(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
2020年7月16日(16.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/145406 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/28* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000764

(22) 国際出願日： 2020年1月10日(10.01.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

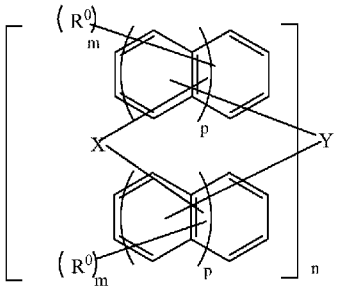
(30) 優先権データ：
特願 2019-003567 2019年1月11日(11.01.2019) JP

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

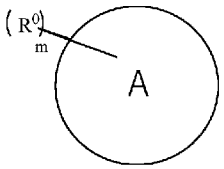
(72) 発明者: 大松 禎(**OMATSU, Tadashi**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 山本 拓央(**YAMAMOTO, Hiroaki**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 堀内 淳矢(**HORIUCHI, Junya**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 牧野嶋 高史(**MAKINOSHIMA, Takashi**); 〒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

(54) **Title:** FILM FORMING COMPOSITION, RESIST COMPOSITION, RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING AMORPHOUS FILM, RESIST PATTERN FORMATION METHOD, COMPOSITION FOR FORMING LOWER LAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, METHOD FOR PRODUCING LOWER LAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, AND CIRCUIT PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称： 膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、アモルファス膜の製造方法、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法及び回路パターン形成方法



（１Ａ）



（１Ｂ）

(57) **Abstract:** The present invention provides a film forming composition containing a polycyclic polyphenol resin having repeating units derived from at least one monomer selected from the group consisting of aromatic hydroxy compounds represented by formula (1A) and formula (1B), wherein the repeating units of the polycyclic polyphenol resin are linked by direct bonding between aromatic rings. (In formula (1A), X represents an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, or is not crosslinked, Y is a C1-60 2n-valent group or a single bond; here, when X is not crosslinked, Y is the 2n-valent group. Also, in formula (1B), A represents a benzene ring or a fused ring. Furthermore, in formula (1A) and formula (1B), R^0 each independently is an optionally substituted C1-40 alkyl group, an optionally substituted C6-40 aryl group, an optionally substituted C2-40 alkenyl group, a C2-40 alkynyl group, an optionally substituted C1-40 alkoxy group, a halogen atom, a thiol group, or a hydroxyl group;

WO 2020/145406 A1

［続葉有］

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

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

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

here, at least one R^0 is a hydroxyl group; m each independently is an integer of 1-9. n is an integer of 1-4, and p each independently is an integer of 0-3.)

(57) 要約：式（１Ａ）及び式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している多環ポリフェノール樹脂を含む、膜形成用組成物。（式（１Ａ）中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Ｙは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Ｘが無架橋であるとき、Ｙは前記２ｎ価の基である。また、式（１Ｂ）中、Ａはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）中、R^0は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^0の少なくとも１つは水酸基であり、ｍは各々独立して１～９の整数である。ｎは１～４の整数であり、ｐは各々独立して０～３の整数である。）

明　細　書

発明の名称 ：

膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、アモルファス膜の製造方法、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法及び回路パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、アモルファス膜の製造方法、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法及び回路パターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトレジスト材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、ＬＳＩの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。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、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0006] また最近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膜形成材料が提案されて

いるが、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものはなく、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、優れた耐熱性及びエッチング耐性を発揮できる、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物及びリソグラフィー用下層膜形成用組成物、並びに、これらを用いたアモルファス膜の製造方法、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法及び回路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

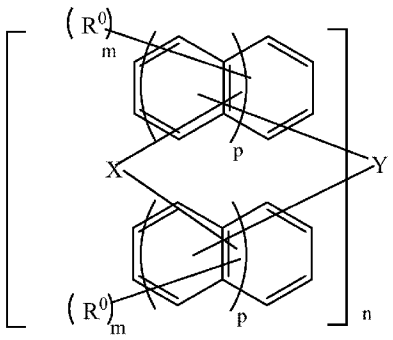
[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する多環ポリフェノール樹脂を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。

[0015] すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

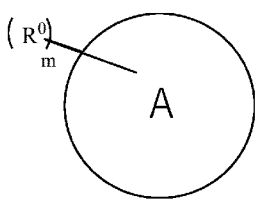
［１］

式（１Ａ）及び式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している多環ポリフェノール樹脂を含む、膜形成用組成物。

[化1]



（１Ａ）



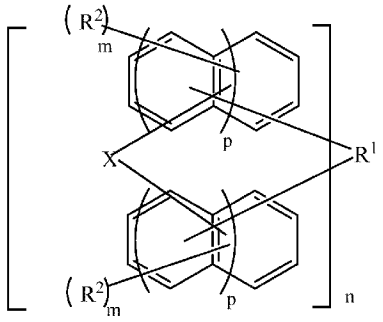
（１Ｂ）

（式（１Ａ）中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Ｙは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Ｘが無架橋であるとき、Ｙは前記２ｎ価の基である。また、式（１Ｂ）中、Ａはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）中、R^0は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^0の少なくとも１つは水酸基であり、ｍは各々独立して１～９の整数である。ｎは１～４の整数であり、ｐは各々独立して０～３の整数である。）

［２］

前記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［１］に記載の膜形成用組成物。

[化2]



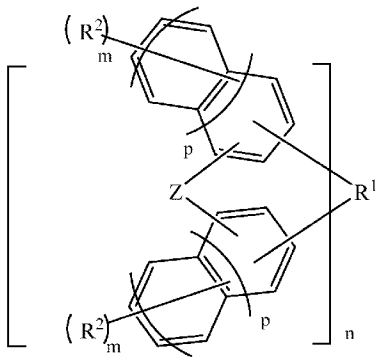
（１）

（式（１）中、Ｘ、ｍ、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、R^1は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、R^2は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。）

［３］

前記式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［２］に記載の膜形成用組成物。

[化3]



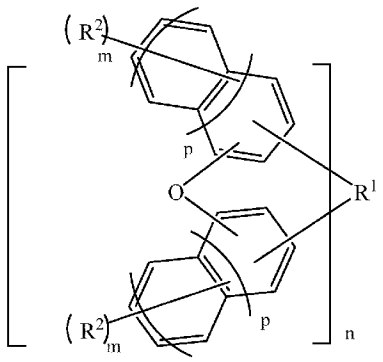
（１－１）

（式（１－１）中、Ｚは酸素原子又は硫黄原子であり、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

［４］

前記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［３］に記載の膜形成用組成物。

[化4]



（１－２）

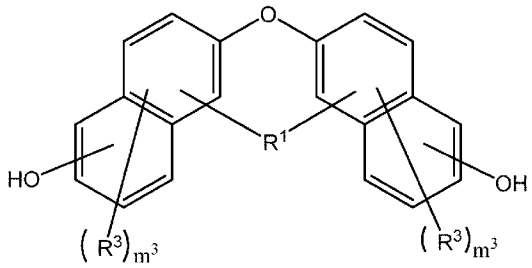
（式（１－２）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

［５］

前記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－３）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［４］に記載の膜形成用組成

物。

[化5]



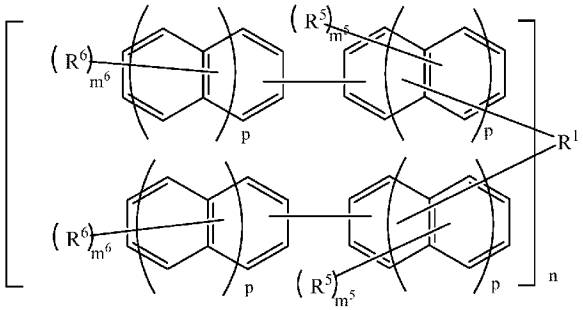
（１－３）

（上記式（１－３）中、Ｒ[1]は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ[3]は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、ｍ[3]は各々独立して、０～５の整数である。）

［６］

前記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［１］に記載の膜形成用組成物。

[化6]



（２）

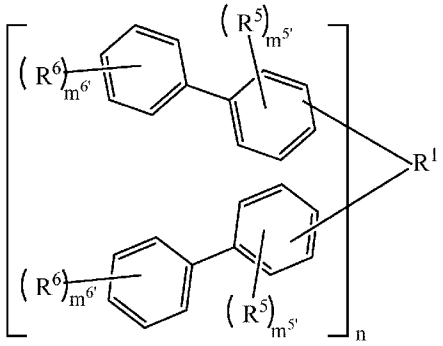
（式（２）中、Ｒ[1]は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、Ｒ[5]、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、Ｒ[6]は各々独立して水素原子、炭素数１～３４のアルキル基、炭素数６～３４のアリール基、炭素数２～３４のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～３４のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ[5]は各々独立して１～６の整数であり、ｍ[6]は各々独立

して１～７の整数であり、ここで、Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基である。）

［７］

前記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［６］に記載の膜形成用組成物。

[化7]



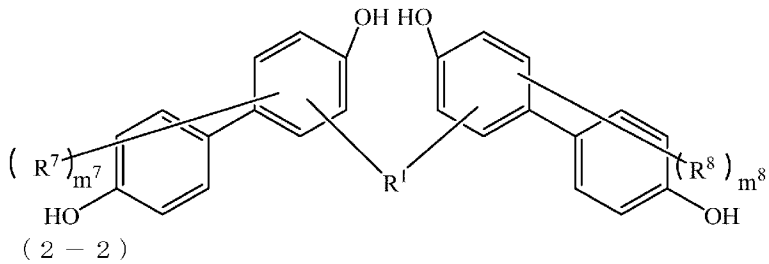
（２－１）

（式（２－１）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}及びｎは、前記式（２）において説明したものと同義であり、ｍ$^{5'}$は各々独立して１～４の整数であり、ｍ$^{6'}$は各々独立して１～５の整数であり、ここで、Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基である。）

［８］

前記式（２－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、［７］に記載の膜形成用組成物。

[化8]



（２－２）

（式（２－２）中、Ｒ^{1}は前記式（２）で説明したものと同義であり、Ｒ^{7}及びＲ^{8}は各々独立して水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよ

い炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ^{7}及びｍ^{8}は各々独立して０～７の整数である。）

［９］

前記多環ポリフェノール樹脂が、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有する、［１］～［８］のいずれかに記載の膜形成用組成物。

［１０］

前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド類又はケトン類である、［９］に記載の膜形成用組成物。

［１１］

前記多環ポリフェノール樹脂の重量平均分子量が４００～１００００００である、［１］～［１０］のいずれかに記載の膜形成用組成物。

［１２］

前記Ｒ^{1}が、Ｒ^{A}－Ｒ^{B}で表される基であり、ここで、当該Ｒ^{A}はメチン基であり、当該Ｒ^{B}は置換基を有していてもよい炭素数が６～３０のアリール基である、［２］～［１１］のいずれかに記載の膜形成用組成物。

［１３］

前記式（１Ｂ）中のＡが、縮合環である、［１］～［１２］のいずれかに記載の膜形成用組成物。

［１４］

［１］～［１３］のいずれかに記載の膜形成用組成物からなる、レジスト組成物。

［１５］

溶媒、酸発生剤及び酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、［１４］に記載のレジスト組成物。

［１６］

［１４］又は［１５］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。

［１７］

［１］～［１３］のいずれかに記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、

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

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

［１８］

前記固形分１００質量％に対する、前記前記多環ポリフェノール樹脂と、前記ジアゾナフトキノン光活性化合物と、その他の任意成分と、の含有量比が、多環ポリフェノール樹脂／ジアゾナフトキノン光活性化合物／その他の任意成分として、１～９９質量％／９９～１質量％／０～９８質量％である、［１７］に記載の感放射線性組成物。

［１９］

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、［１７］又は［１８］に記載の感放射線性組成物。

［２０］

［１７］～［１９］のいずれか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。

［２１］

［１７］～［１９］のいずれか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。

［２２］

［１］～［１３］のいずれかに記載の膜形成用組成物からなる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

［２３］

溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、［２２］に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

［２４］

［２２］又は［２３］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］

［２２］又は［２３］に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程と、

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

を有する、レジストパターン形成方法。

［２６］

［２２］又は［２３］に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、

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

前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程と、

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

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

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

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

を有する、回路パターン形成方法。

［２７］

［１］～［１３］のいずれかに記載の膜形成用組成物からなる、光学部材形成用組成物。

［２８］

溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、［２７］に記載の光学部材形成用組成物。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、耐熱性及び／又はエッチング耐性及び／又は光学特性に優れる、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物及びリソグラフィー用下層膜形成用組成物、並びに、これらを用いたアモルファス膜の製造方法、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法及び回路パターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

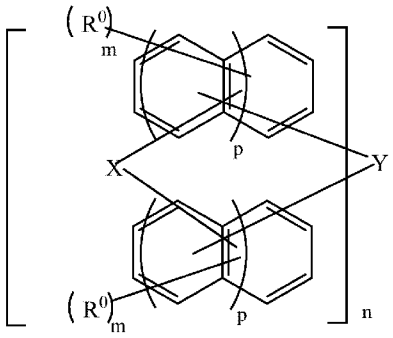
[0017] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0018] ［膜形成用組成物］

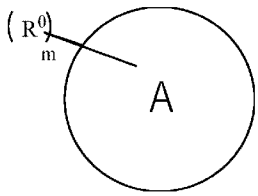
本実施形態の膜形成用組成物は、多環ポリフェノール樹脂を含有する。本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の膜形成用組成物は、このように構成されていることから、優れた耐

熱性及びエッチング耐性を発揮できる。

[化9]



（１Ａ）



（１Ｂ）

（式（１Ａ）中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Ｙは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Ｘが無架橋であるとき、Ｙは前記２ｎ価の基である。また、式（１Ｂ）中、Ａはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）中、Ｒ^{0}は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、Ｒ^{0}の少なくとも１つは水酸基であり、ｍは各々独立して１～９の整数である。ｎは１～４の整数であり、ｐは各々独立して０～３の整数である。）

[0019] 本明細書における「膜」とは、例えば、リソグラフィー用膜や光学部品等（ただし、これらに限定されるものではない。）に適用されうるものを意味し、そのサイズや形状は特に限定されず、典型的には、リソグラフィー用膜や光学部品として一般的な形態を有するものである。すなわち、「膜形成用組成物」とは、このような膜の前駆体であり、その形態及び／又は組成において、当該「膜」とは明確に区別されるものである。また、「リソグラフィー用膜」とは、例えば、レジスト用永久膜、リソグラフィー用下層膜等のリソグラフィー用途の膜を広く包含する概念である。

[0020] （多環ポリフェノール樹脂）

本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、以下に限定されないが、典型的には、下記（１）～（４）の特性を有する。

（１）本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、有機溶媒（特に安全溶媒）に対する優れた溶解性を有する。このため、例えば、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂をリソグラフィー用膜形成材料として用いると、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りリソグラフィー用膜を形成できる。

（２）本実施形態における多環ポリフェノール樹脂では、炭素濃度が比較的高く、酸素濃度が比較的低い。また、分子中にフェノール性水酸基を有するため、硬化剤との反応による硬化物の形成に有用であるが、単独でも高温ベーク時にフェノール性水酸基が架橋反応することにより硬化物を形成できる。これらに起因して、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、高い耐熱性を発現でき、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、高温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優れたリソグラフィー用膜を形成できる。

（３）本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、上記のように、高い耐熱性及びエッチング耐性を発現できるとともに、レジスト層やレジスト中間層膜材料との密着性に優れる。このため、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、レジストパターン形成性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。なお、ここでいう「レジストパターン形成性」とは、レジストパターン形状に大きな欠陥が見られず、解像性及び感度ともに優れる性質をいう。

（４）本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、芳香環密度が高いため高屈折率であり、また低温から高温までの広範囲の熱処理によっても着色が抑制され、透明性に優れることから、各種光学部品形成材料としても有用である。

[0021] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、かかる特性によりリソグラフィー用膜形成材料として好ましく適用でき、したがって本実施形態の膜

形成用組成物に上述した所望とする特性が付与されるものと考えられる。本実施形態の膜形成用組成物は、上述した多環ポリフェノール樹脂を含有するものである限り、その余の構成は特に限定されない。すなわち、いかなる任意成分をいかなる配合比率で含んでいてもよく、当該膜形成用組成物の具体的な用途に応じて適宜調整することができる。

[0022] 以下、前述の式（１Ａ）及び式（１Ｂ）について詳細に説明する。

式（１Ａ）中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示す。Ｘとしては、耐熱性の観点から、酸素原子が好ましい。

[0023] 式（１Ａ）中、Ｙは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Ｘが無架橋であるとき、Ｙは前記２ｎ価の基である。

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

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

また、前記２ｎ価の炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数６～５９のアリール基を有していてもよい。なお、Ｙはフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいてもよいが、本明細書中、「アリール基」との用語は、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含まないものとして用いる。

[0024] 本実施形態において、該２ｎ価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数６～４０のアリール基を含んでいてもよい。さらに、該２ｎ価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0025] 本実施形態において２ｎ価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、２ｎ価の基が炭素数６～６０のアリール基を有することが特に好ましい。

[0026] ２ｎ価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、$_{i}$－プロピル基、ｎ－ブチル基、$_{i}$－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

[0027] Ｒ⁰は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

ここで、Ｒ⁰の少なくとも１つは水酸基である。

[0028] 炭素数１～４０のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

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

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

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

[0029] ｍは各々独立して１～９の整数である。溶解性の観点から、１～６が好ましく、１～４がより好ましく、原料入手性の観点から、１が更に好ましい。

[0030] ｎは１～４の整数である。溶解性の観点から、１～２が好ましく、原料入手性の観点から、１が更に好ましい。

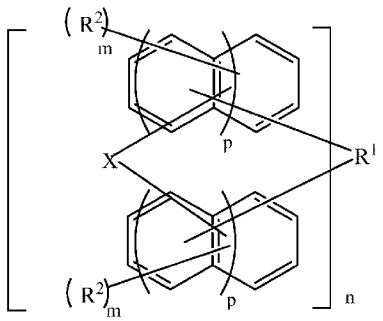
[0031] ｐは各々独立して０～３の整数である。耐熱性の観点から、１～２が好ましく、原料入手性の観点から、１が更に好ましい。

[0032] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物は、上記式（１Ａ）及び（

１Ｂ）のいずれかで表されるものを、単独で用いることもでき、また２種以上を共に用いることもできる。本実施形態において、溶媒溶解性と耐熱性の両立の観点から、上記式（１Ａ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。また、溶媒溶解性と耐熱性の両立の観点から、上記式（１Ｂ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することも好ましい。

[0033] 本実施形態において、上記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式（１）で表される化合物が好ましい。

[化10]

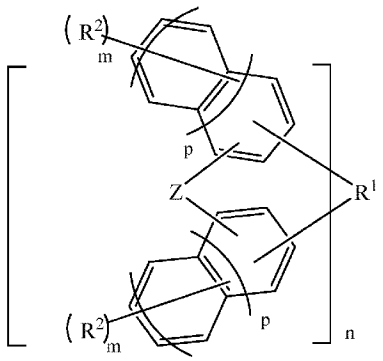


（１）

（式（１）中、Ｘ、ｍ、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、R^1は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、R^2は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。）

[0034] 前記式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、耐熱性の観点から下記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化11]

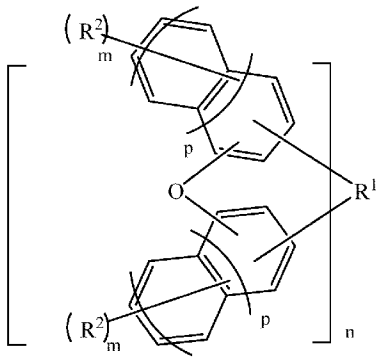


（１－１）

（式（１－１）中、Ｚは酸素原子又は硫黄原子であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

[0035] さらに、前記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、原料入手性の観点から下記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化12]

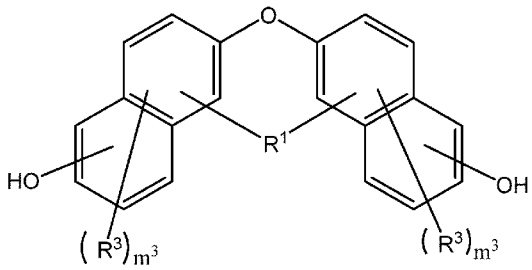


（１－２）

（式（１－２）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

[0036] さらに、前記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解性向上の観点から下記式（１－３）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化13]

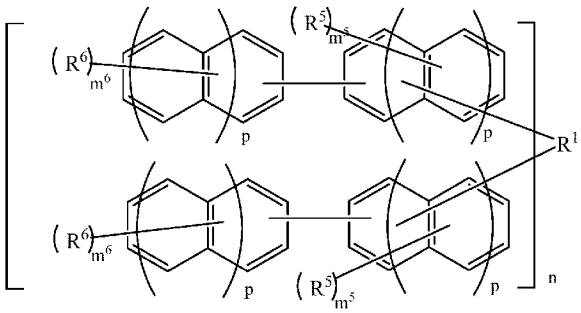


（１－３）

（上記式（１－３）中、Ｒ[1]は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ[3]は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、ｍ[3]は各々独立して、０～５の整数である。）

[0037] また、前記式（１Ａ）で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解安定性の観点から下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化14]

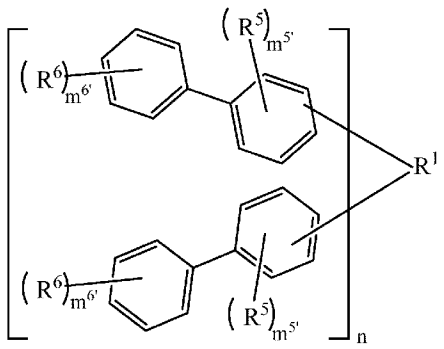


（２）

（式（２）中、Ｒ[1]は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、Ｒ[5]、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、Ｒ[6]は各々独立して水素原子、炭素数１～３４のアルキル基、炭素数６～３４のアリール基、炭素数２～３４のアルケニル基、炭素数２～３４のアルキニル基、炭素数１～３４のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ[5]は各々独立して１～６の整数であり、ｍ[6]は各々独立して１～７の整数であり、ここで、Ｒ[5]の少なくとも１つは水酸基である。）

[0038] さらに、前記式（２）で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、溶解安定性の観点から下記式（２－１）で示される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化15]



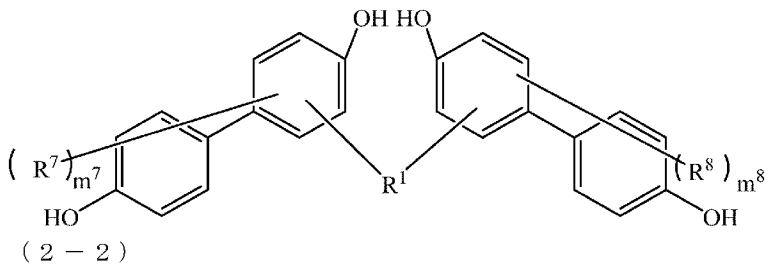
（２－１）

（式（２－１）中、R^1、R^5、R^6及びｎは、前記式（２）において説明したものと同義であり、$m^{5'}$は各々独立して１～４の整数であり、$m^{6'}$は各々独立して１～５の整数であり、ここで、R^5の少なくとも１つは水酸基である。）

[0039] 上記式（２）又は式（２－１）において、溶解安定性の観点から、R^6の少なくとも１つが水酸基であることが好ましい。

[0040] さらに、前記式（２－１）で示される芳香族ヒドロキシ化合物は、原料入手性の観点から下記式（２－２）で示される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化16]



（２－２）

（式（２－２）中、R^1は前記式（２）で説明したものと同義であり、R^7及びR^8は各々独立して水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～３４のアルキ

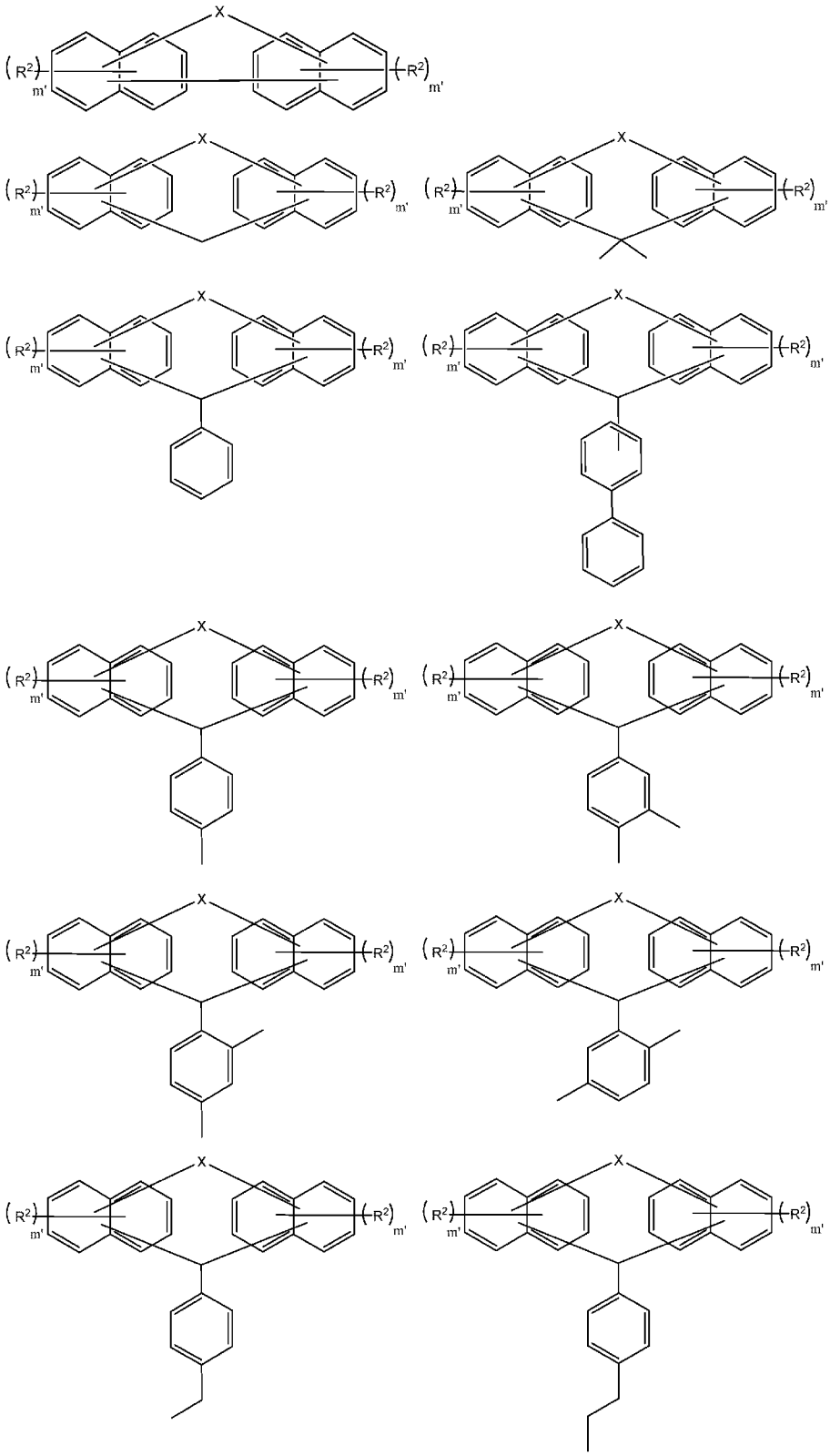
ニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ^{7}及びｍ^{8}は各々独立して０～７の整数である。）

[0041] 上記式（１）、式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（２）、式（２－１）又は式（２－２）において、更なる高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記Ｒ^{1}が、Ｒ^{A}－Ｒ^{B}で表される基であり、ここで、当該Ｒ^{A}はメチン基であり、当該Ｒ^{B}は置換基を有していてもよい炭素数が６～３０のアリール基であることが好ましい。本実施形態において、炭素数が６～３０のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基等が挙げられる。なお、前述のとおり、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基は「炭素数が６～３０のアリール基」に含まれない。

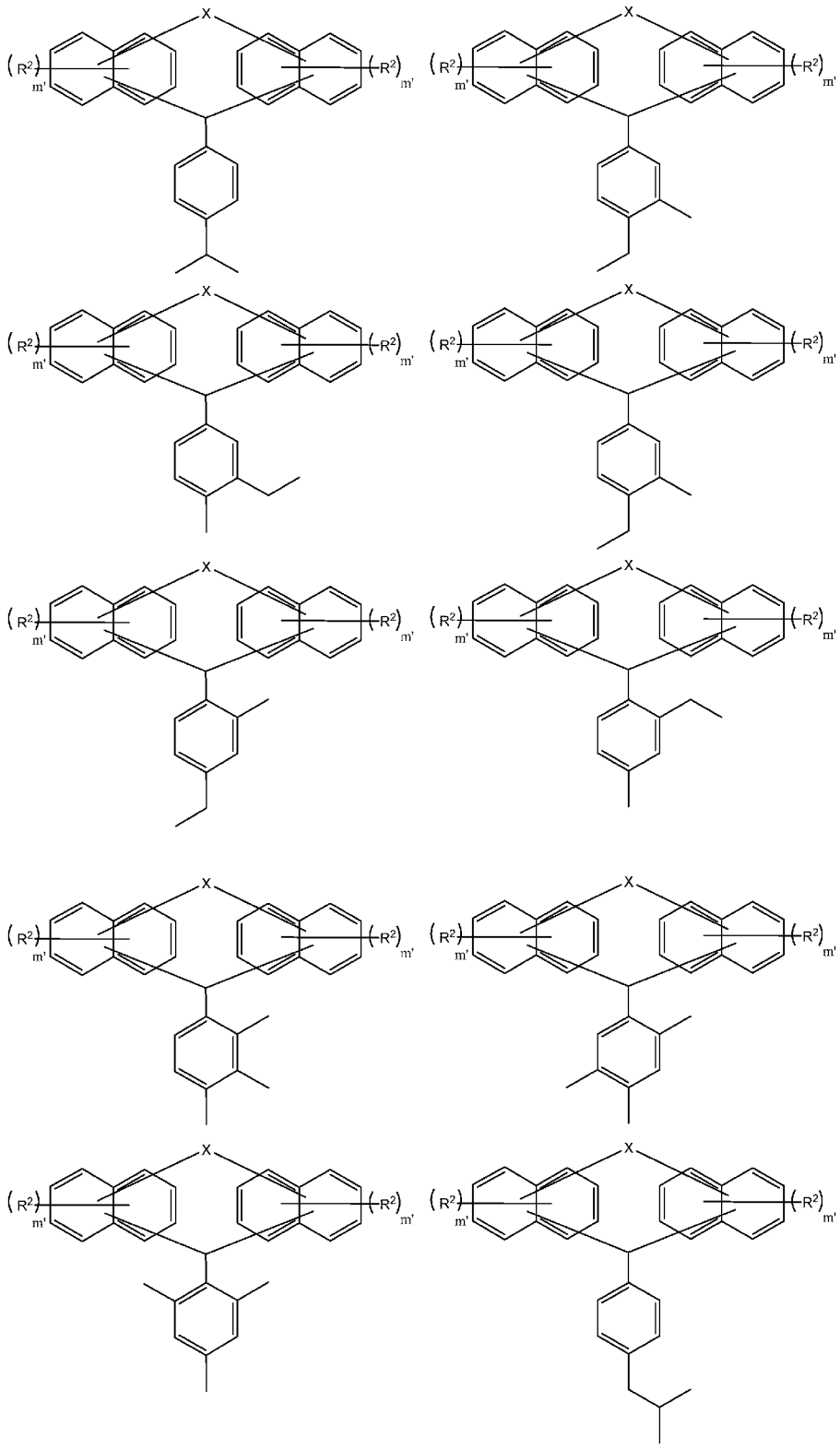
[0042] 前記式（１Ａ）、（１）、式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（２）、式（２－１）又は式（２－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0043]

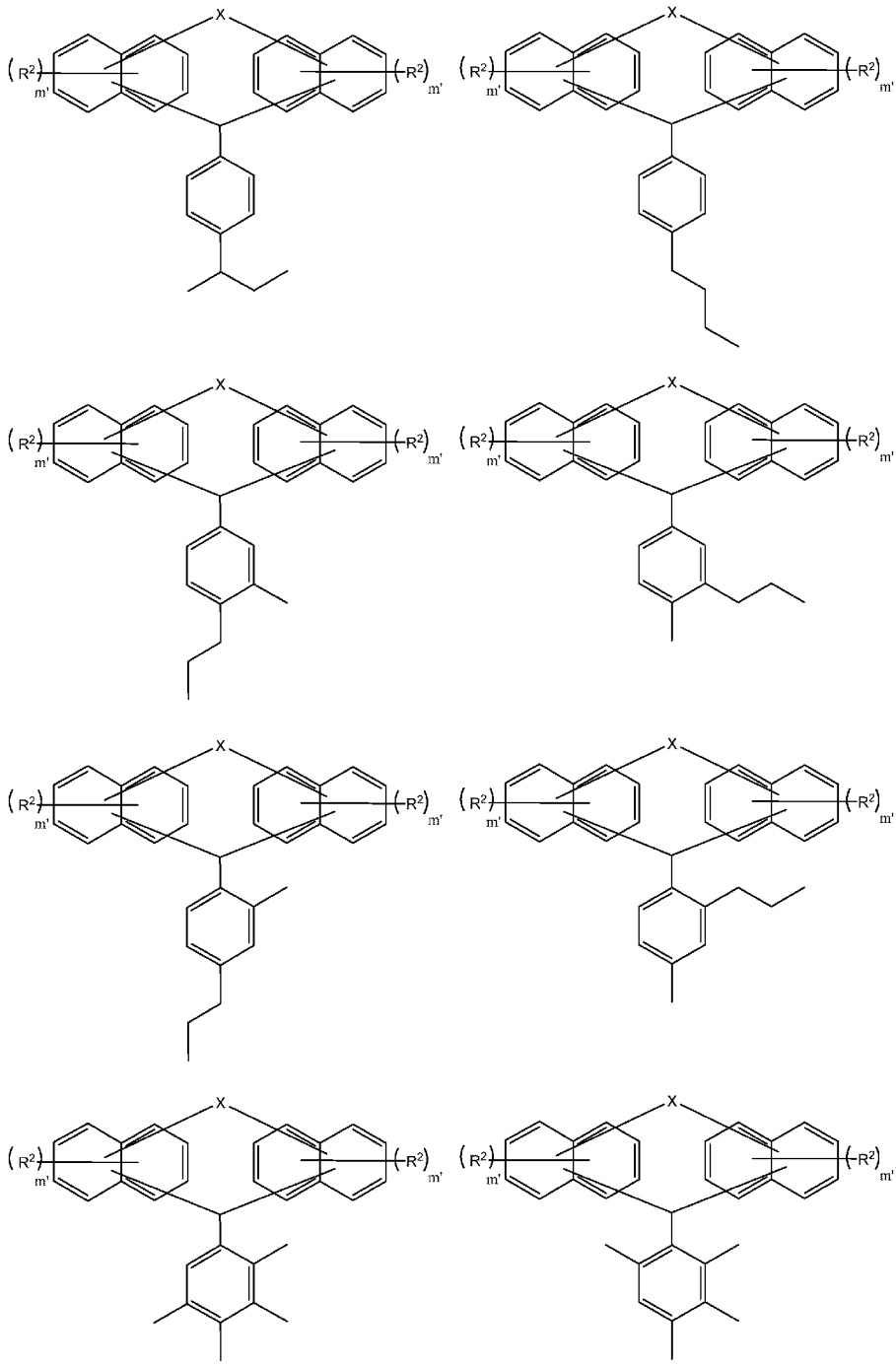
[化17]



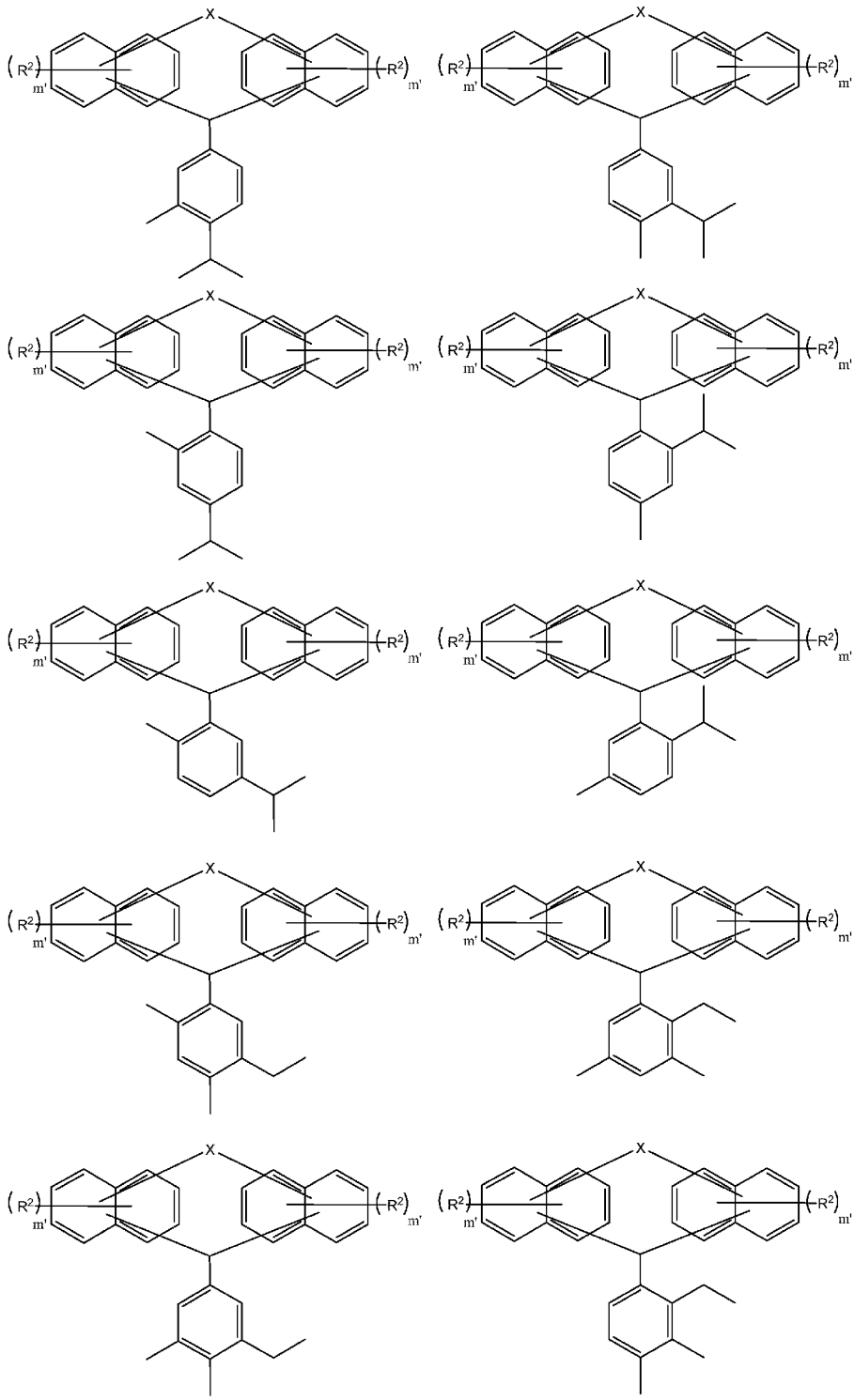
[化18]



