

(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
2013年2月21日(21.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/024779 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) C07D 311/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/070305
- (22) 国際出願日: 2012年8月9日(09.08.2012)
- (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 2011-176923 2011年8月12日(12.08.2011) JP
特願 2011-201757 2011年9月15日(15.09.2011) JP
特願 2011-218440 2011年9月30日(30.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 越後 雅敏 (ECHIGO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒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). 東原 豪 (HIGASHIHARA, Go) [JP/JP]; 〒7128525 岡山県倉

敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 内山 直哉 (UCHIYAMA, Naoya) [JP/JP]; 〒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).

(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).

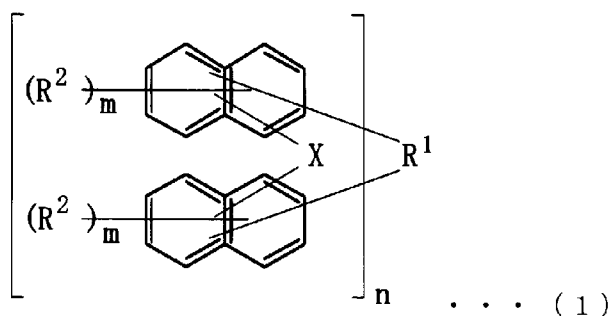
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: UNDERLAYER FILM-FORMING MATERIAL FOR LITHOGRAPHY, UNDERLAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, AND PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: リソグラフィー用下層膜形成材料、リソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法



(57) Abstract: Provided is a novel underlayer film-forming material and such for lithography, said material having a high carbon concentration and a low oxygen concentration, and exhibiting relatively high heat resistance and solvent solubility. Moreover, a wet process can be applied to said underlayer film-forming material for lithography. This underlayer film-forming material for lithography is characterized by containing a compound represented by general formula (1). (In formula (1), each X independently represents an oxygen atom or a sulfur atom; each R¹ independently represents a single bond or a C₁₋₃₀ 2n valent hydrocarbon group, wherein said hydrocarbon group may have a cyclic hydrocarbon group, a double bond, a hetero atom, or a C₆₋₃₀ aromatic group; each R² independently represents a C₁₋₁₀ linear, branched or cyclic alkyl group, a C₆₋₁₀ aryl group, a C₂₋₁₀ alkenyl group, or a hydroxyl group, at least one R² being a hydroxyl group; each m independently represents an integer between 1 and 6; and n represents an integer between 1 and 4.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/024779 A1



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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

炭素濃度が高く、酸素濃度が低く、耐熱性が比較的高く、溶媒溶解性も比較的高く、湿式プロセスが適用可能な、新規なリソグラフィー用下層膜形成材料等を提供する。本発明のリソグラフィー用下層膜形成材料は、下記一般式(1)で示される化合物を含有することを特徴とする。(式(1)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1~30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6~30の芳香族基を有していてもよく、R²は、各々独立して、炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、R²の少なくとも1つは水酸基であり、mは、各々独立して、1~6の整数であり、nは、1~4の整数である。)

明 細 書

発明の名称：

リソグラフィー用下層膜形成材料、リソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造の化合物又は樹脂を含有するリソグラフィー用下層膜形成材料、及び該リソグラフィー用下層膜形成材料を用いるフォトレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトレジスト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。そして、現在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。

[0003] 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と、解像度の問題若しく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るようになる。ところが、単にレジストの薄膜化を行うと、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成し、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きた。

[0004] 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

ジスト下層膜を実現するものとして、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離して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（特許文献1参照）。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を実現するものとして、特定の繰り返し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（特許文献2参照）。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を実現するものとして、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し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（特許文献3参照）。

[0005] 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CVDによって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。

[0006] また、本発明者らは、光学特性およびエッチング耐性に優れるとともに、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構成単位を含むナフタレンホルムアルデヒド重合体及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物（特許文献4及び5を参照。）を提案している。

[0007] 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（特許文献6参照）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（特許文献7参照）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（特許文献8及び9参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-177668号公報
特許文献2：特開2004-271838号公報
特許文献3：特開2005-250434号公報
特許文献4：国際公開第2009/072465号パンフレット
特許文献5：国際公開第2011/034062号パンフレット
特許文献6：特開2002-334869号公報
特許文献7：国際公開第2004/066377号パンフレット
特許文献8：特開2007-226170号公報
特許文献9：特開2007-226204号公報

発明の概要

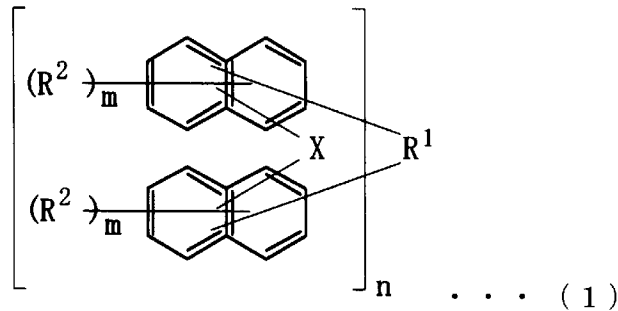
発明が解決しようとする課題

- [0009] 上述したように、従来数多くのリソグラフィー用下層膜形成材料が提案されているが、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが適用可能な高い溶媒溶解性を有するのみならず、耐熱性及びエッチング耐性を高い次元で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。
- [0010] 本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れるフォトレジスト下層膜を形成するために有用な、リソグラフィー用下層膜形成材料、及び該材料を用いたパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造のナフトール誘導体（化合物又は樹脂）を用いることにより、上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。
- [0012] すなわち、本発明は、以下〔1〕～〔9〕を提供する。
- <1> 下記一般式（1）で示される化合物を含有することを特徴とする、

[化1]

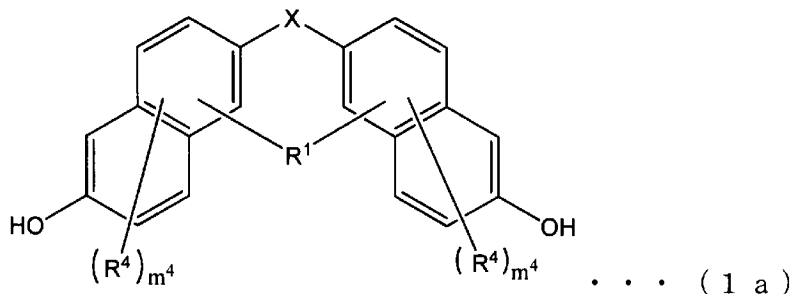


(式(1)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、R²の少なくとも1つは水酸基であり、mは、各々独立して1～6の整数であり、nは、1～4の整数である。)

リソグラフィー用下層膜形成材料。

<2> 前記一般式(1)で示される化合物が、下記一般式(1a)で示される化合物であることを特徴とする、

[化2]



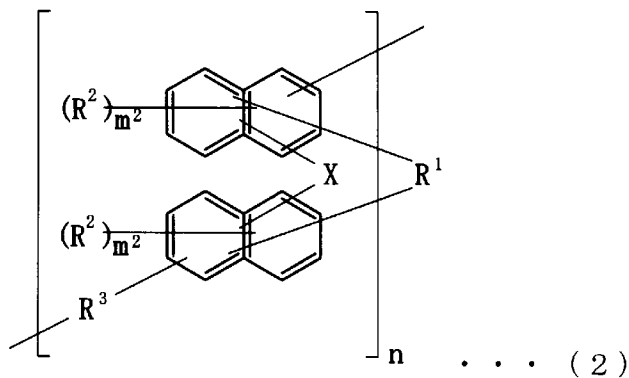
(式(1a)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、R⁴は、各々独立して、炭素数1～10

の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、 m^4 は、各々独立して、0～5の整数である。）

上記<1>に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[0013] <3> 下記一般式(2)で示される構造を有する樹脂を含有することを特徴とする、

[化3]



(式(2)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の $2n$ 価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、 R^2 の少なくとも1つは水酸基であり、 R^3 は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 m^2 は、各々独立して、1～5の整数であり、 n は、1～4の整数である。)

リソグラフィー用下層膜形成材料。

[0014] <4> さらに、有機溶媒を含有することを特徴とする、

上記<1>～<3>のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[0015] <5> さらに、酸発生剤を含有することを特徴とする、

上記<1>~<4>のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[0016] <6> さらに、架橋剤を含有することを特徴とする、
上記<1>~<5>のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[0017] <7> 上記<1>~<6>のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されることを特徴とする、
リソグラフィー用下層膜。

[0018] <8> 基板上に、上記<1>~<6>のいずれか一項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソレジスト層を形成した後、該フォトリソレジスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行うことを特徴とする、
パターン形成方法。

[0019] <9> 基板上に、上記<1>~<6>のいずれか一項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、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し、該中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソレジスト層を形成した後、該フォトリソレジスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成し、その後、該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、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、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ことを特徴とする、
パターン形成方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れるフォトリソレジスト下層膜を形成するために有用なリソグラフィー用下層膜形成材料を実現することができる。そして、このリソグラフィー用下層膜形成材料は、耐熱性が高く、炭素濃度が比較的が高く、酸素濃度が比

較的に低く、溶媒溶解性も高い、特定構造のナフトール誘導体（化合物又は樹脂）を用いているため、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、さらには、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。

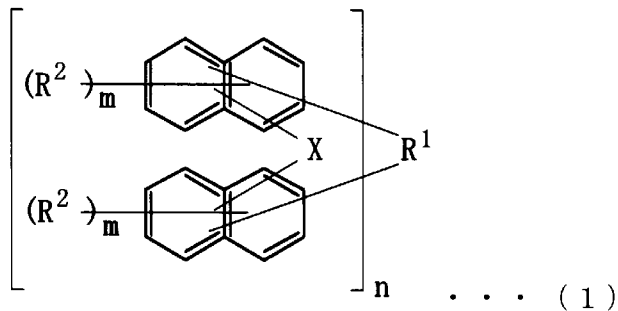
発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

（リソグラフィー用下層膜形成材料）

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、下記一般式（1）で示される化合物を少なくとも含有するものである。

[0022] [化4]



[0023] 上記（1）式中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、このXを介して各々のナフタレン環が結合している。R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、このR¹を介して各々のナフタレン環が結合している。ここで、2n価の炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基及び水酸基からなる群より選択される1価の置換基であり、ナフタレン環に各々m個ずつ結合している。ここで、R²の少なくとも1つは、水酸

基である。また、 m は、各々独立して、 $1 \sim 6$ の整数であり、 n は $1 \sim 4$ の整数である。

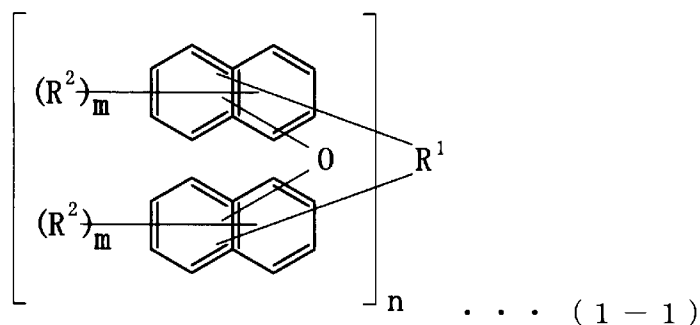
[0024] なお、前記 $2n$ 価の炭化水素基とは、 $n=1$ のときには、炭素数 $1 \sim 30$ のアルキレン基、 $n=2$ のときには、炭素数 $1 \sim 30$ のアルカンテトライル基、 $n=3$ のときには、炭素数 $2 \sim 30$ のアルカンヘキサイル基、 $n=4$ のときには、炭素数 $3 \sim 30$ のアルカンオクタイル基のことを示す。前記 $2n$ 価の炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐状又は環状構造を有するものが挙げられる。

[0025] また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子もしくは炭素数 $6 \sim 30$ の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記環式炭化水素基については、有橋環式炭化水素基も含まれる。

[0026] 一般式(1)で示される化合物は、比較的到低分子量ながらも、その構造の剛直さにより高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能である。また、比較的到低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、その段差の隅々まで均一に充填させることが容易であり、その結果、これを用いたリソグラフィ用下層膜形成材料は埋め込み特性が比較的に有利に高められ得る。また、比較的に高い炭素濃度を有する化合物であることから、高いエッチング耐性をも付与される。

