

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188450 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) **G03F 7/26** (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01) **C08G 77/58** (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017090

(22) 国際出願日: 2017年4月28日(28.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-091788 2016年4月28日(28.04.2016) JP

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

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

(72) 発明者: 樋田 匠(TOIDA, Takumi); 〒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). 佐藤 隆(SATO, Takashi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏(ECHIGO, Masatoshi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(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 T M I 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, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM, LITHOGRAPHY UNDERLAYER FILM USING SAME, PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物、それを用いたリソグラフィー用下層膜、及び、パターン形成方法、並びに、化合物及びその製造方法

(57) Abstract: This composition for forming a resist underlayer film includes a tellurium-containing compound or tellurium-containing resin, and a silicon-containing compound.

(57) 要約: テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物と、を含むレジスト下層膜形成用組成物。



WO 2017/188450 A1

明 細 書

発明の名称：

レジスト下層膜形成用組成物、それを用いたリソグラフィー用下層膜、及び、パターン形成方法、並びに、化合物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子等の製造工程における微細加工に用いられる多層レジスト法に使用されるテルル含有レジスト下層膜形成用組成物、それを用いたリソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法、並びに、化合物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジスト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。前記微細加工は、まず、シリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを形成する。次いで、フォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）、EUV（Extreme ultraviolet）光（13.5nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。

[0003] また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている（例えば、下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7－183194号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] フォトレジストとハードマスクとでは、その構成成分に大きな違いがあるため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。このように、近年の半導体装置の製造においては、上層レジスト（フォトレジスト）だけでは微細化が困難であり、反射防止効果をはじめ、さまざまな効果を達成するために、上層レジストの下層に形成されているハードマスクを利用しなければ微細化プロセスが成立しなくなっている。更に、上層レジスト（例えば、フォトレジスト、電子線レジスト、EUVレジスト）とハードマスクとの間にレジスト下層膜を設ける多層レジスト法が種々開発されている。このようなレジスト下層膜は、上層レジストとインターミキシングを起こさず、また、耐熱性を有し、パターニング時にマスク（パターニングされた上層レジスト）よりも大きなエッチング速度を有することで矩形で良好なパターンを得ることができる。又はドマスクや有機下層膜など基材上に設けられた層のパターニング時にはマスクとして機能するためエッチング耐性を示すことが求められる。

[0006] 本発明は、パターンの矩形性に優れたレジスト下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜、及び、パターン形成方法並びに化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造を有する化合物及び樹脂と、ケイ素含有化合物（例えば、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物）と、を含むレジスト下層膜形成用組成物は、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能であ

り、上述の活性光線に対する吸収能が高く、高感度であり、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストと比較して大きなフッ素系のドライエッチング速度を有することができることを見出し、本発明に至った。

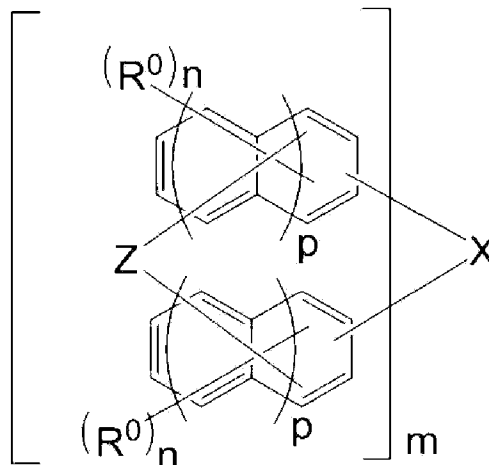
[0008] すなわち、本発明は次のとおりである。

[0009] <1> テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物と、を含むレジスト下層膜形成用組成物。

[0010] <2> 前記ケイ素含有化合物が、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物である前記<1>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0011] <3> 前記テルルを含有する化合物が、下記式（A-1）で示される前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



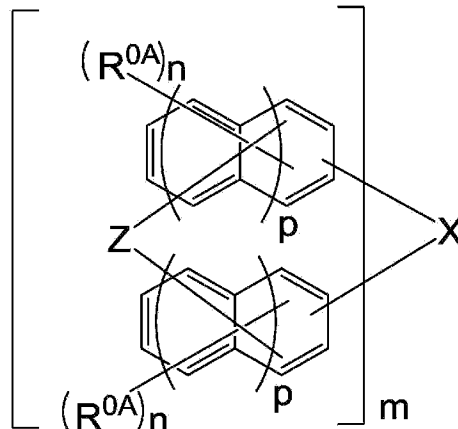
式（A-1）

（式（A-1）中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、R⁰は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、ハロゲン原子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～（5+2×p）の整数である。）

[0012] <4> 前記テルルを含有する化合物が、下記式（A-2）で示される前記

<3>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]

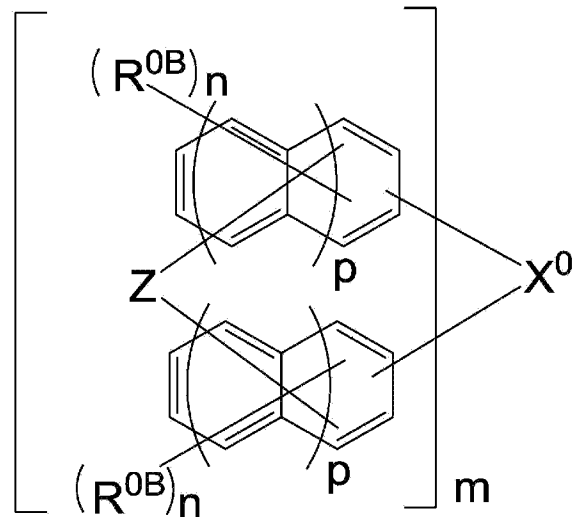


式 (A-2)

(式 (A-2) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であり、 R^{OA} は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、前記アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでもよく、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[0013] <5> 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (A-3) で示される前記<3>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]

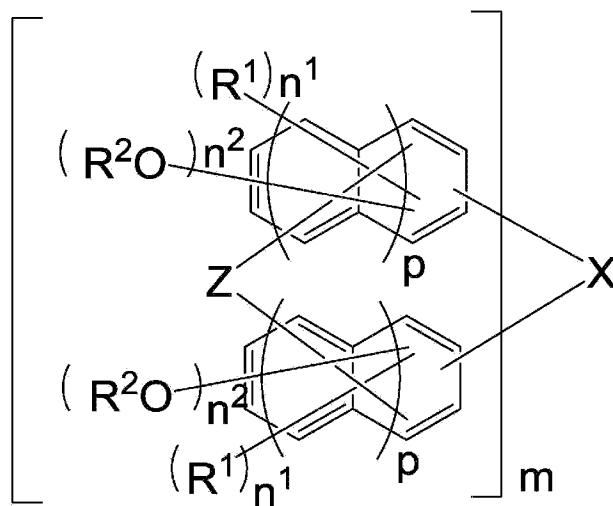


式 (A-3)

(式 (A-3) 中、 X^0 は、テルルを含む炭素数0～30の2m価の基であり、 Z は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^{0B} は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 m は、1～4の整数であり、 p は、各々独立して0～2の整数であり、 n は、各々独立して0～ $(5+2 \times p)$ の整数である。)

[0014] <6> 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (1A) で示される前記<3>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化4]

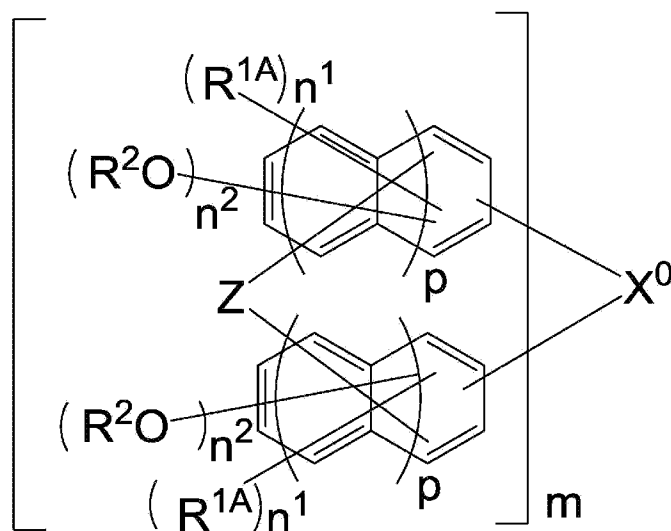


式 (1A)

(式(1A)中、X、Z、m、pは前記式(A-1)と同義であり、 R^1 は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、該アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、 n^1 は各々独立して、0～(5+2×p)の整数であり、 n^2 は各々独立して、0～(5+2×p)の整数である。但し、少なくとも一つの n^2 は1～(5+2×p)の整数である。)

[0015] <7> 前記テルルを含有する化合物が、下記式(1B)で示される前記<4>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化5]

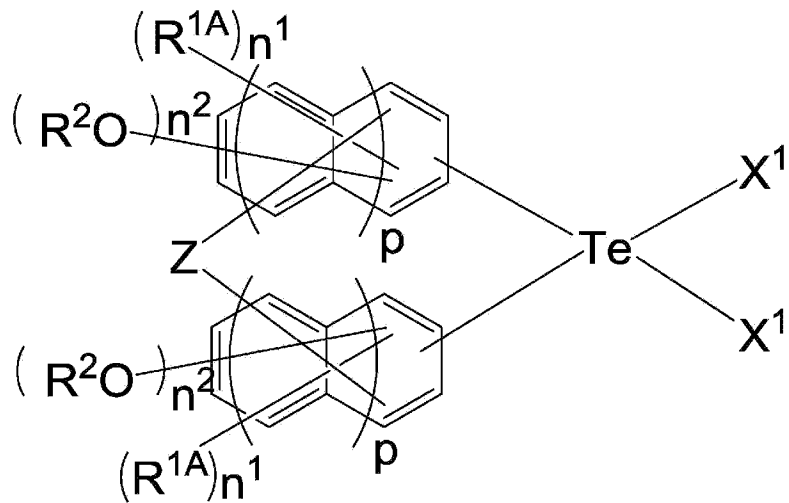


式(1B)

(式(1B)中、 X^0 、Z、m、pは前記式(A-3)と同義であり、 R^{1A} は、各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はハロゲン原子であり、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、 n^1 は各々独立して、0～(5+2×p)の整数であり、 n^2 は各々独立して、0～(5+2×p)の整数である。但し、少なくとも一つの n^2 は1～(5+2×p)の整数である。)

[0016] <8> 前記テルルを含有する化合物が、下記式（2 A）で示される前記<7>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化6]

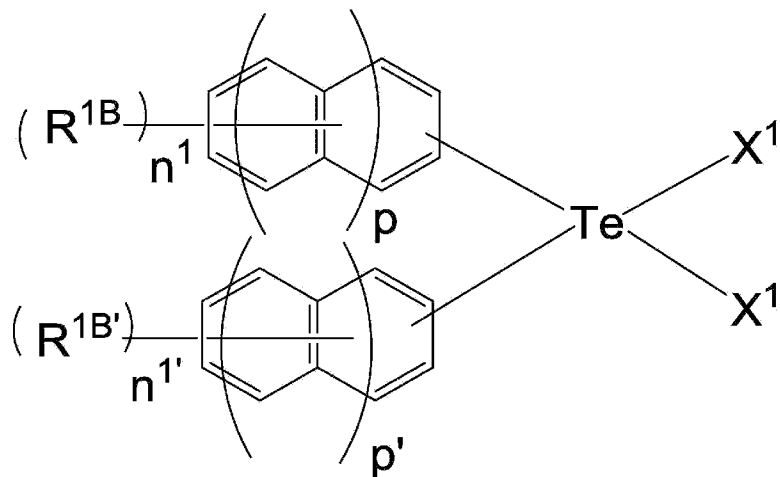


式（2 A）

（式（2 A）中、Z、 R^{1A} 、 R^2 、p、 n^1 、 n^2 は前記式（1 B）と同義であり、 X^1 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子である。）

[0017] <9> 前記テルルを含有する化合物が、下記式（2 A'）で示される前記<8>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

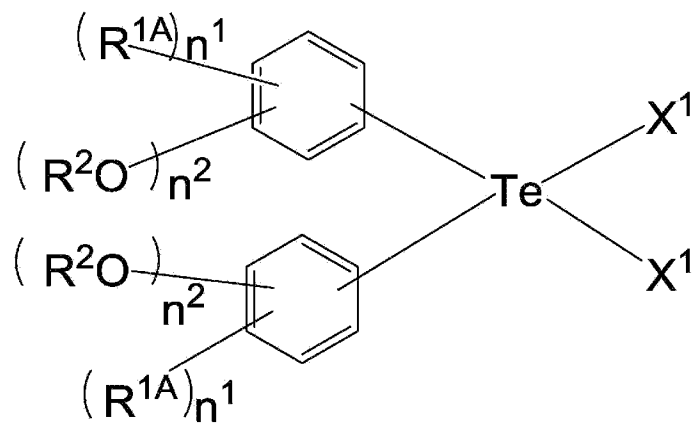
[化7]



(式(2A')中、 R^{1B} 及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 X^1 は前記式(2A)の X^1 と、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式(2A)の n^1 と、 p 及び p' は前記式(2A)の p と同義であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[0018] <10> 前記テルルを含有する化合物が、下記式(3A)で示される前記<7>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化8]

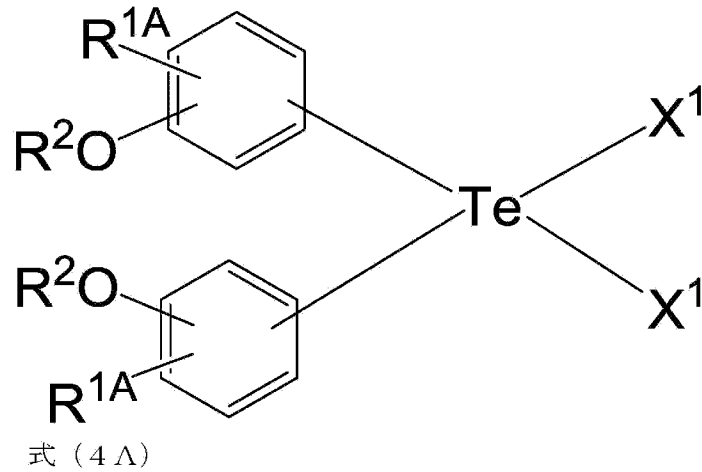


式(3A)

(式(3A)中、 R^{1A} 、 R^2 、 X^1 、 n^1 、 n^2 は前記式(2A)と同義である。)

[0019] <11> 前記テルルを含有する化合物が、下記式(4A)で示される前記<10>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

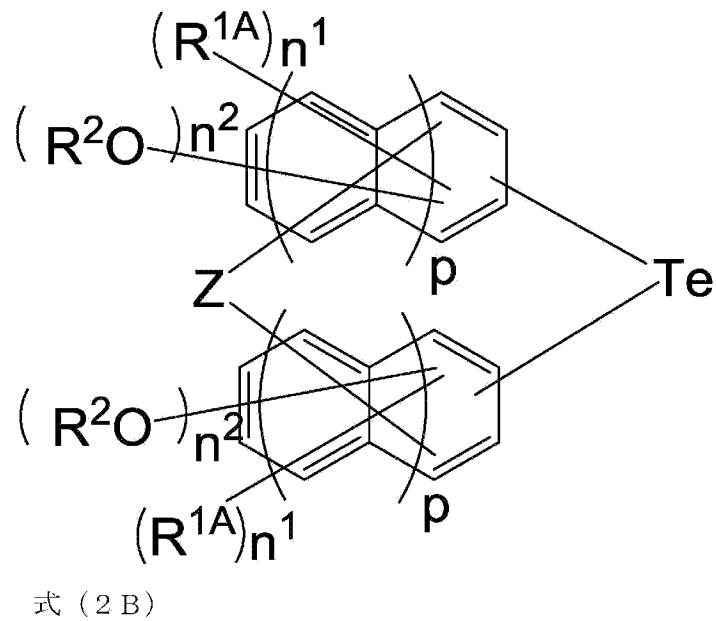
[化9]



(式 (4 A) 中、 R^{1A} 、 R^2 、 X^1 は前記式 (3 A) と同義である。)

[0020] < 1 2 > 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (2 B) で示される前記 < 6 > に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

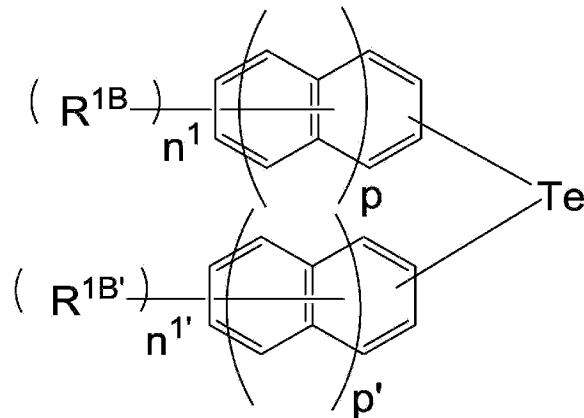
[化10]



(式 (2 B) 中、 Z 、 R^{1A} 、 R^2 、 p 、 n^1 、 n^2 は前記式 (1 B) と同義である。)

[0021] < 1 3 > 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (2 B') で示される前記 < 1 2 > に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化11]

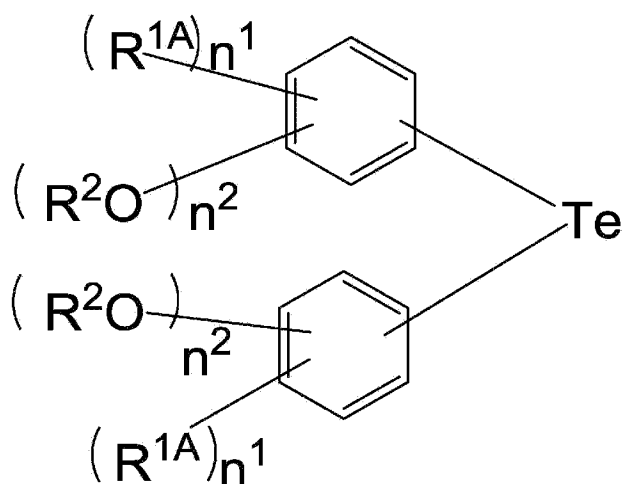


式 (2B')

(式 (2B') 中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式 (2B) の n^1 と、 p 及び p' は前記式 (2B) の p と同義であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[0022] <14> 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (3B) で示される前記 <12>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化12]



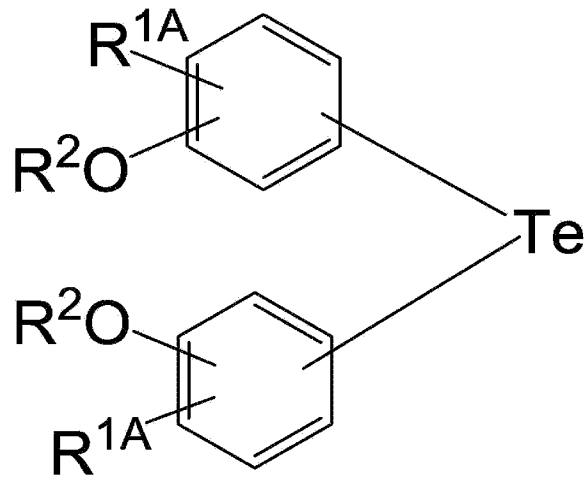
式 (3B)