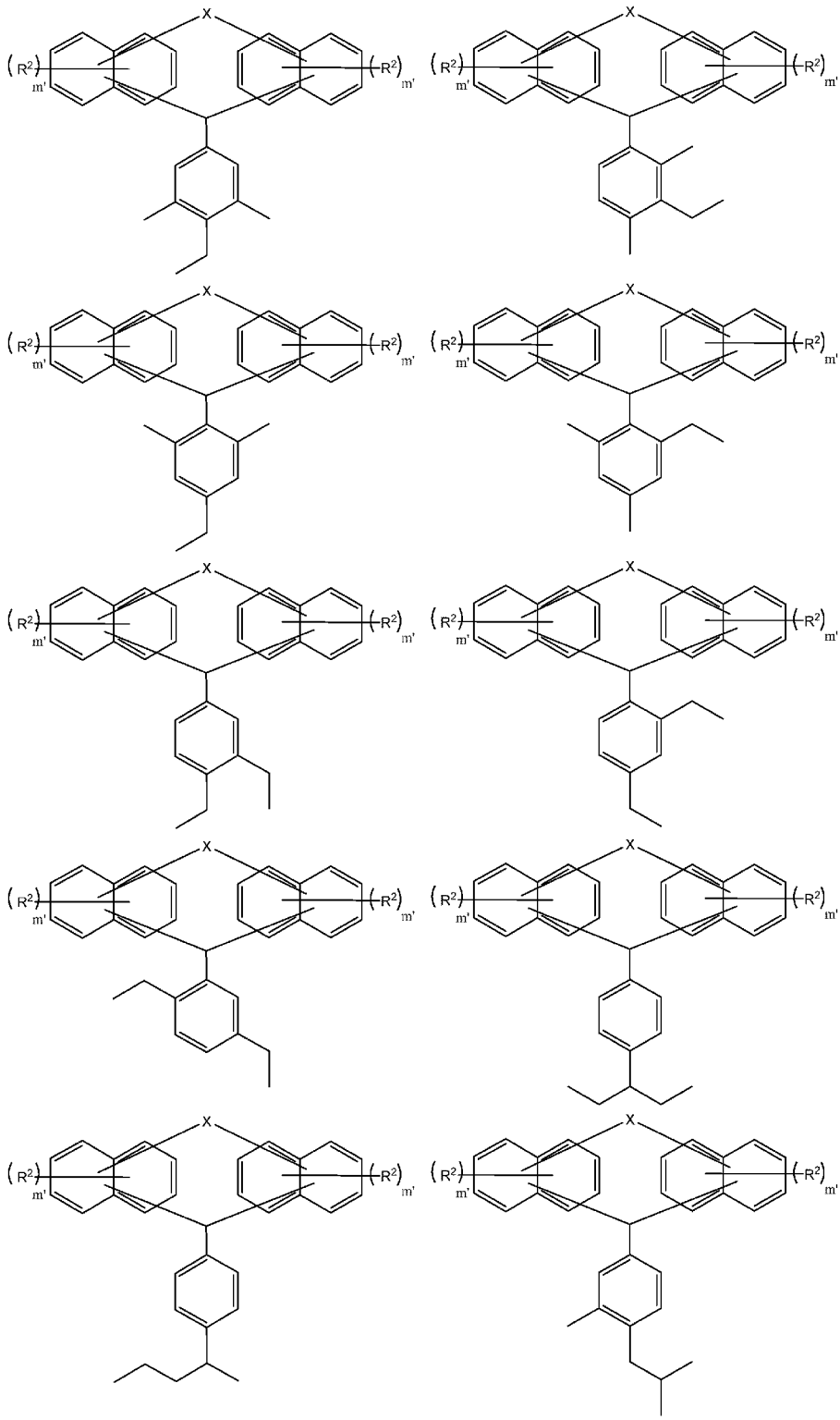
[化19]



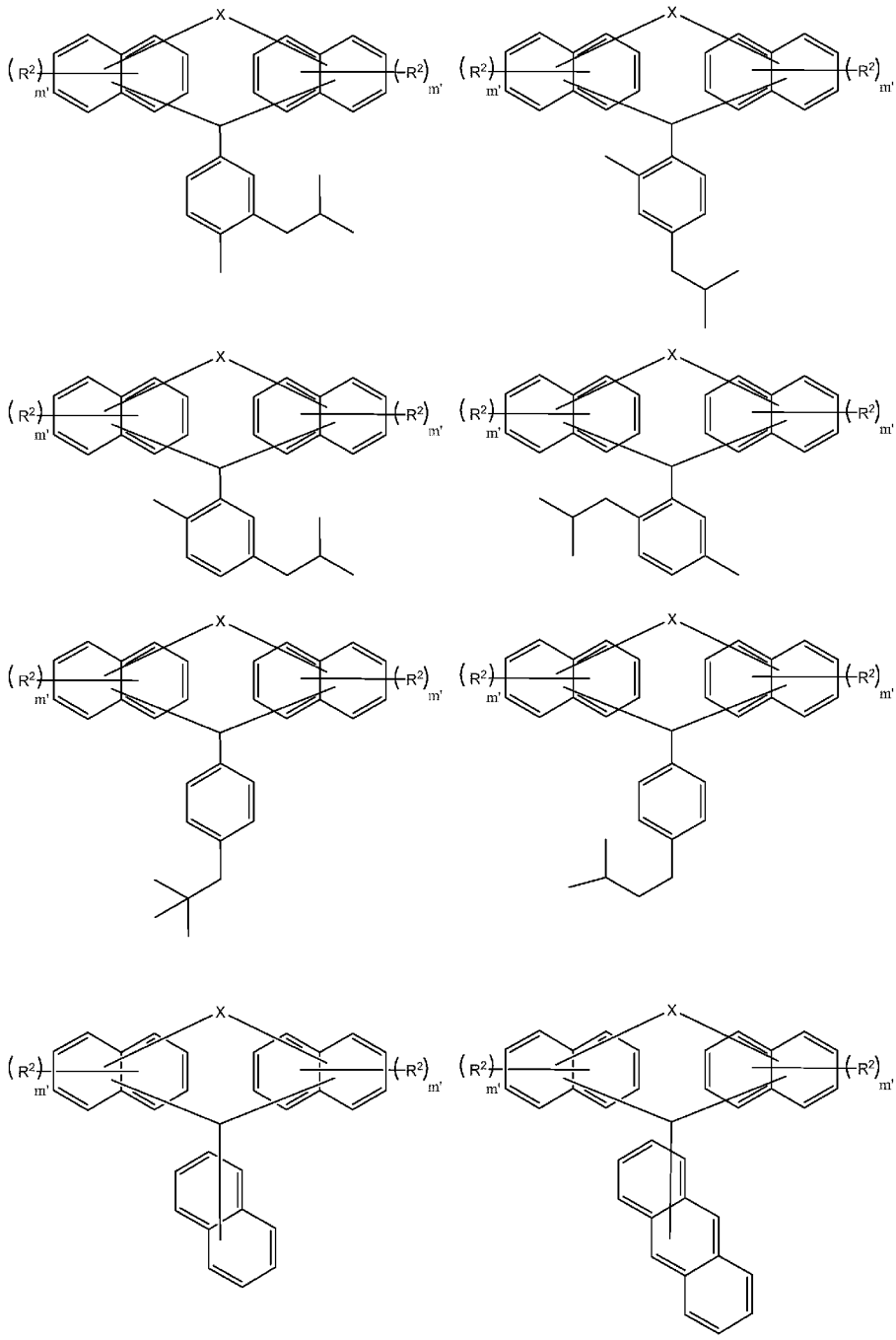
[化20]



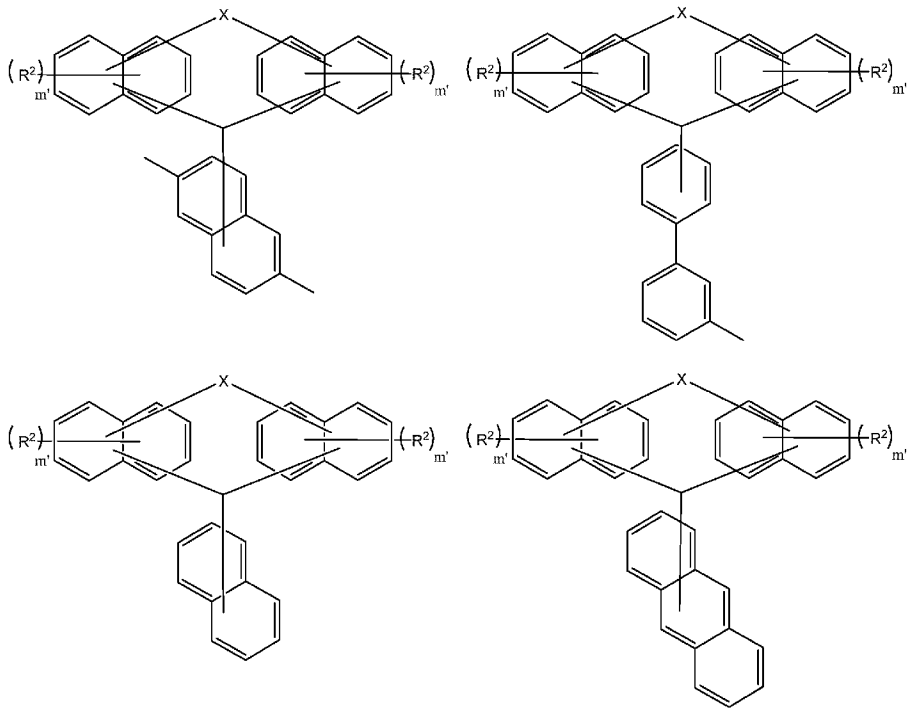
[化21]



[化22]



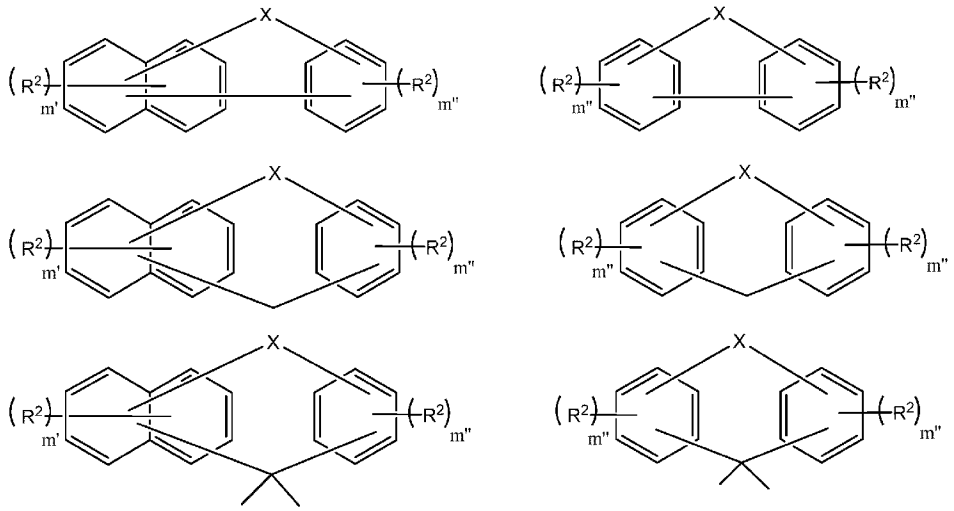
[化23]



[0044] 前記式中、R^2及びXは、上記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。

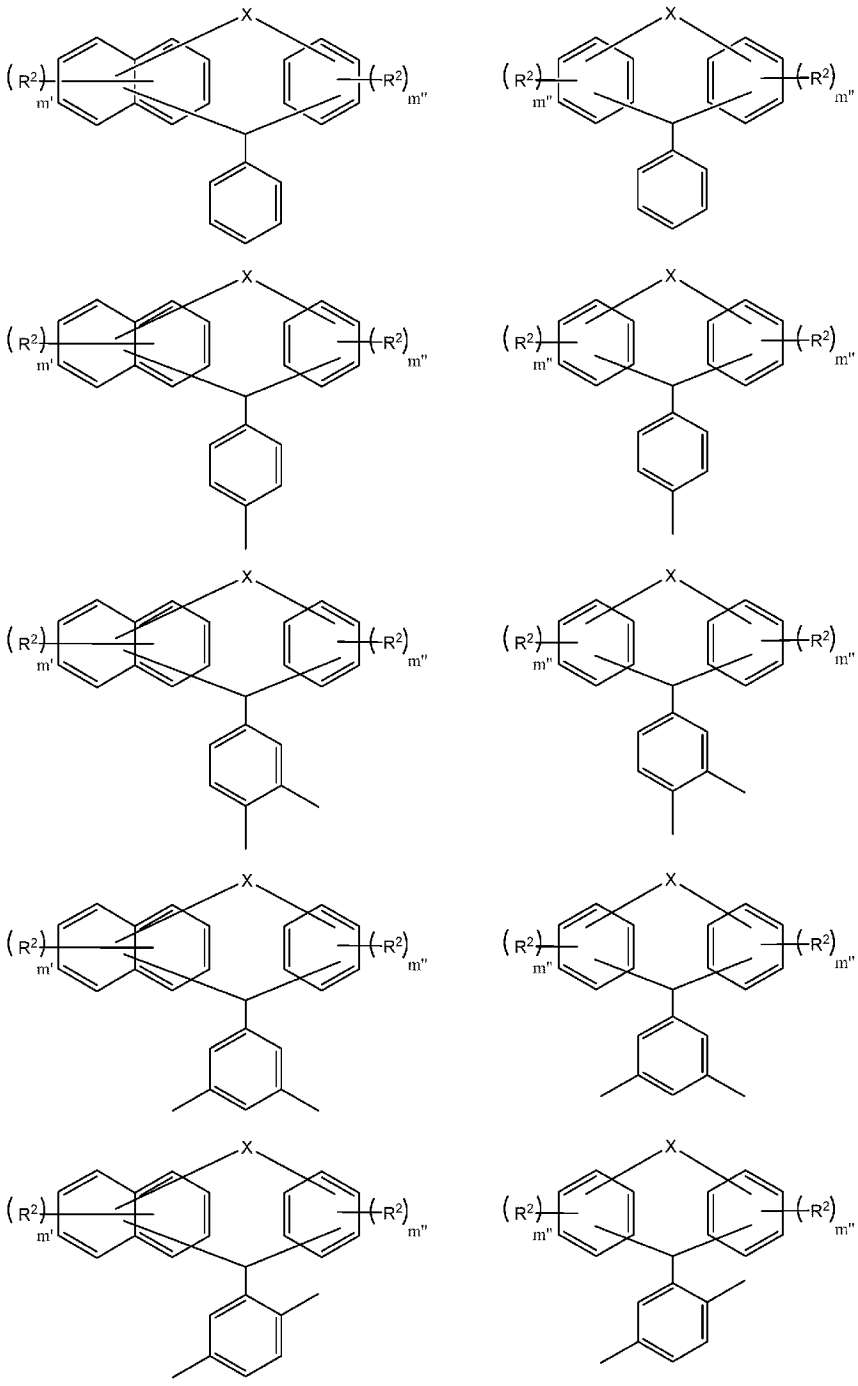
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0045] [化24]

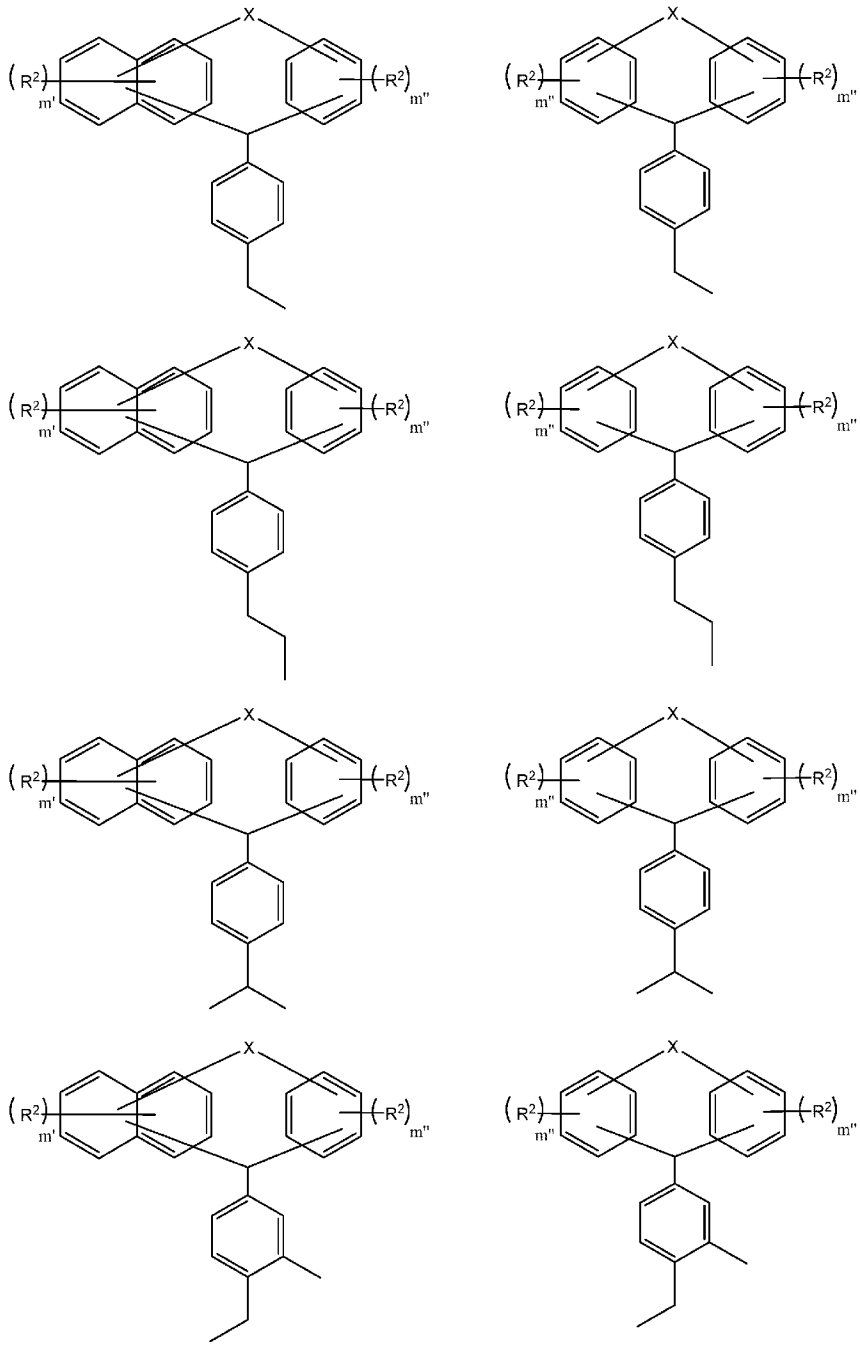


[0046]

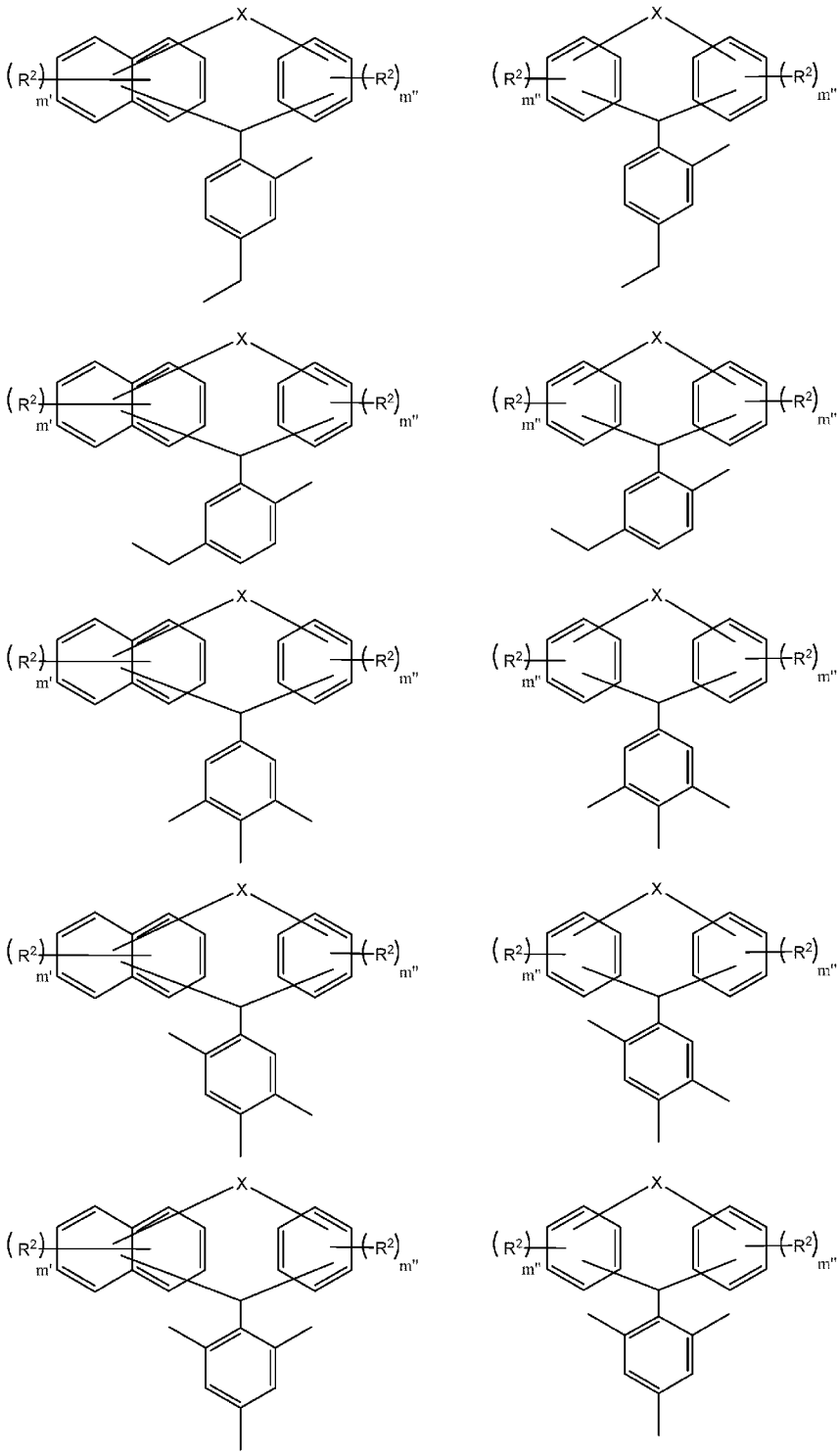
[化25]



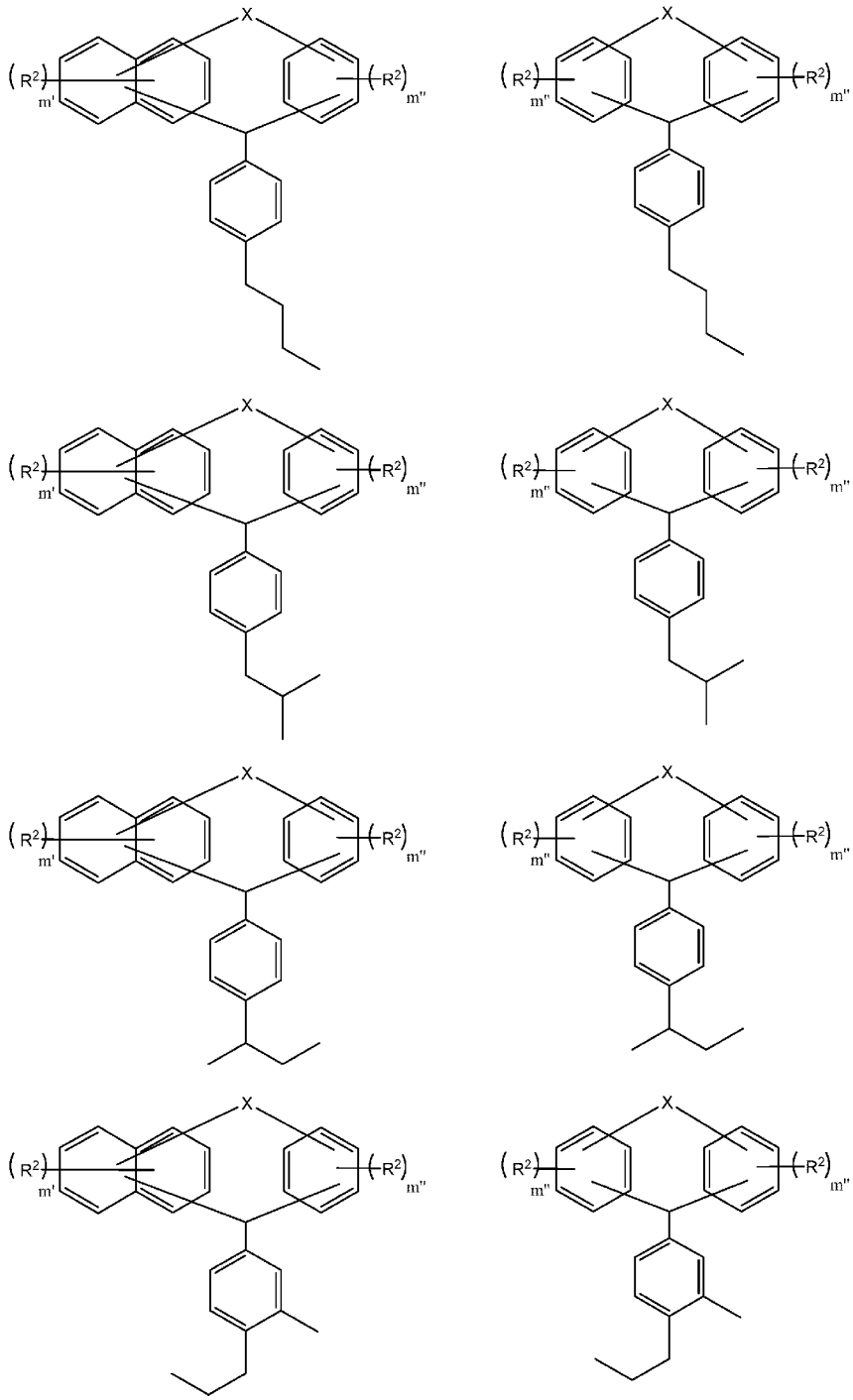
[化26]



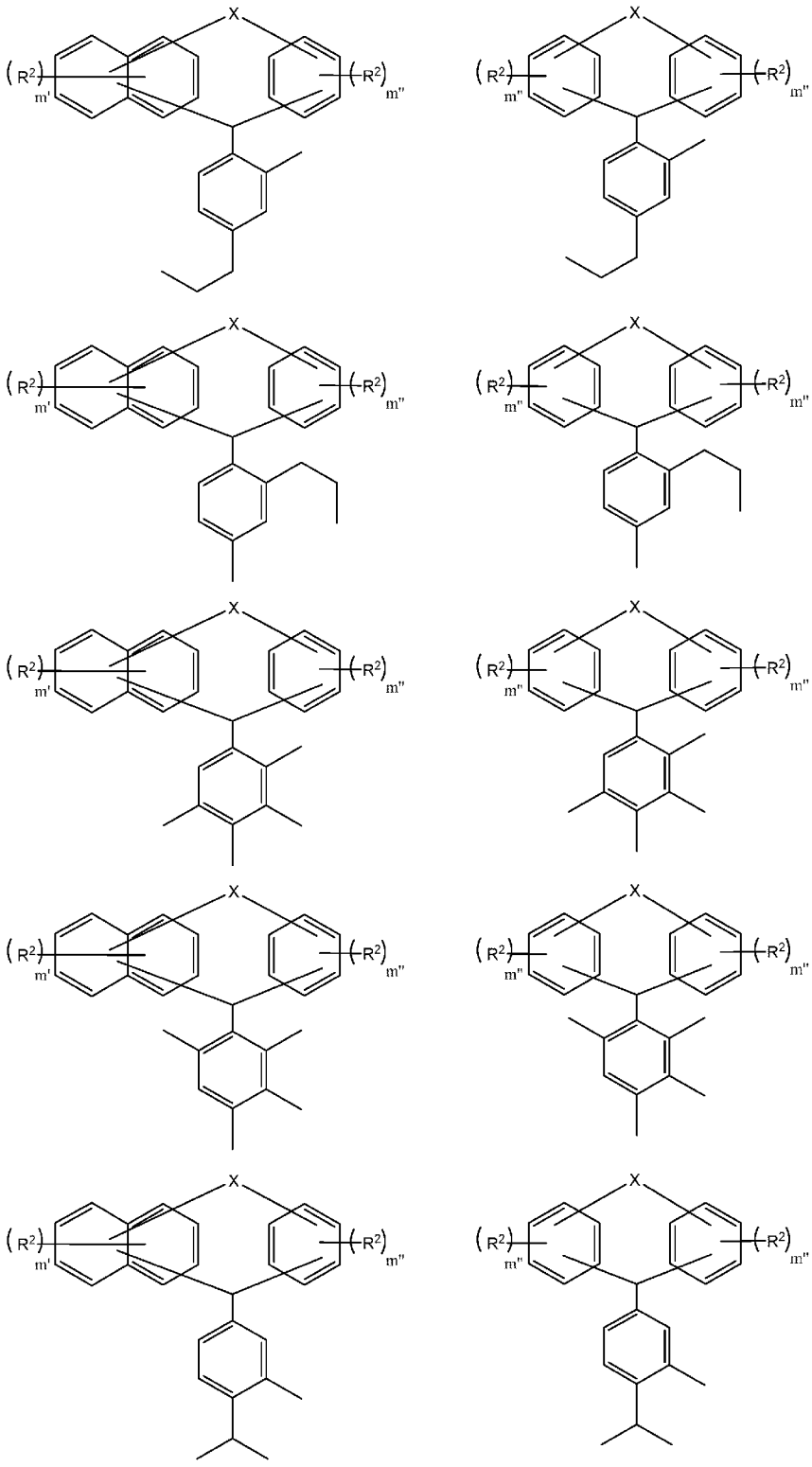
[化27]



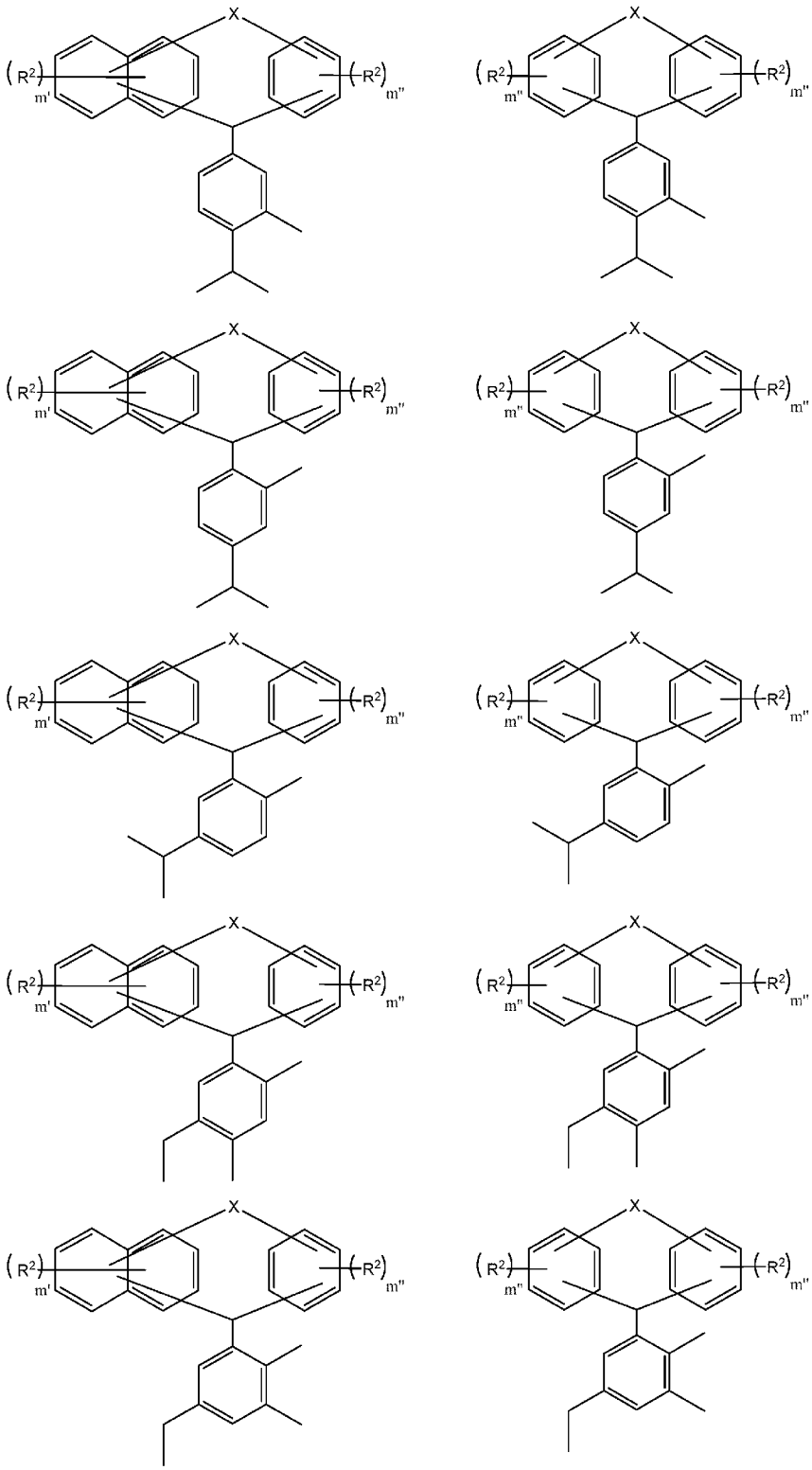
[化28]



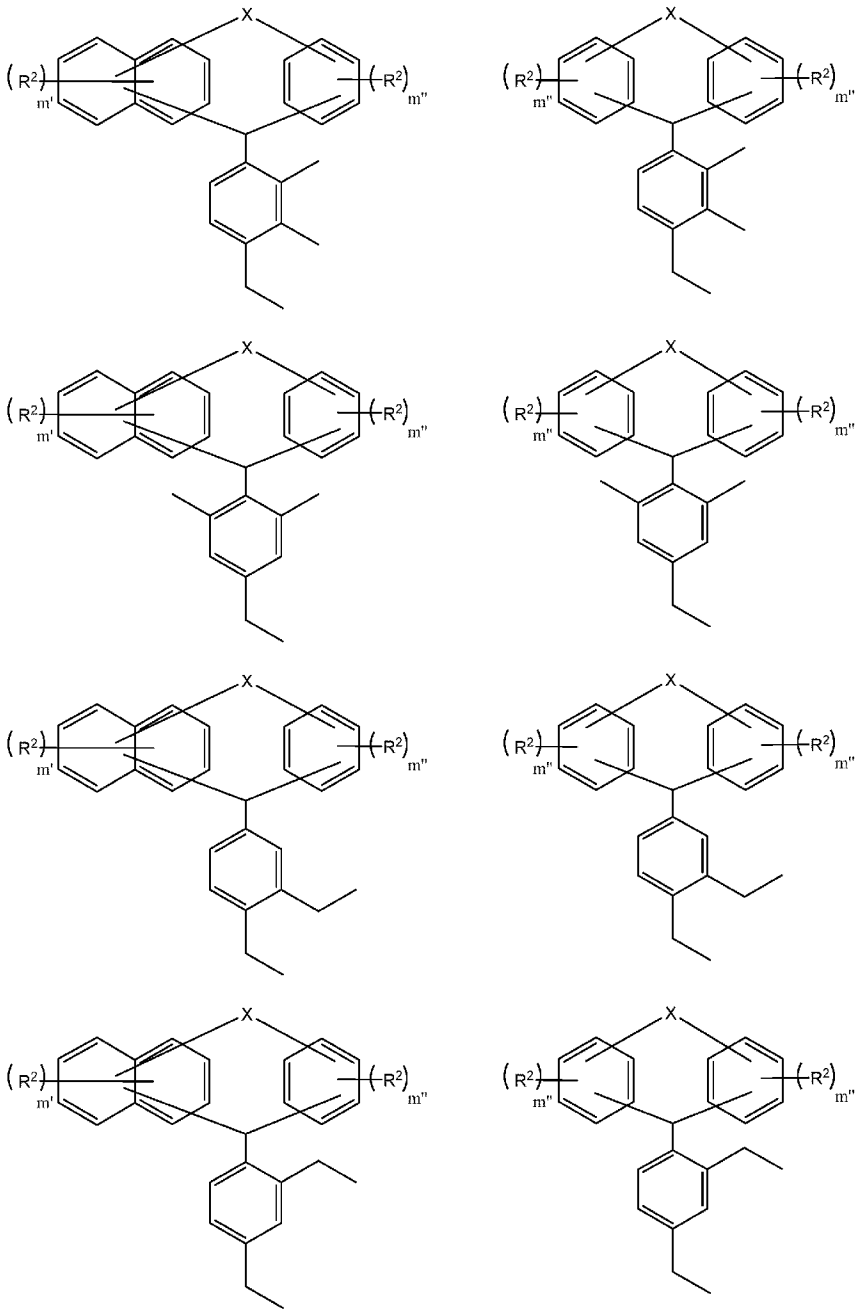
[化29]



