

(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
2018年5月31日(31.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/097215 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 311/78 (2006.01) **G03F 7/039** (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) **G03F 7/11** (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01)

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042114

(22) 国際出願日: 2017年11月22日(22.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-227837 2016年11月24日(24.11.2016) 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).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 三樹 泰(MIKI, Yasushi); 〒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). 牧野嶋 高史(MAKINOSHIMA, Takashi); 〒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).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** COMPOUND, RESIN, COMPOSITION, PATTERN FORMATION METHOD, AND PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 化合物、樹脂、組成物、パターン形成方法及び精製方法

(57) **Abstract:** The present invention is: a compound having a specific structure; a resin having a structural unit derived from the compound; various compositions containing the compound and/or the resin; and various methods in which the composition is used.

(57) 要約: 本発明は、特定の構造を有する化合物、該化合物に由来する構成単位を有する樹脂、該化合物及び／又は該樹脂を含有する各種組成物、並びに該組成物を用いた各種方法である。



WO 2018/097215 A1

明 細 書

発明の名称：

化合物、樹脂、組成物、パターン形成方法及び精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造を有する化合物、樹脂、これらを含む組成物、該組成物を用いるパターン形成方法、及び物質の精製方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトリソ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。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。

[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るようになる。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くる。

[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、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（例えば、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（例えば、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（例えば、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化学蒸着薄膜成膜法（Chemical Vapour 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。

[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（例えば、特許文献4参照。）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（例えば、特許文献5参照。）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、特許文献6及び7参照。）。

[0008] 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組成物を提案している（例えば、特許文献8参照。）。

[0009] 光学部品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、特許文献9～10参照。）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、特許文献11参照。）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 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：特開2002-334869号公報
特許文献5：国際公開第2004/066377号
特許文献6：特開2007-226170号公報
特許文献7：特開2007-226204号公報
特許文献8：国際公開第2013/024779号
特許文献9：特開2010-138393号公報
特許文献10：特開2015-174877号公報
特許文献11：国際公開第2014/123005号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、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はなく、新たな材料の開発が求められている。

[0012] また、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。

[0013] 本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、溶媒溶解性に優れ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たリソグラフィー用膜形成に有用な化合物、樹脂及び組成物を提供することにある。また、該組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

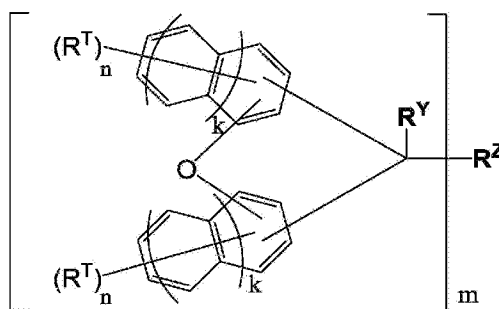
課題を解決するための手段

[0014] 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、特定の構造を有する化合物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。

[0015] すなわち、本発明は次のとおりである。

[1] 下記式（A）で表される化合物。

[化1]



(A)

（式（A）中、 R^Y は、水素原子、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基であり、

R^Z は、炭素数3～30の環状アルキル基を含む炭素数3～60のm価の基であり、

R^T は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン原子

、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基又は水酸基であり、前記アルキル基、前記アリール基、前記アルケニル基、前記アルコキシ基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、

ここで、 R^T の少なくとも1つは水酸基であり、

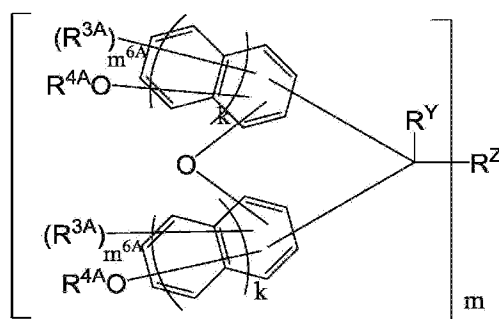
n は、各々独立して、0～8の整数であり、ここで、 n の少なくとも1つは1～8の整数であり、

m は、1～4の整数であり、

k は、各々独立して、0～2の整数である。)

[2] 前記式(A)で表される化合物が、下記式(1)で表される化合物である、前記[1]に記載の化合物。

[化2]



(1)

(式(1)中、 R^Y 、 R^Z 、 m 及び k は、上記式(A)で説明したものと同義である。

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30のアルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基又はチオール基であり、

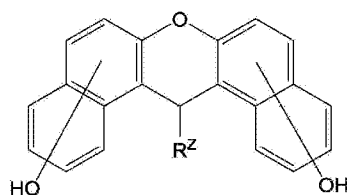
R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

ここで、 R^{4A} の少なくとも1つは水素原子であり、

m^{6A} は、各々独立して、0～7の整数である。)

〔3〕前記式（1）で表される化合物が、下記式（1'）で表される化合物である、前記〔2〕に記載の化合物。

〔化3〕

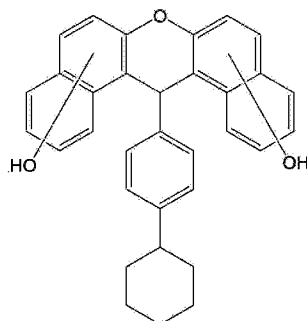


（1'）

（式（1'）中、 R^Z は、前記式（A）で説明したものと同義である。）

〔4〕前記式（1'）で表される化合物が、下記式（2）で表される化合物である、前記〔3〕に記載の化合物。

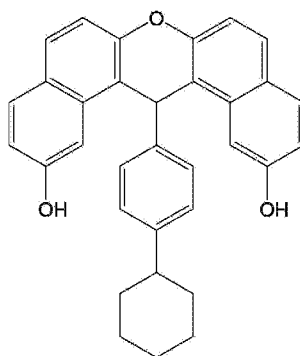
〔化4〕



（2）

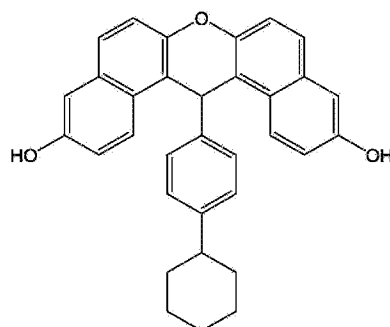
〔5〕前記式（2）で表される化合物が、下記式（2-1）又は式（2-2）で表される化合物である、前記〔4〕に記載の化合物。

〔化5〕



（2-1）

[化6]



(2-2)

[6] 前記 [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の化合物に由来する構成単位を有する、樹脂。

[7] 前記 [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の化合物及び前記 [6] に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、組成物。

[8] 前記 [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の化合物及び前記 [6] に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、光学部品形成用組成物。

[9] 前記 [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の化合物及び前記 [6] に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、リソグラフィー用膜形成組成物。

[10] 前記 [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の化合物及び前記 [6] に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、レジスト組成物。

[11] 溶媒をさらに含有する、前記 [10] に記載のレジスト組成物。

[12] 酸発生剤をさらに含有する、前記 [10] 又は [11] に記載のレジスト組成物。

[13] 酸拡散制御剤をさらに含有する、前記 [10] ～ [12] のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

[14] 前記 [10] ～ [13] のいずれか 1 項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。

[15] 前記[1]～[5]のいずれか1項に記載の化合物及び前記[6]に記載の樹脂からなる群より選ばれる1種類以上である成分(A)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%に対して20～99質量%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%に対して1～80質量%である、感放射線性組成物。

[16] 前記成分(A)と、前記ジアゾナフトキノン光活性化化合物(B)と、前記感放射線性組成物に任意に含まれ得るその他の任意成分(D)と、の含有量比((A)/(B)/(D))が、前記感放射線性組成物の固形分100質量%に対して、1～99質量%/99～1質量%/0～98質量%である、前記[15]に記載の感放射線性組成物。

[17] 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、前記[15]又は[16]に記載の感放射線性組成物。

[18] 前記[15]～[17]のいずれか1項に記載の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、アモルファス膜の製造方法。

[19] 前記[15]～[17]のいずれか1項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。

[20] 前記[1]～[5]のいずれか1項に記載の化合物及び前記[6]に記載の樹脂からなる群より選ばれる1種類以上を含有する、リソグラフィ用下層膜形成材料。

〔21〕前記〔20〕に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料と、
溶媒と、を含有する、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

〔22〕酸発生剤をさらに含有する、前記〔21〕に記載のリソグラフィー
用下層膜形成用組成物。

〔23〕架橋剤をさらに含有する、前記〔21〕又は〔22〕に記載のリソ
グラフィー用下層膜形成用組成物。

〔24〕前記〔21〕～〔23〕のいずれか1項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。

〔25〕前記〔21〕～〔23〕のいずれか1項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層のフォトリソ層を形成する工程と、
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と、を有する、レジストパターン形成方法。

〔26〕前記〔21〕～〔23〕のいずれか1項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層のフォトリソ層を形成する工程と
、

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

。

〔27〕前記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の化合物及び前記〔6〕に記載の樹脂からなる群より選ばれる1種類以上を、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、前記化合物及び／又は前記樹脂中の不純物を抽出する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、水と混和しない溶媒を含む、精製方法。

〔28〕前記酸性の水溶液が、鉱酸水溶液又は有機酸水溶液であり、

前記鉱酸水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる1種以上を水に溶解させた鉱酸水溶液であり、

前記有機酸水溶液が、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からなる群より選ばれる1種以上を水に溶解させた有機酸水溶液である、前記〔27〕に記載の精製方法。

〔29〕前記水と混和しない溶媒が、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及び酢酸エチルからなる群より選ばれる1種以上の溶媒である、前記〔27〕又は〔28〕に記載の精製方法。

〔30〕前記第一抽出工程後、前記化合物及び／又は前記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記化合物及び／又は前記樹脂中の不純物を抽出する第二抽出工程を含む、前記〔27〕～〔29〕のいずれか1項に記載の精製方法。

発明の効果

〔0016〕 本発明によれば、溶媒溶解性に優れ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リソグラフィー用膜形成に有用な化合物、樹脂及び組成物を提供することができる。

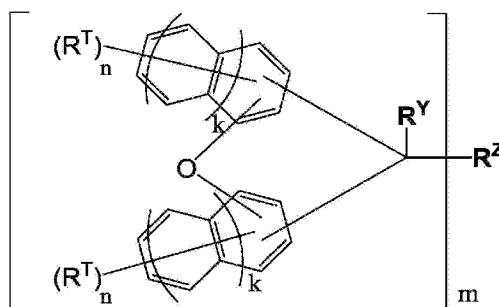
発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態（以下、単に「本実施形態」とも記す）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。

[0018] [式（A）で表される化合物]

本実施形態の化合物は、下記式（A）で表される化合物である。

[化7]



(A)

（式（A）中、 R^Y は、水素原子、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基であり、

R^Z は、炭素数3～30の環状アルキル基を含む炭素数3～60のm価の基であり、

R^T は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、チオール基、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基又は水酸基であり、前記アルキル基、前記アリール基、前記アルケニル基、前記アルコキシ基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、

ここで、 R^T の少なくとも1つは水酸基であり、

nは、各々独立して0～8の整数であり、ここで、nの少なくとも1つは1～8の整数であり、

mは、1～4の整数であり、

kは、各々独立して0～2の整数である。)

[0019] 上記式(A)における R^z は、炭素数3～30の環状アルキル基を含む炭素数3～60のm価の基である。上記m価の基とは、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルカントリイル基、3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルカンテトライル基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の一価の芳香族基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の二価の芳香族基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の三価の芳香族基、3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の四価の芳香族基のことを表す。

ここで、炭素数3～30の環状アルキル基を含む環状アルキル基については、炭素数3～30の環状アルキル基を含む有橋脂環式アルキル基も含まれる。また、上記m価の基は、二重結合、ヘテロ原子若又は炭素数6～30の芳香族基を有していてもよい。

環状アルキル基については、有橋脂環式アルキル基も含まれる。

本実施形態の化合物は、上記式(A)における R^z が上記のような炭素数3～30の環状アルキル基を含む炭素数3～60のm価の基であることにより、耐熱性が高く、また良好なレジストパターン形状を付与でき、さらにはエッチング耐性にも優れる。

[0020] 上記m価の基としては、平坦性の観点から、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若し

くは環状のアルキル基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の一価の芳香族基、炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数9～60の二価の芳香族基であることが好ましい。

[0021] 上記炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の1価の基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロオクタデシレル基、アダマンチル基、シクロヘキシルフェニル基、シクロヘキシルナフチル基、メチルシクロヘキシルフェニル基、エチルシクロヘキシルフェニル基、プロピルシクロヘキシルフェニル基、ペンチルシクロヘキシルフェニル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基等が挙げられる。

[0022] 上記炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の2価の基としては、特に限定されないが、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、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロオクタデシレン基、アダマンチレン基、シクロヘキシルフェニレン基、シクロプロピルジメチレン基、シクロヘキシルジメチレン基、アダマンチルジメチレン基等が挙げられる。

[0023] 上記炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の3価の基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリイル基、シクロノナントリイル基、シクロデカントリイル基、シクロオクタデカントリイル基、シクロヘキシルベンゼントリイル基等が挙げられる。

[0024] 上記炭素数3～30の環状アルキル基を含む置換基を有していてもよい炭素数3～60の4価の基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロオクタデカンテトライル基、シクロヘキシルベンゼンテトライル基、シクロプロパンテトラメチレン基、シクロヘキサンテトラメチレン基、アダマンタンテトラメチレン基、シクロヘキシルベンゼンテトラメチレン基等が挙げられる。

[0025] これらのうち、耐熱性の観点から、シクロヘキシルフェニル基、プロピルシクロヘキシルフェニル基、シクロヘキシルナフチル基、ビスシクロヘキシル基、シクロヘキサジメチル基が好ましい。これらの中でも特に原料の入手性の観点から、シクロヘキシルフェニル基が好ましい。

[0026] 上記式(A)における R^Y は、水素原子、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基である。

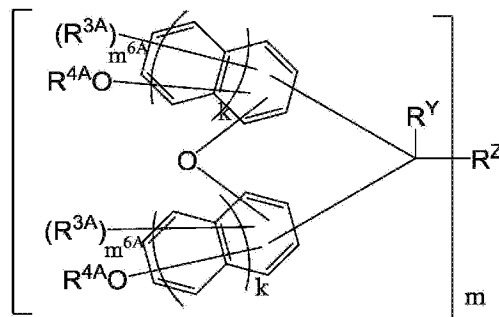
[0027] 上記式(A)における R^Y は、各々独立して、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基であり、前記アルキル基、前記アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよい。

[0028] 上記式(A)における R^T は、各々独立して、炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30のアルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、チオール基、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基及び水酸基からなる郡より選択される置換基である。ここで、 R^T の少なくとも1つは水酸基である。また、 n は、各々独立して0～8の整数であり、ここで、 n の少なくとも1つは1～8の整数であり、 m は、1～4の整数であり、 k は、各々独立して、0～2の整数である。

[0029] 本明細書において酸解離性基とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の変化を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。前記酸解離性基としては、K_rFやA_rF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、（メタ）アクリル酸系樹脂等において提案されているもののなかから適宜選択して用いることができる。限定されないが、例えば特開2012-136520号公報に記載の酸解離性基が使用される。

[0030] 本実施形態の化合物は、上記のような構造を有するため、耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い。また、本実施形態の化合物は、下記式（1）で表される化合物であることが溶媒への溶解性、耐熱性の観点から好ましい。

[化8]



(1)

（式（1）中、R^Z、R^Y、m及びkは、前記式（A）で説明したものと同義である。

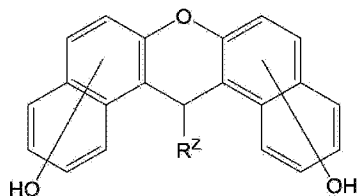
R^{3A}は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～30のアルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基又はチオール基であり、

R^{4A}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、
ここで、R^{4A}の少なくとも1つは水素原子であり、

m^{6A} は、各々独立して、0～7の整数である。）

[0031] また、溶媒への溶解性、耐熱性の点から、本実施形態において、前記式（1）で表される化合物が、下記式（1'）で表される化合物であることが好ましい。

[化9]

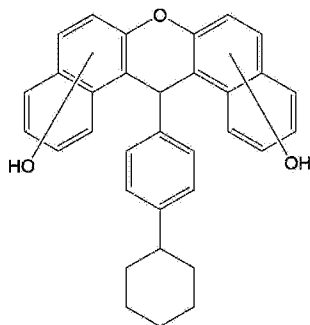


（1'）

（式（1'）中、 R^Z は、前記式（A）で説明したものと同義である。）

[0032] さらに、耐熱性、有機溶媒への溶解性の観点から、本実施形態において、（1'）で表される化合物が、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

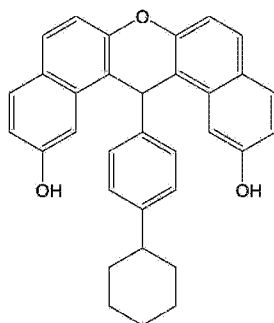
[化10]



（2）

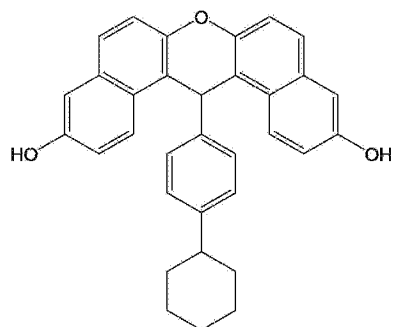
[0033] さらに、耐熱性、有機溶媒への溶解性の観点から、本実施形態において、前記式（2）で表される化合物の具体例を以下に例示するが、ここに列挙した限りではない。また、下記式（2-1）又は式（2-2）で表される化合物であることが好ましい。

[化11]



(2-1)

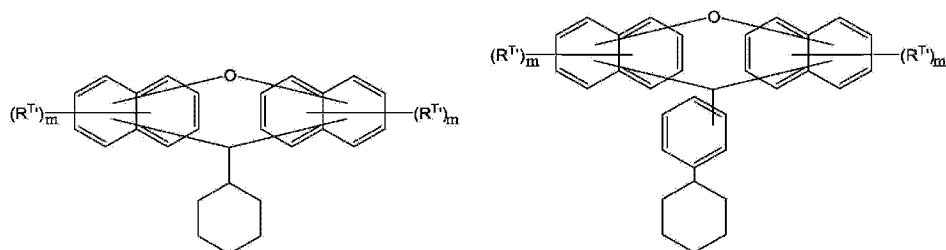
[化12]



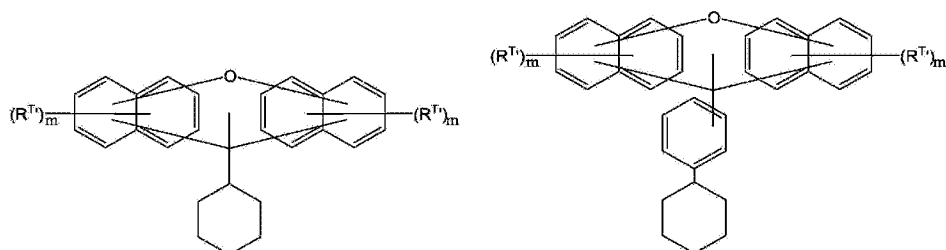
(2-2)

[0034] 前記式 (A) で表される化合物の具体例を以下に例示するが、式 (A) で表される化合物は、ここで列挙した具体例に限定されるものではない。

[0035] [化13]

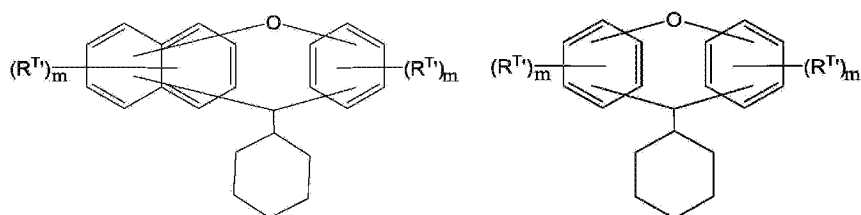


[0036] [化14]

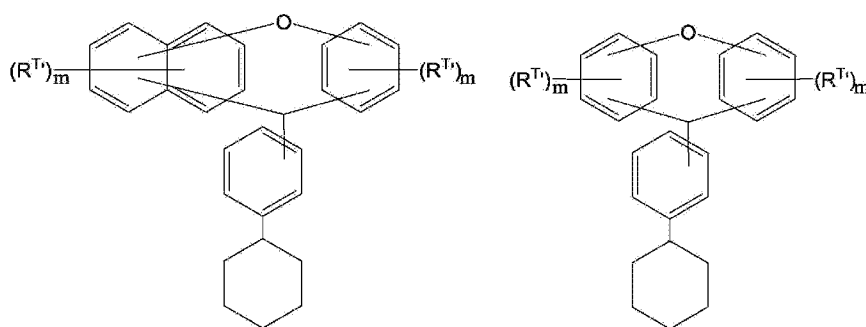


[0037] 前記式中、 $R^{T'}$ は前記式 (A) で説明した R^T と同義であり、 m は各々独立して、1～6の整数である。

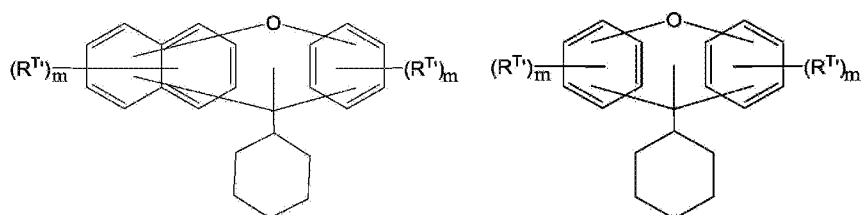
[0038] [化15]



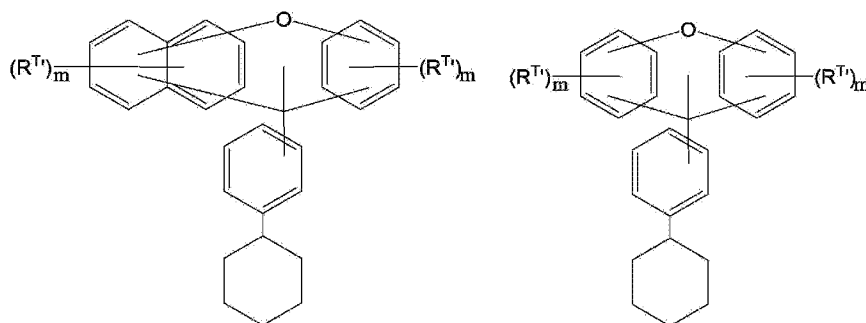
[0039] [化16]



[0040] [化17]



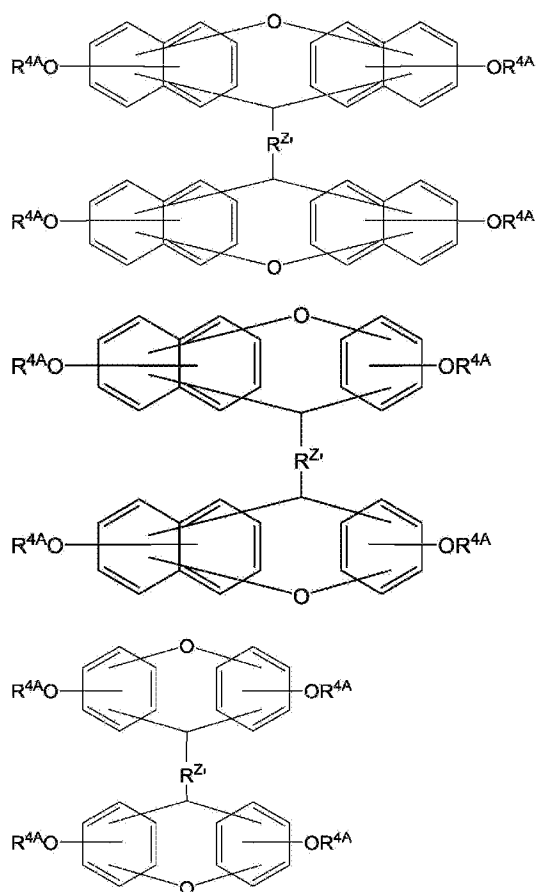
[0041] [化18]



[0042] 前記式中、 $R^{T'}$ は前記式 (A) で説明した R^T と同義であり、 m は各々独立して、1～6の整数である。

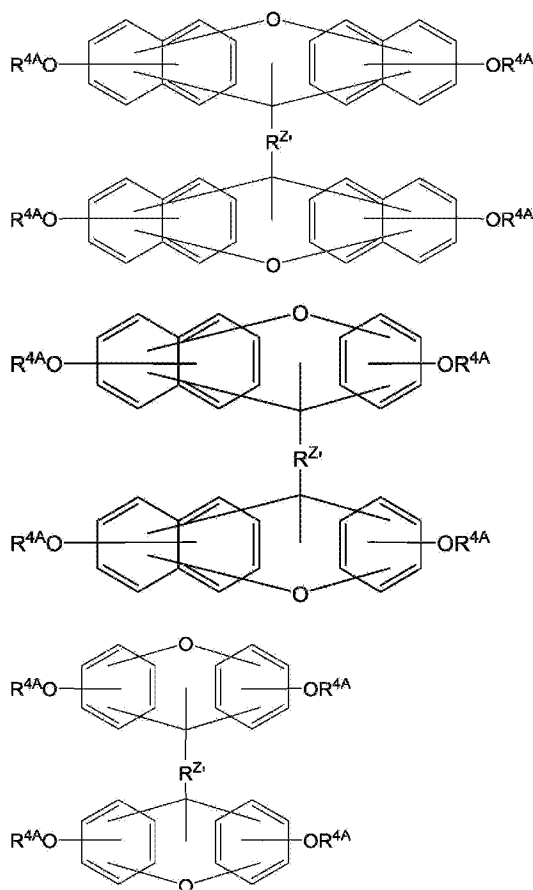
[0043]