(式 (3B) 中、 R^{1A} 、 R^2 、 n^1 、 n^2 は前記式 (2B) と同義である。)

[0023] <15> 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (4B) で示される前記

< 1 4 >に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化13]



式 (4 B)

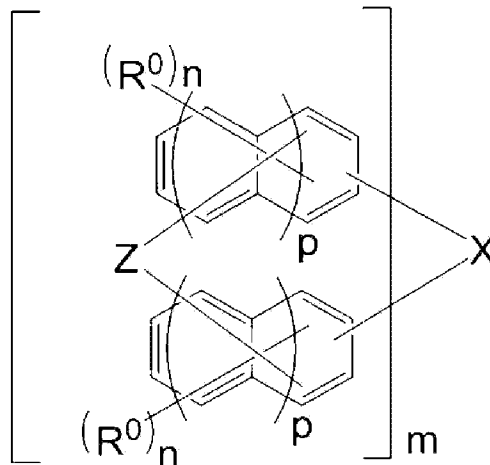
(式 (4 B) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 は前記式 (3 B) と同義である。)

[0024] < 1 6 > 前記テルルを含有する化合物は、前記 R^2 として、少なくとも一つの酸解離性反応基を有する前記< 6 >～< 8 >，< 1 0 >～< 1 2 >，< 1 4 >～< 1 5 >のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0025] < 1 7 > 前記テルルを含有する化合物は、前記 R^2 が全て水素原子である前記< 6 >～< 8 >，< 1 0 >～< 1 2 >，< 1 4 >～< 1 5 >のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0026] < 1 8 > 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A - 1) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である前記< 1 >～< 2 >に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化14]

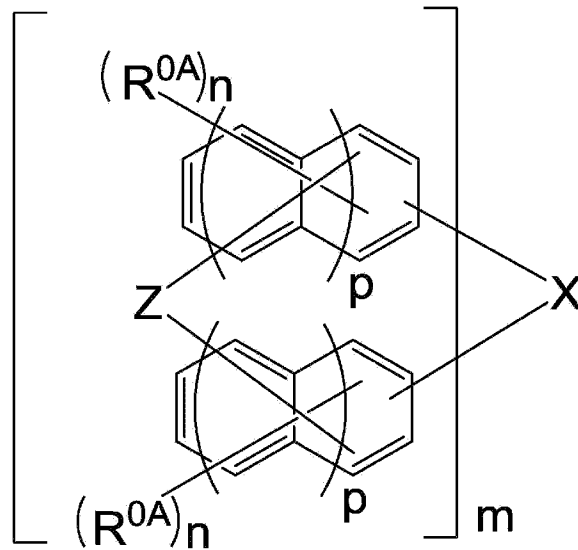


式 (A-1)

(式 (A-1) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、R⁰は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、ハロゲン原子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[0027] <19> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A-2) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化15]

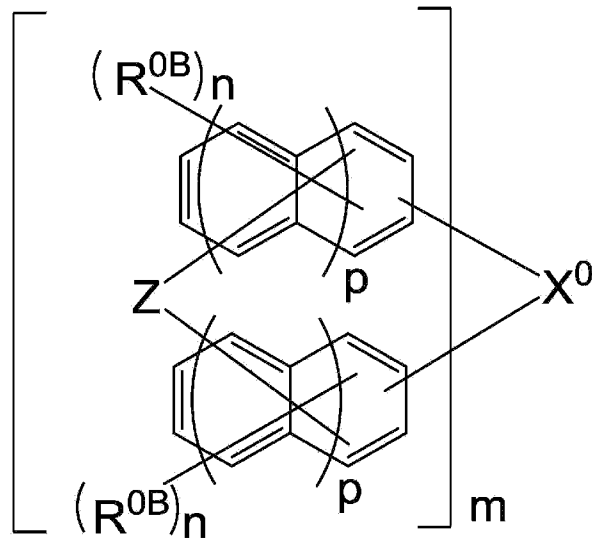


式 (A-2)

(式 (A-2) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であり、 R^{0A} は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、前記アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[0028] <20> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A-3) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化16]

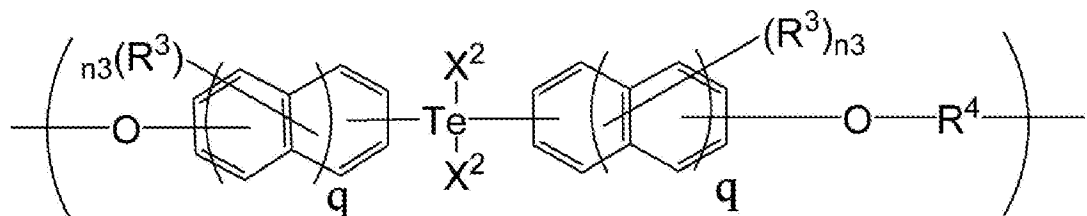


式 (A-3)

(式 (A-3) 中、 X^0 は、テルルを含む炭素数0～30の $2m$ 価の基であり、 Z は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^{0B} は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 m は、1～4の整数であり、 p は、各々独立して0～2の整数であり、 n は、各々独立して0～ $(5+2 \times p)$ の整数である。)

[0029] <21> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B1-M) で示される構成単位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化17]

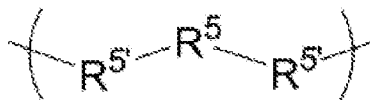


式 (B1-M)

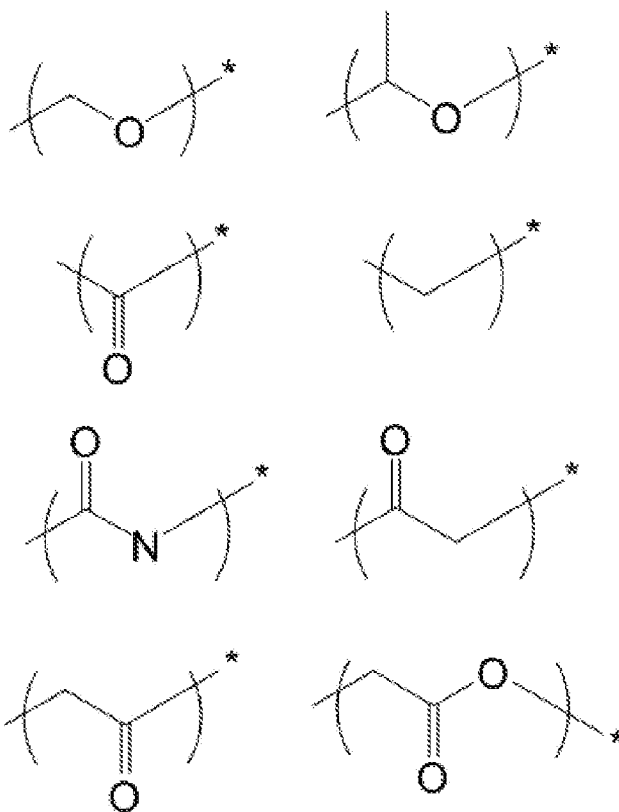
(式 (B1-M) 中、 X^2 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原

子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～ $(4 + 2 \times q)$ である。 R^4 は、単結合又は下記一般式(5)で示されたいずれかの構造である。)

[化18]



一般式(5)



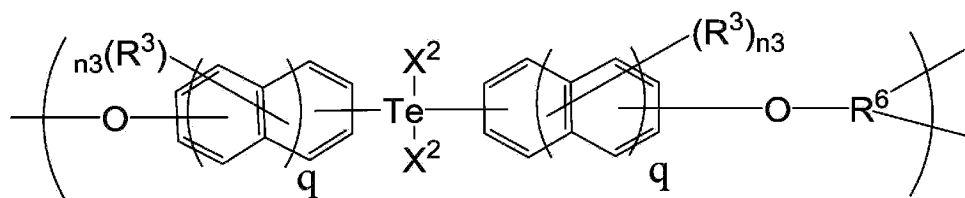
式(5')

(一般式(5)中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

[0030] < 2 2 > 前記テルルを含有する樹脂は、前記 R^4 が前記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である前記 < 2 1 > に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0031] < 2 3 > 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B 2 - M') で示される構成単位を含む樹脂である前記 < 2 1 > に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

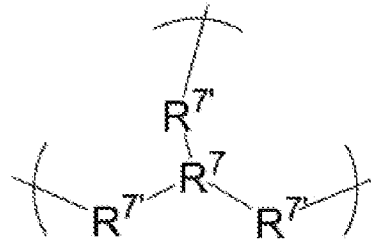
[化19]



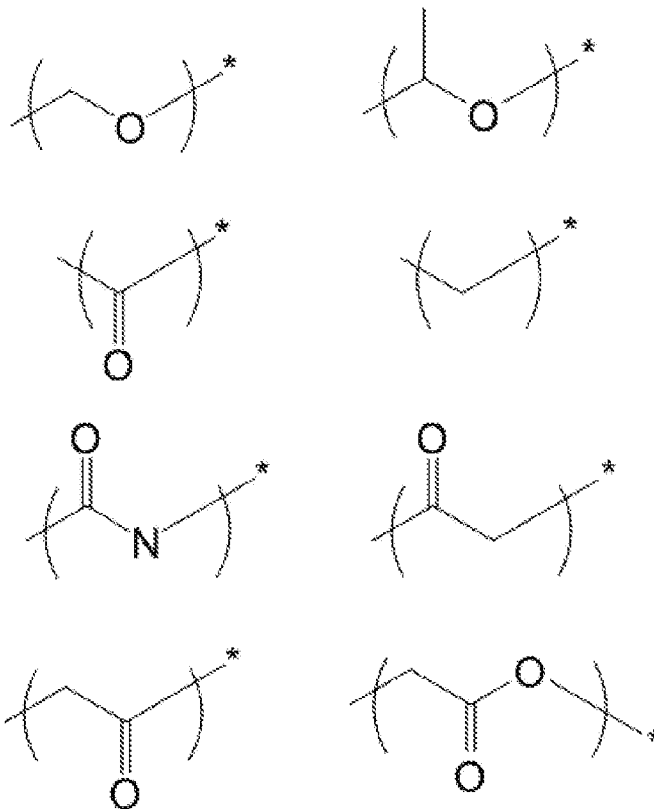
式 (B 2 - M')

(式 (B 2 - M') 中、 X^2 、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 1 - M) と同義であり、 R^6 は、下記一般式 (6) で示されたいずれかの構造である。)

[化20]



一般式(6)



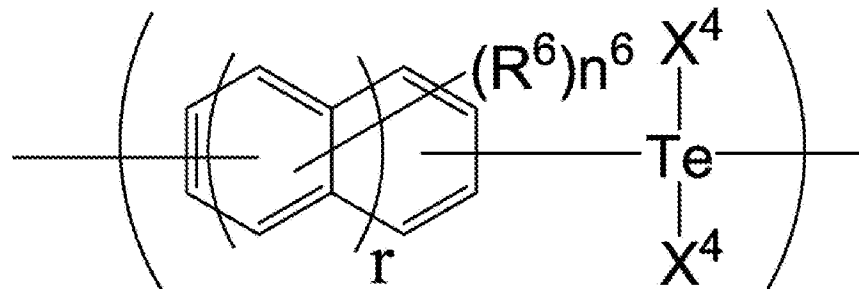
式(6')

(一般式(6) 中において、 R^7 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $\text{R}^{7'}$ は各々独立して、前記式(6')のいずれかである。式(6') 中において、*は R^7 に接続していることを表す。)

[0032] <24> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式(C1)で示される構成単

位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化21]

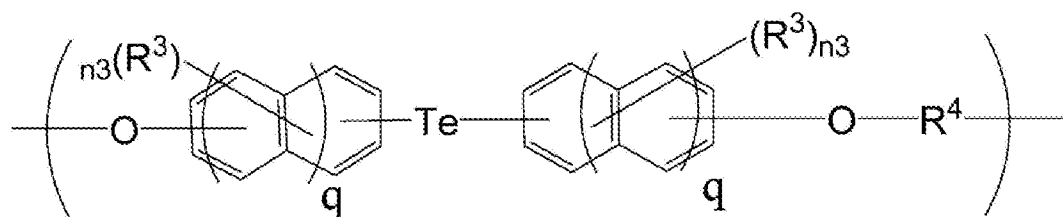


式 (C1)

(式 (C1) 中、 X^4 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

[0033] <25> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B3-M) で示される構成単位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化22]



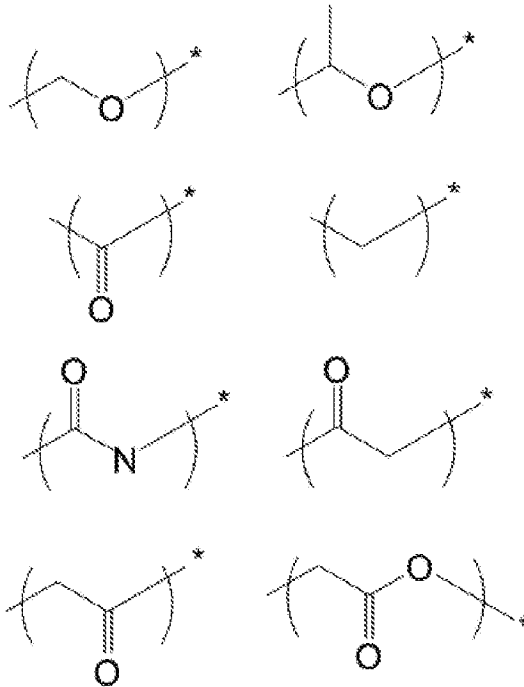
式 (B3-M)

(式 (B3-M) 中、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4+2× q)である。 R^4 は、単結合又は下記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[化23]



一般式(5)



式(5')

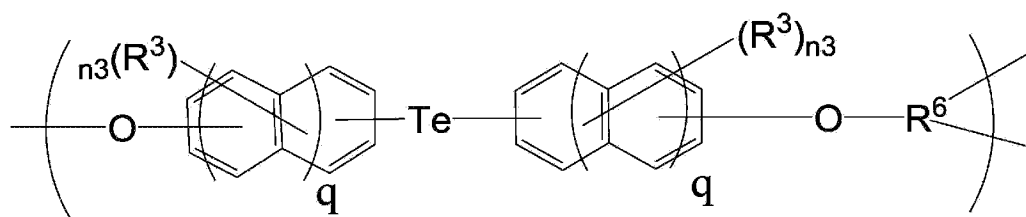
(一般式(5)中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

[0034] <26> 前記テルルを含有する樹脂は、前記 R^4 が前記一般式(5)で示されたいずれかの構造である前記<24>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0035] <27> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式(B4-M')で示される構成単位を含む樹脂である前記<24>に記載のレジスト下層膜形成用組成

物。

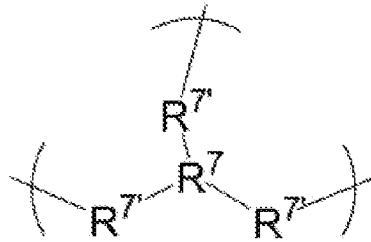
[化24]



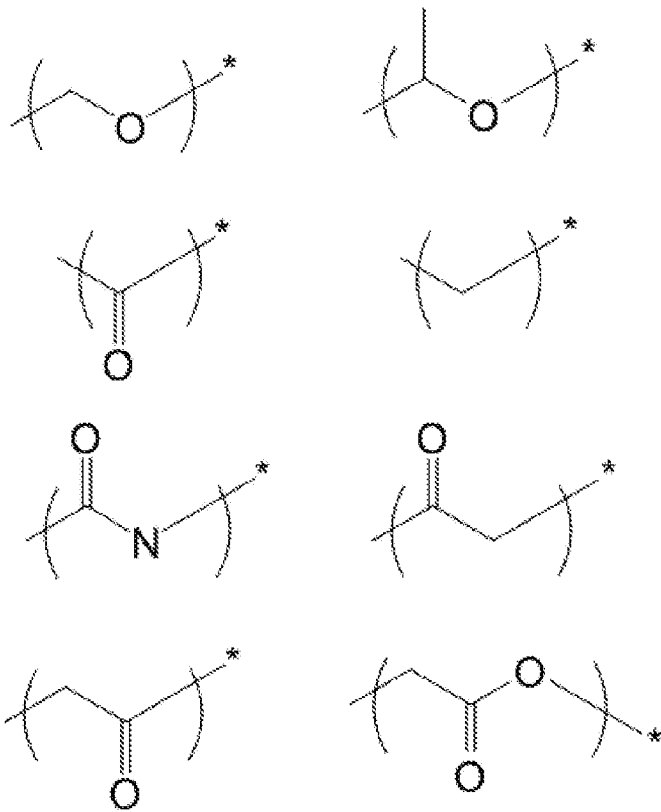
式 (B 4 - M')

(式 (B 4 - M') 中、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 3 - M) と同義であり、 R^6 は、下記一般式 (6) で示されたいずれかの構造である。)

[化25]



一般式(6)



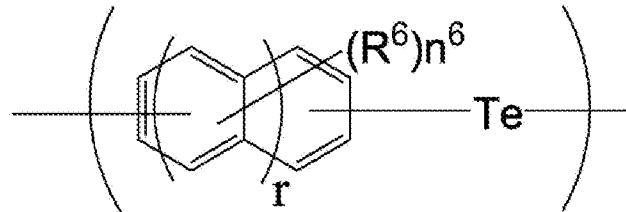
式(6')

(一般式(6) 中において、R⁷は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、R^{7'}は各々独立して、前記式(6')のいずれかである。式(6') 中において、*はR⁷に接続していることを表す。)

[0036] <28> 前記テルルを含有する樹脂が、下記式(C2)で示される構成単

位を含む樹脂である前記<1>～<2>に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化26]



式 (C2)

(式 (C2) 中、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

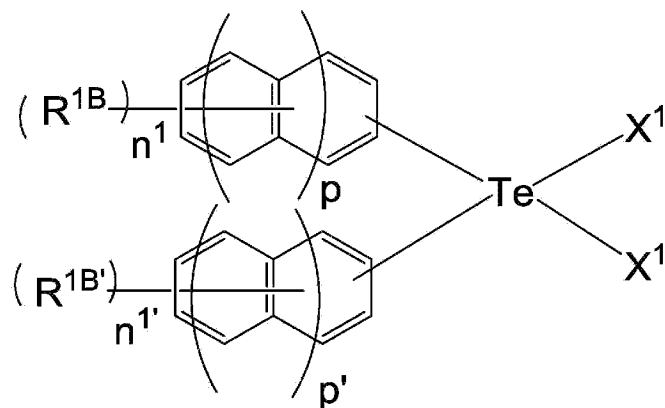
[0037] <29> 溶媒を更に含むことを特徴とする前記<1>～<28>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0038] <30> 酸を更に含有する前記<1>～<29>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0039] <31> 酸架橋剤を更に含有する前記<1>～<30>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[0040] <32> 下記式 (2A') で表わされる、化合物。

[化27]