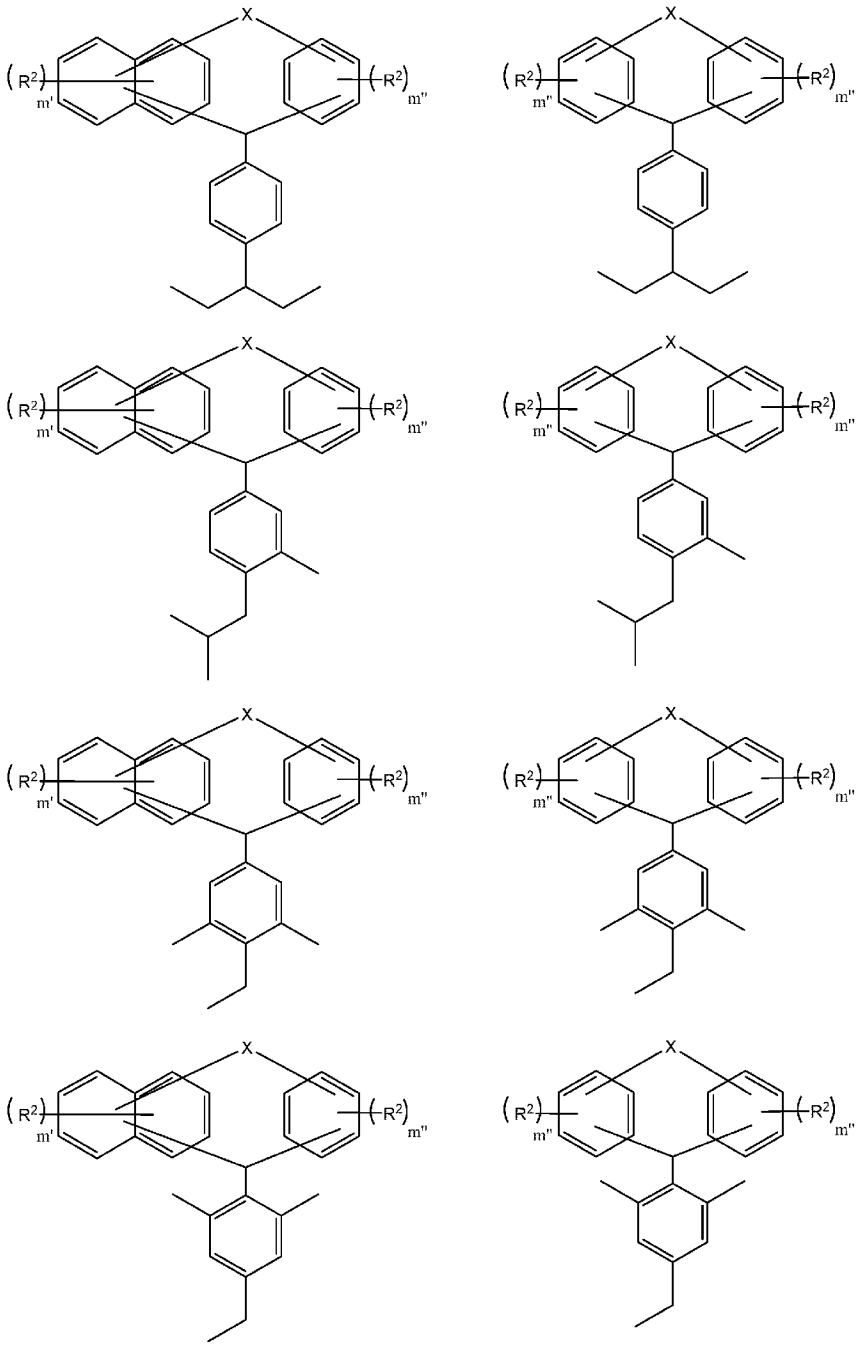
[化30]



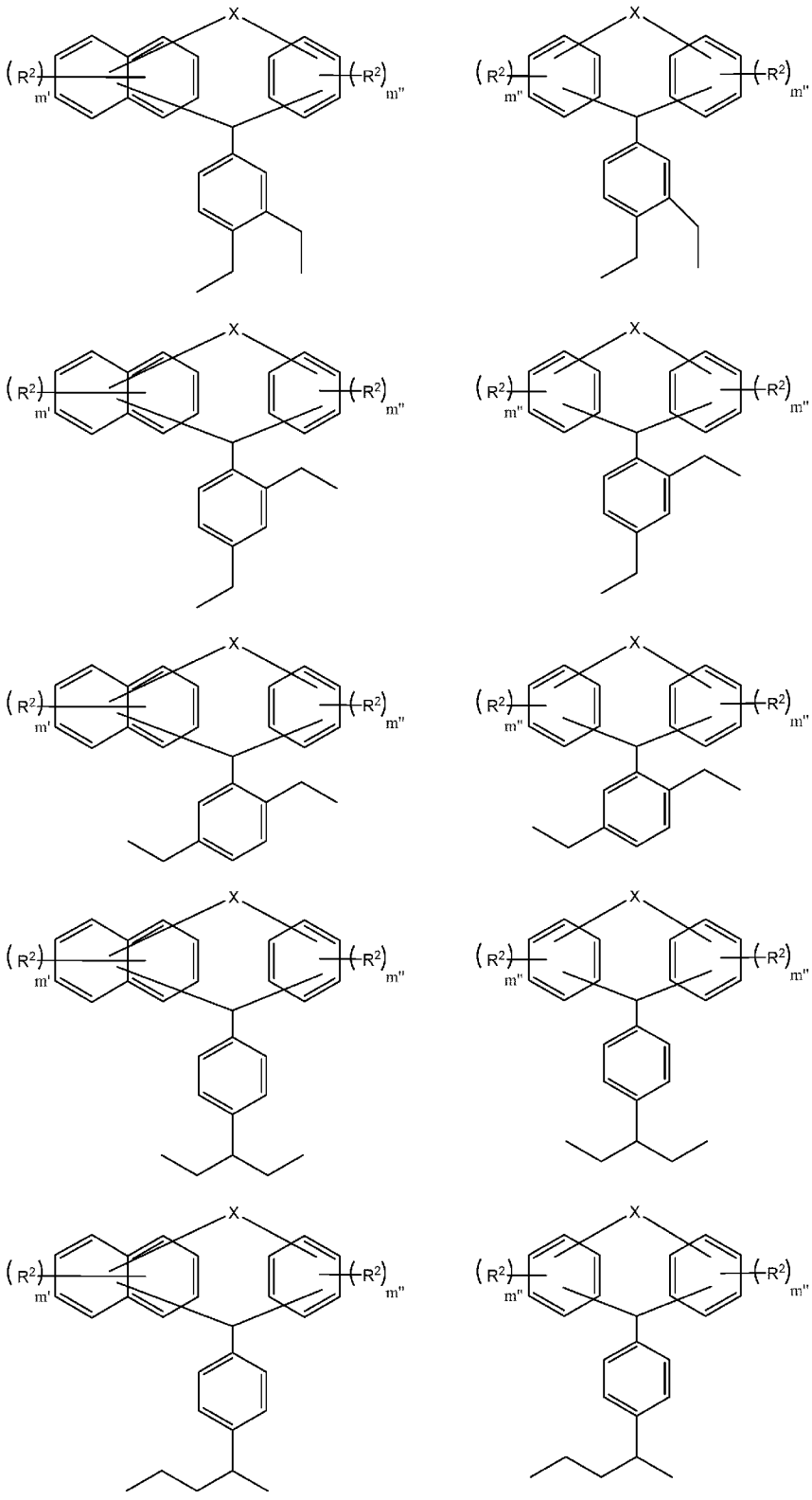
[化31]



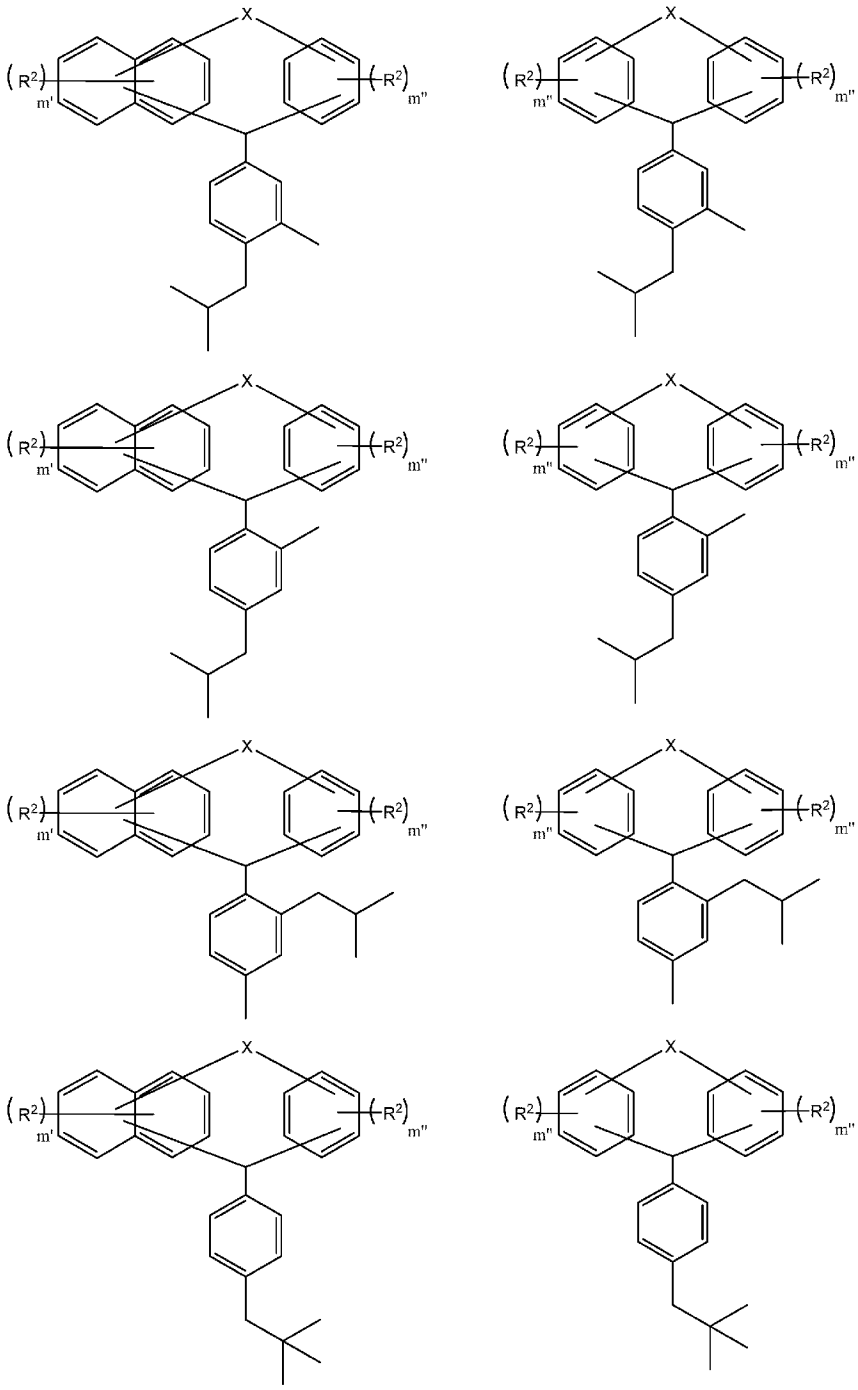
[化32]



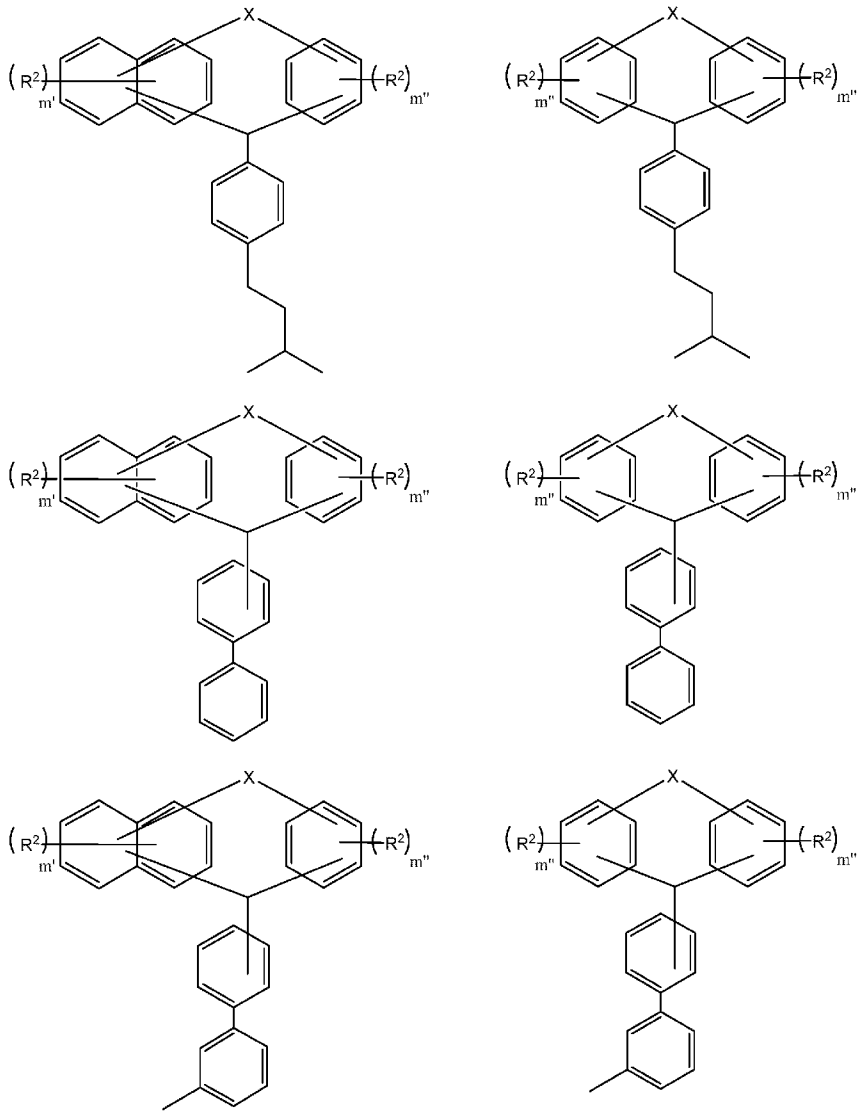
[化33]



[化34]

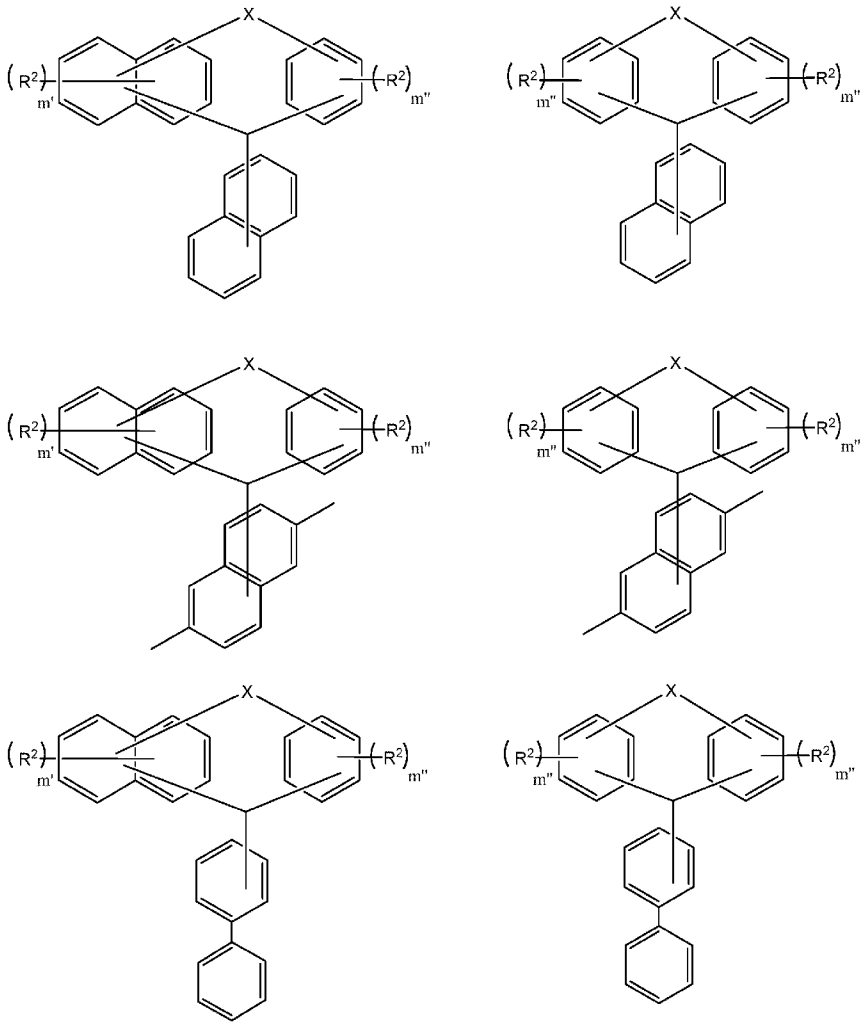


[化35]



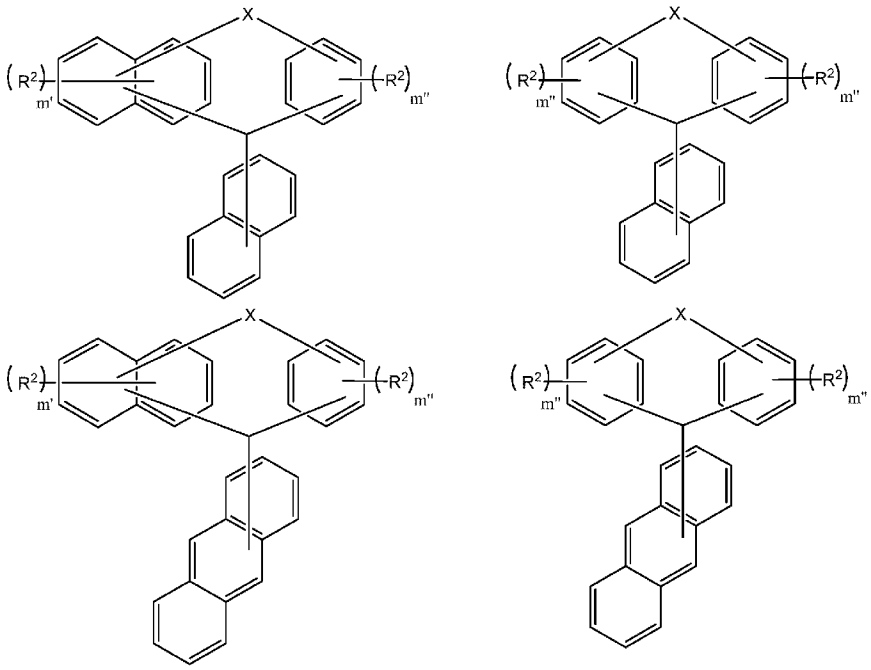
[0047]

[化36]



[0048]

[化37]



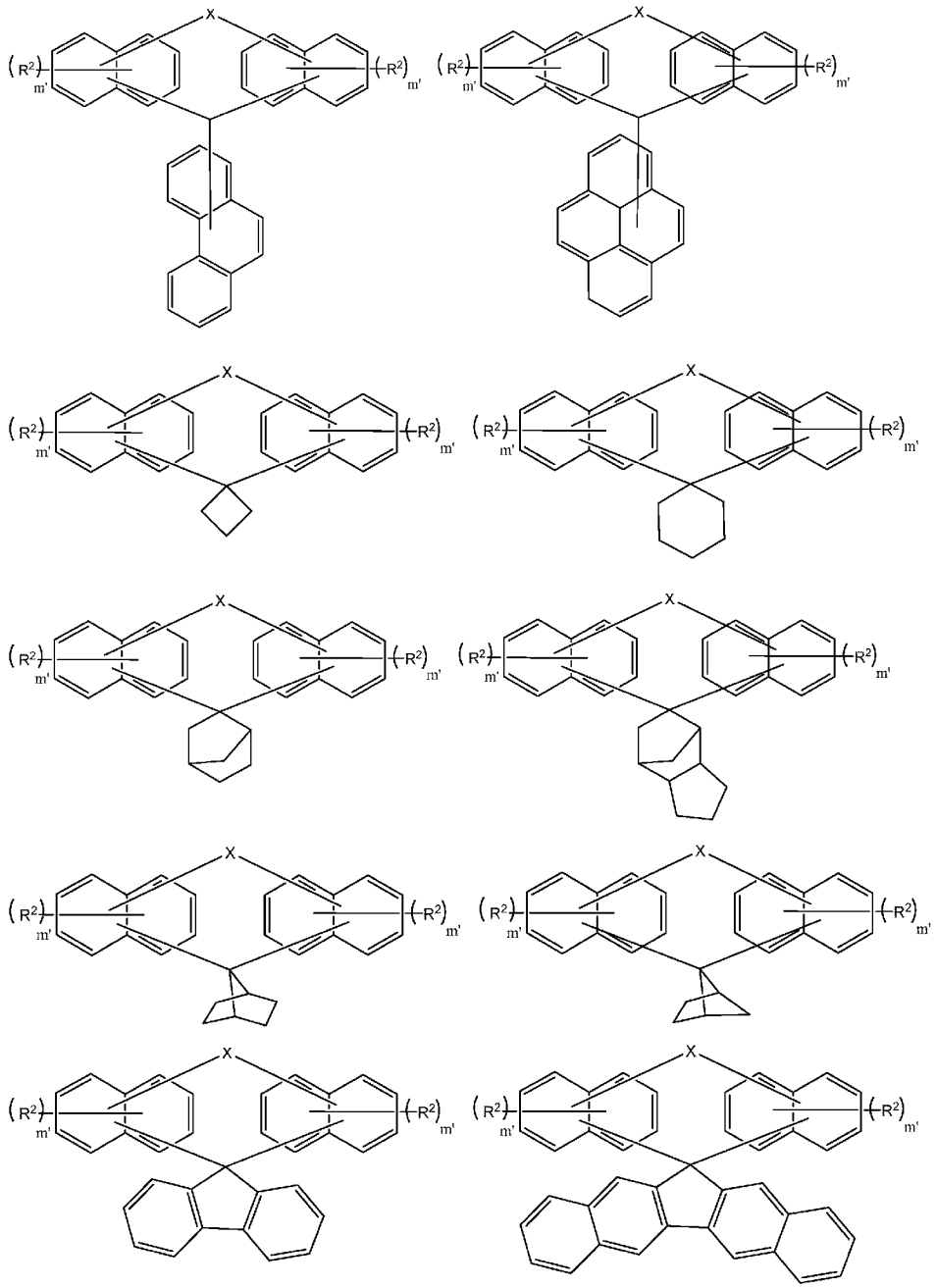
[0049] 上記式中、R^2及びXは上記式（１）で説明したものと同義である。

m´は１～７の整数であり、m´´は１～５の整数である。ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0050]

[化38]

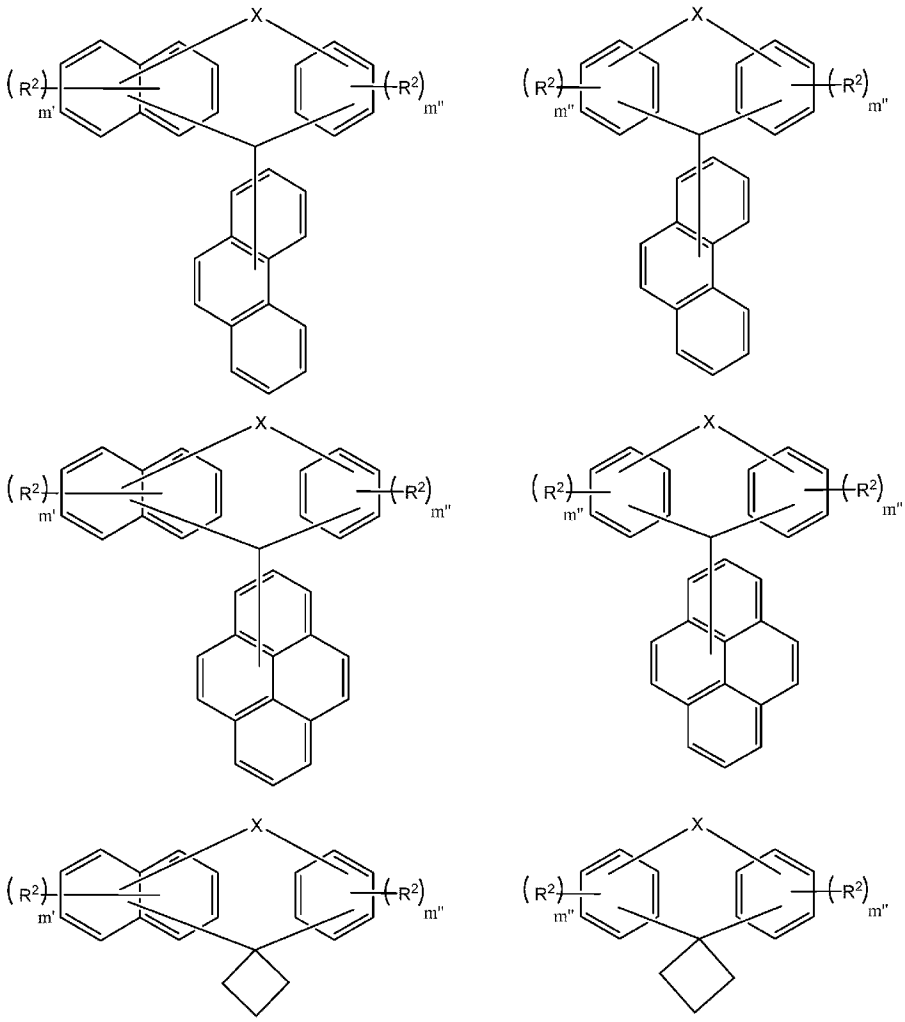


[0051] 上記式中、R²、X及びm´は、上記で説明したものと同義である。ここで、R²の少なくとも１つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

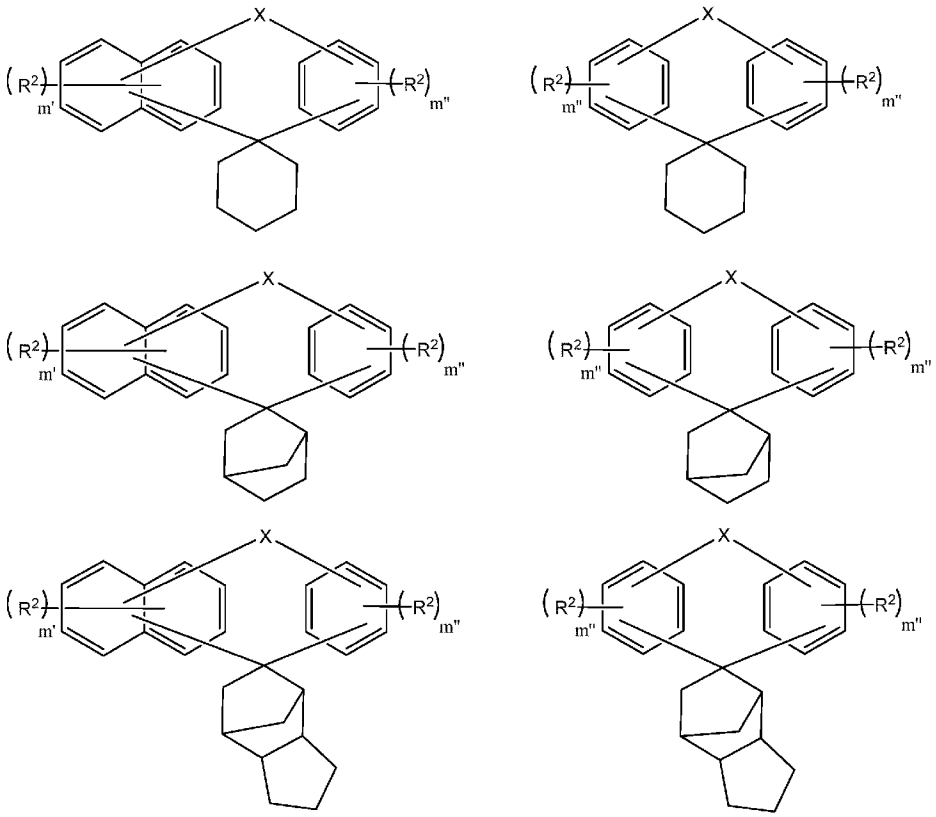
[0052]

[化39]



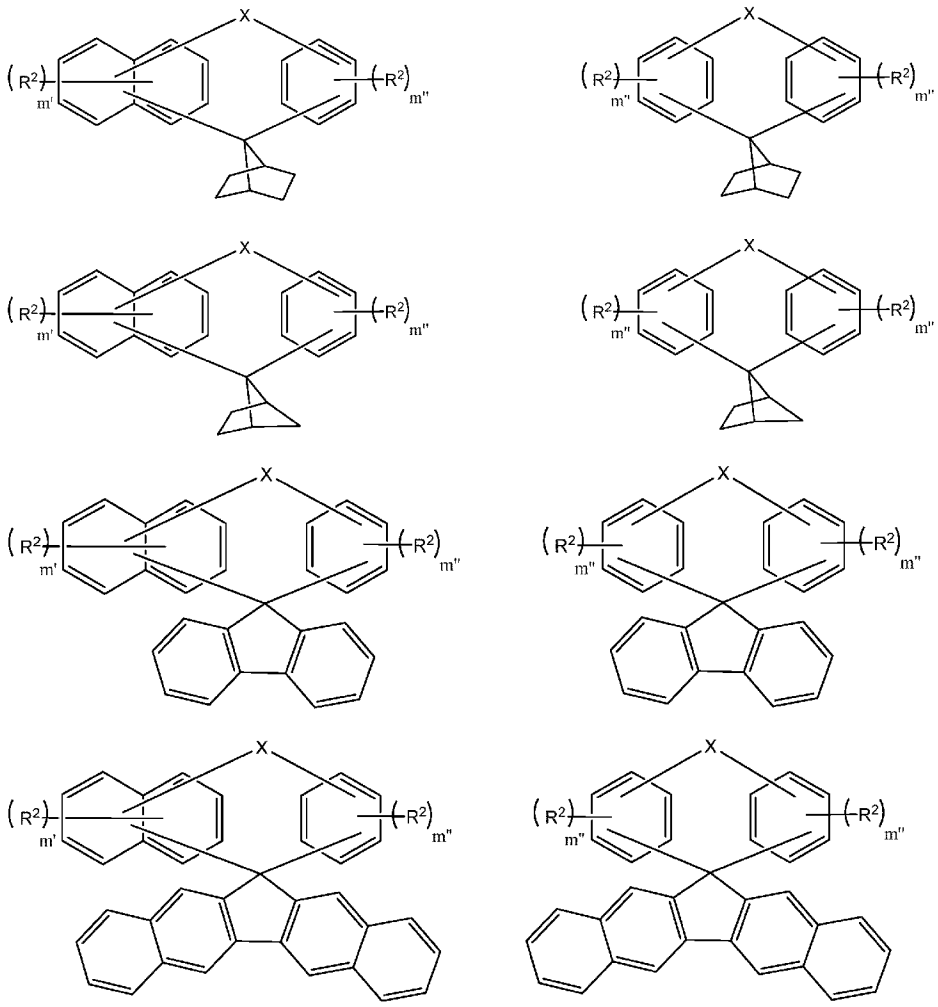
[0053]

[化40]



[0054]

[化41]

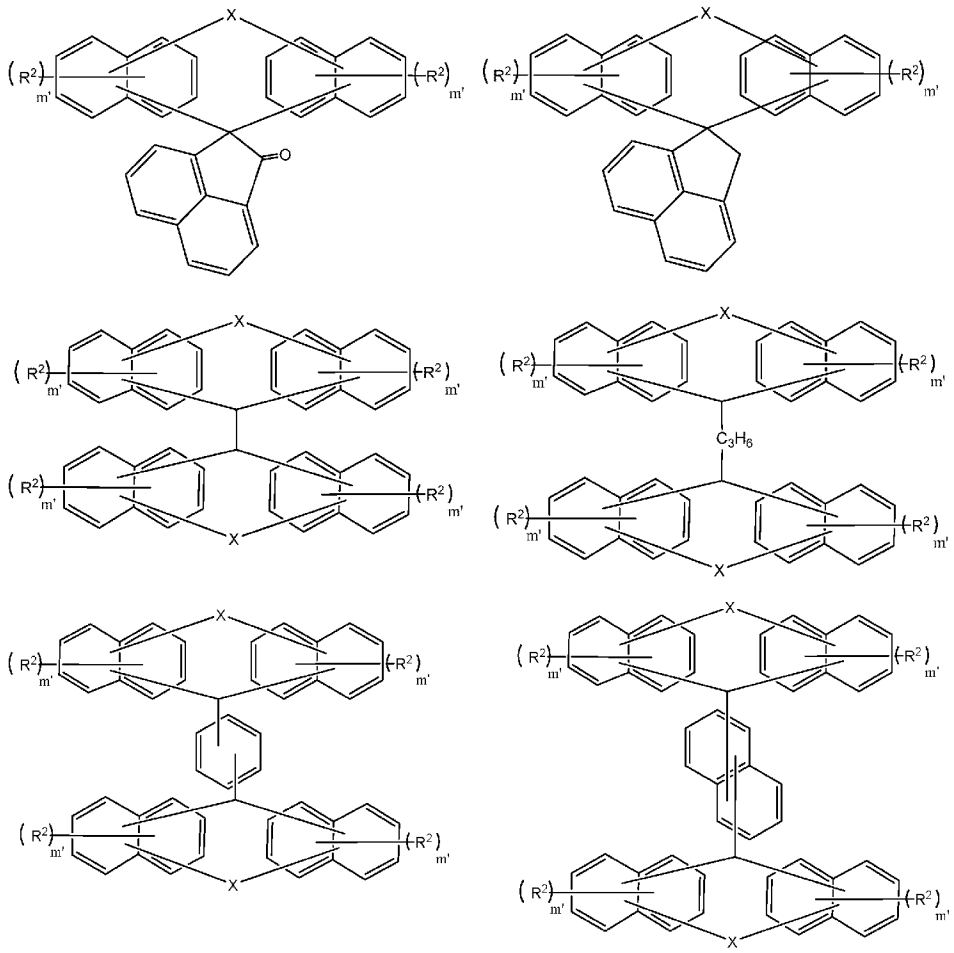


[0055] 上記式中、R^2及びXは上記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。m´´は１～５の整数である。ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0056]

[化42]

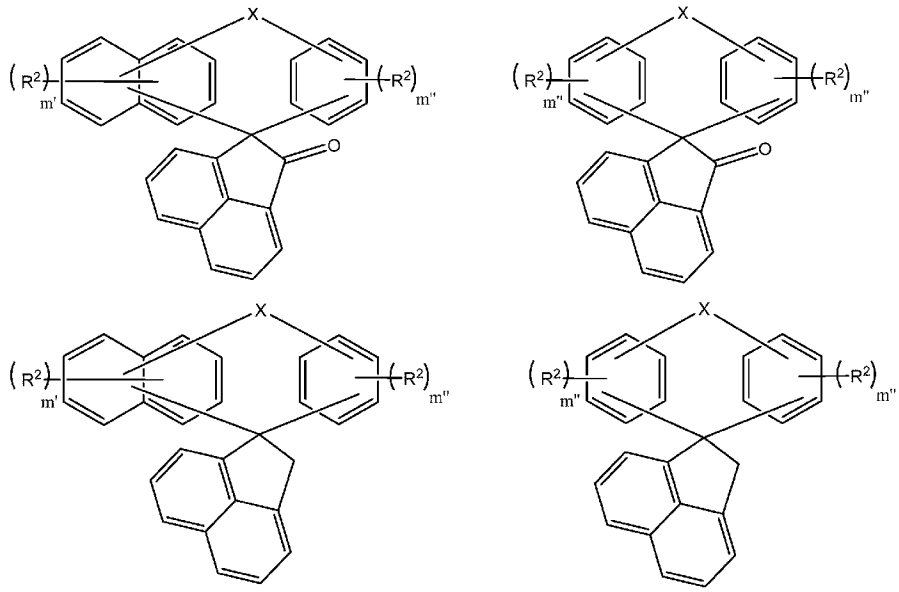


[0057] 前記式中、R²及びXは、上記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。ここで、R²の少なくとも１つは水酸基である。

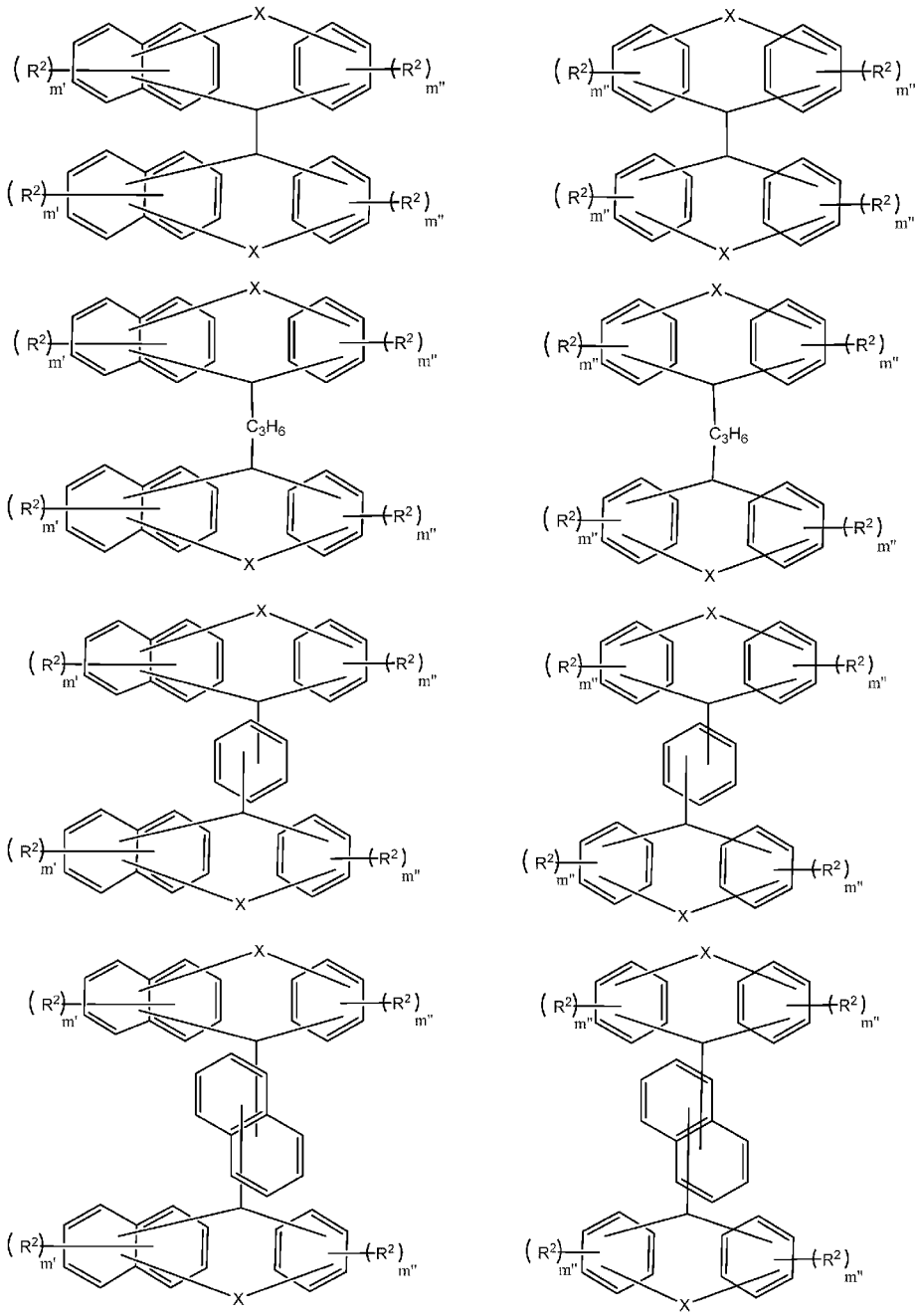
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0058]