[0027] ここで、上記一般式(1)で示される化合物は、下記式(1-1)で示される化合物であることが好ましい。

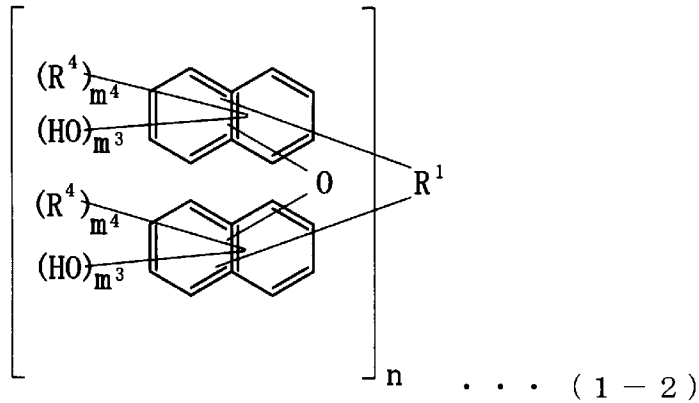
[0028] [化5]



上記式 (1-1) 中、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は、上記式 (1) で説明したものと同義である。

[0029] また、上記一般式 (1-1) で示される化合物は、下記式 (1-2) で示される化合物であることがより好ましい。

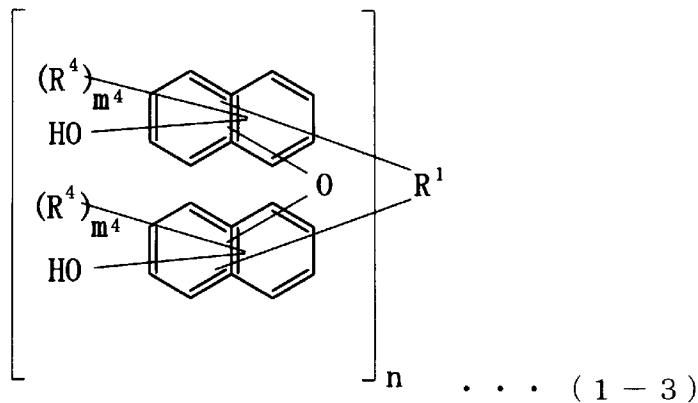
[0030] [化6]



上記式 (1-2) 中、 R^1 及び n は、上記式 (1-1) で説明したものと同義であり、 R^4 は、上記式 (1) で説明した R^2 と同義であり、 m_3 は、各々独立して1~6の整数であり、 m_4 は、各々独立して0~5の整数であり、 $m_3 + m_4$ は1~6の整数である。

[0031] 上記一般式 (1-2) で示される化合物は、下記式 (1-3) で示される化合物であることがさらに好ましい。

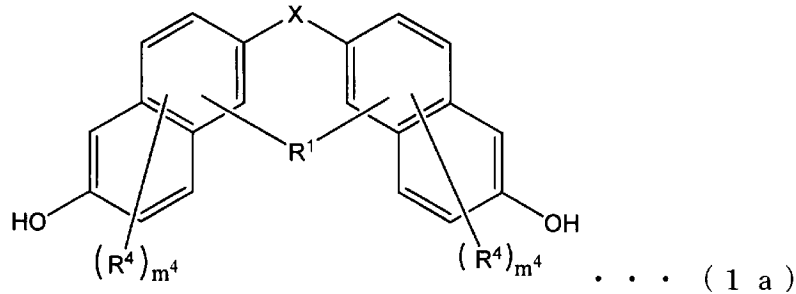
[0032] [化7]



上記式 (1-3) 中、 R^1 、 R^4 、 m^4 は、上記式 (1-2) で説明したものと同義である。

[0033] また、低分子量である観点から、上記一般式（１）で示される化合物は、上記式（１）において $n = 1$ である態様、すなわち下記一般式（１ a）で示される化合物であることが好ましい。

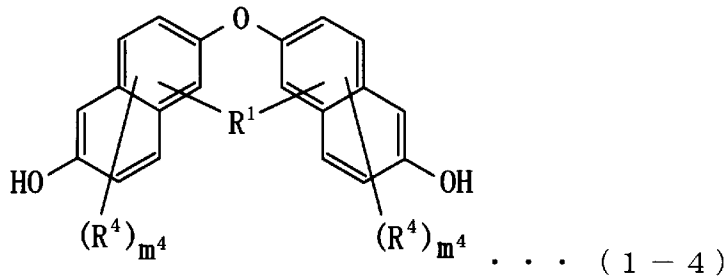
[化8]



上記式（１ a）中、 X 、 R^1 、 R^4 、 m^4 は、上記式（１－２）で説明したものと同義である。

[0034] さらにまた、上記一般式（１ a）で示される化合物は、上記式（１ a）において $X = O$ である態様、すなわち下記式（１－４）で示される化合物であることが特に好ましい。

[0035] [化9]

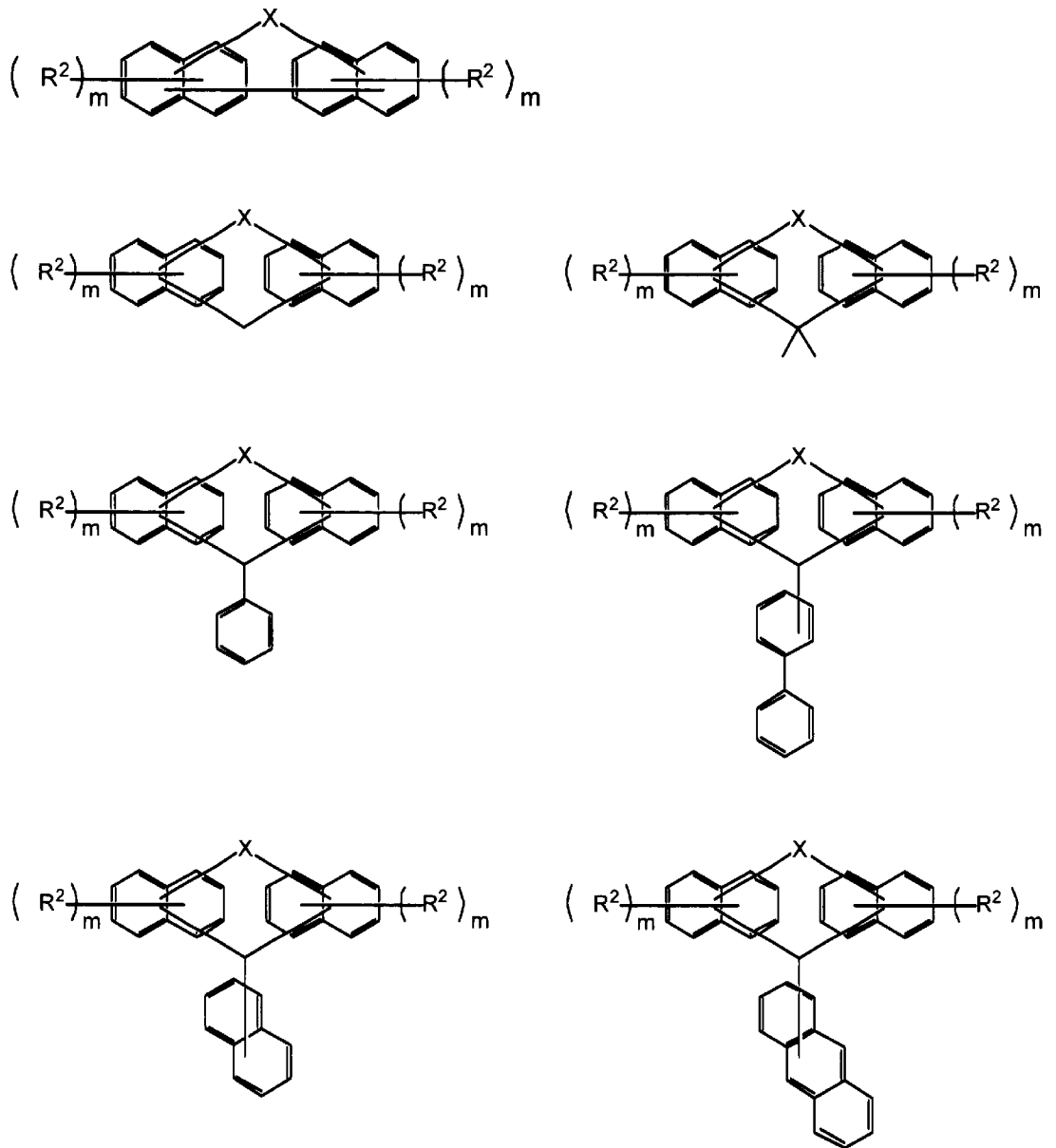


上記式（１－４）中、 R^1 、 R^4 、 m^4 は、上記式（１ a）で説明したものと同義である。

[0036] 上記一般式（１）で示される化合物の具体例を、以下に例示するが、ここで列挙した限りではない。

[0037]

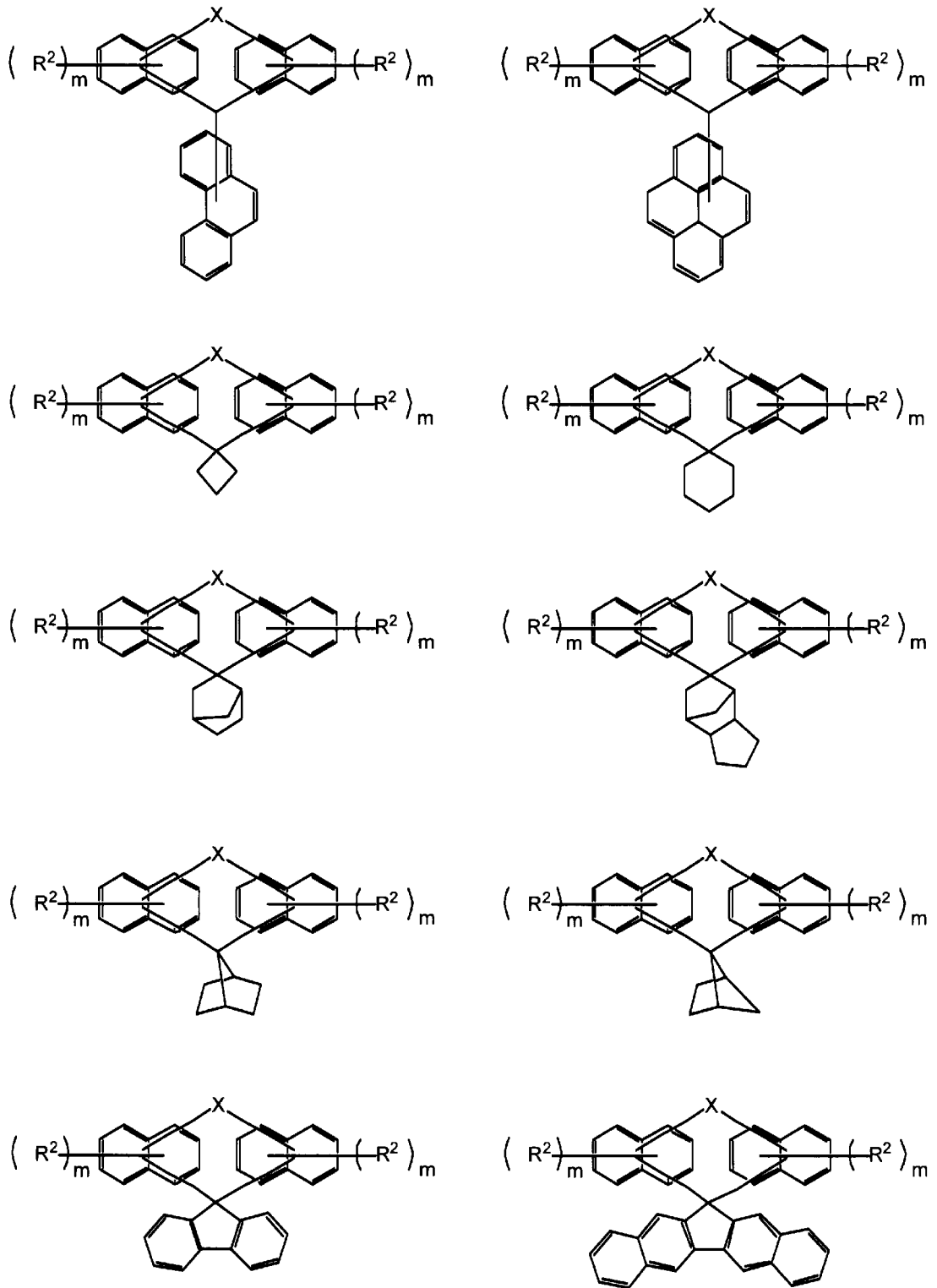
[化10]



