施例1B-5	R1B-5	A	A
実施例25	合成実施例1B-6	R1B-6	A	A
実施例26	合成実施例1B-7	R1B-7	A	A
実施例27	合成実施例1B-8	R1B-8	A	A
実施例28	合成実施例1C-1	R1C-1	A	A
実施例29	合成実施例1C-2	R1C-2	A	A
実施例30	合成実施例1C-3	R1C-3	A	A
実施例31	合成実施例1C-4	R1C-4	A	A
実施例32	合成実施例1D-1	R1D-1	A	A
実施例33	合成実施例1D-2	R1D-2	A	A
実施例34	合成実施例1D-3	R1D-3	A	A
実施例35	合成実施例1D-4	R1D-4	A	A
実施例36	合成実施例1D-5	R1D-5	A	A
実施例37	合成実施例1E-1	R1E-1	A	A
実施例38	合成実施例1E-2	R1E-2	A	A
実施例39	合成実施例1E-3	R1E-3	A	A
実施例40	合成実施例1E-4	R1E-4	A	A
実施例41	合成実施例1E-5	R1E-5	A	A
実施例42	合成実施例1E-6	R1E-6	A	A
比較例1	比較合成例1	NBisN-1	C	A

[0396] 表1から明らかなように、実施例で用いた重合体は、耐熱性が良好であるが、比較例1で用いた重合体は、耐熱性が劣ることが確認できた。また、いずれの重合体も、溶解性が良好であることが確認できた。

[0397] [実施例43～66]

《リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製》

表2に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。

[0398] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表2に示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0399] <エッチング試験>

エッチング装置：サムコインターナショナル社製「RIE-10NR」

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0400] （エッチング耐性の評価）

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学（株）製「PSM4357」）を用いること以外は、上述の条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上述のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

[0401] 次に、各実施例及び比較例2の下層膜について、前記エッチング試験を同様に行い、エッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例2のエッチング

耐性を評価した。

[評価基準]

A : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 -20% 未満

B : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 -20% 以上 -10% 以下

C : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 -10% 超

[0402]

[表2]

	重合体(質量部)		溶媒 (質量部)	エッチング評価
実施例43	合成実施例1-1	R1-1 (10)	CHN (90)	B
実施例44	合成実施例1-2	R1-2 (10)	CHN (90)	B
実施例45	合成実施例1-3	R1-3 (10)	CHN (90)	B
実施例46	合成実施例1-4	R1-4 (10)	CHN (90)	B
実施例47	合成実施例1A-1	R1A-1 (10)	CHN (90)	A
実施例48	合成実施例1A-2	R1A-2 (10)	CHN (90)	A
実施例49	合成実施例1A-3	R1A-3 (10)	CHN (90)	A
実施例50	合成実施例1A-4	R1A-4 (10)	CHN (90)	A
実施例51	合成実施例1B-1	R1B-1 (10)	CHN (90)	A
実施例52	合成実施例1B-2	R1B-2 (10)	CHN (90)	A
実施例53	合成実施例1B-3	R1B-3 (10)	CHN (90)	A
実施例54	合成実施例1B-4	R1B-4 (10)	CHN (90)	A
実施例55	合成実施例1C-1	R1C-1 (10)	CHN (90)	A
実施例56	合成実施例1C-2	R1C-2 (10)	CHN (90)	A
実施例57	合成実施例1C-3	R1C-3 (10)	CHN (90)	A
実施例58	合成実施例1C-4	R1C-4 (10)	CHN (90)	A
実施例59	合成実施例1D-1	R1D-1 (10)	CHN (90)	A
実施例60	合成実施例1D-2	R1D-2 (10)	CHN (90)	A
実施例61	合成実施例1D-3	R1D-3 (10)	CHN (90)	A
実施例62	合成実施例1D-4	R1D-4 -10	CHN -90	A
実施例63	合成実施例1E-1	R1E-1 (10)	CHN (90)	A
実施例64	合成実施例1E-2	R1E-2 (10)	CHN (90)	A
実施例65	合成実施例1E-3	R1E-3 (10)	CHN (90)	A
実施例66	合成実施例1E-4	R1E-4 (10)	CHN (90)	A
比較例2	比較合成例1	NBisN-1 (10)	CHN (90)	C

[0403] 各実施例では、ノボラックの下層膜及び比較例2の重合体に比べて同等又は優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例2の

重合体では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが劣っていることがわかった。

[0404] 《重合体の精製》

重合体の精製前後の金属含有量と溶液の保存安定性とを以下の方法で評価した。

[0405] <各種金属含有量測定>

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を用いて下記測定条件にて、以下の実施例、比較例によって得られた各種重合体の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) 溶液中の金属含有量を測定した。

装置：アジレント社製AG8900

温度：25℃

環境：クラス100クリーンルーム

[0406] <保存安定性評価>

以下の各例によって得られたPGMEA溶液を23℃にて240時間保持した後の溶液の濁度 (HAZE) を色差・濁度計を用いて測定し、以下の基準にて溶液の保存安定性を評価した。

装置：色差・濁度計COH400 (日本電色 (株) 製)

光路長：1 cm

石英セル使用

[評価基準]

$0 \leq \text{HAZE} \leq 1.0$: 良好

$1.0 < \text{HAZE} \leq 2.0$: 可

$2.0 < \text{HAZE}$: 不良

[0407] [実施例1F] 重合体 (R1-1) の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、合成実施例1-1で得られた重合体 (R1-1) をCHNに溶解させた溶液 (10質量%) を1

50 g 仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、得られた溶液に、稀酸水溶液（pH 1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びCHNを濃縮留去した。その後、ELグレードのCHN（関東化学（株）製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された重合体（R1-1）のCHN溶液を得た。

[0408] [参考例1] 重合体（R1-1）の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例F1と同様に実施し、10質量%に濃度調整を行うことにより、重合体（R1-1）のCHN溶液を得た。

[0409] 処理前の重合体（R1-1）の10質量%CHN溶液、実施例1F及び参考例1において得られた溶液について、各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0410] [実施例2F] 重合体（R1A-1）の酸による精製

1000 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1A-1で得られた重合体（R1A-1）をCHNに溶解させた溶液（10質量%）を140 g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。次いで、得られた溶液に、稀酸水溶液（pH 1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びCHNを濃縮留去した。その後、ELグレードのCHN（関東化学（株）製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された重合体（R1A-1）のCHN溶液を得た。

[0411] [参考例2] 重合体 (R 1 A - 1) の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 2 F と同様に実施し、10質量%に濃度調整を行うことにより、重合体 (R 1 A - 1) のCHN溶液を得た。

[0412] 処理前の重合体 (R 1 A - 1) の10質量%CHN溶液、実施例 F 2 及び参考例 2 において得られた溶液について、各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0413] [実施例 3 F] フィルター通液による精製

クラス1000のクリーンブース内にて、1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 1 - 1 で得られた重合体 (R 1 - 1) をCHNに溶解させた濃度10質量%の溶液を500g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分100mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に通液した。得られた重合体 (R 1 - 1) の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3に示す。

[0414] [実施例 4 F]

公称孔径が0.01μmのポリエチレン（PE）製の中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例 3 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 - 1) 溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3に示す。

[0415] [実施例 5 F]

公称孔径が0.04μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施

例 3 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0416] [実施例 6 F]

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータ電位フィルター (ゼータプラスフィルター 4 0 Q S H (スリーエム (株) 製、イオン交換能あり)) を使用した以外は、実施例 3 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0417] [実施例 7 F]

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータ電位フィルター (ゼータプラスフィルター 0 2 0 G N (スリーエム (株) 製、イオン交換能あり、ゼータプラスフィルター 4 0 Q S H とはろ過面積及びろ材厚みが異なる)) を使用した以外は、実施例 3 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0418] [実施例 8 F]

実施例 3 F における重合体 (R 1 - 1) の代わりに、合成実施例 1 A - 1 で得られた重合体 (R 1 A - 1) を使用した以外は、実施例 3 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 A - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0419] [実施例 9 F]

実施例 4 F における重合体 (R 1 - 1) の代わりに、合成実施例 1 A - 1 で得られた重合体 (R 1 A - 1) を使用した以外は、実施例 4 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 A - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0420] [実施例 1 0 F]

実施例 5 F における重合体 (R 1 - 1) の代わりに、合成実施例 1 A - 1 で得られた重合体 (R 1 A - 1) を使用した以外は、実施例 5 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 A - 1) 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0421] [実施例 1 1 F]

実施例 6 F における重合体 (R 1 - 1) の代わりに、合成実施例 1 A - 1 で得られた重合体 (R 1 A - 1) を使用した以外は、実施例 6 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 A - 1) 溶液の各種金属含有量を ICP-MS によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0422] [実施例 1 2 F]

実施例 7 F における重合体 (R 1 - 1) の代わりに、合成実施例 1 A - 1 で得られた重合体 (R 1 A - 1) を使用した以外は、実施例 7 F と同様に通液し、得られた重合体 (R 1 A - 1) 溶液の各種金属含有量を ICP-MS によって測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0423] [実施例 1 3 F] 酸洗浄、フィルター通液併用 1

クラス 1000 のクリーンブース内にて、300 mL 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、実施例 1 F によって得られた金属含有量の低減された重合体 (R 1 - 1) の 10 質量% CHN 溶液を 140 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1% 未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 10 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のイオン交換フィルター (日本ポール (株) 製、商品名: イオンクリーンシリーズ) に通液した。その後、回収された溶液を前記 300 mL 容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径 1 nm の高密度 PE 製フィルター (日本インテグリス (株) 製) に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られた重合体 (R 1 - 1) の溶液の各種金属含有量を ICP-MS によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン (株) 製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0424] [実施例 1 4 F] 酸洗浄、フィルター通液併用 2

クラス 1000 のクリーンブース内にて、300 mL 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、実施例 1 F によって得られた金属含有量の低減された重