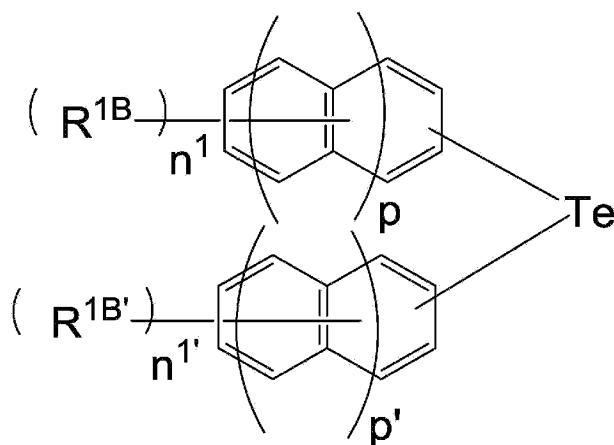
式 (2A')

(式 (2A') 中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性

反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 p 及び p' は、各々独立して $0 \sim 2$ の整数であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は、各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ 、又は $0 \sim (5 + 2 \times p')$ の整数であり、 X^1 は、各々独立して酸素原子を含む 1 価の基、硫黄原子を含む 1 価の基、窒素原子を含む 1 価の基、炭化水素基、水素原子又はハロゲン原子であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。
)

[0041] <3 3> 下記式 (2 B') で表わされる、化合物。

[化28]



式 (2 B')

(式 (2 B') 中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 p 、及び p' は、各々独立して $0 \sim 2$ の整数であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は、各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ 、又は $0 \sim (5 + 2 \times p')$ の整数であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[0042] <3 4> ハロゲン化テルルとフェノール類とを反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることによる、前記<8>~<15>、<24>、<28>のいずれか一つに記載のテルルを含有する化合物の製造方法。

[0043] <3 5> ハロゲン化テルルとフェノール類とを、ハロゲン化テルル 1 モル

あたりフェノール類 0.4～1.2 モルで反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることによる、前記<34>に記載の製造方法。

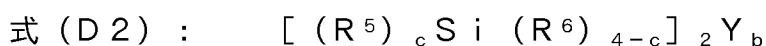
[0044] <36> ハロゲン化テルルとフェノール類 [I] とを反応させ、反応終了後に、フェノール類 [II] を追加反応させることによる前記<34>に記載の製造方法であって、フェノール類 [I] とフェノール類 [II] とが異なる製造方法。

[0045] <37> ハロゲン化テルルとフェノール類とから前記<8>～<15>、<24>及び<28>のいずれか一つに記載のテルル含有樹脂を得る反応で、ハロゲン化テルル 1 モルあたりフェノール類 3 モル以上を用いる製造方法。

[0046] <38> 前記ケイ素含有化合物が、下記式 (D1) 及び (D2) からなる群より選ばれた少なくとも一種の加水分解性オルガノシラン、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物である前記<1>～前記<31>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物。



(式 (D1) 中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、アルケニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、又はシアノ基を有する有機基；或いは、それらの組み合わせを表し、且つ $\text{Si}-\text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^4 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、 a は 0～3 の整数を表す。)



(式(D2)中、 R^5 はアルキル基を表し、 R^6 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は0又は1の整数を表し、 c は0又は1の整数を表す。)

[0047] <39> 前記<1>~<31>及び<38>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたリソグラフィー用下層膜。

[0048] <40> 基板上に、<1>~<31>及び<38>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成した後、該フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行うことを含む、パターン形成方法。

[0049] <41> 基板上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、前記有機下層膜上に、<1>~<31>及び<38>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを形成し、前記上層レジストパターンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記有機下層膜をマスクにして前記基板にエッチングでパターンを転写することを含むパターン形成方法。

[0050] <42> 基板上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、前記有機ハードマスク上に、<1>~<31>及び<38>のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを形成し、前記上層レジストパターンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクにエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された

前記有機ハードマスクをマスクにして前記基板にエッチングでパターンを転写することを含むパターン形成方法。

発明の効果

- [0051] 本発明によれば、パターンの矩形性に優れたレジスト下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜、及び、パターン形成方法、並びに化合物及びその製造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

- [0052] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物（例えば、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物）と、を含有するレジスト下層膜形成用組成物である。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、炭素濃度が比較的に高く、酸素濃度が比較的に低く、耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い。このため、パターンの矩形性に優れる。

- [0053] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、例えば、上層レジスト（フォトリソレジスト等）とハードマスクや有機下層膜などとの間に更にレジスト下層膜を備えた多層レジスト法に好適に用いることができる。このような多層レジスト法では、例えば、基板上の有機下層膜又はハードマスクを介してその上にレジスト下層膜を塗布法などによって形成し、そのレジスト下層膜上に上層レジスト（例えば、フォトリソレジスト、電子線レジスト、EUVレジスト）を形成する。そして、露光と現像とによってレジストパターンを形成し、そのレジストパターンを用いてレジスト下層膜をドライエッチングしてパターンの転写を行い、有機下層膜をエッチングすることによりパターンを転写しその有機下層膜により基板の加工を行う。

即ち、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたレジスト下層膜は、上層レジストとインターミキシングを起こしにくく、また、耐熱性を有し、例えば、ハロゲン系（フッ素系）のエッチングガスに対するエッチング速度がマスクとして用いられるパターンニングされた上層レジストよりも大きいため、矩形で良好なパターンを得ることができる。更に、本発明の

レジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたレジスト下層膜は酸素系エッチングガスに対する耐性が高いため、ハードマスクなど基材上に設けられた層のパターニング時には良好なマスクとして機能することができる。尚、本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、レジスト下層膜を複数積層された態様にも用いることができる。この場合、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたレジスト下層膜が位置（何層目に積層されているか）は特に限定はなく、上層レジストの直下であってもよい、一番基板側に位置する層であってもよいし、レジスト下層膜で挟まれた態様であってもよい。

[0054] 微細なパターンを形成する上で、パターン倒れを防ぐためにレジスト膜厚が薄くなる傾向がある。レジストの薄膜化によりその下層に存在する膜にパターンを転写するためのドライエッチングは、上層の膜よりもエッチング速度が高くなければパターン転写ができない。本発明では、基板上に有機下層膜を介して、その上を本願レジスト下層膜（シリコン系化合物含有）で被覆し、さらにその上をレジスト膜（有機レジスト膜）で被覆することができる。有機系成分の膜と無機系成分の膜とはエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

例えば、パターン転写されたレジスト下層膜を用いて、その下層の有機下層膜を酸素系ガスでドライエッチングして有機下層膜にパターン転写を行い、そのパターン転写された有機下層膜で、ハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行うことができる。

[0055] また、本発明のレジスト下層膜形成用組成物によるレジスト下層膜は、活性光線への吸収能に優れるテルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物（例えば、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物）と、を含むことにより、上層レジストの感度が向上し、上層レジストとインターミキシングを起こさず、露光及び現像後

のレジスト下層膜形成膜のパターンの形状が矩形になる。これにより微細なパターンによる基板加工が可能になる。

[0056] また、本発明のレジスト下層膜形成用組成物によるレジスト下層膜は、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能である。さらに、比較的到低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、隅々まで均一に充填させることが容易であり、その結果、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は平坦化性や埋め込み特性が比較的に有利に高められる傾向にある。

[0057] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

[0058] [レジスト下層膜形成用組成物]

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物と、を含有するレジスト下層膜形成用組成物である。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、特定の構造を含有する化合物又樹脂とケイ素含有化合物（例えば、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物）と、を含有することから、炭素濃度が比較的に高く、酸素濃度が比較的に低く、耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い。

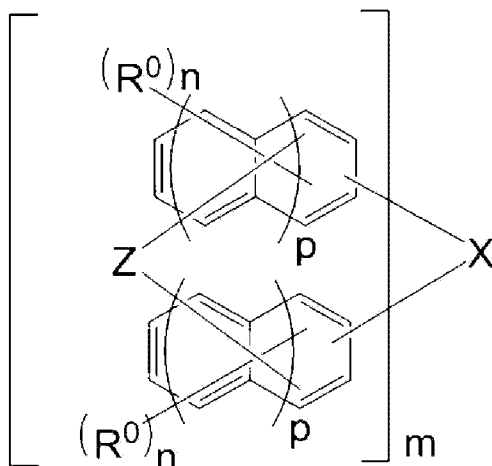
前記レジスト下層膜形成用組成物は、例えば、後述の式（A-1）で示される化合物及びこれをモノマーとして得られる（即ち、式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む）樹脂から選ばれる1種以上を含有する。

[0059] （式（A-1）で示されるテルルを含有する化合物）

本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物の第一の実施形態は、下記式（A-1）で示されるテルルを含有する化合物を含有することができる。

[0060]

[化29]



式 (A-1)

(式 (A-1) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、R⁰は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、ハロゲン原子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[0061] 本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物に含有させる前記化合物の化学構造は、¹H-NMR分析により決定できる。

本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物に含有させる前記化合物は、前記式 (A-1) のとおり、テルルを含むため、特にEUVによるリソグラフィにおいて増感効果が期待できる。またベンゼン骨格又はナフタレン骨格等を有するため、耐熱性に優れる。

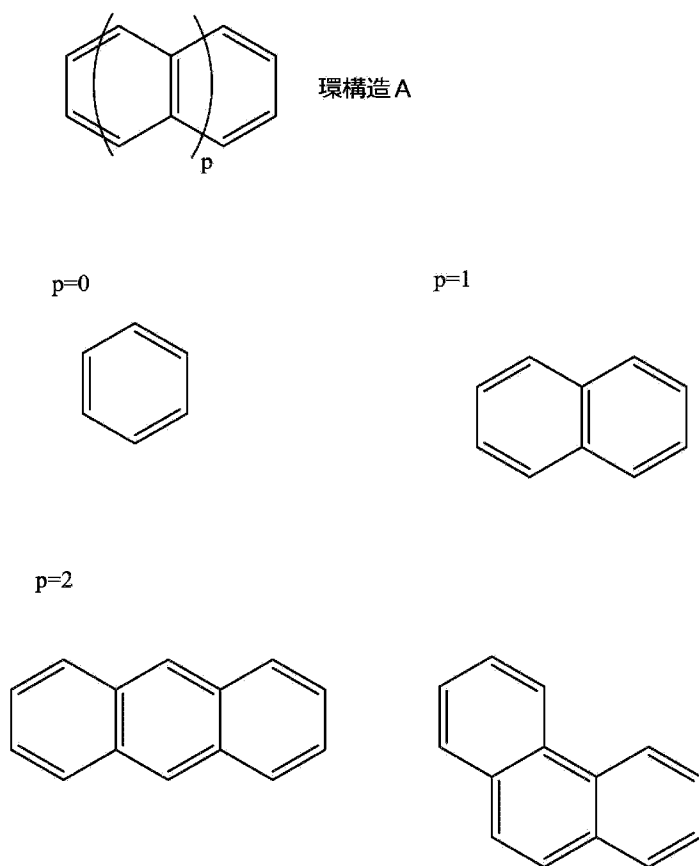
[0062] 前記式 (A-1) 中、mは1～4の整数である。mが2以上の整数の場合、m個の繰り返し単位の構造式は同一であっても、異なってもよい。耐熱性や解像度、ラフネス等のレジスト特性の点から、前記式 (A-1) 中、mは1～3であることが好ましい。

なお、本実施形態の化合物はポリマーではないが、便宜上、前記式 (A-1) 中のXに結合する [] (括弧) 部内の構造を、“繰り返し単位の構造

式”と称する（以下、式についても同様である）。

[0063] 前記式（A－1）中、 p は、各々独立して0～2の整数であり、付属する環構造（式（A－1）においてナフタレンで示される環構造（以下、当該環構造を単に“環構造A”と称することがある。））の構造を決定する値である。即ち、下記に示すように、式（A－1）において、 $p=0$ の場合には環構造Aはベンゼン構造を示し、 $p=1$ の場合には環構造Aはナフタレン構造を示し、 $p=2$ の場合には環構造Aはアントラセン又はフェナントレン等の三環構造を示す。特に限定されるものではないが、前記環構造Aとしては、溶解性の観点からベンゼン構造又はナフタレン構造が好ましい。式（A－1）において、 X 、 Z 及び R^o は環構造A上の任意の結合可能部位に結合される。

[0064] [化30]



[0065] 前記式（A－1）中、 X は、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基である。 X としては、テルルを含む単結合、又はテルルを含む炭素数0～60

の2 m価の炭化水素基が挙げられる。

[0066] 前記2 m価の基とは、例えば、 $m=1$ のときには、炭素数1～60のアルキレン基、 $m=2$ のときには、炭素数1～60のアルカンテトライル基、 $m=3$ のときには、炭素数2～60のアルカンヘキサイル基、 $m=4$ 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。前記2 m価の基としては、例えば、直鎖状、分岐状又は環状構造を有するものが挙げられる。

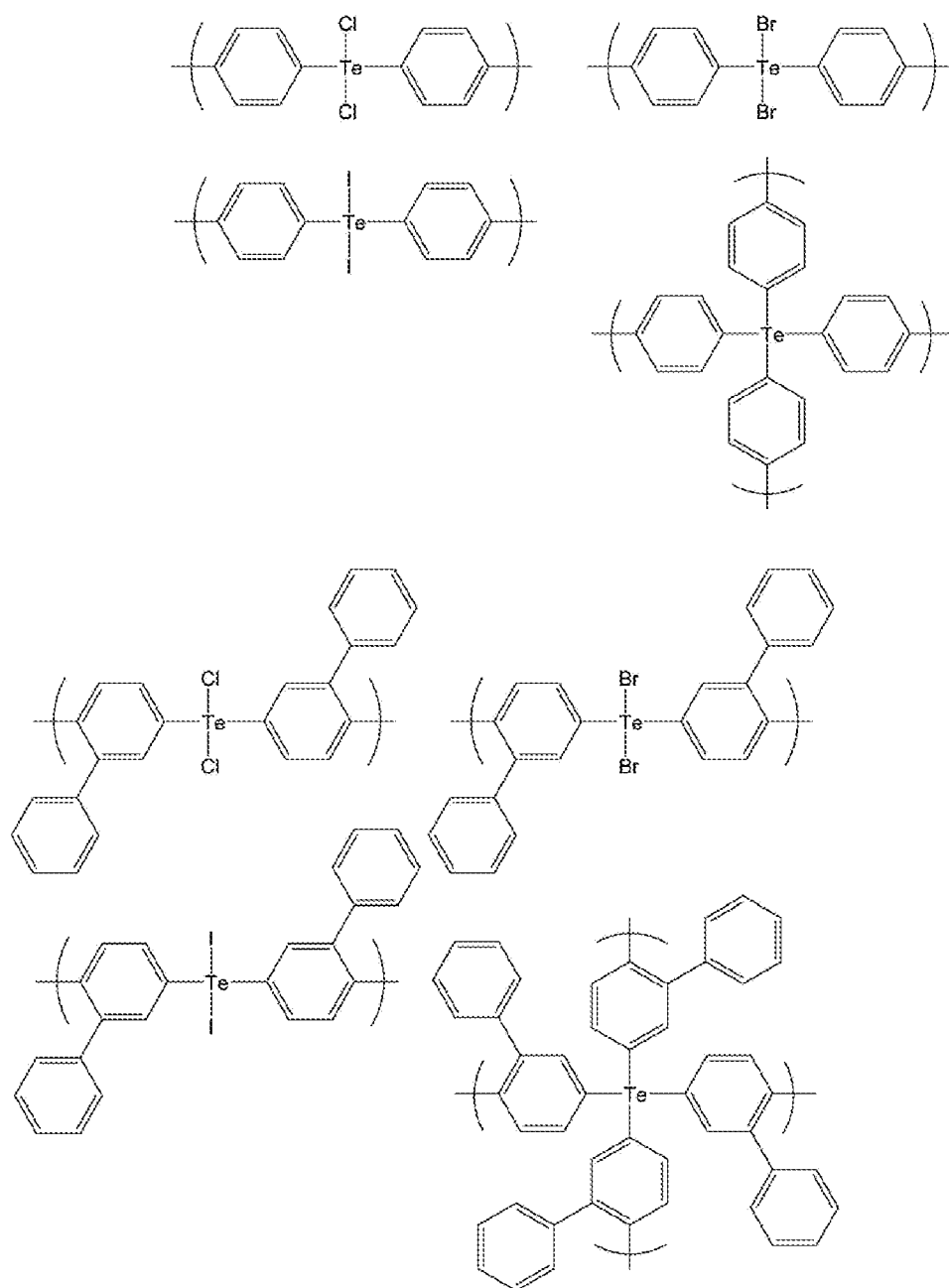
また、前記2 m価の炭化水素基は、脂環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子若しくは炭素数6～60の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

Xは、耐熱性の点から、縮合多環芳香基（特に2～4環の縮合環構造）を有することが好ましく、安全溶媒への溶解性や耐熱性の点から、ビフェニル基等のポリフェニル基を有することが好ましい。

[0067] Xで示される、テルルを含む炭素数0～60の2 m価の基の具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

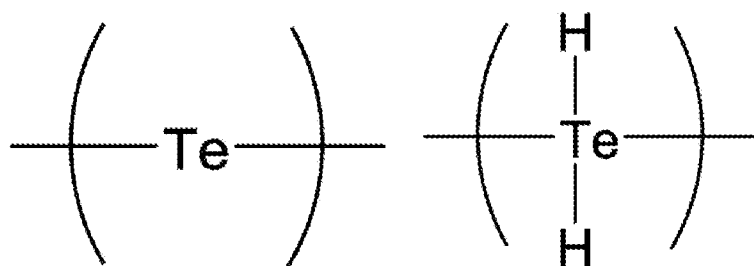
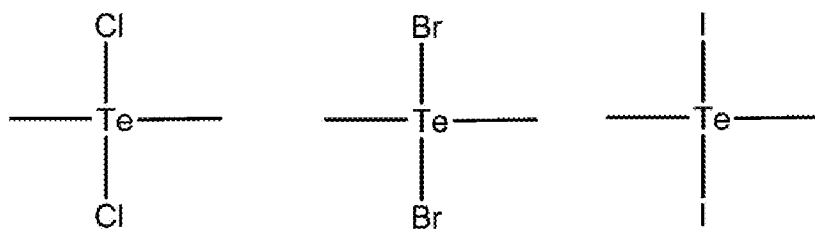
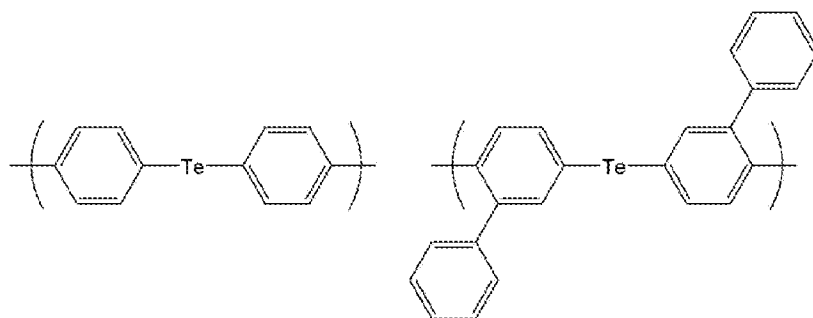
[0068]

[化31]



[0069]

[化32]



[0070] 前記式 (A-1) 中、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示す。mが2以上の場合、それぞれのZは同一であってもよいし異なってもよい。また、mが2以上場合、異なる繰り返し単位の構造式間がZを介して結合されていてもよい。例えば、mが2以上の場合に、異なる繰り返し単位の構造式間がZを介して結合され、複数の繰り返し単位の構造式がカップ型等の構造を構成していてもよい。特に限定されるものではないが、Zとしては、耐熱性の観点から酸素原子又は硫黄原子であることが好ましい。