(式中、R²、X、mは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0038]

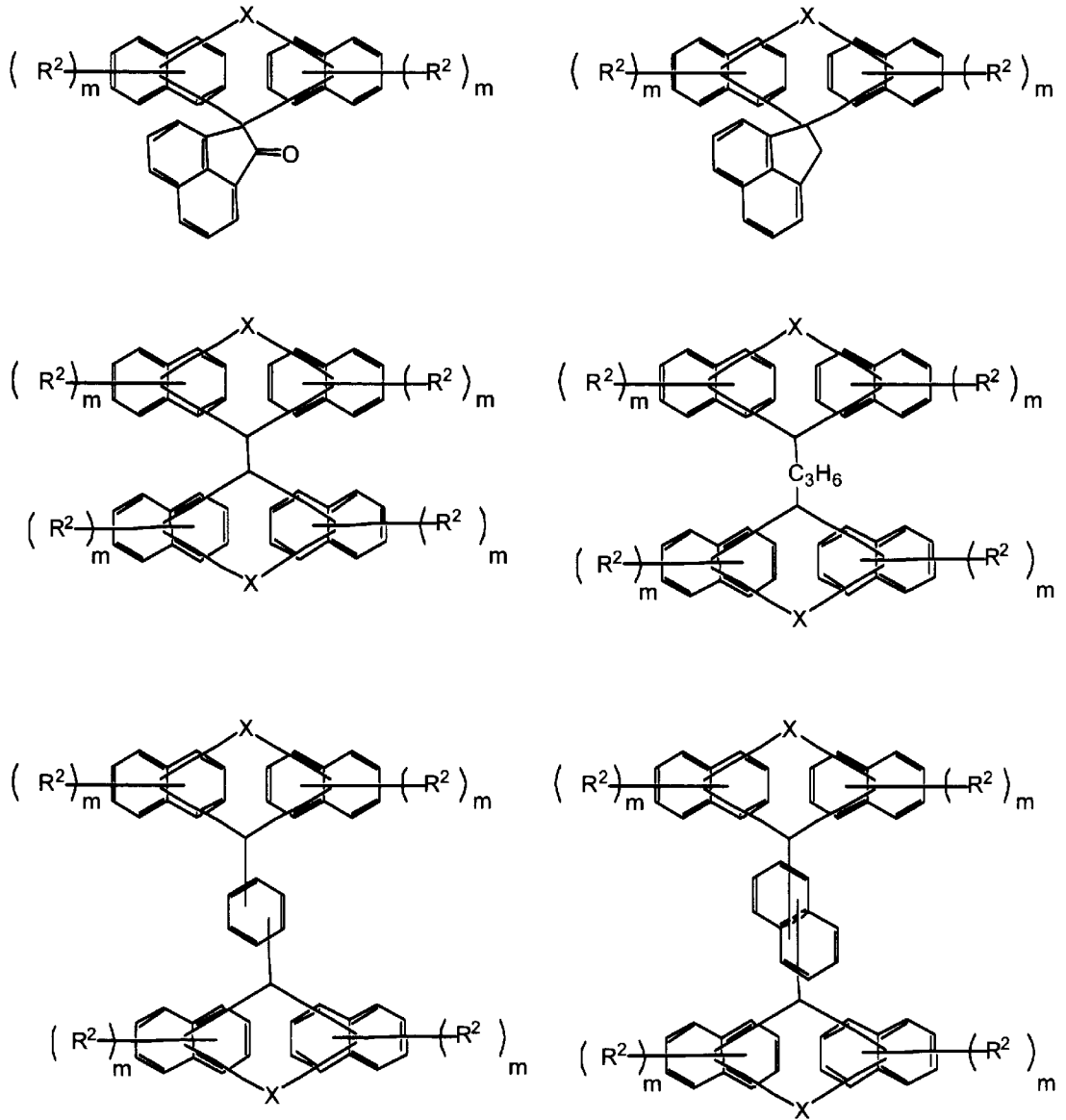
[化11]



(式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0039]

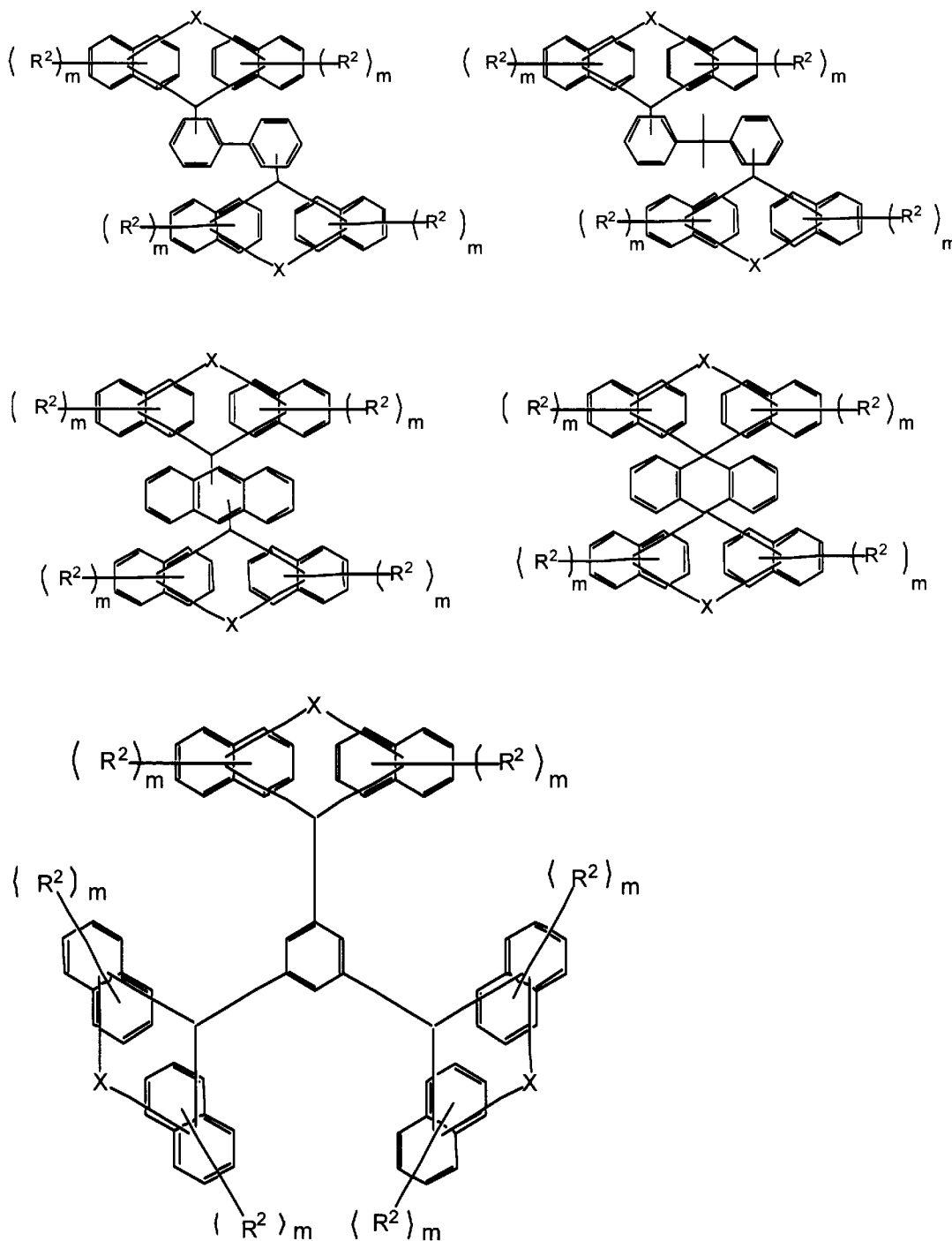
[化12]



(式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0040]

[化13]

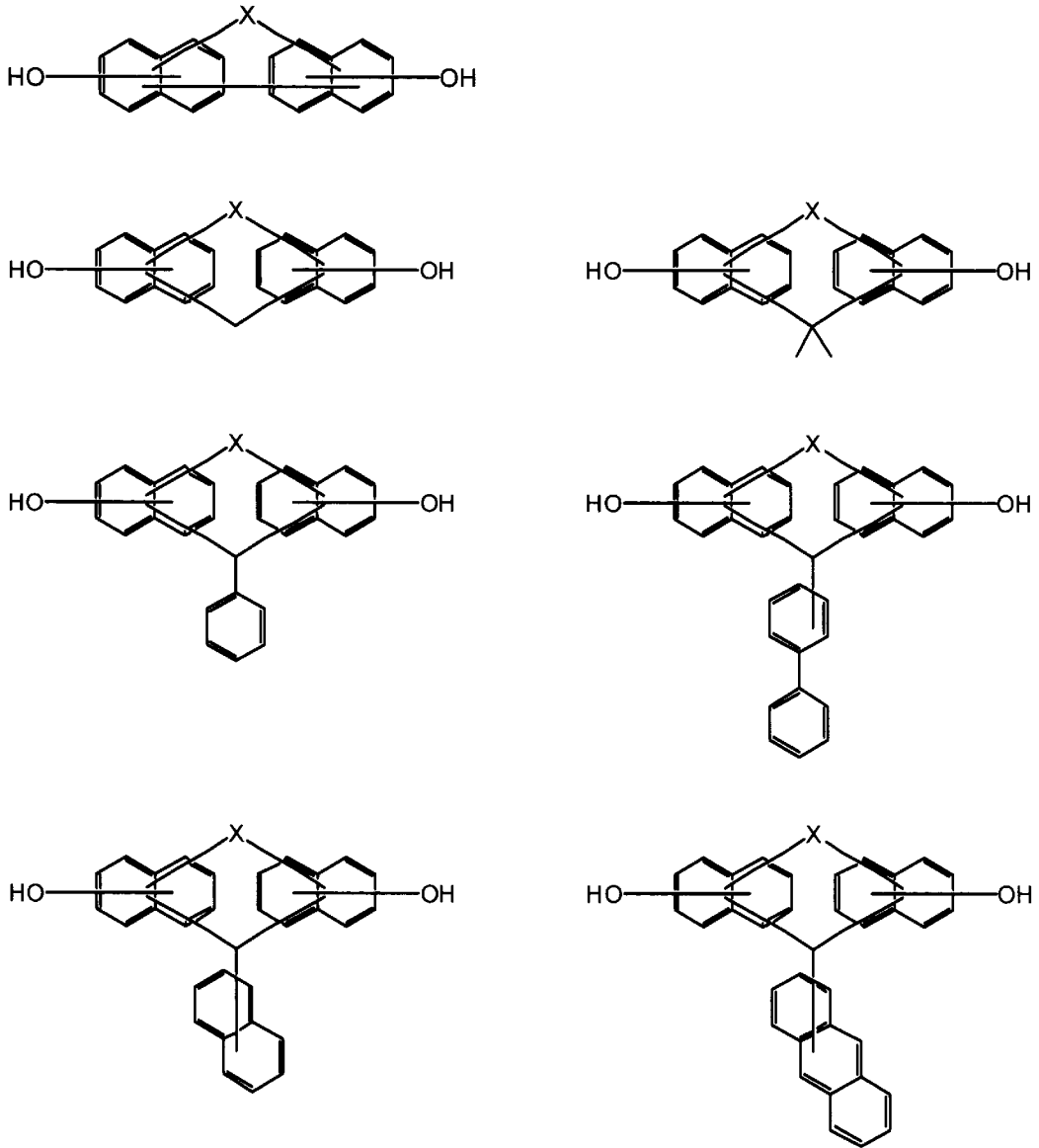


(式中、 R^2 、 X 、 m は、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0041] 上記一般式(1)で示される化合物の具体例を、さらに以下に例示するが、ここで列挙した限りではない。