[化43]



[化44]

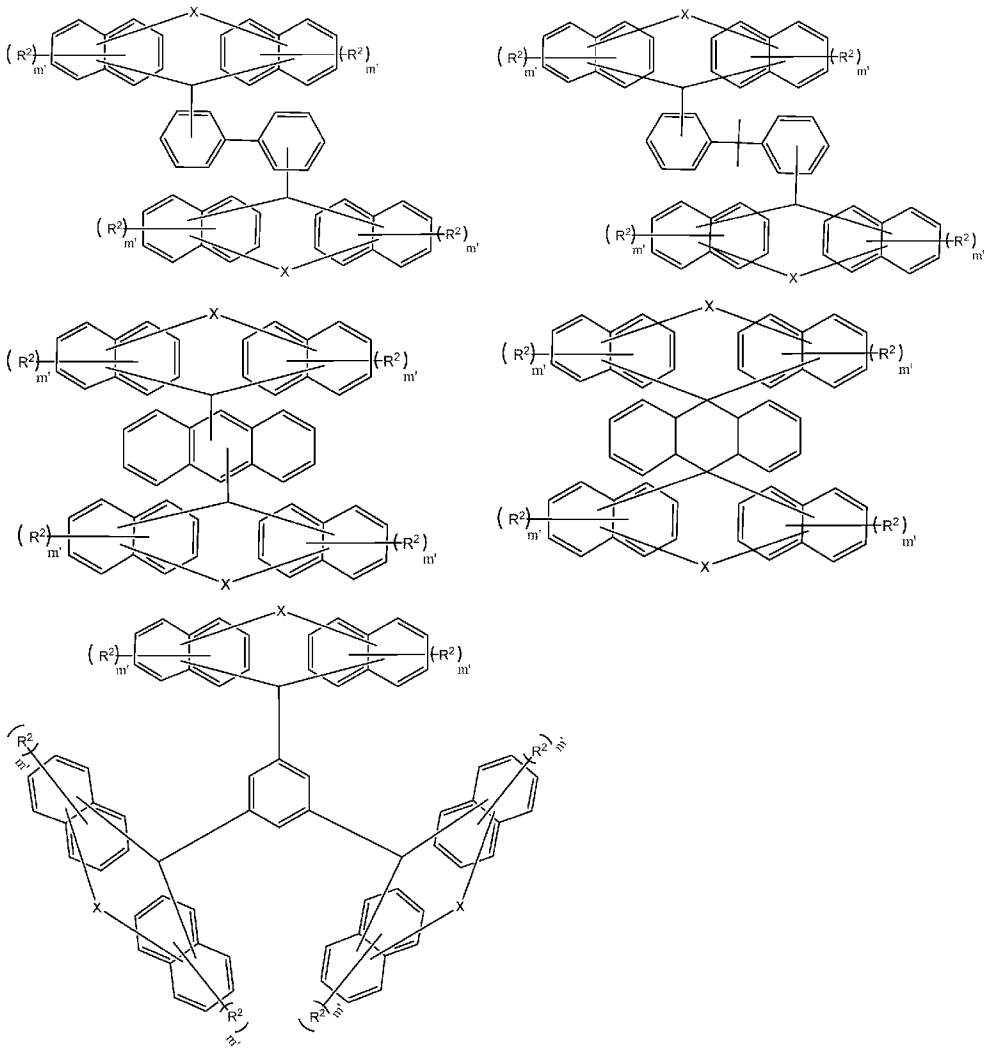


[0059] 上記式中、R²及びXは上記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。m´´は１～５の整数である。ここで、R²の少なくとも１つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0060]

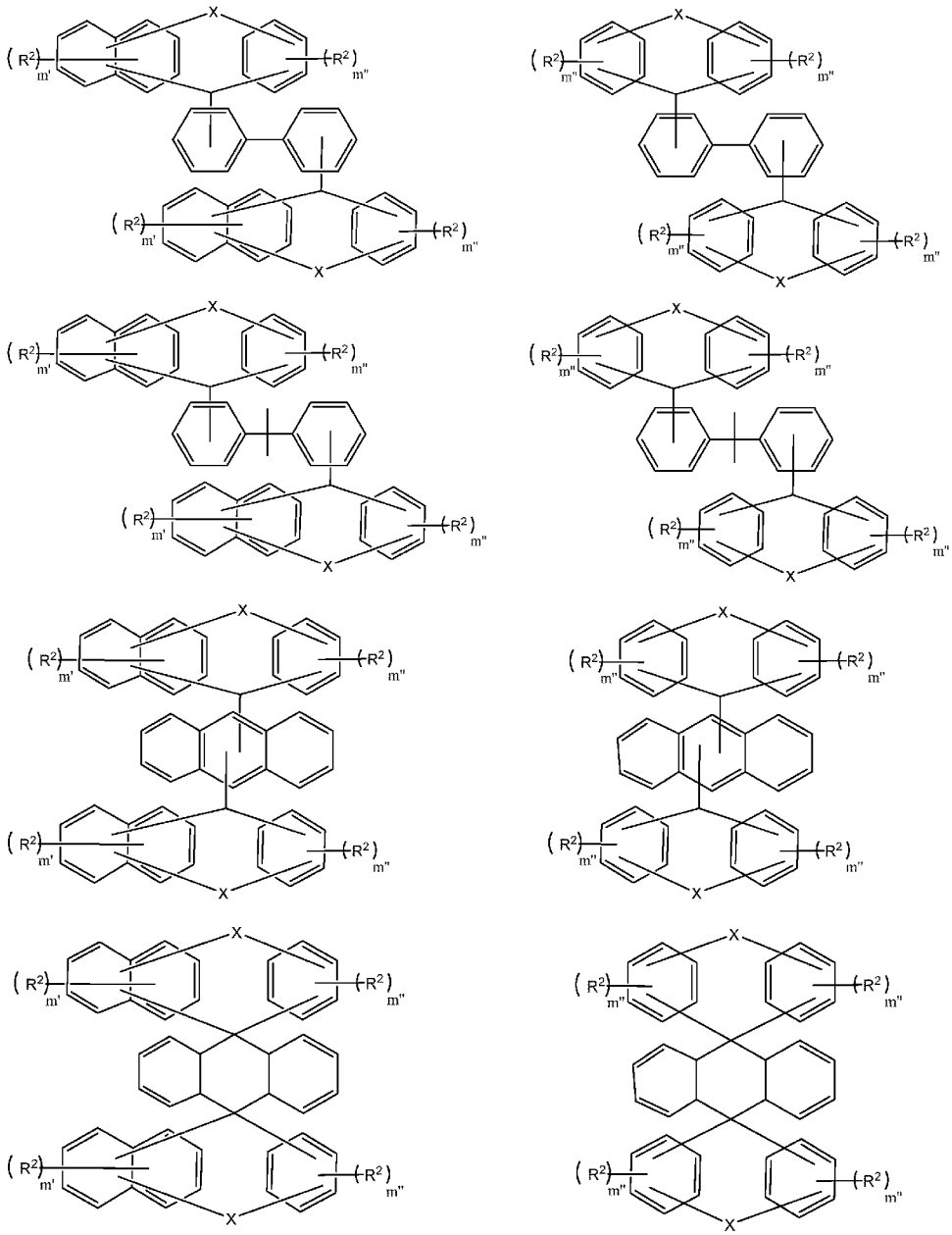
[化45]



[0061] 前記式中、R^2及びXは、前記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。

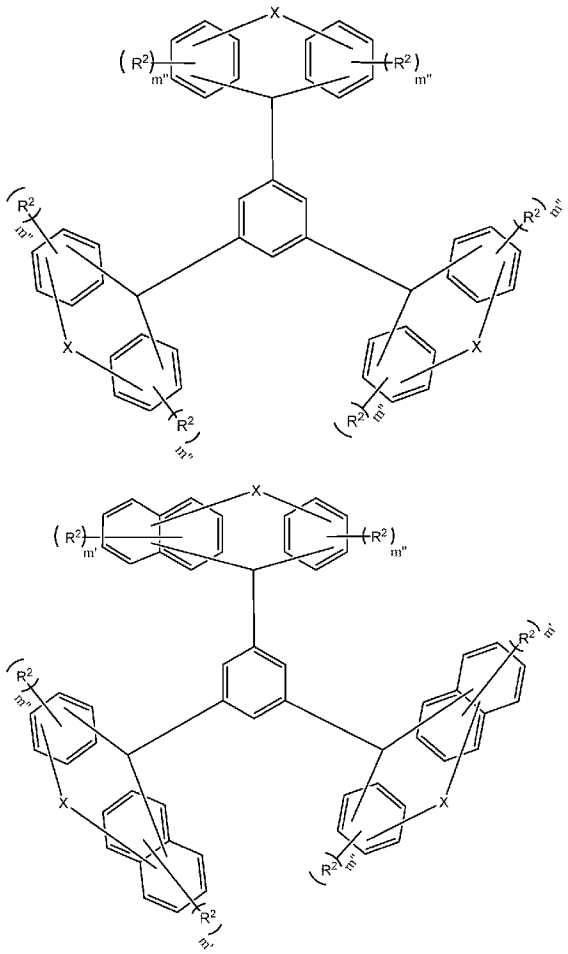
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[化46]



[0062]

[化47]

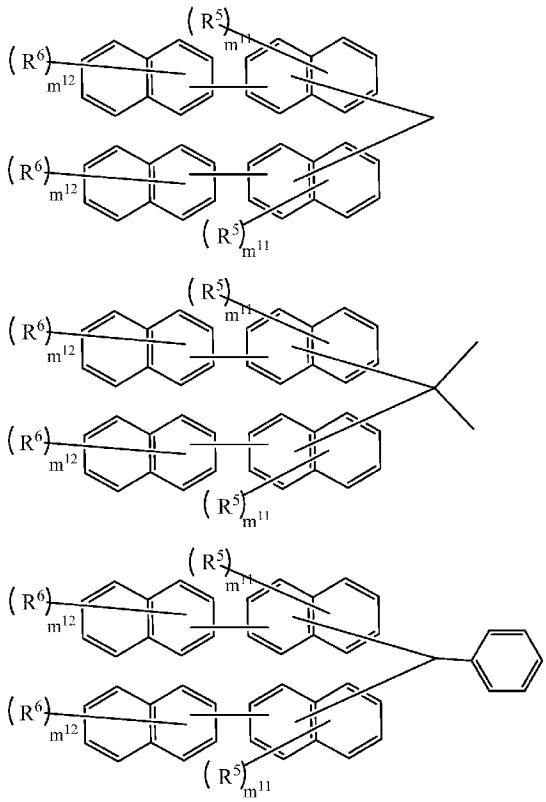


[0063] 前記式中、R^2及びXは前記式（１）で説明したものと同義である。m´は１～７の整数である。m´´は１～５の整数である。ここで、R^2の少なくとも１つは水酸基である。

[0064] 以下に、上記式（２）で表される化合物の具体例を例示するが、ここで列挙した限りではない。

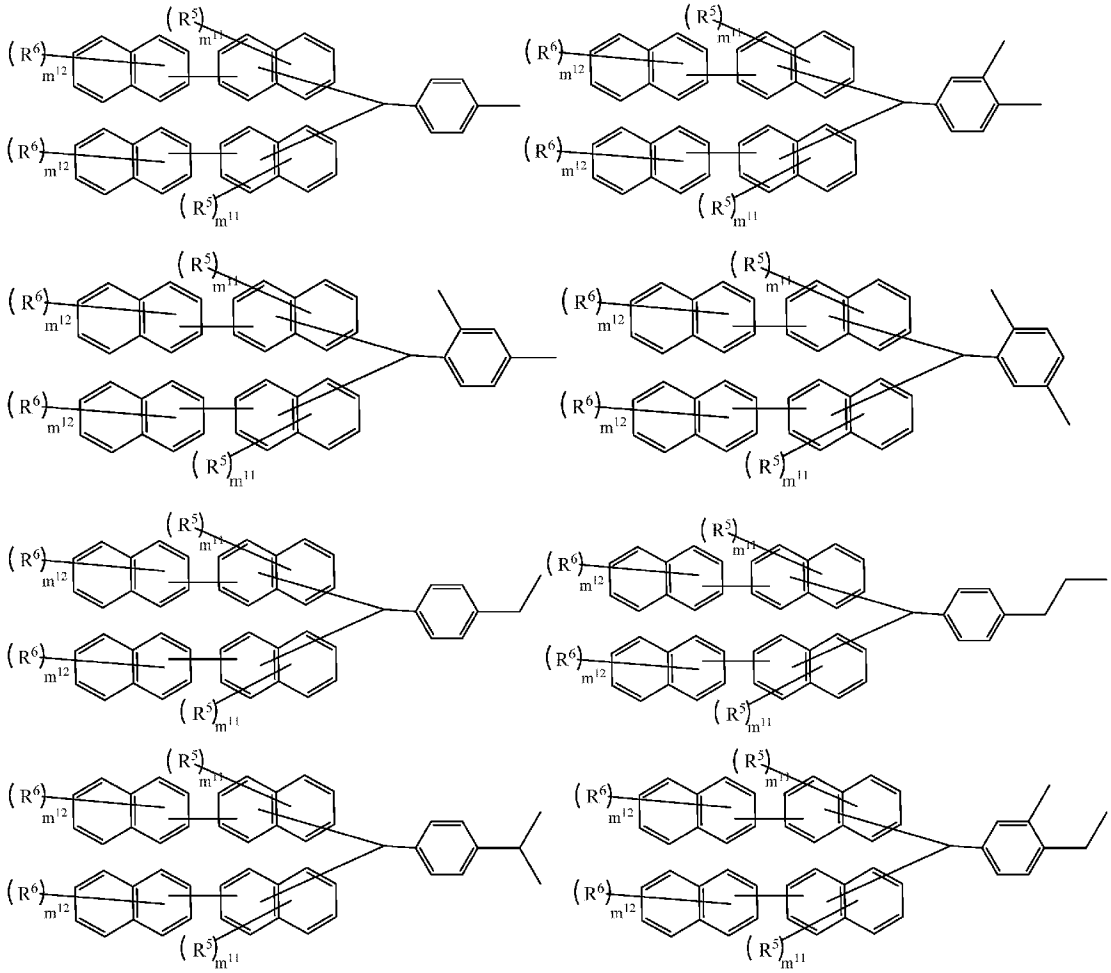
[0065]

[化48]

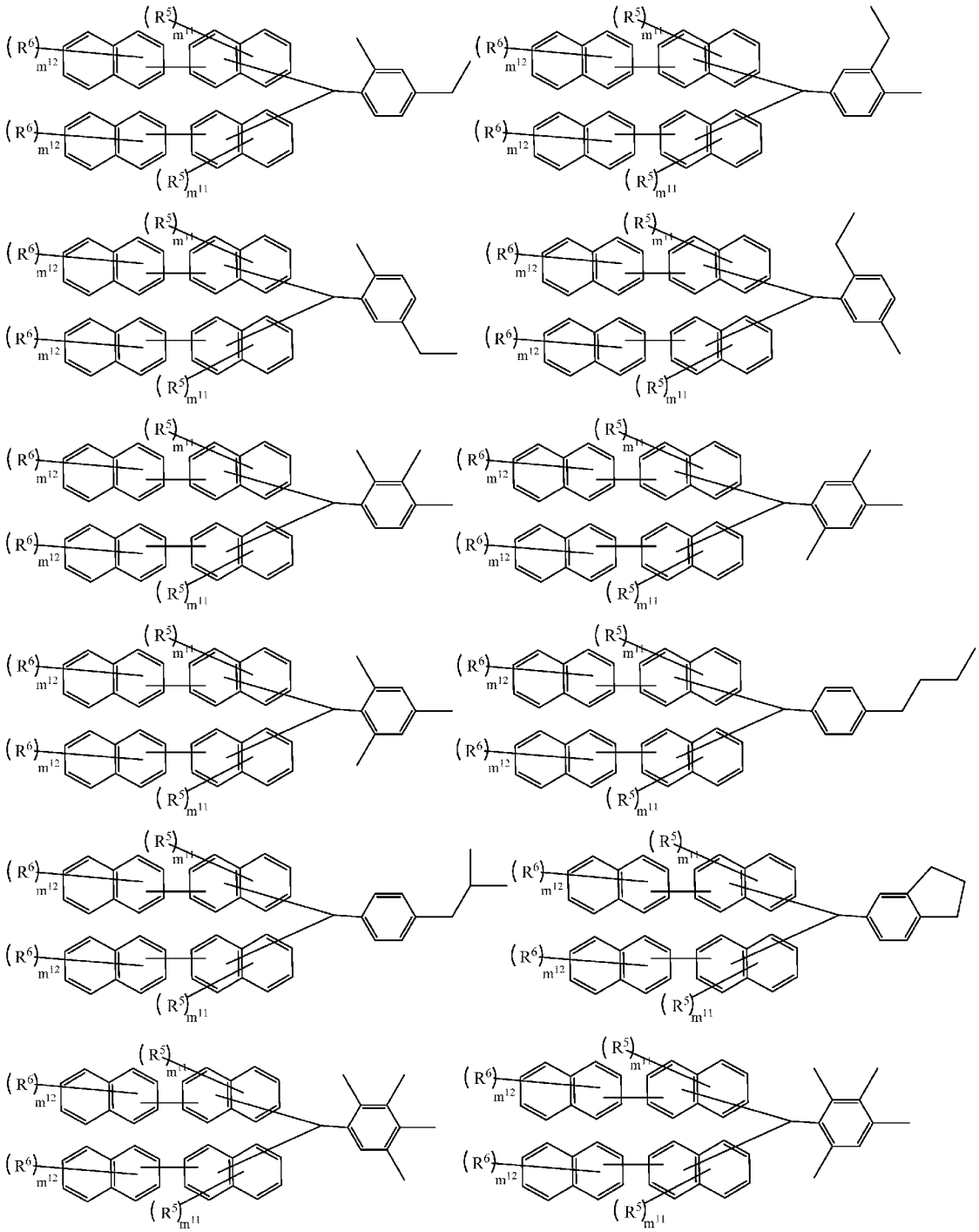


[0066]

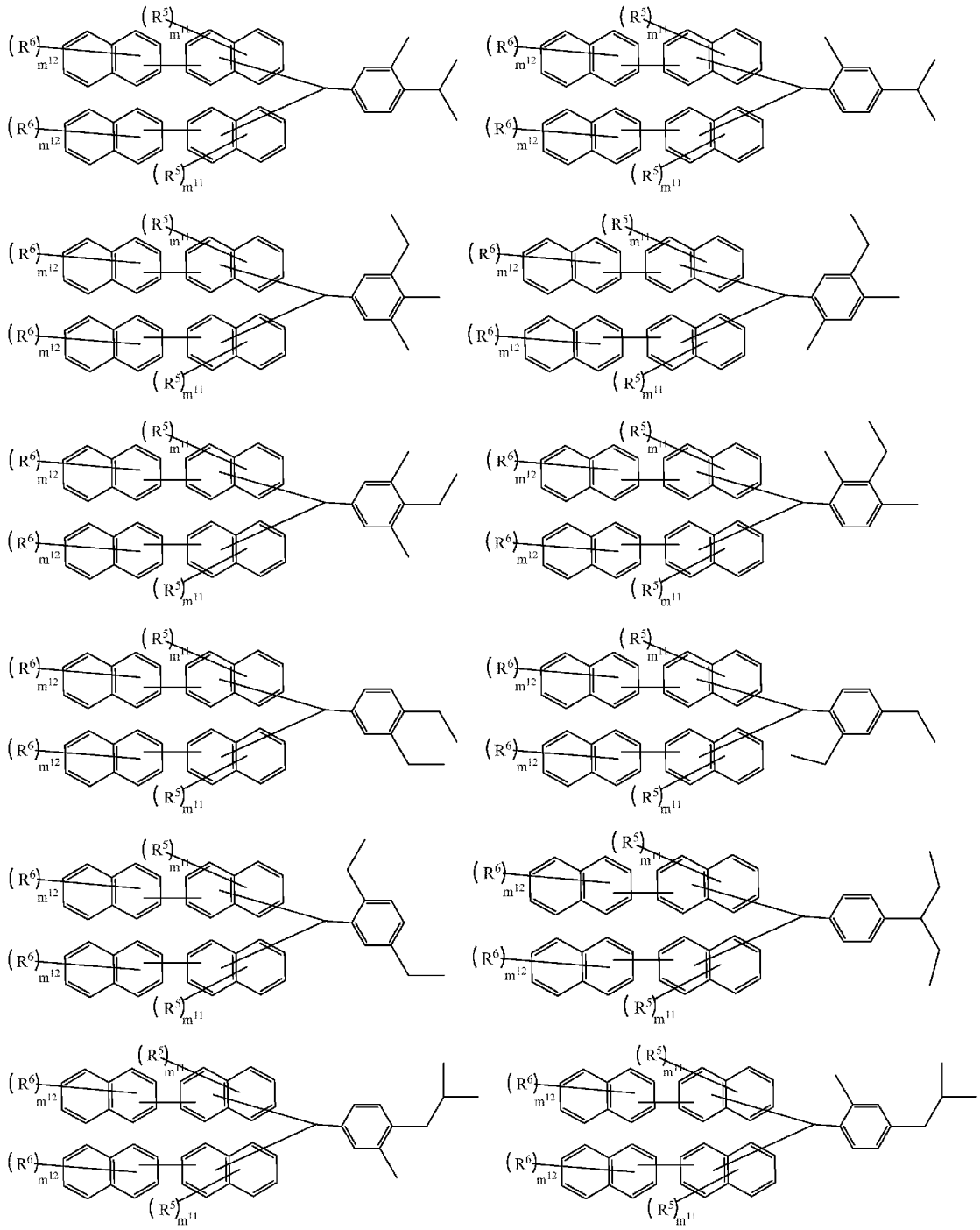
[化49]



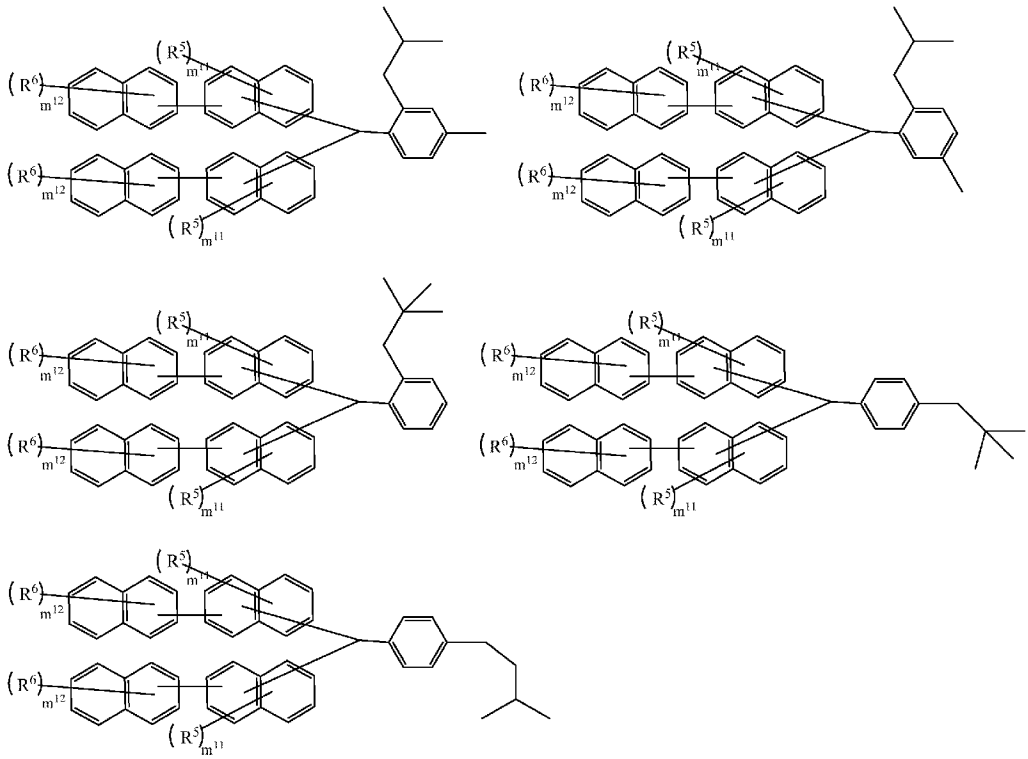
[化50]



[化51]

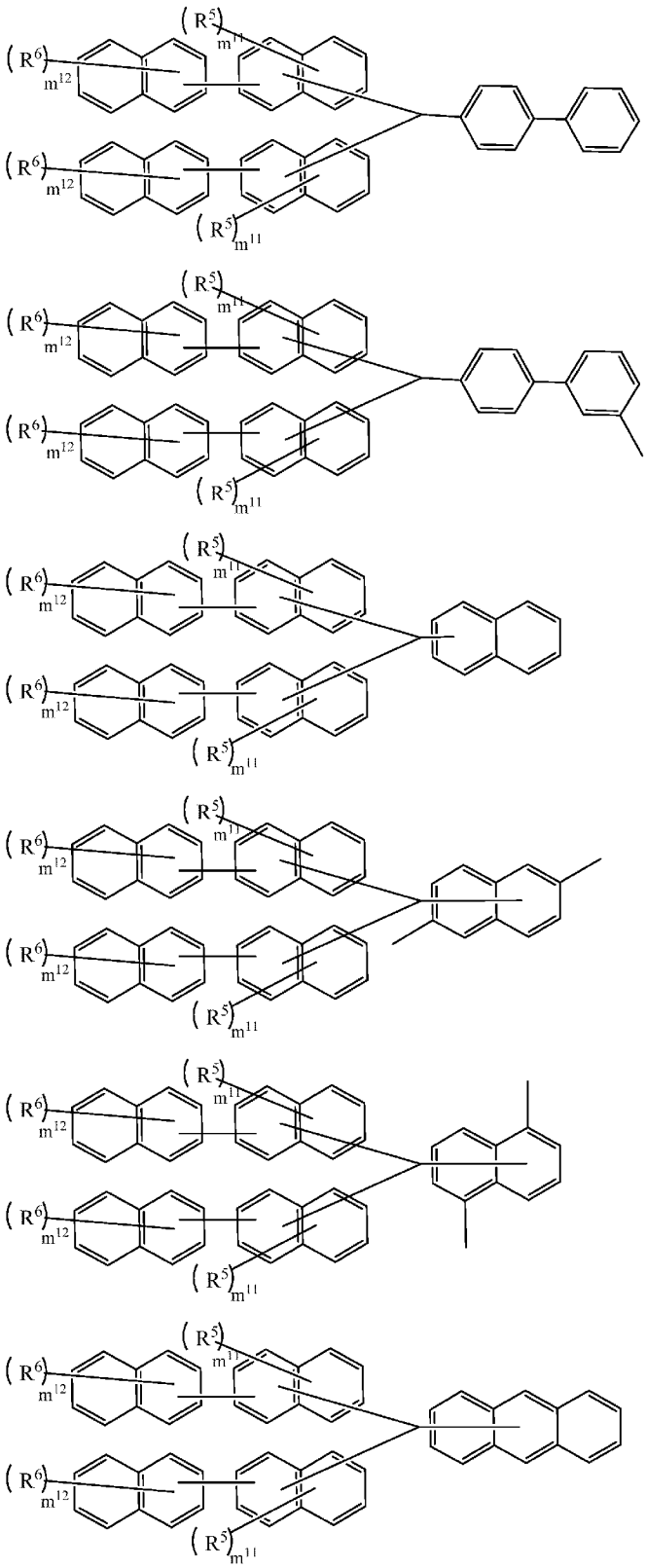


[化52]

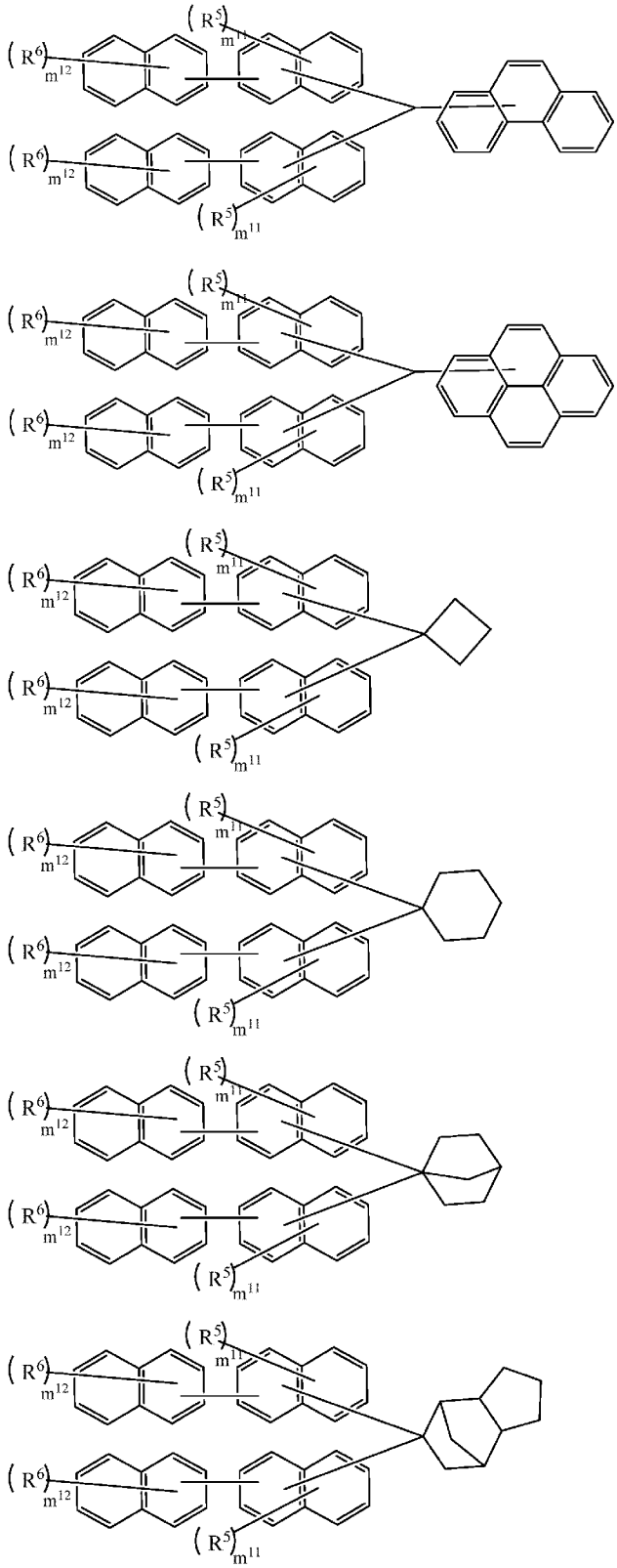


[0067]

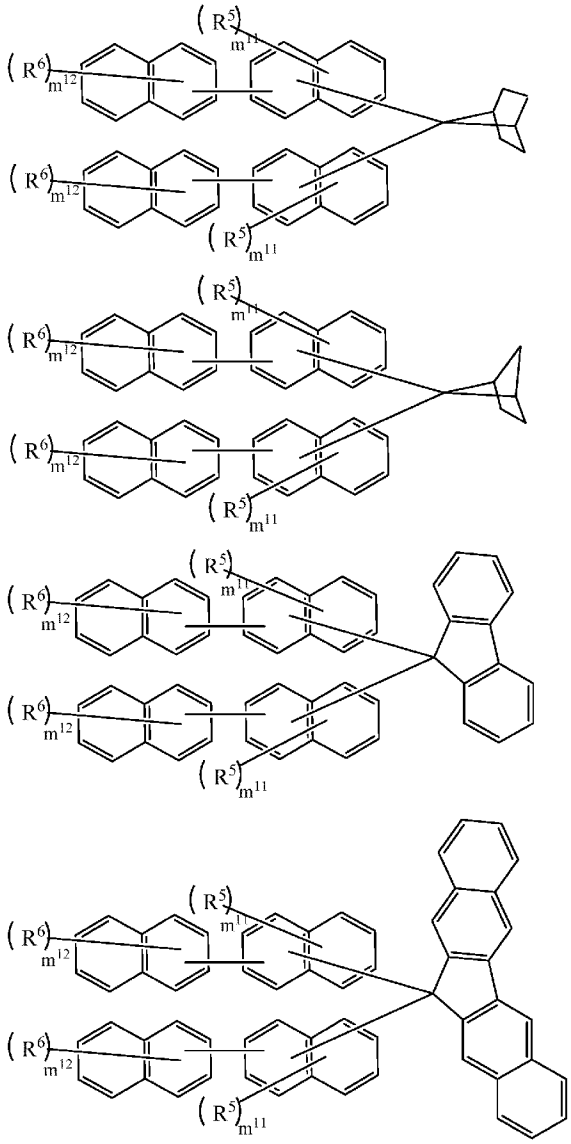
[化53]



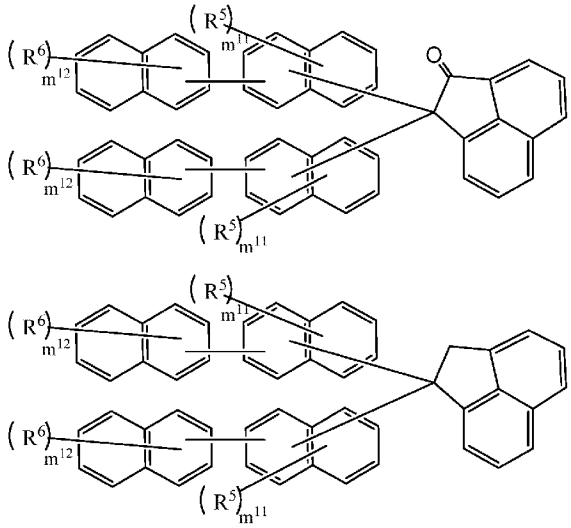
[化54]



[化55]



[化56]



[0068] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、R^5及びR^6は前記式（３）で説明したものと同義である。

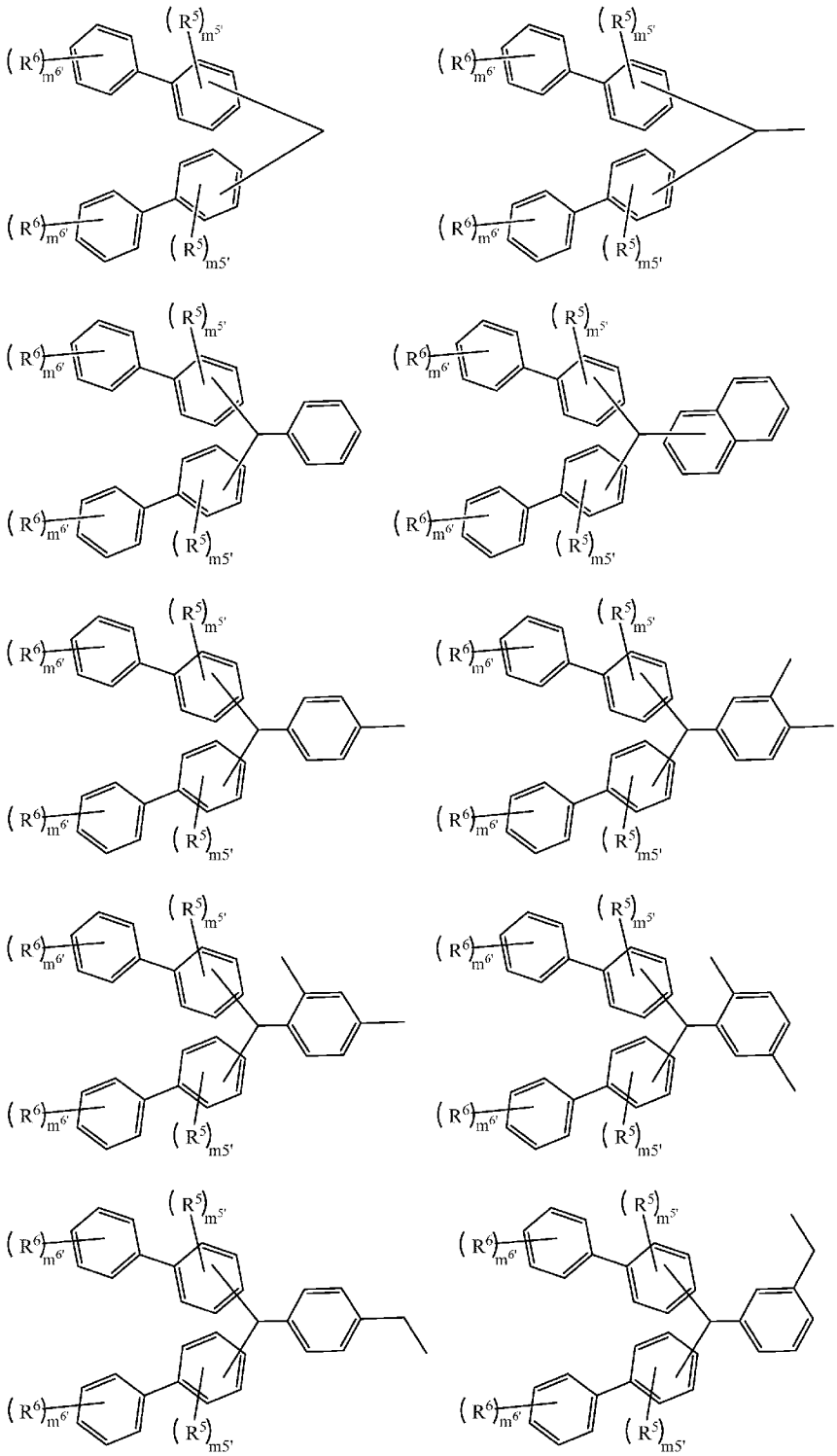
m^{11}は０～６の整数であり、m^{12}は０～７の整数であり、すべてのm^{11}及びm^{12}が同時に０となることはない。