合体（R 1 - 1）の 1 0 質量%CHN 溶液を 1 4 0 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 1 0 0 m L で通気下、内部の酸素濃度を 1 %未満に調整した後、攪拌しながら 3 0 °C まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 1 0 m L の流量で公称孔径が 0 . 0 1 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）に通液した。その後、回収された溶液を前記 3 0 0 m L 容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径 1 n m の高密度 P E 製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られた重合体（R 1 - 1）の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM - 2 5 M F 1 0」により測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0425] [実施例 1 5 F] 酸洗浄、フィルター通液併用 3

実施例 1 F で使用した重合体（R 1 - 1）の 1 0 質量%CHN 溶液を実施例 2 F によって得られた重合体（R 1 A - 1）の 1 0 質量%CHN 溶液に変えた以外は実施例 1 3 F と同様の操作を行い、金属量の低減された重合体（R 1 A - 1）の 1 0 質量%P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM - 2 5 M F 1 0」により測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0426] [実施例 1 6 F] 酸洗浄、フィルター通液併用 4

実施例 1 F で使用した重合体（R 1 - 1）の 1 0 質量%CHN 溶液を実施例 2 F によって得られた重合体（R 1 A - 1）の 1 0 質量%CHN 溶液に変えた以外は実施例 1 4 F と同様の操作を行い、金属量の低減された重合体（R 1 A - 1）の 1 0 質量%P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM - 2 5 M F 1 0」により測定した。測定結果を表

3に示す。

[0427] [表3]

	精製方法	金属量(ppb)				保存安定性
		Cr	Fe	Cu	Zn	
処理前 R1-1	—	74	332	736	100	不良
実施例1F	酸洗浄	14	12	68	6	良好
実施例3F	中空系ナイロンフィルター	2	2	25	3	良好
実施例4F	中空系PEフィルター	40	111	211	78	可
実施例5F	中空系ナイロンフィルター	6	10	14	9	良好
実施例6F	ゼータ電位フィルター	8	14	27	13	良好
実施例7F	ゼータ電位フィルター	5	11	27	8	良好
実施例13F	酸洗浄/ イオン交換フィルター/ PEフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例14F	酸洗浄/ 中空系ナイロンフィルター /PEフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例1	水洗浄	60	248	400	66	不良
処理前 R1A-1	—	84	330	800	200	不良
実施例2F	酸洗浄	20	12	42	12	良好
実施例8F	中空系ナイロンフィルター	5	3	33	11	良好
実施例9F	中空系PEフィルター	76	120	312	110	可
実施例10F	中空系ナイロンフィルター	6	6	26	4	良好
実施例11F	ゼータ電位フィルター	12	15	25	3	良好
実施例12F	ゼータ電位フィルター	2	85	2	76	良好
実施例15F	酸洗浄/ イオン交換フィルター/ PEフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例16F	酸洗浄/ 中空系ナイロンフィルター /PEフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例2	水洗浄	68	180	444	102	不良

[0428] 表3に示すように、各種精製方法によって、酸化剤に由来する金属を低減

することにより、本実施形態における重合体溶液の保存安定性が良好となることが確認された。

特に酸洗浄方法とイオン交換フィルター或いはナイロンフィルターを使用することで、イオン性の金属を効果的に低減し、高精細な高密度ポリエチレン製の微粒子除去フィルターを併用することで、劇的な金属除去効果を得ることができる。

[0429] [実施例 1 R～7 R、比較例 3]

<レジスト性能>

表 4 中に記載の合成実施例及び比較合成例 1 で得られた重合体を用いて、下記のレジスト性能評価を行った結果を表 4 に示す。

[0430] (レジスト組成物の調製)

前記で合成した各重合体を用いて、表 4 に示す配合でレジスト組成物を調製した。なお、表 4 中のレジスト組成物の各成分のうち、酸発生剤 (C)、酸拡散制御剤 (E) 及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤 (C)

P-1: トリフェニルベンゼンスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (みどり化学 (株))

酸架橋剤 (G)

C-1: ニカラック MW-100LM (三和ケミカル (株))

酸拡散制御剤 (E)

Q-1: トリオクチルアミン (東京化成工業 (株))

溶媒

S-1: CHN (東京化成工業 (株))

[0431] (レジスト組成物のレジスト性能の評価方法)

均一なレジスト組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110℃のオーブン中で露光前ベーク (PB) して、厚さ 60nm のレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、電子線描画装置 (ELS-7500、(株) エリオニクス社製) を用いて、50nm 間隔の 1:1 のライ

ンアンドスペース設定の電子線を照射した。電子線照射後に、レジスト膜を、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）2.38質量%のアルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄、乾燥して、レジストパターンを形成した。

[0432] 形成されたレジストパターンについて、ラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製「S-4800」）により観察し、レジスト組成物の電子線照射による反応性を評価した。

[0433] [表4]

	重合体	レジスト組成					レジスト性能評価
		重合体 [g]	P-1 [g]	C-1 [g]	Q-1 [g]	S-1 [g]	
実施例1R	R1-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例2R	R1A-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例3R	R1B-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例4R	R1C-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例5R	R1D-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例6R	R1E-1	1.0	0.3	0.3	0	50.0	良好
実施例7R	R1-1	1.0	0.2	0.2	0.02	50.0	良好
比較例3	NBisN-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	不良

[0434] レジストパターン評価については、実施例では50nm間隔の1:1のラインアンドスペース設定の電子線を照射することにより、良好なレジストパターンを得た。なお、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が5nm未満を良好とした。一方、比較例3では良好なレジストパターンを得ることはできなかった。

[0435] このように本実施形態の要件を満たす重合体を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例3の重合体（NBisN-1）に比べて、良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した重合体以外についても同様の効果を示す。

[0436] [実施例1S～6S、比較例4]

(感放射線性組成物の調製)

表5に記載の配合で成分を調合し、均一溶液としたのち、得られた均一溶液を、孔径0.1 μm のテフロン(登録商標)製メンブランフィルターで濾過して、感放射線性組成物を調製した。調製した各々の感放射線性組成物について以下の評価を行った。

[0437] [表5]

	組成		
	重合体[g]	光活性化合物(B) [g]	溶媒 [g]
実施例1S	R1-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例2S	R1A-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例3S	R1B-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例4S	R1C-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例5S	R1D-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例6S	R1E-1 0.5	B-1 1.0	S-1 30.0
比較例4	PHS-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0

[0438] なお、比較例4におけるレジスト基材(成分(A))として、次のものを用いた。

PHS-1: ポリヒドロキシスチレン Mw=8000 (シグマ-アルドリッチ社)

また、光活性化合物(B)として、次のものを用いた。

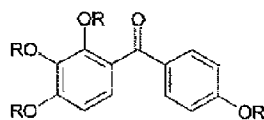
B-1: 下記化学構造式(G)のナフトキノンジアジド系感光剤(製品名「4NT-300」、東洋合成工業(株))

さらに、溶媒として、次のものを用いた。

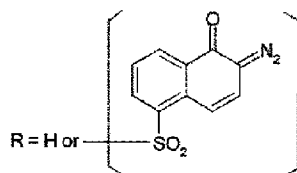
S-1: CHN (東京化成工業(株))

[0439]

[化78]



(G)



[0440] <感放射線性組成物のレジスト性能の評価>

前記で得られた感放射線性組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、 110°C のオープン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ 200 nm のレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対して、紫外線露光装置（ミカサ製マスクアライナMA-10）を用いて紫外線を露光した。紫外線ランプは超高圧水銀ランプ（相対強度比はg線：h線：i線：j線＝ $100:80:90:60$ ）を使用した。照射後に、レジスト膜を、 110°C で90秒間加熱し、TMAH 2.38質量%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄し、乾燥して、 $5\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンを形成した。

[0441] 形成されたレジストパターンにおいて、得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察した。ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が 5 nm 未満を良好とした。

[0442] 表5中の実施例における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度 $5\text{ }\mu\text{m}$ の良好なレジストパターンを得ることができた。また、そのパターンのラフネスも小さく良好であった。

[0443] 一方、比較例4における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度 $5\text{ }\mu\text{m}$ の良好なレジストパターンを得ることができた。しかしながら、そのパターンのラフネスは大きく不良であった。

[0444] 上述のように、実施例 1 S～実施例 6 Sにおける感放射線性組成物は、比較例 4 における感放射線性組成物に比べて、ラフネスが小さく、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができることがわかった。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した以外の感放射線性組成物も同様の効果を示す。

[0445] <リソグラフィー用下層膜形成用組成物のエッチング耐性>

なお、各合成実施例で得られた重合体は、比較的到低分子量で低粘度であることから、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性や膜表面の平坦性が比較的に有利に高められ得ると評価された。また、熱分解温度はいずれも 430℃以上（評価 A）であり、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用できると評価された。これらの点を確認するべく、下層膜用途を想定し、以下の評価を行った。

[0446] [実施例 1 U～7 U、比較例 5～6]

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表 6 に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

・酸発生剤：

みどり化学（株）製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムノナフルオロメタンスルホナート（D T D P I）

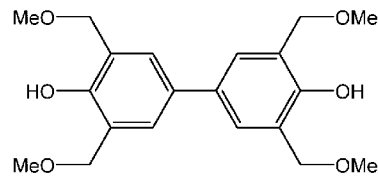
・架橋剤：

三和ケミカル（株）製 ニカラックMX270（ニカラック）

本州化学工業社製 T M O M - B P （下記式で表される化合物）

[0447]

[化79]



[0448] ・有機溶媒：CHN，PGMEA

・ノボラック：群栄化学（株）製 PSM4357

[0449] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表6に示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0450] <エッチング試験>

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0451] <エッチング耐性の評価>

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学（株）製「PSM4357」）を用いること以外は、前記条件と同様にノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上述のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

[0452] 次に、表6に記載の実施例と比較例5～6の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、前記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例のエッチング耐性を評価した。

[評価基準]

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%以上0%以下

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0453] [表6]