[0042]

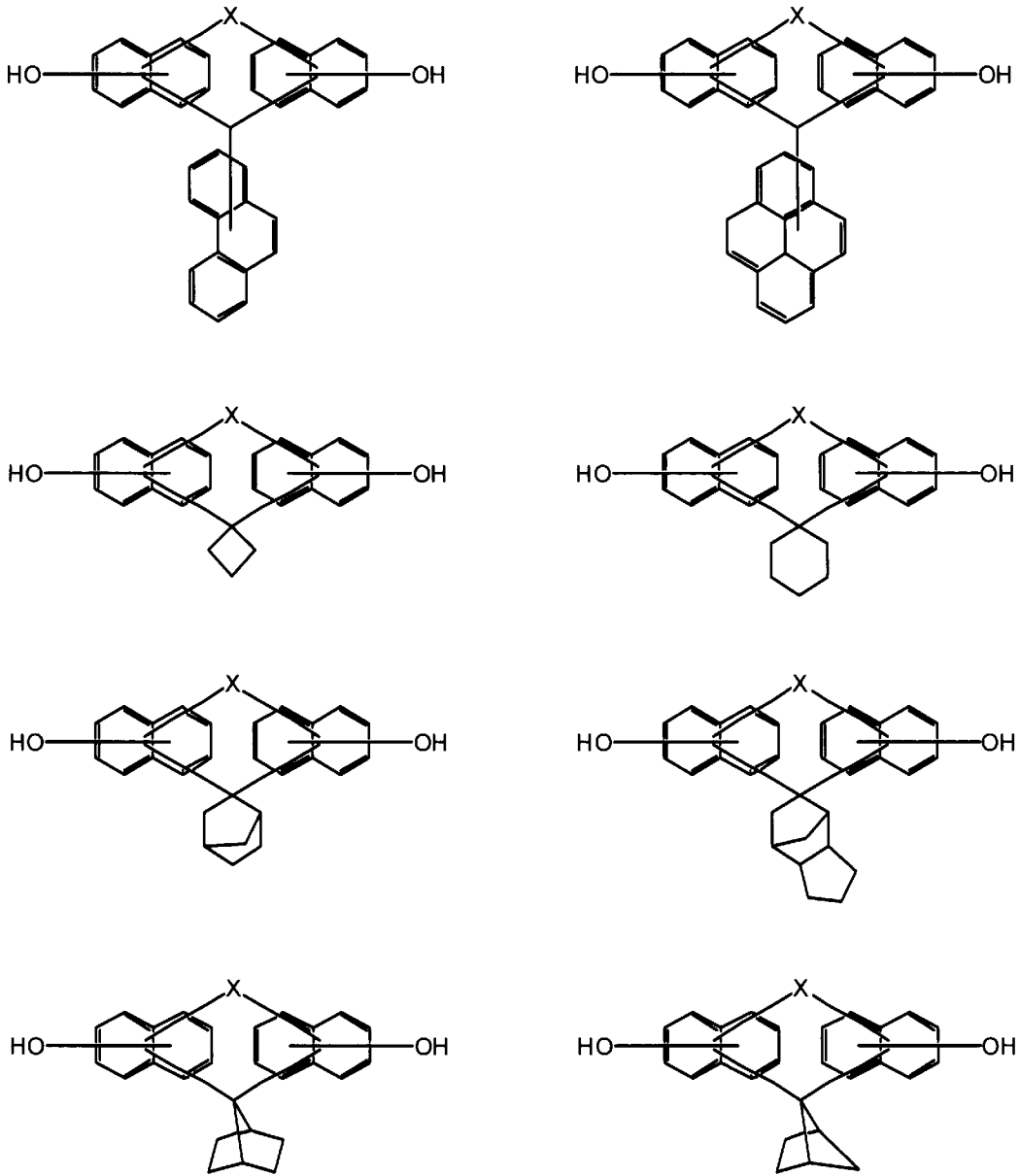
[化14]



(式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0043]

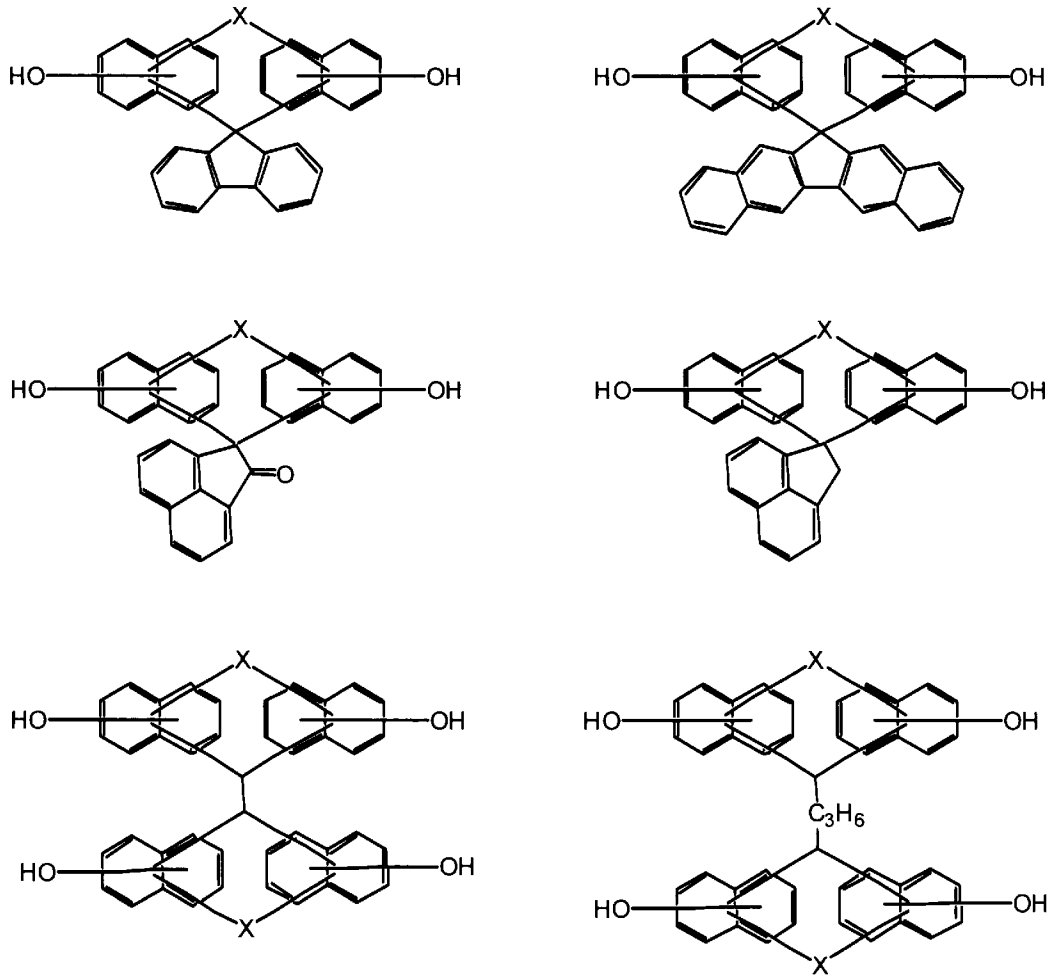
[化15]



(式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0044]

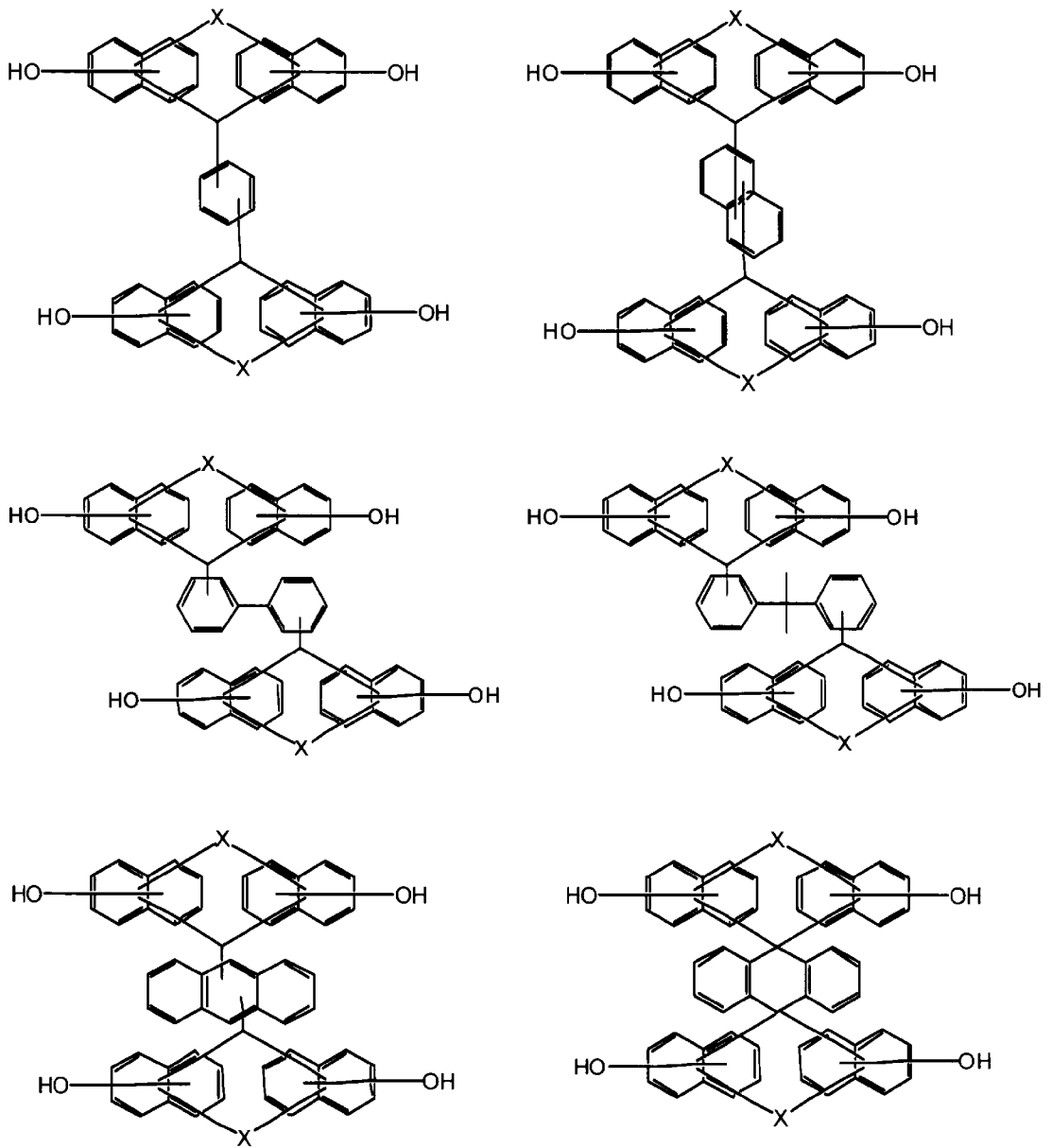
[化16]



(式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0045]

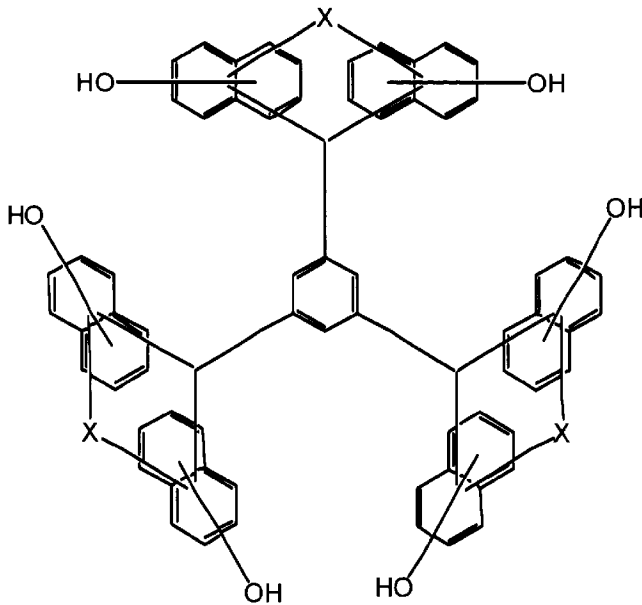
[化17]