[化19]



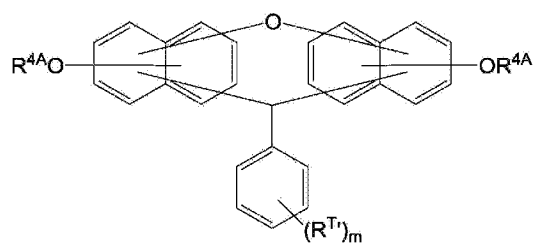
[0044]

[化20]

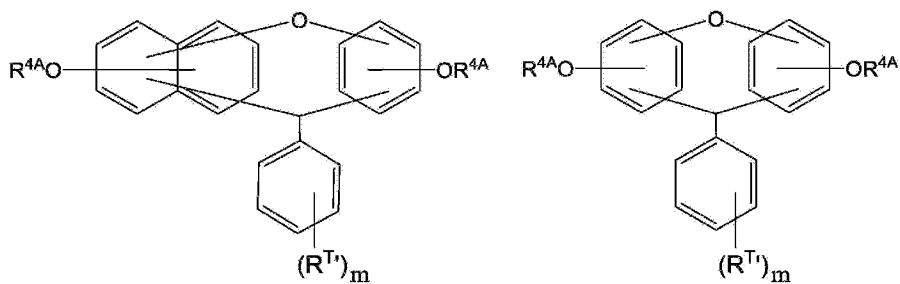


[0045] 前記式中、 $R^{Z'}$ は前記式 (A) で説明した R^Z と同義である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基である。

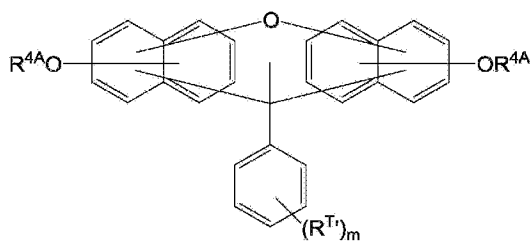
[0046] [化21]



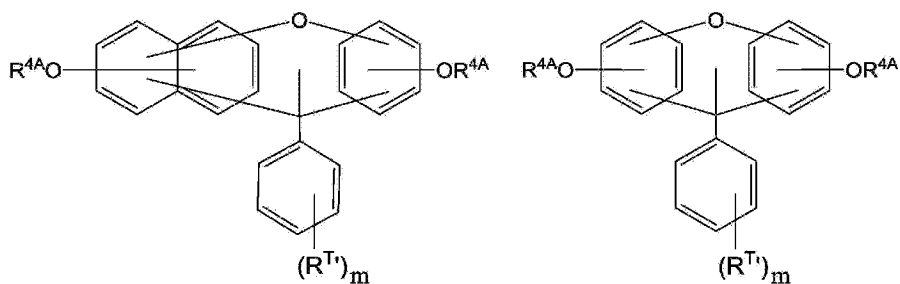
[0047] [化22]



[0048] [化23]

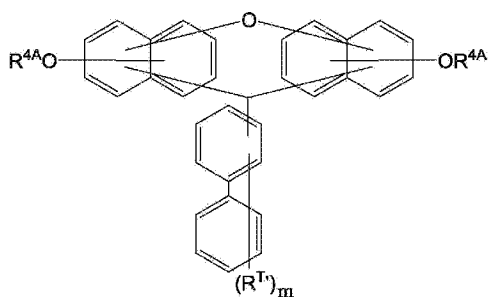


[0049] [化24]

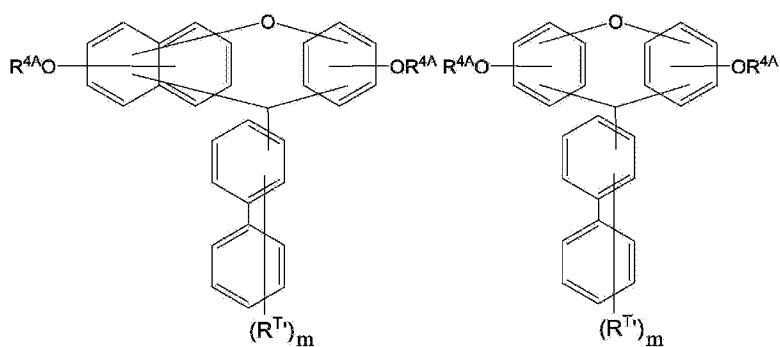


[0050] 前記式中、 R^{T1} は炭素数3～30の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも1つは水酸基であり、 m は、1～5の整数である。

[0051] [化25]

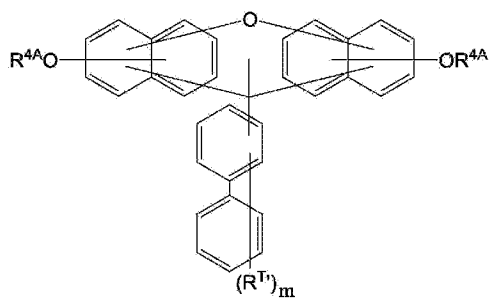


[0052] [化26]

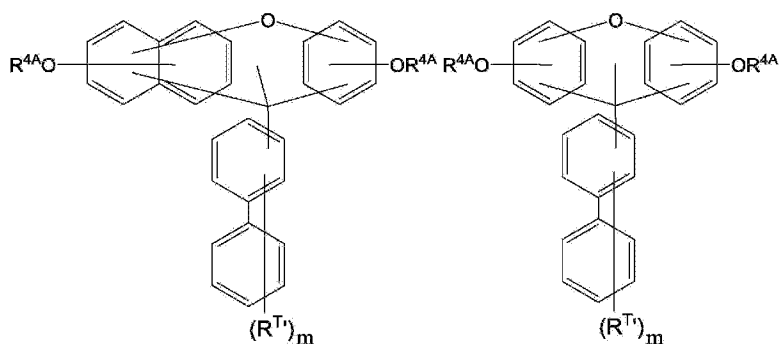


[0053]

[化27]

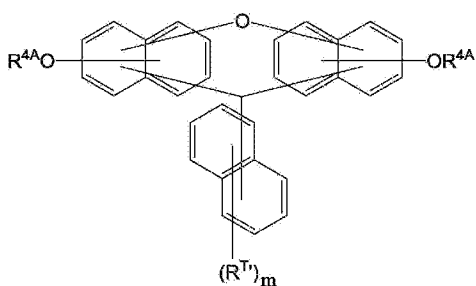


[0054] [化28]

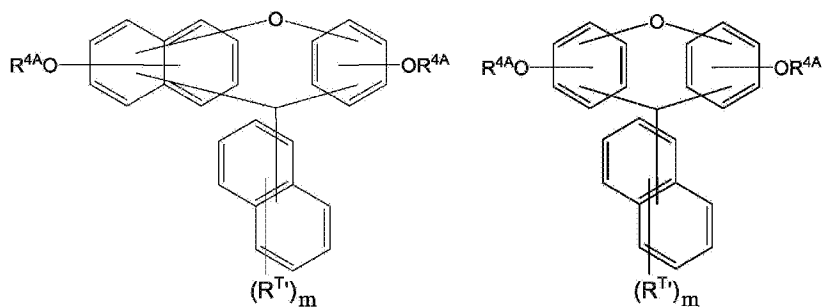


[0055] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 9 の整数である。

[0056] [化29]

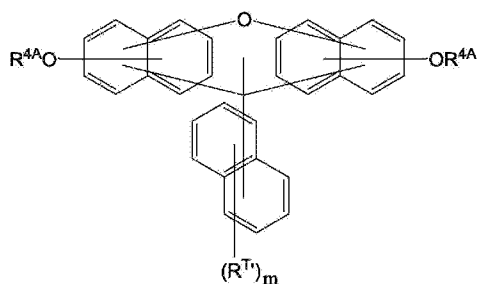


[0057] [化30]

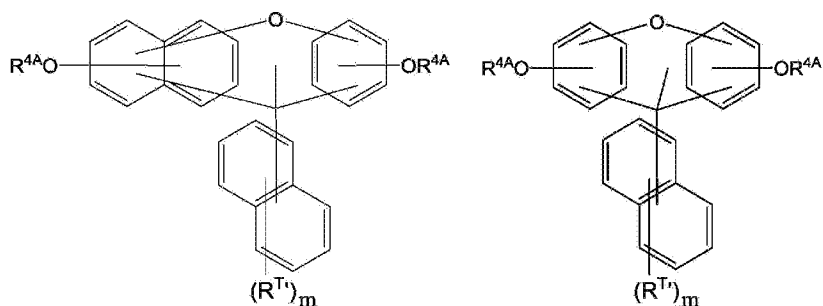


[0058]

[化31]

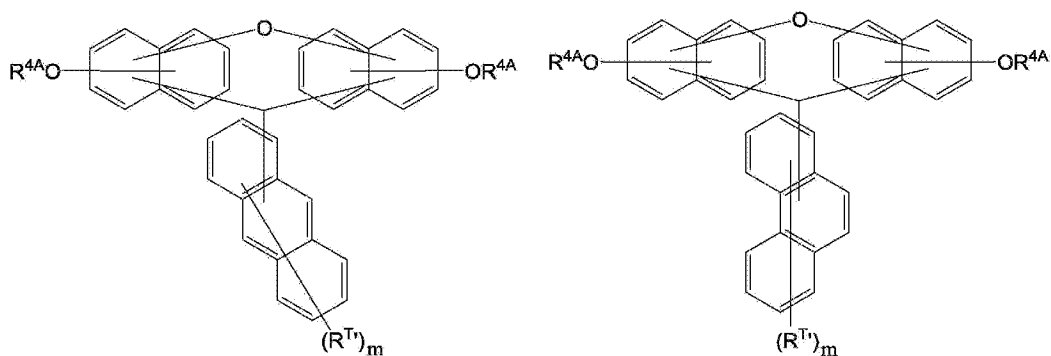


[0059] [化32]

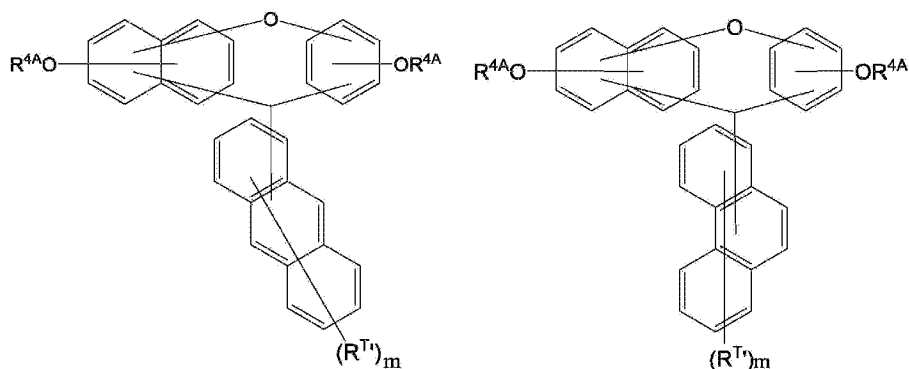


[0060] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数3～30の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも1つは水酸基であり、 m は、1～7の整数である。

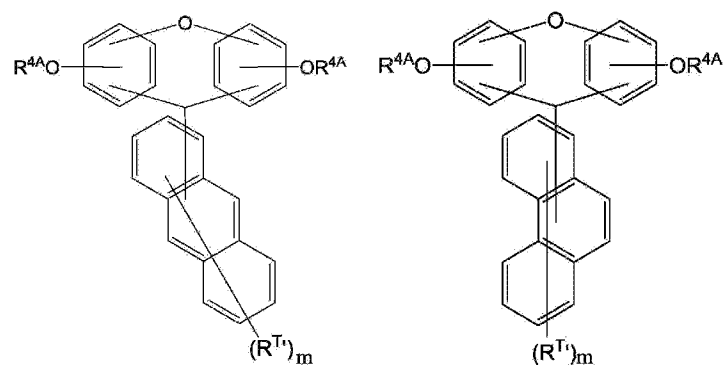
[0061] [化33]



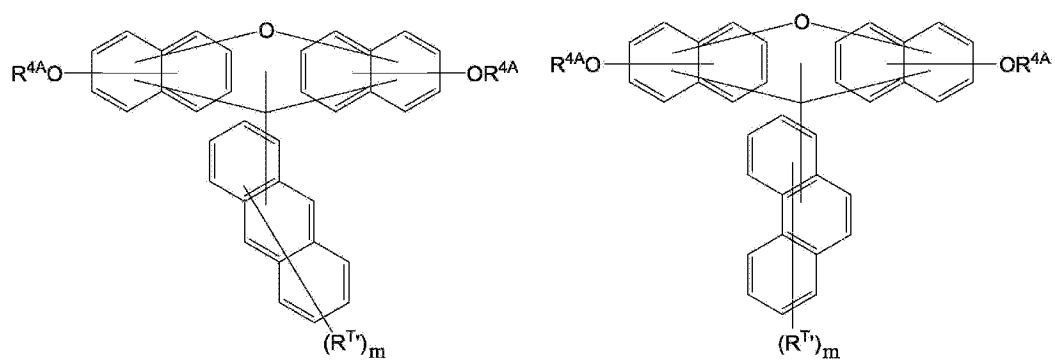
[0062] [化34]



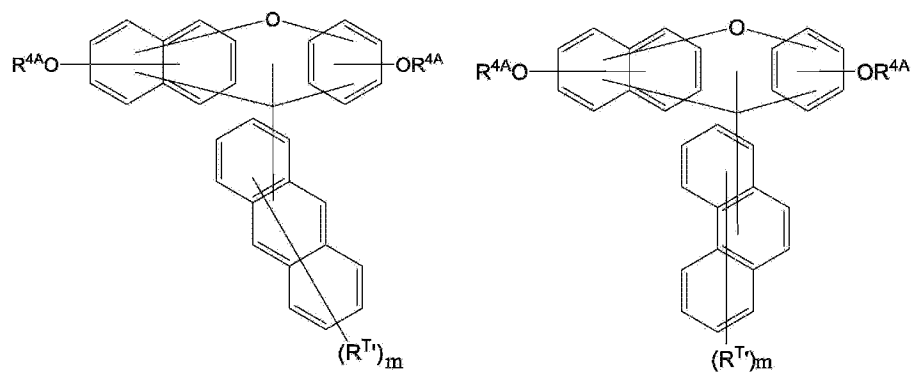
[0063] [化35]



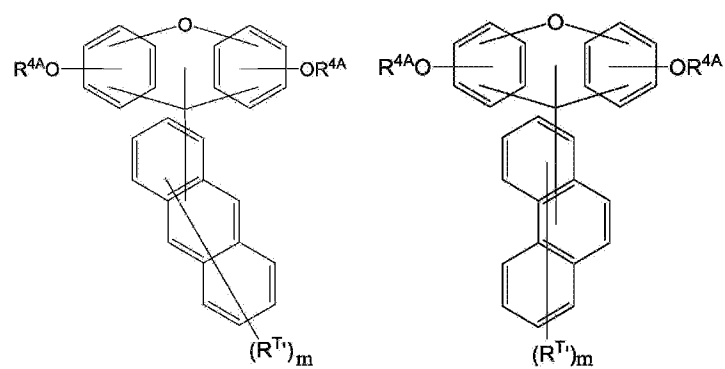
[0064] [化36]



[0065] [化37]

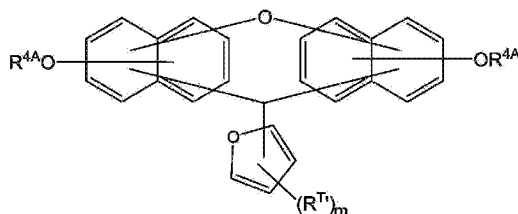


[0066] [化38]

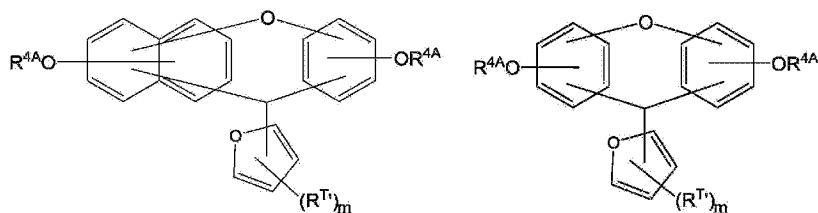


[0067] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 9 の整数である。

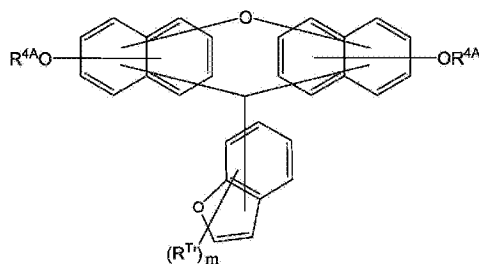
[0068] [化39]



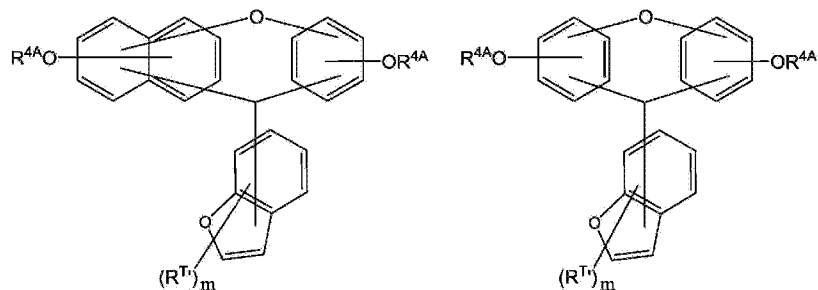
[0069] [化40]



[0070] [化41]

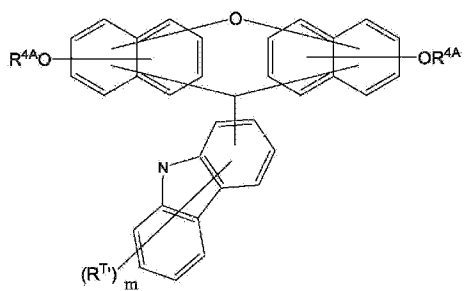


[0071] [化42]

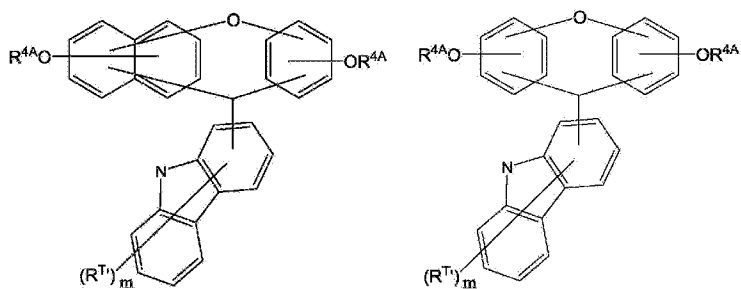


[0072]

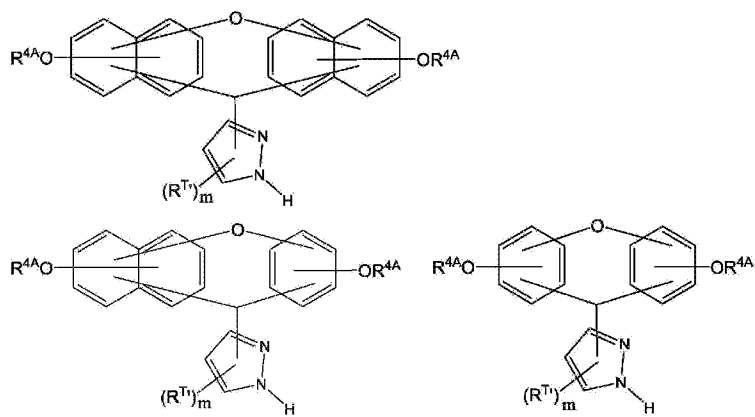
[化43]



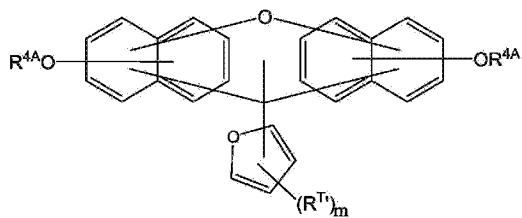
[0073] [化44]



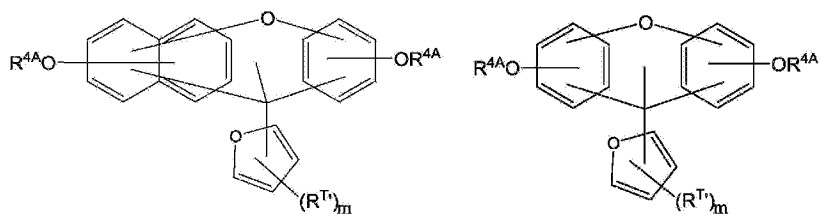
[0074] [化45]



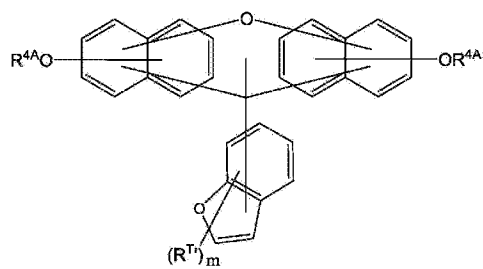
[0075] [化46]



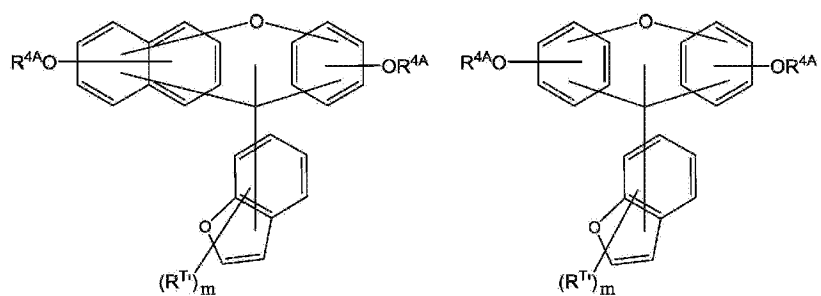
[0076] [化47]



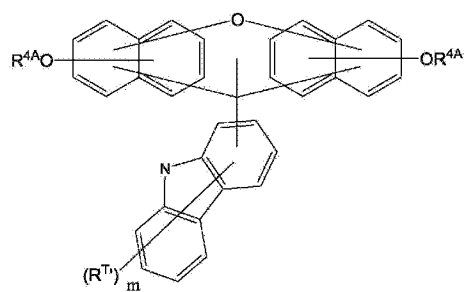
[0077] [化48]



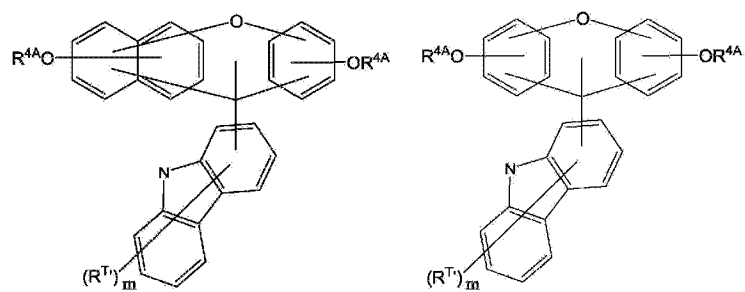
[0078] [化49]



[0079] [化50]

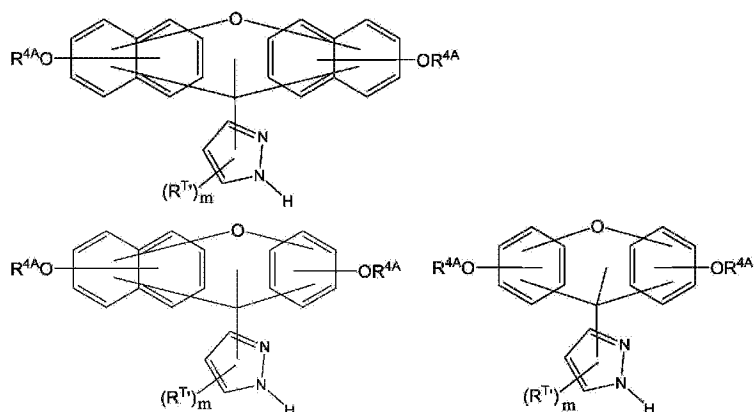


[0080] [化51]