ここで、R^5及びR^6の少なくとも１つは水酸基である。

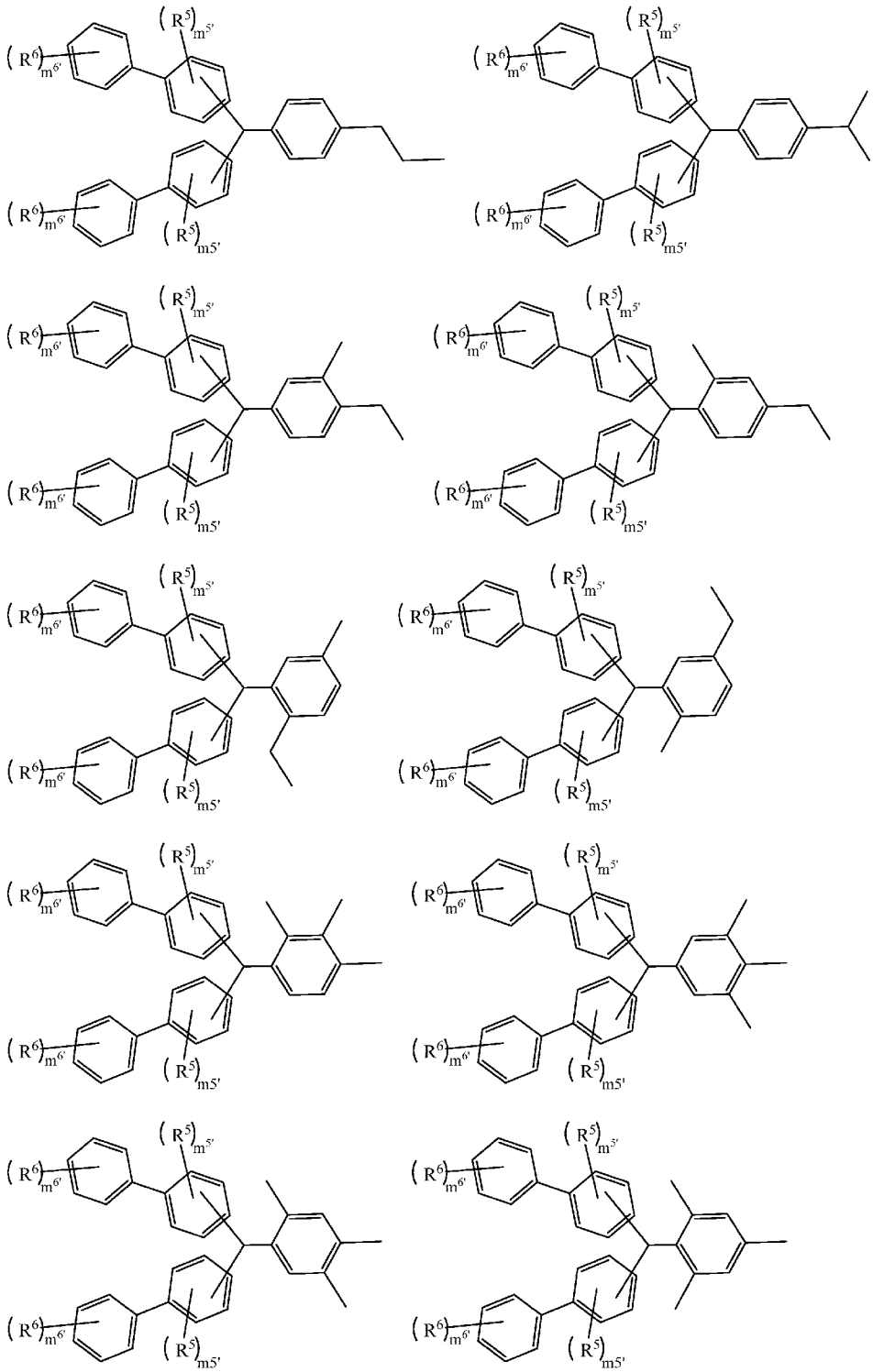
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0069]

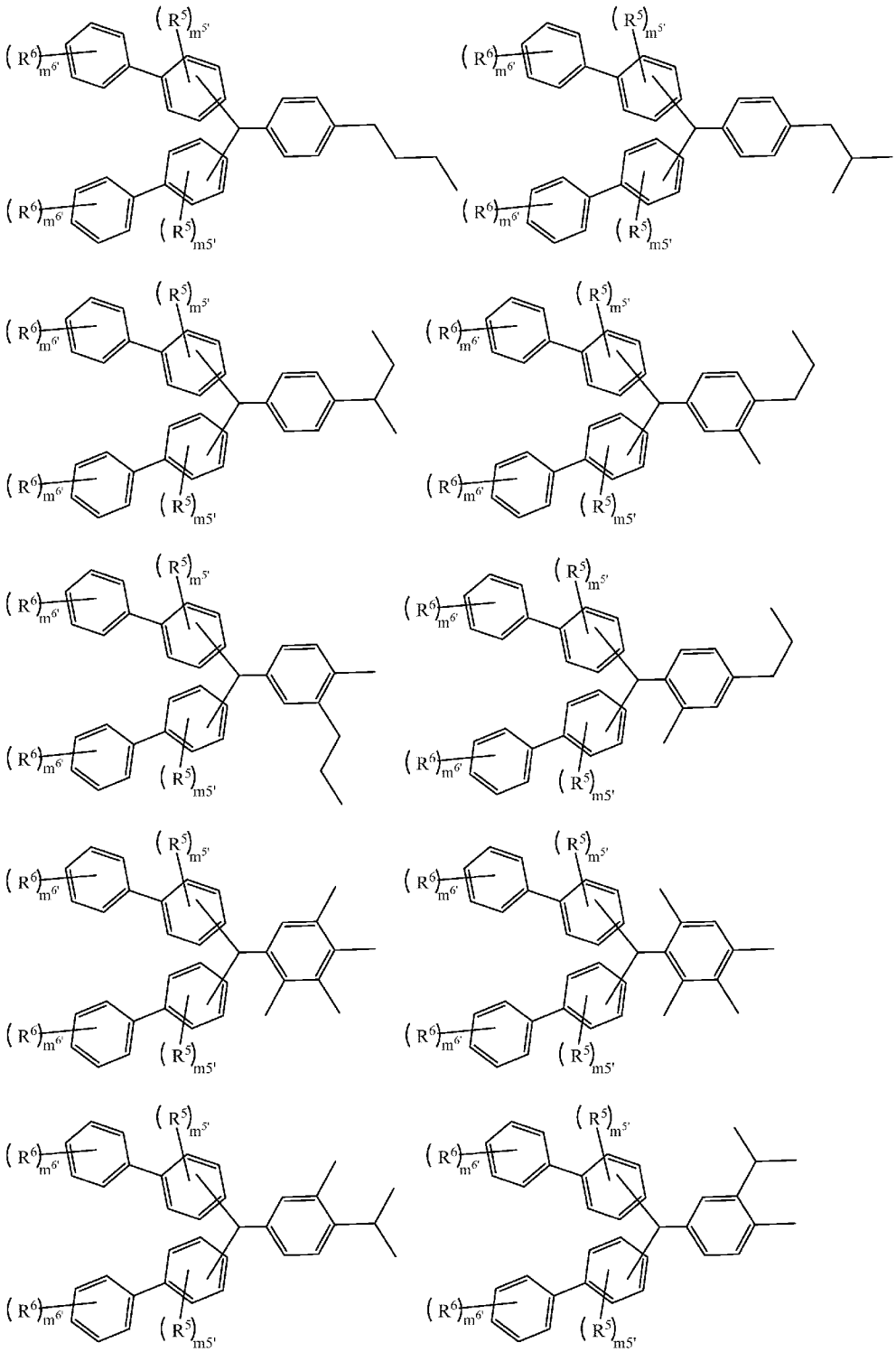
[化57]



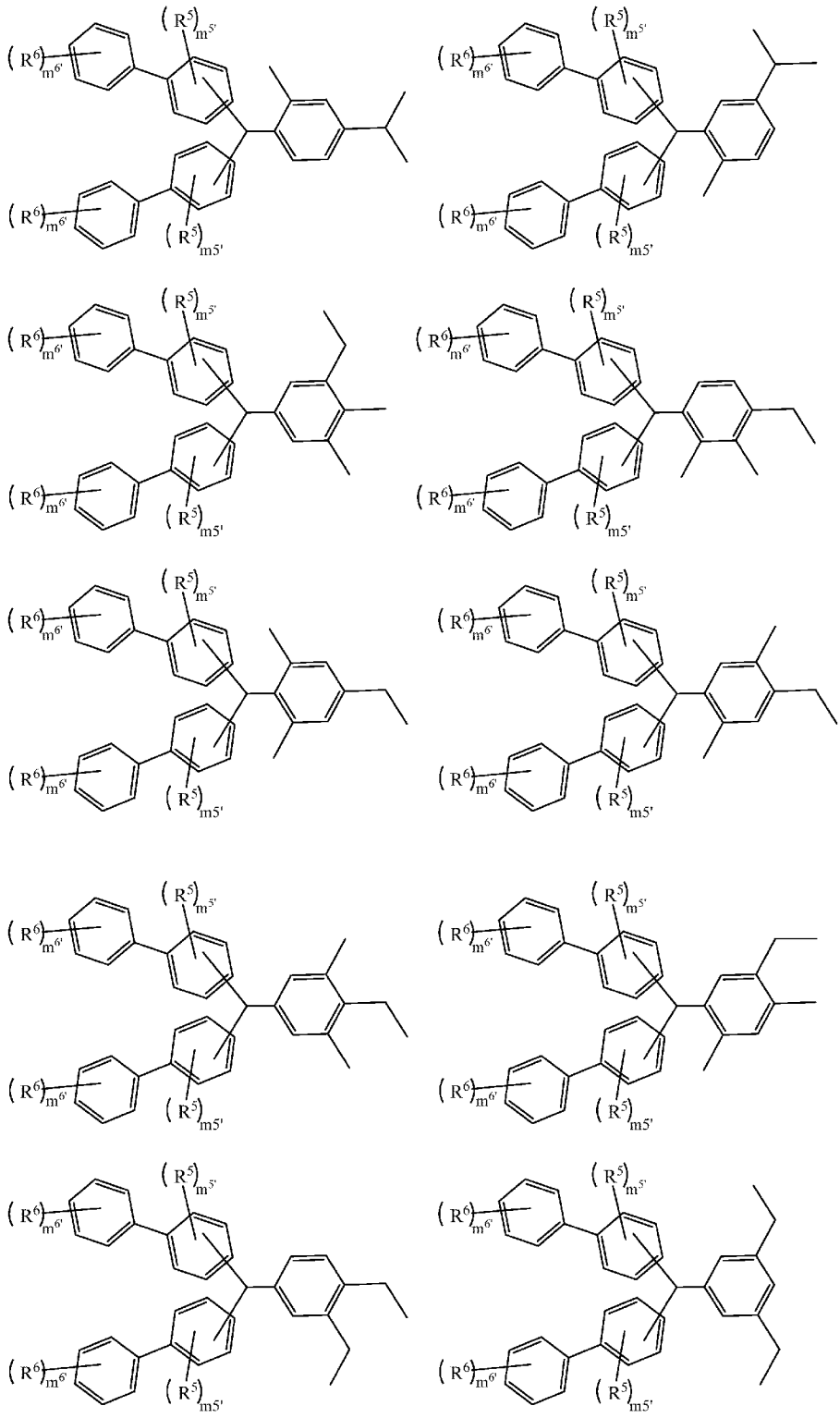
[化58]



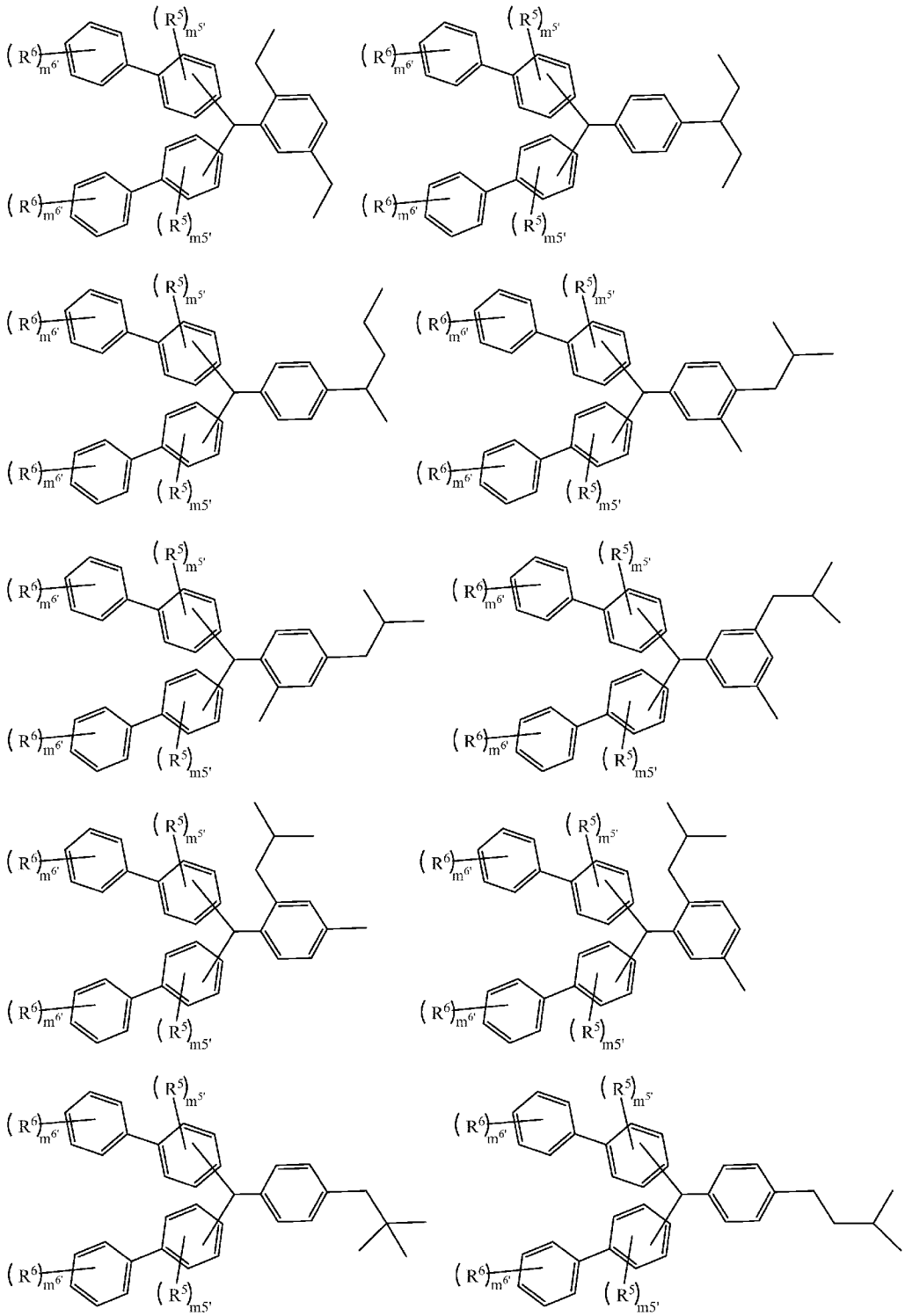
[化59]



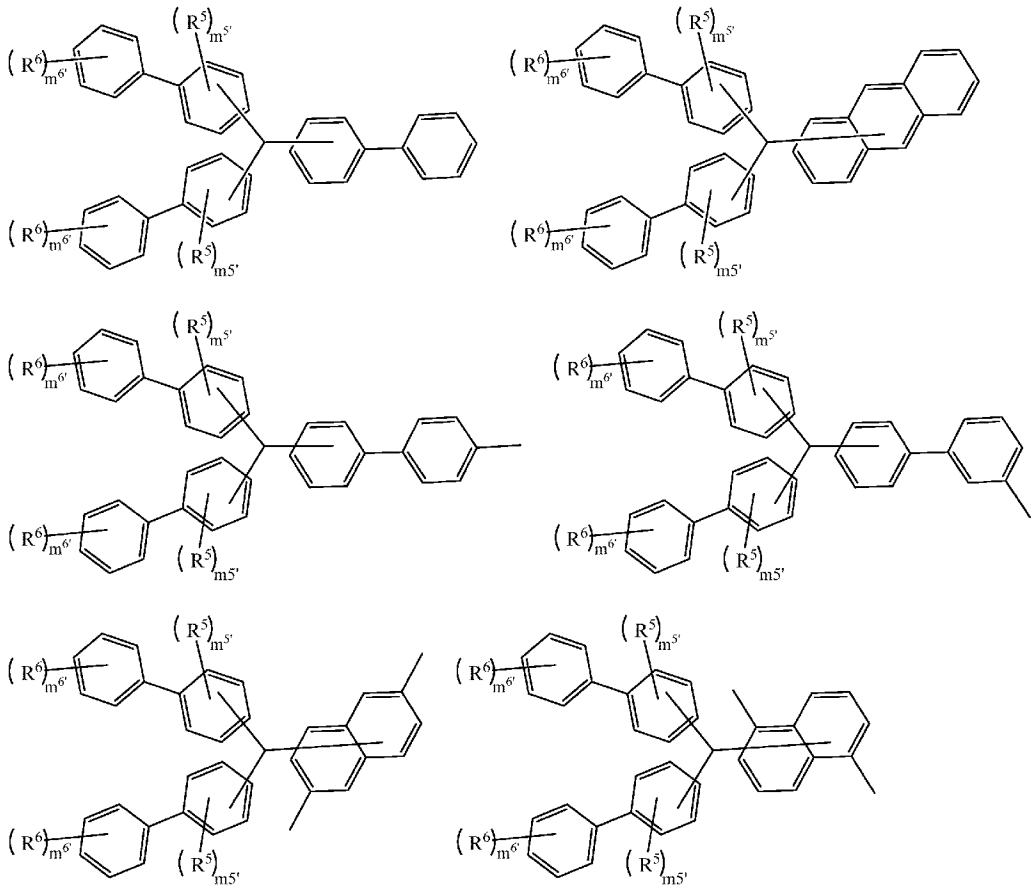
[化60]



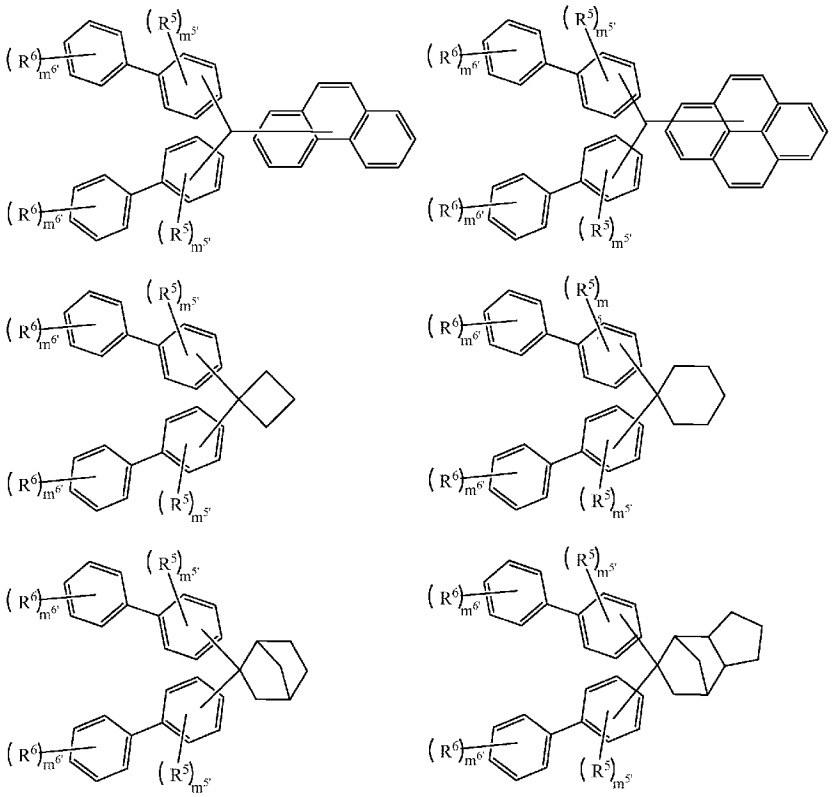
[化61]



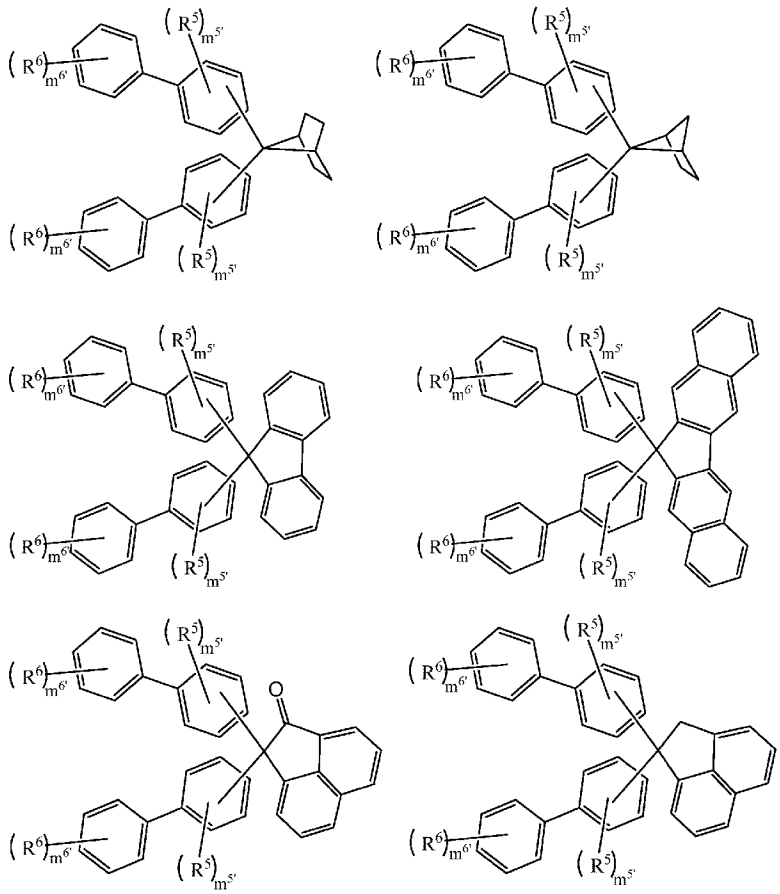
[化62]



[0070] [化63]



[0071] [化64]



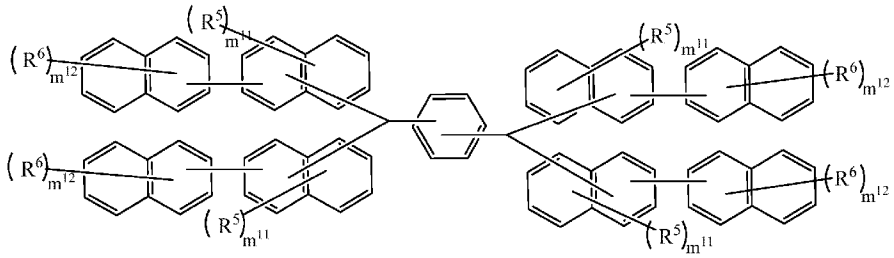
[0072] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、R^5及びR^6は前記式（３）で説明したものと同義である。

$m^{5'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{6'}$は各々独立して０～５の整数であり、すべての$m^{5'}$及び$m^{6'}$が同時に０となることはない。

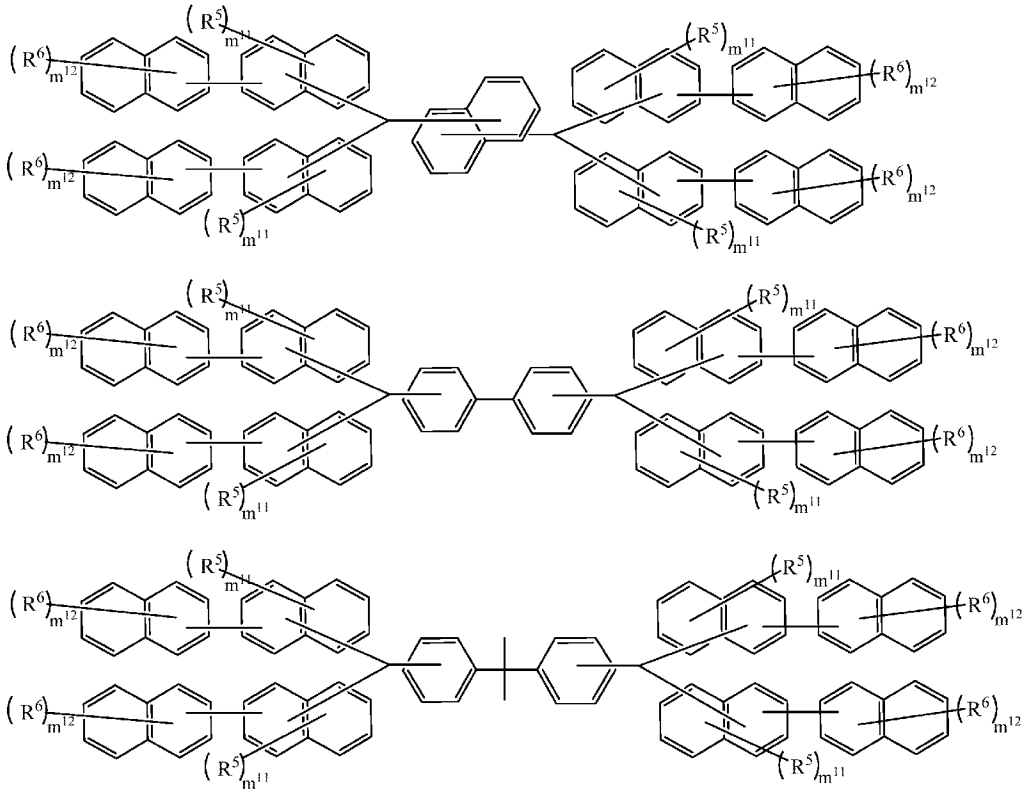
ここで、R^5及びR^6の少なくとも１つは水酸基である。

以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

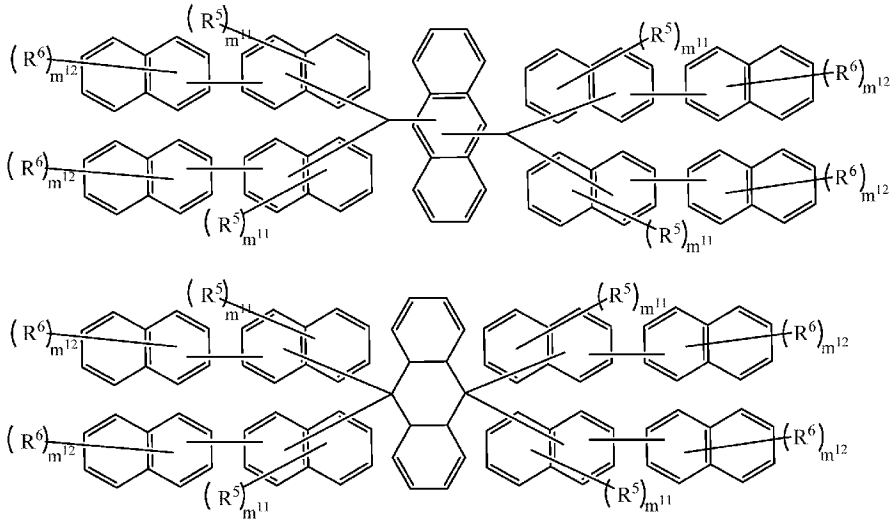
[0073] [化65]



[0074] [化66]



[0075] [化67]



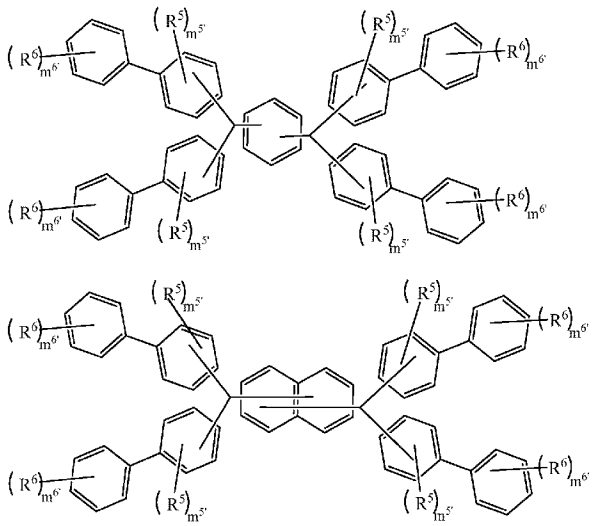
[0076] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、R^5及びR^6は前記式（３）で説明したものと同義である。

m^{11}は０～６の整数であり、m^{12}は０～７の整数であり、すべてのm^{11}及びm^{12}が同時に０となることはない。

ここで、R^5及びR^6の少なくとも１つは水酸基である。

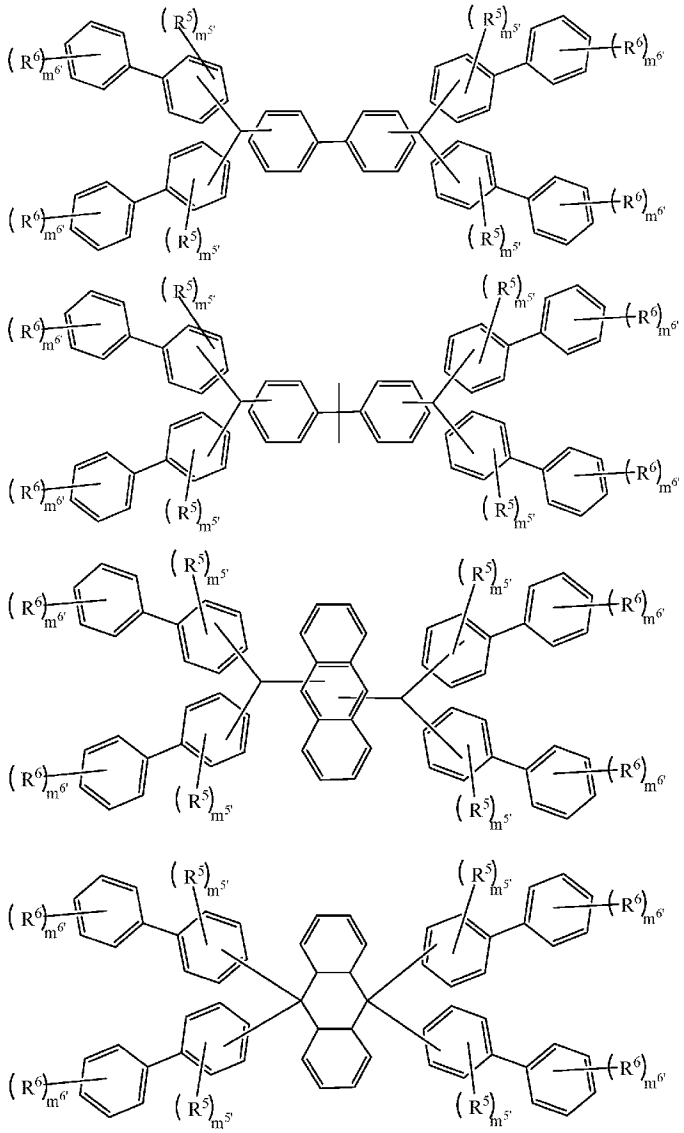
以下、さらに、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

[0077] [化68]



[0078]

[化69]



[0079] 前記芳香族ヒドロキシ化合物中、R^5及びR^6は前記式（３）で説明したものと同義である。

$m^{5'}$は０～４の整数であり、$m^{6'}$は０～５の整数であり、すべての$m^{5'}$及び$m^{6'}$が同時に０となることはない。

ここで、R^5及びR^6の少なくとも１つは水酸基である。

[0080] 溶解安定性および硬化性の向上の観点から、全てのR^5が水酸基であることが好ましく、溶解安定性および硬化性のさらなる向上の観点から、全てのR^6が水酸基であることが好ましい。

[0081] また、前記式（１Ｂ）中のＡとしては、特に限定されないが、例えば、ベ

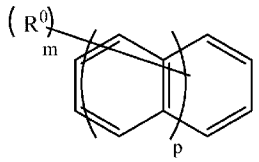
ンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施形態において、Ａが、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々の縮合環であることが耐熱性の観点から好ましい。また、Ａが、ナフタレン、アントラセンであることが、ＡｒＦ露光で使用する波長１９３ｎｍにおけるｎ値、ｋ値が低く、パターンの転写性に優れる傾向にあることから好ましい。

また、上記Ａは、上記した芳香族炭化水素環の他、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾールまたはこれらのベンゾ縮環体などのヘテロ環が挙げられる。

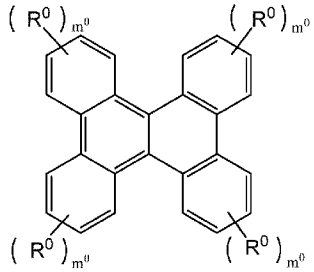
本実施形態において、上記Ａは、芳香族炭化水素環、ヘテロ環であることが好ましく、より好ましくは芳香族炭化水素環である。

[0082] また、前記式（１Ｂ）中のＡとしては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン及びオバレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施形態において、前記式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の好ましい例としては、下記式（１Ｂ’）及び式（１Ｂ’’）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

[化70]



（１Ｂ’）

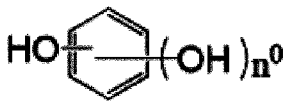


（１Ｂ’’）

（式（１Ｂ’）中、Ｒ^{0}、ｍ及びｐは式（１Ａ）におけるものと同義である。また、式（１Ｂ’’）中、Ｒ^{0}は式（１Ａ）におけるものと同義であり、ｍ^{0}は０～４の整数であり、全てのｍ^{0}が同時に０になることはない。）

[0083] 前記式（１Ｂ’）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0084] [化71]


(B-1)


(B-2)


(B-3)


(B-4)

[0085] 前記式（Ｂ－１）中、ｎ^{0}は０～４の整数であり、前記式（Ｂ－２）中、ｎ^{0}は０～６の整数であり、前記式（Ｂ－３）～（Ｂ－４）中、ｎ^{0}は０～８の整数である。

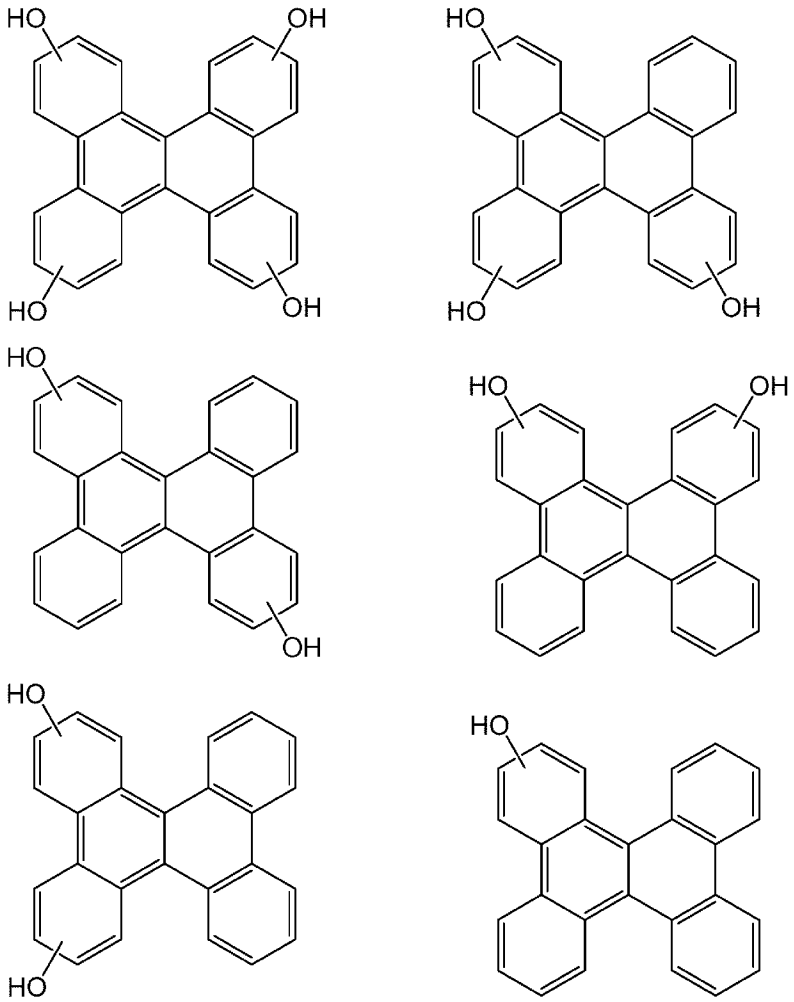
[0086] 前記式（Ｂ－１）～（Ｂ－４）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の中でも、エッチング耐性の向上の観点から（Ｂ－３）～（Ｂ－４）で表されるものが好ましい。また、光学特性の観点からは（Ｂ－２）～（Ｂ－３）で表されるものが好ましい。さらに、平坦性の観点からは（Ｂ－１）～（Ｂ－２）及び（Ｂ－４）で表されるものが好ましく、（Ｂ－４）で表されるものがより好ましい。