(式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0046]

[化18]



(式中、Xは、上記式(1)で説明したものと同義である。)

[0047] 上記一般式(1)で示される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、常圧下、ナフトール類或いはチオナフトール類と対応するアルデヒド類或いはケトン類を酸触媒下にて重縮合反応させることによって、上記一般式(1)で示される化合物を得ることができる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。

[0048] 前記ナフトール類としては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ナフトレンジオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ナフトレンジオールを用いることがキサンテン構造を容易に作る点でより好ましい。

[0049] 前記チオナフトール類としては、例えば、ナフトレンチオール、メチルナフトレンチオール、メトキシナフトレンチオール、ナフトレンジチオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ナフトレンジチオールを用いることがチオキサンテン構造を容易に作る点で

きる点でより好適である。

[0050] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、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、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェナントレンカルボキシアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアルデヒド、ビフェニルジカルボキシアルデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシ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種を単独でまたは2種以上を組み合わせで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、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、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、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェナントレンカルボキシアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアルデヒド、ビフェニルジカルボキシアルデヒド、アントラセンジカルボキシアルデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシアルデヒドを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましい。

[0051] 前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロ

ブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノ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種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノンを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましい。

[0052] 上記反応に用いる酸触媒については、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。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸および固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、酸触媒の使用量は、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、0.01~100質量部であることが好ましい。

[0053] 上記反応の際には、反応溶媒を用いても良い。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ナフトール類或いはチオナフトール類との反

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0~2000質量部の範囲であることが好ましい。さらに、上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、特に限定されないが、通常10~200℃の範囲である。本実施形態の一般式(1)で示される化合物として、キサンテン構造或いはチオキサンテン構造を形成するためには、反応温度は高い方が好ましく、具体的には60~200℃の範囲が好ましい。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、ナフトール類或いはチオナフトール類、アルデヒド類或いはケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、ナフトール類或いはチオナフトール類やアルデヒド類或いはケトン類を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。

[0054] 好ましい反応条件としては、アルデヒド類或いはケトン類1モルに対し、ナフトール類或いはチオナフトール類を1モル~過剰量、及び酸触媒を0.001~1モル使用し、常圧で、50~150℃で20分~100時間程度反応させることにより進行する。

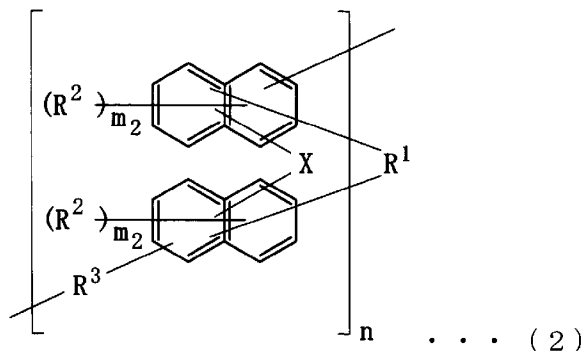
[0055] 反応終了後、公知の方法により目的物を単離することができる。例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後

、濾過を行って分離させ、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的物である上記一般式（１）で示される化合物を得ることができる。

[0056] 一般式（１）で示される化合物の分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量Mwが350～5,000であることが好ましく、より好ましくは、400～3,000である。

[0057] 上記一般式（１）で示される化合物は、リソグラフィー用下層膜形成材料として、そのまま使用することができる。また、架橋反応性のあるモノマーと反応させ、オリゴマー化した樹脂としても使用することができる。上記一般式（１）で示される化合物をオリゴマー化した樹脂は、例えば、以下の一般式（２）に示される構造を有するものが挙げられる。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、下記一般式（２）に示される構造を有する樹脂を少なくとも含有するものであってもよい。

[0058] [化19]



[0059] 上記式（２）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子である。R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、R²の少なくとも1つは水酸基である。R³は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。m²は、各々独立して、1～

5の整数であり、 n は1～4の整数である。なお、前記 $2n$ 価の炭化水素基については、上述した式(1)で説明したものと同義である。

[0060] 架橋反応性のあるモノマーとしては、上記一般式(1)で示される化合物をオリゴマー化し得るものである限り、公知のものを特に制限なく使用することができる。その具体例としては、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、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、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0061] 一般式(2)に示される構造を有する樹脂の具体例としては、例えば、上記一般式(1)で示される化合物を架橋反応性のあるモノマーであるアルデヒドとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

ここで、上記一般式(1)で示される化合物をノボラック化する際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、ホルムアルデヒドがより好ましい。なお、これらのアルデヒド類は、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、上記アルデヒド類の使用量は、特に限定されないが、上記一般式(1)で示される化合物1モルに対して、0.2～5モルが好ましく、より好ましくは0.5～2モルである。

[0062] 上記一般式(1)で示される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、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。このような酸触媒

としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸および固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、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、酸触媒の使用量は、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、0.01~100質量部であることが好ましい。但し、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

[0063] 上記一般式(1)で示される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、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 0~2000 質量部の範囲であることが好ましい。さらに、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、特に限定されないが、通常 10~200℃の範囲である。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、上記一般式 (1) で示される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記一般式 (1) で示される化合物やアルデヒド類を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、1~50 mmHg 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、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0064] ここで、上記一般式 (2) で示される構造を有する樹脂は、上記一般式 (1) で示される化合物の単独重合体であってもよいが、他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げるが、これらに特に限定されない。

[0065] また、上記一般式 (2) で示される構造を有する樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノ

ルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、上記一般式(2)で示される構造を有する樹脂は、上記一般式(1)で示される化合物と上述したフェノール類との2元以上の(例えば、2~4元系)共重合体であっても、上記一般式(1)で示される化合物と上述した共重合モノマーとの2元以上(例えば、2~4元系)共重合体であっても、上記一般式(1)で示される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの3元以上の(例えば、3~4元系)共重合体であっても構わない。

[0066] なお、上記一般式(2)で示される構造を有する樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が500~30,000であることが好ましく、より好ましくは750~20,000である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、上記一般式(2)で示される構造を有する樹脂は、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が1.2~7の範囲内のものが好ましい。

[0067] 上述した一般式(1)で示される化合物及び/又は一般式(2)で示される構造を有する樹脂は、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、これら化合物及び/又は樹脂は、1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)又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)に対する溶解度が10質量%以上であることが好ましい。ここで、PGME又はPGMEAに対する溶解度とは、「樹脂の質量÷(樹脂の質量+溶媒の質量)×100(質量%)」と定義される。例えば、上記フェノール系樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解する場合は、フェノール系樹脂のPGMEAに対する溶解度は、「10質量%以上」となり、溶解しない場合は、「10質量%未満」となる。

[0068] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料が後述する任意成分である有機溶媒を含む場合、上述した一般式(1)で示される化合物及び一般式(2)で示される構造を有する樹脂の含有量は、特に限定されないが、有機溶

媒を含む総量 100 質量部に対して、1～33 質量部であることが好ましく、より好ましくは 2～25 質量部、さらに好ましくは 3～20 質量部である。

[0069] (他の成分)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、上述した一般式 (1) で示される化合物及び／又は一般式 (2) で示される構造を有する樹脂以外に、必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、有機溶媒等の他の成分を含んでもよい。以下、これらの任意成分について説明する。

[0070] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、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の具体例としては、例えば、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの 2 重結合を含む化合物であって、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたものなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、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る用いることができる。また、これらは添加剤として用いてもよいが、これら架橋性基をポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

[0071] メラミン化合物の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの 1～6 個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1～6 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。エポキシ化合物の具体例としては、例えば、トリス (2, 3-エポキシプロピル) イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、

トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0072] グアナミン化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。グリコールウリル化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。ウレア化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0073] アルケニルエーテル基を含む化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

[0074] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、上述した一般式(1)に示される化合物及び一般

式(2)で示される構造を有する樹脂100質量に対して、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。上記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。

[0075] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、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。当業界において酸発生剤としては、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。

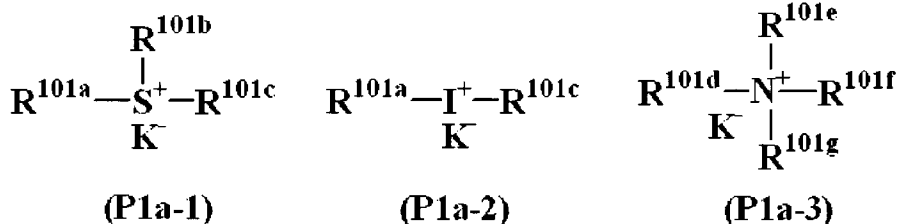
[0076] 酸発生剤としては、

- 1) 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3)又は(P1b)のオニウム塩、
- 2) 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- 3) 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- 4) 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- 5) 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- 6) β -ケトスルホン酸誘導体、
- 7) ジスルホン誘導体、
- 8) ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- 9) スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、これらの酸発生剤は、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。

[0077]

[化20]



上記式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は、それぞれ独立して R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} に水素原子を加えて示される。 R^{101d} と R^{101e} 、 R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は炭素数3～10のアルキレン基を示し、又は、式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。

[0078] 上記の R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は互いに同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキ

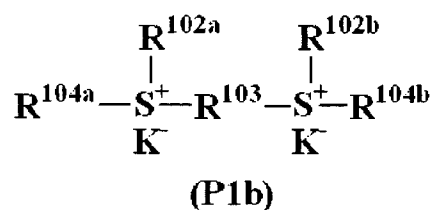
ソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート等が挙げられる。

[0079] また、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環である場合、その複素芳香族環としては、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例え

ばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

[0080] 上記一般式(P1a-1)と一般式(P1a-2)は、光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、上記一般式(P1a-3)は熱酸発生剤として作用する。

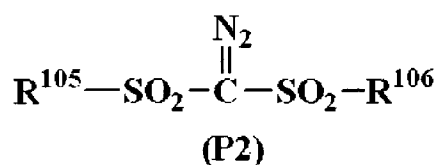
[0081] [化21]



式 (P 1 b) 中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ独立して炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ独立して炭素数 3～7 の 2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。

[0082] 上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^- は式 (P 1 a-1)、(P 1 a-2) 及び (P 1 a-3) で説明したものと同様のものを挙げることができる。

[0083] [化22]

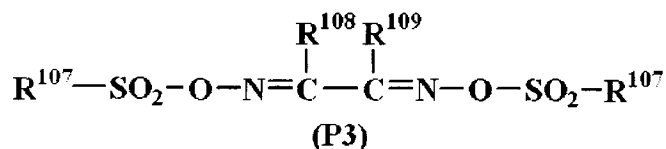


式 (P 2) 中、 R^{105} 、 R^{106} はそれぞれ独立して炭素数 1～12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6～20 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7～12 のアラルキル基を示す。

[0084] R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル

基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリアル基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリアル基としては、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0085] [化23]

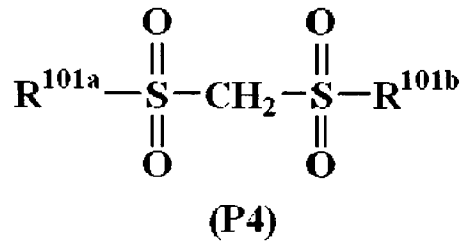


式 (P3) 中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ独立して炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリアル基又はハロゲン化アリアル基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

[0086] R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリアル基、ハロゲン化アリアル基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

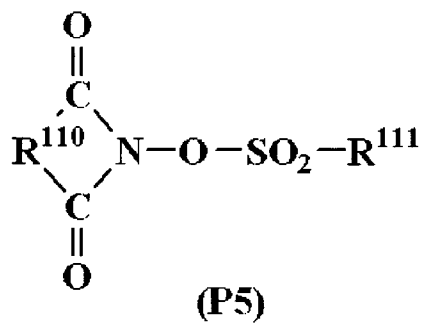
[0087]