	重合体 (質量部)	溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性
実施例1U	R1-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例2U	R1A-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例3U	R1B-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例4U	R1C-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例5U	R1D-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例6U	R1E-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	TMOM- BP (0.5)	A
実施例7U	R1A-1 (10)	CHN /PGMEA (81/9)	—	ニカラック (1.0)	A
比較例5	CR-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	ニカラック (0.5)	C
比較例6	NBisN-1 (10)	CHN (90)	DTDPI (0.5)	ニカラック (0.5)	B

[0454] 表6に示すように表中の各実施例では、ノボラックの下層膜及び比較例5～6の下層膜に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例5又は比較例6の下層膜では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等或いは劣ることがわかった。

[0455] [実施例8U～14U、比較例7]

次に、表6中の各実施例、比較例5で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚80nmの60nmラインアンドスペースのSiO₂基板上

に塗布して、240℃で60秒間ベークすることにより90nmの下層膜を形成した。

[0456] (埋め込み性の評価)

埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。前記条件で得られた膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、埋め込み性を評価した。評価結果を表7に示す。

[0457] [評価基準]

A：50nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥無く下層膜が埋め込まれている。

C：50nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥があり下層膜が埋め込まれていない。

[0458] [表7]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	埋め込み性
実施例8U	実施例1U	A
実施例9U	実施例2U	A
実施例10U	実施例3U	A
実施例11U	実施例4U	A
実施例12U	実施例5U	A
実施例13U	実施例6U	A
実施例14U	実施例7U	A
比較例7	比較例5	C

[0459] 表7中の各実施例では、埋め込み性が良好であることがわかった。一方、比較例7では、SiO₂基板の凹凸部分に欠陥が見られ埋め込み性が劣ることがわかった。

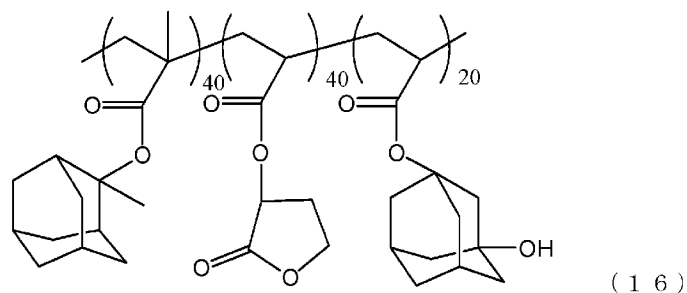
[0460] [実施例15U～21U]

次に、表6中の各実施例で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚85nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140nmのフォトリソ層を形成した。

[0461] なお、A r Fレジスト溶液としては、下記式（１６）の化合物：５質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：１質量部、トリブチルアミン：２質量部、及びP G M E A：９２質量部を配合して調製したものを用いた。

[0462] 下記式（１６）の化合物は、次のように調製した。すなわち、２－メチルー２－メタクリロイルオキシアダマンタン４．１５ｇ、メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン３．００ｇ、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート２．０８ｇ、アゾビスイソブチロニトリル０．３８ｇを、テトラヒドロフラン８０ｍＬに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を６３℃に保持して、２２時間重合させた後、反応溶液を４００ｍＬのｎ－ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下４０℃で一晩乾燥させて下記式（１６）で表される化合物を得た。

[0463] [化80]



（式（１６）中、４０、４０、２０とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。）

[0464] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；E L S－７５００，５０ｋe V）を用いて、フォトレジスト層を露光し、１１５℃で９０秒間ベーク（P E B）し、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液で６０秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0465] [比較例８]

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例50と同様にしてフォトリソスト層を SiO_2 基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0466] [評価]

表8中に記載の各実施例及び比較例8のそれぞれについて、得られた40 nmL/S (1:1) 及び80 nmL/S (1:1) のレジストパターンの形状を(株)日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを「良好」とし、そうでないものを「不良」として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れがなく、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を表8に示す。

[0467] [表8]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	現像後のレジストパターン形状
実施例15U	実施例1U	40	10	良好
実施例16U	実施例2U	40	10	良好
実施例17U	実施例3U	40	10	良好
実施例18U	実施例4U	40	10	良好
実施例19U	実施例5U	40	10	良好
実施例20U	実施例6U	40	10	良好
実施例21U	実施例7U	40	10	良好
比較例8	なし	81	25	不良

[0468] 表8から明らかなように、表中の各実施例におけるレジストパターンは、比較例8に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。かかる結果は、ヘテロ原子の影響によるものと考えられる。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、表中の各実施例におけるリソグラフィー用下層膜形成組成物は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0469] [実施例 22U]

実施例 22U で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚 300 nm の SiO_2 基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚 90 nm の下層膜を形成した。この下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、200℃で60秒間ベークすることにより、膜厚 35 nm の中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、前記 ArF 用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚 150 nm のフォトレジスト層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開 2007-226170 号公報<合成例 1>に記載の珪素原子含有ポリマー（ポリマー 1）を用いた。

[0470] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500, 50 keV）を用いて、フォトレジスト層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、45 nm L/S（1:1）のポジ型のレジストパターンを得た。

[0471] その後、サムコインターナショナル社製「RIE-10NR」を用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜（SOG）のドライエッチング加工を行った。続いて、得られた珪素含有中間層膜パターンをマスクにした下層膜のドライエッチング加工と、得られた下層膜パターンをマスクにした SiO_2 膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0472] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

（レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件）

出力：50W

圧力：20Pa

時間：1min

・エッチングガス

Ar ガス流量： CF_4 ガス流量： O_2 ガス流量＝50：8：2（sccm）

[0473] （レジスト中間膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件）

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

・エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0474]（レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件9

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

・エッチングガス

Arガス流量：C₅F₁₂ガス流量：C₂F₆ガス流量：O₂ガス流量
＝50：4：3：1（sccm）

[0475]＜パターン形状の評価＞

上述のようにして得られた実施例22Uのパターン断面（エッチング後のSiO₂膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察したところ、本実施形態の下層膜を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO₂膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0476]＜樹脂膜（樹脂単独膜）の特性評価＞

＜樹脂膜の作製＞

[実施例A01]

溶媒としてPGMEAを用い、合成実施例1のR1-1を溶解して固形分濃度10質量%の樹脂溶液を調製した（実施例A01の樹脂溶液）。

調製した樹脂溶液を、スピンコーターLithiusPro（東京エレクトロン社製）を用いて12インチシリコンウエハ上に成膜し、200nmの膜厚となるように回転数を調整しながら成膜後、ベーク温度を250℃1分の条件でベーク処理して重合体（R1-1）からなる膜を積層した基板を作製した。作製した基板を更に高温処理可能なホットプレートを使用し、35

0℃、1分の条件でベークすることで硬化した樹脂膜を得た。この際、得られた硬化した樹脂膜をCHN槽に1分間浸漬する前後の膜厚変化が3%以下であれば、硬化したと判断した。硬化が不十分と判断される場合は硬化温度を50℃ずつ変更して硬化する温度を調査し、硬化する温度範囲の中で一番温度が低い条件で硬化するベーク処理を行った。

＜光学特性値評価＞

作製した樹脂膜について、分光エリプソメトリーVUV-VASE（J. A. Woollam社製）を用いて光学特性値（光学定数として、屈折率nと、消衰係数k）の評価を行った。

[0477] [実施例A02～実施例A06及び比較例A01]

使用した重合体を重合体（R1-1）から表9に示す重合体に変更したこと以外は実施例A01と同様にして樹脂膜を作製し、光学特性値評価を実施した。

[評価基準] 屈折率n

A：1.4以上

C：1.4未満

[評価基準] 消衰係数k

A：0.5未満

C：0.5以上

[0478] [表9]

	使用した重合体	光学特性値	
		n	k
実施例A01	R1-1	A	A
実施例A02	R1A-1	A	A
実施例A03	R2A-1	A	A
実施例A04	R3A-1	A	A
実施例A05	R4A-1	A	A
実施例A06	R5A-1	A	A
比較例A01	CR-1(比較合成例2)	C	C

[0479] 実施例A01～A06の結果から、本実施形態の重合体を含む膜形成用組

成物により A r F 露光で使用する波長 1 9 3 n m における n 値が高く k 値の低い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0480] <硬化膜の耐熱性評価>

[実施例 B 0 1]

実施例 A 0 1 で作製した樹脂膜について、ランプアニール炉を用いた耐熱性評価を行った。耐熱処理条件としては窒素雰囲気下 4 5 0 °C で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間 4 分間後及び 1 0 分間後の膜厚を比較した膜厚変化率を求めた。また、窒素雰囲気下 5 5 0 °C で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間 4 分間後及び 5 5 0 °C 1 0 分間後の膜厚を比較した膜厚変化率を求めた。これらの膜厚変化率を硬化膜耐熱性の指標として評価した。耐熱試験前後の膜厚は、干渉膜厚計で計測して膜厚の変動値を耐熱試験処理前の膜厚に対する比を膜厚変化率（百分率%）として求めた。

[評価基準]

A：膜厚変化率が、1 0 % 未満

B：膜厚変化率が、1 0 % 以上 1 5 % 以下

C：膜厚変化率が、1 5 % 超

[0481] [実施例 B 0 2 ～実施例 B 0 6、比較例 B 0 1 ～比較例 B 0 2]

使用した重合体を重合体（R 1 - 1）から表 1 0 に示す重合体に変更したこと以外は実施例 B 0 1 と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0482] [表10]

	使用した重合体	硬化膜耐熱性 膜厚変化率%	
		450°C	550°C
実施例B01	R1-1	A	A
実施例B02	R1A-1	A	A
実施例B03	R2A-1	A	A
実施例B04	R3A-1	A	A
実施例B05	R4A-1	A	A
実施例B06	R5A-1	A	A
比較例B01	CR-1	C	C
比較例B02	NBisN-1	B	B