耐熱性の観点からは、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。

[0087] 前記式（１Ｂ’’）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下

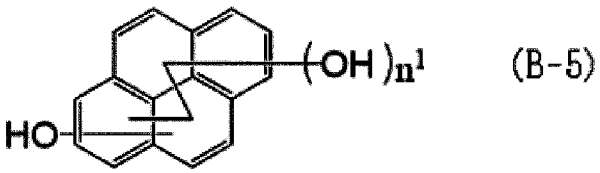
に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0088] [化72]



[0089] 上記の他にも、さらなるエッチング耐性向上の観点から式（１Ｂ）の具体例として、下記Ｂ－５で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用することもできる。

[化73]



（式（Ｂ－５）中、ｎ[1]は０～８の整数である。）

[0090] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂において、各繰返し単位の数と比は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整

することが好ましい。

本実施形態における多環ポリフェノール樹脂の質量平均分子量は、特に限定されないが、４００～１０００００の範囲であることが好ましく、５００～１５０００であることがより好ましく、３２００～１２０００であることがさらに好ましい。

質量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは３．０以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは１．０５以上３．０以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして１．０５以上２．０未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして１．０５以上１．５未満のものが挙げられる。

[0091] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂が有する繰返し単位の、該樹脂中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位のみが繰り返し単位として２以上含まれるものであってもよいし、式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位のみが繰り返し単位として２以上含まれるものであってもよいし、式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位と式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する単位とを１つの繰り返し単位として、２以上含まれるものであってもよい。

[0092] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂における繰り返し単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、繰り返し単位が前記一般式（１Ａ）で表されるものである場合には、フェノール性水酸基及び他の置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士の直接結合に関与する。

耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。

[0093] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、用途に応じた性能を損な

わない範囲において、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。またケトン構造を含んでいてもよい。

[0094] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、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、２３℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が１質量％以上であることが好ましく、より好ましくは５質量％以上であり、さらに好ましくは１０質量％以上である。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、多環ポリフェノール樹脂１０ｇがＰＧＭＥＡ９０ｇに対して溶解すると評価されるのは、多環ポリフェノール樹脂の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。

[0095] ［多環ポリフェノールの製造方法］

本実施形態における多環ポリフェノール樹脂の製造方法としては、以下に限定されないが、例えば、１種又は２種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含むものとすることができる。

かかる工程を実施するに際しては、K. Matsumoto, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, Polymer, 47, 3043 (2006)の内容を適宜参照することができる。すなわち、β－ナフトール型モノマーの酸化重合においては、そのモノマーに起因して一電子酸化されたラジカルがカップリングする酸化カップリング反応により、α-位のＣ－Ｃカップリングが選択的に生じるとされており、例えば、銅/ジアミン型触媒を用いることで、位置選択的重合を行うことができる。

本実施形態における酸化剤としては、酸化カップリング反応を生ずるもの

であれば特に限定されないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、鉛、ニッケル、銀、スズ、クロム若しくはパラジウムなどを含有する金属塩類、過酸化水素または過塩素酸類などの過酸化物、有機過酸化物が用いられる。これらの中でも銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体を好ましく用いることができる。

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

例えば、一般式（１Ａ）で示される芳香族ヒドロキシ化合物を有機溶媒に溶解させ、さらに銅、マンガン又はコバルトを含有する金属塩類を添加し、例えば酸素又は酸素含有気体と反応させて酸化重合することにより、所望の多環ポリフェノール樹脂を得ることができる。

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

[0096] 金属塩類としては、銅、マンガン、コバルト、ルテニウム、クロム、パラジウムなどのハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩若しくはリン酸塩を用いることができる。

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

[0097] 有機過酸化物の例としては、以下に限定されないが、ｔ－ブチルハイドロ

パーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。

[0098] 上記酸化剤は、単独でまたは混合して用いることができる。これらの使用量は特に限定されないが、芳香族ヒドロキシ化合物１モルに対して０．００２モルから１０モルであることが好ましく、より好ましくは０．００３モルから３モルであり、さらに好ましくは０．００５モルから０．３モルである。すなわち、本実施形態における酸化剤は、モノマーに対して低濃度で使用できる。

[0099] 本実施形態においては、酸化重合する工程で用いられる酸化剤の他に塩基を使用することが好ましい。塩基としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ、その具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキサイドなどの無機塩基や、１級～３級モノアミン化合物、ジアミンなどの有機塩基であってもよい。それぞれ単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0100] 酸化の方法については、特に限定されず、直接酸素ガスあるいは空気を使用する方法があるが、安全性およびコスト面からは空気酸化が好ましい。大気圧下で空気を用いて酸化する場合、酸化重合の速度向上および樹脂の高分子量化の観点から反応溶媒中において、液中へのバブリングによって空気を導入する方法が好ましい。

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

[0101] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物の酸化反応は反応溶媒の不存在下においても行うことができるが、一般には溶媒の存在下に反応を行うことが好ましい。溶媒は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を得る上で支障が無い限り、触媒をある程度溶解するものであれば種々公知の溶媒が使用できる。一般的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブ

タノールなどアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；アミド類またはニトリル類などの溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；またはそれらと水とを混合して用いられる。また、水と混ざらないベンゼン、トルエンもしくはヘキサンなどの炭化水素類またはそれらと水との２相系で反応を行うことができる。

[0102] また、反応条件は、基質濃度、酸化剤の種類及び濃度に応じて適宜調整すればよいが、反応温度は比較的低温に設定することができ、５～１５０℃とすることが好ましく、２０～１２０℃とすることがより好ましい。反応時間は３０分～２４時間が好ましく、１時間～２０時間がより好ましい。また、反応時の撹拌方法は特に限定されず、振盪、回転子又は攪拌翼を用いた攪拌のいずれでもよい。本工程は、前記の条件を満たす攪拌条件であれば、溶媒中又は気流中のいずれでもよい。

[0103] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、上記した酸化反応によって粗体として得た後、さらに精製を実施することにより、残留する酸化剤を除去することが好ましい。すなわち、経時的な樹脂の変質の防止及び保存安定性の観点から、酸化剤に由来する金属酸化剤として主に使用される銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体などの残留を避けることが好ましい。

[0104] 前記酸化剤由来の金属残留量としては、それぞれ１０ｐｐｍ未満であることが好ましく、１ｐｐｍ未満であることがより好ましく、５００ｐｐｂ未満であることがさらに好ましい。１０ｐｐｍ以上であると、樹脂の変質に起因する、溶液中における樹脂の溶解度の低下を防止できる傾向にあり、溶液の濁度（ヘーズ）の増加も防止できる傾向にある。一方、５００ｐｐｂ未満であることにより、溶液形態においても、保存安定性が損なわれることなく使用できる傾向にある。このように、本実施形態においては、不純物金属の含有量が金属種毎に５００ｐｐｂ未満であることがとりわけ好ましい。

[0105] 精製方法としては、特に限定はされないが、多環ポリフェノール樹脂を、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、前記樹脂中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（Ｓ）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む。

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

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

[0106] 上記精製方法で使用される水と任意に混和しない溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましく、具体的には、室温下における水への溶解度が３０％未満である有機溶媒であり、より好ましくは２０％未満であり、特に好ましくは１０％未満である有機溶媒が好ましい。当該有機溶媒の使用量は、使用する樹脂の合計量に対して、１～１００質量倍であることが好ましい。

[0107] 水と任意に混和しない溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、２－ペンタノン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン

、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルがよりさらに好ましい。メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等は、多環ポリフェノール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。

[0108] 上記精製方法で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機系化合物若しくは無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を組み合わせて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、蓚酸、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、本実施形態における精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0109] 上記精製方法で使用する酸性の水溶液のｐＨは特に限定されないが、上記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。

[0110] 上記精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。上記観点から、酸性の水溶液の使用量は、上記溶液（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。

[0111] 上記精製方法においては、上記酸性の水溶液と、上記溶液（Ｓ）とを接触させることにより、溶液（Ｓ）中の上記樹脂から金属分を抽出することができる。

[0112] 上記精製方法においては、上記溶液（Ｓ）が、さらに水と任意に混和する有機溶媒を含むこともできる。水と任意に混和する有機溶媒を含む場合、上記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。水と任意に混和する有機溶媒を加える方法は特に限定されない。例えば、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法、予め水又は酸性の水溶液に加える方法、有機溶媒を含む溶液と水又は酸性の水溶液とを接触させた後に加える方法のいずれでもよい。これらの中でも、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法が操作の作業性や仕込み量の管理のし易さの点で好ましい。

[0113] 上記精製方法で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒の使用量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する樹脂の合計量に対して、０．１～１００質量倍であることが好ましく、０．１～５０質量倍であることがより好

ましく、０．１～２０質量倍であることがさらに好ましい。

[0114] 上記精製方法において使用される水と任意に混和する有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、Ｎ－メチルピロリドン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（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。

[0115] 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、撹拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、溶液（Ｓ）中に含まれていた金属分が水相に移行する。また、本操作により、溶液の酸性度が低下し、上記樹脂の変質を抑制することができる。

[0116] 上記混合溶液は静置により、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、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。

[0117] 上記精製方法において、第一抽出工程後、上記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、上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、撹拌等により、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、上記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、溶液相を回収することができる。

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

[0118] こうして得られた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、樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0119] 本実施形態に係る多環ポリフェノール樹脂の精製方法は、前記樹脂を溶媒に溶解させた溶液をフィルターに通液することにより精製することもできる。

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

なお、本実施形態における「通液」とは、上記溶液がフィルターの外部から当該フィルターの内部を通過して再度フィルターの外部へと移動することを意味し、例えば、上記溶液を単にフィルターの表面で接触させる態様や、上記溶液を当該表面上で接触させつつイオン交換樹脂の外部で移動させる態様（すなわち、単に接触する態様）は除外される。

[0120] ［フィルター精製工程（通液工程）］

本実施形態におけるフィルター通液工程において、前記樹脂と溶媒とを含

む溶液中の金属分の除去に用いられるフィルターは、通常、液体ろ過用として市販されているものを使用することができる。フィルターの濾過精度は特に限定されないが、フィルターの公称孔径は０．２μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．２μｍ未満であり、さらに好ましくは０．１μｍ以下であり、よりさらに好ましくは０．１μｍ未満であり、一層好ましくは０．０５μｍ以下である。また、フィルターの公称孔径の下限値は、特に限定されないが、通常、０．００５μｍである。ここでいう公称孔径とは、フィルターの分離性能を示す名目上の孔径であり、例えば、バブルポイント試験、水銀圧入法試験、標準粒子補足試験など、フィルターの製造元により決められた試験法により決定される孔径である。市販品を用いた場合、製造元のカタログデータに記載の値である。公称孔径を０．２μｍ以下にすることで、溶液を１回フィルターに通液させた後の金属分の含有量を効果的に低減することができる。本実施形態においては、溶液の各金属分の含有量をより低減させるために、フィルター通液工程を２回以上行ってもよい。

[0121] フィルターの形態としては、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター、プリーツ膜フィルター、並びに不織布、セルロース、及びケイソウ土などの濾材を充填したフィルターなどを用いることができる。上記した中でも、フィルターが、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター及びプリーツ膜フィルターからなる群より選ばれる１種以上であることが好ましい。また、特に高精細な濾過精度と他の形態と比較した濾過面積の高さから、中空糸膜フィルターを用いることが特に好ましい。

[0122] 前記フィルターの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、グラフト重合によるイオン交換能を有する官能基を施したポリエチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリルなどの極性基含有樹脂、フッ化ポリエチレン（ＰＴＦＥ）などのフッ素含有樹脂を挙げることができる。上記した中でも、フィルターの濾材が、ポリアミド製、ポレオレフィン樹脂製及びフッ素樹脂製からなる群より選ばれる１種以上であることが好ましい。また、クロム等の重金属の低減効果の観点からポリアミド

が特に好ましい。なお、濾材からの金属溶出を避ける観点から、焼結金属材質以外のフィルターを用いることが好ましい。

[0123] ポリアミド系フィルターとしては（以下、商標）、以下に限定されないが、例えば、キッツマイクロフィルター（株）製のポリフィックスナイロンシリーズ、日本ポール（株）製のウルチプリーツＰ－ナイロン６６、ウルチポアＮ６６、スリーエム（株）製のライフアシュアＰＳＮシリーズ、ライフアシュアＥＦシリーズなどを挙げることができる。

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

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

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

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

これらのフィルターはそれぞれ単独で用いても２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0124] また、上記フィルターには陽イオン交換樹脂などのイオン交換体や、濾過される有機溶媒溶液にゼータ電位を生じさせるカチオン電荷調節剤などが含まれていてもよい。

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

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

[0125] 得られた樹脂と溶媒とを含む溶液から、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。

[0126] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有していてもよい。すなわち、前述した構造を有する本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物との反応によって得られる変性部分を有していてもよい。このような（変性）多環ポリフェノール樹脂も、耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

[0127] 架橋反応性のある化合物としては、以下に限定されないが、例えば、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸ハライド類、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート化合物、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるし適宜複数を併用することもできる。

[0128] 本実施形態において、架橋反応性のある化合物は、アルデヒド類又はケトン類であることが好ましい。より詳細には、前述した構造を有する本実施形態における多環ポリフェノール樹脂に対して、アルデヒド類又はケトン類とを、酸触媒の存在下で重縮合反応させることによって得られる多環ポリフェノール樹脂であることが好ましい。例えば、常圧下、必要に応じて加圧下において、所望とする構造に対応するアルデヒド類又はケトン類とを酸触媒下にてさらに重縮合反応させることによって、ノボラック型の多環ポリフェノ

ール樹脂を得ることができる。

[0129] 前記アルデヒド類としては、例えば、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、フロロメチルベンズアルデヒド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド等を用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0130] 前記ケトン類としては、例えば、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼン、アセチルヒドロキシベンゼン、アセチルジヒドロキシベンゼン、アセチルフロロメチルベンゼン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0131] 前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、リンタングステン酸、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て用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

[0132] 前記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類或いはケトン類と多環ポリエノール樹脂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て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。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂、アルデヒド類或いはケトン類、酸触媒を一括で仕込む方法や、アルデヒド類

或いはケトン類を酸触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や酸触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

[0133] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂は、種々の用途を想定し、組成物として使用することができる。すなわち、本実施形態の組成物は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を含む。本実施形態の組成物は、湿式プロセスの適用によって膜形成が容易になる等の観点から、溶媒をさらに含むことが好ましい。

溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、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て用いることができる。

[0134] 上記溶媒の中で、安全性の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルが特に好ましい。

[0135] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂１００質量部に対して、１００～１０，０００質量部であることが好ましく、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。

[0136] ［膜形成用組成物の用途］

本実施形態の膜形成用組成物は、上述した多環ポリフェノール樹脂を含有するものであるが、その具体的な用途に応じて様々な組成とすることができ、その用途ないし組成に応じ、以下では「レジスト組成物」、「感放射線性組成物」、「リソグラフィー用下層膜形成用組成物」と称する場合がある。

[0137] ［レジスト組成物］

本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態の膜形成用組成物からなる。すなわち、本実施形態のレジスト組成物は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を必須成分として含有するものであり、レジスト材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態のレジスト組成物は、溶媒、酸発生剤及び酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有することが好ましい。

[0138] （溶媒）

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

[0139] 本実施形態で使用される溶媒は、安全溶媒であることが好ましく、より好ましくは、ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、ＣＨＮ（シクロヘキサノン）、ＣＰＮ（シクロペンタノン）、２－ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル及び乳酸エチルから選ばれる少なくとも１種であり、さらに好ましくはＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ及びＣＨＮから選ばれる少なくとも一種である。

[0140] 本実施形態において固形成分（本実施形態のレジスト組成物において溶媒

以外の成分）の量と溶媒との量は、特に限定されないが、固形成分の量と溶媒との合計質量１００質量％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。

[0141]（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。

[0142] 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。

[0143]（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。

[0144] 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、グリシジルエステル基、グリシジルア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；（ｖｉ）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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] （酸拡散制御剤（Ｅ））

本実施形態においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジス

ト膜中における拡散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（Ｅ）をレジスト組成物に配合してもよい。この様な酸拡散制御剤（Ｅ）を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上する。また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤（Ｅ）としては、特に限定されないが、例えば、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] （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。

[0151] （溶解促進剤）

低分子量溶解促進剤は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂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。

[0152] 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。

[0153] （溶解制御剤）

溶解制御剤は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂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。

[0154] 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。

[0155] （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、ビアセチル類、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。

[0156] 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。

[0157]（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）、ＫＰ（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。

[0158] 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。

[0159]（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。

[0160] 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。

[0161] （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。

[0162] 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。

[0163] ［レジスト組成物における各成分の配合割合］

本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂（成分（Ａ））の含有量は、特に限定されないが、固形成分の全質量（多環ポリフェノール樹脂（Ａ）、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、以下レジスト組成物について同様。）の５０～９９．４質量％であることが好ましく、より好ましくは５５～９０質量％、さらに好ましくは６０～８０質量％、特に好ましくは６０～７０質量％である。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）が一層小さくなる傾向にある。

[0164] 本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂（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傾向にある。なお、「固形分」とは、溶媒を除いた成分をいい、「固形分１００質量％」とは、溶媒を除いた成分を１００質量％とすることをいう。

[0165] 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０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0166] 本実施形態のレジスト組成物は、必要に応じて、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂以外の他の樹脂を含むことができる。当該他の樹脂は、特に限定されず、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。上記他の樹脂の含有量は、特に限定されず、使用する成分（Ａ）の種類に応じて適宜調節されるが、成分（Ａ）１００質量部に対して、３０質量部以下が好ましく、より好ましくは１０質量部以下、さらに好ましくは５質量部以下、特に好ましくは０質量部である。

[0167] ［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。

[0168] 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ンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／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、０．０００５Å／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。

[0169] 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ンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／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、１０Å／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。

[0170] 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走査型電子顕微鏡による断面観察等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0171] 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ン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、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／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、１０Å／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。

[0172] 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ン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、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／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、０．０００５Å／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。

[0173] ［感放射線性組成物］

本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化合物（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。すなわち、本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂と、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）と、溶媒とを必須成分として含有するものであり、感放射線性であることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。

[0174] 本実施形態の感放射線性組成物には、多環ポリフェノール樹脂（成分（Ａ））が含まれており、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）と併用されるため、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線を照射することにより、現像液に易溶な化合物となるポジ型レジスト用基材として有用である。ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線により、成分（Ａ）の性質は大きくは変化しないが、現像液に難溶なジアゾナフトキノン光活性化合物（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。

[0175] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）は、前述のとおり、比較的低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。

[0176] 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ープロセスにおいて、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傾向にある。

[0177] 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２０Ｊ／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２０Ｊ／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ンコートすることにより、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性が向上する傾向にある。

[0178] 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（Ｔｇ）、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。

[0179] 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１

０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。

[0180] 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。

[0181] （ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ））

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

[0182] このような感光剤としては、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、例えばハイドロキノン、レゾルシン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，４，４’－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，３，４，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、４，４’，３”，４”－テトラヒドロキシ－３，５，３’，５’－テトラメチルトリフェニルメタン、４，４’，２”，３”，４”－ペンタヒドロキシ－３，５，３’，５’－テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類などを挙げることができる。

[0183] 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。

[0184] 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０．２μｍ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。

[0185] （溶媒）

本実施形態の感放射線性組成物に用いることに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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] ［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。

[0189] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／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、０．０００５Å／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。

[0190] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／

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、１０Å／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。

[0191] 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。

[0192] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の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、１０Å／ｓｅｃ以上が好ましく、１０～１０００Å／ｓｅｃがより好ましく、１００～１０００Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が１０Å／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、１０００Å／ｓｅｃ以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（Ａ）のミクロの表面部位が溶解し、ＬＥＲを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピン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、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／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、０．０００５Å／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。

[0193] （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、感放射線性組成物について以下同様。）に対して、好ましくは１～９９質量％であり、より好ましくは５～９５質量％、さらに好ましくは１０～９０質量％、特に好ましくは２５～７５質量％である。本実施形態の感放射線性組成物は、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。

[0194] 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、固形成分全重量に対して、好ましくは１～９９質量％であり、より好ましくは５～９５質量％、さらに好ましくは１０～９０質量％、特に好ましくは２５～７５質量％である。本実施形態の感放射線性組成物は、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）の含有量が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。

[0195] （その他の成分（Ｄ））

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

[0196] 成分（Ａ）と、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）と、任意成分（Ｄ）と、の含有量比（（Ａ）／（Ｂ）／（Ｄ））は、感放射線性組成物の固形分１００質量％に対して、好ましくは１～９９質量％／９９～１質量％／０～９８質量％であり、より好ましくは５～９５質量％／９５～５質量％／０～４９質量％であり、さらに好ましくは１０～９０質量％／９０～１０質量％／０～１０質量％であり、特に好ましくは２０～８０質量％／８０～２０

質量％／０～５質量％であり、最も好ましくは２５～７５質量％／７５～２５質量％／０質量％である。

[0197] 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。

[0198] 本実施形態の感放射線性組成物は本実施形態における多環ポリフェノール樹脂以外の他の樹脂を含んでもよい。このような他の樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－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。他の樹脂の配合量は、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。

[0199] ［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。

[0200] ［レジストパターン形成方法］

本実施形態において、レジストパターンは、本実施形態のレジスト組成物を用いるか、あるいは、本実施形態の感放射線性組成物を用いることにより、形成することができる。

[0201] ［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。

[0202] ［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。

[0203] 以下、本実施形態のレジスト組成物を用いる場合と本実施形態の感放射線性組成物を用いる場合とで共通しうるレジストパターン形成方法の実施条件に関して説明する。

レジストパターンを形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、従来公知の基板上に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。

[0204] 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好ましい。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。

[0205] 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又は炭化水素系溶剤、或いはアルカリ水溶液を用いることができる。上記溶剤及びアルカリ水溶液としては、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７８号に記載のものが挙げられる。

[0206] 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。ここで、本実施形態の所望の効果をより高める観点から、現像液全体としての含水率が７０質量％未満であり、５０質量％未満であることが好ましく、３０質量％未満であることがより好ましく、１０質量％未満であることがさらに好ましく、実質的に水分を含有しないことが特に好ましい。すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、３０質量％以上１００質量％以下であり、５０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、７０質量％以上１００質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以上１００質量％以下であることがさらに好ましく、９５質量％以上１００質量％以下であることが特に好ましい。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 現像方法としては、特に限定されないが、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に制限はないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 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は特に限定されないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0214] 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、特に限定されないが、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７８号に記載のものが挙げられる。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。

[0215] 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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] レジストパターンを形成した後、めっきを行うこともできる。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。

[0221] 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、スプレイ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。

[0222] 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。

[0223] ［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用組成物は、膜形成用組成物からなるものである。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を必須成分として含有するものであり、リソグラフィー用下層膜形成材料として用いられること

を考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有することが好ましい。

[0224] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂の含有量としては、塗布性及び品質安定性の点から、リソグラフィー用下層膜形成用組成物中、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。

[0225] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物が溶媒を含む場合、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂の含有量は、特に限定されないが、溶媒を含む総量１００質量部に対して、１～３３質量部であることが好ましく、より好ましくは２～２５質量部、さらに好ましくは３～２０質量部である。

[0226] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、湿式プロセスへの適用が可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成組成物は本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を含むため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成組成物はレジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。なお、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、本実施形態の所望の効果が損なわれない範囲において、既に知られているリソグラフィー用下層膜形成材料等を含んでいてもよい。

[0227] （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。

[0228] 溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７９号に記載のものが挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0229] 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。

[0230] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂１００質量部に対して、１００～１０，０００質量部であることが好ましく、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。

[0231] （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号や国際公開第２０１８／０１６６１４号に記載のものを用いることができる。なお、本実施形態において、架橋剤は、単独で又は２種以上を使用することができる。

[0232] 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（本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を除く）、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て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。

[0233] 前記フェノール化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されな

いが、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。

[0234] 前記エポキシ化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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。

[0235] 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。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。

[0236] 前記アミノ化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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が耐熱性と原料入手性の観点から好ましい。

[0237] 前記ベンゾオキサジン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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が耐熱性の観点から好ましい。

[0238] 前記メラミン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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が原料入手性の観点から好ましい。

[0239] 前記グアナミン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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が耐熱性の観点から好ましい。

[0240] 前記グリコールウリル化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、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が耐熱性およびエッチング耐性の観点から好ましい。

[0241] 前記ウレア化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、テトラメチルウレア、テトラメトキシメチルウレアが耐熱性の観点から好ましい。

[0242] 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。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。

[0243] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂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。

[0244] （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。

[0245] 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て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。

[0246] 前記架橋促進剤としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、例えば、国際公開２０１８／０１６６１４号に記載のものが挙げられる。耐熱性および硬化促進の観点から、特に２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールが好ましい。

[0247] 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。

[0248] （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。

[0249] このようなラジカル重合開始剤としては、特に制限されず、従来用いられ

ているものを適宜採用することができる。例えば、国際公開２０１８／０１６６１４号に記載のものが挙げられる。これらの中でも特に好ましくは、原料入手性および保存安定性の観点からジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイドである。

[0250] 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て用いてもよく、他の公知の重合開始剤をさらに組み合わせて用いてもよい。

[0251] （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。

[0252] 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て使用することができる。

[0253] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～４０質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、酸発生量が多くなって架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にある。

[0254] （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。

[0255] 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。

[0256] 本実施形態において用いられる塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７９号に記載のものを用いることができる。なお、本実施形態において、塩基性化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0257] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂１００質量部に対して、０．００１～２質量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１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。

[0258] （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。

[0259] ［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。

[0260] ［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層のフォトレジスト層を形成する工程（Ａ－２）と、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（Ａ－３）と、を有する。

[0261] ［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層のフォトレジスト層を形成する工程（Ｂ－３）と、前記工程（Ｂ－３）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（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。

[0262] 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ン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。

[0263] 下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、８０～４５０℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは２００～４００℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、１０～３００秒の範囲内であることが好ましい。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、３０～２０，０００ｎｍ程度であることが好ましく、より好ましくは５０～１５，０００ｎｍとすることが好ましい。

[0264] 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。

[0265] 基板上に下層膜を作製した後、２層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有レジスト層又は通常の炭化水素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。

[0266] 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。

[0267] ３層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、１９３ｎｍ露光用プロセスにおいて、下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、ｋ値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を０．５％以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、１９３ｎｍ露光用としてはフェニル基又は珪素－珪素結合を有する吸光基を導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

[0268] 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。

[0269] 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。

[0270] 上記フォトレジスト材料によりレジスト層を形成する場合においては、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、ポストエクスポジュアーベーク（ＰＥＢ）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、３０～５００ｎｍが好ましく、より好ましくは５０～４００ｎｍである。

[0271] また、露光光は、使用するフォトレジスト材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長３００ｎｍ以下の高エネルギー線、具体的には２４８ｎｍ、１９３ｎｍ、１５７ｎｍのエキシマレーザー、３～２０ｎｍの軟Ｘ線、電子ビーム、Ｘ線等を挙げることができる。

[0272] 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。

[0273] 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、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2、H_2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、CO_2、NH_3、N_2、NO_2、H_2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。

[0274] 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。

[0275] 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）をスピンコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

[0276] 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。

[0277] 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。

[0278] 本実施形態における下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特

に限定されないが、Ｓｉ、α－Ｓｉ、ｐ－Ｓｉ、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、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｌ－Ｓｉ等種々のＬｏｗ－ｋ膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、５０～１，０００，０００ｎｍ程度であることが好ましく、より好ましくは７５～５００，０００ｎｍである。

[0279] ［レジスト永久膜］

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

[0280] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用途に用いる場合には、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂、界面活性剤や染料、充填剤、架橋剤、溶解促進剤などの各種添加剤を加え、有機溶剤に溶解することにより、レジスト永久膜用組成物とすることができる。

[0281] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用とする場合、前記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することによりレジスト永久膜用組成物を

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

[0282] ［光学部品形成用組成物］

本実施形態の膜形成用組成物は、光学部品形成用として使用することもできる。すなわち、本実施形態の光学部品形成用組成物は、本実施形態の膜形成用組成物を含有するものである。換言すると、本実施形態の光学部品形成用組成物は、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を必須成分として含有するものである。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。本実施形態における多環ポリフェノール樹脂はこれら光学部品形成用途に有用である。本実施形態の光学部品形成用組成物は、光学部品形成材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態の光学部品形成用組成物は、溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有することが好ましい。溶媒、酸発生剤及び架橋剤として使用し得る具体例としては、前述した本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物に含まれ得る各成分と同様とすることができ、その配合比としても、具体的な用途を考慮して適宜設定することができる。

実施例

[0283] 以下、実施例及び比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0284] 本実施形態における多環ポリフェノール樹脂の分析及び評価方法は次の通

りとした。

１Ｈ－ＮＭＲ測定については、Ｂｒｕｋｅｒ社製「Ａｄｖａｎｃｅ６００Ｉ Ｉ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ」を用いて、次の条件にて行った。

周波数：４００ＭＨｚ

溶媒：ｄ６－ＤＭＳＯ

内部標準：ＴＭＳ

測定温度：２３℃

[0285] ＜分子量＞

多環ポリフェノール樹脂の分子量は、Ｗａｔｅｒ社製Ａｃｑｕｉｔｙ　ＵＰＬＣ／ＭＡＬＤＩ－Ｓｙｎａｐｔ　ＨＤＭＳを用いて、ＬＣ－ＭＳ分析により測定した。

＜ポリスチレン換算分子量＞

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

装置：Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０１型（昭和電工（株）製）

カラム：ＫＦ－８０Ｍ×３

溶離液：ＴＨＦ　１ｍＬ／ｍｉｎ

温度：４０℃

[0286] ＜熱分解温度の測定＞

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

評価Ａ：熱分解温度が４５０℃以上

評価Ｂ：熱分解温度が３００℃以上

評価Ｃ：熱分解温度が３００℃未満

[0287] ＜膜厚の測定＞

多環ポリフェノール樹脂のを使用して作成した樹脂膜の膜厚は干渉膜厚計「ＯＰＴＭ－Ａ１」（大塚電子社製）により測定した。

[0288] （合成例１）Ｒ－ＤＨＮの合成

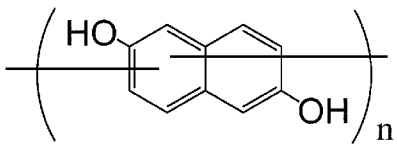
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、２，６－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１６．８ｇ（１０５ｍｍｏｌ）と、フタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）とを仕込み、溶媒として１－ブタノールを３０ｍＬ加えて、反応液を１１０℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＤＨＮ）２７．３ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：３５７８、Ｍｗ：４７９３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３４であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0289] [化74]



（Ｒ－ＤＨＮ）

[0290] （合成例１－２）Ｒ－２，７ＤＨＮの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、２，７－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１６．８ｇ（１０５ｍ

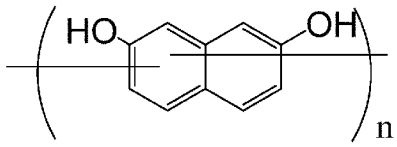
ｍｏｌ）と、フタル酸モノブチル銅を１５．２ｇ（３０ｍｍｏｌ）とを仕込み、溶媒として１－ブタノールを４０ｍＬ加えて、反応液を１１０℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－２，７ＤＨＮ）２４．７ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：２８３２、Ｍｗ：３４７６、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２３であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0291] [化75]



（Ｒ－２，７ＤＨＮ）

[0292] （合成例１－３）Ｒ－２，３ＤＨＮの合成

合成例１－２の２，７－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を２，３－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）に変更した以外は合成例１－２と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－２，３ＤＨＮ）２９．２ｇを得た。

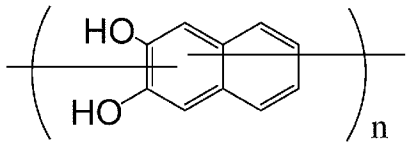
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：３１２４、Ｍｗ：４４３３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．４２であった。

得られた樹脂について、前記測定条件でＮＭＲ測定を行ったところ、以下

のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

δ（ｐｐｍ）９．５～９．６（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0293] [化76]



（Ｒ－２，３ＤＨＮ）

[0294] （合成例１－４）Ｒ－１，５ＤＨＮの合成

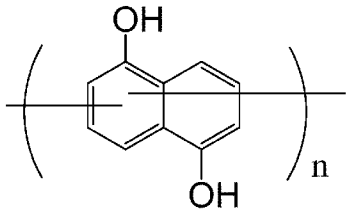
合成例１－２の２，７－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１，５－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）に変更した以外は合成例１－２と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－１，５ＤＨＮ）２５．８ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：２９８８、Ｍｗ：３７７３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２６であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．８～９．９（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．１～８．０（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0295] [化77]



（Ｒ－１，５ＤＨＮ）

[0296] （合成例１－５）Ｒ－１，６ＤＨＮの合成

合成例１－２の２，７－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１，６－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）に変更した以外は合

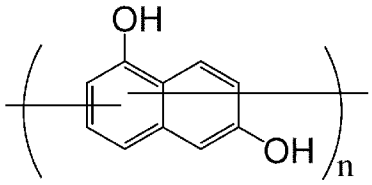
成例１－２と同様にして実施し、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－１，６ＤＨＮ）２３．２ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：２６８７、Ｍｗ：３６９３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３７であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．８～９．９（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0297] [化78]



（Ｒ－１，６ＤＨＮ）

[0298] （合成例１－６）Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮの合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、６，６’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－ナフトール）（関東化学社製試薬）を４７．３ｇ（１０５ｍｍｏｌ）、２，６－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１６．８ｇ（１０５ｍｍｏｌ）、フタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）とを仕込み、溶媒として４－ブチロラクトンを１２０ｍＬ加えて、反応液を１２０℃で８時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１５０ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で撹拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、蒸留水３００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ）５１．６ｇを得た。

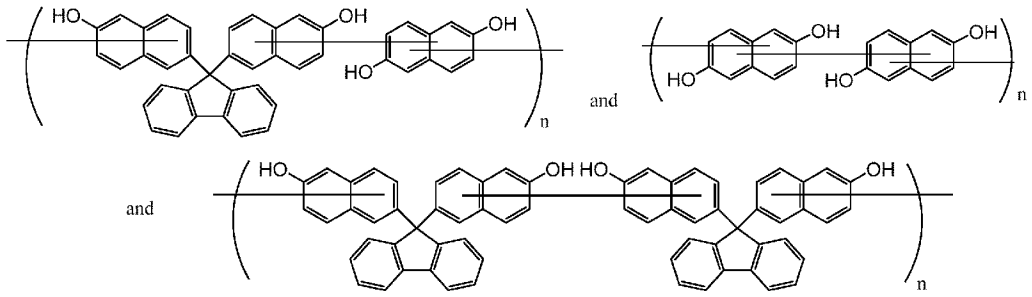
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定し

た結果、Ｍｎ：４１２８、Ｍｗ：５４９３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３３であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．９（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、９．１～９．３（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．１～８．０（２２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0299] [化79]



（Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ）

[0300] すなわち、Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮは、６，６’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－ナフトール）の単独重合体と、２，６－ジヒドロキシナフタレンの単独重合体と、６，６’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－ナフトール）及び２，６－ジヒドロキシナフタレンの共重合体とを含む混合物であった。

[0301] （合成例２）Ｒ－ＢｉＦの合成

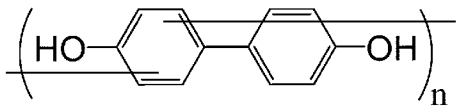
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、４，４－ビフェノール（関東化学社製試薬）を１９．２ｇ（１０５ｍｍｏｌ）と、フタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）とを仕込み、溶媒として４－ブチロラクトンを８０ｍＬ加えて、反応液を１２０℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で撹拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＢｉＦ）２１．２ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４１２８、Ｍｗ：５４９３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３３であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．１～９．３（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．１～８．２（６Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0302] [化80]



（Ｒ－ＢｉＦ）

[0303] （合成例３）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５００ｍＬの容器に、１，４－ジヒドロキシベンゼン（関東化学社製試薬）２０．０ｇ（２００ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）と、１，４－ジオキサン１００ｍＬとを仕込み、９５％の硫酸５ｍＬを加えて、１００℃で６時間撹拌して反応を行った。次に、２４％水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、純水５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉｓＮ－１）２０．６ｇを得た。

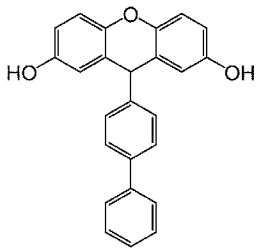
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．１（１３Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の３６６．１であることが確認された。

[0304] [化81]



（ＢｉｓＮ－１）

[0305] （合成例３－１）ＲＢｉｓＮ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉｓＮ－１を３８．０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）と、フタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で撹拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－１）２８．２ｇを得た。

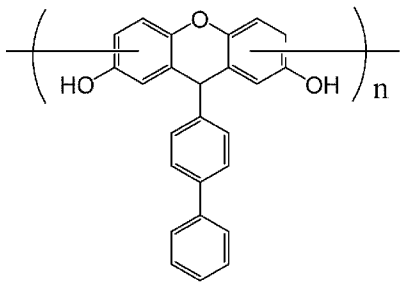
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：３７６２、Ｍｗ：４９０５、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３０であった。

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

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

[0306]

[化82]



（ＲＢｉｓＮ－１）

[0307]（合成例４）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５００ｍＬの容器に、２，６－ナフタレンジオール（シグマ－アルドリッチ社製試薬）３２．０ｇ（２０ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）と、１，４－ジオキサン２００ｍＬとを仕込み、９５％の硫酸１０ｍＬを加えて、１００℃で６時間撹拌して反応を行った。次に、２４％水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水１００ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉｓＮ－２）２５．５ｇを得た。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、２，６－ジヒドロキシナフトールの置換位置が１位であることは、３位と４位のプロトンのシグナルがダブレットであることから確認した。

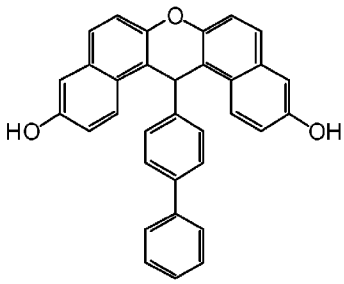
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

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

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の４６６．５であることが確認された。

[0308]

[化83]



（ＢｉｓＮ－２）

[0309] （合成例４－１）ＲＢｉｓＮ－２の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉｓＮ－２を５０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）とフタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－２）３８．２ｇを得た。