[0071] 前記式 (A-1) 中、R^oは、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、ハロゲン原子及びそれらの組み合わせである。

- [0072] ここで、酸素原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～20のアシル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基、炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基、炭素数3～20の環状アルキルオキシ基、炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基、炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基、炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～20のアシルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基、炭素数2～20の環状エーテルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシアルキルオキシ基、グリシジルオキシ基、アリルオキシ基、(メタ)アクリル基、グリシジルアクリレート基、グリシジルメタクリレート基及び水酸基等が挙げられる。
- [0073] 炭素数1～20のアシル基としては、以下に限定されないが、例えば、メタノイル基(ホルミル基)、エタノイル基(アセチル基)、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。
- [0074] 炭素数2～20のアルコキシカルボニル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基等が挙げられる。
- [0075] 炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。
- [0076] 炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。
- [0077] 炭素数3～20の環状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが

、例えば、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロデシルオキシ基等が挙げられる。

[0078] 炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基等が挙げられる。

[0079] 炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニルオキシ基、イソブテニルオキシ基、イソペンテニルオキシ基、イソヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

[0080] 炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニルオキシ基、シクロブテニルオキシ基、シクロペンテニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基、シクロオクテニルオキシ基、シクロデシニルオキシ基等が挙げられる。

[0081] 炭素数6～10のアリールオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニルオキシ基（フェノキシ基）、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

[0082] 炭素数1～20のアシルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

[0083] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ基、デシルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0084] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

- [0085] 炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基としては、以下に限定されないが、例えば、1-シクロペンチルメトキシメチル基、1-シクロペンチルエトキシメチル基、1-シクロヘキシルメトキシメチル基、1-シクロヘキシルエトキシメチル基、1-シクロオクチルメトキシメチル基及び1-アダマンチルメトキシメチル基等が挙げられる。
- [0086] 炭素数2～20の環状エーテルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロチオピラニルオキシ基、テトラヒドロチオフラニルオキシ基、4-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基及び4-メトキシテトラヒドロチオピラニルオキシ基等が挙げられる。
- [0087] 炭素数2～20のアルコキシアルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシエトキシ基、フェノキシメトキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。
- [0088] (メタ)アクリル基としては、以下に限定されないが、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等が挙げられる。また、グリシジルアクリレート基は、グリシジルオキシ基にアクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されない。更に、グリシジلمetakリレート基としては、グリシジルオキシ基にメタクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されない。
- [0089] 硫黄原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、チオール基等が挙げられる。硫黄原子を含む1価の基としては、式(A-1)における環構造(A-1)を構成する炭素原子に硫黄原子が直接結合した基であることが好ましい。
- [0090] 窒素原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、ニトロ基、アミノ基、ジアゾ基等が挙げられる。窒素原子を含む1価の基としては、式(A-1)における環構造(A-1)を構成する炭素原子に窒素原子が直接結合した基であることが好ましい。

- [0091] 炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 10 の環状アルキル基、炭素数 2 ～ 6 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルケニル基、炭素数 3 ～ 10 の環状アルケニル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基等が挙げられる。
- [0092] 炭素数 1 ～ 6 の直鎖状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、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0093] 炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0094] 炭素数 3 ～ 10 の環状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等が挙げられる。
- [0095] 炭素数 2 ～ 6 の直鎖状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。
- [0096] 炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、イソヘキセニル基等が挙げられる。
- [0097] 炭素数 3 ～ 10 の環状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデシニル基等が挙げられる。
- [0098] 炭素数 6 ～ 10 のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。
- [0099] ハロゲン原子としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩

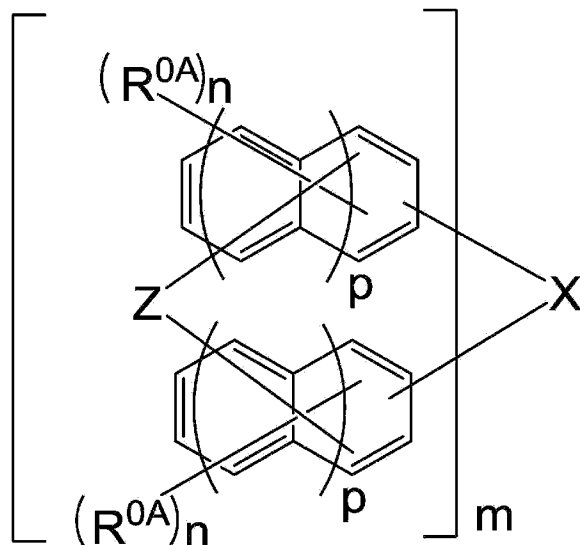
素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0100] 前記式(1)において、 n は各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。本実施形態においては、溶媒に対する溶解性の観点から、前記式(A-1)中の n の少なくとも1つが、 $1 \sim 4$ の整数であることが好ましい。

[0101] 本実施形態において、溶媒に対する溶解性と架橋性の導入との観点から、上記式(A-1)中の R^0 の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基であることが好ましい。

前記式(A-1)で示されるテルルを含有する化合物は、硬化性の観点から下記式(A-2)で示されるテルル含有化合物であることが好ましい。

[0102] [化33]



式(A-2)

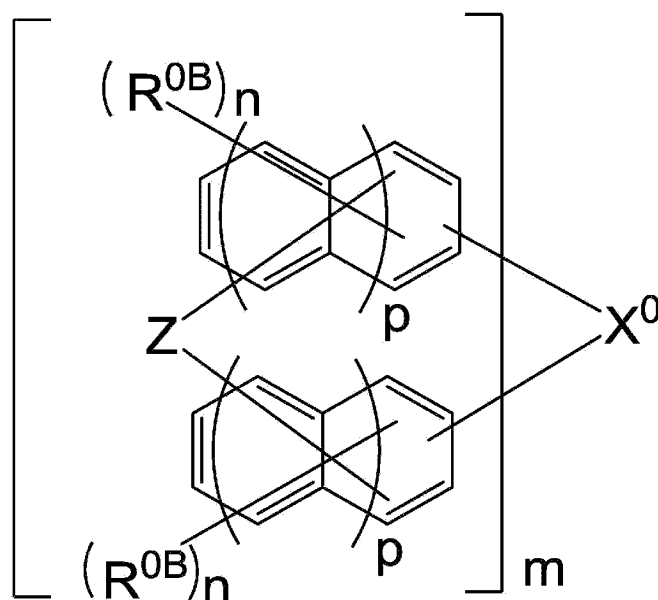
(式(A-2)中、 X は、テルルを含む炭素数 $0 \sim 60$ の $2m$ 価の基であり、 Z は、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であり、 R^0A は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数 $1 \sim 30$ のアルキル基、炭素原子数 $2 \sim 30$ のアルケニル基、炭素原子数 $6 \sim 40$ のアリール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、前記アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、 m は、 1

～4の整数であり、 p は、各々独立して0～2の整数であり、 n は、各々独立して0～ $(5 + 2 \times p)$ の整数である。)

[0103] R^{0A} における「酸架橋性基」及び「酸解離性反応基」については後述する。

[0104] 前記式(A-1)で示されるテルルを含有する化合物は、安全溶媒への溶解性の観点から下記式(A-3)で示されるテルル含有化合物であることが好ましい。

[0105] [化34]



式(A-3)

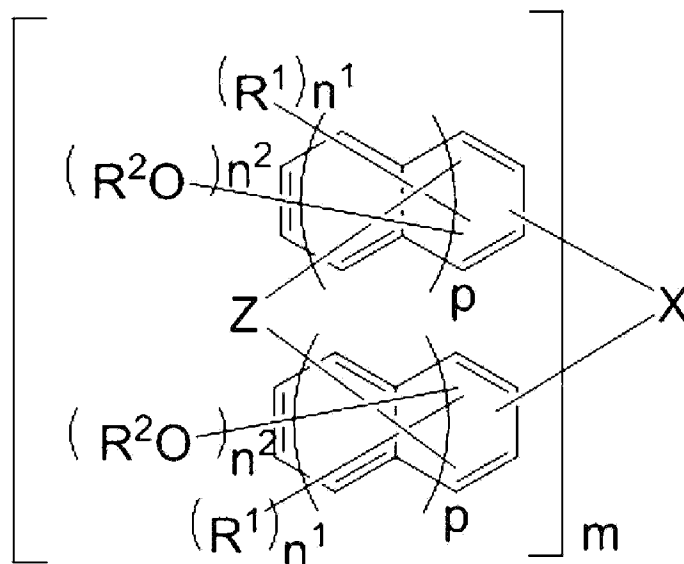
(式(A-3)中、 X^0 は、テルルを含む炭素数0～30の $2m$ 価の基であり、 Z は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^{0B} は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 m は、1～4の整数であり、 p は、各々独立して0～2の整数であり、 n は、各々独立して0～ $(5 + 2 \times p)$ の整数である。)

[0106] 本実施形態において、得られるレジストのパターン形状の観点から、前記式(A-1)で示されるテルルを含有する化合物は、後述するBMP T、BHP T、TDP以外の化合物であることが好ましい。

[0107] ー式 (1 A) で示されるテルル含有化合物ー

前記式 (A-1) で示されるテルルを含有する化合物は、下記式 (1 A) で示されるテルル含有化合物であることが好ましい。

[0108] [化35]



式 (1 A)

(式 (1 A) 中、X、Z、m、pは前記式 (A-1) と同義であり、R¹は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、該アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、R²は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、n¹は各々独立して、0～(5+2×p)の整数であり、n²は各々独立して、0～(5+2×p)の整数である。但し、少なくとも一つのn²は1～(5+2×p)の整数である。)

[0109] 式 (1 A) において、n¹は各々独立して、0～(5+2×p)の整数であり、n²は各々独立して、0～(5+2×p)の整数である。また、少なくとも一つのn²は1～(5+2×p)の整数である。即ち、一般式 (1) のテルルを含有する化合物は、一つの環構造Aに対して、少なくとも一つの「-O

R²」を有する。式(1)において、X、Z、R¹及び-O R²は環構造A上の任意の結合可能部位に結合される。このため、一つの環構造Aにおけるn¹+n²の上限は、X及びZと結合部位を考慮に入れた後の環構造Aの結合可能部位数の上限と一致する。

- [0110] R¹は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、該アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよい。
- [0111] 上述のように、R¹で示される炭化水素基としては、置換又は無置換の直鎖状、置換又は無置換の分岐状若しくは置換又は無置換の環状の炭化水素基が挙げられる。
- [0112] 直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～30の直鎖状アルキル基、炭素数3～30の分岐状アルキル基、炭素数3～30の環状アルキル基が挙げられる。
- [0113] 炭素数1～30の直鎖状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、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0114] 炭素数3～30の分岐状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0115] 炭素数3～30の環状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等が挙げられる。
- [0116] 上述のように、R¹で示されるアリール基としては、以下に限定されないが、炭素数6～40のアリール基が挙げられ、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。
- [0117] 上述のように、R¹で示されるアルケニル基としては、以下に限定されない

が、置換又は無置換のアルケニル基が挙げられ、例えば、炭素数2～30の直鎖状アルケニル基、炭素数3～30の分岐状アルケニル基、炭素数3～30の環状アルケニル基が挙げられる。

[0118] 炭素数2～30の直鎖状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。

[0119] 炭素数3～30の分岐状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、イソヘキセニル基等が挙げられる。

[0120] 炭素数3～30の環状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデシニル基等が挙げられる。

[0121] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0122] なお、本明細書での「置換」とは、別途の定義がない限り、官能基中の一つ以上の水素原子が、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数1～20のアシル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキロイルオキシ基、炭素数7～30のアリーロイルオキシ基又は炭素数1～20のアルキルシリル基で置換されていることを意味する。

[0123] 無置換の炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられ

る。

置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状脂肪族炭化水素基とは、例えば、フルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-シアノプロピル基及び20-ニトロオクタデシル基等が挙げられる。

- [0124] 無置換の炭素数 3 ～ 20 の分岐脂肪族炭化水素基とは、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-デシル基、2-ドデシル基、2-ヘキサデシル基、2-オクタデシル基等が挙げられる。

置換の炭素数 3 ～ 20 の分岐脂肪族炭化水素基とは、例えば、1-フルオロイソプロピル基及び1-ヒドロキシ-2-オクタデシル基等が挙げられる。

- [0125] 無置換の炭素数 3 ～ 20 の環状脂肪族炭化水素基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられる。

置換の炭素数 3 ～ 20 の環状脂肪族炭化水素基とは、例えば、2-フルオロシクロプロピル基及び4-シアノシクロヘキシル基等が挙げられる。

- [0126] 無置換の炭素数 6 ～ 20 のアリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

置換の炭素数 6 ～ 20 のアリール基とは、例えば、4-イソプロピルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メチルフェニル基、6-フルオロナフチル基等が挙げられる。

- [0127] 無置換の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基とは、例えば、ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等が挙げられる。

置換の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基とは、例えば、クロロプロピニル基等が挙げられる。

[0128] ハロゲン原子とは、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0129] 式(1A)において、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基である。

[0130] 本実施形態において「酸架橋性基」とは、ラジカル又は酸／アルカリの存在下で反応し、塗布溶媒や現像液に使用される酸、アルカリ又は有機溶媒に対する溶解性が変化する特性基をいう。酸架橋性基としては、例えば、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、アルコキシメチル基、シアナト基が挙げられるが、ラジカル又は酸／アルカリの存在下で反応すれば、これらに限定されない。酸架橋性基は、生産性を向上させる観点から、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす性質を有することが好ましい。

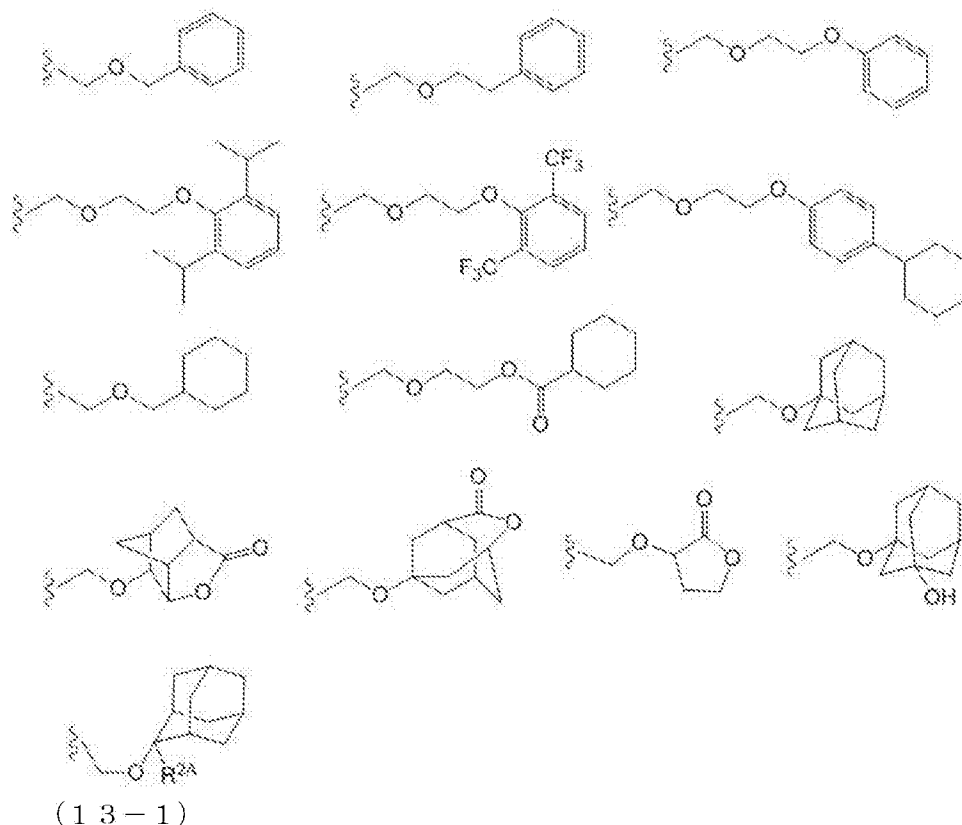
[0131] 本実施形態において「酸解離性反応基」とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の変化を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、特に限定されないが、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。前記酸解離性反応基としては、特に限定されないが、例えば、KrFやArF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂等において提案されているもののなかから適宜選択して用いることができる。

[0132] 前記酸解離性反応基の好ましい例としては、酸により解離する性質を有する、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基、環状エーテル基、アルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニルアルキル基からなる群より選ばれる基が挙げられる。なお、前記酸解離性反応基は、架橋性官能基を有さないことが好ましい。

[0133] 置換メチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20の置換メチル基とすることができ、炭素数4～18の置換メチル基が好ましく、

炭素数 6 ～ 16 の置換メチル基がより好ましい。置換メチル基の具体例としては、以下に限定されないが、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、2-メチルプロポキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、フェニルオキシメチル基、1-シクロペンチルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、ピペロニル基、及び下記式 (13-1) で表される置換基群等を挙げることができる。なお、下記式 (13-1) 中の R^2 の具体例としては、以下に限定されないが、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

[0134] [化36]

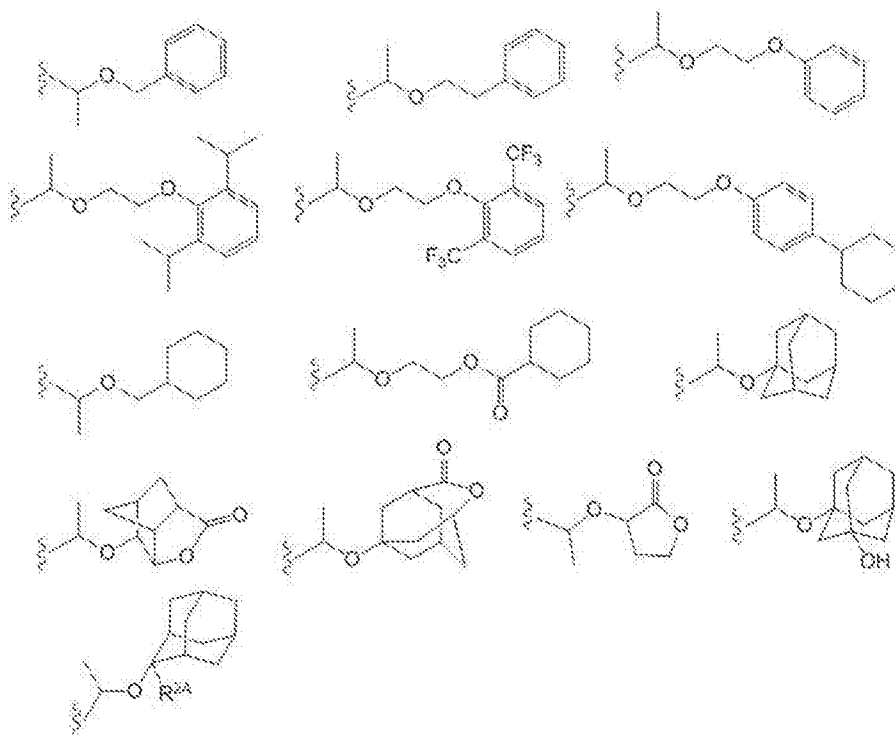


[0135] 前記式 (13-1) 中、 R^{2A} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。