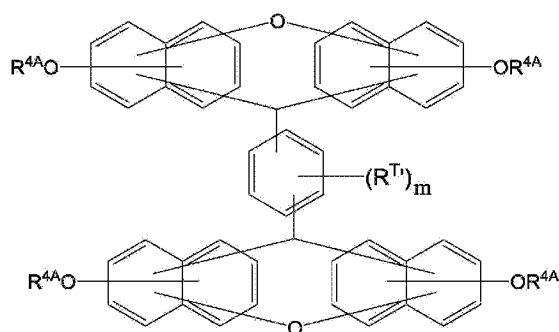
[0081]

[化52]

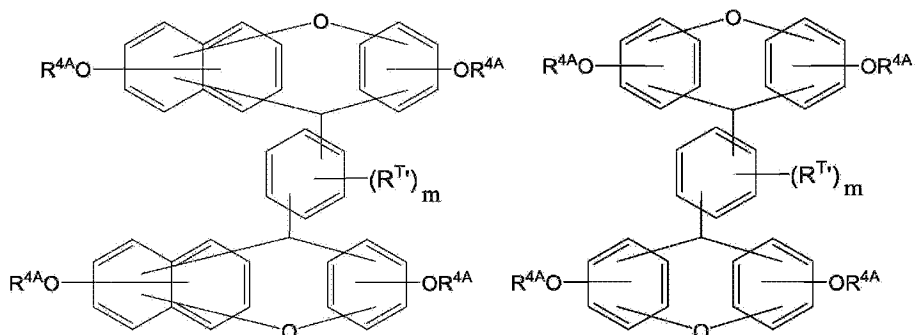


[0082] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数3～30の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも1つは水酸基であり、 m は、1～7の整数である。

[0083] [化53]

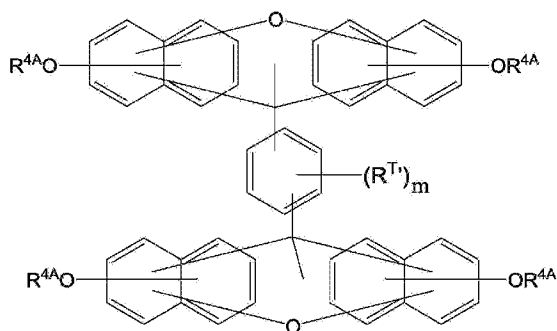


[0084] [化54]

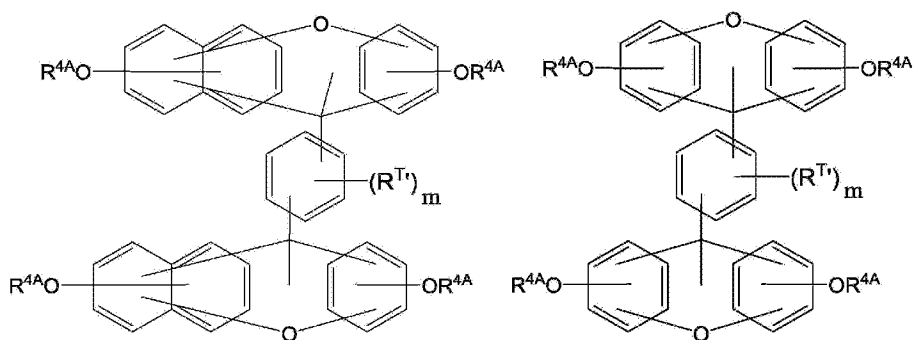


[0085]

[化55]

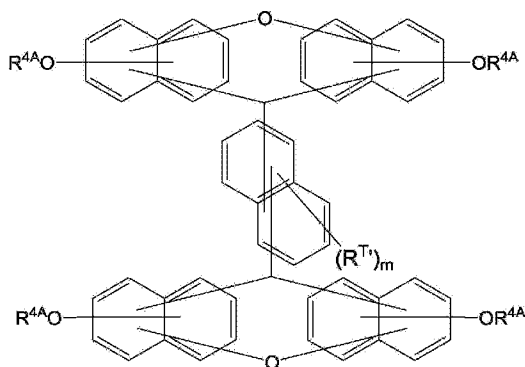


[0086] [化56]



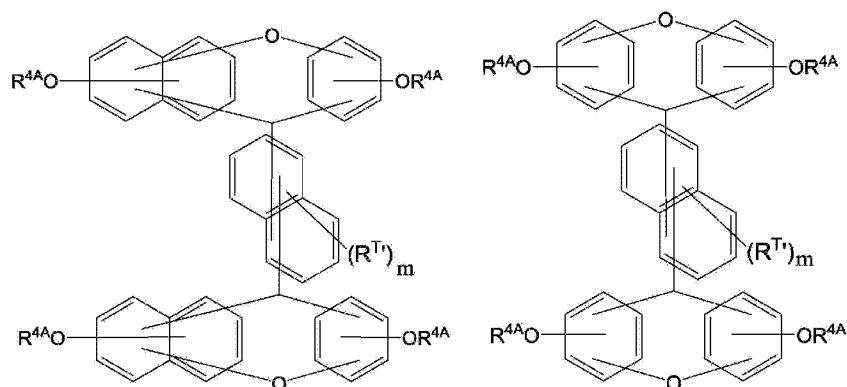
[0087] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 4 の整数である。

[0088] [化57]

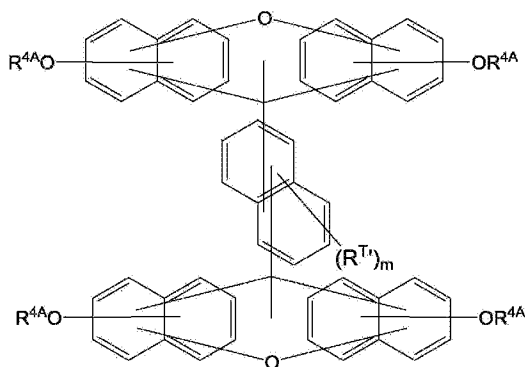


[0089]

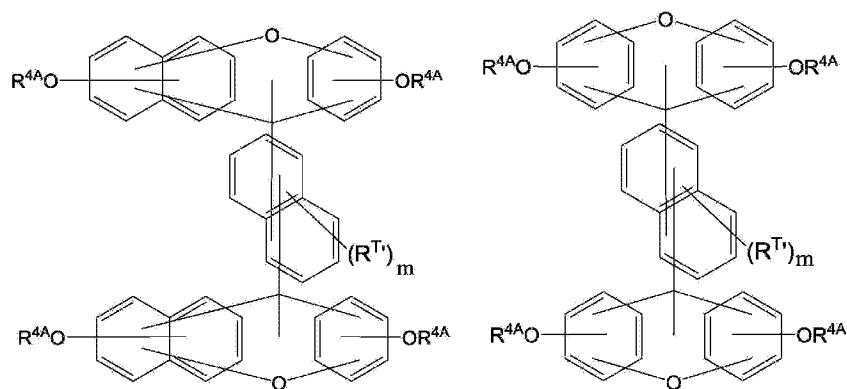
[化58]



[0090] [化59]



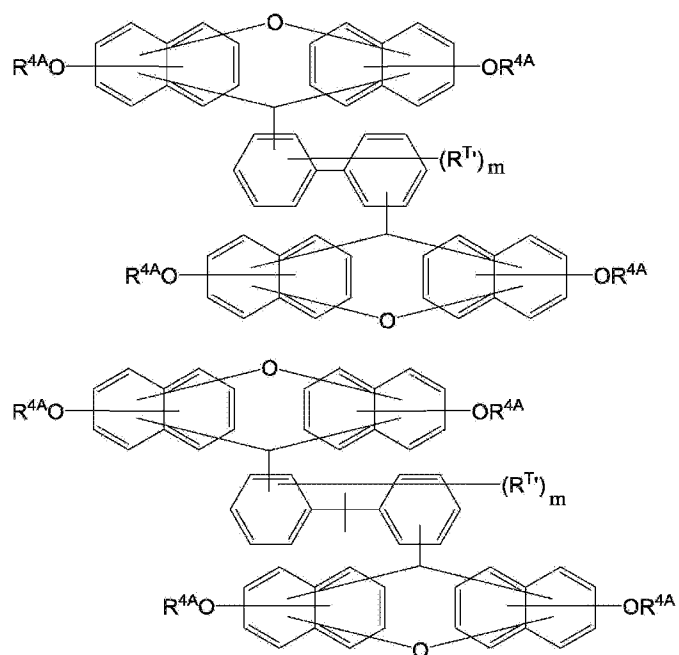
[0091] [化60]



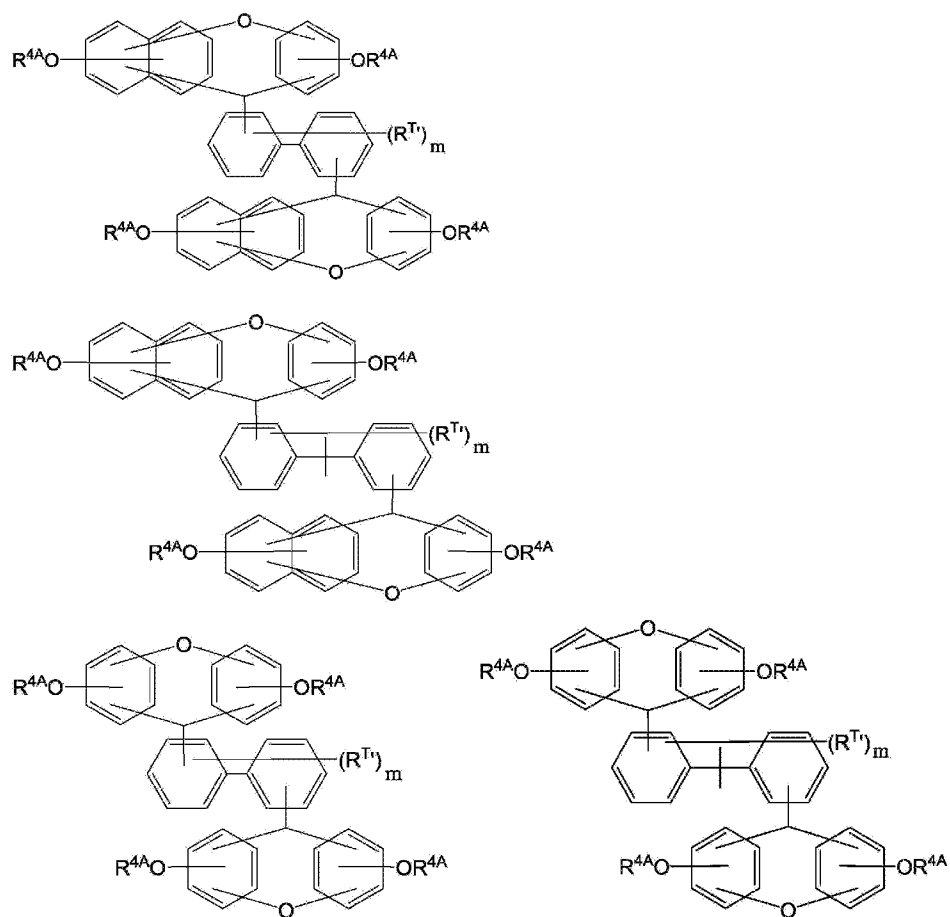
[0092] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数3～30の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも1つは水酸基であり、 m は、1～6の整数である。

[0093]

[化61]

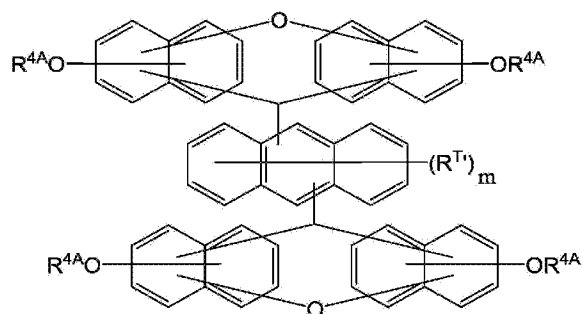


[0094] [化62]

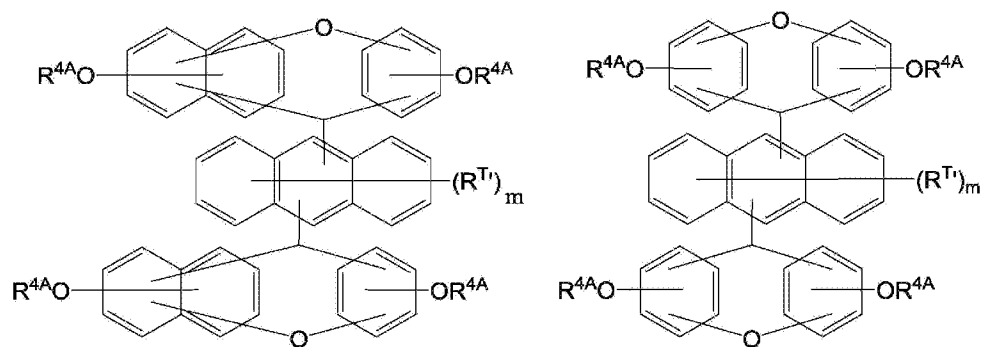


[0095]

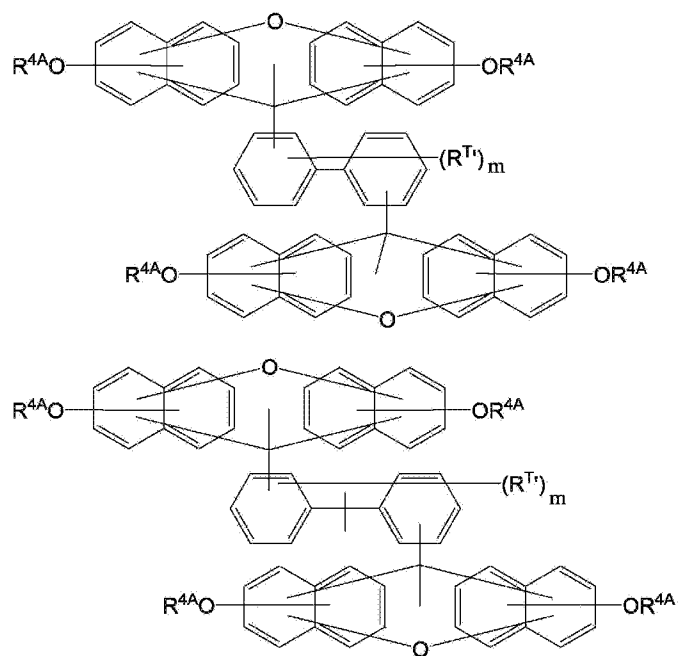
[化63]



[0096] [化64]

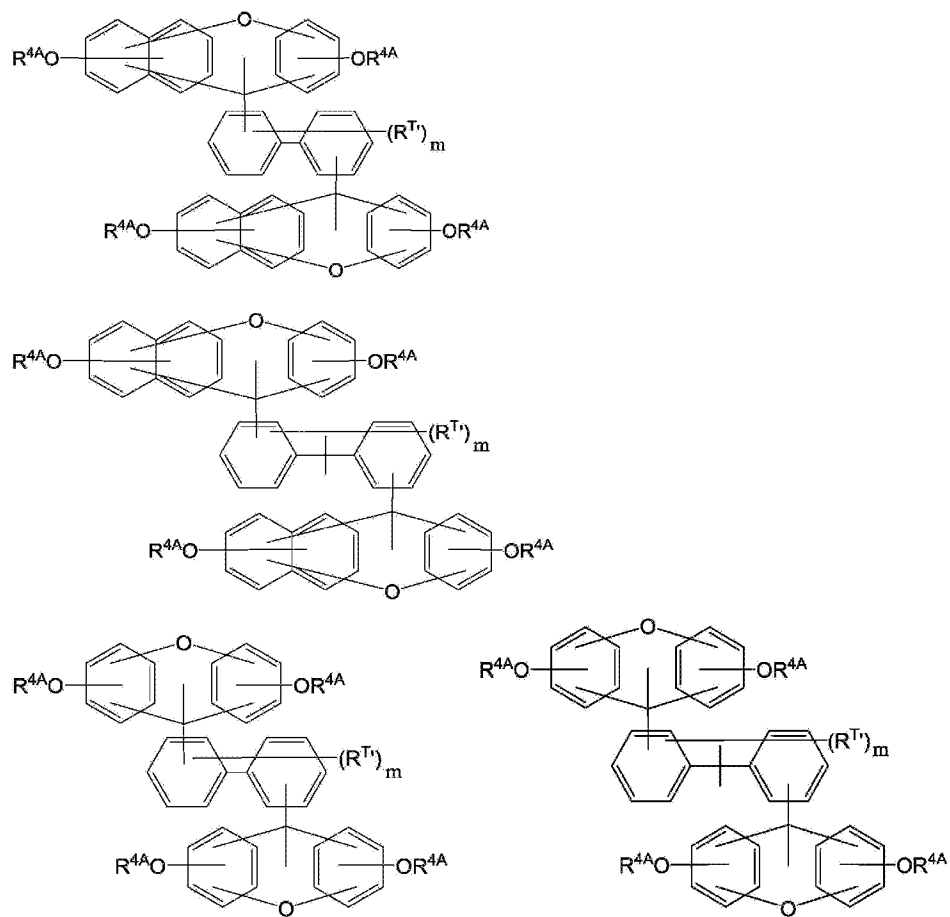


[0097] [化65]

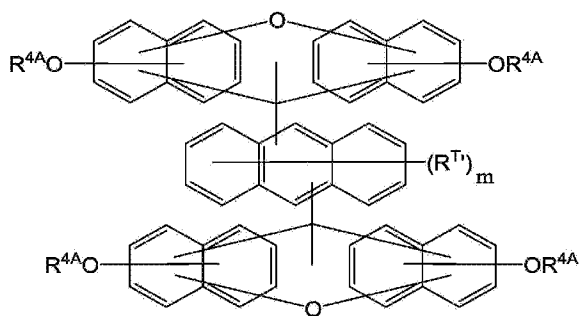


[0098]

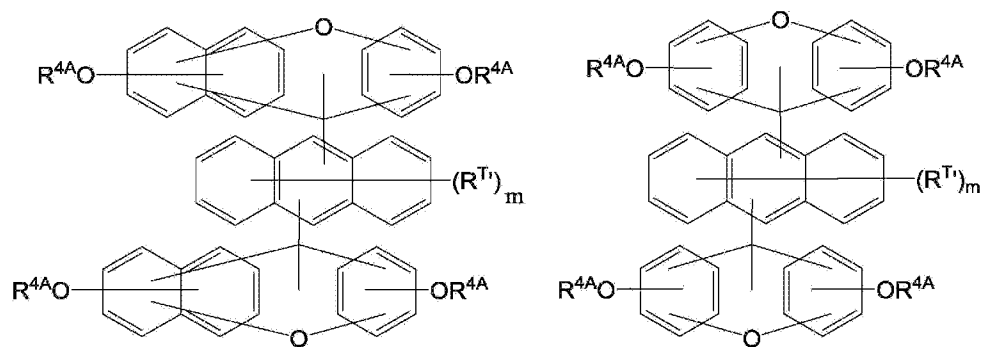
[化66]



[0099] [化67]

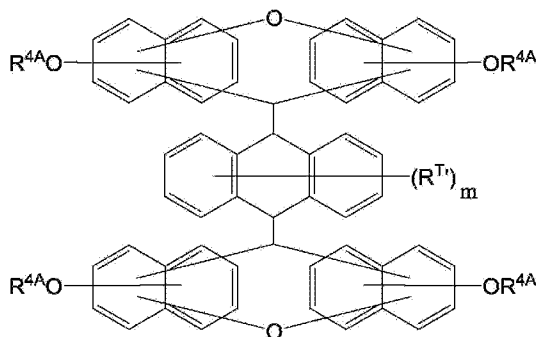


[0100] [化68]

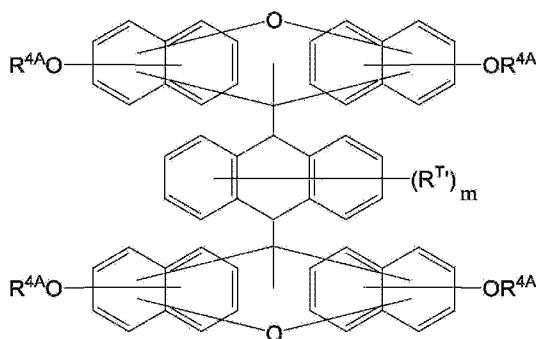


[0101] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 8 の整数である。

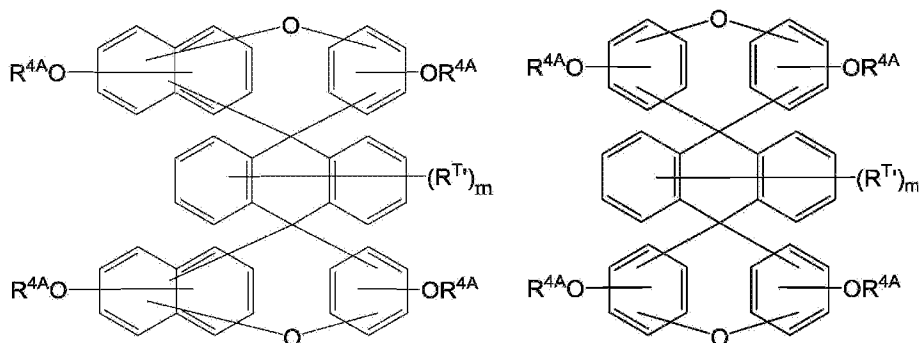
[0102] [化69]



[0103] [化70]



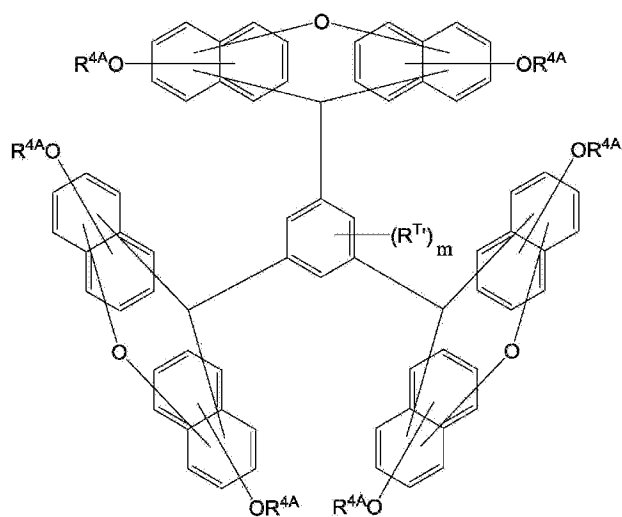
[0104] [化71]



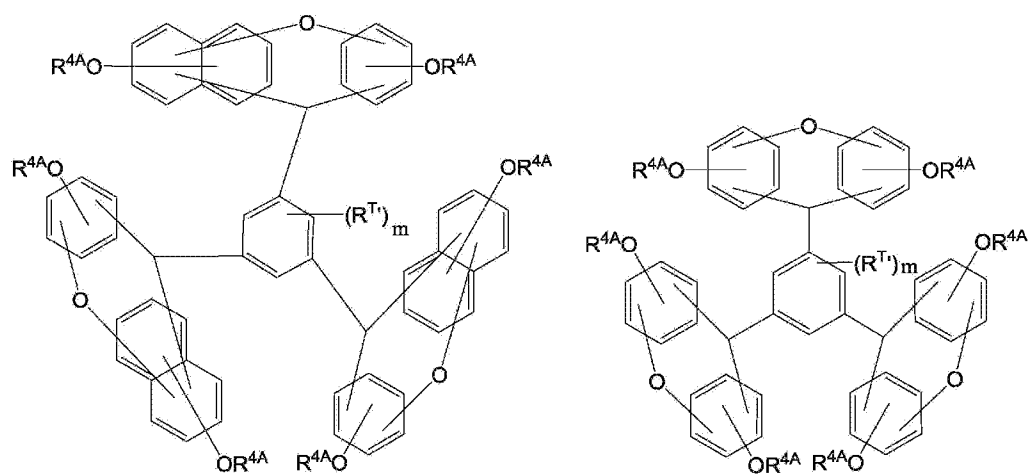
[0105] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 8 の整数である。

[0106]

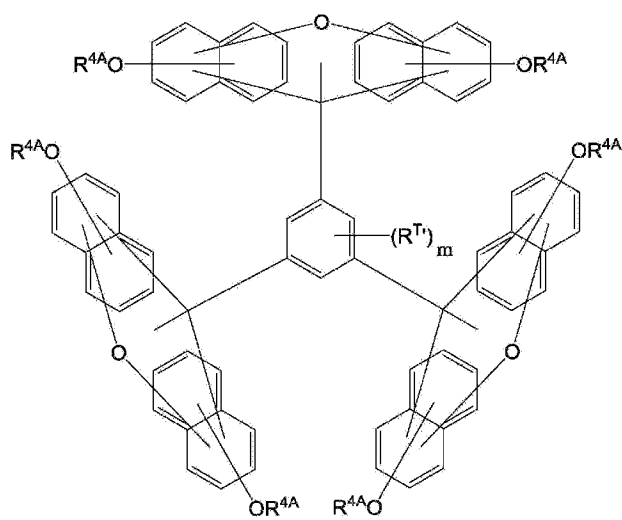
[化72]



[0107] [化73]