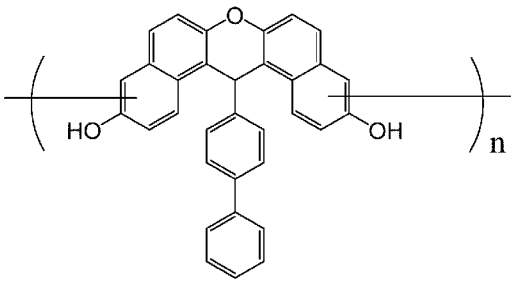
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４２３２、Ｍｗ：５５０２、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３０であった。

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

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

[0310]

[化84]



（ＲＢｉｓＮ－２）

[0311]（合成例４－２）ＲＢｉｓＮ－３の合成

攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉｓＮ－２を５０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）と酢酸銅を１．８ｇ（１０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えた後、撹拌機で撹拌しながらＮ２ガスで酸素濃度が５％となるように希釈した気体をバブリング状態で５００mL／分の速度で投入し、内圧が０．２ＭＰａとなるように制御しながら反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で撹拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－３）３６．５ｇを得た。

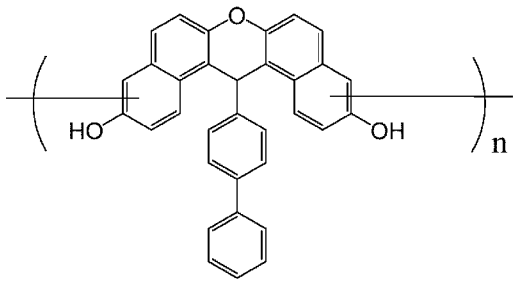
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：８７９５、Ｍｗ：１０４４４、Ｍｗ／Ｍｎ：１．１９であった。

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

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

[0312]

[化85]



（ＲＢｉｓＮ－３）

[0313] （合成例４－３）ＲＢｉｓＮ－４の合成

攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉｓＮ－２を５０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）とフタル酸モノブチル銅を１．１ｇ（２ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えた後、撹拌機で撹拌しながらＮ２ガスで酸素濃度が５％となるように希釈した気体をバブリング状態で５０mL／分の速度で投入し、内圧が０．５ＭＰａとなるように内圧制御弁を制御しながら反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－４）３７．１ｇを得た。

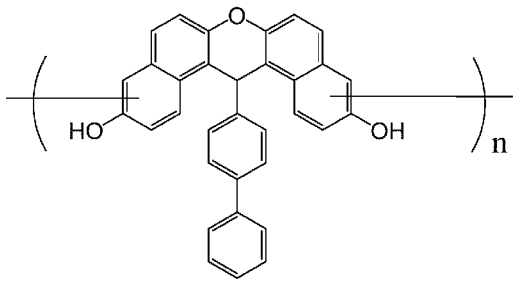
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：９３５４、Ｍｗ：１１２９８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２１であった。

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

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

[0314]

[化86]



（ＲＢｉｓＮ－４）

[0315] （合成例４Ａ）ＢｉｓＮ－５の合成

合成例４の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）を４－トルイルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）９．１ｇ（１００ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は合成例４と同様の操作を行い、下記式で表される目的化合物（ＢｉｓＮ－３）２３．２ｇを得た。

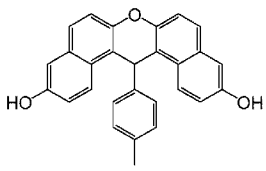
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、２，６－ジヒドロキシナフトールの置換位置が１位であることは、３位と４位のプロトンのシグナルがダブレットであることから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．４（１４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．６（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、１．９（３Ｈ，Ｃ－Ｈ３）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の４０４．１であることが確認された。

[0316] [化87]



（ＢｉｓＮ－５）

[0317] （合成例４Ａ－１）ＲＢｉｓＮ－５の合成

合成例４－１のＢｉｓＮ－２を合成例４Ａで得られたＢｉｓＮ－５に変更したこと以外は合成例４－１と同様にして、下記式で表される構造を有する

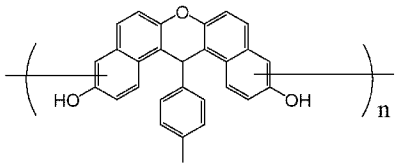
目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－５）を３２．１ｇ得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：３４５２、Ｍｗ：４８０２、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３９であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．３～９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．５（１２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．７～６．９（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、１．９（３Ｈ，Ｃ－Ｈ３）

[0318] [化88]



（ＲＢｉｓＮ－５）

[0319] （合成例４Ｂ）ＢｉｓＮ－６の合成

合成例４の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）を４－シクロヘキシルベンズアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．８ｇ（１００ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は合成例４と同様の操作を行い、下記式で表される目的化合物（ＢｉｓＮ－６）３３．５ｇを得た。

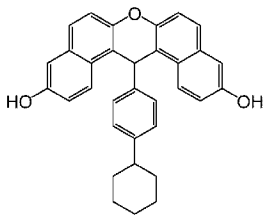
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、２，６－ジヒドロキシナフトールの置換位置が１位であることは、３位と４位のプロトンのシグナルがダブレットであることから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．４（１４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．６（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、２．５～２．６（６Ｈ，Ｃ６－Ｈ５）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の４７２．２であることが確認された。

[0320] [化89]



（ＢｉｓＮ－６）

[0321] （合成例４Ｂ－１）ＲＢｉｓＮ－６の合成

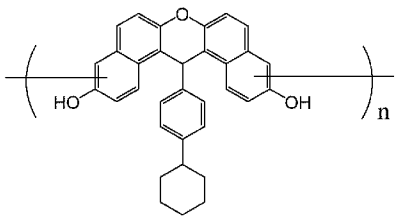
合成例４－１のＢｉｓＮ－２を合成例４Ｂで得られたＢｉｓＮ－６に変更したこと以外は合成例４－１と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－６）を４０．４ｇ得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：３６７２、Ｍｗ：５０８０、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３８であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．３～９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．５（１２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．７（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、２．５～２．７（６Ｈ，Ｃ６－Ｈ５）

[0322] [化90]



（ＲＢｉｓＮ－６）

[0323] （合成例４Ｃ）ＢｉｓＮ－７の合成

合成例４の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１８．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）を２－ナフトアルデヒド（関東化学社製）ｇ（１００ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は合成例４と同様の操作を行い、合成例４Ｃの芳香族ヒドロキシ化合物を合成した。当該芳香族ヒドロキシ化合物を用いたこ

と以外は合成例４－１と同様にして、下記式で表される目的樹脂（ＲＢｉｓＮ－７）３３．５ｇを得た。

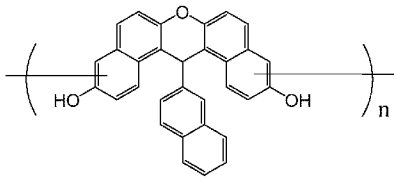
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４１７４、Ｍｗ：５２８０、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２６であった。

なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、２，６－ジヒドロキシナフトールの置換位置が１位であることは、３位と４位のプロトンのシグナルがダブレットであることから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．６（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～８．５（１９Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．６（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、２．５Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．７（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0324] [化91]



（ＲＢｉｓＮ－７）

[0325] （合成例５）　ＢｉＦ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積１Ｌの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）１５０ｇ（８００ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）７５ｇ（４１０ｍｍｏｌ）と、プロピレングリコールモノメチルエーテル３００ｍＬとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）１９．５ｇ（１０５ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、２４％水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、蒸留水１００ｇを加えて反応生成物を析出させ、５℃まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラム

クロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－１）２５．８ｇを得た。

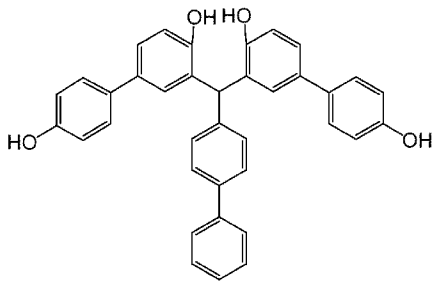
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（２２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の５３６．２であることが確認された。

[0326] [化92]



（ＢｉＦ－１）

[0327] （合成例５－１）ＲＢｉＦ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉＦ－１を５５．０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）とフタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉＦ－１）３４．３ｇを得た。

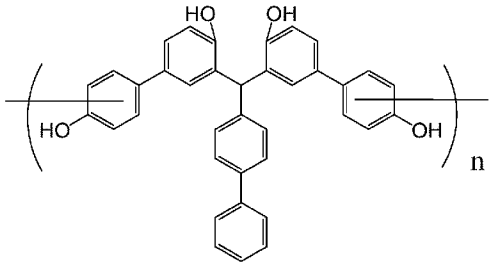
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４５３２、Ｍｗ：５６９８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２６であった

。

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

δ（ｐｐｍ）９．４～９．７（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．１（２０Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．３～６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0328] [化93]



（ＲＢｉＦ－１）

[0329] （合成例５－２）ＲＢｉＦ－２の合成

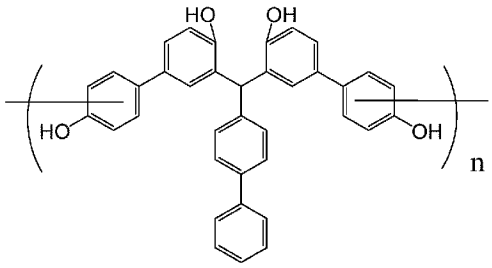
攪拌機、内圧制御弁を備えたコンデンサー及びビュレット、および底面に気体をバブリングしながら投入できるガス投入ノズルを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＢｉＦ－１を５５．０ｇ（１０５ｍｍｏｌ）とフタル酸モノブチル銅を１．０１ｇ（２ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えた後、撹拌機で撹拌しながらＮ２ガスで酸素濃度が５％となるように希釈した気体をバブリング状態で５００mL／分の速度で投入し、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過して回収、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で撹拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール２００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉＦ－２）３５．３ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：９２４９、Ｍｗ：１１２８６、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２６であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．４～９．７（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．１（２０Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．３～６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0330] [化94]



（ＲＢｉＦ－２）

[0331] （合成例５Ａ）　ＢｉＦ－３の合成

合成例５の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）７５ｇ（４１０ｍｍｏｌ）を４－トルイルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）に変えた以外は、合成例５と同様にして、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－３）２６．３ｇを得た。

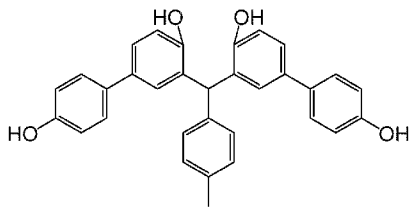
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（１８Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、１．８（３Ｈ，Ｃ－Ｈ３）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の４７４．５であることが確認された。

[0332] [化95]



（ＢｉＦ－３）

[0333] （合成例５Ａ－１）ＲＢｉＦ－３の合成

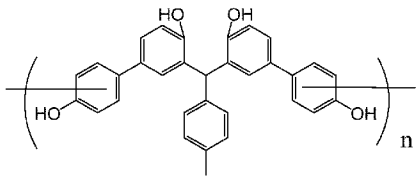
合成例５－１のＢｉＦ－１を合成例５Ａで得られたＢｉＦ－３に変更すること以外は合成例５－１と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉＦ－３）を３１．２ｇ得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４２３２、Ｍｗ：５２８８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２５であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．４～９．７（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．１（１６Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．３～６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、１．８～１．９（３Ｈ，Ｃ－Ｈ３）

[0334] [化96]



（ＲＢｉＦ－３）

[0335] （合成例５Ｂ）　ＢｉＦ－４の合成

合成例５の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）７５ｇ（４１０ｍｍｏｌ）を４－シクロヘキシルベンズアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）に変えた以外は、合成例５と同様にして、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－４）３２．１ｇを得た。

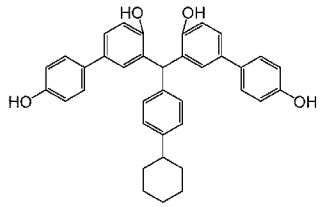
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（１８Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、２．４～２．６（１０Ｈ，Ｃ６Ｈ１０）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の５４２．７であることが確認された。

[0336] [化97]



（ＢｉＦ－４）

[0337] （合成例５Ｂ－１）ＲＢｉＦ－４の合成

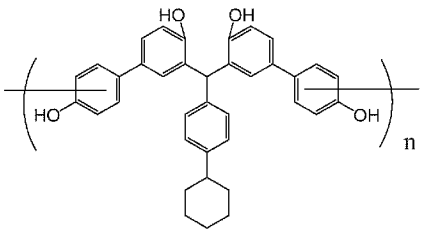
合成例５－１のＢｉＦ－１を合成例５Ｂで得られたＢｉＦ－４に変更すること以外は合成例５－１と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉＦ－４）を２９．５ｇ得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４４３１、Ｍｗ：５５６８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２６であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．４～９．７（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．１（１６Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．３～６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、２．４～２．９（１０Ｈ，Ｃ６Ｈ１０）

[0338] [化98]



（ＲＢｉＦ－４）

[0339] （合成例５Ｃ）　ＢｉＦ－５の合成

合成例５の４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）７５ｇ（４１０ｍｍｏｌ）を２－ナフトアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）に変えた以外は、合成例５と同様にして、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－５）３３．５ｇを得た。

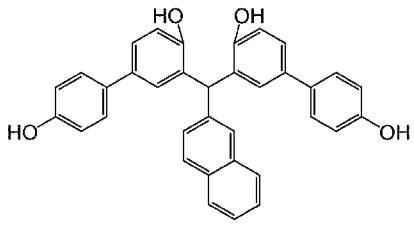
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（２１Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

また、ＬＣ－ＭＳ分析により、分子量が下記化学構造相当の５１０．６であることが確認された。

[0340] [化99]



（ＢｉＦ－５）

[0341] （合成例５Ｃ－１）ＲＢｉＦ－５の合成

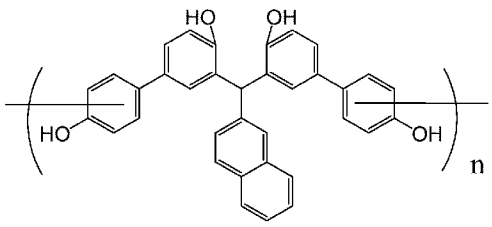
合成例５－１のＢｉＦ－１を合成例５Ｃで得られたＢｉＦ－５に変更すること以外は合成例５－１と同様にして、下記式で表される構造を有する目的樹脂（ＲＢｉＦ－４）を２９．５ｇ得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４１３３、Ｍｗ：５４６２、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３２であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．４～９．７（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．１（１９Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．３～６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0342] [化100]



（ＲＢｉＦ－５）

[0343]（合成例６）ＤＢ－１の合成

（ａ）ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩の製造

メカニカル撹拌装置を備えた容量１Ｌの四つ口フラスコに、ジベンゾ［ｇ，ｐ］クリセン２０ｇ（０．０６ｍｏｌ、ＨＰＬＣ純度：９９．８％）と、９５％硫酸（和光純薬工業株式会社製）２００ｇ（１．９４ｍｏｌ）と、を仕込み、湯浴を用いて保温しながら内温８０℃で２時間撹拌しながら反応させた。その結果、内容物は、均一な灰色粘調液体となった。

上記で得られた内容物が含まれたフラスコを氷浴で冷却しながら、蒸留水４００ｇを添加した。尚、この添加の際には、発熱により内温が４０℃を超えないように、測温しながら４０℃以下の内温を維持しながら添加を行った。 次いで、上記蒸留水を添加したフラスコに、粉末状の水酸化カルシウム（和光純薬工業株式会社製）１５４．４ｇ（２．０８ｍｏｌ）を添加した。尚、この添加の際には、発熱により内温が４５℃を超えないように、測温しながら４５℃以下の内温を維持しながら添加を行った。この添加によって、硫酸カルシウムが白色固体として析出するとともに、内容物はスラリーとなった。また、その液性はアルカリ性であった。

上記で得られたスラリーをステンレス製ブフナーロートとＮｏ．２ろ紙を用いた吸引ろ過を行って得られたろ液（淡黄色の液体）を回収した。更に、固形分残渣（主として硫酸カルシウム）を３５０ｇの蒸留水で洗浄し、その洗浄液も回収し、上記ろ液とともに上記濾液とともにロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。その結果、淡黄色粉状固体であるジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩を３６．５ｇ得た（収率８２．７％）。ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩は、後述するヒドロキシジベンゾクリセンのＬＣ／ＭＳ分析の結果から、９８％が４置換ジベンゾクリセンスルホン酸塩であり、残部が３置換ジベンゾクリセンスルホン酸塩である混合物であると考えられる。

（ｂ）ヒドロキシジベンゾクリセンの製造

ニッケル製の容積１００ｍＬである筒状容器に８５％水酸化カリウム粒（

和光純薬工業株式会社製）１４．０ｇ（０．２１２ｍｏｌ）を投入し、ホットプレート（４００℃）上で熱溶融させた。続いて、上記で得られたジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩（混合物８）４．０ｇ（０．００５５ｍｏｌ）を添加した。この添加に際しては、ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩を、３０分間でかけて上記のニッケル製筒状容器に投入するとともに、投入時にステンレス製さじで撹拌することによって反応を促した。更に、ジベンゾクリセンスルホン酸カルシウム塩の添加終了後３０分間撹拌を継続した。その結果、赤褐色の粘調な液体が得られた。

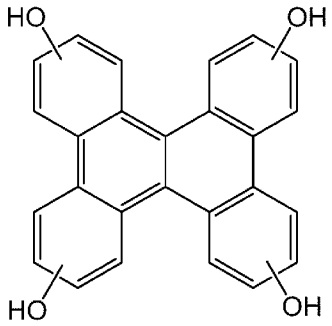
上記で得られた赤褐色の粘調な液体（上記ニッケル製筒状容器の内容物）は、熱いうちにステンレス製の容積２００ｍＬカップに注ぎ入れて冷却固化した。続いて、このステンレス製カップに蒸留水４０ｇを添加して固形物を水溶させて赤褐色のやや濁った液体を得た。

次いで、上記赤褐色の液体を、ガラス製の容積２００ｍＬビーカーに移し、マグネット式撹拌装置を用いて撹拌しながら、３５％塩酸（和光純薬工業株式会社）を添加して褐色固体を含む内容物を得た。この添加に際しては、ｐＨメーターでｐＨ計測を行いながら内容物のｐＨがｐＨ３となるまで添加を継続した。上記褐色固体は、中和時点で析出されるのが確認された。

その後、上記までに得られた内容物に、酢酸エチル（和光純薬工業株式会社）３０ｇを添加しながら撹拌して上記褐色固体を溶解した。そして、得られた液体を静置して有機相と水相とに分離させた後、有機相を分取した。分取した有機層は、ガラス製ロートとＮｏ．２ろ紙でろ過して不溶物を除去した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮し、褐色粉状固体１．６ｇを得た（収率７３．９％）。上記操作で得られた褐色粉状固体をＬＣ／ＭＳ分析に供した結果、褐色粉状固体は純度９８％の４置換ヒドロキシジベンゾクリセンであった。

[0344]

[化101]



（ＤＢ－１）

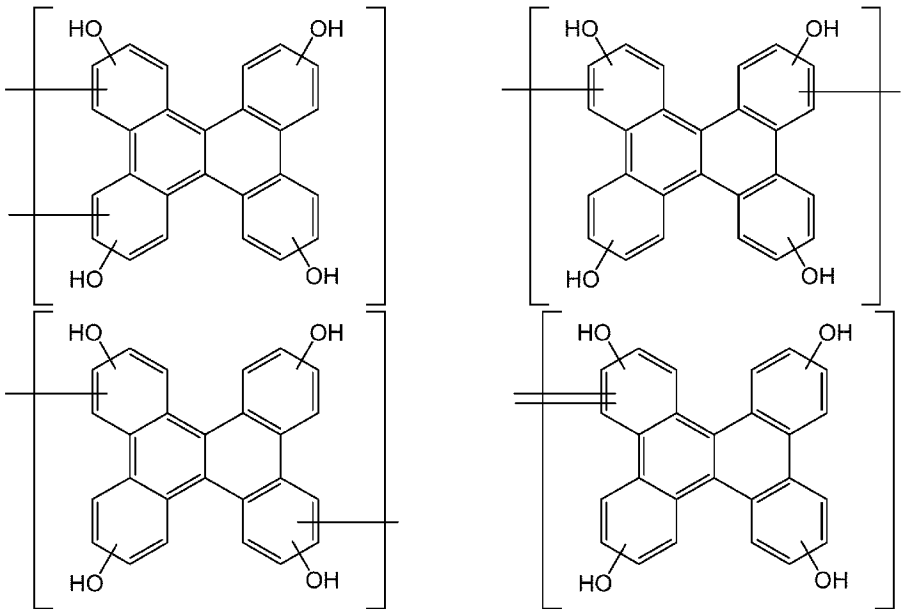
[0345]（合成例６－１）ＲＤＢ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、ＤＢ－１を８０．０ｇとフタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを１００ｍＬ加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、ヘプタン３００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で示される群から表される構造を有する目的樹脂（ＲＤＢ－１）６４．５ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：２５１２、Ｍｗ：３２９８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３１であった。

[0346]

[化102]



（ＲＤＢ－１）

[0347]（合成例６－２）Ｒ－ＮＦＡ０１の合成

窒素下、５００ｍＬ四口フラスコに４，４’－メチレンビス（２－（ヒドロキシメチル）－６－メチルフェノール）(4,4’-methylenebｉs(2-(hydroxymethyl)-6-methylphenol)（１８．０ｇ；０．０６２４ｍｏｌ、旭有機材（株）製）、２，６－ジヒドロキシナフタレン（１００．０ｇ；０．６２４ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）、塩酸（６．３２ｇ；０．０６２４ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）を加え、さらに１－メトキシー２－プロパノール（以下「ＰＧＭＥ」と称する。）２００ｇを仕込み、撹拌し、６０℃に昇温し溶解させ、重合を開始した。３時間後２５℃まで放冷後、水１６００ｇへ再沈殿させた。

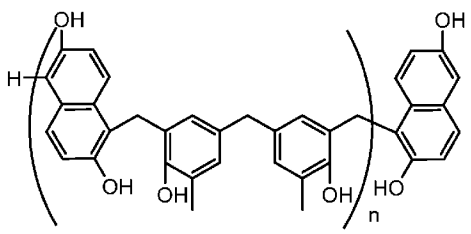
得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で６０℃、１６時間乾燥させ、下記式（ＮＦＡ０１）で表される構造単位を有する目的とするオリゴマー６５．４ｇを得た。得られたオリゴマーのＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は１７３０、分散度は２．６０であった。

次に攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、上記にて得られたオリゴマー（ＮＦＡ０１）を４０．０ｇとフタル酸モノブチル銅を１０．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）仕込み、溶媒として１－ブタノールを

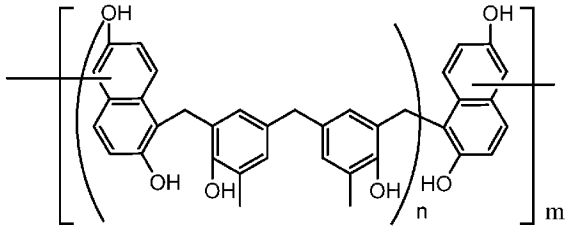
１００ｍＬ加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル１００ｍＬに溶解させた。次に塩酸５ｍＬを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、ヘプタン３００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で示される群から表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＮＦＡ０１）２４．５ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４５１２、Ｍｗ：６２９８、Ｍｗ／Ｍｎ：１．４０であった。

[化103]



（ＮＦＡ０１）



（Ｒ－ＮＦＡ０１）

[0348] （合成例１－Ａ１）Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１の合成

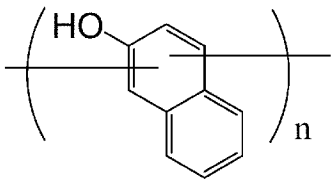
合成例１におけるＲ－ＤＨＮの合成方法において、２，６－ジヒドロキシナフタレンの代わりに２－ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１５．１ｇ（１０５ｍｍｏｌ）使用したこと以外は合成例１と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１）２１．５ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：４５６７、Ｍｗ：５６１２、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２３であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0349] [化104]



（Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１）

[0350] （合成例１－Ａ２）Ｒ－ＤＨＮ－Ａ２の合成

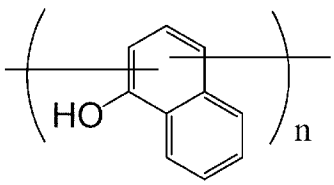
合成例１におけるＲ－ＤＨＮの合成方法において、２，６－ジヒドロキシナフタレンの代わりに１－ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を１５．１ｇ（１０５ｍｍｏｌ）使用したこと以外は合成例１と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＤＨＮ－Ａ２）２１．５ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：６１３７、Ｍｗ：７６２２、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２４であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0351] [化105]



（Ｒ－ＨＮ－Ａ２）

[0352] （合成例１－Ｂ１）Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１の合成

合成例１におけるＲ－ＤＨＮの合成方法において、２，６－ジヒドロキシナフタレンの代わりに２，３－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を５．６ｇ（３５ｍｍｏｌ）、２，６－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を５．６ｇ（３５ｍｍｏｌ）、１，５－ジヒドロキシナフタレ

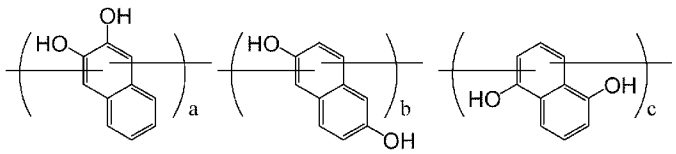
ン（関東化学社製試薬）を５．６ｇ（３５ｍｍｏｌ）使用したこと以外は合成例１と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１）２０．４ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：７１７９、Ｍｗ：９５４１、Ｍｗ／Ｍｎ：１．３４であった。また、得られた樹脂についてＣ１３－ＮＭＲ測定を行い、ａ：ｂ：ｃ＝１：１：１の構成比であることを確認した。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0353] [化106]



（Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１）

[0354] （合成例１－Ｂ２）Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２の合成

合成例１におけるＲ－ＤＨＮの合成方法において、２，６－ジヒドロキシナフタレンの代わりに２，３－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を５．６ｇ（３５ｍｍｏｌ）、２，６－ジヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を５．６ｇ（３５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシナフタレン（関東化学社製試薬）を５．１ｇ（３５ｍｍｏｌ）使用したこと以外は合成例１と同様の方法により、下記式で表される構造を有する目的樹脂（Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２）１８．８ｇを得た。

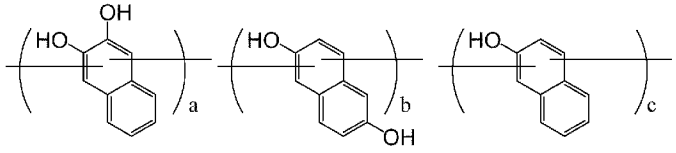
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：６９１２、Ｍｗ：８５３３、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２３であった。

また、得られた樹脂についてＣ１３－ＮＭＲ測定を行い、ａ：ｂ：ｃ＝１：１：１の構成比であることを確認した。

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

δ（ｐｐｍ）９．７～９．８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０～７．９（４Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0355] [化107]



（Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２）

[0356] （比較合成例１）

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積１０Ｌの四つ口フラスコを準備した。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１．０９ｋｇ（７ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）、４０質量％ホルマリン水溶液２．１ｋｇ（ホルムアルデヒドとして２８ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）及び９８質量％硫酸（関東化学(株)製）０．９７ｍＬを仕込み、常圧下、１００℃で還流させながら７時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルベンゼン（和光純薬工業（株）製試薬特級）１．８ｋｇを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の１，５－ジメチルナフタレンを減圧下で留去することにより、淡褐色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂１．２５ｋｇを得た。

[0357] 続いて、ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積０．５Ｌの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上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１００ｇ（０．５１ｍｏｌ）とパラトルエンスルホン酸０．０５ｇとを仕込み、１９０℃まで昇温させて２時間加熱した後、攪拌した。その後さらに、１－ナフトール５２．０ｇ（０．３６ｍｏｌ）を加え、さらに２２０℃まで昇温させて２時間反応させた。溶剤希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で除去することにより、黒褐色固体の変性樹脂（ＣＲ－１）１２６．１ｇを得た。

[0358] （比較合成例２）

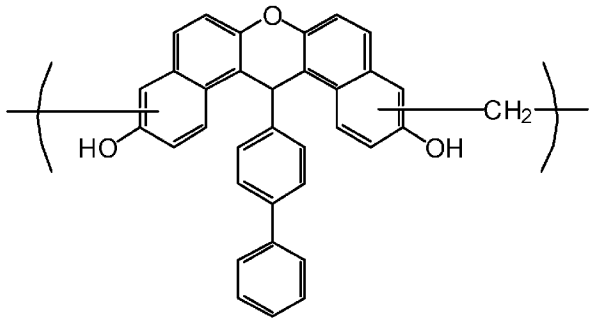
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積１００ｍｌの容器に、ＢｉｓＮ－２　１０ｇ（２１ｍｍｏｌ）と、パラホルムアルデヒド０．７ｇ（４２ｍｍｏｌ）、氷酢酸５０ｍＬとＰＧＭＥ５０ｍＬとを仕込み、９５％の硫酸８ｍＬを加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール１０００ｍＬを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂（ＮＢｉｓＮ－２）７．２ｇを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Ｍｎ：７７８、Ｍｗ：１７９３、Ｍｗ／Ｍｎ：２．３０であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．５（１７Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．６（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）、４．１（２Ｈ，－ＣＨ２）

[化108]



（ＮＢｉｓＮ－２）

[0359] ［実施例１～６、参考例１及び比較例１，２］

合成例１～合成例６－２、および比較合成例１～２で得られた樹脂を用いて、以下に示す評価方法によって、耐熱性を評価した結果を表１に示す。

[0360]

[表1]

	樹脂		耐熱性評価	
実施例１	合成例１	Ｒ－ＤＨＮ	Ａ	４６０℃
実施例１－２	合成例１－２	Ｒ－２，７ＤＨＮ	Ａ	４５０℃
実施例１－３	合成例１－３	Ｒ－２，３ＤＨＮ	Ａ	４５５℃
実施例１－４	合成例１－４	Ｒ－１，５ＤＨＮ	Ａ	４５５℃
実施例１－５	合成例１－５	Ｒ－１，６ＤＨＮ	Ａ	４５０℃
実施例１－６	合成例１－６	Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ	Ａ	４６０℃
実施例１－７	合成例１－Ａ１	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１	Ａ	４６０℃
実施例１－８	合成例１－Ａ２	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ２	Ａ	４６０℃
実施例１－９	合成例１－Ｂ１	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１	Ａ	４５５℃
実施例１－１０	合成例１－Ｂ２	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２	Ａ	４５０℃
実施例２	合成例２	Ｒ－ＢｉＦ	Ａ	４９０℃
実施例３	合成例３－１	ＲＢｉｓＮ－１	Ａ	４９０℃
実施例４－１	合成例４－１	ＲＢｉｓＮ－２	Ａ	４９０℃
実施例４－２	合成例４－２	ＲＢｉｓＮ－３	Ａ	４９０℃
実施例４－３	合成例４－３	ＲＢｉｓＮ－４	Ａ	４９０℃
実施例４－４	合成例４Ａ－１	ＲＢｉｓＮ－５	Ａ	４９０℃
実施例４－５	合成例４Ｂ－１	ＲＢｉｓＮ－６	Ａ	４９０℃
実施例４－６	合成例４Ｃ－１	ＲＢｉｓＮ－７	Ａ	５００℃
実施例５－１	合成例５－１	ＲＢｉＦ－１	Ａ	４８０℃
実施例５－２	合成例５－２	ＲＢｉＦ－２	Ａ	４９０℃
実施例５－３	合成例５Ａ－１	ＲＢｉＦ－３	Ａ	４９０℃
実施例５－４	合成例５Ｂ－１	ＲＢｉＦ－４	Ａ	４８０℃
実施例５－５	合成例５Ｃ－１	ＲＢｉＦ－５	Ａ	５００℃
実施例６	合成例６－１	ＲＤＢ－１	Ａ	４８０℃
参考例１	合成例６－２	Ｒ－ＮＦＡ０１	Ａ	４５０℃
比較例１	比較合成例１	ＣＲ－１	Ｃ	２６０℃
比較例２	比較合成例２	ＮＢｉｓＮ－２	Ｂ	３１０℃

[0361] 表１から明らかなように、実施例１～実施例６で用いた樹脂は、耐熱性が良好であるが、比較例１～２で用いた樹脂は、耐熱性が劣ることが確認でき

た。とりわけ、実施例２～６で用いた樹脂は著しく良好な耐熱性を発現することが確認できた。

[0362] ［実施例７～１２、比較例３］

（耐熱性及びレジスト性能）

合成例１～合成例６－１及び比較合成例１で得られた樹脂を用いて、下記の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。

[0363] （レジスト組成物の調製）

上記で合成した各樹脂を用いて、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））

[0364] （レジスト組成物のレジスト性能の評価方法）

均一なレジスト組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、１１０℃のオーブン中で露光前ベーク（ＰＢ）して、厚さ６０ｎｍのレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、電子線描画装置（ＥＬＳ－７５００、（株）エリオニクス社製）を用いて、５０ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（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、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。

[0365] [表2]

	樹脂	レジスト組成				レジスト性能評価
		樹脂[ｇ]	Ｐ－１[ｇ]	Ｑ－１[ｇ]	Ｓ－１[ｇ]	
実施例７	Ｒ－ＤＨＮ	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
実施例８	Ｒ－ＢｉＦ	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
実施例９	ＲＢｉｓＮ－１	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
実施例１０	ＲＢｉｓＮ－２	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
実施例１１	ＲＢｉＦ－１	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
実施例１２	ＲＤＢ－１	１．０	０．３	０．０３	５０．０	良好
比較例３	ＣＲ－１	１．０	０．３	０．０３	５０．０	不良

[0366] レジストパターン評価については、実施例７～実施例１２では５０ｎｍ間隔の１：１のラインアンドスペース設定の電子線を照射することにより、良好なレジストパターンを得た。なお、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が５０ｎｍ未満を良好とした。一方、比較例３では良好なレジストパターンを得ることはできなかった。

[0367] このように本実施形態の要件を満たす樹脂を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例３の樹脂（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。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した樹脂以外についても同様の効果を示す。

[0368] ［実施例１３～１８、比較例４］

（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０．１μｍ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。

[0369]

[表3]

	組成		
	成分（Ａ）［ｇ］	光活性化合物（Ｂ）［ｇ］	溶媒［ｇ］
実施例１３	Ｒ－ＤＨＮ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
実施例１４	Ｒ－ＢｉＦ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
実施例１５	ＲＢｉｓＮ－１ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
実施例１６	ＲＢｉｓＮ－２ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
実施例１７	ＲＢｉｓＦ－１ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
実施例１８	ＲＤＢ－１ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０
比較例４	ＰＨＳ－１ ０．５	Ｂ－１ １．５	Ｓ－１ ３０．０

[0370] なお、比較例４におけるレジスト基材（成分(Ａ)）として、次のものを用いた。

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

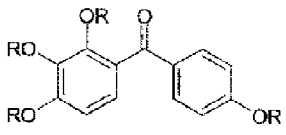
また、光活性化合物（Ｂ）として、次のものを用いた。

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

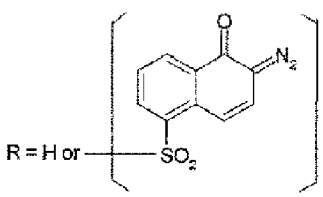
さらに、溶媒として、次のものを用いた。

Ｓ－１：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109]



(G)



[0371] （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２００ｎｍ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、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秒間洗浄し、乾燥して、５μｍのポジ型のレジストパターンを形成した。

[0372] 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５０ｎｍ未満を良好とした。

[0373] 実施例１３～実施例１８における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度５μｍ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。

[0374] 一方、比較例４における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度５μｍ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。

[0375] 上記のように、実施例１３～実施例１８における感放射線性組成物は、比較例４における感放射線性組成物に比べて、ラフネスが小さく、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができることがわかった。上記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した以外の感放射線性組成物も同様の効果を示す。

[0376] なお、合成例１～合成例６－１で得られた樹脂は、比較的に低分子量で低粘度であることから、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性や膜表面の平坦性が比較的に有利に高められ得ると評価された。ま

た、熱分解温度はいずれも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と評価された。これらの点を確認するべく、下層膜用途を想定し、以下の評価を行った。

[0377] ［実施例１９～２４、比較例５～６］

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表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２００ｎｍの下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

酸発生剤：みどり化学社製　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（ＤＴＤＰＩ）

架橋剤：三和ケミカル社製　ニカラックＭＸ２７０（ニカラック）

有機溶媒：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）

ノボラック：群栄化学社製　ＰＳＭ４３５７

[0378] 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４に示す。

[0379] ［エッチング試験］

エッチング装置：サムコインターナショナル社製　ＲＩＥ－１０ＮＲ

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：２ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：CF_4ガス流量：O_2ガス流量＝５０：５：５（ｓｃｃｍ）

[0380] （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、上記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上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。

[0381] 次に、実施例１９～２４と比較例５～６の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、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。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、－２０％未満

Ｂ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－２０％～０％

Ｃ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋０％超

[0382] [表4]

	樹脂（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１９	Ｒ－ＤＨＮ (10)	シクロヘキサノン (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
実施例２０	Ｒ－ＢｉＦ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
実施例２１	ＲＢｉｓＮ－１ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
実施例２２	ＲＢｉｓＮ－２ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
実施例２３	ＲＢｉＦ－１ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
実施例２４	ＲＤＢ－１ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ａ
比較例５	ＣＲ－１ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ｃ
比較例６	ＮＢｉｓＮ－２ (10)	ＰＧＭＥＡ (90)	ＤＴＤＰＩ (0.5)	ﾆｶﾗｯｸ (0.5)	Ｂ

[0383] 実施例１９～２４では、ノボラックの下層膜および比較例５～６の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例５あるいは比較例６の樹脂では、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。

[0384] ［実施例２５～３０、比較例７］

次に、実施例１９～実施例２４，比較例５で用いたリソグラフィー用下層

膜形成用組成物を膜厚８０ｎｍの６０ｎｍラインアンドスペースのＳｉＯ$_2$基板上に塗布して、２４０℃で６０秒間ベークすることにより９０ｎｍ下層膜を形成した。

[0385] （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。評価結果を表５に示す。

[0386] ［評価基準］

Ａ：６０ｎｍラインアンドスペースのＳｉＯ$_2$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：６０ｎｍラインアンドスペースのＳｉＯ$_2$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。