[0483] 実施例 B 0 1 ～ B 0 6 の結果から、比較例 B 0 1 及び B 0 2 に比して、本

実施形態の重合体を含む膜形成用組成物により 550℃の温度においても膜厚変化が少ない耐熱性の高い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0484] [実施例C01]

<PE-CVD成膜評価>

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜上に、成膜装置TELINDY（東京エレクトロン（株）製）を用い、原料としてTEOS（テトラエチルシロキサン）を使用し、基板温度300℃にて膜厚70nmの酸化シリコン膜の成膜を行った。作製した酸化シリコン膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-Tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記の基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

（基準）

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個<欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個<欠陥数 $\leq$ 100個
- D 100個<欠陥数 $\leq$ 1000個
- E 1000個<欠陥数 $\leq$ 5000個
- F 5000個<欠陥数

[0485] <SiN膜評価>

前記と同様の方法により12インチシリコンウエハ上に100nmの厚みで熱酸化処理されたシリコン酸化膜を有する基板上に作製した硬化膜上に、成膜装置TELINDY（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてSiH₄（モノシラン）、アンモニアを使用し、基板温度350℃にて膜厚40nm、屈折率1.94、膜応力-54MPaのSiN膜の成膜を行った。作製したSiN膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以

上となる欠陥の個数を指標として、下記基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

(基準)

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個<欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個<欠陥数 $\leq$ 100個
- D 100個<欠陥数 $\leq$ 1000個
- E 1000個<欠陥数 $\leq$ 5000個
- F 5000個<欠陥数

[0486] [実施例C02～実施例C06及び比較例C01～比較例C02]

使用した樹脂を重合体(R1-1)から表11に示す樹脂に変更したこと以外は実施例C01と同様にして膜の欠陥評価を実施した。

[0487] [表11]

	使用した重合体	PE-CVD 欠陥評価	
		酸化膜	SiN膜
実施例C01	R1-1	B	B
実施例C02	R1A-1	B	B
実施例C03	R2A-1	B	B
実施例C04	R3A-1	B	B
実施例C05	R4A-1	B	B
実施例C06	R5A-1	B	B
比較例C01	CR-1(比較合成例2)	F	F
比較例C02	NBisN-1	E	E

[0488] 実施例C01～C06の樹脂膜上に形成されたシリコン酸化膜又はSiN膜は21nm以上となる欠陥の個数が50個以下(B評価以上)であり、比較例C01又はC02の欠陥の個数に比べ、少なくなることが示された。

[0489] [実施例D01]

<高温処理後のエッチング評価>

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板の上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜に対して

、更に窒素雰囲気下で高温処理可能なホットプレートにより600℃4分の条件で加熱によるアニーリング処理を行い、アニーリングされた樹脂膜が積層されたウエハを作製した。作製したアニーリングされた樹脂膜を削り出し、元素分析により炭素含有率を求めた。

更に、12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜について、更に窒素雰囲気下で600℃4分間の条件で加熱によりアニーリングされた樹脂膜を形成したのち、該基板をエッチング装置「TELUS」（東京エレクトロン社製）を用い、エッチングガスとしてCF₄/Arを用いた条件、及びCl₂/Arを用いた条件でエッチング処理を行い、エッチングレートの評価を行った。エッチングレートの評価はリファレンスとして日本化薬（株）製のフォトレジスト「SU8 3000」を250℃1分間アニーリング処理して作製した200nm膜厚の樹脂膜を用い、SU8 3000に対するエッチングレートの速度比を相対値として求めて、下記評価基準に従って、評価した。

[評価基準]

A：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%未満

B：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%以上0%以下

C：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0490] [実施例D02～実施例D06、参考例D01及び比較例D01～比較例D02]

使用した重合体を重合体（R1-1）から表12に示す重合体に変更したこと以外は実施例D01と同様にしてエッチングレート評価を実施した。

[0491]

[表12]

	使用した重合体	炭素含有率 (%)	エッチングレート評価 (相対値)	
			CF ₄ ／Ar	Cl ₂ ／Ar
実施例D01	R1-1	A	A	A
実施例D02	R1A-1	A	A	A
実施例D03	R2A-1	A	A	A
実施例D04	R3A-1	A	A	A
実施例D05	R4A-1	A	A	A
実施例D06	R5A-1	A	A	A
比較例D01	CR-1(比較合成例2)	B	B	B
比較例D02	NBisN-1	B	B	B

[0492] 実施例D01～D06の結果から、比較例D01及びD02に比して、本実施形態の重合体を含む組成物を用いた場合、高温処理後のエッチング耐性に優れた樹脂膜を形成できることがわかった。

[0493] [精製処理前後の欠陥評価]

<積層膜でのエッチング欠陥評価>

以下において合成実施例で得られた重合体について、精製処理前後での品質評価を実施した。すなわち、後述する精製処理前後の各々において、重合体を用いてウエハ上に成膜した樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、欠陥評価を行うことで評価した。

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、100nmの厚みのシリコン酸化膜を有する基板を得た。当該基板上に、重合体の樹脂溶液を100nmの厚みとなるようにスピコート条件を調整して成膜後、150℃ベーク1分、続いて350℃ベーク1分を行うことで重合体を熱酸化膜付きシリコン上に積層した積層基板を作製した。

エッチング装置として「TELUS」（東京エレクトロン社製）を用い、CF₄/O₂/Arの条件で樹脂膜をエッチングし、酸化膜表面の基板を露出させた。更にCF₄/Arのガス組成比にて酸化膜を100nmエッチングする条件でエッチング処理を行い、エッチングしたウエハを作製した。

作製したエッチングウエハを欠陥検査装置SP5（KLATENCOR

社製) にて 19 nm 以上の欠陥数を測定し、下記基準に従い、積層膜でのエッチング処理による欠陥評価として実施した。

(基準)

- A 欠陥数 ≤ 20 個
- B $20 < \text{欠陥数} \leq 50$ 個
- C $50 < \text{欠陥数} \leq 100$ 個
- D $100 < \text{欠陥数} \leq 1000$ 個
- E $1000 < \text{欠陥数} \leq 5000$ 個
- F $5000 < \text{欠陥数}$

[0494] [実施例 E01] 重合体 (R1-1) の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、合成実施例 1 で得られた重合体 (R1-1) を CHN に溶解させた溶液 (10 質量%) を 150 g 仕込み、攪拌しながら 80℃ まで加熱した。次いで、稀酸水溶液 (pH 1.3) 37.5 g を加え、5 分間攪拌後、30 分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を 1 回繰り返した後、得られた油相に、超純水 37.5 g を仕込み、5 分間攪拌後、30 分間静置し、水相を除去した。この操作を 3 回繰り返した後、80℃ に加熱しながらフラスコ内を 200 hPa 以下に減圧することで、残留水分及び CHN を濃縮留去した。その後、EL グレードの CHN (関東化学 (株) 製試薬) で希釈し、10 質量% に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された R1-1 の CHN 溶液を得た。作製した重合体溶液を日本インテグリス (株) 製の公称孔径 3 nm の UPE フィルターにより 0.5 MPa の条件で濾過した溶液サンプルを作製した。

当該精製処理前後の各々の溶液サンプルについて、上述のようにウエハ上に樹脂膜を成膜し、樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0495] [実施例 E02] 重合体 (R1A-1) の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、合成実施例 1A-1

で得られた重合体（R 1 A - 1）をCHNに溶解させた溶液（10質量％）を140g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200hPa以下に減圧することで、残留水分及びCHNを濃縮留去した。その後、ELグレードのCHN（関東化学（株）製試薬）で希釈し、10質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された重合体（R 1 A - 1）のCHN溶液を得た。作製した重合体溶液を日本インテグリス（株）製の公称孔径3nmのUPFフィルターにより0.5MPaの条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0496] [実施例E03] フィルター通液による精製

クラス1000のクリーンブース内にて、1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1-1で得られた重合体（R 1 - 1）をCHNに溶解させた濃度10質量％の溶液を500g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分100mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に濾過圧が0.5MPaの条件となるように加圧濾過にて通液した。濾過後の樹脂溶液をELグレードのCHN（関東化学（株）製試薬）で希釈し、10質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された重合体（R 1 - 1）のCHN溶液を得た。作製した重合体溶液を日本インテグリス（株）製の公称孔径3nmのUPFフィルターにより0.5MPaの条件で濾過した溶

液サンプルを作製した後、実施例E 0 1と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-2 5 MF 1 0」により測定した（以下も同様）。

[0497] [実施例E 0 4]

フィルターによる精製工程として、日本ポール社製の「IONKLEEN」、日本ポール社製の「ナイロンフィルター」、更に日本インテグリス社製の公称孔径3 nmのUP Eフィルターをこの順番に直列に接続し、フィルターラインとして構築した。0. 1 μ mのナイロン製中空糸膜フィルターの代わりに、作製したフィルターラインを使用した以外は、実施例E 0 3と同様にして濾過圧が0. 5 MP aの条件となるように加圧濾過により通液した。ELグレードのCHN（関東化学（株）製試薬）で希釈し、1 0質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された重合体（R 1 - 1）のCHN溶液を得た。作製した重合体溶液を日本インテグリス（株）製の公称孔径3 nmのUP Eフィルターにより濾過圧が0. 5 MP aの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E 0 1と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0498] [実施例E 0 5]

実施例E 0 1で作製した溶液サンプルを、さらに実施例E 0 4で作製したフィルターラインを使用して濾過圧が0. 5 MP aの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E 0 1と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0499] [実施例E 0 6]

合成実施例1 A - 1で作製した重合体（R 1 A - 1）について、実施例E 0 5と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E 0 1と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0500] [実施例E 0 6 - 1]

合成実施例1 E - 1で作製した重合体（R 1 E - 1）について、実施例E 0 5と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E 0 1

と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0501] [実施例 E 0 7]

合成実施例 3 で作製した重合体 (R 1 B - 1) について、実施例 E 0 5 と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0502] [表13]