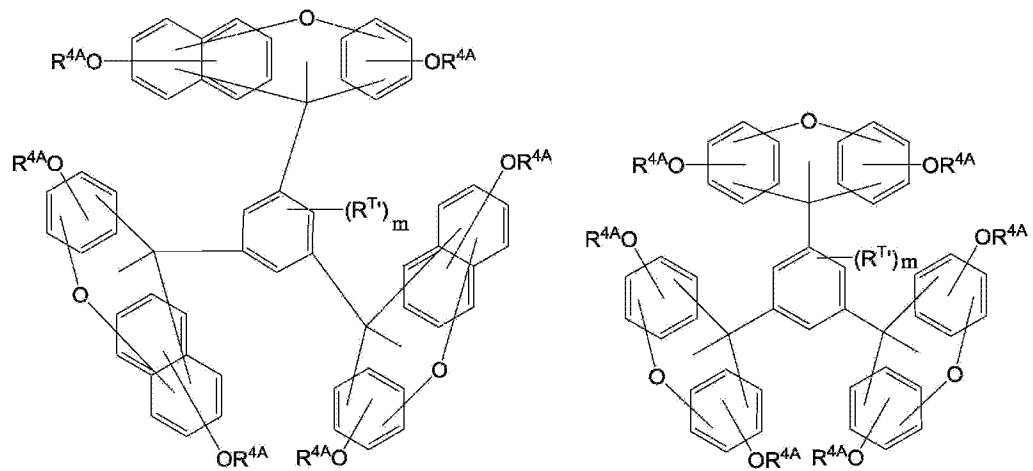


[0108] [化74]



[0109]

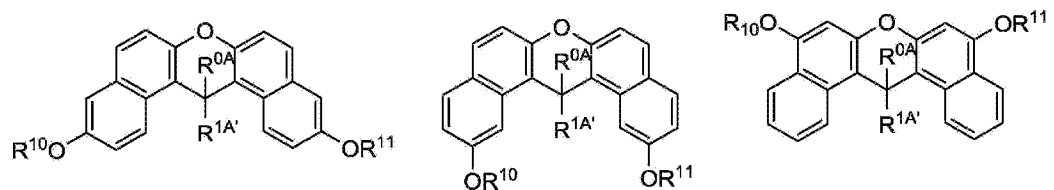
[化75]



[0110] 前記式中、 $R^{T'}$ は炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基である。さらに、 R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、 OR^{4A} の少なくとも 1 つは水酸基であり、 m は、1 ～ 3 の整数である。

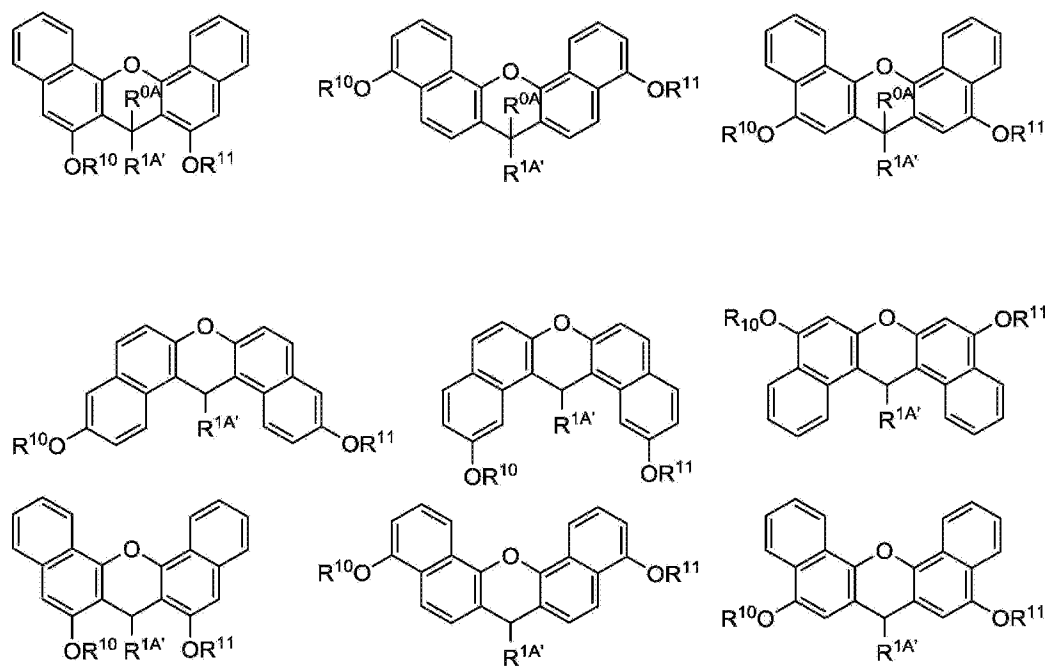
さらに前記式 (A) で表される化合物は、エッチング耐性の観点から以下の構造を有する化合物であることが好ましい。

[0111] [化76]



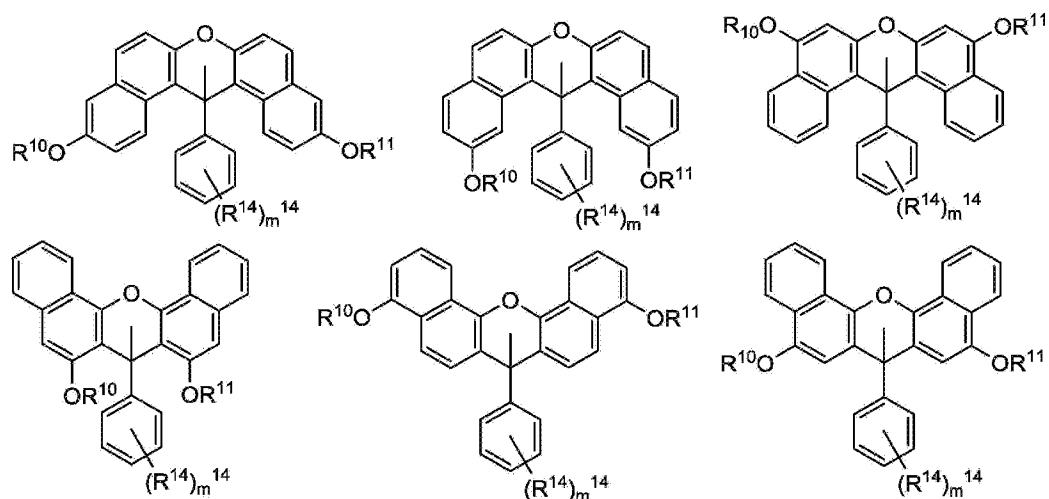
[0112]

[化77]



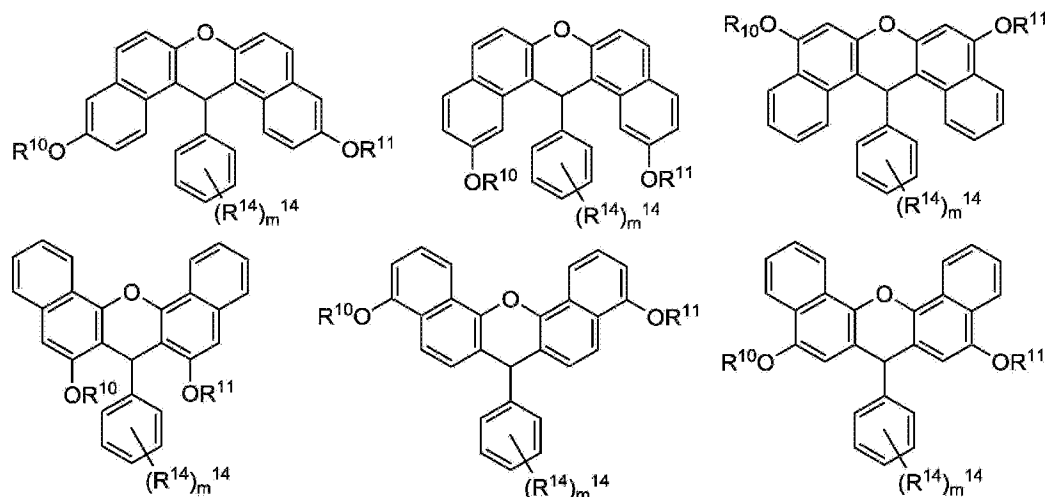
[0113] 前記式中、 R^{0A} は前記式(A)で説明した R^Y と同義であり、 $R^{1A'}$ は前記式(A)で説明した R^Z と同義であり、 R^{10} 及び R^{11} は、前記式(1)で説明した R^{4A} と同義である。

[0114] [化78]



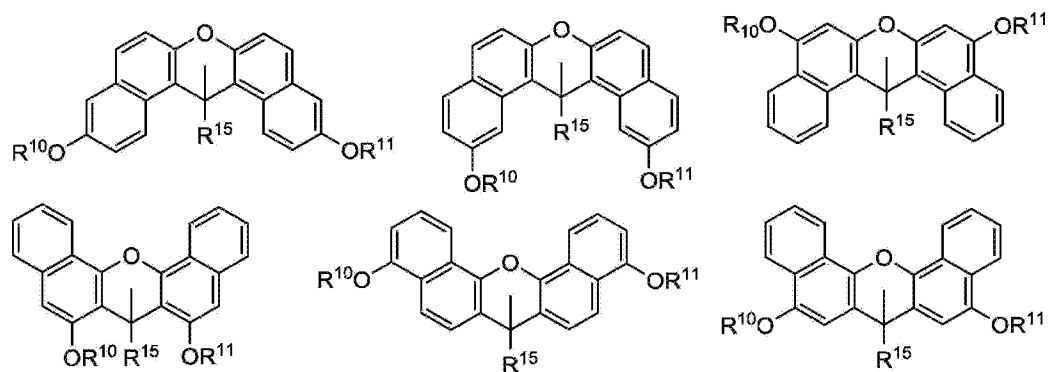
[0115]

[化79]

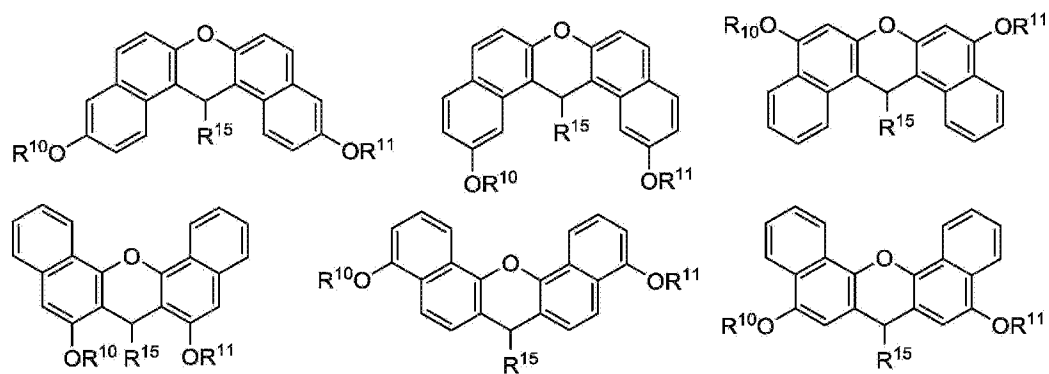


[0116] 前記式中、 R^{0A} は前記式(A)で説明した R^Y と同義であり、 $R^{1A'}$ は前記式(A)で説明した R^Z と同義であり、 R^{10} 及び R^{11} は、前記式(1)で説明した R^{4A} と同義である。 R^{14} は炭素数3～30の環状のアルキル基であり、 m^{14} は各々独立して0～5の整数である。

[0117] [化80]

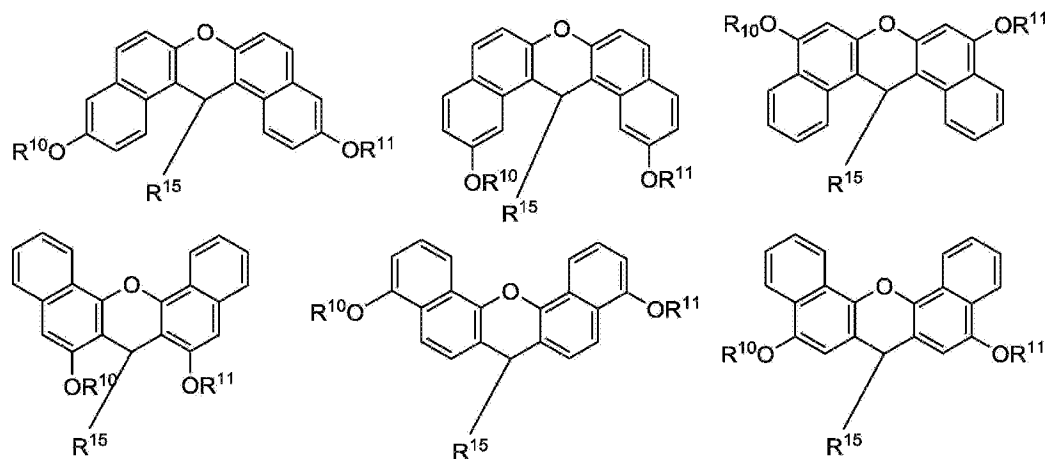


[0118] [化81]



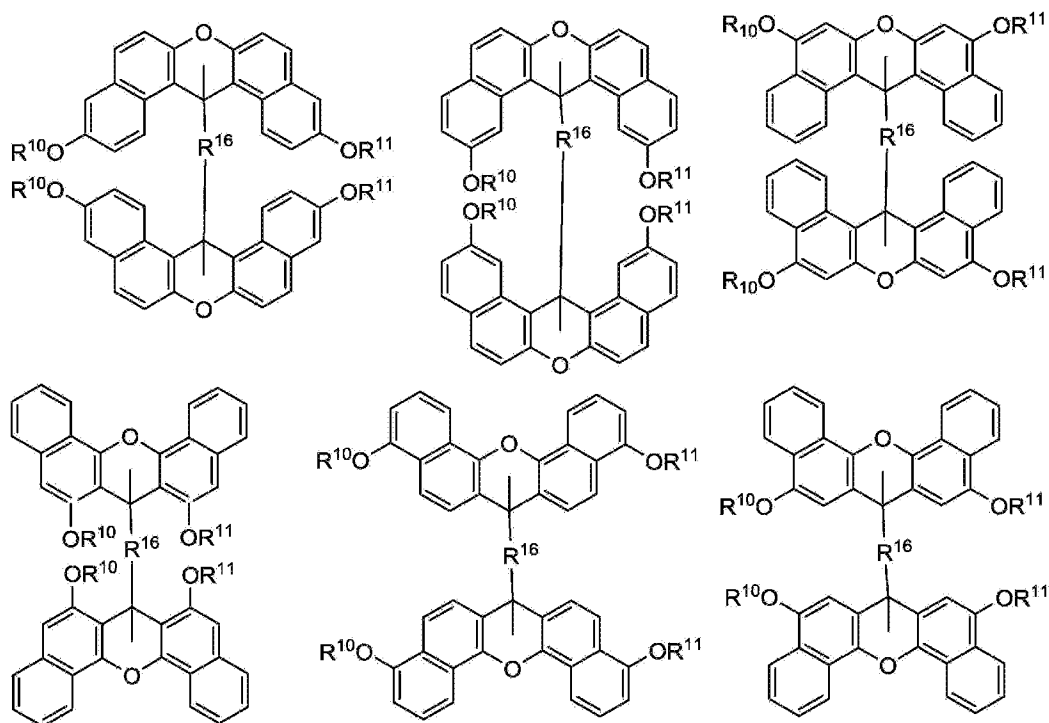
[0119]

[化82]



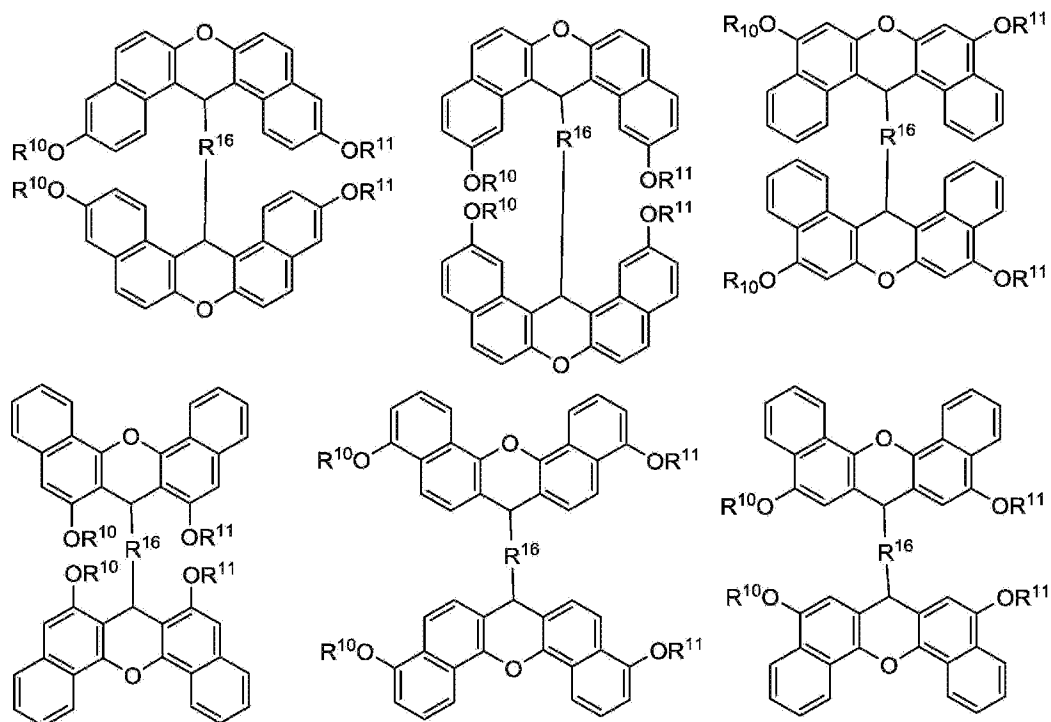
[0120] 前記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義であり、 R^{15} は、炭素数3～30環状のアルキル基である。

[0121] [化83]



[0122]

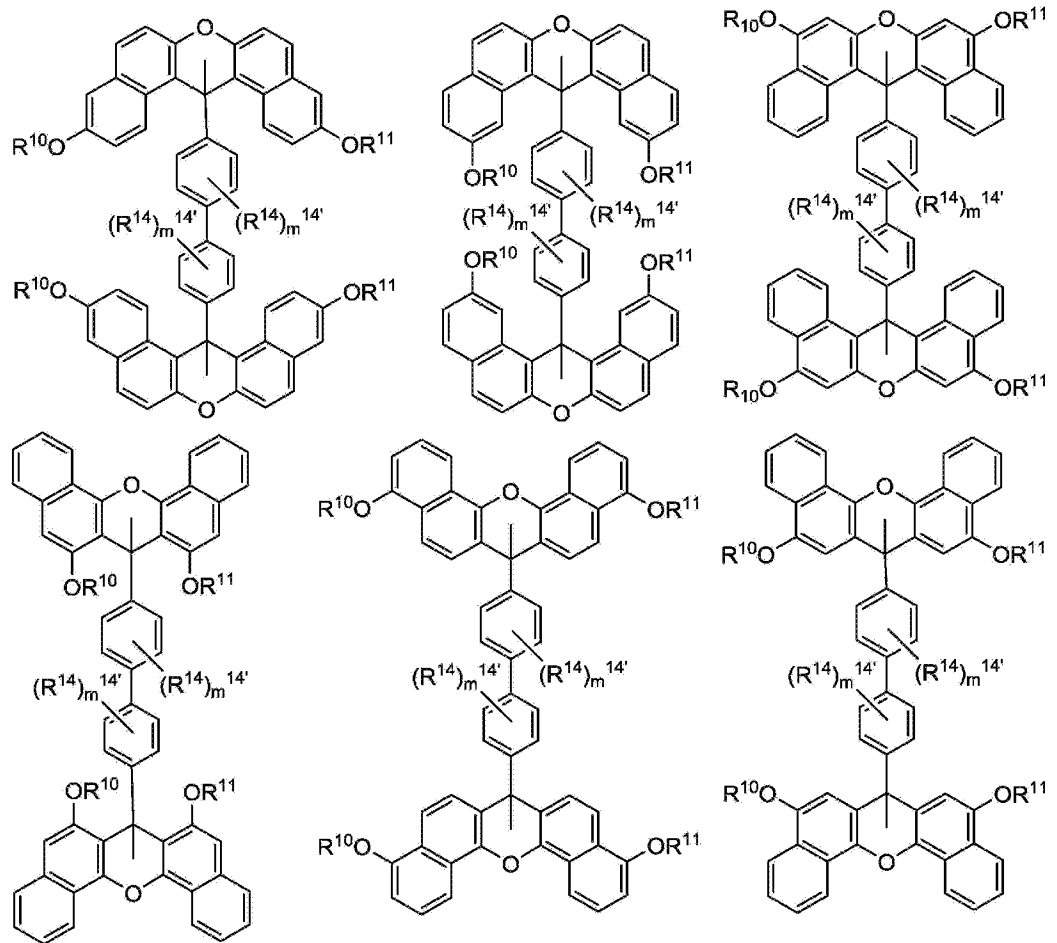
[化84]



[0123] 前記式中、R¹⁰及びR¹¹は前記式(1)で説明したR^{4A}と同義であり、R¹⁶は、炭素数3～30の環状のアルキル基を含む基である。

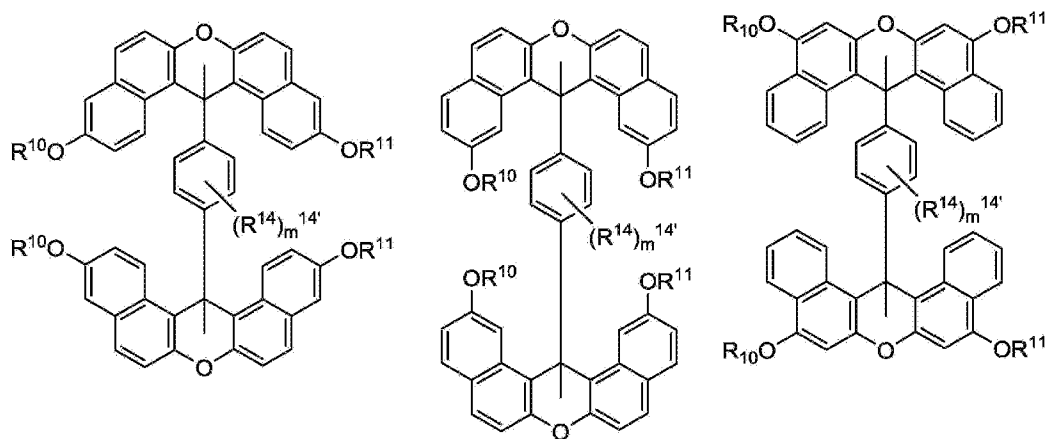
[0124]

[化85]



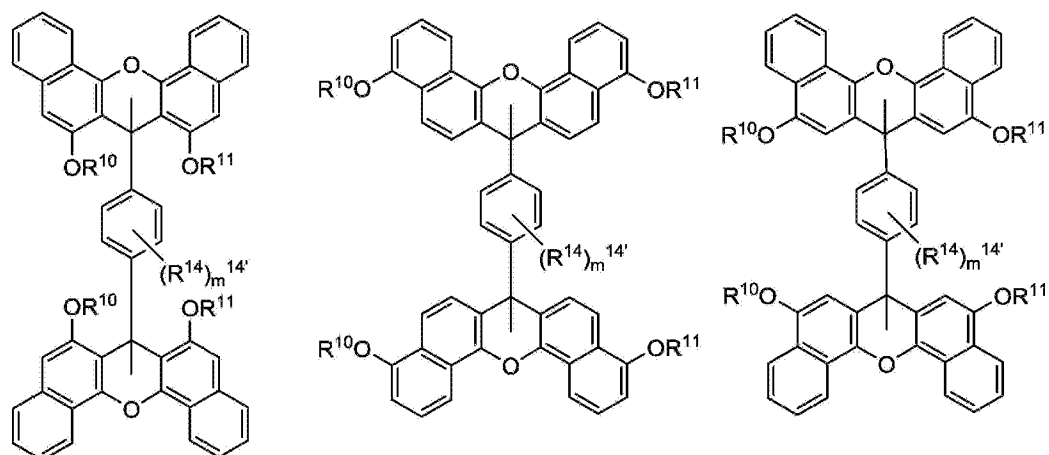
[0125] 前記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義であり、 R^{14} は炭素数3～30の環状のアルキル基である。 $m^{14'}$ は各々独立して0～4の整数である。但し、少なくともひとつの $m^{14'}$ は1～4の整数である。

[0126] [化86]