[0387] [表5]

	リソグラフィー用下層膜形成組成物	樹脂（質量部）	埋め込み性
実施例２５	実施例１９	Ｒ－ＤＨＮ	Ａ
実施例２６	実施例２０	Ｒ－ＢｉＦ	Ａ
実施例２７	実施例２１	ＲＢｉｓＮ－１	Ａ
実施例２８	実施例２２	ＲＢｉｓＮ－２	Ａ
実施例２９	実施例２３	ＲＢｉＦ－１	Ａ
実施例３０	実施例２４	ＲＤＢ－１	Ａ
比較例７	比較例５	ＣＲ－１	Ｃ

[0388] 実施例２５～３０では、埋め込み性が良好であることがわかった。一方、比較例７では、ＳｉＯ$_2$基板の凹凸部分に欠陥が見られ埋め込み性が劣ることがわかった。

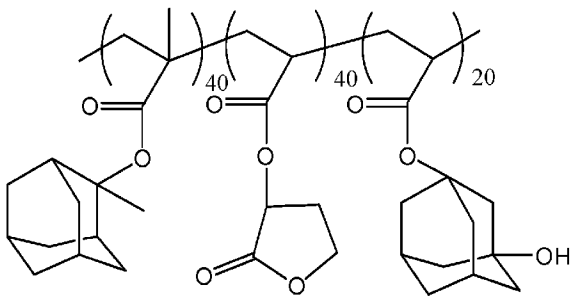
[0389] ［実施例３１～３６］

次に、実施例１９～２４で用いたリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚３００ｎｍ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８５ｎｍの下層膜を形成した。この下層膜上に、ＡｒＦ用レジスト溶液を塗布し、１３０℃で６０秒間ベークすることにより、膜厚１４０ｎｍのフォトレジスト層を形成した。

[0390] 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。

[0391] 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４．１５ｇ、メタクリルロイルオキシ－γ－ブチロラクトン３．００ｇ、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート２．０８ｇ、アゾビスイソブチロニトリル０．３８ｇを、テトラヒドロフラン８０ｍＬに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を６３℃に保持して、２２時間重合させた後、反応溶液を４００ｍＬのｎ－ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下４０℃で一晩乾燥させて下記式（１６）で表される化合物を得た。

[0392] [化110]



（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。）

[0393] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ＥＬＳ－７５００，５０ｋｅＶ）を用いて、フォトレジスト層を露光し、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。

[0394] ［比較例８］

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例３１と同様にしてフォトレジ

スト層をSiO_2基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0395] ［評価］

実施例３１～３６及び比較例８のそれぞれについて、得られた４５ｎｍＬ／Ｓ（１：１）及び８０ｎｍＬ／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、パターン倒れが無く、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。

[0396] [表6]

	リソグラフィー用下層膜形成組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu C/cm^2$)	現像後のレジストパターン形状
実施例３１	実施例１９	５５	１５	良好
実施例３２	実施例２０	５５	１０	良好
実施例３３	実施例２１	５０	１５	良好
実施例３４	実施例２２	５０	１５	良好
実施例３５	実施例２３	５５	１０	良好
実施例３６	実施例２４	６０	１０	良好
比較例８	なし	８１	２５	不良

[0397] 表６から明らかなように、実施例３１～３６におけるレジストパターンは、比較例８に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。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３１～３６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。

[0398] ［実施例３７］

実施例１９で用いたリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚３００ｎｍ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９０ｎｍの下層膜を形成した。この下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、２００℃で６０秒間ベークすること

により、膜厚３５ｎｍの中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、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１５０ｎｍのフォトレジスト層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開２００７－２２６１７０号公報＜合成例１＞に記載の珪素原子含有ポリマーを用いた。

[0399] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ＥＬＳ－７５００，５０ｋｅＶ）を用いて、フォトレジスト層をマスク露光し、１１５℃で９０秒間ベーク（ＰＥＢ）し、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液で６０秒間現像することにより、４５ｎｍＬ／Ｓ（１：１）のポジ型のレジストパターンを得た。

[0400] 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。

[0401] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

<u>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</u>

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：１ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：CF_4ガス流量：O_2ガス流量＝５０：８：２（ｓｃｃｍ）

<u>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</u>

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：２ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：ＣＦ$_4$ガス流量：Ｏ$_2$ガス流量＝５０：５：５（ｓｃｃｍ）

レジスト下層膜パターンのＳｉＯ$_2$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：Ｃ$_5$Ｆ$_{12}$ガス流量：Ｃ$_2$Ｆ$_6$ガス流量：Ｏ$_2$ガス流量

＝５０：４：３：１（ｓｃｃｍ）

[0402] ［評価］

上記のようにして得られた実施例３７のパターン断面（エッチング後のＳｉＯ$_2$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ＳｉＯ$_2$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。

[0403] ＜樹脂膜（樹脂単独膜）の特性評価＞

＜樹脂膜の作成＞

（実施例Ａ０１）

溶媒としてＰＧＭＥＡを用い、合成例１の樹脂Ｒ－ＤＨＮを溶解して固形分濃度１０質量％の樹脂溶液を作成した（実施例Ａ０１の樹脂溶液）。

作成した樹脂溶液をスピンコーターＬｉｔｈｉｕｓＰｒｏ（東京エレクトロン社製）を用いて１２インチシリコンウエハ上に成膜し、２００ｎｍの膜厚となるように回転数を調整しながら成膜後、ベーク温度を２５０℃１分の条件でベーク処理して合成例１の樹脂からなる膜を積層した基板を作成した。作成した基板を更に高温処理可能なホットプレートを使用し、３５０℃１分の条件でベークすることで硬化した樹脂膜を得た。この際、得られた硬化した樹脂膜をＰＧＭＥＡ槽に１分間浸漬する前後の膜厚変化が３％以下であれば、硬化したと判断した。硬化が不十分と判断される場合は硬化温度を５

０℃づつ変更して硬化する温度を調査し、硬化する温度範囲の中で一番温度が低い条件で硬化するベーク処理を行った。

＜光学特性値評価＞

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

[0404] （実施例Ａ０２～実施例Ａ１２及び比較例Ａ０１）

使用した樹脂をＲ－ＤＨＮから表７に示す樹脂に変更したこと以外は実施例Ａ０１と同様にして樹脂膜を作成し、光学特性値評価を実施した。

[0405] [表7]

	使用した樹脂	光学特性値	
		n	k
実施例Ａ０１	Ｒ－ＤＨＮ	１．２２	０．２７
実施例Ａ０２	Ｒ－２，６－ＤＨＮ	１．２２	０．２７
実施例Ａ０３	Ｒ－２，７－ＤＨＮ	１．２２	０．２７
実施例Ａ０４	Ｒ－２，３－ＤＨＮ	１．２２	０．２７
実施例Ａ０５	Ｒ－１，５－ＤＨＮ	１．２２	０．２５
実施例Ａ０６	Ｒ－１，６－ＤＨＮ	１．２２	０．２３
実施例Ａ０７	Ｒ－１，７－ＤＨＮ	１．２２	０．２３
実施例Ａ０８	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１	１．３０	０．２８
実施例Ａ０９	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ２	１．３０	０．２６
実施例Ａ１０	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１	１．２２	０．２６
実施例Ａ１１	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２	１．２２	０．２５
実施例Ａ１２	Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ	１．２８	０．４８
比較例Ａ０１	ＣＲ－１	１．３５	０．６１

[0406] 実施例Ａ０１～Ａ１２の結果から、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物によりＡｒＦ露光で使用する波長１９３ｎｍにおけるｎ値、ｋ値の低い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0407] ＜硬化膜の耐熱性評価＞

（実施例Ｂ０１）

実施例Ａ０１作製した樹脂膜について、ランプアニール炉を用いた耐熱性評価を行った。耐熱処理条件としては窒素雰囲気下４５０℃で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間４分および１０分の間の膜厚変化率を求めた。また、窒素雰囲気下５５０℃で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間４分お

よび５５０℃１０分の間での膜厚変化率を求めた。これらの膜厚変化率を硬化膜耐熱性の指標として評価した。耐熱試験前後の膜厚は、干渉膜厚計で計測して膜厚の変動値を耐熱試験処理前の膜厚に対する比を膜厚変化率（百分率％）として求めた。

[0408] （実施例Ｂ０２～実施例Ｂ２０、参考例Ｂ０１及び比較例Ｂ０１～比較例Ｂ０２）

使用した樹脂をＲ－ＤＨＮから表８に示す樹脂に変更したこと以外は実施例Ｂ０１と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0409] [表8]

	使用した樹脂	硬化膜耐熱性　膜厚変化率％	
		４５０℃	５５０℃
実施例Ｂ０１	Ｒ－ＤＨＮ	２．３	５．４
実施例Ｂ０２	Ｒ－２，６－ＤＨＮ	２．２	５．６
実施例Ｂ０３	Ｒ－２，７－ＤＨＮ	２．５	６．１
実施例Ｂ０４	Ｒ－２，３－ＤＨＮ	２．３	５．８
実施例Ｂ０５	Ｒ－１，５－ＤＨＮ	２．１	５．５
実施例Ｂ０６	Ｒ－１，６－ＤＨＮ	１．９	４．７
実施例Ｂ０７	Ｒ－１，７－ＤＨＮ	２．０	５．１
実施例Ｂ０８	Ｒ－ＨＮ－Ａ１	２．５	６．５
実施例Ｂ０９	Ｒ－ＨＮ―Ａ２	２．６	６．８
実施例Ｂ１０	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１	２．２	５．８
実施例Ｂ１１	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２	２．３	６．１
実施例Ｂ１２	Ｒ－ＢｉＦ	４．６	９．６
実施例Ｂ１３	Ｒ－ＢｉｓＮ－１	４．３	８．８
実施例Ｂ１４	Ｒ－ＢｉｓＮ－２	１．９	５．３
実施例Ｂ１５	Ｒ－ＢｉｓＮ－３	１．５	４．８
実施例Ｂ１６	Ｒ－ＢｉｓＮ－４	１．４	４．９
実施例Ｂ１７	ＲＢｉＦ－１	３．４	９．５
実施例Ｂ１８	ＲＢｉＦ－２	３．６	１１．２
実施例Ｂ１９	ＲＤＢ－１	１．４	５．１
実施例Ｂ２０	Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ	１．６	４．８
参考例Ｂ０１	Ｒ－ＮＦＡ０１	５．８	１２．４
比較例Ｂ０１	ＣＲ－１	１５．８	５１．２
比較例Ｂ０２	ＮＢｉｓＮ－２	１１．８	３１．２

[0410] （実施例Ｃ０１）

＜ＰＥ－ＣＶＤ成膜評価＞

１２インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例Ａ０１と同様の方法により、実施例Ａ０１の樹

脂溶液を用いて１００ｎｍの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜上に、成膜装置ＴＥＬＩＮＤＹ（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてＴＥＯＳ（テトラエチルシロキサン）を使用し、基板温度３００℃にて膜厚７０ｎｍの酸化シリコン膜の成膜を行った。作成した酸化シリコン膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更にＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ　ＳＰ－５を用いて欠陥検査を行い、２１ｎｍ以上となる欠陥の個数を指標として、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

Ａ　欠陥数　≦　２０個

Ｂ　２０個　≦　欠陥数　≦　５０個

Ｃ　５０個　≦　欠陥数　≦　１００個

Ｄ　１００個　≦　欠陥数　≦　１０００個

Ｅ　１０００個　≦　欠陥数　≦　５０００個

Ｆ　５０００個　≦　欠陥数

[0411] ＜ＳｉＮ膜＞

上記と同様の方法により１２インチシリコンウエハ上に１００ｎｍの厚みで熱酸化処理されたシリコン酸化膜を有する基板上に作製した硬化膜上に、成膜装置ＴＥＬＩＮＤＹ（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてＳｉＮ４（モノシラン）、アンモニアを使用し、基板温度３５０℃にて膜厚４０ｎｍ、屈折率１．９４、膜応力－５４ＭＰａのＳｉＮ膜の成膜を行った。作成したＳｉＮ膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更にＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ　ＳＰ－５を用いて欠陥検査を行い、２１ｎｍ以上となる欠陥の個数を指標として、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

Ａ　欠陥数　≦　２０個

Ｂ　２０個　≦　欠陥数　≦　５０個

Ｃ　５０個　≦　欠陥数　≦　１００個

Ｄ　１００個　≦　欠陥数　≦　１０００個

Ｅ　１０００個　≦　欠陥数　≦　５０００個

Ｆ　５０００個　≦　欠陥数

[0412] （実施例Ｃ０２～実施例Ｃ２０及び比較例Ｃ０１～比較例Ｃ０２）

使用した樹脂をＲ－ＤＨＮから表９に示す樹脂に変更したこと以外は実施例Ｃ０１と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0413] [表9]

	使用した樹脂	ＰＥ－ＣＶＤ　欠陥評価	
		酸化膜	ＳｉＮ
実施例Ｃ０１	Ｒ－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０２	Ｒ－２，６－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０３	Ｒ－２，７－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０４	Ｒ－２，３－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０５	Ｒ－１，５－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０６	Ｒ－１，６－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０７	Ｒ－１，７－ＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０８	Ｒ－ＨＮ－Ａ１	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ０９	Ｒ－ＨＮ－Ａ２	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ１０	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１	Ａ	Ａ
実施例Ｃ１１	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２	Ａ	Ａ
実施例Ｃ１２	Ｒ－ＢｉＦ	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ１３	Ｒ－ＢｉｓＮ－１	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ１４	Ｒ－ＢｉｓＮ－２	Ａ	Ａ
実施例Ｃ１５	Ｒ－ＢｉｓＮ－３	Ａ	Ａ
実施例Ｃ１６	Ｒ－ＢｉｓＮ－４	Ａ	Ａ
実施例Ｃ１７	ＲＢｉＦ－１	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ１８	ＲＢｉＦ－２	Ｂ	Ｂ
実施例Ｃ１９	ＲＤＢ－１	Ａ	Ａ
実施例Ｃ２０	Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ	Ｂ	Ｂ
比較例Ｃ０１	ＣＲ－１	Ｆ	Ｆ
比較例Ｃ０２	ＮＢｉｓＮ－２	Ｅ	Ｅ

[0414] 実施例Ｃ０１～Ｃ２０の樹脂膜上に形成されたシリコン酸化膜あるいはＳｉＮ膜は２１ｎｍ以上となる欠陥の個数が５０個以下（Ｂ評価以上）であり、比較例Ｃ０１あるいはＣ０２の欠陥の個数に比べ、少なくなることが示された。

[0415] （実施例Ｄ０１）

＜高温処理後のエッチング評価＞

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

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

更に、１２インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例Ａ０１と同様の方法により、実施例Ａ０１の樹脂溶液を用いて１００ｎｍの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜について、更に窒素雰囲気下で６００℃４分の条件で加熱によりアニーリングされた樹脂膜を形成したのち、該基板をエッチング装置ＴＥＬＩＵＳ（東京エレクトロン社製）を用い、エッチングガスとしてCF_4／Ａｒを用いた条件、およびCl_2／Ａｒを用いた条件でエッチング処理を行い、エッチングレートの評価を行った。エッチングレートの評価はリファレンスとしてＳＵ８（日本化薬社製）を２５０℃１分アニーリング処理して作成した２００ｎｍ膜厚の樹脂膜を用い、ＳＵ８に対するエッチングレートの速度比を相対値として求めて評価した。

[0416] （実施例Ｄ０２～実施例Ｄ２０、参考例Ｄ０１及び比較例Ｄ０１～比較例Ｄ０２）

使用した樹脂をＲ－ＤＨＮから表１０に示す樹脂に変更したこと以外は実施例Ｄ０１と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0417]

[表10]

	使用した樹脂	炭素含有率（%）	エッチングレート評価（相対値）	
			CF_4／Ar	Cl_2／Ar
実施例Ｄ０１	Ｒ－ＤＨＮ	９０．２％	０．８２	０．８１
実施例Ｄ０２	Ｒ－２，６－ＤＨＮ	９０．２％	０．８３	０．８３
実施例Ｄ０３	Ｒ－２，７－ＤＨＮ	９０．４％	０．８０	０．８２
実施例Ｄ０４	Ｒ－２，３－ＤＨＮ	９０．５％	０．７９	０．８２
実施例Ｄ０５	Ｒ－１，５－ＤＨＮ	９０．４％	０．８１	０．８０
実施例Ｄ０６	Ｒ－１，６－ＤＨＮ	９０．３％	０．８２	０．８２
実施例Ｄ０７	Ｒ－１，７－ＤＨＮ	９０．３％	０．８２	０．８３
実施例Ｄ０８	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ１	９０．５％	０．７８	０．７９
実施例Ｄ０９	Ｒ－ＤＨＮ－Ａ２	９０．５％	０．７８	０．７９
実施例Ｄ１０	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１	９０．３％	０．８３	０．７７
実施例Ｄ１１	Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ２	９０．４％	０．８１	０．８０
実施例Ｄ１２	Ｒ－ＢｉＦ	９１．２％	０．７４	０．７７
実施例Ｄ１３	Ｒ－ＢｉｓＮ－１	９１．３％	０．７６	０．７７
実施例Ｄ１４	Ｒ－ＢｉｓＮ－２	９１．６％	０．７２	０．７３
実施例Ｄ１５	Ｒ－ＢｉｓＮ－３	９１．８％	０．７１	０．７２
実施例Ｄ１６	Ｒ－ＢｉｓＮ－４	９１．９％	０．７０	０．７０
実施例Ｄ１７	ＲＢｉＦ－１	９０．３％	０．８２	０．８１
実施例Ｄ１８	ＲＢｉＦ－２	９１．２％	０．７７	０．８１
実施例Ｄ１９	ＲＤＢ－１	９１．８％	０．７０	０．７０
実施例Ｄ２０	Ｒ－ＦＬＢＮＤＨＮ	９０．２％	０．８２	０．８１
参考例Ｄ０１	Ｒ－ＮＦＡ０１	８６．２％	０．９２	０．９１
比較例Ｄ０１	ＣＲ－１	７８．２％	０．９８	０．９８
比較例Ｄ０２	ＮＢｉｓＮ－２	７９．７％	０．９５	０．９５

[0418] ＜積層膜でのエッチング欠陥評価＞

合成例で得られた多環ポリフェノール樹脂について、精製処理前後での品質評価を実施した。すなわち、多環ポリフェノール樹脂を用いてウエハ上に成膜した樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、欠陥評価を行うことで評価した。

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

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

作成したエッチングウエハを欠陥検査装置ＳＰ５（ＫＬＡ－ｔｅｎｃｏｒ社製）にて１９ｎｍ以上の欠陥数を測定し、積層膜でのエッチング処理による欠陥評価として実施した。

[0419]（実施例Ｅ０１）　Ｒ－ＤＨＮ－Ｂ１の酸による精製

１０００ｍＬ容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例１で得られたＲ－ＤＨＮをＰＧＭＥＡに溶解させた溶液（１０質量％）を１５０g仕込み、攪拌しながら８０℃まで加熱した。次いで、蓚酸水溶液（ｐＨ１．３）３７．５ｇを加え、５分間攪拌後、３０分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を１回繰り返した後、得られた油相に、超純水３７．５ｇを仕込み、５分間攪拌後、３０分静置し、水相を除去した。この操作を３回繰り返した後、８０℃に加熱しながらフラスコ内を２００ｈＰａ以下に減圧することで、残留水分及びＰＧＭＥＡを濃縮留去した。その後、ＥＬグレードのＰＧＭＥＡ（関東化学社製試薬）で希釈し、１０質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたＲ－ＤＨＮのＰＧＭＥＡ溶液を得た。作成した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社性の公称孔径３ｎｍのＵＰＥフィルターにより０．５ＭＰａの条件で濾過した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0420]（実施例Ｅ０２）　ＲＢｉｓＮ－２の酸による精製

１０００ｍＬ容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例４－１で得られたＲＢｉｓＮ－２をＰＧＭＥＡに溶解させた溶液（１０質量％）を１４０g仕込み、攪拌しながら６０℃まで加熱した。次いで、蓚酸水溶液（ｐＨ１．３）３７．５ｇを加え、５分間攪拌後、３０分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を１回繰り返した後、

得られた油相に、超純水３７．５ｇを仕込み、５分間攪拌後、３０分静置し、水相を除去した。この操作を３回繰り返した後、８０℃に加熱しながらフラスコ内を２００ｈＰａ以下に減圧することで、残留水分及びＰＧＭＥＡを濃縮留去した。その後、ＥＬグレードのＰＧＭＥＡ（関東化学社製試薬）で希釈し、１０質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたＲＢｉｓＮ－２のＰＧＭＥＡ溶液を得た。作成した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社性の公称孔径３ｎｍのＵＰＥフィルターにより０．５ＭＰａの条件で濾過した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0421]（実施例Ｅ０３）　フィルター通液による精製

クラス１０００のクリーンブース内にて、１０００ｍＬ容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成例１で得られた樹脂（Ｒ－ＤＨＮ）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に溶解させた濃度１０質量％の溶液を５００g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分１００ｍＬで通気下、内部の酸素濃度を１％未満に調整した後、攪拌しながら３０℃まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分１００ｍＬの流量で公称孔径が０．０１μｍのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に濾過圧が０．５ＭＰａの条件となるように加圧濾過にて通液した。濾過後の樹脂溶液をＥＬグレードのＰＧＭＥＡ（関東化学社製試薬）で希釈し、１０質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたＲ－ＤＨＮのＰＧＭＥＡ溶液を得た。作成した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社性の公称孔径３ｎｍのＵＰＥフィルターにより０．５ＭＰａの条件で濾過した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「ＯＭ－２５ＭＦ１０」により測定した（以下も同様）。

[0422]（実施例Ｅ０４）

フィルターによる精製工程として、日本ポール社製のＩＯＮＫＬＥＥＮ、日本ポール社性のナイロンフィルター、更に日本インテグリス社性の公称孔径３ｎｍのＵＰＥフィルターをこの順番に直列に接続し、フィルターラインとして構築した。　０．１μｍのナイロン製中空糸膜フィルターの代わりに、作製したフィルターラインを使用した以外は、実施例Ｅ０３と同様にして濾過圧が０．５ＭＰａの条件となるように加圧濾過により通液した。ＥＬグレードのＰＧＭＥＡ（関東化学社製試薬）で希釈し、１０質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたＲ－ＤＨＮのＰＧＭＥＡ溶液を得た。作成した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社性の公称孔径３ｎｍのＵＰＥフィルターにより濾過圧が０．５ＭＰａの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0423] （実施例Ｅ０５）

実施例Ｅ０１で作成した溶液サンプルを、さらに実施例Ｅ０４で作成したフィルターラインを使用して濾過圧が０．５ＭＰａの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0424] （実施例Ｅ０６）

（合成例４－３）で作成したＲＢｉｓＮ－４について、実施例Ｅ０５と同様の方法により精製した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0425] （実施例Ｅ０６）

（合成例１－７）で作成したＲ－ＦＬＢＮＤＨＮについて、実施例Ｅ０５と同様の方法により精製した溶液サンプルを作成した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[表11]

	使用した樹脂	ＰＥ－ＣＶＤ　欠陥評価	
		酸化膜	酸化膜
実施例Ｅ０１	Ｒ－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０２	Ｒ－２，６－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０３	Ｒ－２，７－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０４	Ｒ－２，３－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０５	Ｒ－１，５－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０６	Ｒ－１，６－ＤＨＮ	Ａ	Ａ
実施例Ｅ０７	Ｒ－１，７－ＤＨＮ	Ａ	Ａ

[0426] ［実施例３８～４３］

上記の各実施例１９～２４および比較例５で調製したリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液と同組成の光学部品形成組成物を膜厚３００ｎｍのＳｉO_2基板上に塗布して、２６０℃で３００秒間ベークすることにより、膜厚１００ｎｍの光学部品用の膜を形成した。次いで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製　真空紫外域多入射角分光エリプソメーター（ＶＵＶ－ＶＡＳＥ）を用いて、６３３ｎｍの波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。評価結果を表７に示す。

[0427] ［屈折率の評価基準］

Ａ：屈折率が１．６５以上

Ｃ：屈折率が１．６５未満

[0428] ［透明性の評価基準］

Ａ：吸光定数が０．０３未満

Ｃ：吸光定数が０．０３以上

[0429] [表12]

	光学部材形成組成物	屈折率	透明性
実施例３８	実施例１９と同組成	Ａ	Ａ
実施例３９	実施例２０と同組成	Ａ	Ａ
実施例４０	実施例２１と同組成	Ａ	Ａ
実施例４１	実施例２２と同組成	Ａ	Ａ
実施例４２	実施例２３と同組成	Ａ	Ａ
実施例４３	実施例２４と同組成	Ａ	Ａ
比較例９	比較例５と同組成	Ｃ	Ｃ

[0430] 実施例３８～４３の光学部材形成組成物では、屈折率が高いのみならず、

吸光係数が低く、透明性に優れることが分かった。一方で、比較例９の組成物は光学部材としての性能に劣ることが分かった。

[0431] 本出願は、２０１９年１月１１日出願の日本国特許出願（特願２０１９－００３５６７号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

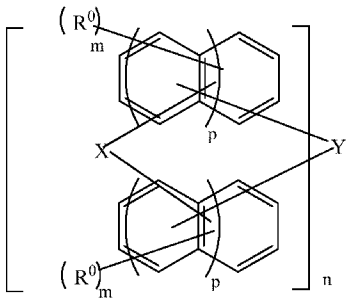
産業上の利用可能性

[0432] 本発明は、光学部材、フォトレジストの成分や、電気・電子部品用材料の樹脂原料、光硬化性樹脂等の硬化性樹脂原料、構造用材料の樹脂原料、又は樹脂硬化剤等に用いることのできる組成物として、産業上の利用可能性を有する。

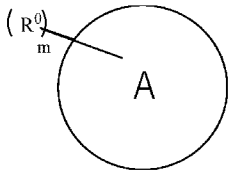
請求の範囲

[請求項1] 式（１Ａ）及び式（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している多環ポリフェノール樹脂を含む、膜形成用組成物。

[化1]



（１Ａ）

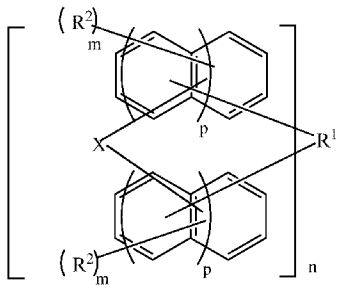


（１Ｂ）

（式（１Ａ）中、Ｘは酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であることを示し、Ｙは炭素数１～６０の２ｎ価の基又は単結合であり、ここで、Ｘが無架橋であるとき、Ｙは前記２ｎ価の基である。また、式（１Ｂ）中、Ａはベンゼン環又は縮合環を表す。さらに、式（１Ａ）及び式（１Ｂ）中、Ｒ０は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、Ｒ０の少なくとも１つは水酸基であり、ｍは各々独立して１～９の整数である。ｎは１～４の整数であり、ｐは各々独立して０～３の整数である。）

[請求項2] 前記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項１に記載の膜形成用組成物。

[化2]

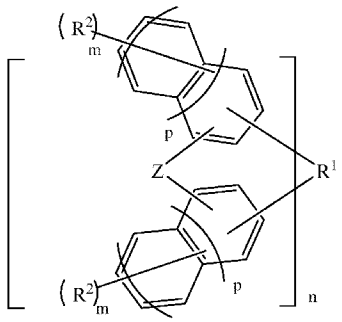


（１）

（式（１）中、Ｘ、ｍ、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、Ｒ[1]は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、Ｒ[2]は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ここで、Ｒ[2]の少なくとも１つは水酸基である。）

[請求項3] 前記式（１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項２に記載の膜形成用組成物。

[化3]

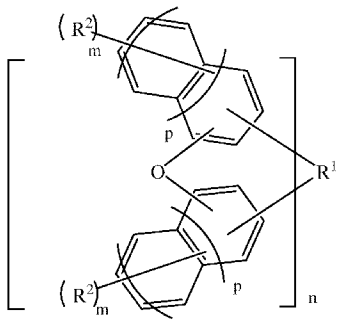


（１－１）

（式（１－１）中、Ｚは酸素原子又は硫黄原子であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

[請求項4] 前記式（１－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項３に記載の膜形成用組成物。

[化4]

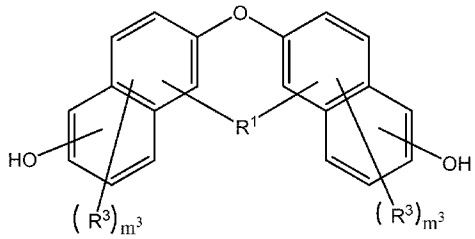


（１－２）

（式（１－２）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｍ、ｐ及びｎは前記式（１）において説明したものと同義である。）

[請求項5] 前記式（１－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（１－３）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項４に記載の膜形成用組成物。

[化5]

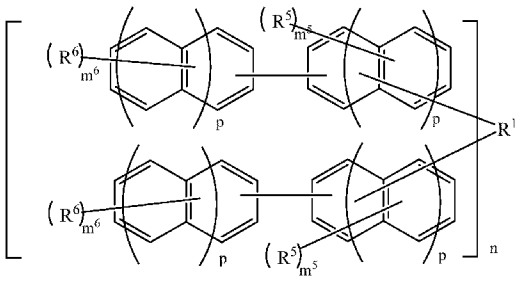


（１－３）

（上記式（１－３）中、Ｒ[1]は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ[3]は各々独立して、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子又はチオール基であり、ｍ[3]は各々独立して、０～５の整数である。）

[請求項6] 前記式（１Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項１に記載の膜形成用組成物。

[化6]

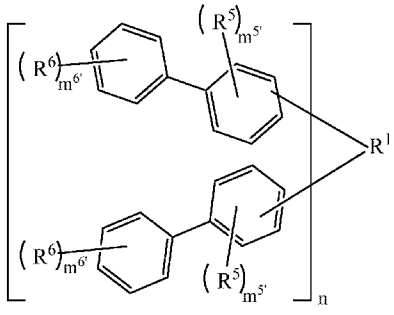


（２）

（式（２）中、Ｒ[1]は前記式（１Ａ）におけるＹと同義であり、Ｒ[5]、ｎ及びｐは前記式（１Ａ）において説明したものと同義であり、Ｒ[6]は各々独立して水素原子、炭素数１～３４のアルキル基、炭素数６～３４のアリール基、炭素数２～３４のアルケニル基、炭素数１～３４のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ[5]は各々独立して１～６の整数であり、ｍ[6]は各々独立して１～７の整数であり、ここで、Ｒ[5]の少なくとも１つは水酸基である。）

[請求項7] 前記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（２－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項６に記載の膜形成用組成物。

[化7]



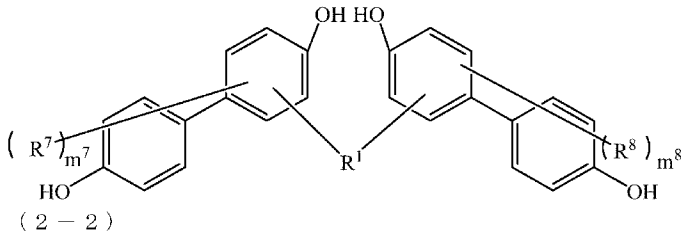
（２－１）

（式（２－１）中、Ｒ[1]、Ｒ[5]、Ｒ[6]及びｎは、前記式（２）において説明したものと同義であり、ｍ[5’]は各々独立して１～４の整数であり、ｍ[6’]は各々独立して１～５の整数であり、ここで、Ｒ[5]の少なくとも１つは水酸基である。）

[請求項8] 前記式（２－１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（

２－２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項７に記載の膜形成用組成物。

[化8]



（２－２）

（式（２－２）中、Ｒ[1]は前記式（２）で説明したものと同義であり、Ｒ[7]及びＲ[8]は各々独立して水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数２～４０のアルケニル基、炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基又は水酸基であり、ｍ[7]及びｍ[8]は各々独立して０～７の整数である。）

[請求項9] 前記多環ポリフェノール樹脂が、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の膜形成用組成物。

[請求項10] 前記架橋反応性のある化合物が、アルデヒド類又はケトン類である、請求項９に記載の膜形成用組成物。

[請求項11] 前記多環ポリフェノール樹脂の重量平均分子量が４００～１０００００である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の膜形成用組成物。

[請求項12] 前記Ｒ[1]が、Ｒ[A]－Ｒ[B]で表される基であり、ここで、当該Ｒ[A]はメチン基であり、当該Ｒ[B]は置換基を有していてもよい炭素数が６～３０のアリール基である、請求項２～１１のいずれか１項に記載の膜形成用組成物。

[請求項13] 前記式（１Ｂ）中のＡが、縮合環である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の膜形成用組成物。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜形成用組成物からなる、レジスト組成物。

[請求項15] 溶媒、酸発生剤及び酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、請求項１４に記載のレジスト組成物。

[請求項16] 請求項１４又は１５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17] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、

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

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

[請求項18] 前記固形分１００質量％に対する、前記前記多環ポリフェノール樹脂と、前記ジアゾナフトキノン光活性化合物と、その他の任意成分と、の含有量比が、多環ポリフェノール樹脂／ジアゾナフトキノン光活性化合物／その他の任意成分として、１～９９質量％／９９～１質量％／０～９８質量％である、請求項１７に記載の感放射線性組成物。

[請求項19] 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１７又は１８に記載の感放射線性組成物。

[請求項20] 請求項１７～１９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21] 請求項１７～１９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22] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜形成用組成物からなる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項23] 溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、請求項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２２又は２３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２２又は２３に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程と、

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

を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項26] 請求項２２又は２３に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、

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

前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程と、

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

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

前記中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッ

チングして、下層膜パターンを形成する工程と、

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

を有する、回路パターン形成方法。

[請求項27] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の膜形成用組成物からなる、光学部材形成用組成物。

[請求項28] 溶媒、酸発生剤及び架橋剤からなる群より選択される少なくとも１つをさらに含有する、請求項２７に記載の光学部材形成用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G08G61/12(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, @@@R01L21/027@@@(2006.01)i
FI: G03F7/039, G03F7/038, G03F7/11 502, G03F7/11 503, G03F7/023 511, H01L21/30 573, H01L21/30 574, H01L21/30 578, G03F7/20 501, C08G61/12, H01L21/28 E

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. C08G61/12, G03F7/023, G03F7/038, 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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-065081 A (JSR CORP.) 21 March 2008, claims, paragraphs [0047], [0062]-[0135], examples	1-8, 11-13, 17-20, 22-28
Y	1-6, 10-12, 14, 17-22, 26-28, 30	17-20
A		9-10, 14-16
X	JP 2016-206676 A (JSR CORP.) 08 December 2016, claims, paragraphs [0011]-[0035], [0223]-[0263],	1-2, 11, 13, 22-28
Y	examples 13-15	17-20
A		3-10, 12, 14-16, 21
X	JP 2010-271654 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02	1-13, 22-28
Y	December 2010, claims, paragraphs [0114]-[0151],	17-20
A	examples 1, 4-5, 11-20	14-16, 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05.03.2020	24.03.2020
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/JP2020/000764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-183362 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 03 July 2003, claims, paragraphs [0036], [0041]-	1-8, 11-21, 27-28
A	[0067], examples 1-17	9-10, 22-26
E, X	JP 2020-027302 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 20 February 2020, claims,	1-5, 11-13, 22-28
E, A	paragraphs [0043]-[0075], examples 2-3, 5-9	6-10, 14-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000764

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-065081 A	21.03.2008	(Family: none)	
JP 2016-206676 A	08.12.2016	US 2016/0314984 A1 claims, paragraphs [0014]-[0038], [0275]-[0339], examples, lines 3-15 KR 10-2016-0126900 A	
JP 2010-271654 A	02.12.2010	(Family: none)	
JP 2003-183362 A	03.07.2003	(Family: none)	
JP 2020-027302 A	20.02.2020	US 2020/058494 A1 claims, paragraphs [0022]-[0043], examples 2-3, 5-9	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000764

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 61/12(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/28(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/039; G03F7/038; G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/023 511; H01L21/30 573; H01L21/30 574; H01L21/30 578; G03F7/20 501; C08G61/12; H01L21/28 E

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G61/12; G03F7/023; G03F7/038; 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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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)

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	JP 2008-065081 A（ＪＳＲ株式会社）21.03.2008 (2008-03-21) ［特許請求の範囲］，［００４７］，［００６２］－［０１３５］，実施例１－６，１０－１２，１４，１７－２２，２６－２８，３０	1-8,11-13,17-20,22-28
Y		17-20
A		9-10,14-16
X	JP 2016-206676 A（ＪＳＲ株式会社）08.12.2016 (2016-12-08) ［特許請求の範囲］，［００１１］－［００３５］，［０２２３］－［０２６３］，実施例１３－１５	1-2,11,13,22-28
Y		17-20
A		3-10,12,14-16,21

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
05.03.2020	24.03.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
塚田　剛士 2H 8359
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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	JP 2010-271654 A (信越化学工業株式会社) 02.12.2010 (2010-12-02) [特許請求の範囲], [０１１４]－[０１５１], 実施例１, ４－５, １１－２０	1-13,22-28
Y		17-20
A		14-16,21
X	JP 2003-183362 A (日立化成工業株式会社) 03.07.2003 (2003-07-03) [特許請求の範囲], [００３６], [００４１]－[００６７], 実施例１－１７	1-8,11-21,27-28
A		9-10,22-26
E, X	JP 2020-027302 A (ローム　アンド　ハース　エレクトロニック　マテリアルズ　エルエルシー) 20.02.2020 (2020-02-20) [特許請求の範囲], [００４３]－[００７５], 実施例２－３, ５－９	1-5,11-13,22-28
E, A		6-10,14-21

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/000764

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-065081 A	21.03.2008	（ファミリーなし）	
JP 2016-206676 A	08.12.2016	US 2016/0314984 A1 Claims,[0014]-[0038],[0275]-[0339],Examples13-15 KR 10-2016-0126900 A	
JP 2010-271654 A	02.12.2010	（ファミリーなし）	
JP 2003-183362 A	03.07.2003	（ファミリーなし）	
JP 2020-027302 A	20.02.2020	US 2020/058494 A1 Claims,[0022]-[0043],Examples2-3,5-9	