	使用した樹脂	PE-CVD 欠陥評価	
		精製処理前	精製処理後
実施例 E01	R1-1	B	A
実施例 E02	R1A-1	B	A
実施例 E03	R1-1	B	A
実施例 E04	R1-1	B	A
実施例 E05	R1-1	B	A
実施例 E06	R1A-1	B	A
実施例 E06-1	R1E-1	B	A
実施例 E07	R1B-1	B	A

[0503] 実施例 E 0 1 ~ E 0 7 の結果から、本実施形態の重合体を含む組成物を用いた場合、精製処理前の重合体を用いた場合に比して、さらに、得られる樹脂膜の品質が向上していることがわかった。

[0504] [実施例 1 L ~ 7 L 及び比較例 9]

表 6 中の各実施例及び比較例 5 で調製したリソグラフィー用下層膜形成組成物と同組成の光学部材形成用組成物を膜厚 3 0 0 n m の S i O₂ 基板上に塗布して、2 6 0 °C で 3 0 0 秒間ベークすることにより、膜厚 1 0 0 n m の光学部材用の膜を形成した。次いで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製真空紫外域多入射角分光エリプソメーター「VUV-VASE」を用いて、6 3 3 n m の波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。評価結果を表 1 4 に示す。

[0505] [屈折率の評価基準]

A : 屈折率が 1 . 6 0 以上

C : 屈折率が 1 . 6 0 未満

[0506] [透明性の評価基準]

A : 消衰定数が0.03未満

C : 消衰定数が0.03以上

[0507] [表14]

	光学部材形成用組成物	屈折率	透明性
実施例1L	実施例1Uと同組成	A	A
実施例2L	実施例2Uと同組成	A	A
実施例3L	実施例3Uと同組成	A	A
実施例4L	実施例4Uと同組成	A	A
実施例5L	実施例5Uと同組成	A	A
実施例6L	実施例6Uと同組成	A	A
実施例7L	実施例7Uと同組成	A	A
比較例9	比較例5と同組成	C	C

[0508] 表中の各実施例の光学部材形成用組成物では、屈折率が高いのみならず、吸光係数が低く、透明性に優れることが分かった。一方で、比較例9の組成物は光学部材としての性能に劣ることが分かった。

[0509] [合成実施例X1～X2] 重合体(R1A-16)～重合体(R1A-17)の合成

化合物(1A-1)の代わりに、それぞれ、下記化合物(1A-16)～(1A-17)を使用したことを除き、合成実施例1A-1と同様に重合体(R1A-16)～(R1A-17)を合成した。なお、化合物(1A-16)は、*o*-, *m*-, *p*-位置換体の混合物である。

なお、下記に示すように、重合体(R1A-16)～(R1A-17)において、 $400\text{MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0510] (R1A-16)

$M_n : 863$ 、 $M_w : 1126$ 、 $M_w/M_n : 1.3$

δ (ppm) 9.5～10.0 (4H, O-H)、7.2～8.5 (23H, Ph-H)、6.2～6.9 (2H, Ph-H)、6.7～6.9 (

1 H, C—H)

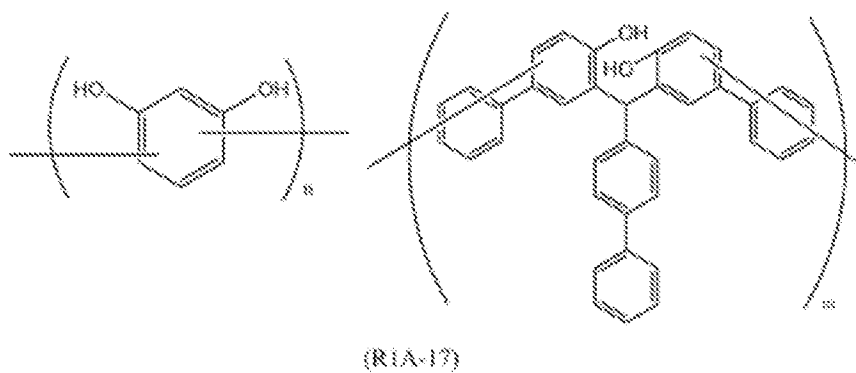
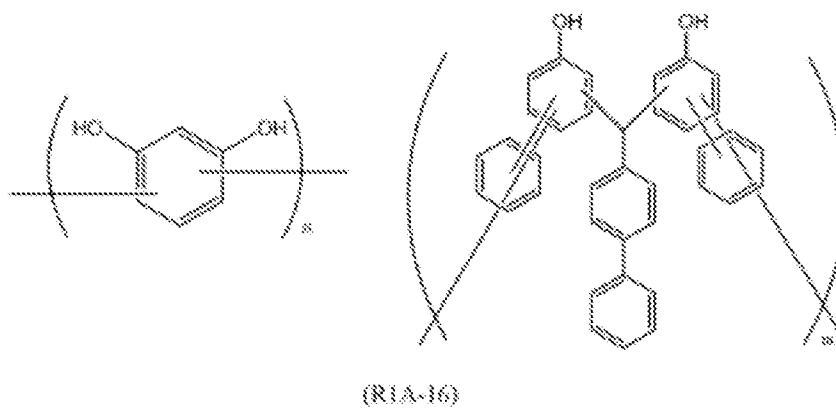
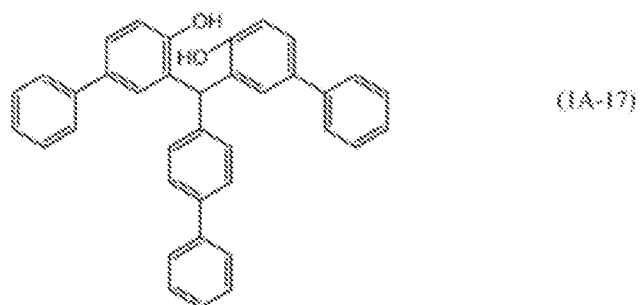
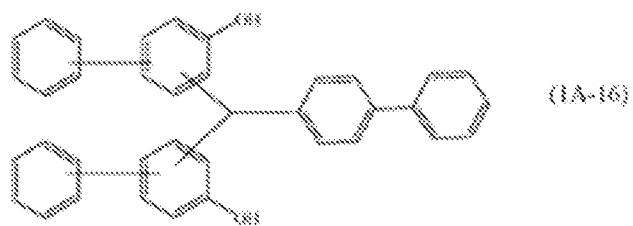
(R 1 A—1 7)

M_n : 7 8 9、M_w : 9 1 6、M_w/M_n : 1. 2

δ (ppm) 9. 5—1 0. 0 (4 H, O—H)、7. 2~8. 5 (2 3
H, Ph—H)、6. 2—6. 9 (2 H, Ph—H)、6. 7~6. 9 (
1 H, C—H)

[0511]

[化81]



[0512] [合成実施例X3～X5] 重合体(R1B-9)～(R1B-11)の合成
化合物(1B-1)の代わりに、それぞれ、下記化合物(1B-9)～(

1 B-11) を使用したことを除き、合成実施例 1 B-1 と同様に重合体 (R 1 B-9) ~ (R 1 B-11) を合成した。なお、化合物 (1 B-11) は、o-, m-, p-位置換体の混合物である。

なお、下記に示すように、重合体 (R 1 B-9) ~ (R 1 B-11) において、400 MHz ¹H-NMRにより以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0513] (R 1 B-9)

M_n : 700、M_w : 870、M_w/M_n : 1.2

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH) 9.0-9.2 (1H, -OH)
、7.1~8.0 (7H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)
(R 1 B-10)

M_n : 1805、M_w : 2122、M_w/M_n : 1.2

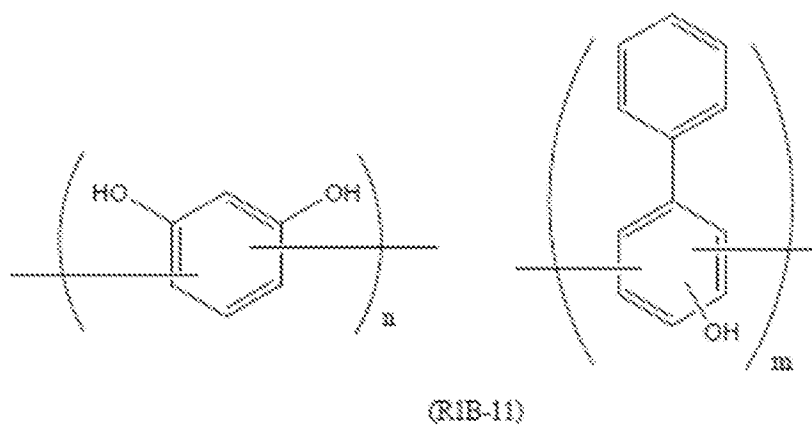
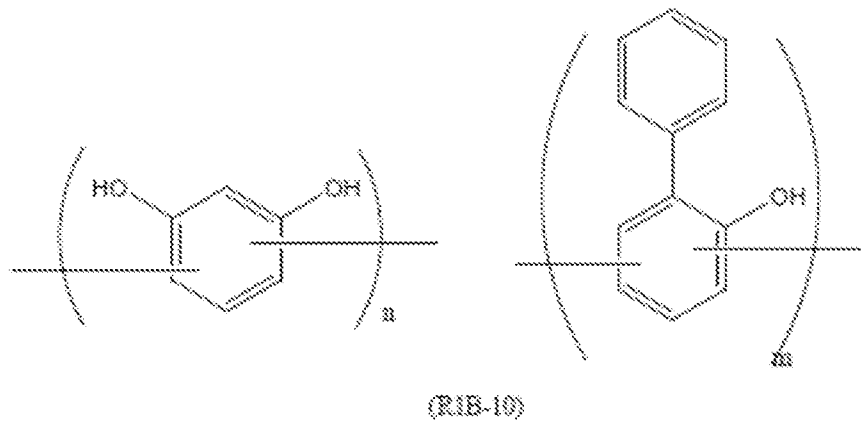
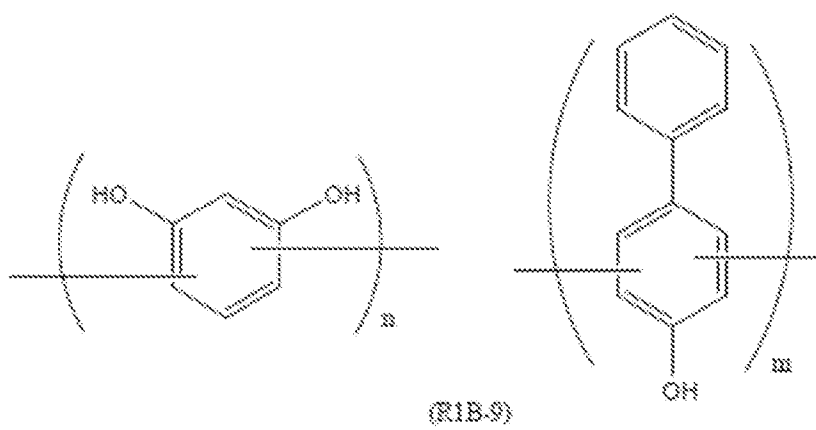
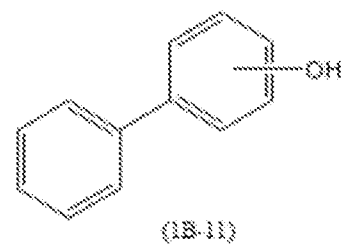
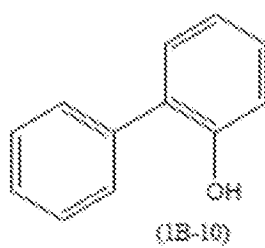
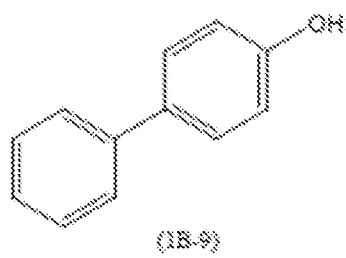
δ (ppm) 10.0 (2H, -OH) 9.0-9.2 (1H, -OH)
、7.0~8.0 (7H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)
(R 1 B-11)