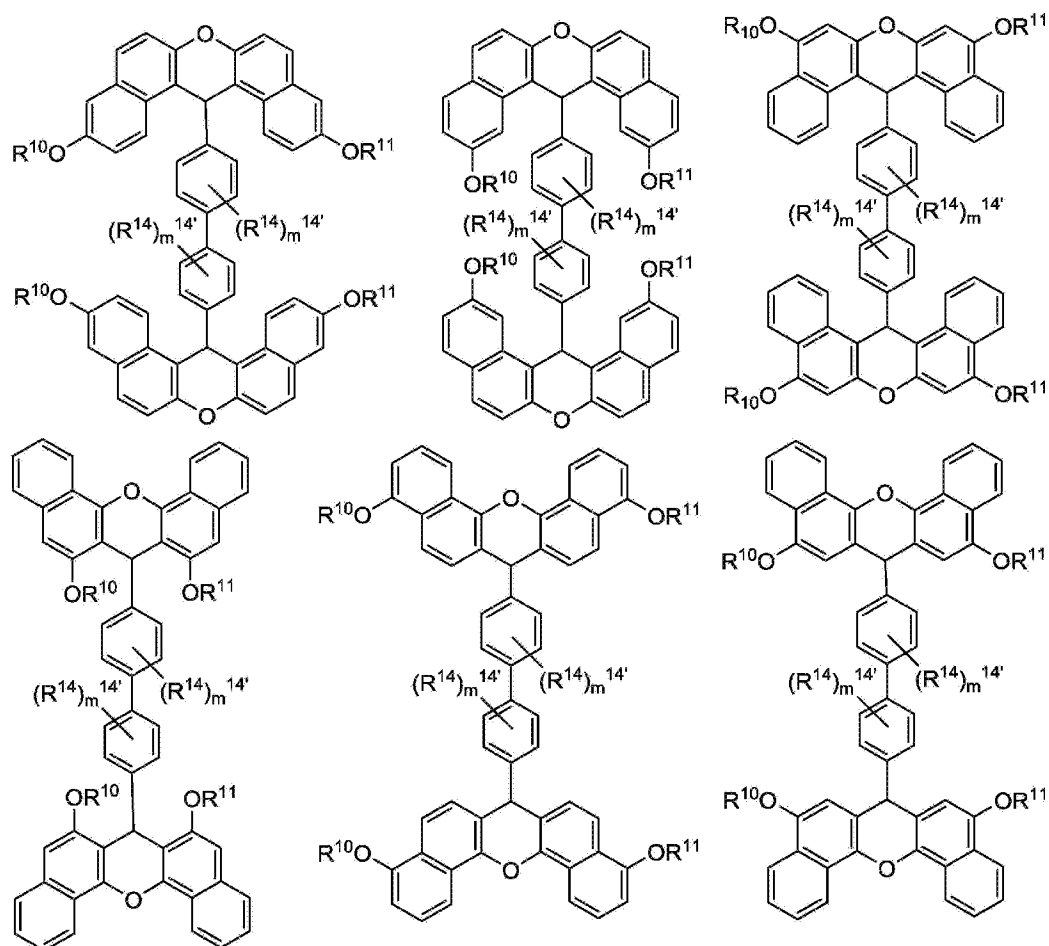
[0127]

[化87]



[0128] 前記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義であり、 R^{14} は炭素数3～30の環状のアルキル基である。 $m^{14'}$ は1～4の整数である。

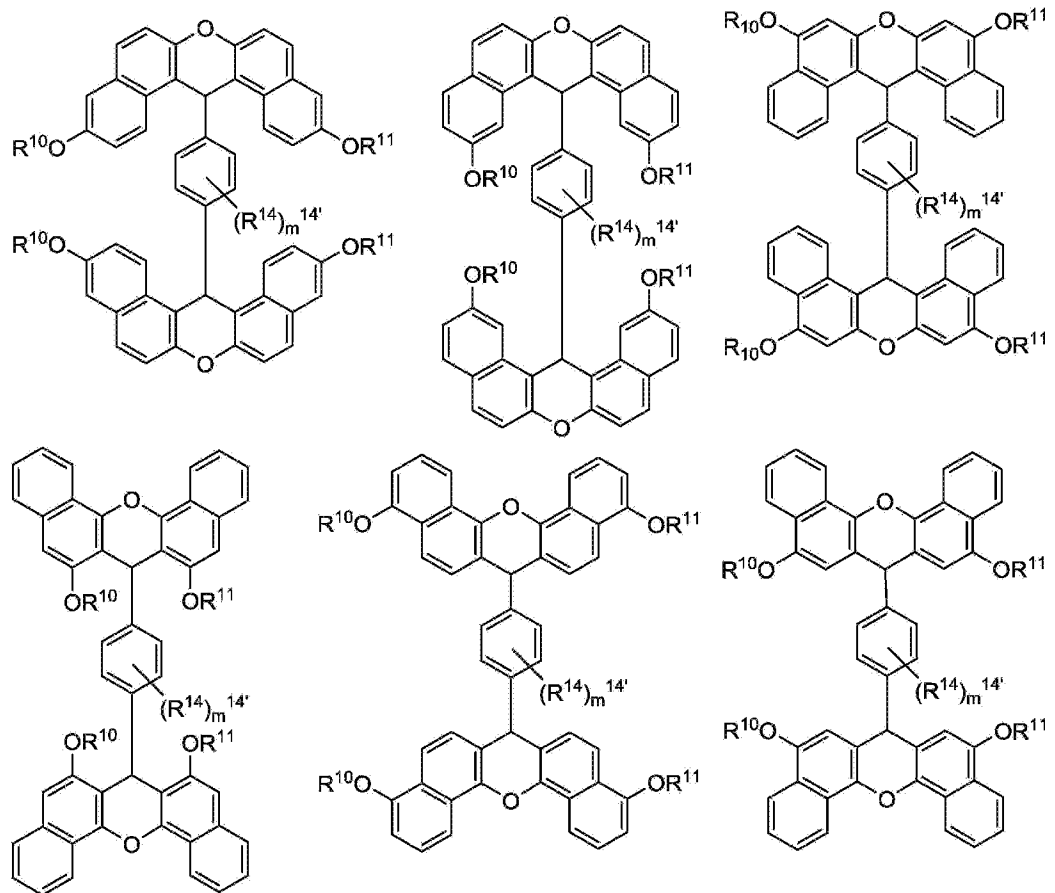
[0129] [化88]



[0130] 前記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義であり、 R^{14}

は炭素数3～30の環状のアルキル基である。 $m^{14'}$ は各々独立して0～4の整数である。但し、少なくともひとつの $m^{14'}$ は1～4の整数である。

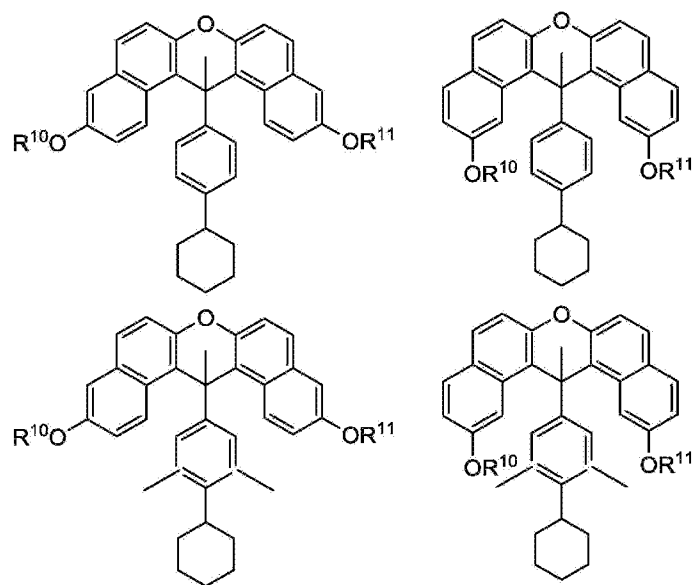
[0131] [化89]



[0132] 前記式中、R¹⁰及びR¹¹は、前記式(1)で説明したR^{4A}と同義であり、R¹⁴は炭素数3～30の環状のアルキル基である。 $m^{14'}$ は各々独立して1～4の整数である。

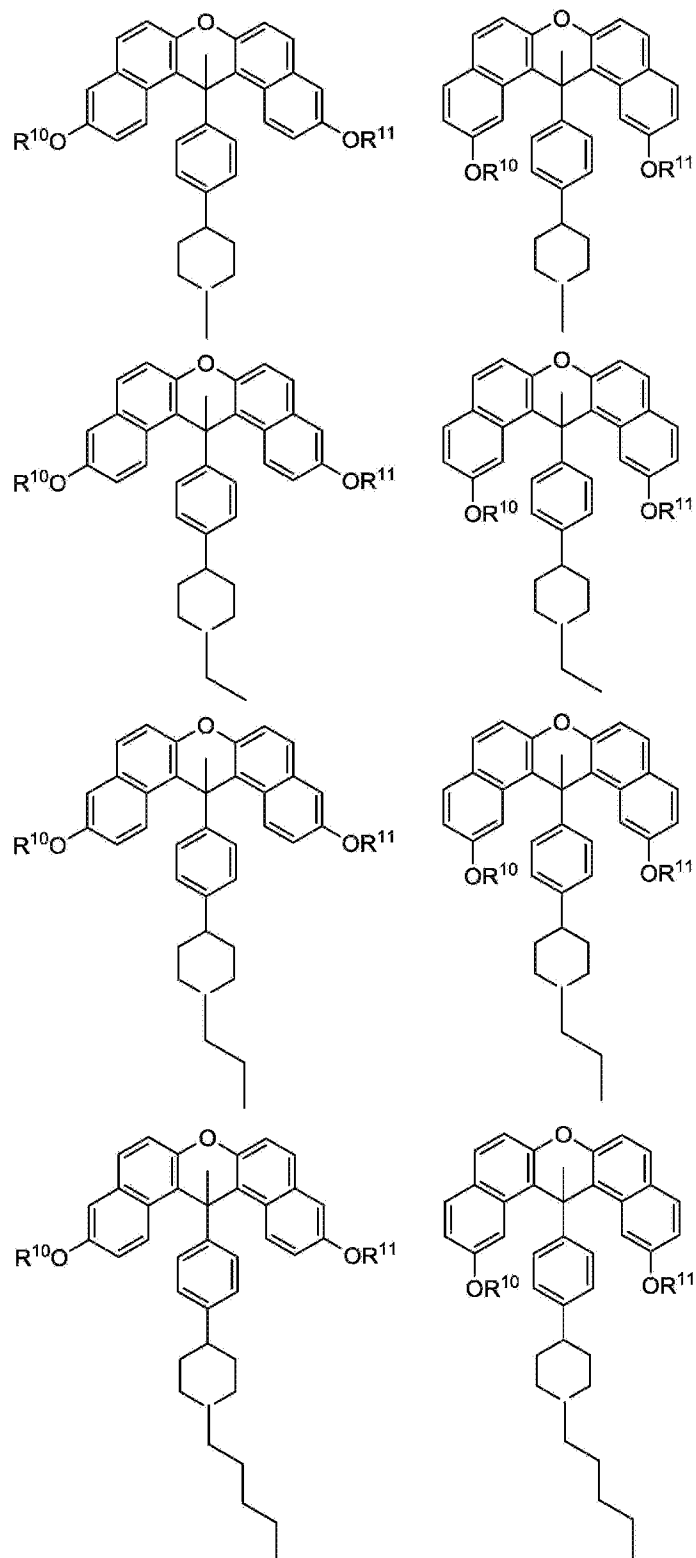
[0133]

[化90]



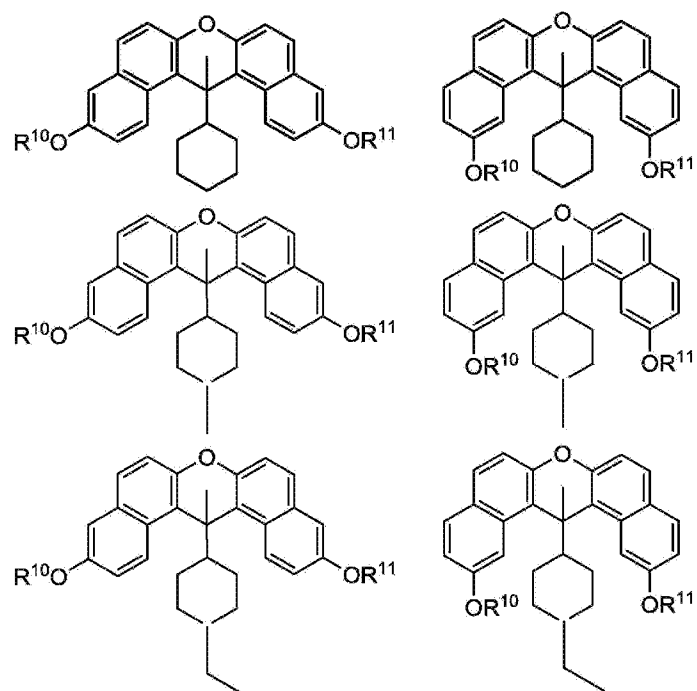
[0134]

[化91]

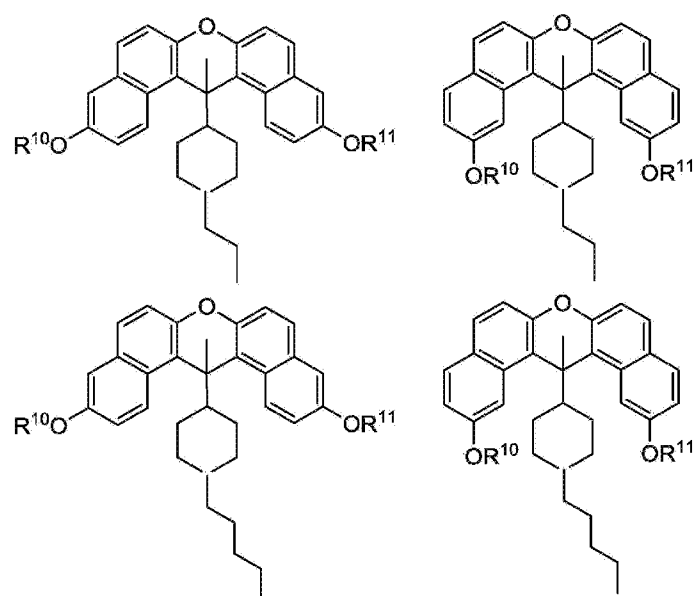


[0135]

[化92]

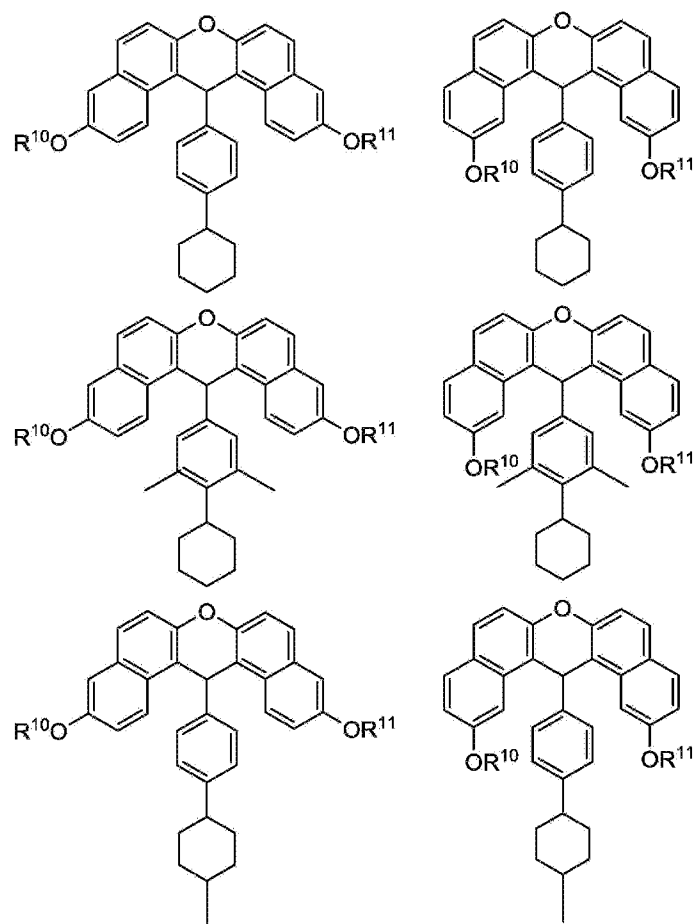


[0136] [化93]



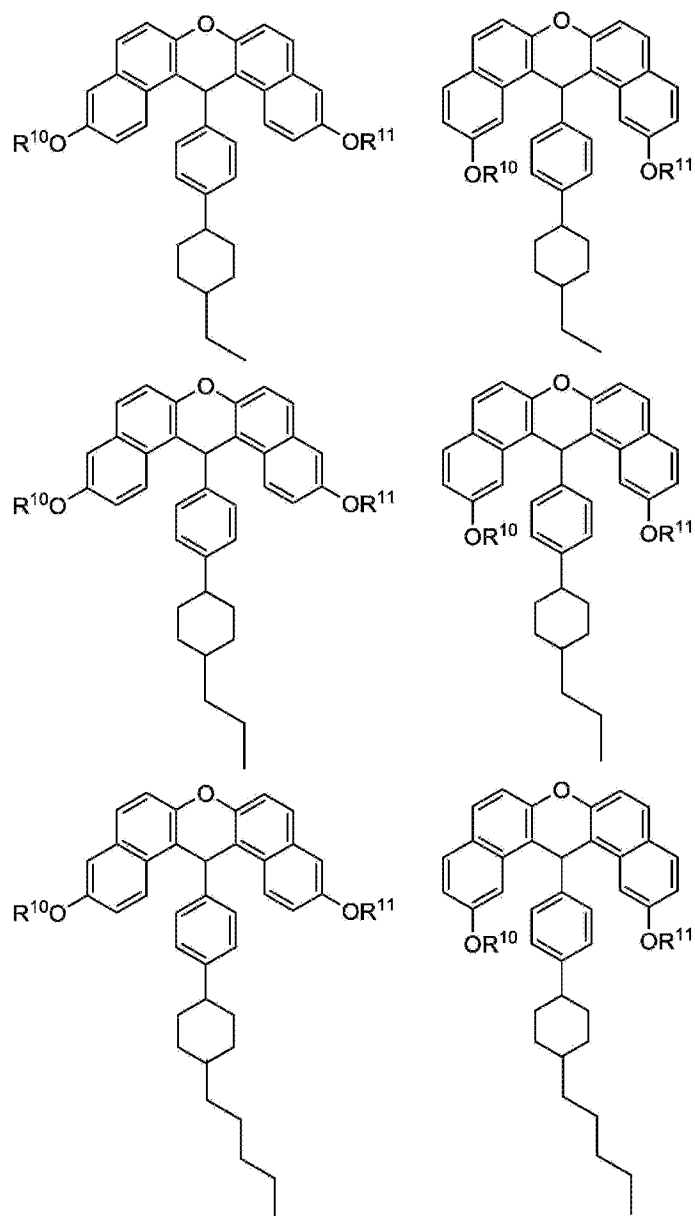
[0137]

[化94]



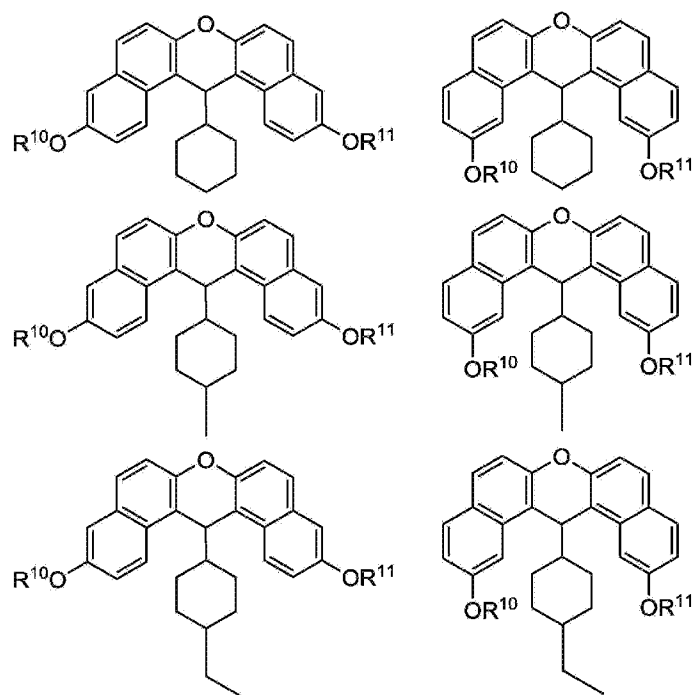
[0138]

[化95]

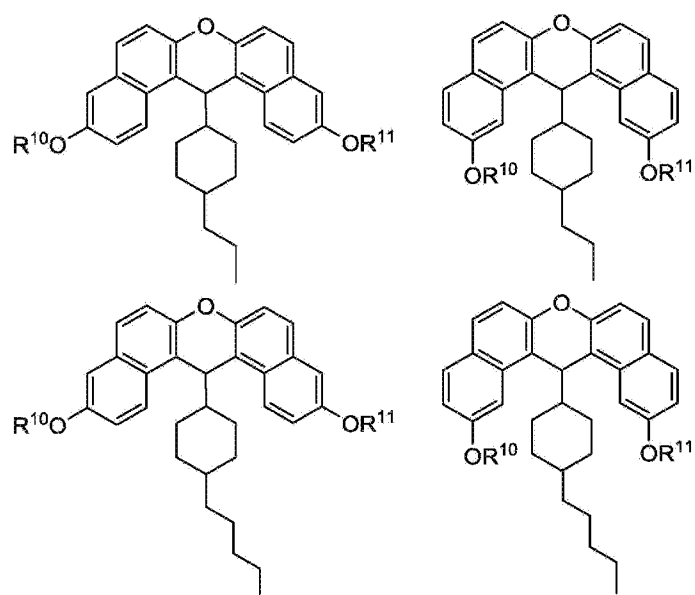


[0139]

[化96]



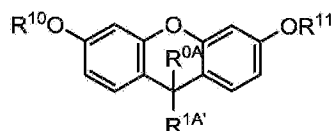
[0140] [化97]



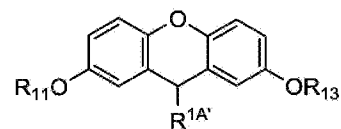
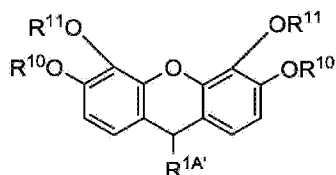
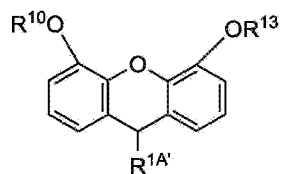
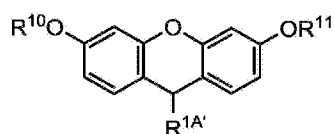
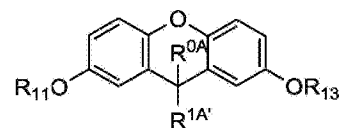
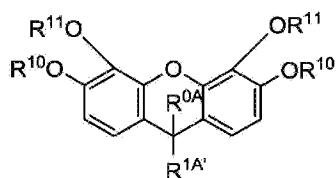
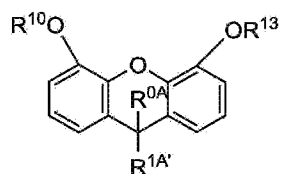
[0141] 前記式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義である。前記式で表される化合物としては、耐熱性の観点からジベンゾキサンテン骨格を有する化合物が好ましい。

[0142] 前記式(A)で表される化合物は、原料入手性の観点から以下の構造を有する化合物であることが好ましい。

[0143] [化98]



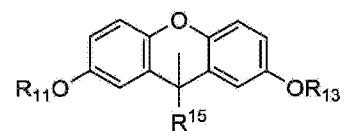
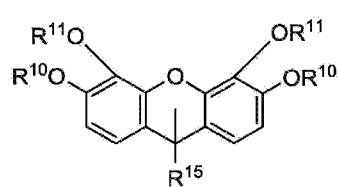
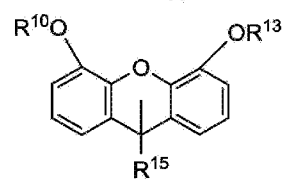
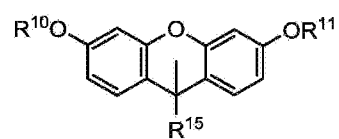
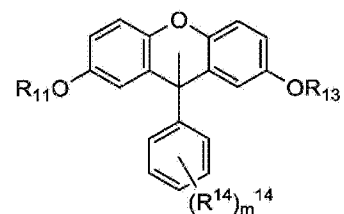
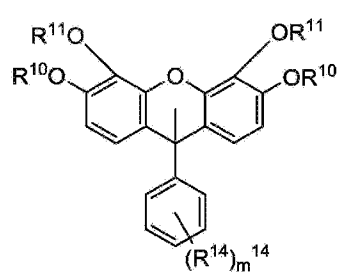
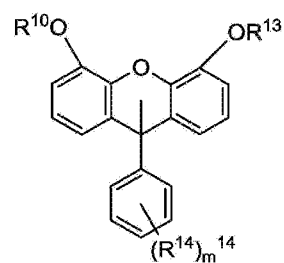
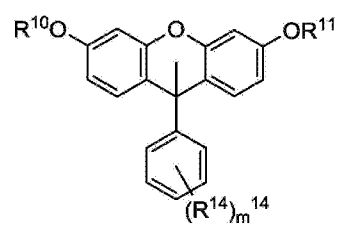
[0144] [化99]