[0136] 1-置換エチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数 3 ～ 20 の 1-置換エチル基とすることができ、炭素数 5 ～ 18 の 1-置換エチル基

が好ましく、炭素数 7 ～ 16 の置換エチル基がより好ましい。1-置換エチル基の具体例としては、以下に限定されないが、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、n-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、n-ブトキシエチル基、t-ブトキシエチル基、2-メチルプロポキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、及び下記式 (13-2) で表される置換基群等を挙げることができる。

[0137] [化37]



式 (13-2)

[0138] 前記式 (13-2) 中、 R^{2A} は、前記 (13-1) と同義である。

[0139] 1-置換-n-プロピル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数 4 ～ 20 の 1-置換-n-プロピル基とすることができ、炭素数 6 ～ 18 の 1-置換-n-プロピル基が好ましく、炭素数 8 ～ 16 の 1-置換-n-プロ

ロピル基がより好ましい。1-置換-n-プロピル基の具体例としては、以下に限定されないが、1-メトキシ-n-プロピル基及び1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。

[0140] 1-分岐アルキル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数3～20の1-分岐アルキル基とすることができ、炭素数5～18の1-分岐アルキル基が好ましく、炭素数7～16の分岐アルキル基がより好ましい。1-分岐アルキル基の具体例としては、以下に限定されないが、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2-メチルアダマンチル基、及び2-エチルアダマンチル基等を挙げることができる。

[0141] シリル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数1～20のシリル基とすることができ、炭素数3～18のシリル基が好ましく、炭素数5～16のシリル基がより好ましい。シリル基の具体例としては、以下に限定されないが、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジエチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基及びトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

[0142] アシル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20のアシル基とすることができ、炭素数4～18のアシル基が好ましく、炭素数6～16のアシル基がより好ましい。アシル基の具体例としては、以下に限定されないが、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、アダマンチルカルボニル基、ベンゾイル基及びナフトイル基等を挙げることができる。

[0143] 1-置換アルコキシメチル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基とすることができ、炭素数4～18の1-置換アルコキシメチル基が好ましく、炭素数6～16の1-置換ア

ルコキシメチル基がより好ましい。1-置換アルコキシメチル基の具体例としては、以下に限定されないが、1-シクロペンチルメトキシメチル基、1-シクロペンチルエトキシメチル基、1-シクロヘキシルメトキシメチル基、1-シクロヘキシルエトキシメチル基、1-シクロオクチルメトキシメチル基及び1-アダマンチルメトキシメチル基等を挙げることができる。

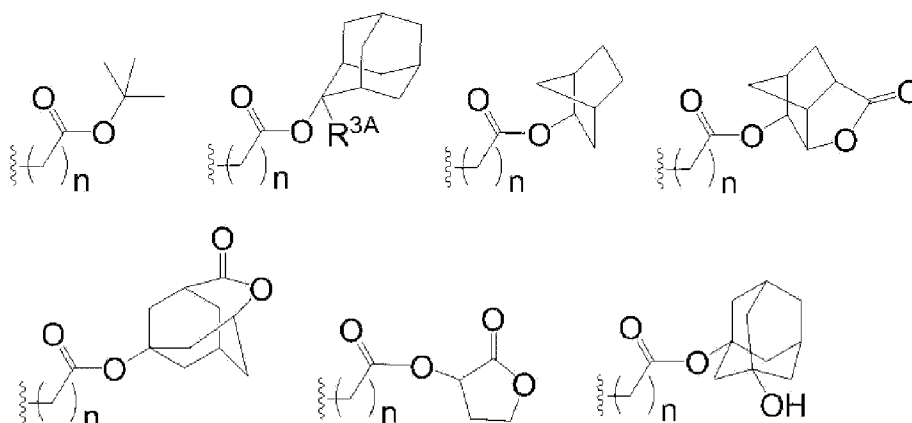
[0144] 環状エーテル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20の環状エーテル基とすることができ、炭素数4～18の環状エーテル基が好ましく、炭素数6～16の環状エーテル基がより好ましい。環状エーテル基の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基及び4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基等を挙げることができる。

[0145] アルコキシカルボニル基としては、通常、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基とすることができ、炭素数4～18のアルコキシカルボニル基が好ましく、炭素数6～16のアルコキシカルボニル基が更に好ましい。アルコキシカルボニル基の具体例としては、以下に限定されないが、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基又は下記式(13-3)の $n=0$ で表される酸解離性反応基群等を挙げることができる。

[0146] アルコキシカルボニルアルキル基としては、特に限定されないが、通常、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基とすることができ、炭素数4～18のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、炭素数6～16のアルコキシカルボニルアルキル基が更に好ましい。アルコキシカルボニルアルキル基の具体例としては、以下に限定されないが、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基又は下記式(13-3)の $n=1\sim4$ で表される酸解離性反応基群等を挙げ

ることができる。

[0147] [化38]



式 (13-3)

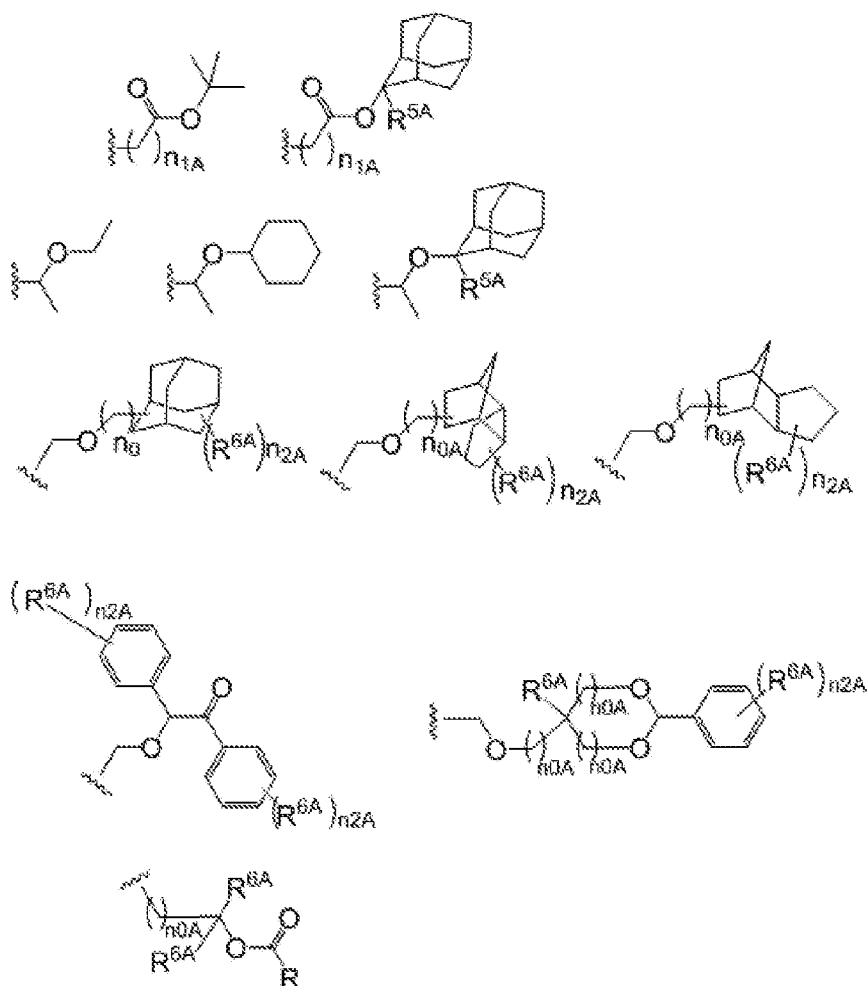
[0148] 前記式 (13-3) 中、 R^{3A} は水素原子又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、 n は 0～4 の整数である。

[0149] これらの酸解離性反応基のうち、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換アルコキシメチル基、環状エーテル基、アルコキシカルボニル基、及びアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より高い感度を発現する観点から、置換メチル基、1-置換エチル基、アルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニルアルキル基がより好ましく、更に炭素数 3～12 のシクロアルカン、ラクトン及び 6～12 の芳香族環から選ばれる構造を有する酸解離性反応基が更に好ましい。炭素数 3～12 のシクロアルカンとしては、単環でも多環でもよいが、多環であることが好ましい。炭素数 3～12 のシクロアルカンの具体例としては、以下に限定されないが、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等が挙げられ、より具体的には、以下に限定されないが、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマントタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンが挙げられる。これらの中でも、アダマントタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンが好ましく、アダマントタン、トリシクロデカンがより好ましい。炭素数 3～12 のシクロアルカンは置換基を

有してもよい。ラクトンとしては、以下に限定されないが、例えば、ブチオラクトン又はラクトン基を有する炭素数3～12のシクロアルカン基が挙げられる。6～12の芳香族環としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、ナフタレン環がより好ましい。

特に下記式（１３－４）で表される各基からなる群から選ばれる酸解離性反応基群が、解像性が高く好ましい。

[0150] [化39]



式 (13-4)

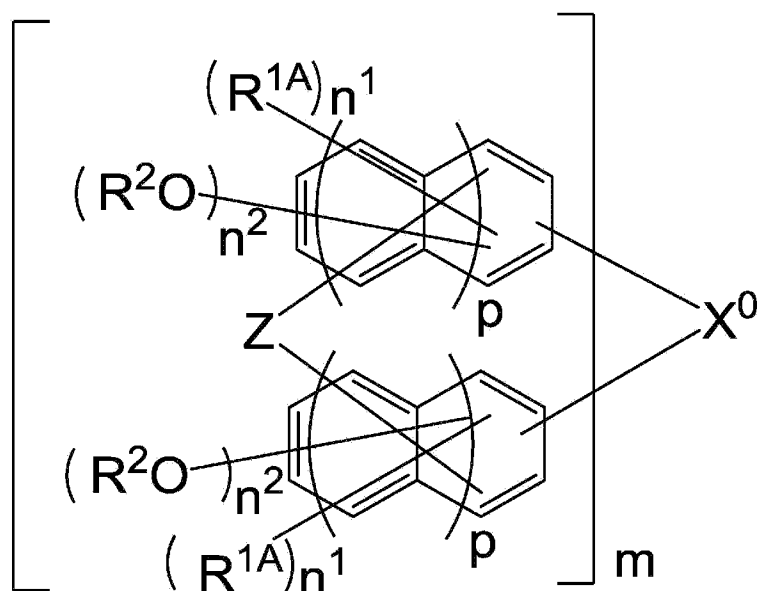
[0151] 前記式(13-4)中、R^{5A}は、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、R^{6A}は、水素原子、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、又はフェニル基である。

しくは分岐状アルキル基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、ハロゲン原子又はカルボキシル基であり、 n_{1A} は0～4の整数であり、 n_{2A} は1～5の整数であり、 n_{0A} は0～4の整数である。

[0152] 上述の構造的特徴により、前記式(1A)で示される化合物は、低分子量ながらも、その剛直さにより高い耐熱性を有し、高温ベーク条件でも使用可能である。また、本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物は、このような低分子量であり、高温ベークが可能でありながら更にテルルを含有する化合物を含むことから高感度であり、更に、良好なレジストパターン形状を付与できる。

[0153] 本実施形態において、前記式(1A)で示される化合物は、安全溶媒への溶解性の点から、下記式(1B)で示される化合物であることが好ましい。

[0154] [化40]

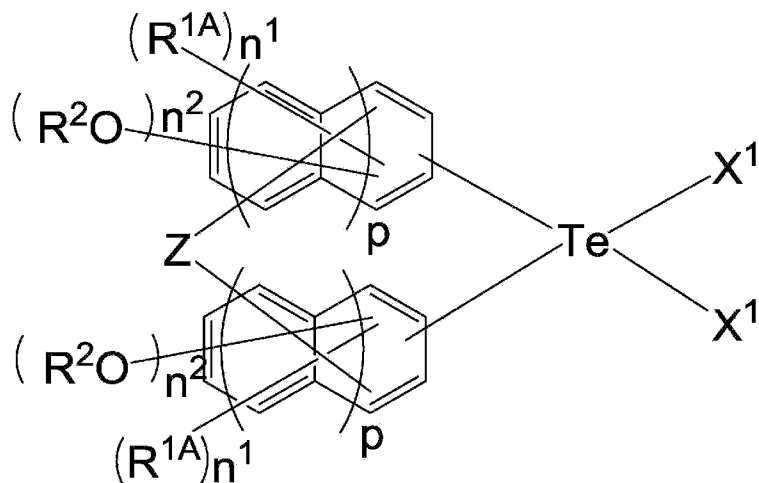


式(1B)

(式(1B)中、 X^0 、 Z 、 m 、 p は前記式(A-3)と同義であり、 R^{1A} は、各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はハロゲン原子であり、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、 n^1 は各々独立して、0～(5+2× p)の整数であり、 n^2 は各々独立して、0～(5+2× p)の整数である。但し、少なくとも一つの n^2 は1～(5+2× p)の整数である。)

[0155] 本実施形態において、前記式（１Ｂ）で示される化合物は、安全溶媒への溶解性やレジストパターンの特性の点から、下記式（２Ａ）で示される化合物であることが好ましい。

[0156] [化41]



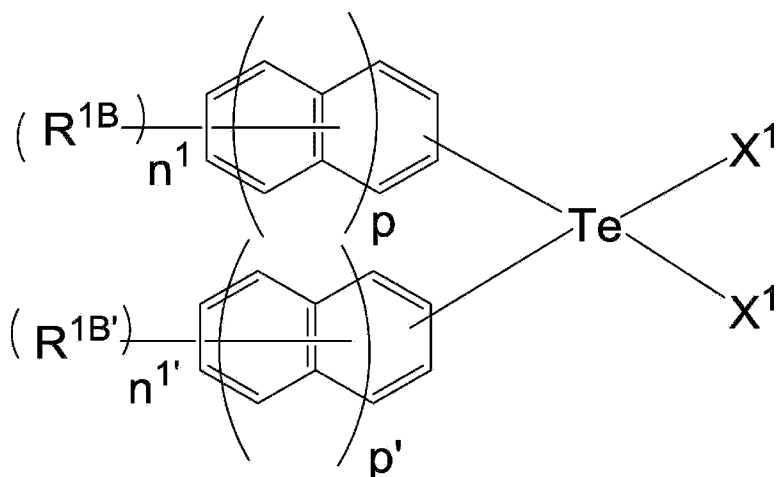
式（２Ａ）

（式（２Ａ）中、Z、R¹、R²、p、n¹、n²は前記式（１Ｂ）と同義であり、X¹は、各々独立して酸素原子を含む１価の基、硫黄原子を含む１価の基、窒素原子を含む１価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子である。）

[0157] 本実施形態において、前記式（２Ａ）で示される化合物は、物性制御の容易性の点から、下記式（２Ａ'）で示される化合物であることが好ましい。
 記式（２Ａ'）で示される化合物は非対称の化合物であり、R¹ᴮとR¹ᴮ'、n¹とn¹'、pとp'、及び、R¹ᴮの置換位置とR¹ᴮ'の置換位置、の組み合わせのうち少なくとも一つの組み合わせにおいて互いに異なる。

[0158]

[化42]



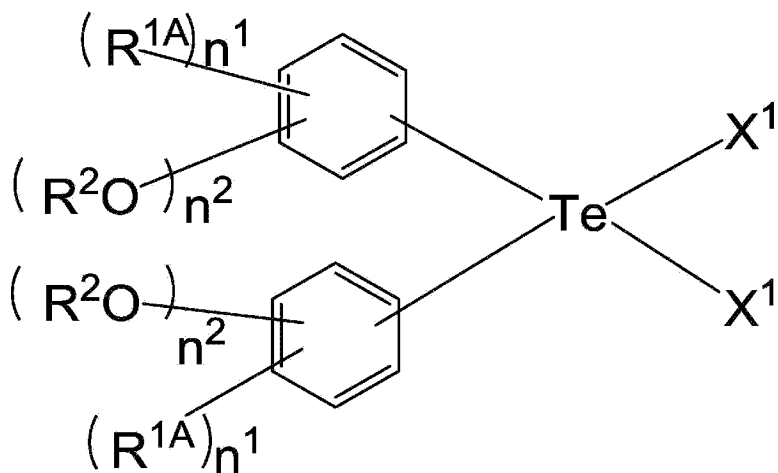
式 (2 A')

(式 (2 A') 中、 R^{1B} 及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 X^1 は前記式 (2 A) の X^1 と、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式 (2 A) の n^1 と、 p 及び p' は前記式 (2 A) の p と同義 (即ち、 X^1 は、各々独立して酸素原子を含む 1 価の基、硫黄原子を含む 1 価の基、窒素原子を含む 1 価の基、炭化水素基、水素原子又はハロゲン原子) であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[0159] 本実施形態において、前記式 (2 A) で示される化合物は、耐熱性の点から、下記式 (3 A) で示される化合物であることが好ましい。

[0160]

[化43]

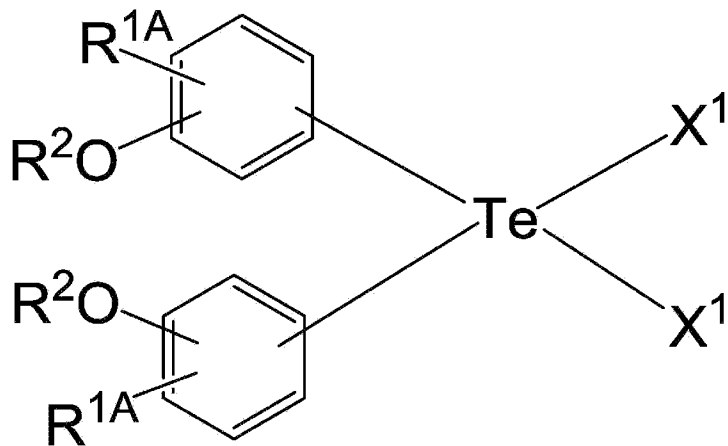


式 (3 A)

(式 (3 A) 中、 R^{1A} 、 R^2 、 X^1 、 n^1 、 n^2 は前記式 (2 A) と同義である。
。)

[0161] 本実施形態において、前記式 (3 A) で示される化合物は、製造容易性の点から、下記一般式 (4 A) で示される化合物であることが好ましい。

[0162] [化44]



式 (4 A)

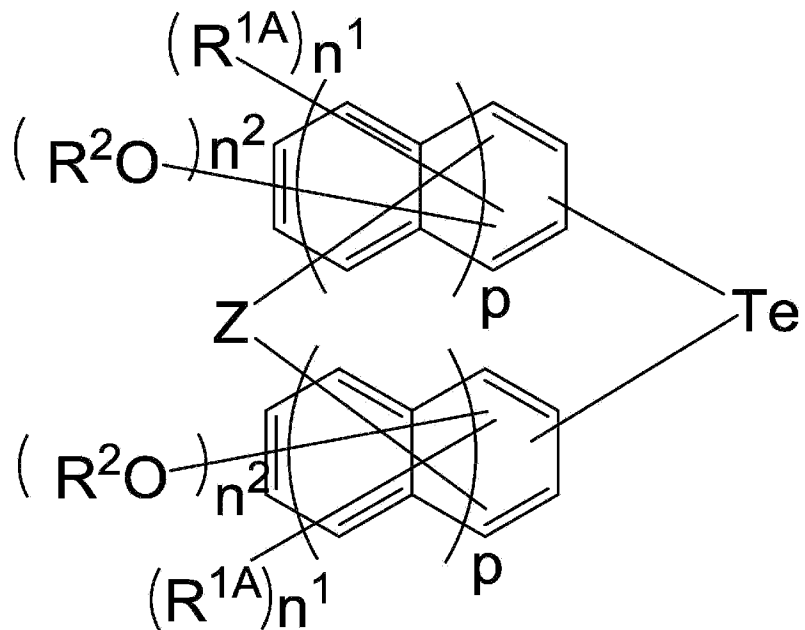
(式 (4 A) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 は前記と同様である。)