[化24]



式 (P4) 中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。

[0088] [化25]



式 (P5) 中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部はさらに炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部はさらに炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0089] ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,

3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}~R^{101c}と同様のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

[0090] なお、さらに置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が挙げられる。炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

[0091] 具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンフ

ァースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸テトラn-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸テトラフェニルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸トリフェニルズルホニウム、ブタンズルホン酸トリフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリメチルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ジメチルフェニルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ジシクロヘキシルフェニルズルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリナフチルズルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メ

チル (2-オキソシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホ
ナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウ
ムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン
、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニ
ル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス
(シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル
) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e
c-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジ
アゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r
t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジア
ゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s e c-ア
ミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t e r t-アミルスルホニル) ジア
ゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (t e r t-ブチルスルホ
ニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (t e r t-ア
ミルスルホニル) ジアゾメタン、1-t e r t-アミルスルホニル-1- (t
e r t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-
(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- (p-
トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- (p-トルエン
スルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- (p-トルエン
スルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- (p-トルエン
スルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-
(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- (n-ブ
タンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- (n-ブタンスル
ホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- (n-ブタンスルホ
ニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- (n-ブタンスルホ
ニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- (メタ
ンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- (トリフルオロメタン
スルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- (1, 1, 1-トリフル

オロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (tert-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (p-フルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホ

ン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

これらのなかでも、特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p

-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

[0092] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、上述した一般式(1)に示される化合物及び一般式(2)で示される構造を有する樹脂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。上記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。

[0093] さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、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。

[0094] 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、第一級、第二級、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、スルホン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。

[0095] 具体的には、第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-

sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

[0096] また、混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチ

ルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

[0097] さらに、カルボキシ基を有する含窒素化合物の具体例としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示される。スルホニル基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。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の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-

ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、スクシンイミド、マレイミド等が例示される。

[0098] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、上述した一般式(1)に示される化合物或いは一般式(2)で示される構造を有する樹脂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部である。上記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。

[0099] また、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、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および/または化合物としては、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材料は、当業界で公知の添加剤、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、を含有していてもよい
。

[0100] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、有機溶媒を含有してい
てもよい。有機溶媒としては、上述した一般式（１）で示される化合物及び
／又は一般式（２）で示される構造を有する樹脂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。

有機溶媒の具体例としては、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、乳酸エチル、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が、
これらに特に限定されない。これらの有機溶媒は、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。

[0101] 上記有機溶媒の中で、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。

[0102] 有機溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から

、上述した一般式（１）で示される化合物及び／又は一般式（２）で示される構造を有する樹脂１００質量部に対して、１００～１０，０００質量部であることが好ましく、より好ましくは２００～５，０００質量部である。

[0103] [リソグラフィー用下層膜及び多層レジストパターンの形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、前述のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されることを特徴とする。

[0104] また、本実施形態の多層レジストパターンの形成方法は、基板上に、前述のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、少なくとも１層のフォトリソグレイスト層を形成した後、該フォトリソグレイスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行うことを特徴とする。

[0105] さらに、本実施形態の多層レジストパターンの形成方法は、基板上に、前述のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、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し、該中間層膜上に、少なくとも１層のフォトリソグレイスト層を形成した後、該フォトリソグレイスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成後、該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、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、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ことを特徴とする。

[0106] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、前述のリソグラフィー用下層膜形成材料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、当業界で公知の手法を適用することができる。例えば、前述のリソグラフィー用下層膜形成材料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。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望ましい。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２

00~400℃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。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からなる単層レジスト、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。

[0107] 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あるいは通常の炭化水素からなる単層レジストを、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。

[0108] 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リソ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。

[0109] 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、反射を抑えることができる。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、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。

[0110] また、Chemical Vapour 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、例えばSiON膜が知られている。一般的には、CVD法よりスピ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。

[0111] さらに、本実施形態の下層膜は、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。

[0112] 上記フォトレジスト材料によりレジスト層を形成する場合には、上記下層膜を形成する場合と同様に、スピ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、80～180℃で10～300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、30～500nmが好ましく、より好ましくは50～400nmである。

[0113] また、露光光は、使用するフォトレジスト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300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

[0114] 上記の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態の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、本実施形態の下層

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。

[0115] 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用いられる。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、上記の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。

[0116] 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、例えば、特開2002-334869号公報（特許文献6）、WO2004/066377（特許文献7）に記載されている。

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。

[0117] 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、反射を抑えることができる。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の材料については、例えば、具体的には、特開2007-226170号（特許文

献8)、特開2007-226204号(特許文献9)に記載されている。

[0118] 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 SiO_2 、 SiN であればフロン系ガスを主体としたエッチング、 $p\text{-Si}$ 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。基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、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。

[0119] 本実施形態の下層膜は、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、当業界で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 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 $p\text{-Si}$ 、 SiO_2 、 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 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 $p\text{-Si}$ 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種々のLow-k膜及びそのストップ膜等が挙げられ、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、50~10,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは75~5,000nmである。

実施例

[0120] 以下、本発明を合成例及び実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0121] ー炭素濃度及び酸素濃度ー

有機元素分析により炭素濃度及び酸素濃度(質量%)を測定した。

装置:CHNコーダーMT-6(ヤナコ分析工業(株)製)

ー分子量ー

GC-MS分析により、Agilent社製Agilent 5975/6890Nを用いて測定した。あるいは、LC-MS分析により、Water社製Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

ーポリスチレン換算分子量ー

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 (Mw)、数平均分子量 (Mn) を求め、分散度 (Mw/Mn) 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℃

ー熱分解温度 (Tg) ー

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製EXSTAR6000DSC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500℃まで昇温した。その際、ベースラインに減少部分が現れる温度を熱分解温度 (Tg) とした。

ー溶解度ー

23℃にて、化合物の1-メトキシ-2-プロパノール (PGME) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に対する溶解量を測定し、その結果を以下の基準で評価した。

評価A : 10wt%以上

評価B : 3wt%以上10wt%未満

評価C : 3wt%未満

[0122] (合成例1) BisN-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mlの容器に、2,6-ナフタレンジオール (シグマーアルドリッチ社製試薬) 1.60g (10mmol) と、4-ビフェニルアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 1.82

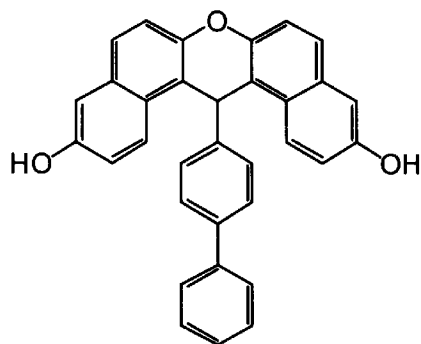
g (10 mmol) と、メチルイソブチルケトン 30 ml とを仕込み、95%の硫酸 5 ml を加えて、反応液を 100°C で 6 時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、純水 50 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で示される目的化合物 (BisN-1) 3.05 g を得た。

なお、400 MHz $^1\text{H-NMR}$ により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。また、2,6-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。

$^1\text{H-NMR}$: (d-DMSO、内部標準 TMS)

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

[0123] [化26]



(BisN-1)

[0124] 有機元素分析の結果、得られた化合物 (BisN-1) の炭素濃度は 84.5%、酸素濃度は 10.3% であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464 であった。

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (BisN-1) の熱分解温度は 410°C であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、20wt%以上（評価A）と優秀であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0125]（合成例2）BisN-2の合成

2,6-ナフタレンジオール3.20g（20mmol）に代えて2,7-ナフタレンジオール（シグマ-アルドリッチ社製試薬）3.20g（20mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（BisN-2）を0.2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（BisN-2）の炭素濃度は84.5%、酸素濃度は10.3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

得られた化合物について、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。

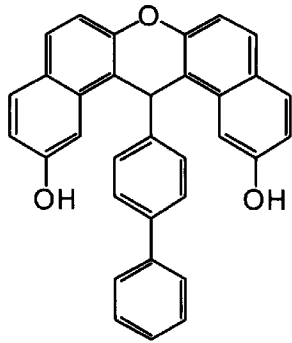
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（BisN-2）の熱分解温度は410℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0126]

[化27]



(B i s N - 2)

[0127] (合成例3) B i s N - 3の合成

2, 6-ナフタレンジオール3. 20g (20mmol) に代えて1, 5-ナフタレンジオール (シグマアルドリッチ社製試薬) 3. 20g (20mmol) を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物 (B i s N - 3) を0. 2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物 (B i s N - 3) の炭素濃度は84. 5%、酸素濃度は10. 3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

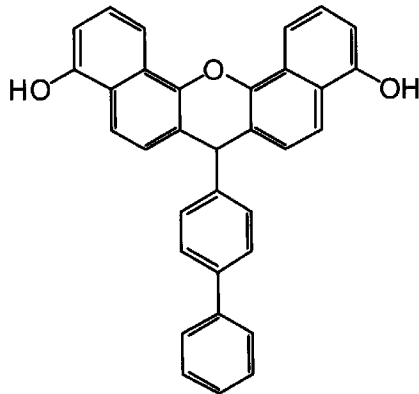
得られた化合物について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9. 7 (2H, O-H)、7. 2~8. 5 (19H, Ph-H)、6. 6 (1H, C-H)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (B i s N - 3) の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満 (評価B) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA混合液) への適用性が期待できる。

[0128] [化28]



(B i s N - 3)

[0129] (合成例4) B i s N - 4 の合成

2, 6-ナフタレンジオール3. 20 g (20 mmol) に代えて1, 6-ナフタレンジオール (シグマアルドリッチ社製試薬) 3. 20 g (20 mmol) を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物 (B i s N - 4) を0. 2 g 得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物 (B i s N - 4) の炭素濃度は84. 5%、酸素濃度は10. 3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

得られた化合物について、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。

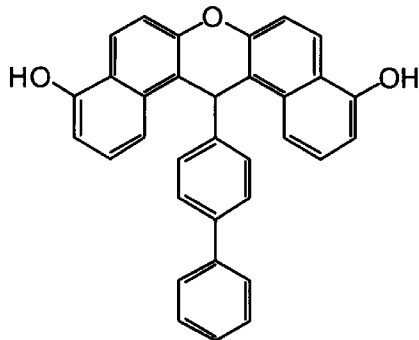
δ (ppm) 9. 7 (2H, O-H)、7. 2~8. 5 (19H, Ph-H)、6. 6 (1H, C-H)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (B i s N - 4) の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満 (評価B) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGME

A混合液)への適用性が期待できる。

[0130] [化29]



(B i s N - 4)

[0131] (合成例5) B i s N - 5の合成

2, 6-ナフタレンジオール3. 20g (20mmol)に代えて, 7-ナフタレンジオール(シグマアルドリッチ社製試薬)3. 20g (20mmol)を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物(B i s N - 5)を0. 2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物(B i s N - 5)の炭素濃度は84. 5%、酸素濃度は10. 3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

得られた化合物について、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。

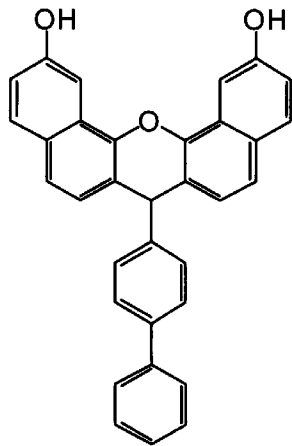
δ (ppm) 9. 7 (2H, O-H)、7. 2~8. 5 (19H, Ph-H)、6. 6 (1H, C-H)

熱重量測定(TG)の結果、得られた化合物(B i s N - 5)の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満(評価B)と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液(PGME/PGME

A混合液)への適用性が期待できる。

[0132] [化30]



(B i s N - 5)

[0133] (合成例6) B i s N - 6の合成

2, 6-ナフタレンジオール3. 20g (20mmol)に代えて2, 3-ナフタレンジオール(シグマ-アルドリッチ社製試薬)3. 20g (20mmol)を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物(B i s N - 6)を0. 2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物(B i s N - 6)の炭素濃度は84. 5%、酸素濃度は10. 3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