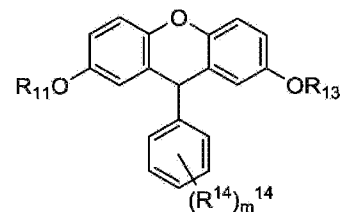
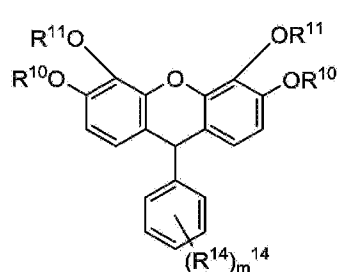
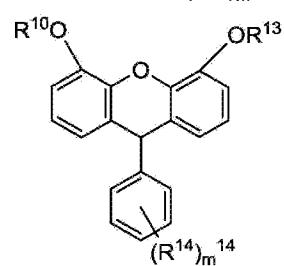
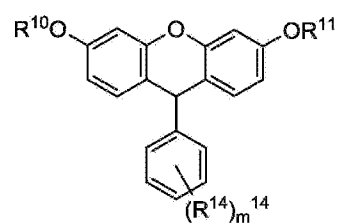
[0145] 前記式中、 R^{0A} は前記式(A)で説明した R^Y と同義であり、 $R^{1A'}$ は前記式(A)で説明した R^Z と同義であり、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{13} は、前記式(1)で説明した R^{4A} と同義である。前記式で表される化合物は、耐熱性の観点からキサンテン骨格を有する化合物が好ましい。

[0146]

[化100]

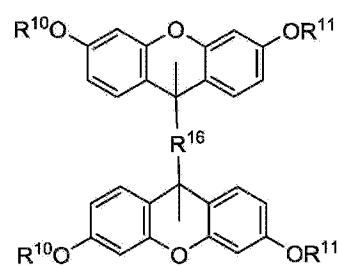
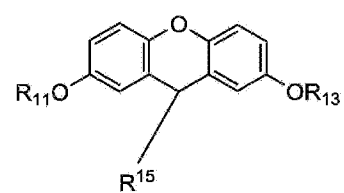
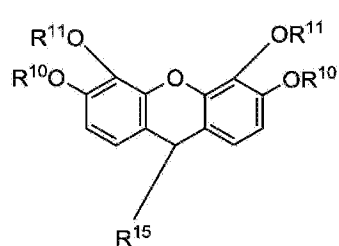
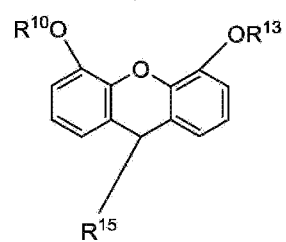
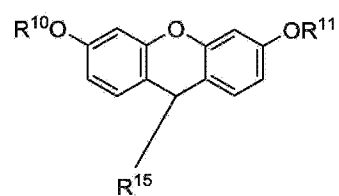
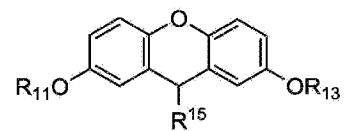
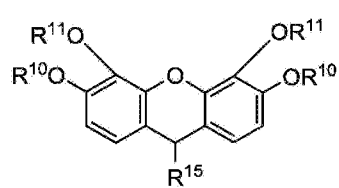
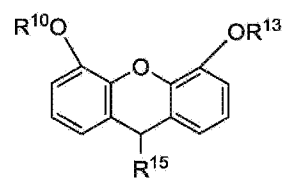
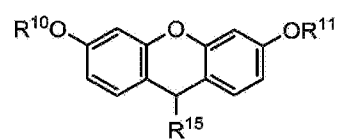


[0147] [化101]

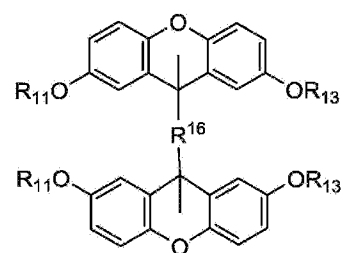
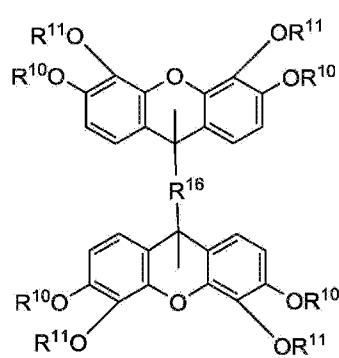
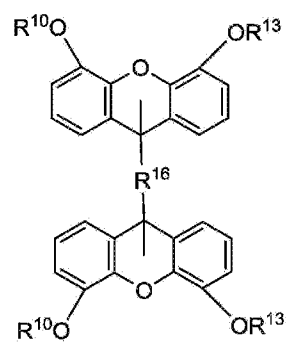


[0148]

[化102]

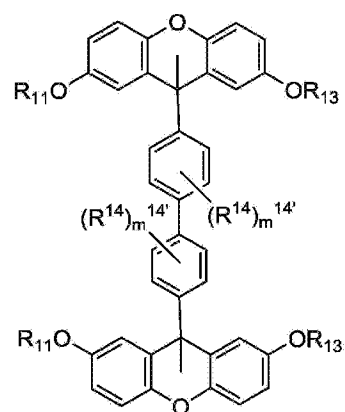
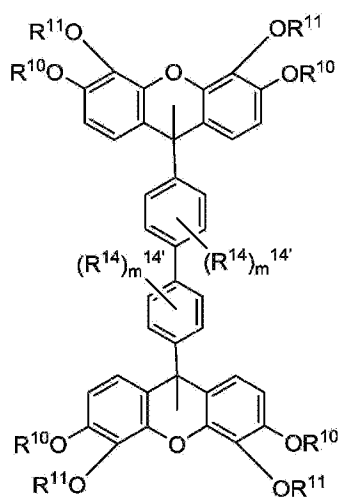
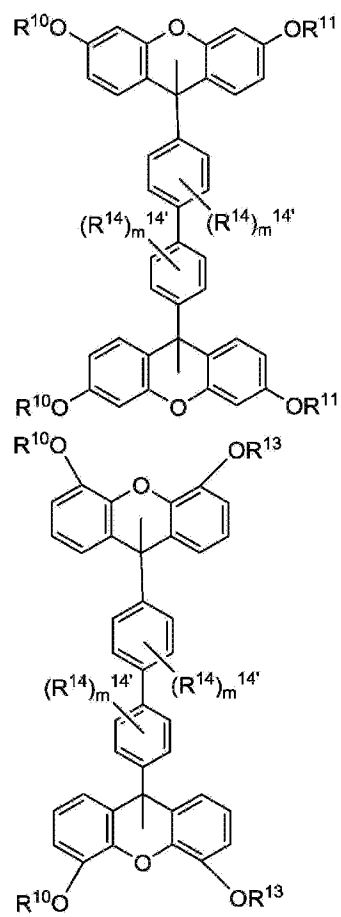


[0149] [化103]

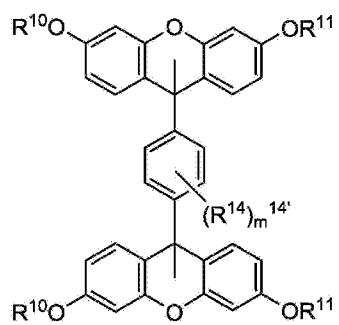


[0150]

[化104]

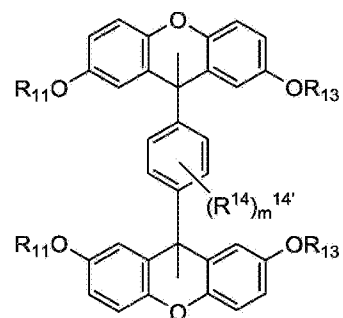
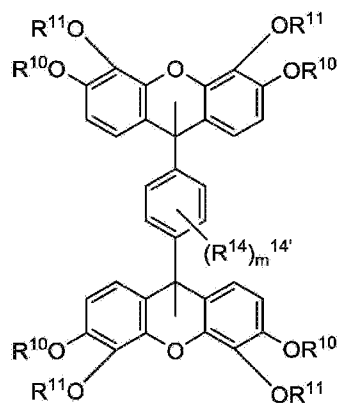
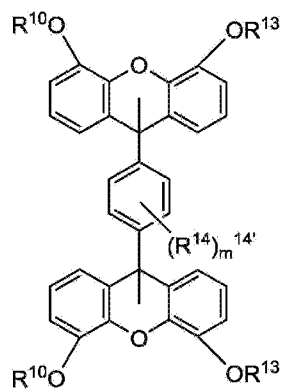


[0151] [化105]

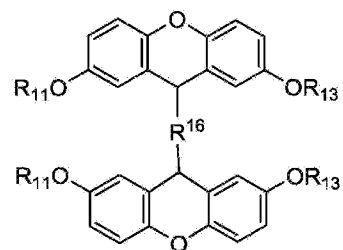
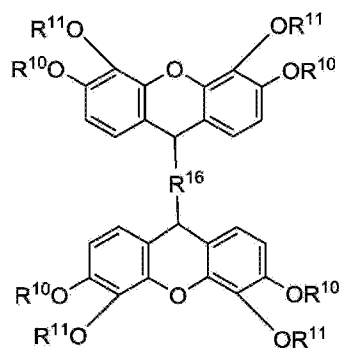
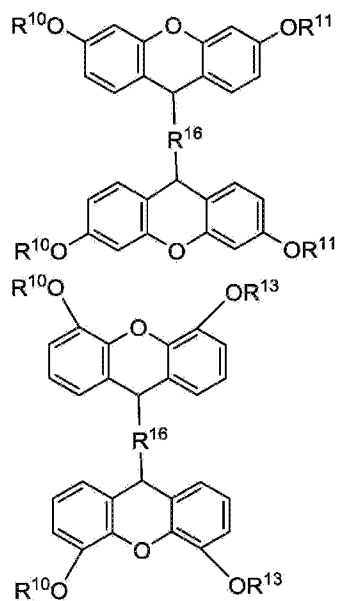


[0152]

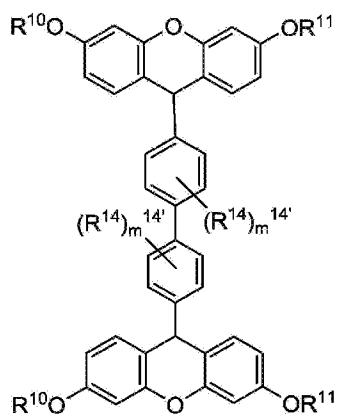
[化106]



[0153] [化107]

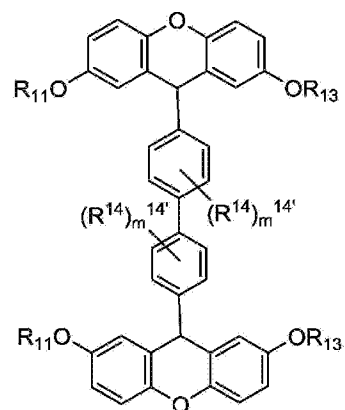
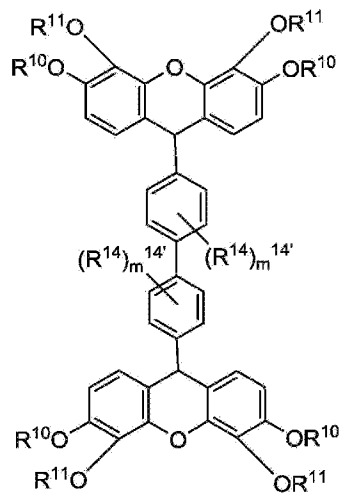
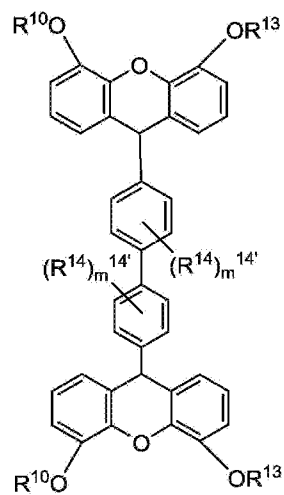


[0154] [化108]

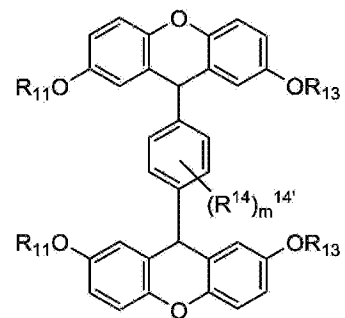
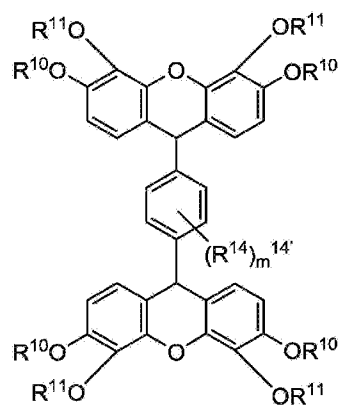
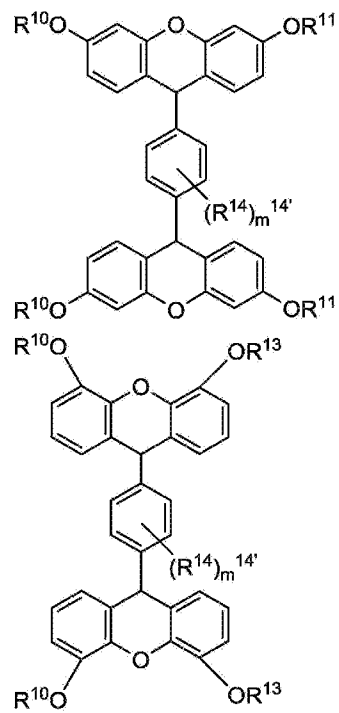


[0155]

[化109]

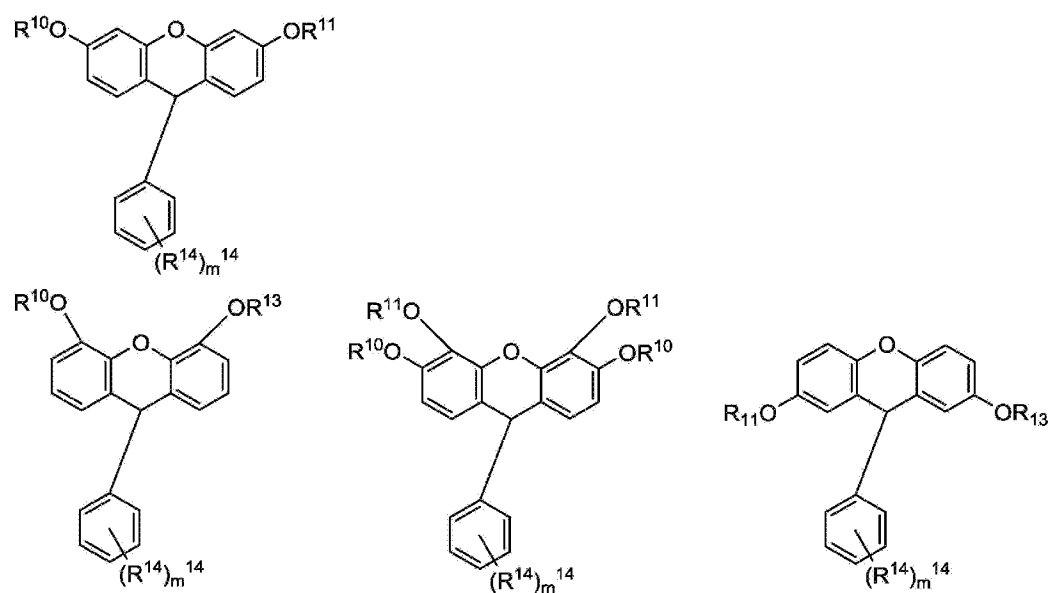


[0156] [化110]

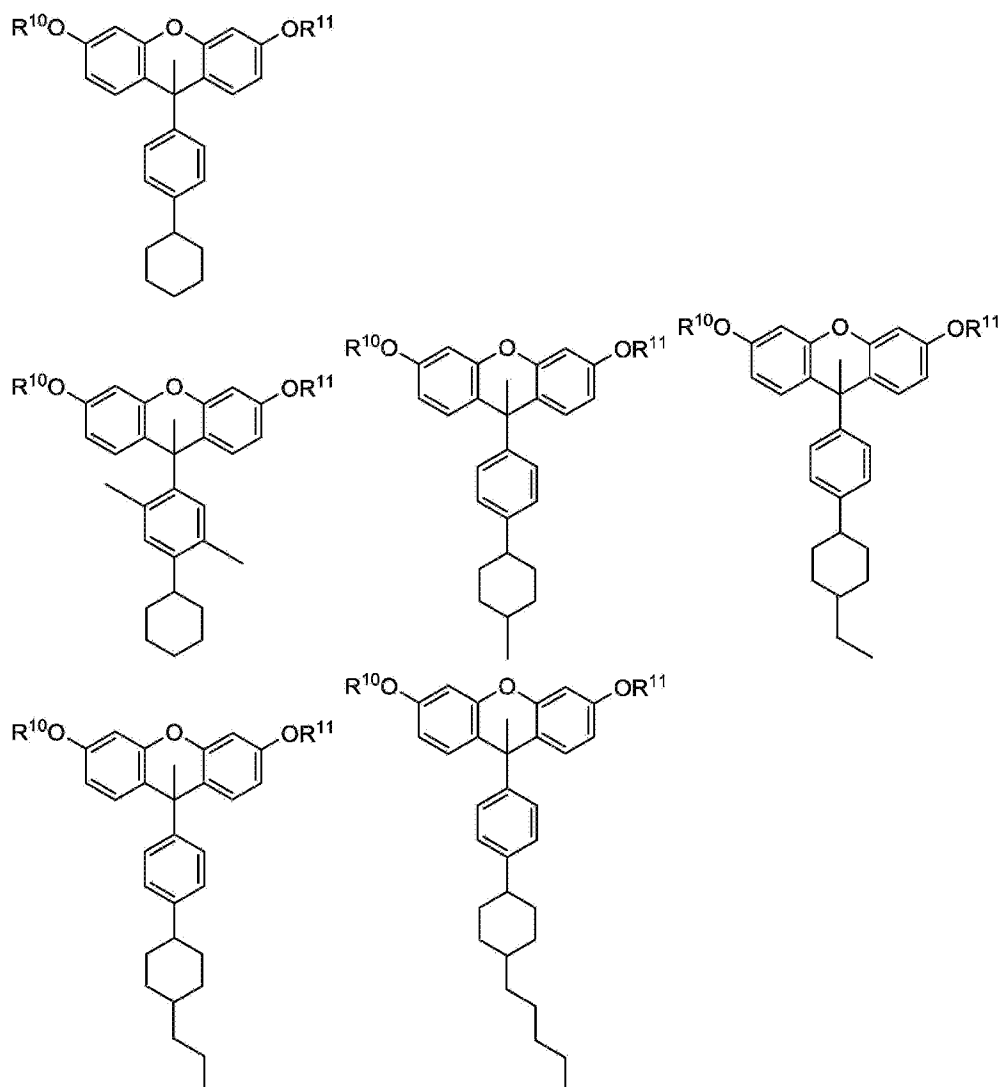


[0157]

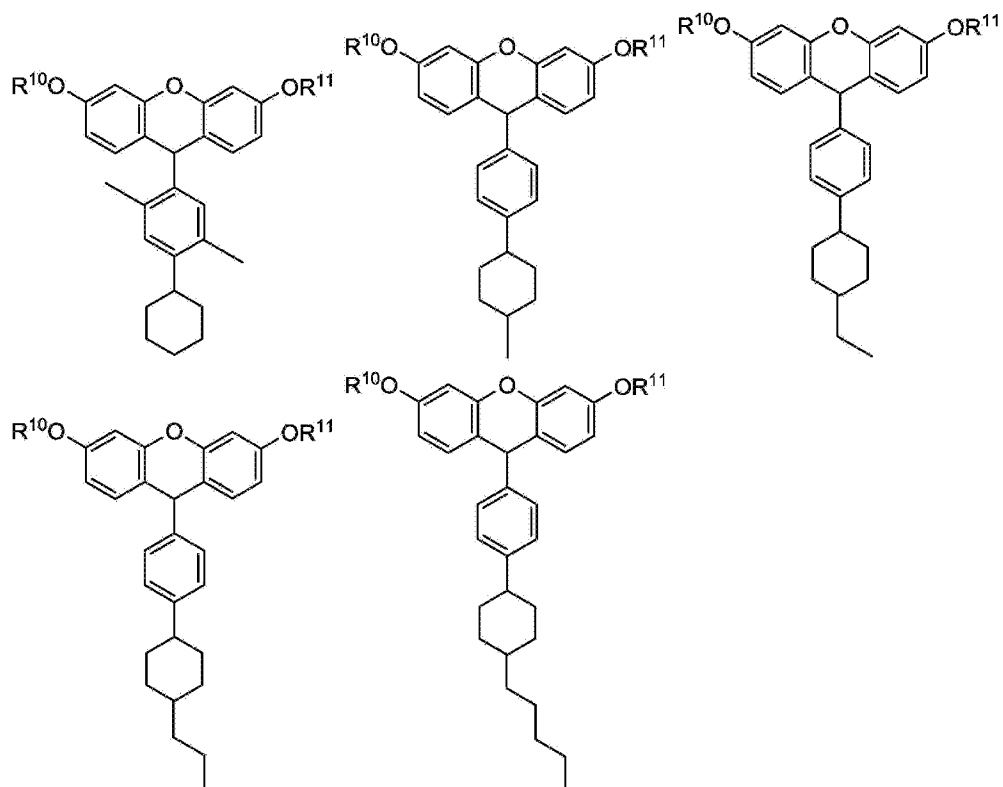
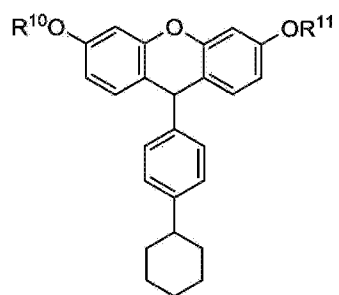
[化111]



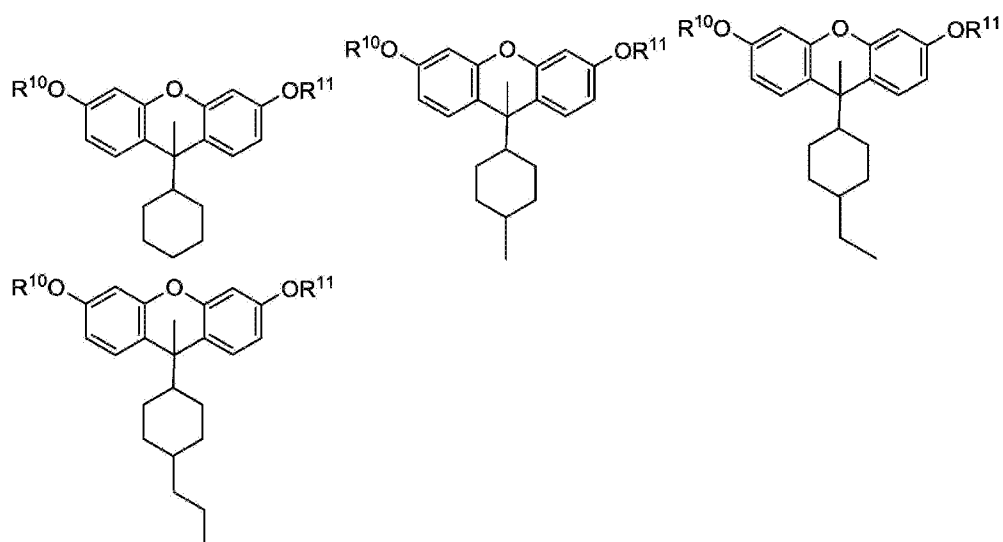
[0158] [化112]



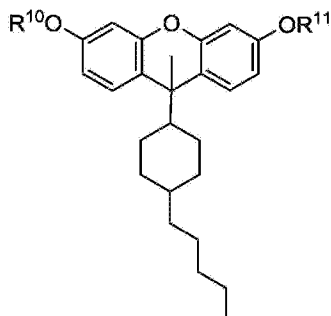
[0159] [化113]



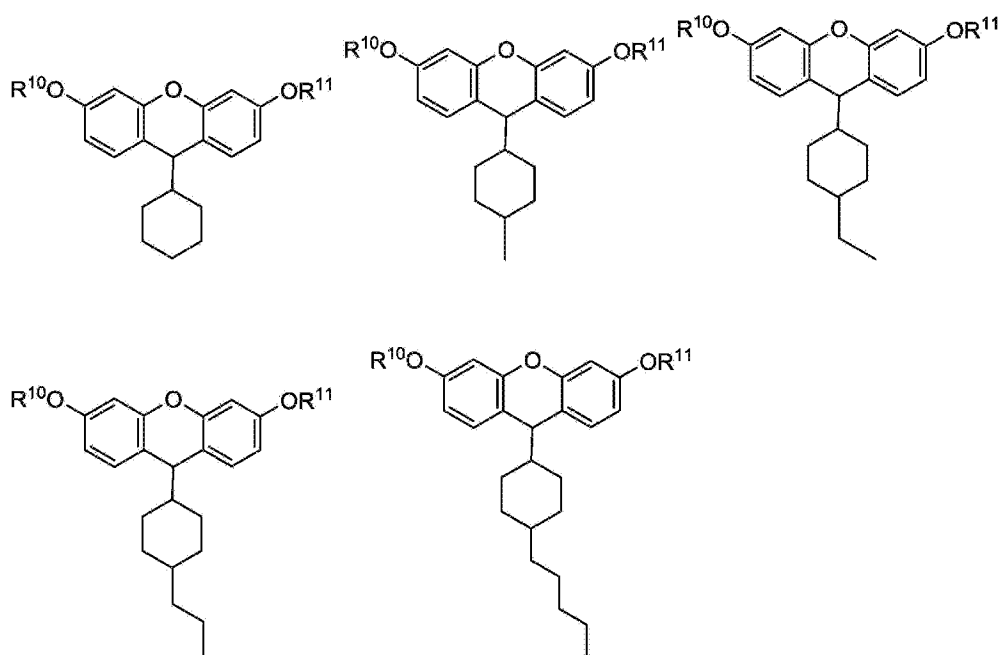
[0160] [化114]