M_n : 1508、M_w : 1912、M_w/M_n : 1.3

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH) 9.0-9.2 (1H, -OH)
、7.0~8.0 (7H, Ph-H)、6.3~7.0 (2H, Ph-H)

[0514]

[化82]



[合成実施例X6～X8] 重合体(RX6)～(RX8)の合成

レゾルシノールの代わりに、それぞれ、下記化合物(X6; カテコール)、(X7; 3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジオール)、(X8; ジアミノベンゼン)を使用したことを除き、合成実施例1A-5と同様に重合体(RX6)～(RX8)を合成した。

なお、下記に示すように、重合体(RX6)～(RX8)において、400MHz-¹H-NMRにより以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0515] (RX6)

Mn: 1021、Mw: 1125、Mw/Mn: 1.1

δ(ppm) 10.0 (2H, -OH)、8.6～9.1 (2H, O-H)、7.2～8.5 (17H, Ph-H)、6.3～7.0 (2H, Ph-H)、6.7～6.9 (1H, C-H)

(RX7)

Mn: 743、Mw: 810、Mw/Mn: 1.1

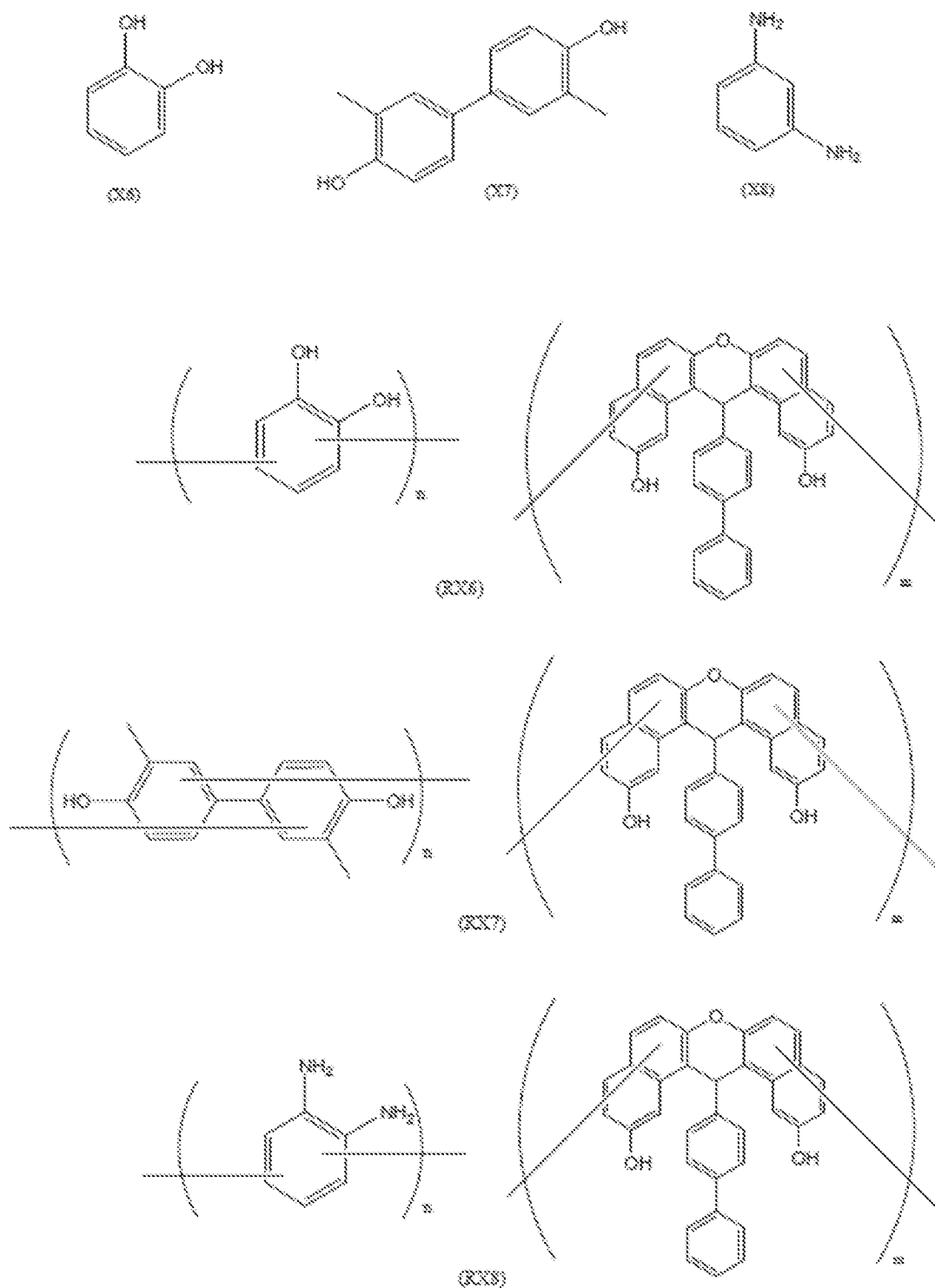
δ(ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.4～9.6 (2H, O-H)、7.2～6.3 (23H, Ph-H)、6.7～6.9 (1H, C-H)、2.0～2.1 (6H, CH₂-H)

(RX8)

Mn: 1021、Mw: 1125、Mw/Mn: 1.1

δ(ppm) 10.3 (2H, NH-H)、9.4～9.6 (2H, -OH)、7.0～8.5 (18H, Ph-H)、6.7～6.9 (1H, C-H)、5.8～6.2 (1H, Ph-H)

[0516] [化83]



[0517] [合成実施例X9～X11] 重合体(RX9)～(RX11)の合成
 レゾルシノールの代わりに、それぞれ、上記化合物(X6；カテコール)

、上記化合物（X 7；3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジオール）、上記化合物（X 8；ジアミノベンゼン）を使用したことを除き、合成実施例X 3と同様に重合体（R X 9）～（R X 11）を合成した。

なお、下記に示すように、重合体（R X 9）～（R X 11）において、 $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ により以下のピークが見出され、各々前記式の化学構造を基本構造として有し且つ構成単位の芳香環同士が直接結合した構造を有することを確認した。さらに、得られた各重合体について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0518] (R X 9)

$M_n : 750$ 、 $M_w : 860$ 、 $M_w/M_n : 1.1$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.0-9.3 (1H, -OH)、7.1-8.0 (7H, Ph-H)、6.3-7.0 (2H, Ph-H)

(R X 10)

$M_n : 704$ 、 $M_w : 801$ 、 $M_w/M_n : 1.1$

δ (ppm) 10.0 (2H, -OH)、9.0-9.5 (3H, -OH)、6.3-8.0 (11H, Ph-H)、2.0-2.1 (6H, $\text{CH}_2\text{-H}$)