[0163] 本実施形態において、式 (2 A)、式 (2 A')、式 (3 A)、式 (4 A) 中の X^1 は、製造容易性の点から、ハロゲン原子であることがより好ましい。
。

[0164] 本実施形態において、前記式 (1 B) で示される化合物は、安全溶媒への溶解性やレジストパターンの特性の点から、下記式 (2 B) で示される化合

物であることが好ましい。

[0165] [化45]

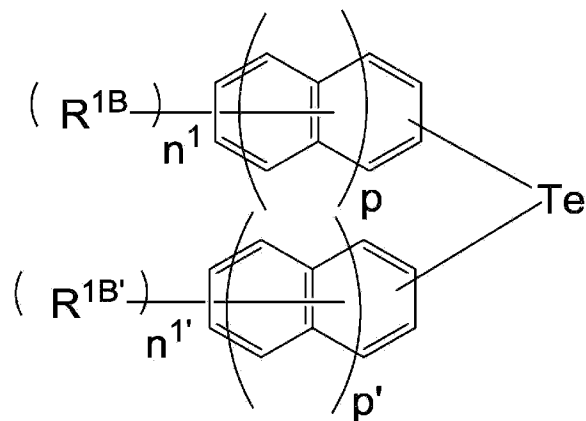


式 (2B)

(式 (2B) 中、Z、 R^{1A} 、 R^2 、p、 n^1 、 n^2 は前記式 (1B) と同義である。)

[0166] 本実施形態において、前記式 (2B) で示される化合物は、物性制御の容易性の点から、下記式 (2B') で示される化合物であることが好ましい。記式 (2B') で示される化合物は非対称の化合物であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、pとp' 及び、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、の組み合わせのうち少なくとも一つの組み合わせにおいて互いに異なる。

[0167] [化46]

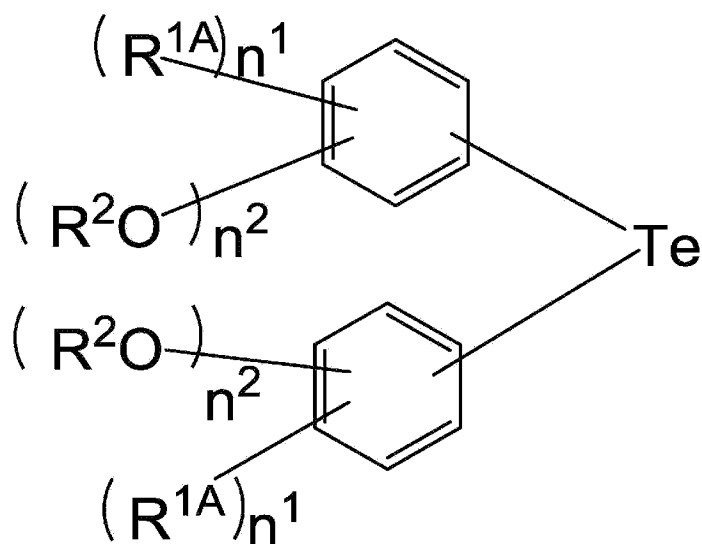


式 (2B')

(式(2B')中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式(2B)の n^1 と、 p 及び p' は前記式(2B)の p と同義であり(即ち、 p 、及び p' は、各々独立して0~2の整数であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は、各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ 、又は $0 \sim (5 + 2 \times p')$ の整数である)、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[0168] 本実施形態において、前記式(2B)で示される化合物は、耐熱性の点から、下記式(3B)で示される化合物であることが好ましい。

[0169] [化47]



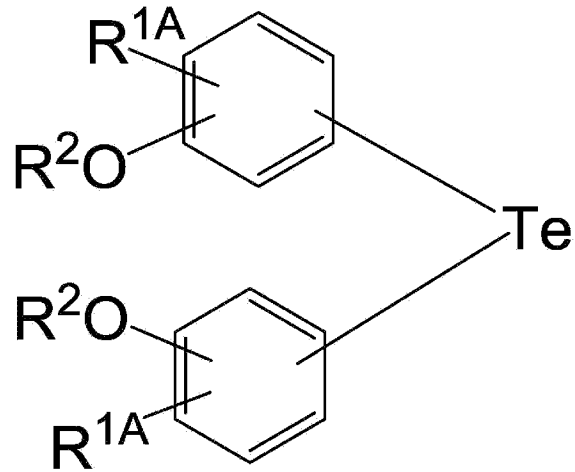
式(3B)

(式(3B)中、 R^{1A} 、 R^2 、 n^1 、 n^2 は前記式(2B)と同義である。)

[0170] 本実施形態において、前記式(3B)で示される化合物は、製造容易性の点から、下記一般式(4B)で示される化合物であることが好ましい。

[0171]

[化48]

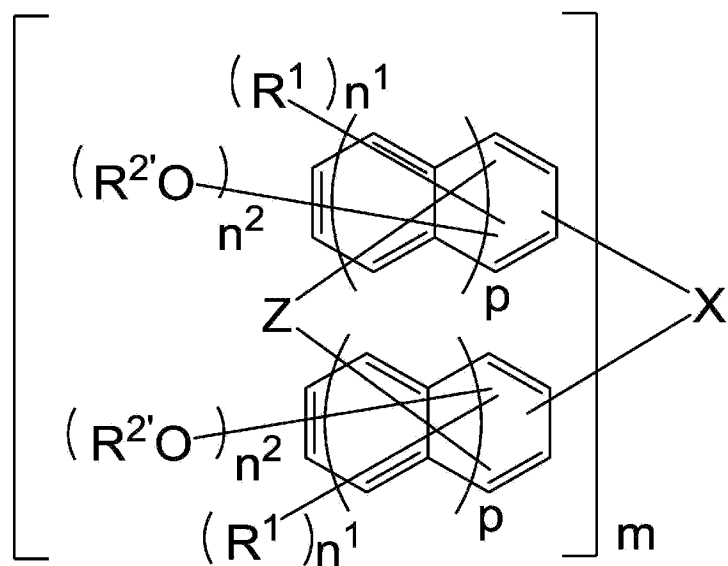


式 (4 B)

(式 (4 B) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 は前記式 (3 B) と同義である。)

[0172] 本実施形態において、アルカリ現像によりポジ型パターンを形成する場合又は有機現像によりネガ型パターンを形成する場合は、前記式 (1 A) で示される化合物は、 $R^{2'}$ として、少なくとも一つの酸解離性反応基を有することが好ましい。このように少なくとも一つの酸解離性反応基を有するテルルを含有する化合物としては、下記式 (1 A') で示されるテルルを含有する化合物を挙げることができる。

[0173] [化49]

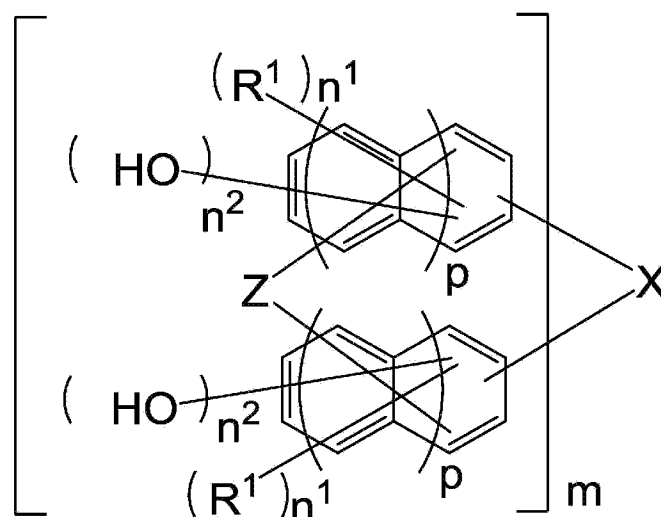


式 (1 A')

(式(1A')中、X、Z、m、p、R¹、n¹、n²は前記式(1A)と同義であり、R^{2'}は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、少なくともひとつのR^{2'}は、酸解離性反応基である。)

[0174] 本実施形態において、アルカリ現像によりネガ型パターンを形成する場合は、前記式(1A)で示される化合物は、R²が全て水素原子であるテルルを含有する化合物を用いることができる。このような化合物としては、下記一般式(1A'')で示される化合物を挙げることができる。

[0175] [化50]



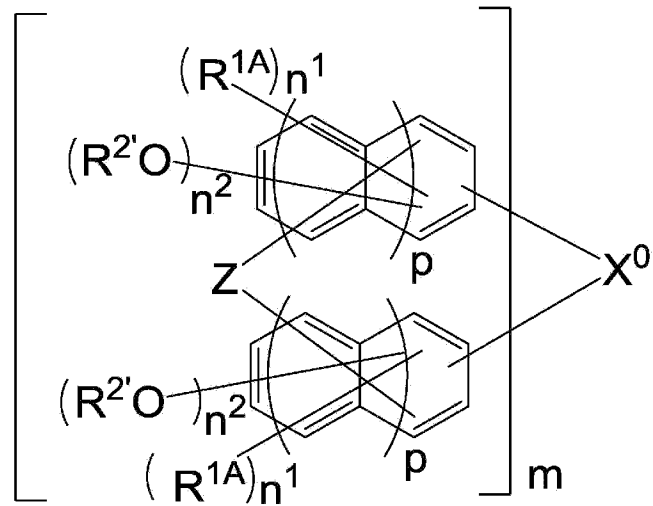
式(1A'')

(前記式(1A'')において、X、Z、R¹、m、p、n¹、n²は、式(1A)と同様のものを表す。)

[0176] 本実施形態において、アルカリ現像によりポジ型パターンを形成する場合又は有機現像によりネガ型パターンを形成する場合は、前記式(1B)で示される化合物は、R^{2'}として、少なくとも一つの酸解離性反応基を有することが好ましい。このように少なくとも一つの酸解離性反応基を有するテルルを含有する化合物としては、下記式(1B')で示されるテルルを含有する化合物を挙げることができる。

[0177]

[化51]

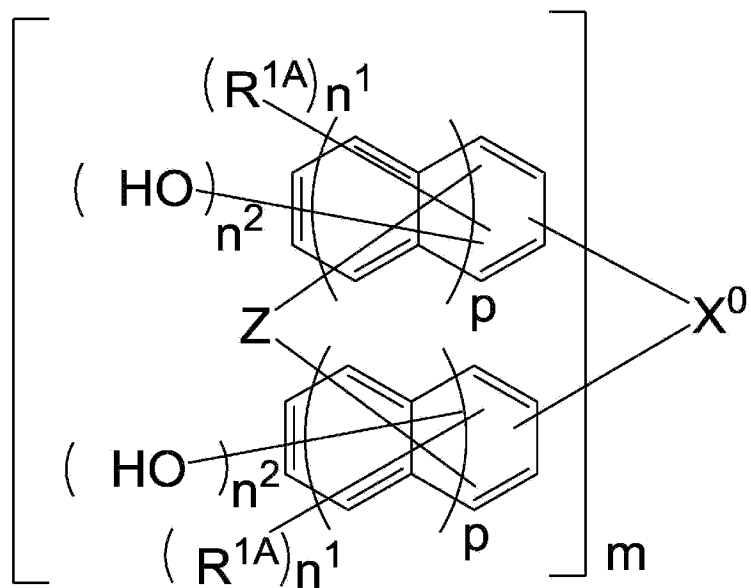


式 (1 B')

(式 (1 B') 中、 X^0 、 Z 、 m 、 p 、 R^{1A} 、 n^1 、 n^2 は、前記式 (1 B) と同義であり、 $R^{2'}$ は、各々独立して、水素原子又は酸解離性反応基であり、少なくとも一つの $R^{2'}$ は、酸解離性反応基である。)

[0178] 本実施形態において、アルカリ現像によりネガ型パターンを形成する場合は、前記式 (1 B) で示される化合物は、 R^2 が全て水素原子であるテルルを含有する化合物を用いることができる。このような化合物としては、下記一般式 (1 B' ') で示される化合物を挙げることができる。

[0179] [化52]



式 (1 B' ')

(式 (1 B'') 中、 X^0 、 Z 、 m 、 p 、 R^{1A} 、 n^1 、 n^2 は、前記式 (1 B) と同義である。)

[0180] 本実施形態において、前記式 (A-1) で示される化合物の製造方法は、特に限定されず、例えば、アルコキシベンゼン類と対応するハロゲン化テルルを、反応させることによってポリアルコキシベンゼン化合物を得て、続いて三臭化ホウ素等の還元剤で還元反応を行い、ポリフェノール化合物を得て、得られたポリフェノール化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性反応基を導入することにより前記式 (A-1) で示される化合物を得ることができる。

また、フェノール類或いはチオフェノール類と対応するハロゲン化テルルを、反応させることによってポリフェノール化合物を得て、得られたポリフェノール化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性反応基を導入することにより前記式 (A-1) で示される化合物を得ることができる。

更には、フェノール類或いはチオフェノール類と対応するテルルを含むアルデヒド類或いはテルルを含むケトン類を、酸又は塩基触媒下にて反応させることによってポリフェノール化合物を得て、得られたポリフェノール化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性反応基を導入することにより前記式 (A-1) で示される化合物を得ることができる。

特に限定されるものではないが、例えば、後述のように、四塩化テルル (テルル (IV) テトラクロライド) 等のハロゲン化テルルと、置換又は無置換のフェノール誘導体とを、塩基触媒存在下にて反応させて前記テルルを含有する化合物を合成することができる。即ち、本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物は、ハロゲン化テルルと、置換又は無置換のフェノール誘導体とを、塩基触媒存在下にて反応させて前記テルルを含有する化合物を合成する工程を含むレジスト下層膜形成用組成物の製造方法によって製造することができる。

[0181] ハロゲン化テルルとフェノール類を反応させて式 (A-1) 等で示される化合物を合成する際、例えば、ハロゲン化テルルとフェノール類とを反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させる方法を用いてもよい。当該方法によると、ポリアルコキシベンゼン化合物を経由しないため、高純度のポリフェノール化合物を得ることができる。

当該方法においては、高収率で目的のポリフェノール化合物を得るための観点からは、例えば、ハロゲン化テルルとフェノール類とを、ハロゲン化テルル 1 モルあたりフェノール類 0.4 ~ 1.2 モルで反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることができる。

また、このような方法においては、異なるフェノール類を反応させることによって、得ることができるポリフェノール化合物の種類を増加するための観点から、ハロゲン化テルルとフェノール類 [I] とを反応させ、反応終了後に、フェノール類 [II] を追加反応させ、フェノール類 [I] 及びフェノール類 [II] として異なるフェノール類を用いる方法とすることもできる。

このような方法においては、ポリフェノール化合物を高純度で得るための観点から、ハロゲン化テルルとフェノール類の反応終了後に、反応中間体を分離し、反応中間体のみを用いてフェノール類と反応させることが望ましい。反応中間体は公知の方法により分離することができる。反応中間体の分離方法は、特に限定されず、例えば、ろ過により分離することが出来る。

さらに、収率向上の観点から、ハロゲン化テルルとフェノール類とからテルル含有樹脂を得る反応で、ハロゲン化テルル 1 モルあたりフェノール類 3 モル以上を用いてもよい。限定されないが、ハロゲン化テルルとフェノール類とからテルル含有樹脂を得る反応で、ハロゲン化テルル 1 モルあたりフェノール類 3 モル以上を用いる製造方法は、式 (C1)、及び式 (C2) の製造方法として特に好ましい。

[0182] 前記ハロゲン化テルルとしては、特に限定されず、例えば、テルル (IV) テトラフルオリド、テルル (IV) テトラクロライド、テルル (IV)

テトラブロマイド、テルル（ⅠⅤ）テトラヨード等が挙げられる。

[0183] 前記アルコキシベンゼン類としては、特に限定されず、例えば、メトキシベンゼン、ジメトキシベンゼン、メチルメトキシベンゼン、メチルジメトキシベンゼン、フェニルメトキシベンゼン、フェニルジメトキシベンゼン、メトキシナフタレン、ジメトキシナフタレン、エトキシベンゼン、ジエトキシベンゼン、メチルエトキシベンゼン、メチルジエトキシベンゼン、フェニルエトキシベンゼン、フェニルジエトキシベンゼン、エトキシナフタレン、ジエトキシナフタレン等が挙げられる。

[0184] 前記ポリアルコキシベンゼン化合物を製造する際、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルコキシベンゼン類と対応するハロゲン化テルルとの反応が進行すれば特に限定されないが、例えば、水、塩化メチレン、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、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン又はこれらの混合溶媒を用いることができる。

前記溶媒の量は、特に限定されず、例えば、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲とすることができる。

[0185] 前記テルルを含むポリフェノール化合物を製造する際、反応温度は、特に限定されず、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができるが、10～200℃の範囲であることが好ましい。

前記ポリアルコキシベンゼンの製造方法は、特に限定されないが、例えば、アルコキシベンゼン類と対応するハロゲン化テルルを一括で仕込む方法や、アルコキシベンゼン類と対応するハロゲン化テルルを滴下していく方法が挙げられる。反応終了後、系内に存在する未反応原料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こともできる。

[0186] 前記ポリアルコキシベンゼン化合物を製造する際の原料の量は、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化テルル1モルに対し、アルコキシベンゼン類を1モル～過剰量使用し、常圧で、20～150℃で20分間～100時

間程度反応させることにより進行させることができる。

[0187] 前記ポリアルコキシベンゼン化合物を製造する際、前記反応終了後、公知の方法により目的物を単離することができる。目的物の単離方法は、特に限定されず、例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的化合物を得る方法が挙げられる。

[0188] 前記ポリフェノール化合物は、ポリアルコキシベンゼン化合物を還元して得ることができる。還元反応は、三臭化ホウ素等の還元剤を用いて行うことができる。前記ポリフェノール化合物を製造する際、反応溶媒を用いてもよい。また反応時間、反応温度、原料の量及び単離の方法は、前記ポリフェノール化合物が得られる限りにおいて特に限定されない。

[0189] 前記フェノール類としては、特に限定されず、例えば、フェノール、ジヒドロキシベンゼン類、トリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ジヒドロキシナフタレン類、トリヒドロキシアントラセン類、ヒドロキシビフェノール類、ジヒドロキシビフェノール類、側鎖に炭素数1～4のアルキル基及び/又はフェニル基を持つフェノール類、側鎖に炭素数1～4のアルキル基及び/又はフェニル基を持つナフトール類等が挙げられる。

[0190] 前記ポリフェノール化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に酸解離性反応基を導入する方法は公知の方法を用いることができる。例えば以下のようにして、前記ポリフェノール化合物の少なくとも1つのフェノール性水酸基に酸解離性反応基を導入することができる。酸解離性反応基を導入するための化合物は、公知の方法で合成若しくは容易に入手でき、例えば、酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物、アルキルハライド、ビニルアルキルエーテル、ジヒドロピラン、ハロカルボン酸アルキルエステルなどが挙げられるが特に限定はされない。