[0161] [化115]



[0162] [化116]



[0163] 前記式中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{13} は前記式(1)で説明した R^{4A} と同義であり、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 m^{14} 、 $m^{14'}$ は前記と同義である。

[0164] [式(A)で表される化合物の製造方法]

本実施形態の式(A)で表される化合物は、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、ナフトール類と、所望とする化合物の構造に対応するアルデヒド類又はケトン類と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(A)で表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。

[0165] 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

トキシナフタレン、ナフタレンジオール、ナフタレントリ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、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、ナフタレンジオール、ナフタレントリオールを用いることがキサンテン構造を容易に作ることができる観点からより好ましい。

[0166] 前記アルデヒド類としては、例えば、シクロプロピルアルデヒド、シクロブチルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、シクロデシルアルデヒド、シクロウンデシルアルデヒド、シクロプロピルベンズアルデヒド、シクロ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、シクロデシルベンズアルデヒド、シクロウンデシ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、シクロヘキシルベンズアルデヒド、シクロデシルベンズアルデヒド、シクロウンデシ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。

[0167] 前記ケトン類としては、例えば、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、シクロウンデカノン、アダマンタ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、シクロヘキサノン、シクロウンデカノンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0168] 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いる。上記酸触媒の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸；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；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；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、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、有機酸及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る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。

[0169] 上記反応の際には、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フェノ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る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。上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、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る。上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。本実施形態の一般式(A)で表される構造を有する化合物として、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、フェノール類、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、フェノール類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。

[0170] 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、フェノール類を1モル～過剰量、及び酸触媒を0.001～1モル使用し、常圧で、50～200℃で20分～100時間程度反応させることにより進行する。

[0171] 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、濾過により得られた固形物を乾燥させた後、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(A)で表される構造を有する化合物を得ることができる。

[0172] なお、上記一般式(A)で表される構造を有する化合物の分子量は、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350～30,000であることが好ましく、より好ましくは500～20,000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(A)で表される構造を有する化合物は、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が1.1～7の範囲内のものが好ましい。なお、上記Mw及びMnは、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0173] 上述した一般式(A)で表される構造を有する化合物は、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)及び／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)を溶媒とする場合、当該溶媒に

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及び／又はPGMEAに対する溶解度は、「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、上記一般式（A）で示される化合物10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、一般式（A）で示される化合物の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。

[0174] [式（A）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂]

本実施形態の樹脂は、上記式（A）で表される化合物（以下、「本実施形態の化合物」ともいう。）に由来する構成単位を有する樹脂である。上記式（A）で表される化合物は、リソグラフィー用膜形成組成物等として、そのまま使用することができる。また、上記式（A）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂としても使用することができる。なお、式（A）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂には、式（1）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂、及び、式（1'）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂、式（2）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂が含まれ、以下、「式（A）で表される化合物」は、「式（1）で表される化合物」、「式（1'）で表される化合物」、「式（2）で表される化合物」と読み替えることができるものとする。

[0175] [式（A）で表される化合物に由来する構成単位を有する樹脂の製造方法]

本実施形態の樹脂は、例えば、上記式（A）で表される化合物と架橋反応性のある化合物とを反応させることによって得られる。

[0176] 架橋反応性のある化合物としては、上記式（A）で表される化合物をオリゴマー化又はポリ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。

- [0177] 本実施形態における樹脂の具体例としては、例えば、上記式（A）で表される化合物を架橋反応性のある化合物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。
- [0178] ここで、上記式（A）で表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、ピ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、上記式（A）で表される化合物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。
- [0179] 上記式（A）で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、酸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、有機酸、ルイス酸、固体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；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、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；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、有機酸及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る用いることができる。

[0180] 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。

[0181] 但し、架橋反応性のある化合物としてインデン、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-ビニルノルボルナー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。

[0182] 上記式(A)で表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、反応溶媒は、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。

[0183] また、これらの反応溶媒の使用量は、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、上記式(A)で表される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記式(A)で表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。

[0184] 重縮合反応終了後、得られた樹脂の単離は、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。

[0185] ここで、本実施形態における樹脂は、上記式(A)で表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。

[0186] また、本実施形態におけ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、本実施形態における樹脂は、上記式(A)で表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、上記式(A)で表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、上記式(A)で表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よい。

[0187] なお、本実施形態における樹脂の分子量は、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 (M_w) 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、本実施形態における樹脂は、分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n) が 1.2 ~ 7 の範囲内のものが好ましい。なお、上記 M_n は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0188] [組成物]

本実施形態の組成物は、前記式 (A) で表される化合物及び該化合物に由来する構成単位を有する樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の物質を含有する。また、本実施形態の組成物は、本実施形態の化合物と本実施形態の樹脂の両方を含有してもよい。以下、「上記式 (A) で表される化合物及び該化合物に由来する構成単位を有する樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上」を、「本実施形態の化合物及び／又は樹脂」又は「成分 (A)」ともいう。

[0189] [光学部品形成用組成物]

本実施形態の光学部品形成用組成物は、上記式 (A) で表される化合物及び該化合物に由来する構成単位を有する樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。また、本実施形態の光学部品形成用組成物は、本実施形態の化合物と本実施形態の樹脂の両方を含有してもよい。ここで、「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。本実施形態の化合物及び樹脂はこれら光学部品形成用途に有用である。

[0190] [リソグラフィー用膜形成組成物]

本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物は、上記式 (A) で表される化合物及び該化合物に由来する構成単位を有する樹脂からなる群より選ばれ

る 1 種以上の物質を含有する。また、本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物は本実施形態の化合物と本実施形態の樹脂の両方を含有してもよい。

[0191] [レジスト組成物]

本実施形態のレジスト組成物は、上記式 (A) で表される化合物及び該化合物に由来する構成単位を有する樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の物質を含有する。また、本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の化合物と本実施形態の樹脂の両方を含有してもよい。

[0192] また、本実施形態のレジスト組成物は、溶媒を含有することが好ましい。溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；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、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*n*-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-

3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン（CPN）、シクロヘキサノン（CHN）等のケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。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。

[0193] 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、PGME、CHN、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一種である。

[0194] 本実施形態において固形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%に対して、固形成分1～80質量%及び溶媒20～99質量%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%及び溶媒50～99質量%、さらに好ましくは固形成分2～40質量%及び溶媒60～98質量%であり、特に好ましくは固形成分2～10質量%及び溶媒90～98質量%である。

[0195] [他の成分]

本実施形態のレジスト組成物は、上述した一般式（A）で表される構造を有する化合物以外に、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いてもよい。以下、これらの任意成分について説明する。

[0196] [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。

[0197] 酸発生剤（C）の使用量は、固形成分全重量の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。上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。

[0198] [酸架橋剤（G）]

本実施形態において、酸架橋剤（G）を一種以上含むことが好ましい。酸架橋剤（G）とは、酸発生剤（C）から発生した酸の存在下で、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。

[0199] 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；（ii）ホルミル基、カルボキシ（C1-C6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；（iii）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；（iv）グリシジルエーテル基、グリシジレステル基、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、C1-C6アリルオキシ（C1-C6アルキル基）、C1-C6アラルキルオキシ（C1-C6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。

[0200] 上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。

[0201] 本実施形態において酸架橋剤（G）の使用量は、固形成分全重量の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。上記酸架橋剤（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。

[0202] [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。このような酸拡散制御剤（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。

[0203] 上記酸拡散制御剤（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。

[0204] 酸拡散制御剤（E）の配合量は、固形成分全重量の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。上記範囲内であると、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。

[0205] [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。

[0206] [溶解促進剤]

低分子量溶解促進剤は、式（A）で表される化合物の現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の上記化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分であり、必要に応じて、使用することができる。上記溶解促進剤としては、例えば、低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0207] 溶解促進剤の配合量は、使用する上記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の0～49質量％が好ましく、0～5質量％がより好ましく、0～1質量％がさらに好ましく、0質量％が特に好ましい。

[0208] [溶解制御剤]

溶解制御剤は、式（A）で表される化合物の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

[0209] 溶解制御剤としては、特に限定されないが、例えば、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、使用する上記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0210] [増感剤]

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（C）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0211] 増感剤の配合量は使用する上記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0212] [界面活性剤]

界面活性剤は本実施形態のレジスト組成物の塗布性やストリエーション、レジストの現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤はアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性

剤あるいは両性界面活性剤のいずれでもよい。好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、レジスト組成物の製造に用いる溶媒との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられるが、特に限定されない。市販品としては、特に限定されないが、以下商品名で、例えば、エフトップ（ジェムコ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業社製）、フロラード（住友スリーエム社製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子社製）、ペポール（東邦化学工業社製）、K P（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業社製）等を挙げることができる。

[0213] 界面活性剤の配合量は、使用する上記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0214] [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]

感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、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を含有させることができる。なお、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は、酸拡散制御剤と併用することもできるし、単独で用いてもよい。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルなどの誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

[0215] 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は、単独で又は2種以上を使用することができる。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の配合量は、使用する上記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全重量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0216] [上述した添加剤（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）以外のその他添加剤]

さらに、本実施形態のレジスト組成物には、必要に応じて、上記溶解制御剤、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以外の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。さらに、他の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

[0217] 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、固形成分全重量の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。

[0218] [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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂の含有量は、特に限定されないが、固形成分の全質量（式（A）で表される化合物、式（A）で表される化合物を構成成分として含む樹脂、酸発生剤（C）、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。上記含有量の場合、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。なお、本実施形態の化合物及び樹脂との両方を含有する場合、上記含有量は、本実施形態の化合物及び樹脂の合計量である。

[0219] 本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態の化合物及び／又は樹脂(成分(A))、酸発生剤(C)、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)/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。上記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる。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。

[0220] 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。

[0221] 本実施形態のレジスト組成物は、必要に応じて、本実施形態の樹脂以外の他の樹脂を含むことができる。当該樹脂は、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あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。上記樹脂の含有量は、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。

[0222] [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。

[0223] 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℃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。

[0224] 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。

[0225] 上記溶解速度は、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水晶振動微量天秤法（ＱＣＭ法）等の公知の方法によって測定し決定できる。

[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。

[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。

[0228] [感放射線性組成物]

本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の化合物及び／又は本実施形態の樹脂（成分（Ａ））と、ジアゾナフトキノン光活性化合物（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％に対して、２０～９９質量％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％に対して、１～８０質量％である。

- [0229] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（A）は、後述するジアゾナフトキノン光活性化化合物（B）と併用し、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。
- [0230] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（A）は、上記式（A）に示すとおり、比較的分子量の化合物であることから、得られたレジストパターンのラフネスは非常に小さい。
- [0231] 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、400℃である。成分（A）のガラス転移温度が上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しうる耐熱性を有し、高解像度などの性能が向上する。
- [0232] 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℃以上、より好ましくは80℃以上、さらに好ましくは100℃以上、特に好ましくは130℃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）が上記範囲内であると、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、解像性を向上することができる。
- [0233] 本実施形態において、上記結晶化発熱量、結晶化温度及びガラス転移温度

は、島津製作所製DSC/TA-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10mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中(50mL/分)昇温速度20℃/分で融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中(30mL/分)昇温速度20℃/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(30mL/分)昇温速度20℃/分で400℃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。

[0234] 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℃以下、より好ましくは130℃以下、さらに好ましくは140℃以下、特に好ましくは150℃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。

[0235] 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。上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。

[0236] [ジアゾナフトキノ光活性化化合物(B)]

本実施形態の感放射線性組成物に含有させるジアゾナフトキノ光活性化化合物(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制限なく、1種又は2種以上任意に選択して用いることができる。

[0237] 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''-テトラヒドロキシー-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4,4',2'',3'',4''-ペンタヒドロキシー-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ができる。

[0238] 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。

[0239] 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。

[0240] [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。

[0241] 溶媒の含有量は、感放射線性組成物の総量100質量%に対して、20～99質量%であり、好ましくは50～99質量%であり、より好ましくは60～98質量%であり、特に好ましくは90～98質量%である。

[0242] 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%に対して、1～80質量%であり、好ましくは1～50質量%であり、より好ましくは2～40質量%であり、特に好ましくは2～10質量%である。

[0243] [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。

[0244] 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。

[0245] 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。

[0246] 上記溶解速度は、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。

[0247] 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℃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、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上が好ましく、 $10 \sim 10000 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。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、1

0.000 Å/s 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、 $20 \sim 500^\circ\text{C}$ で加熱した後の露光した部分の、 23°C における現像液に対する溶解速度は、 5 Å/s 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ Å/s}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ Å/s}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が 5 Å/s 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 Å/s 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。

[0248] [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、成分（A）の含有量は、固形成分全重量（成分（A）、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、以下同様。）に対して、好ましくは $1 \sim 99$ 質量%であり、より好ましくは $5 \sim 95$ 質量%、さらに好ましくは $10 \sim 90$ 質量%、特に好ましくは $25 \sim 75$ 質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、成分（A）の含有量が上記範囲内であると、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。

[0249] 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、固形成分全重量（成分（A）、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、以下同様。）に対して、好ましくは $1 \sim 99$ 質量%であり、より好ましくは $5 \sim 95$ 質量%、さらに好ましくは $10 \sim 90$ 質量%、特に好ましくは $25 \sim 75$ 質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、ジアゾナ

フトキノ光活性化合物（B）の含有量が上記範囲内であると、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。

[0250] [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、成分（A）及びジアゾナフトキノ光活性化合物（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、本明細書において、その他の成分（D）を任意成分（D）ということがある。

[0251] 成分（A）と、ジアゾナフトキノ光活性化合物（B）と、感放射線性組成物に任意に含まれ得るその他の任意成分（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。

[0252] 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上記範囲にすると、ラフネスに加え、感度、解像度等の性能に優れる。

[0253] 本実施形態の感放射線性組成物は本実施形態以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、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あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。これらの樹脂の配合量は、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。

[0254] [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、上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。

[0255] [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、上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。

[0256] [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。

[0257] 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上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。

[0258] 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、及びイオンビームからな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。

[0259] 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。上記現像液としては、使用する成分（A）に対して溶解度パラメーター（SP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、炭化水素系溶剤又はアルカリ水溶液を用いることができる。

[0260] ケトン系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0261] エステル系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0262] アルコール系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（2-プロパノール）、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0263] エーテル系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0264] アミド系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

[0265] 炭化水素系溶剤としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0266] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、性能を有する範囲内で、上記以外

の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、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。

[0267] アルカリ水溶液としては、特に限定されないが、例えば、モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリン等のアルカリ性化合物が挙げられる。

[0268] 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。

[0269] 現像液の蒸気圧は、20℃において、5kPa以下が好ましく、3kPa以下がさらに好ましく、2kPa以下が特に好ましい。現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0270] 5kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、特に限定されないが、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤；*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0271] 特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤；酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル

、乳酸プロピル等のエステル系溶剤；*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤；キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0272] 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。

[0273] 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。

[0274] 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つける方法（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。

[0275] 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。

[0276] 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。

[0277] 現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、架橋により硬化したレジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液又は水を使用することができる。上記リンス液としては、炭化水素系溶剤、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種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。特に好ましくは、現像の後に、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。パターンのリンス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。

[0278] ここで、現像後のリンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、特に限定されないが、例えば、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0279] 上記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0280] リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、より良好な現像特性を得ることができる。

[0281] 現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃において0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下がさらに好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性がより向上し、さらにはリンス液の浸透に起因した膨潤がより抑制され、ウェハ面内の寸法均一性がより良化する。

[0282] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0283] リンス工程においては、現像を行ったウェハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用

することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0284] 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。

[0285] レジストパターンを形成した後、めっきを行うことも出来る。上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。

[0286] 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。上記有機溶剤として、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。上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。

[0287] 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。

[0288] [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、本実施形態の化合物及び／又は本実施形態の樹脂を含有する。本実施形態の化合物及び／又は本実施形態の樹脂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材料中、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。

[0289] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、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材料は上記物質を用いているため、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る。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材料は、本発明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。

[0290] [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、上記リソグラフィー用下層膜形成材料と溶媒とを含有する。

[0291] [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、上述した成分（A）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。

[0292] 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、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。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。

[0293] 上記溶媒の中で、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。

[0294] 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、上記下層膜形成材料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。

[0295] [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2013/024779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、架橋剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0296] 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、グアナミン化合物、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。

[0297] 前記フェノール化合物としては、公知のものが使用できる。例えば、フェノール類としては、特に限定されないが、フェノールの他、クレゾール類、キシレノール類等のアルキルフェノール類、ヒドロキノン等の多価フェノール類、ナフトール類、ナフタレンジオール類等の多環フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類、あるいはフェノールノボラック、フェノールアラルキル樹脂等の多官能性フェノール化合物等が挙げられる。中でも、耐熱性及び溶解性の点から、アラルキル型フェノール樹脂が好ましい。

[0298] 前記エポキシ化合物としては、公知のものが使用でき、1分子中にエポキシ基を2個以上有するものの中から選択される。特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、レゾルシン、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類のエポキシ化物、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、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、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類のエポキシ化物、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、フェノール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるフェノールアラルキル樹脂類のエポキシ化物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から合成されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類のエポキシ化物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。好ましくは、耐熱性と溶解性という点から、フェノールアラルキル樹脂類、ビフェニルアラルキル樹脂類から得られるエポキシ樹脂等の常温で固体状エポキシ樹脂である。

[0299] 前記シアネート化合物としては、1分子中に2個以上のシアネート基を有する化合物であれば特に制限なく、公知のものを使用することができる。本実施形態において、好ましいシアネート化合物としては、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基をシアネート基に置換した構造のものが挙げられる。また、シアネート化合物は、芳香族基を有するものが好ましく、シアネート基が芳香族基に直結した構造のものを好適に使用することができる。このようなシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば

、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ビスフェノールP、ビスフェノールE、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック樹脂、テトラメチルビスフェノールF、ビスフェノールAノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂、3官能フェノール、4官能フェノール、ナフタレン型フェノール、ビフェニル型フェノール、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエンアラルキル樹脂、脂環式フェノール、リン含有フェノール等の水酸基をシアネート基に置換した構造のものが挙げられる。これらのシアネート化合物は、単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。また、前記したシアネート化合物は、モノマー、オリゴマー及び樹脂のいずれの形態であってもよい。

[0300] 前記アミノ化合物としては、特に限定されないが、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エ

ーテル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、O-トリジン、m-トリジン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール等が例示される。さらに、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル等の芳香族アミン類、ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチル-ジアミノジシクロヘキシルメタン、テトラメチル-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ジアミノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0², 6]デカン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類等が挙げられる。

- [0301] 前記ベンゾオキサジン化合物としては、特に限定されないが、例えば、二官能性ジアミン類と単官能フェノール類から得られる P-d 型ベンゾオキサジン、単官能性ジアミン類と二官能性フェノール類から得られる F-a 型ベンゾオキサジン等が挙げられる。
- [0302] 前記メラミン化合物の具体例としては、特に限定されないが、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。
- [0303] 前記グアナミン化合物の具体例としては、特に限定されないが、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。
- [0304] 前記グリコールウリル化合物の具体例としては、特に限定されないが、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。
- [0305] 前記ウレア化合物の具体例としては、特に限定されないが、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。
- [0306] また、本実施形態において、架橋性向上の観点から、少なくとも 1 つのアリル基を有する架橋剤を用いてもよい。少なくとも 1 つのアリル基を有する

架橋剤の具体例としては、例えば、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のアリルフェノール類、2, 2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)エーテル等のアリルシアネート類、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールアリルエーテル等が挙げられるが、これら例示されたものに限定されるものではない。これらは単独でも、2種類以上の混合物であってもよい。これらの中でも、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のアリルフェノール類が好ましい。

[0307] 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、下層膜形成材料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。

[0308] [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。

[0309] 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。

[0310] 前記架橋促進剤としては、以下に限定されないが、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの三級アミン、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、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。

[0311] 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。

[0312] [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からなる群より選ばれる少なくとも1種とすることができる。

[0313] 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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のケトン系光重合開始剤、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ヘキシ

ルハイドロパーオキサイド、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、 α , α' -ビス(t -ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、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、ジ- t -ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t -ブチルパーオキシ)ヘキシ-3, イソブチリルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキサイド、 m -トルオイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ- s -ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシマレート、 t -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパ

ーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルイルベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*m*-トルイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等の有機過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

[0314] また、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プ

ロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2- (3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2- (5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2- [1- (2-ヒドロキシエチル) -2-イミダゾリン-2-イル] プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等のアゾ系重合開始剤も挙げられる。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。

[0315] 前記ラジカル重合開始剤の含有量としては、化学量論的に必要な量であればよいが、上述の化合物乃至樹脂(成分(A))を含む組成物の合計質量100質量部とした場合に0.05~25質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましい。ラジカル重合開始剤の含有量が0.05質量部以上である場合には、硬化が不十分となることを防ぐことができる傾向にあり、他方、ラジカル重合開始剤の含有量が25質量部以下である場合には、リソグラフィー用下層膜形成用組成物の室温での長期保存安定性が損なわれることを防ぐことができる傾向にある。

[0316] [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。

[0317] 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。

[0318] 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、下層膜形成材料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。

[0319] [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。

[0320] 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。

[0321] 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。

[0322] 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、下層膜形成材料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。

[0323] [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。上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。

[0324] [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。

[0325] [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、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）と、を有する。

[0326] [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。

[0327] 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。

[0328] 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、 $80\sim450^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $200\sim400^{\circ}\text{C}$ である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、 $10\sim300$ 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、 $30\sim20,000\text{ nm}$ 程度であることが好ましく、より好ましくは $50\sim15,000\text{ nm}$ とすることが好ましい。

[0329] 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レジスト材料としては公知のものを使用することができる。

[0330] 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レジスト材料は、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。

[0331] 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。

[0332] 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、1

93 nm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、193 nm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。

[0333] 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、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。

[0334] 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。

[0335] 上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、上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、80～180℃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、30～500 nmが好ましく、より好ましくは50～400 nmである。

- [0336] また、露光光は、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。
- [0337] 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。
- [0338] 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。
- [0339] 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。
- [0340] 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(特許文献4)、国際公開第2004/066377号(特許文献5)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。

[0341] 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号公報（特許文献6）、特開2007-226204号公報（特許文献7）に記載されたものを用いることができる。

[0342] 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-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。

[0343] 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 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-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-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。

[0344] [レジスト永久膜]

なお、前記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、前記組成物を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、前記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。

[0345] 前記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。

[0346] 前記リソグラフィー用膜形成組成物やレジスト永久膜用組成物は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調整できる。また、前記レジスト下層膜用組成物やレジスト永久膜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あるいは混合して調整することが出来る。

[0347] [化合物及び／又は樹脂の精製方法]

本実施形態の化合物及び／又は樹脂の精製方法は、本実施形態の化合物及び／又は本実施形態の樹脂を、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、前記化合物及び／又は前記樹脂中の不純物を抽出する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、水と混和しない有機溶媒を含む。

[0348] 当該第一抽出工程において、上記樹脂は、上記式（A）で表される化合物

と架橋反応性のある化合物との反応によって得られる樹脂であることが好ましい。本実施の形態の精製方法によれば、上述した特定の構造を有する化合物又は樹脂に不純物として含まれうる種々の金属の含有量を低減することができる。

[0349] より詳細には、本実施形態の精製方法においては、上記化合物及び／又は上記樹脂を、水と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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂を含む溶液（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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂を得ることができる。

[0350] 本実施形態の精製方法で使用する本実施形態の化合物及び／又は樹脂は単独でもよいが、2種以上混合することもできる。また、本実施形態の化合物及び／又は樹脂は、各種界面活性剤、各種架橋剤、各種酸発生剤、各種安定剤等を含有していてもよい。

[0351] 本実施形態で使用される水と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、使用する本実施形態の化合物及び／又は樹脂に対して、1～100質量倍であることが好ましい。

[0352] 水と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、本実施形態の化合物及び樹脂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。

[0353] 本実施形態の精製方法で使用される酸性の水溶液としては、特に限定されないが、例えば、無機系化合物を水に溶解させた鉱酸水溶液又は有機系化合物を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。鉱酸水溶液としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を1種類以上水に溶解させた鉱酸水溶液が挙げられる。また、有機酸水溶液としては、特に限定されないが、例えば、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1種類以上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用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる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からなる群より選ばれる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、蓚酸、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、蓚酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蓚酸の水溶液がよりさらに好ましい。蓚酸、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、本実施の形態の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。

[0354] 本実施形態の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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂への影響を考慮し、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。

[0355] 本実施形態の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。上記観点から、酸性の水溶液の使用量は、前記溶液（S）100質量%に対して、好ましくは10～200質量%であり、より好ましくは20～100質量%である。