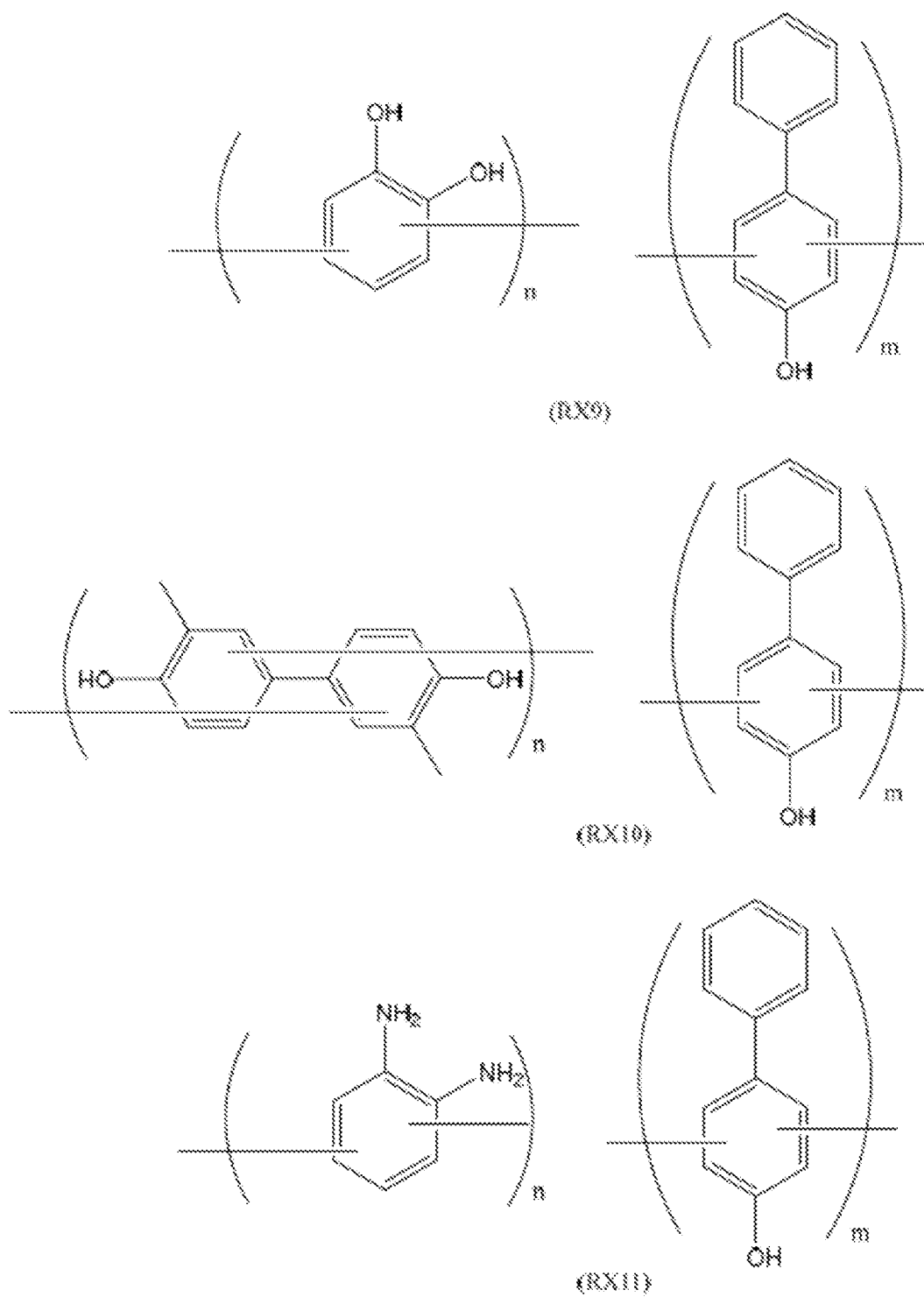
(R X 11)

$M_n : 700$ 、 $M_w : 870$ 、 $M_w/M_n : 1.2$

δ (ppm) 10.3 (2H, NH-H)、9.0-9.2 (1H, -OH)、7.1-8.0 (7H, Ph-H)、7.0-5.7 (2H, Ph-H)

[0519]

[化84]



[0520] (実施例X1～X11)

合成実施例X1～X11により得られた各重合体について、実施例1と同

様に、耐熱性評価、溶解性評価を行った。結果を下記表に示す。

[0521] [表15]

	重合体	耐熱性評価	溶解性評価
実施例X1	R1A-16	A	A
実施例X2	R1A-17	A	A
実施例X3	R1B-9	A	A
実施例X4	R1B-10	A	A
実施例X5	R1B-11	A	A
実施例X6	RX6	A	A
実施例X7	RX7	A	A
実施例X8	RX8	A	A
実施例X9	RX9	A	A
実施例X10	RX10	A	A
実施例X11	RX11	A	A

[0522] (実施例X1A～X11A)

実施例43において、合成実施例1-1で得られた重合体R1-1の代わりに下記表に記載の重合体を用いた以外は実施例43と同様にして、リソグラフィ用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィ用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間バークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。得られた下層膜について、実施例43と同様に、エッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。

[0523]

[表16]

	重合体(質量部)	溶媒(質量部)	エッチング評価
実施例X1A	R1A-16 (10)	CHN (90)	A
実施例X2A	1A-17 (10)	CHN (90)	A
実施例X3A	R1B-9 (10)	CHN (90)	A
実施例X4A	R1B-10 (10)	CHN (90)	A
実施例X5A	R1B-11 (10)	CHN (90)	A
実施例X6A	RX6 (10)	CHN (90)	A
実施例X7A	RX7 (10)	CHN (90)	A
実施例X8A	RX8 (10)	CHN (90)	B
実施例X9A	RX9 (10)	CHN (90)	A
実施例X10A	RX10 (10)	CHN (90)	A
実施例X11A	RX11 (10)	CHN (90)	B

[0524] 上記表に示すようにジアミノベンゼンに由来する単位を有する実施例X9A及びX11Aはエッチング評価が“B”であったが、他の実施例は評価“A”とさらに優れていた。

[0525] (実施例Z1～Z4)

[安定性試験]

23℃にて、下記表に記載の実施例で得られた重合体をプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)に対して10質量%溶液になるよう溶

解させ表中に示す組成のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。その後、 10°C にて30日間、保存した。これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、 400°C で60秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。作製した下層膜について、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-Tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記の基準に従い、成膜した下層膜の欠陥数の評価を行った。

〔基準〕

- A 欠陥数 ≤ 20 個
- B $20 < \text{欠陥数} \leq 50$ 個
- C $50 < \text{欠陥数} \leq 100$ 個

[0526] [表17]

	重合体(質量部)		溶媒(質量部)	安定性試験
実施例Z1	合成実施例1A-5	R1A-5 (10)	PGME (90)	A
実施例Z2	合成実施例X6	RX6 (10)	PGME (90)	B
実施例Z3	合成実施例X7	RX7 (10)	PGME (90)	B
実施例Z4	合成実施例X8	RX8 (10)	PGME (90)	B

[0527] 上記表に示すように式(0)で表されるモノマーとしてレゾルシノールを用いた実施例Z1は、に式(0)で表されるモノマーとしてカテコール、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジオール、ジアミノベンゼンでジアミノベンゼンを用いた実施例Z2~Z4に比して、安定性評価の結果が優れたものであった。

産業上の利用可能性

[0528] 本発明は、式（O）で表されるモノマーの芳香環同士が架橋基を介さずに連結してなる部位を有する、すなわち、芳香環が直接結合によって連結してなる、新規な重合体を提供するものである。かかる重合体は耐熱性、耐エッチング性、溶媒溶解性などに優れており、とりわけ耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

[0529] また本発明は、光学部材、フォトレジストの成分や、電気・電子部品用材料の樹脂原料、光硬化性樹脂等の硬化性樹脂原料、構造用材料の樹脂原料、又は樹脂硬化剤等に用いることのできる組成物として、産業上の利用可能性を有する。

[0530] 2021年1月19日に出願された日本国特許出願2021-006655号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

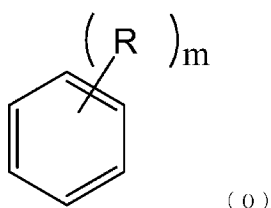
また、明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（０）で表されるモノマー由来の構成単位を含む重合体であって、

構成単位同士が芳香環同士の直接結合によって連結している部位を有する、重合体。

[化1]



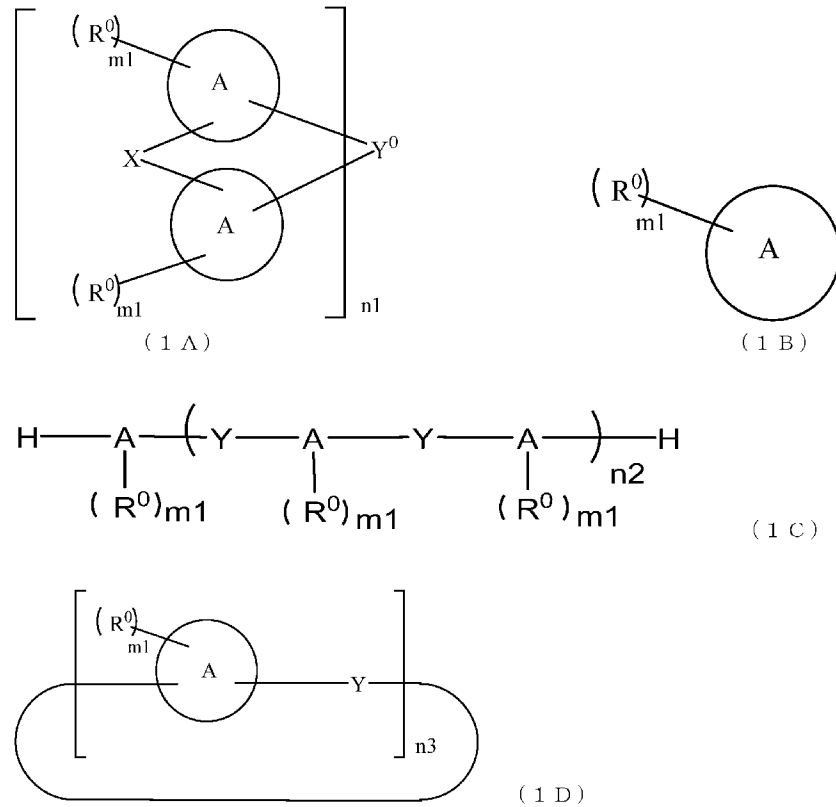
（式（０）中、Rは１価の基であり、mは１～５の整数であり、ここで、Rの少なくとも１つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、又は、置換基を有していてもよい炭素数０～４０のアミノ基である。）

[請求項2] 前記式（０）におけるmが２以上であり、Rの少なくとも２つが水酸基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数０～４０のアミノ基である、請求項１に記載の重合体。