得られた化合物について、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。

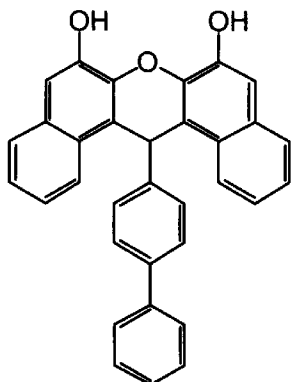
δ (ppm) 9. 7 (2H, O-H)、7. 2~8. 5 (19H, Ph-H)、6. 6 (1H, C-H)

熱重量測定(TG)の結果、得られた化合物(B i s N - 6)の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満(評価B

)と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME / PGMEA 混合液) への適用性が期待できる。

[0134] [化31]



(B i s N - 6)

[0135] (合成例7) B i s N - 7の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 1.82 g (10 mmol) に代えて1-ナフトアルデヒド (シグマアルドリッチ社製試薬) 1.56 g (10 mmol) を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物 (B i s N - 7) を0.2 g 得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物 (B i s N - 7) の炭素濃度は84.5%、酸素濃度は10.9%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、440であった。

得られた化合物について、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。

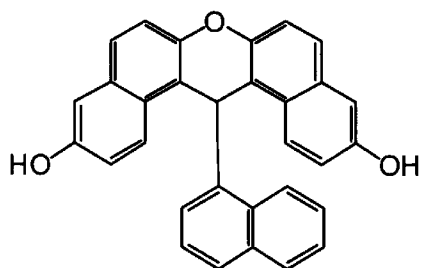
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (B i s N - 7) の熱分解温度は415°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能とな

る。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0136] [化32]



(B i s N - 7)

[0137] (合成例8) B i s N - 8の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えて9-フェナントレンアルデヒド（和光純薬工業社製試薬）2.06g（10mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 8）を0.2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 8）の炭素濃度は85.7%、酸素濃度は9.8%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、490であった。

得られた化合物について、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。

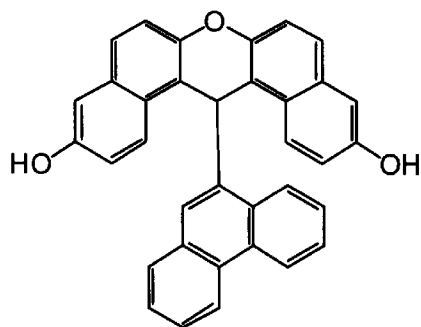
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（B i s N - 8）の熱分解温度は415℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能とな

る。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0138] [化33]



(B i s N - 8)

[0139] (合成例9) B i s N - 9の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えて1-ピレンアルデヒド（シグマ-アルドリッチ社製試薬）2.30g（10mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 9）を0.2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 9）の炭素濃度は86.4%、酸素濃度は9.3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、514であった。

得られた化合物について、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。

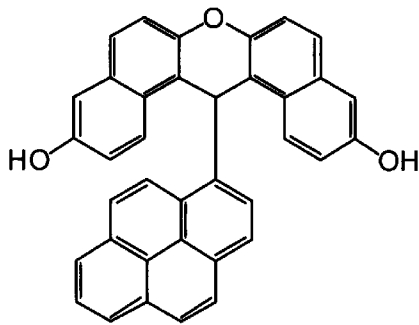
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（B i s N - 9）の熱分解温

度は420℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0140] [化34]



(B i s N - 9)

[0141] (合成例10) B i s N - 10の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えてシクロヘキサノン（シグマ-アルドリッチ社製試薬）0.98g（10mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 10）を0.2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 10）の炭素濃度は81.7%、酸素濃度は12.6%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、382であった。

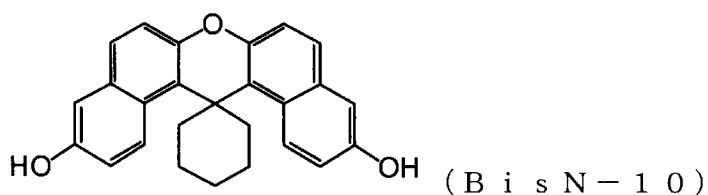
得られた化合物について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (10H, Ph-H)、2.1~2.5 (10H, C-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（B i s N - 1 0）の熱分解温度は400℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0142] [化35]



[0143] (合成例11) B i s N - 1 1 の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えて9-フルオレノン（シグマ-アルドリッチ社製試薬）1.80g（10mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 1 1）を0.2g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 1 1）の炭素濃度は85.3%、酸素濃度は10.3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、464であった。

得られた化合物について、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。

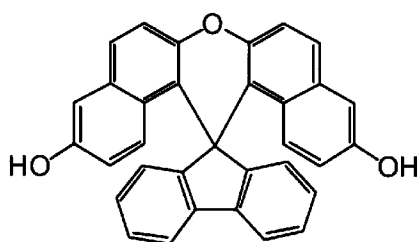
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (18H, Ph-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（B i s N - 1 1）の熱分解

温度は450℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0144] [化36]



(B i s N - 1 1)

[0145] (合成例12) B i s N - 1 2の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えてテレフタルアルデヒド（シグマアルドリッチ社製試薬）0.67g（5mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 1 2）を0.1g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 1 2）の炭素濃度は82.0%、酸素濃度は13.7%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、702であった。

得られた化合物について、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。

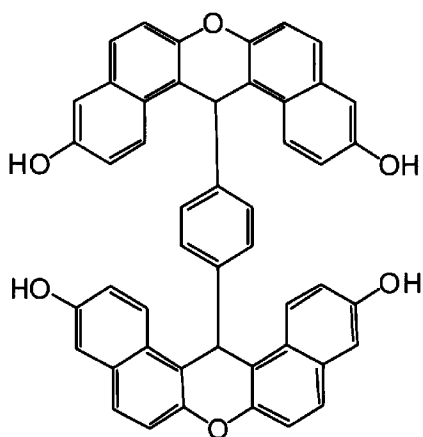
δ (ppm) 9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (24H, Ph-H)、6.6 (2H, C-H)

熱重量測定（TG）の結果、得られた化合物（B i s N - 1 2）の熱分解温度は410℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能と

なる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0146] [化37]



(B i s N - 1 2)

[0147] (合成例13) B i s N - 1 3の合成

4-ビフェニルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）に代えて4,4'-ジホルミルビフェニル（シグマアルドリッチ社製試薬）1.05g（5mmol）を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物（B i s N - 1 3）を0.1g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物（B i s N - 1 3）の炭素濃度は83.3%、酸素濃度は12.3%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、778であった。

得られた化合物について、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。

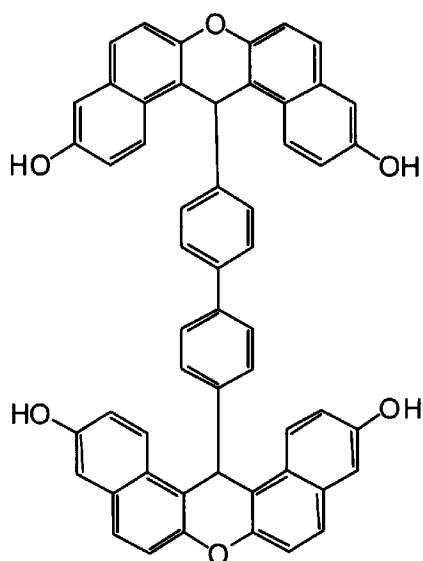
δ (ppm) 9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (28H, Ph-

H)、6.6 (2H, C-H)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (BisN-13) の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満 (評価B) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA混合液) への適用性が期待できる。

[0148] [化38]



(BisN-13)

[0149] (合成例14) BisN-14の合成

4-ビフェニルカルボキシアリド (三菱瓦斯化学社製) 1.82g (10mmol) に代えて1,3,5-ベンゼントリカルボアルデヒド (三菱瓦斯化学社製試薬) 0.53g (3.3mmol) を用いること以外は、合成例1と同様に操作することにより、下記式で示される目的化合物 (BisN-14) を0.1g得た。

有機元素分析の結果、得られた化合物 (BisN-14) の炭素濃度は81.6%、酸素濃度は14.2%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、1014であった。

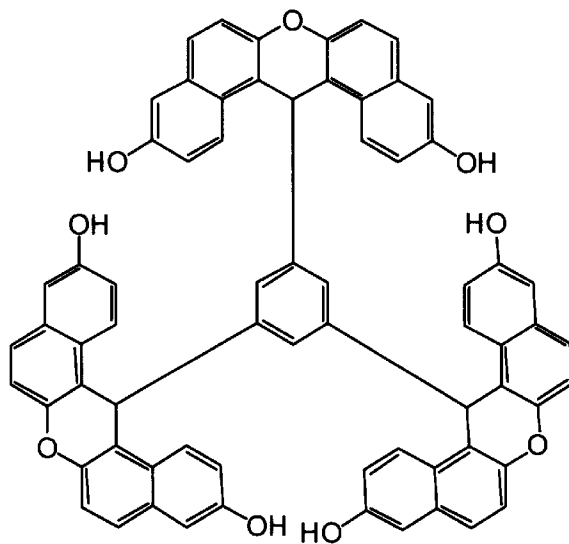
得られた化合物について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.7 (6H, O-H)、7.2~8.5 (33H, Ph-H)、6.6 (3H, C-H)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (BisN-14) の熱分解温度は410°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満 (評価B) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA混合液) への適用性が期待できる。

[0150] [化39]



(BisN-14)

[0151] (合成例15) RBisN-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mlの容器に、BisN-1 10g (21mmol) と、パラホルムアルデヒド0.7g (42mmol)、氷酢酸50mlとPGME50mlとを仕込み、95%の硫酸8mlを加えて、反応液を100°C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1000mlを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、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、下記式で示される構造を有する目的樹脂（R B i s N - 1）7.2gを得た。

有機元素分析の結果、得られた樹脂（R B i s N - 1）の炭素濃度は85.0%、酸素濃度は10.0%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた樹脂について、前記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 : 778、 M_w : 1793、 M_w/M_n : 2.30であった。

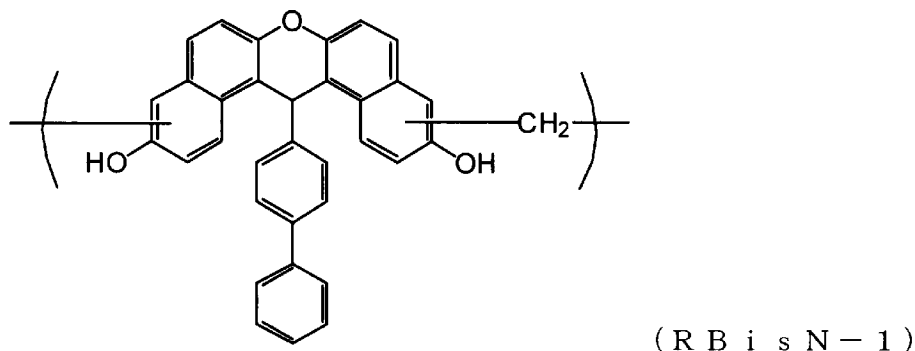
得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

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

熱重量測定（TG）の結果、得られた樹脂（R B i s N - 1）の熱分解温度は405℃であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満（評価B）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME/PGMEA混合液）への適用性が期待できる。

[0152] [化40]



[0153] (合成例16) RBisN-2の合成

パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、合成例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (RBisN-2) を7.6 g得た。

有機元素分析の結果、得られた樹脂 (RBisN-2) の炭素濃度は87.6%、酸素濃度は7.6%であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから高いエッチング耐性が高いことがわかる。

得られた樹脂について、前記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 : 562、 M_w : 1168、 M_w/M_n : 2.08であった。