[0191] 例えば、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロ

リドン等の非プロトン性溶媒に前記ポリフェノール化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル又はジヒドロピランを加え、ピリジニウム *p*-ートルエンスルホナート等の酸触媒の存在下、常圧で、20～60℃、6～72時間反応させる。反応液をアルカリ化合物で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより前記式（A-1）で示される化合物を得ることができる。

[0192] 前記酸触媒は、特に限定されず、周知の酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、*p*-ートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0193] また、例えば、アセトン、THF、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等の非プロトン性溶媒にポリフェノール化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルクロロメチルエーテル等のアルキルハライド又はブromo酢酸メチルアダマンチル等のハロカルボン酸アルキルエステルを加え、炭酸カリウム等のアルカリ触媒の存在下、常圧で、20～110℃、6時間～72時間反応させる。反応液を塩酸等の酸で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより前記式（A-1）で示

される化合物を得ることができる。

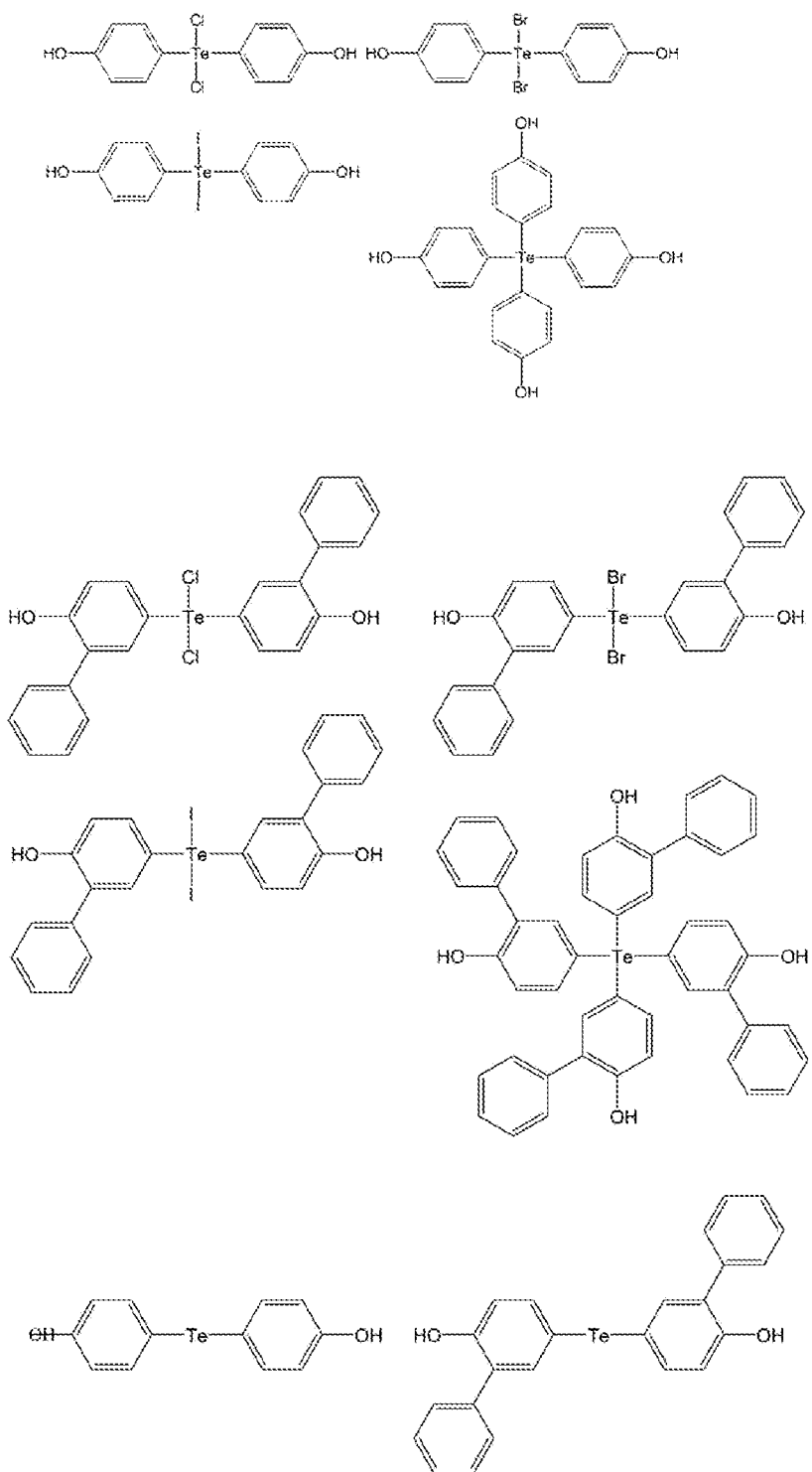
[0194] 前記塩基触媒は、特に限定されず、周知の塩基触媒より適宜選択することができ、例えば、金属水素化物（水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物等）、金属アルコール塩（ナトリウムメトキシドやカリウムエトキシド等のアルカリ金属のアルコール塩）、金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物等）、金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属炭酸塩等）、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属炭酸水素塩等の無機塩基、アミン類（例えば、第3級アミン類（トリエチルアミン等のトリアルキルアミン、N，N－ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン、1－メチルイミダゾール等の複素環式第3級アミン）等、カルボン酸金属塩（酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム等の酢酸アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩等）等の有機塩基が挙げられる。入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。また、塩基触媒として1種類又は2種類以上を用いることができる。

[0195] 前記酸解離性反応基は、更に高感度・高解像度なパターン形成を可能にするために、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす性質を有することが好ましい。

[0196] 式（A－1）で表されるテルルを含有する化合物の具体例としては、例えば、以下を挙げることができる。

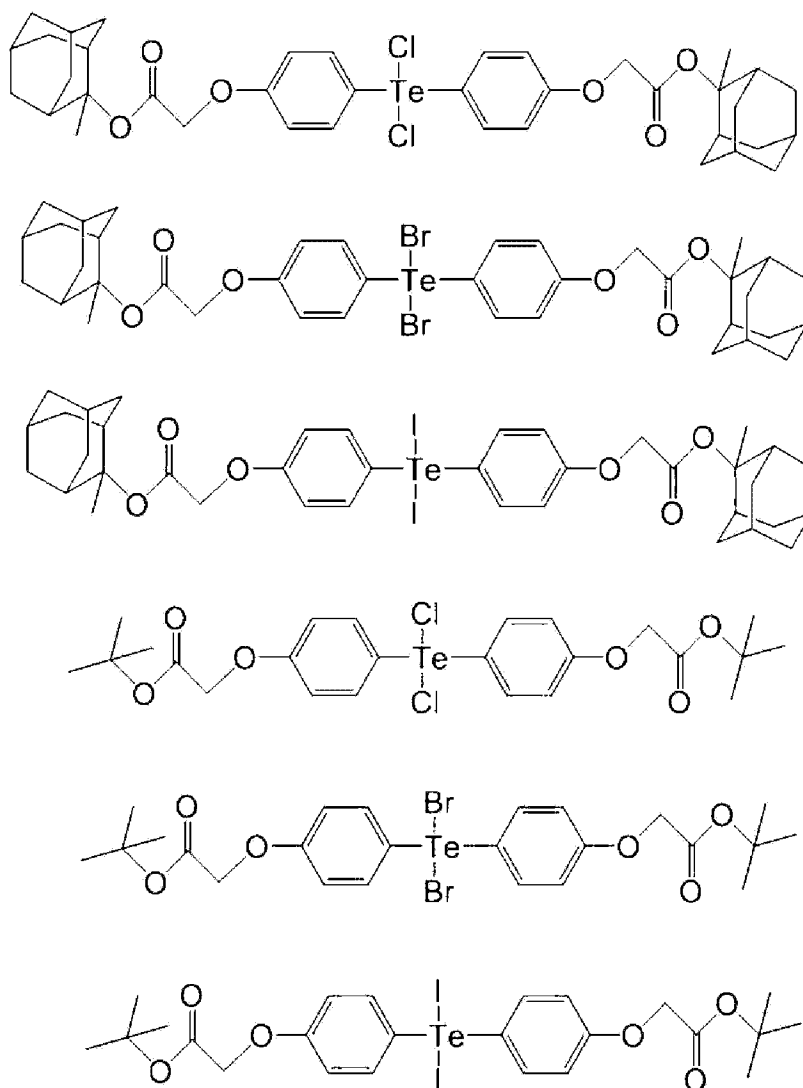
[0197]

[化53]



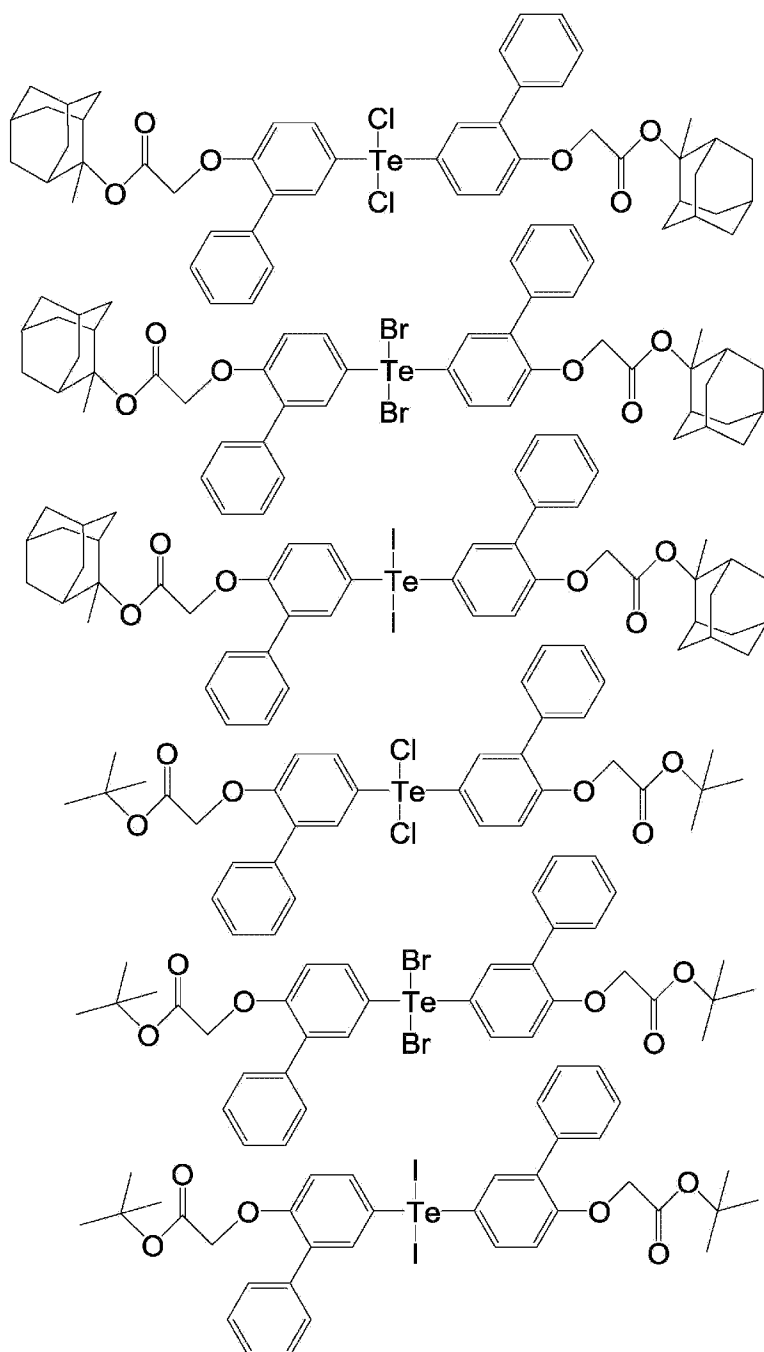
[0198]

[化54]



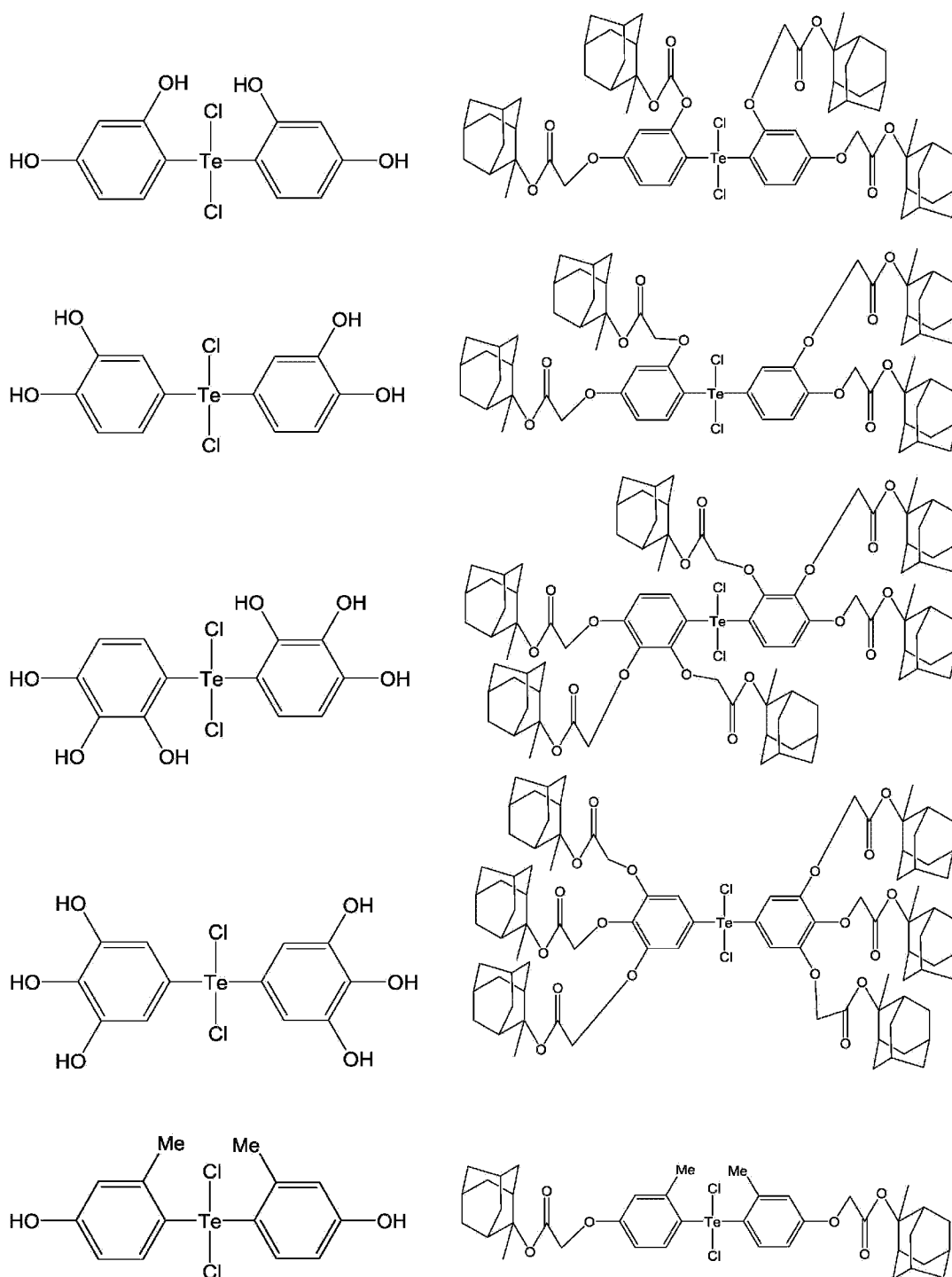
[0199]

[化55]



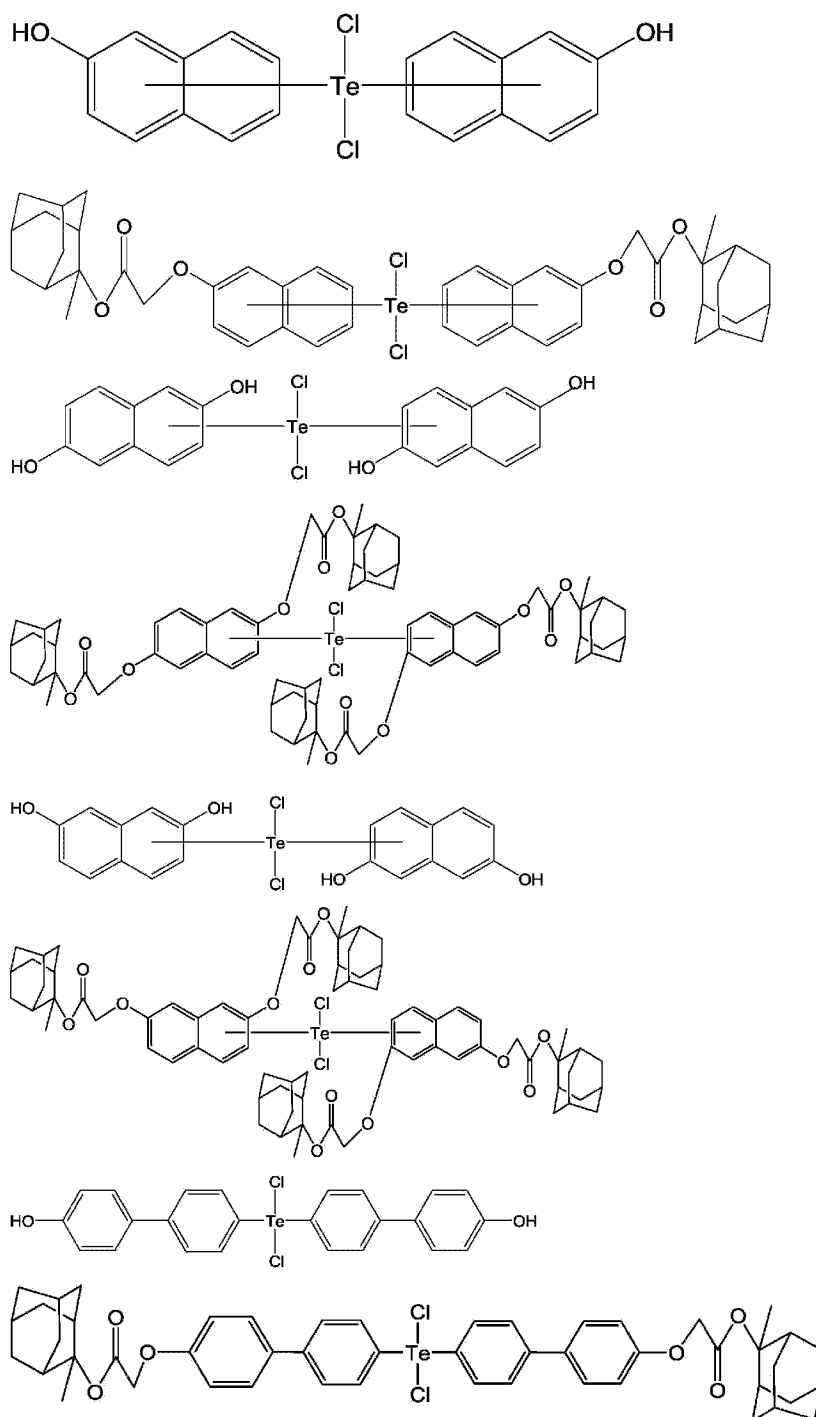
[0200]