[請求項3] さらに、前記式（０）で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物に由来の構成単位を含み、前記式（０）で表されるモノマー由来の構成単位（x）と、他の共重合可能な化合物（y）に由来する構成単位とモル比（x：y）が、１：９９～９９：１である、請求項１又は請求項２に記載の重合体。

[請求項4] 前記他の共重合可能な化合物が、下記式（１Ａ）～下記式（１Ｄ）で表されるモノマー、又は、ヘテロ原子含有芳香族モノマーで構成される群から選ばれる、請求項３に記載の重合体。

[化2]



(式(1 A) 中、Xは各々独立して酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、 Y^0 は炭素数1～60の $2n$ 個の基又は単結合であり、ここで、Xが無架橋であるとき、 Y^0 は前記 $2n1$ 個の基であり、Aは各々独立してベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン又は縮合環であり、 R^0 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基でありここで、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基であり、 $m1$ は各々独立して1以上

の整数であり、 n_1 は1～4の整数である。

式(1B)中、 A 、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。

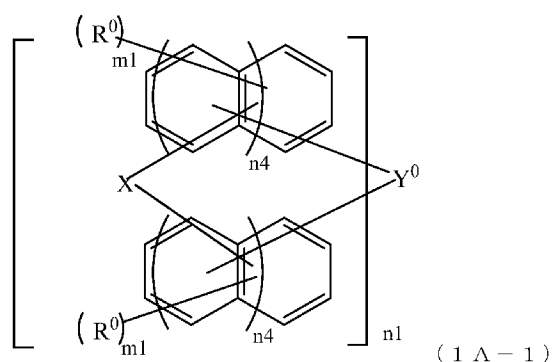
式(1C)中、 n_2 は1～500の整数であり、 Y は、炭素数1～60の2価の基又は単結合である。 A 、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。

式(1D)中、 n_3 は1～10の整数であり、 Y は、前記式(1C)において説明したものと同義であり、 A 、 R^0 及び m_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

[請求項5]

下記式(1A)で示される化合物が、下記式(1A-1)で示される化合物である請求項4に記載の重合体。

[化3]

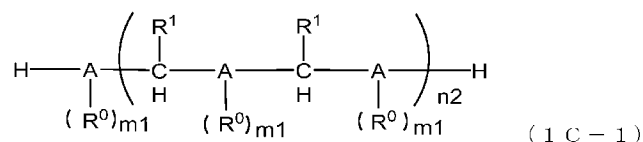


(式(1A-1)中、 n_4 は、各々独立して0～3の整数であり、 X 、 Y^0 、 R^0 、 m_1 及び n_1 は、前記式(1A)において説明したものと同義である。)

[請求項6] 前記Aが、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメチレン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン、オバレン及びフルオレンである、請求項4に記載の重合体。

[請求項7] 前記式(1C)で示される化合物が、下記式(1C-1)で示される化合物である請求項4に記載の重合体。

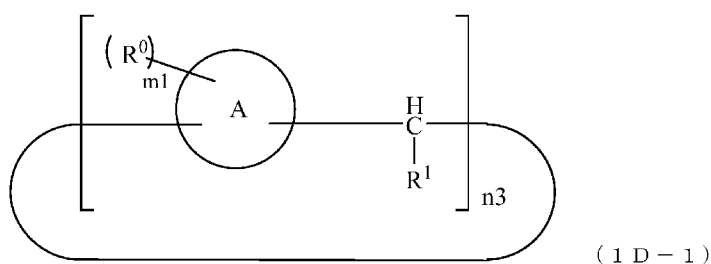
[化4]



(式(1C)中、R¹は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基であり、A、R⁰、m₁、n₂は、前記式(1C)において説明したものと同義であり、R⁰の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0～40のアミノ基である。)

[請求項8] 前記式(1D)で示される化合物が、下記式(1D-1)で示される化合物である請求項4に記載の重合体。

[化5]



(式(1D-1)中、 R^1 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2~40のアルケニル基、炭素数2~40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基又は水酸基であり、 A 、 R^0 、 m_1 、 n_3 は、前記式(1D)において説明したものと同義であり、 R^0 の少なくとも1つは水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1~40のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数0~40のアミノ基である。)

[請求項9] 前記ヘテロ原子含有芳香族モノマーが、複素環式芳香族化合物を含む、請求項4に記載の重合体。

[請求項10] 請求項1~請求項9のいずれか1項に記載の重合体を含む、組成物。

[請求項11] 溶媒をさらに含む、請求項10に記載の組成物。

[請求項12] 前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルで構成される群より選択される少なくとも1種を含む、請求項11に記載の組成物。

[請求項13] 不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満である、請求項11又は請求項12に記載の組成物。

[請求項14] 前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群より選択される少なくとも1種を含有する、請求項13に記載の組成物。

[請求項15] 前記不純物金属の含有量が、1ppb以下である、請求項13又は請求項14に記載の組成物。

- [請求項16] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の重合体の製造方法であって、1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーを酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、重合体の製造方法。
- [請求項17] 1種又は2種以上の前記式(0)で表されるモノマーと、前記式(0)で表されるモノマーと共重合可能な、他の共重合可能な化合物と、を酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、請求項16に記載の重合体の製造方法。
- [請求項18] 前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群より選択される少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体である、請求項16又は請求項17に記載の重合体の製造方法。
- [請求項19] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の重合体を含む、膜形成用組成物。
- [請求項20] 請求項19に記載の膜形成用組成物を含む、レジスト組成物。
- [請求項21] 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び酸拡散制御剤で構成される群より選択される少なくとも1種をさらに含有する、請求項20に記載のレジスト組成物。
- [請求項22] 請求項20又は請求項21に記載のレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、
形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、
露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、
を含む、レジストパターン形成方法。
- [請求項23] 請求項19に記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、
前記溶媒の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して20～99質量部であり、
前記溶媒以外の固形分の含有量が、前記感放射線性組成物の総量1

00質量部に対して1～80質量部である、感放射線性組成物。

[請求項24] 請求項23に記載の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像して、レジストパターンを形成する工程を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項25] 請求項19に記載の膜形成用組成物を含む、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項26] 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、請求項25に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項27] 請求項25又は請求項26に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む、リソグラフィー用下層膜の製造方法。

[請求項28] 請求項25又は請求項26に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程と、

前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程と、

を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項29] 請求項25又は請求項26に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程と、

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程と、

前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレ

ジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングして、中間層膜パターンを形成する工程と、

前記中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングして、下層膜パターンを形成する工程と、

前記下層膜パターンをエッチングマスクとして前記基板をエッチングして、前記基板にパターンを形成する工程と、

を有する、回路パターン形成方法。

[請求項30] 請求項19に記載の膜形成用組成物を含む、光学部材形成用組成物。

[請求項31] 溶媒、酸発生剤、塩基発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、請求項30に記載の光学部材形成用組成物。

[請求項32] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の重合体を、溶媒に溶解させて溶液（S）を得る工程と、得られた溶液（S）と酸性の水溶液とを接触させて、前記重合体中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（S）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む、精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/000590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/02(2006.01)i; **G03F 7/023**(2006.01)i; **G03F 7/038**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/11**(2006.01)i;
G03F 7/20(2006.01)i; **G03F 7/26**(2006.01)i

FI: C08G61/02; G03F7/11 503; G03F7/023; G03F7/26 511; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/02; G03F7/023; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/145406 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 16 July 2020 (2020-07-16) claims 1, 14-17, 21-28, paragraphs [0091], [0095], [0103]-[0105], [0133], [0302]	1-32
X	JP 61-44920 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 04 March 1986 (1986-03-04) p. 5, lower left column, line 4 to p. 6, upper right column, line 3	1, 2, 10, 11, 13-16, 18
E, X	WO 2022/014684 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 20 January 2022 (2022-01-20) claims 1, 10-12, 17-37	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 March 2022

Date of mailing of the international search report

15 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/000590

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/145406	A1	16 July 2020	(Family: none)	
JP	61-44920	A	04 March 1986	(Family: none)	
WO	2022/014684	A1	20 January 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/02(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i FI: C08G61/02; G03F7/11 503; G03F7/023; G03F7/26 511; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G61/02; G03F7/023; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/145406 A1（三菱瓦斯化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 請求項1, 14-17, 21-28, [0091], [0095], [0103] - [0105], [0133], [0302]</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 61-44920 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.03.1986（1986-03-04） 第5頁左下欄第4行-第6頁右上欄第3行</td> <td>1, 2, 10, 11, 13-16, 18</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>WO 2022/014684 A1（三菱瓦斯化学株式会社）20.01.2022（2022-01-20） 請求項1, 10-12, 17-37</td> <td>1-31</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2020/145406 A1（三菱瓦斯化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 請求項1, 14-17, 21-28, [0091], [0095], [0103] - [0105], [0133], [0302]	1-32	X	JP 61-44920 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.03.1986（1986-03-04） 第5頁左下欄第4行-第6頁右上欄第3行	1, 2, 10, 11, 13-16, 18	E, X	WO 2022/014684 A1（三菱瓦斯化学株式会社）20.01.2022（2022-01-20） 請求項1, 10-12, 17-37	1-31
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2020/145406 A1（三菱瓦斯化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 請求項1, 14-17, 21-28, [0091], [0095], [0103] - [0105], [0133], [0302]	1-32												
X	JP 61-44920 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.03.1986（1986-03-04） 第5頁左下欄第4行-第6頁右上欄第3行	1, 2, 10, 11, 13-16, 18												
E, X	WO 2022/014684 A1（三菱瓦斯化学株式会社）20.01.2022（2022-01-20） 請求項1, 10-12, 17-37	1-31												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献														
国際調査を完了した日 02.03.2022		国際調査報告の発送日 15.03.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 西山 義之 4J 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/000590

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/145406	A1	16.07.2020	(ファミリーなし)	
JP	61-44920	A	04.03.1986	(ファミリーなし)	
WO	2022/014684	A1	20.01.2022	(ファミリーなし)	