得られた樹脂について、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。

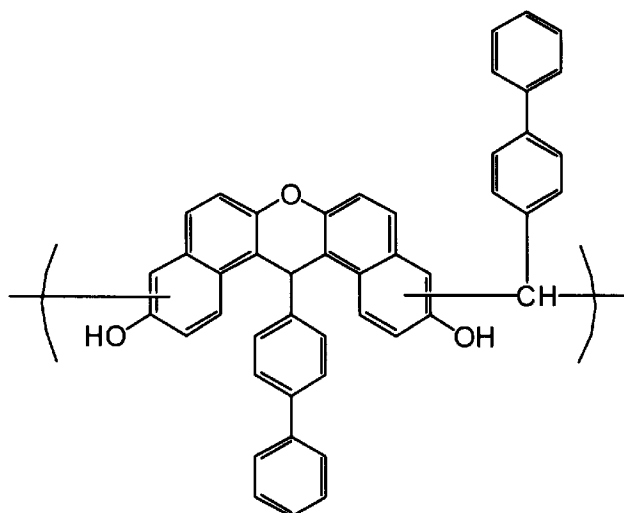
δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.8 (26H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.5 (1H, -CH₂)

熱重量測定 (TG) の結果、得られた樹脂 (RBisN-2) の熱分解温度は405°Cであった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能となる。

PGME及びPGMEA溶解性は、3wt%以上20wt%未満 (評価B) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA混合液) への適用性が期待できる。

[0154]

[化41]



(RBisN-2)

[0155] (製造例1)

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10L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1.09kg(7mol、三菱ガス化学(株)製)、40質量%ホルマリン水溶液2.1kg(ホルムアルデヒドとして28mol、三菱ガス化学(株)製)及び98質量%硫酸(関東化学(株)製)0.97ml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)1.8kg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。

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒドの分子量は、 M_n :562、 M_w :1168、 M_w/M_n :2.08であった。また、炭素濃度は84.2質量%、酸素濃度は8.3質量%であった。

[0156] その後、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の四つ口フラスコに、窒素気流下で、製造例1で得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

。0.5 g 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52.0 g (0.36 mol) 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) 126.1 g を得た。

得られた樹脂 (CR-1) は、 M_n : 885、 M_w : 2220、 M_w/M_n : 4.17 であった。また、炭素濃度は89.1質量%、酸素濃度は4.5質量%であった。

[0157] <実施例1~16、比較例1>

表1に示す組成のリソグラフィー用下層膜形成材料を各々調製した。次に、これらの下層膜形成材料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200 nm の下層膜を各々作製した。

そして、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1に示す。

[0158] [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)

[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、実施例1の化合物 (BisN-1) に代えてノボラック (群栄化学社製 PSM4357) を用いること以外は、実施例1と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜の上記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。

次に、実施例 1～16 及び比較例 1 の下層膜の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。

そして、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、-10%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、-10%～+5%

C ; ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、+5%超

[0159]

[表1]

	化合物又は樹脂 (質量部)	有機溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性の評価
実施例 1	B i s N-1 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 2	B i s N-2 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 3	B i s N-3 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 4	B i s N-4 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 5	B i s N-5 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 6	B i s N-6 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 7	B i s N-7 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 8	B i s N-8 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 9	B i s N-9 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 10	B i s N-10 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 11	B i s N-11 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 12	B i s N-12 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 13	B i s N-13 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 14	B i s N-14 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 15	R B i s N-1 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 16	R B i s N-2 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
比較例 1	CR-1 (10)	CHN (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	C

酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウム
 ムノナフルオロメタンスルホナート (DTDP I)

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラックMX270 (ニカラック)

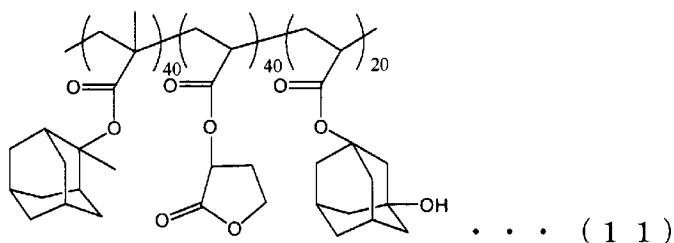
有機溶媒：シクロヘキサノン（CHN）

ノボラック：群栄化学社製 PSM4357

[0160] <実施例17～32、比較例2>

次に、実施例1～16のリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液を膜厚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80nmの下層膜を各々形成した。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150nmのフォトレジスト層を形成した。なお、ArFレジスト溶液としては、下記式(11)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サルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものをを用いた。

[0161] [化42]



(式(11)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。)

[0162] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50keV）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、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0163] <比較例2>

下層膜の形成を省略すること以外は、実施例17と同様に行い、フォトレジスト層をSiO₂基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

評価結果を、表2に示す。

[0164] [評価]

実施例17～32及び比較例2のそれぞれについて、得られた55nmL/S(1:1)及び80nmL/S(1:1)のレジストパターンの形状を観察した結果を、表2に示す。

[0165] [表2]

	下層膜形成材料	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17	表1(実施例1) 記載のもの	55	12	良好
実施例18	表1(実施例2) 記載のもの	55	12	良好
実施例19	表1(実施例3) 記載のもの	55	12	良好
実施例20	表1(実施例4) 記載のもの	55	12	良好
実施例21	表1(実施例5) 記載のもの	55	12	良好
実施例22	表1(実施例6) 記載のもの	55	12	良好
実施例23	表1(実施例7) 記載のもの	55	12	良好
実施例24	表1(実施例8) 記載のもの	55	12	良好
実施例25	表1(実施例9) 記載のもの	55	12	良好
実施例26	表1(実施例10) 記載のもの	55	12	良好
実施例27	表1(実施例11) 記載のもの	55	12	良好
実施例28	表1(実施例12) 記載のもの	55	12	良好
実施例29	表1(実施例13) 記載のもの	55	12	良好
実施例30	表1(実施例14) 記載のもの	55	12	良好
実施例31	表1(実施例15) 記載のもの	55	12	良好
実施例32	表1(実施例16) 記載のもの	55	12	良好
比較例2	なし	80	26	不良

[0166] 表2から明らかなように、実施例17～32の下層膜は、比較例2に比して、解像性および感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状も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、実施例1～16のリソグラフィー用下層膜形成材料は、レジスト材料との密着性が良いことが示された。

[0167] <実施例33～48>

実施例1～16のリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液を膜厚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80nm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35nmの中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、実施例17で用いた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150nm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を用いた。

次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50keV）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、55nmL/S（1：1）のポジ型のレジストパターンを得た。

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い、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SiO₂膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0168] 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：20 Pa

時間：1 min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：8：2 (sccm

)

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：50 W

圧力：20 Pa

時間：2 min

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

)

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件

出力：50 W

圧力：20 Pa

時間：2 min

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)

[0169] [評価]

上記のようにして得られた実施例33～48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、本発明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。

[0170] 上述したとおり、本発明は、上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において適宜変更を加えることが可能である。

[0171] なお、本出願は、2011年8月12日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2011-176923号）、2011年9月15日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2011-201757号）、及び、2011年9月30日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2011-218440号）に基づく優先権を主張しており、その内容はここに参照として取り込まれる。

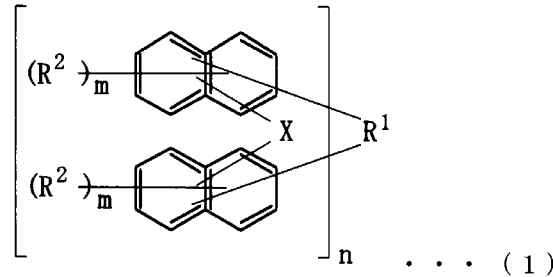
産業上の利用可能性

[0172] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成材料及び下層膜は、炭素濃度が比較的に高く、酸素濃度が比較的に低く、耐熱性が比較的に高く、溶媒溶解性も比較的に高く、湿式プロセスが適用可能であるので、これらの性能が要求される各種用途において、広く且つ有効に利用可能である。そのため、本発明は、例えば、電気用絶縁材料、レジスト用樹脂、半導体用封止樹脂、プリント配線板用接着剤、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載される電気用積層板、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載されるプリプレグのマトリックス樹脂、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、半導体用のコーティング剤、半導体用のレジスト用樹脂、下層膜形成用樹脂等において、広く且つ有効に利用可能であり、特にリソグラフィー用下層膜及び多層レジスト用下層膜の分野において、殊に有効に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で示される化合物を含有することを特徴とする、

[化1]

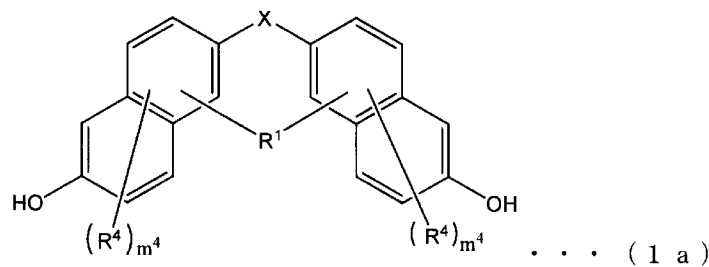


（式（1）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、R²の少なくとも1つは水酸基であり、mは、各々独立して、1～6の整数であり、nは、1～4の整数である。）

リソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項2] 前記一般式（1）で示される化合物が、下記一般式（1a）で示される化合物であることを特徴とする、

[化2]



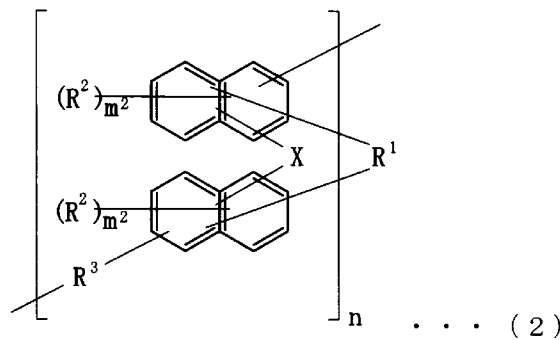
（式（1a）中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n価の炭化

水素基であり、該炭化水素基は環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、R⁴は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、m⁴は、各々独立して、0～5の整数である。
)

請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項3] 下記一般式(2)で示される構造を有する樹脂を含有することを特徴とする、

[化3]



(式(2)中、Xは、各々独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、R¹は、各々独立して、単結合又は炭素数1～30の2n個の炭化水素基であり、該炭化水素基は、環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～30の芳香族基を有していてもよく、R²は、各々独立して、炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基又は水酸基であり、但し、R²の少なくとも1つは水酸基であり、R³は、各々独立して、単結合又は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、m²は、各々独立して、1～5の整数であり、nは、1～4の整数である。)

リソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項4] さらに、有機溶媒を含有することを特徴とする、

請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項5] さらに、酸発生剤を含有することを特徴とする、
請求項 1～4 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項6] さらに、架橋剤を含有することを特徴とする、
請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項7] 請求項 1～6 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されることを特徴とする、
リソグラフィー用下層膜。

[請求項8] 基板上に、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、少なくとも 1 層のフォトレジスト層を形成した後、該フォトレジスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行うことを特徴とする、
パターン形成方法。

[請求項9] 基板上に、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成し、該下層膜上に、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し、該中間層膜上に、少なくとも 1 層のフォトレジスト層を形成した後、該フォトレジスト層の所要の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成し、その後、該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、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、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ことを特徴とする、
パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01) i, C07D311/96(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, C07D311/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
A	JP 2007-199653 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2007/97457 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2010-170013 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), entire text (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2012 (31.08.12)Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-150023 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text & US 2011/0177459 A1 & KR 10-2011-0085910 A	1-9
P,A	JP 2012-1687 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text & KR 10-2011-0139118 A	1-9
P,A	JP 2012-77295 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C07D311/96(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/11, C07D311/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-199653 A (信越化学工業株式会社) 2007.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2007/97457 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2007.08.30, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-170013 A (信越化学工業株式会社) 2010.08.05, 全文 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.08.2012

国際調査報告の発送日

11.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 博之

2H

3709

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-150023 A (信越化学工業株式会社) 2011. 08. 04, 全文 & US 2011/0177459 A1 & KR 10-2011-0085910 A	1-9
P, A	JP 2012-1687 A (信越化学工業株式会社) 2012. 01. 05, 全文 & KR 10-2011-0139118 A	1-9
P, A	JP 2012-77295 A (信越化学工業株式会社) 2012. 04. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-9