[0356] 本実施形態の精製方法においては、上記のような酸性の水溶液と、本実施形態の化合物及び／又は樹脂と、及び水と混和しない溶媒を含む溶液（S）と、を接触させることにより、溶液（S）中の前記化合物又は前記樹脂から金属分を抽出することができる。

[0357] 本実施形態の精製方法においては、前記溶液（S）が、さらに水と混和する有機溶媒を含むことが好ましい。水と混和する有機溶媒を含む場合、本実施形態の化合物及び／又は樹脂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。

[0358] 本実施形態の精製方法で使用される水と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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂に対して、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。

[0359] 本実施形態の精製方法において使用される水と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、例えば、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（PGME）、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。

[0360] 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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂と有機溶媒を含む溶液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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂の変質を抑制することができる。

[0361] 前記混合溶液は静置により、本実施形態の化合物及び／又は樹脂と溶媒を含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により本実施形態の化合物及び／又は樹脂と溶媒とを含む溶液相を回収する。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分以上であり、好ましくは10分以上であり、より好ましくは30分以上である。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。

[0362] 本実施形態の精製方法は、前記第一抽出工程後、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記化合物又は前記樹脂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上記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された本実施形態の化合物及び／又は樹脂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。上記の水による抽出処理は、特に限定されないが、例えば、上記溶液相と水とを、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、本実施形態の化合物及び／又は樹脂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本実施形態の化合物及び／又は樹脂と溶媒とを含む溶液相を回収することができる。

[0363] 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。

[0364] こうして得られた本実施形態の化合物及び／又は樹脂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、必要により上記溶液に溶媒を加え、本実施形態の化合物及び／又は樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0365] 得られた本実施形態の化合物及び／又は樹脂と溶媒とを含む溶液から、本

実施形態の化合物及び／又は樹脂を単離する方法は、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。

実施例

[0366] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本実施形態は、これらの実施例に特に限定はされない。

[0367] 化合物の評価方法は次の通りである。

<熱分解温度の測定>

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とした。

[0368] <耐熱性能の試験方法>

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(T_g)とし、以下の基準で耐熱性を評価した。

評価A：熱分解温度が $\geq 150^{\circ}\text{C}$

評価C：熱分解温度が $< 150^{\circ}\text{C}$

[0369] <溶解性>

23℃にて、化合物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)に対する溶解量を以下の基準で評価した。

評価A：30質量%以上

評価C：30質量%未満

[0370] (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の容器を準備し

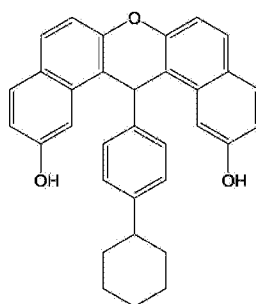
た。この容器に、2, 7-ジヒドロキシナフタレン（シグマ-アルドリッチ社製試薬）1.52 g（9.5 mmol）と、4-シクロヘキシルベンズアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）0.9 g（4.7 mmol）と、1, 4-ジオキサン30 mlとを仕込み、p-トルエンスルホン酸0.4 g（2.3 mmol）を加えて、反応液を調製した。この反応液を90℃で3.5時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を40℃に冷却し、ヘキサン10 mlを滴下し10℃まで冷却して反応生成物を析出させ、濾過した後、ヘキサンで洗浄した後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で示される目的化合物（BisN-1）0.6 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。

$^1\text{H-NMR}$: (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.2 (2H, O-H)、6.8~7.8 (14H, Ph-H)、1.4~2.7 (11H, CH_2 -H)、5.3 (1H, C-H)

[0371] [化117]



(BisN-1)

[0372] (合成例2) BisN-2の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100 mlの容器を準備した。この容器に、2, 6-ジヒドロキシナフタレン（シグマ-アルドリッチ社製試薬）1.52 g（9.5 mmol）と、4-シクロヘキシルベンズアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）0.9 g（4.7 mmol）と、1, 4-ジオキサン30 mlとを仕込み、p-トルエンスルホン酸0.4 g（2.3 mmol）を加えて、反応液を調製した。この反応液を90℃で3.5時間攪

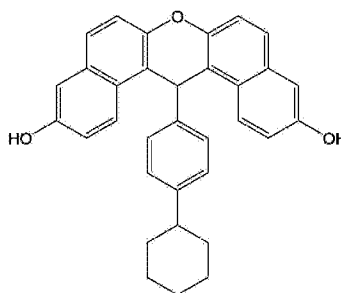
拌して反応を行った。次に、反応液を40℃に冷却し、ヘキサン10mlを滴下し10℃まで冷却して反応生成物を析出させ、濾過した後、ヘキサンで洗浄した後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で示される目的化合物（BisN-2）0.4gを得た。

なお、400MHz-¹H-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。

¹H-NMR：（d-DMSO、内部標準TMS）

δ（ppm）9.2（2H，O-H）、6.7～7.8（14H，Ph-H）、1.4～2.7（11H，CH_x-H）、5.3（1H，C-H）

[0373] [化118]



（BisN-2）

[0374] （合成例3）樹脂（R1-BisN-1）の合成

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1L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、合成例1で得られた化合物（BisN-1）を33.2g（70mmol、三菱ガス化学（株）製）、40質量%ホルマリン水溶液21.0g（ホルムアルデヒドとして280mmol、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、希釈溶媒としてオルソキシレン（和光純薬工業（株）製試薬特級）180.0g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、オルソキシレンを減圧下で留去することにより、褐色固体の樹脂（R1-BisN-1）31.7gを得た。

[0375] 得られた樹脂 (R 1 - B i s N - 1) は、 $M_n : 1875$ 、 $M_w : 3610$ 、 $M_w/M_n : 1.93$ であった。

[0376] (合成例4) 樹脂 (R 2 - B i s N - 1) の合成

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1 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、合成例1で得られた化合物 (B i s N - 1) を33.2 g (70 mmol、三菱ガス化学(株)製)、4-ビフェニルアルデヒド50.9 g (280 mmol、三菱ガス化学(株)製)、アニソール(関東化学(株)製) 100 mL及びシュウ酸二水和物(関東化学(株)製) 10 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、希釈溶媒としてオルソキシレン(和光純薬工業(株)製試薬特級) 180.0 g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、有機相の溶媒及び未反応の4-ビフェニルアルデヒドを減圧下で留去することにより、褐色固体の樹脂 (R 2 - B i s N - 1) 37.5 gを得た。

[0377] 得られた樹脂 (R 2 - B i s N - 1) は、 $M_n : 1610$ 、 $M_w : 2567$ 、 $M_w/M_n : 1.59$ であった。

[0378] [比較例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1.25 kgを得た。

[0379] 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0.5 Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上記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100 g (0.51 mol) とパラトルエンスルホン酸0.05 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。

[0380] [実施例1-1～2-2]

BisN-1、BisN-2、R1-BisN-1及びR2-BisN-1を用いて、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) に対する溶解性を評価した結果を表1に示す。

[0381] [表1]

	化合物	溶解性評価結果
実施例1-1	BisN-1	A
実施例1-2	BisN-2	A
実施例2-1	R1-BisN-1	A
実施例2-2	R2-BisN-1	A

表1から明らかなように、実施例1-1～2-2で用いた化合物は、溶媒への溶解性に優れることが確認できた。

[0382] [実施例3～4、比較例2]

(耐熱性及びレジスト性能)

BisN-1、BisN-2及びCR-1を用いて、耐熱性試験及びレジスト性能評価を行った結果を表2に示す。

[0383] (レジスト組成物の調製)

上記で合成した各化合物を用いて、表2に示す配合でレジスト組成物を調製した。なお、表2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：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業（株））

[0384]（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℃のオープ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。当該照射後に、レジスト膜を、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、TMAH2.38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、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。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。

[0385] [表2]

	化合物	耐熱性 評価	レジスト組成				レジスト 性能評価
			化合物 [g]	P-1 [g]	Q-1 [g]	S-1 [g]	
実施例3	BisN-1	A	1.0	0.3	0.03	50.0	良好
実施例4	BisN-2	A	1.0	0.3	0.03	50.0	良好
比較例2	CR-1	C	1.0	0.3	0.03	50.0	不良

[0386] 表2から明らかなように、実施例3及び実施例4で用いた化合物は、耐熱性が良好であるが、比較例2で用いた化合物は、耐熱性が劣ることが確認できた。

[0387] また、レジストパターン評価については、実施例 3 及び実施例 4 では 50 nm 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により、良好なレジストパターンを得た。一方、比較例 2 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。

[0388] このように本発明の要件を満たす化合物は比較化合物（CR-1）に比べて、耐熱性が高く、また良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本発明の要件を満たす限り、実施例に記載した化合物以外の化合物についても同様の効果を示す。

[0389] [実施例 5 ～ 6、比較例 3]

（感放射線性組成物の調製）

表 3 記載の成分を調合し、均一溶液としたのち、得られた均一溶液を、孔径 0.1 μ m 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。

[0390] [表 3]

	組成		
	成分(A) [g]	光活性化合物(B) [g]	溶媒 [g]
実施例 5	B i s N-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 6	B i s N-2 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
比較例 3	P H S-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0

[0391] なお、比較例 3 におけるレジスト基材として、つぎのものをを用いた。

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

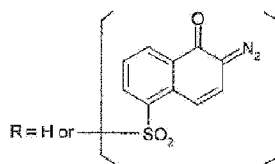
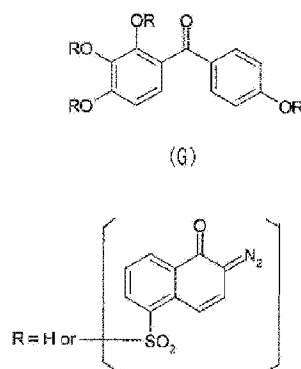
光活性化合物（B）として、つぎのものをを用いた。

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

溶媒として、つぎのものをを用いた。

S-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (東京化成工業 (株))

[化119]



[0392] (感放射線性組成物のレジスト性能の評価)

上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℃のオーブ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℃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 μmのポジ型のレジストパターンを形成した。

[0393] 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50 nm未満を良好とした。

[0394] 実施例5及び実施例6における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5 μm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。

[0395] 一方、比較例3における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5 μm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。

[0396] 上記のように、実施例 5 及び実施例 6 では、比較例 3 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。上記した本発明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。

[0397] 合成例 1 及び合成例 2 で得られた化合物は、比較的到低分子量で低粘度であり、また、ガラス転移温度がいずれも 150℃以下と低いことから、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。また、熱分解温度はいずれも 150℃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することができる。

[0398] [実施例 7～10、実施例 7A～10A、比較例 4]

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表 4 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 200 nm 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：みどり化学社製 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：三和ケミカル社製 ニカラック MX 270（ニカラック）

有機溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A）

ノボラック：群栄化学社製 P S M 4 3 5 7

[0399] 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 3 に示す。

[0400] [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 R I E - 1 0 N R

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）

[0401]（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（群栄化学社製 PSM4357）を用いること以外は、上記条件で、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を対象として、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。

[0402] 次に、実施例7～10、実施例7A～10A、及び比較例4の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、上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。

[0403] 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

[0404]

[表4]

	下層膜形成材料 (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 7	B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	ノボラック (0.5)	A
実施例 7 A	B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	-	-	A
実施例 8	B i s N - 2 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	ノボラック (0.5)	A
実施例 8 A	B i s N - 2 (10)	PGMEA (90)	-	-	A
実施例 9	R 1 - B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	ノボラック (0.5)	A
実施例 9 A	R 1 - B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	-	-	A
実施例 1 0	R 2 - B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	ノボラック (0.5)	A
実施例 1 0 A	R 2 - B i s N - 1 (10)	PGMEA (90)	-	-	A
比較例 4	C R - 1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	ノボラック (0.5)	C

[0405] 実施例 7 ～ 1 0、実施例 7 A ～ 1 0 A では、ノボラック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 4 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ることがわかった。

[0406] [実施例 1 1 ～ 1 4、1 1 A ～ 1 4 A、比較例 5]

次に、実施例 7～10、実施例 7A～10A 及び比較例 4 で用いたリソグラフィ用下層膜形成用組成物を膜厚 80 nm の 60 nm 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90 nm 下層膜を形成した。

[0407] (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。上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。

[0408] [評価基準]

A : 60 nm 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 : 60 nm 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。

[0409] [表5]

	下層膜形成用組成物	埋め込み性
実施例 11	実施例 7	A
実施例 11A	実施例 7A	A
実施例 12	実施例 8	A
実施例 12A	実施例 8A	A
実施例 13	実施例 9	A
実施例 13A	実施例 9A	A
実施例 14	実施例 10	A
実施例 14A	実施例 10A	A
比較例 5	比較例 4	C

[0410] 実施例 11～14、実施例 11A～14A では、ノボラックの下層膜に比

べて埋め込み性が良好であることがわかった。

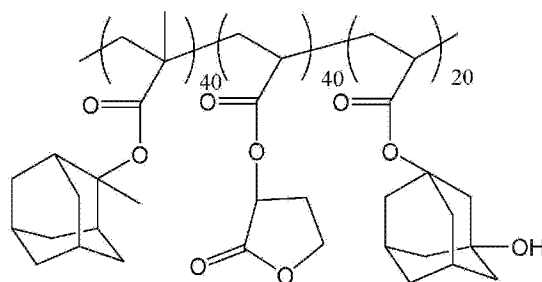
[0411] [実施例 15]

次に、実施例 7 で用い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 85 nm 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 140 nm のフォトリソレジスト層を形成した。

[0412] なお、ArF 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 PGMEA：92 質量部を配合して調製したものを用いた。

[0413] 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-2-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.15 g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン 3.00 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート 2.08 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.38 g を、テトラヒドロフラン 80 mL 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 400 mL 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。

[化120]



(16)

(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。)

[0414] 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、フォトリソ層を露光し、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。

[0415] [比較例6]

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例15と同様にしてフォトリソ層を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。

[0416] [評価]

実施例15及び比較例6のそれぞれについて、得られた45 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6に示す。

[0417] [表6]

	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15	実施例7記載のもの	47	12	良好
比較例6	なし	81	25	不良

[0418] 表6から明らかなように、実施例15における下層膜は、比較例6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。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、実施例15における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

がよいことが示された。

[0419] [実施例 16]

実施例 7 で用い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を用いた。

[0420] 次に、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。

[0421] 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 SiO_2 膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0422] 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：50 W

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（scc

m)

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）

m)

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：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）

[0423] [評価]

上記のようにして得られた実施例16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。

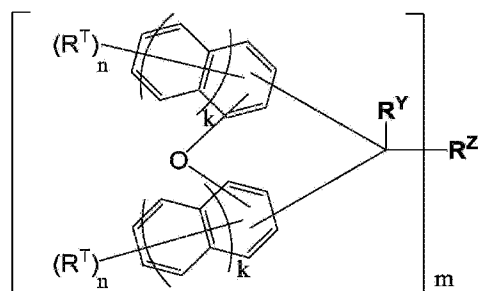
産業上の利用可能性

[0424] 本発明は、フォトリソの成分や、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化合物として、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (A) で表される化合物。

[化1]



(A)

(式 (A) 中、 R^Y は、水素原子、炭素数 1 ～ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数 6 ～ 30 のアリール基であり、 R^Z は、炭素数 3 ～ 30 の環状アルキル基を含む炭素数 3 ～ 60 の m 価の基であり、

R^T は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、チオール基、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基又は水酸基であり、前記アルキル基、前記アリール基、前記アルケニル基、前記アルコキシ基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、

ここで、 R^T の少なくとも 1 つは水酸基であり、

n は、各々独立して、0 ～ 8 の整数であり、ここで、 n の少なくとも 1 つは 1 ～ 8 の整数であり、

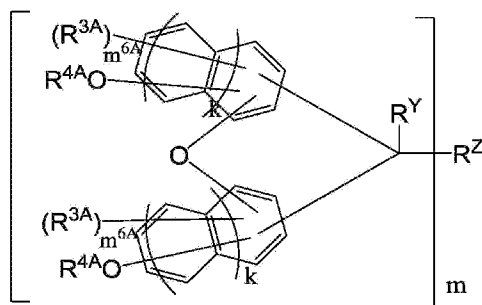
m は、1 ～ 4 の整数であり、

k は、各々独立して、0 ～ 2 の整数である。)

[請求項2] 前記式 (A) で表される化合物が、下記式 (1) で表される化合物

である、請求項 1 に記載の化合物。

[化2]



(1)

(式 (1) 中、 R^Y 、 R^Z 、 m 及び k は、上記式 (A) で説明したものと同義である。

R^{3A} は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基又はチオール基であり、

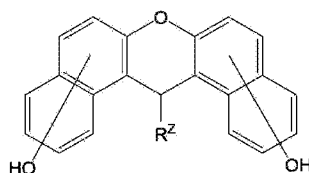
R^{4A} は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

ここで、 R^{4A} の少なくとも 1 つは水素原子であり、

m^{6A} は、各々独立して、0 ~ 7 の整数である。)

[請求項3] 前記式 (1) で表される化合物が、下記式 (1') で表される化合物である、請求項 2 に記載の化合物。

[化3]



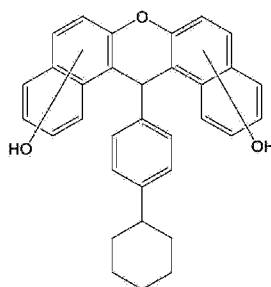
(1')

(式 (1') 中、 R^Z は、前記式 (A) で説明したものと同義である。)

[請求項4] 前記式 (1') で表される化合物が、下記式 (2) で表される化合

物である、請求項 3 に記載の化合物。

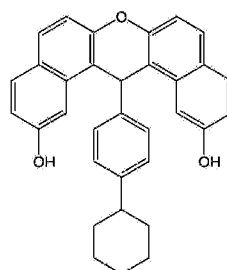
[化4]



(2)

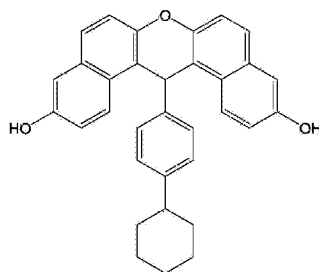
[請求項5] 前記式 (2) で表される化合物が、下記式 (2-1) 又は式 (2-2) で表される化合物である、請求項 4 に記載の化合物。

[化5]



(2-1)

[化6]



(2-2)

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物に由来する構成単位を有する、樹脂。

[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び請求項 6 に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び請求項 6 に記載の

樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、光学部品形成用組成物。

[請求項9] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び請求項 6 に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、リソグラフィー用膜形成組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び請求項 6 に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上を含有する、レジスト組成物。

[請求項11] 溶媒をさらに含有する、請求項 10 に記載のレジスト組成物。

[請求項12] 酸発生剤をさらに含有する、請求項 10 又は 11 に記載のレジスト組成物。

[請求項13] 酸拡散制御剤をさらに含有する、請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

[請求項14] 請求項 10 ～ 13 のいずれか 1 項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15] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び請求項 6 に記載の樹脂からなる群より選ばれる 1 種類以上である成分 (A) と、
ジアゾナフトキノン光活性化合物 (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%に対して 20 ～ 99 質量%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%に対して 1 ～ 80 質量%である、感放射線性組成物。

[請求項16] 前記成分 (A) と、前記ジアゾナフトキノン光活性化合物 (B) と、前記感放射線性組成物に任意に含まれ得るその他の任意成分 (D)

と、の含有量比（（A）／（B）／（D））が、前記感放射線性組成物の固形分100質量％に対して、1～99質量％／99～1質量％／0～98質量％である、請求項15に記載の感放射線性組成物。

[請求項17] 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、請求項15又は16に記載の感放射線性組成物。

[請求項18] 請求項15～17のいずれか1項に記載の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、アモルファス膜の製造方法。

[請求項19] 請求項15～17のいずれか1項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20] 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物及び請求項6に記載の樹脂からなる群より選ばれる種類以上を含有する、リソグラフィー用下層膜形成材料。

[請求項21] 請求項20に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料と、
溶媒と、を含有する、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項22] 酸発生剤をさらに含有する、請求項21に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項23] 架橋剤をさらに含有する、請求項21又は22に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項24] 請求項21～23のいずれか1項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25] 請求項21～23のいずれか1項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層のフォトリソレジスト層を形成する工

程と、

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と、を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項26] 請求項21～23のいずれか1項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層のフォトリソ層を形成する工程と、

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27] 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物及び請求項6に記載の樹脂からなる群より選ばれる1種類以上を、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、前記化合物及び／又は前記樹脂中の不純物を抽出する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、水と混和しない溶媒を含む、精製方法。

[請求項28] 前記酸性の水溶液が、鉬酸水溶液又は有機酸水溶液であり、
前記鉬酸水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選

ばれる 1 種以上を水に溶解させた鉱酸水溶液であり、

前記有機酸水溶液が、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からなる群より選ばれる 1 種以上を水に溶解させた有機酸水溶液である、請求項 27 に記載の精製方法。

[請求項29]

前記水と混和しない溶媒が、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及び酢酸エチルからなる群より選ばれる 1 種以上の溶媒である、請求項 27 又は 28 に記載の精製方法。

[請求項30]

前記第一抽出工程後、前記化合物及び／又は前記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記化合物及び／又は前記樹脂中の不純物を抽出する第二抽出工程含む、請求項 27～29 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D311/78 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/023 (2006.01) i, G03F7/039 (2006.01) i, G03F7/11 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07D311/78, G03F7/004, G03F7/023, G03F7/039, G03F7/11

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/184755 A2 (GEORGIA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC.) 12 December 2013, claims 1, 14, 17, BW-SCA-41-A, BW-SCA-42-A, BW-SCA-43-A, BW-SCA-44-A, BW-SCA-45-A, BW-SCA-53-A, BW-SCA-54-A, BW-SCA-55-A, BW-SCA-57-A & CA 2875964 A & AU 2013271731 A & EP 2861580 A2 & US 2015/0152077 A1 & CN 104870438 A & HK 1206736 A & AU 2017213475 A	1-3, 7 4-6, 8-30

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
19 December 2017

Date of mailing of the international search report
16 January 2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CUI, J. et al., Design, synthesis and biological evaluation of rose bengal analogues as SecA inhibitors, ChemMedChem, 2013, vol. 8, pp. 1384-93, DOI: 10.1002/cmdc.201300216, Compounds 22a, 22d, 23a, 23b, 23c	1-3, 7 4-6, 8-30
A	WO 2014/123032 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 14 August 2014, claims 1-9, formula (1), (2), R1, paragraph [0023], (XBisN-1), (CR-1-BOC) & US 2015/0376157 A1, claims 1-20, formula (1), (2), R1, paragraph [0023], (XBisN-1), (CR-1-BOC) & TW 201446711 A & CN 104995559 A & KR 10-2015-0118132 A & EP 2955575 A1	1-30
A	VON LIEBIG, H., Tritan-carbonsauren, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, vol. 41, pp. 1645-8, ISSN: 0365-9496, p. 1647	1-30
A	REGISTRY(STN) [online], [retrieved on 19 December 2017], CAS registry number 132467-79-9 (recorded on 08 March 1991), CAS registry number 27677-33-4 (recorded on 16 November 1984), CAS registry number 27629-55-6 (recorded on 16 November 1984)	1-30
P, X P, A	WO 2017/111165 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 29 June 2017, claims 1-18, (XBisN-3), (P-4) (Family: none)	1, 2, 6-30 3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D311/78, G03F7/004, G03F7/023, G03F7/039, G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN),
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2013/184755 A2 (GEORGIA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC.) 2013.12.12, 請求項 1, 14, 17, BW-SCA-41-A, BW-SCA-42-A, BW-SCA-43-A, BW-SCA-44-A, BW-SCA-45-A, BW-SCA-53-A, BW-SCA-54-A, BW-SCA-55-A, BW-SCA-57-A & CA 2875964 A & AU 2013271731 A & EP 2861580 A2 & US 2015/0152077 A1 & CN 104870438 A & HK 1206736 A & AU 2017213475 A	1-3, 7 4-6, 8-30

☑ 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

19.12.2017

国際調査報告の発送日

16.01.2018

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)

清水 紀子

4 P

4669

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
X A	CUI, J. et al., Design, Synthesis and Biological Evaluation of Rose Bengal Analogues as SecA Inhibitors, ChemMedChem, 2013, Vol.8, p.1384-93, DOI: 10.1002/cmdc.201300216, Compounds 22a, 22d, 23a, 23b, 23c	1-3, 7 4-6, 8-30
A	WO 2014/123032 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014.08.14, 請求項 1-9, 式(1)-(2)の R1, [0023], (XBisN-1), (CR-1-BOC) & US 2015/0376157 A1, claims 1-20, 式(1)-(2)の R1, [0023], (XBisN-1), (CR-1-BOC) & TW 201446711 A & CN 104995559 A & KR 10-2015-0118132 A & EP 2955575 A1	1-30
A	VON LIEBIG, H., Tritan-carbonsauren, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, Vol.41, p.1645-8, ISSN: 0365-9496, p.1647	1-30
A	REGISTRY (STN) [online], [検索日 2017.12.19], CAS 登録番号 132467-79-9 (収載日 1991.03.08), CAS 登録番号 27677-33-4 (収載日 1984.11.16), CAS 登録番号 27629-55-6 (収載日 1984.11.16)	1-30
P, X P, A	WO 2017/111165 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2017.06.29, 請求項 1-18, (XBisN-3), (P-4) (ファミリーなし)	1, 2, 6-30 3-5