[化56]



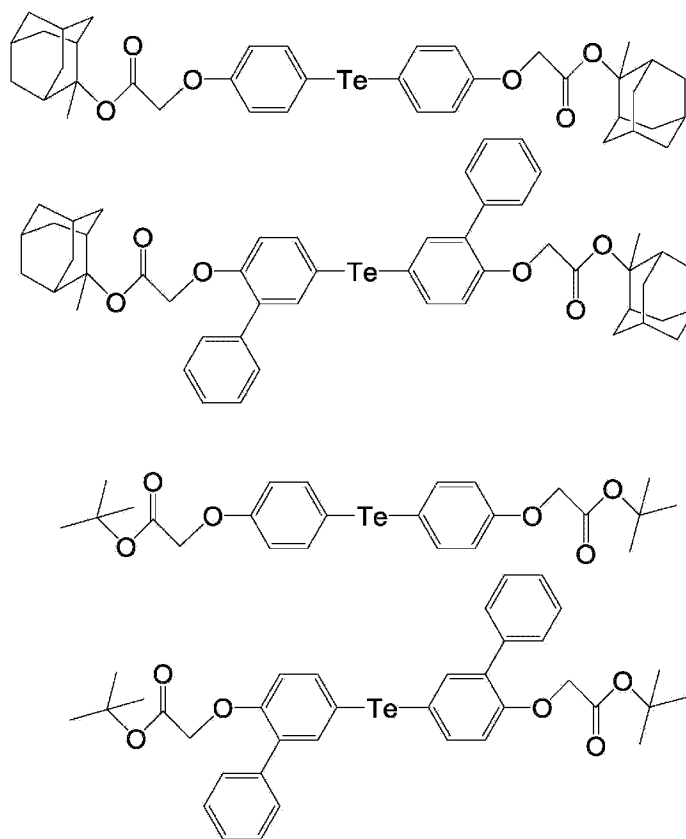
[0201]

[化58]



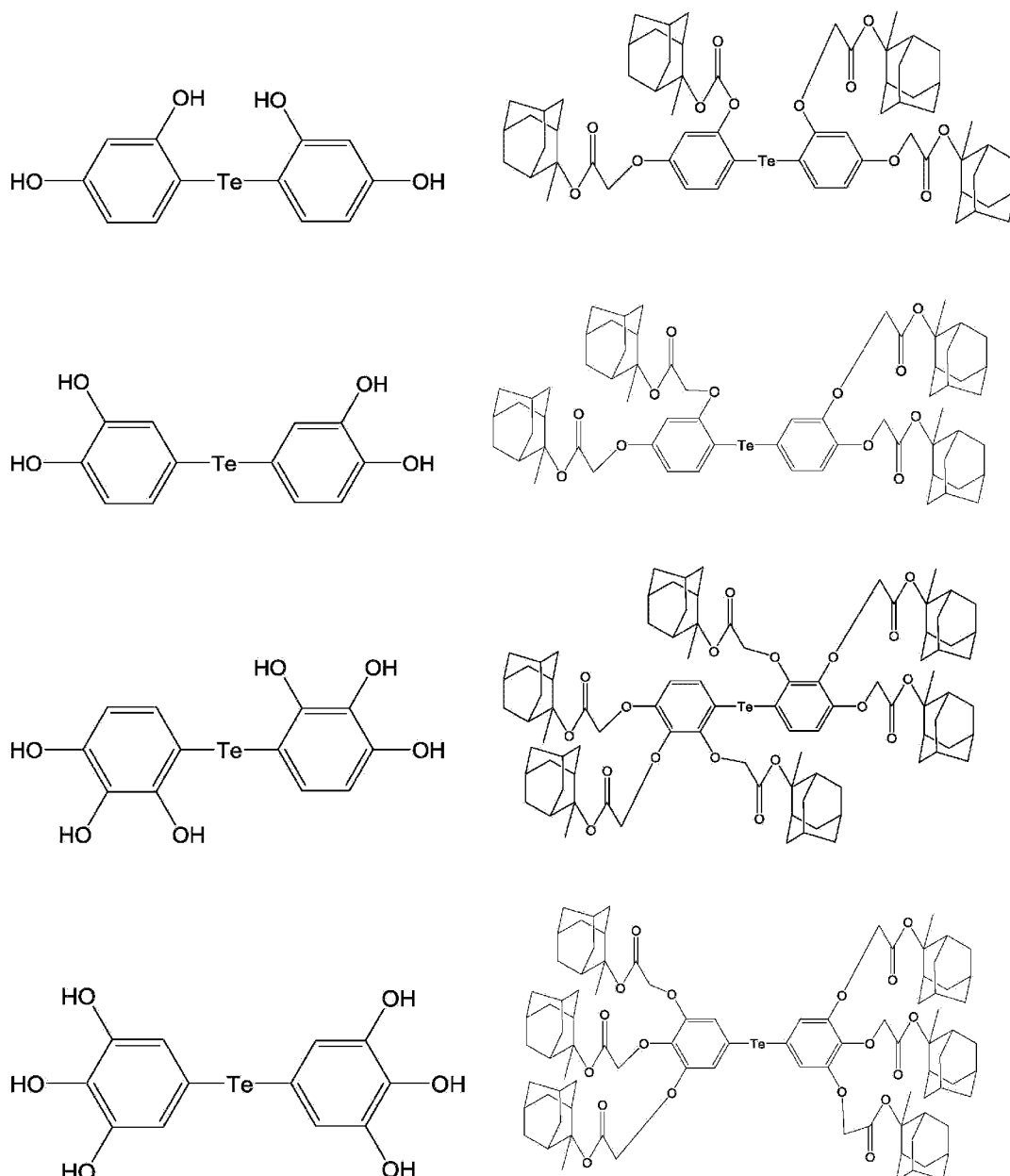
[0203]

[化59]



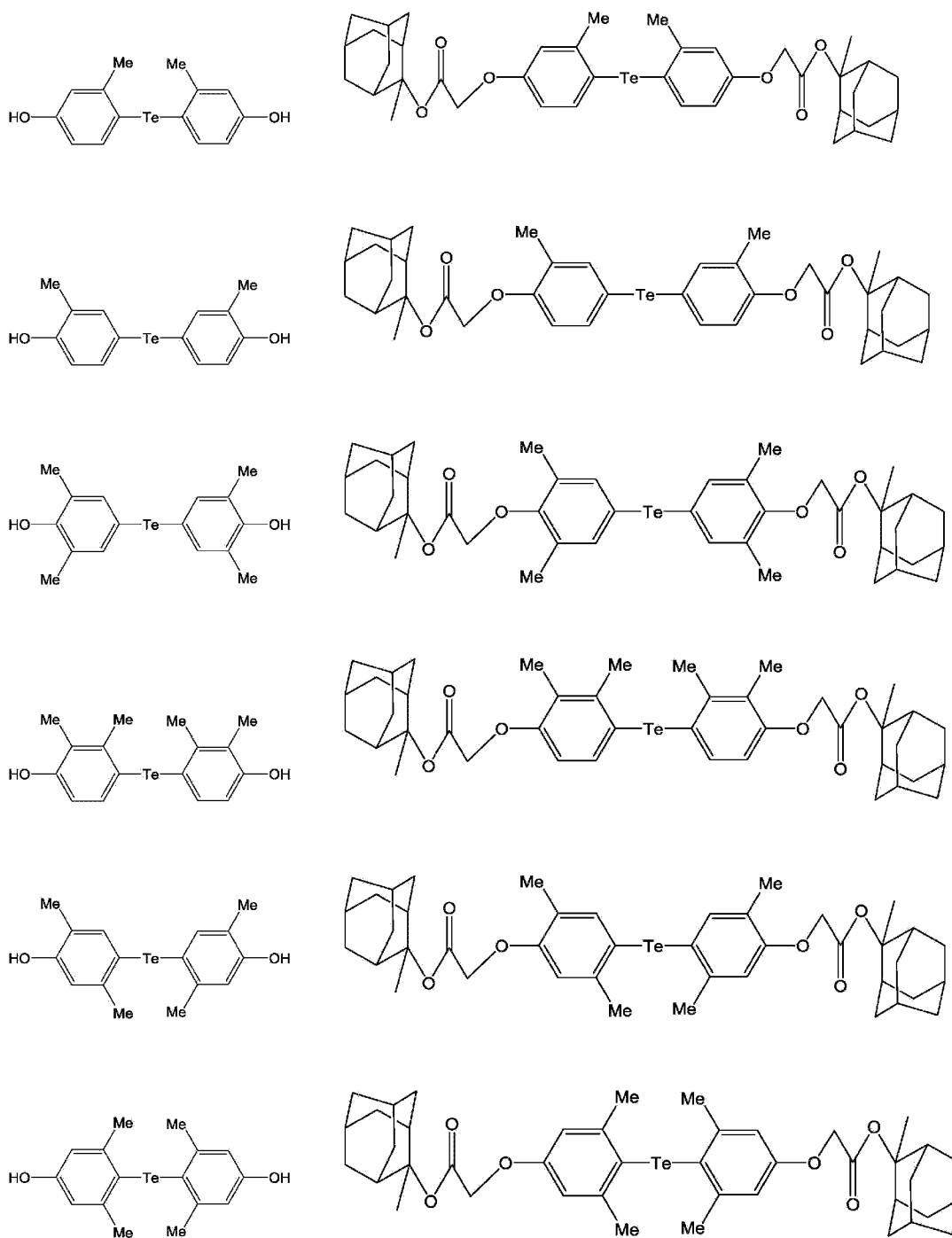
[0204]

[化60]



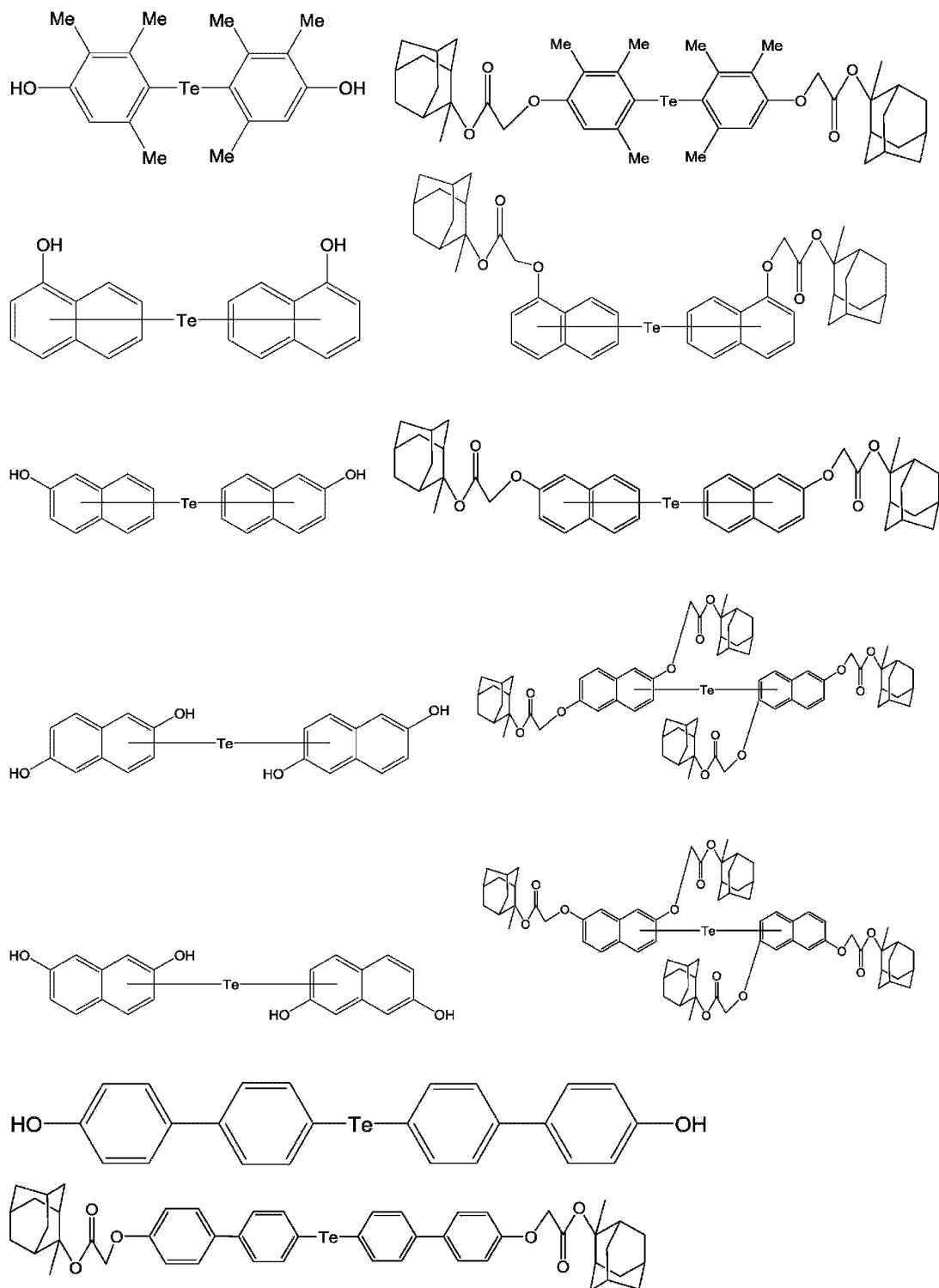
[0205]

[化61]



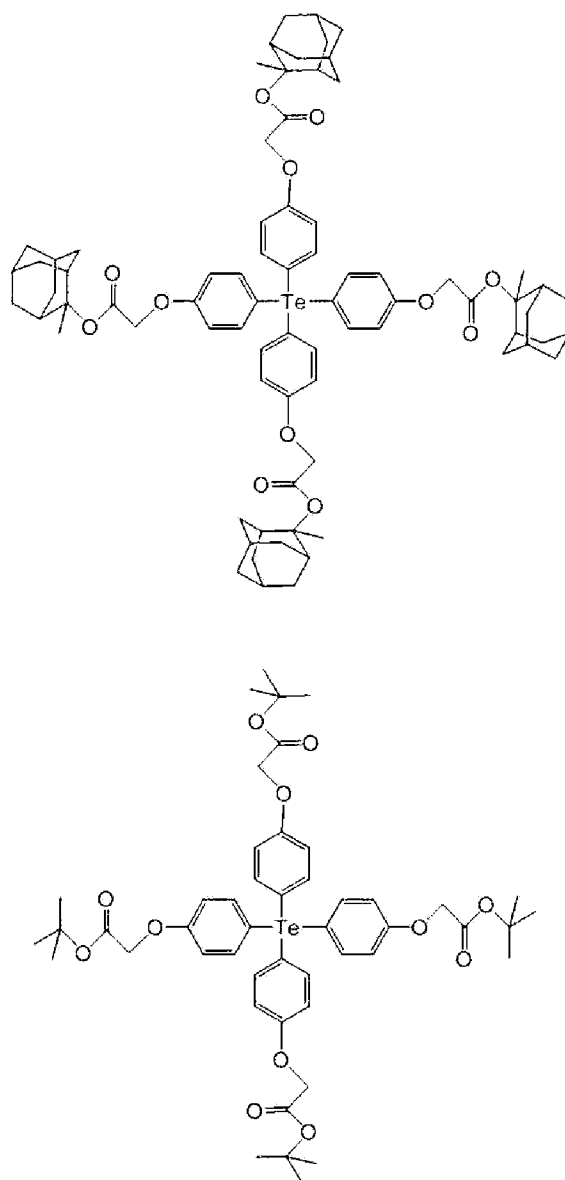
[0206]

[化62]



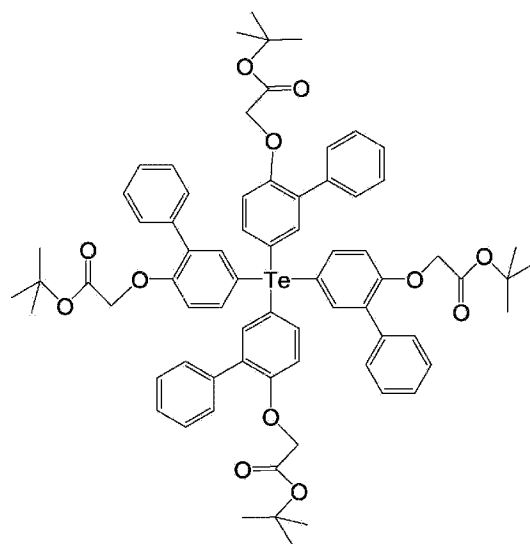
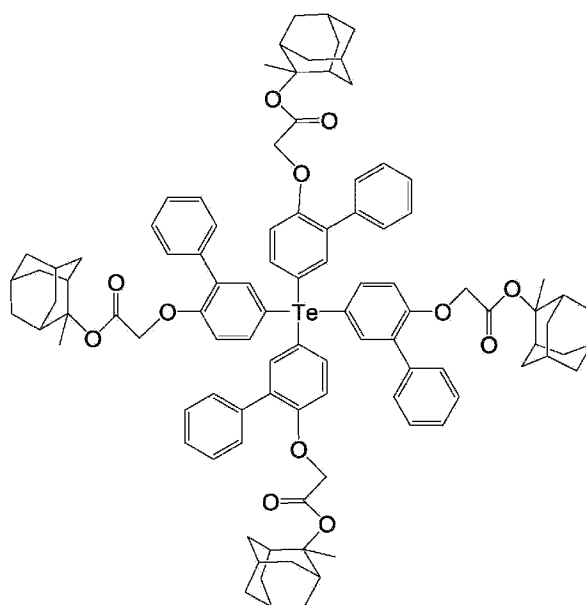
[0207]

[化63]



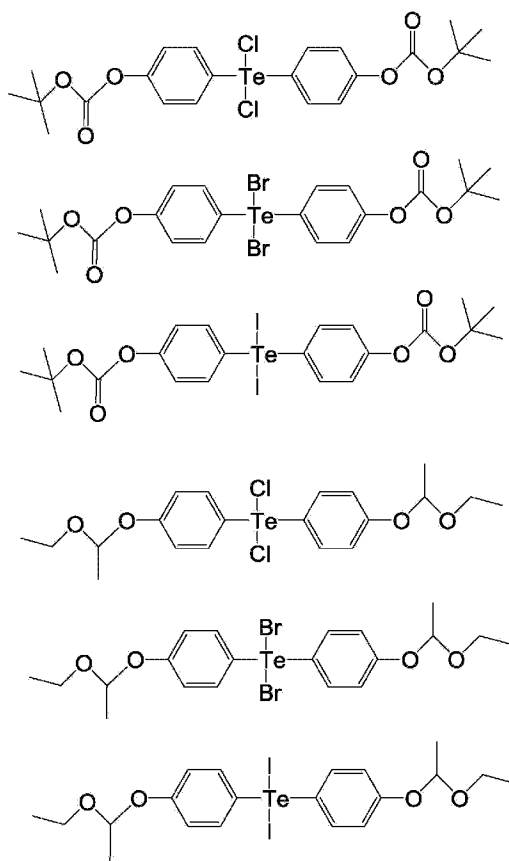
[0208]

[化64]



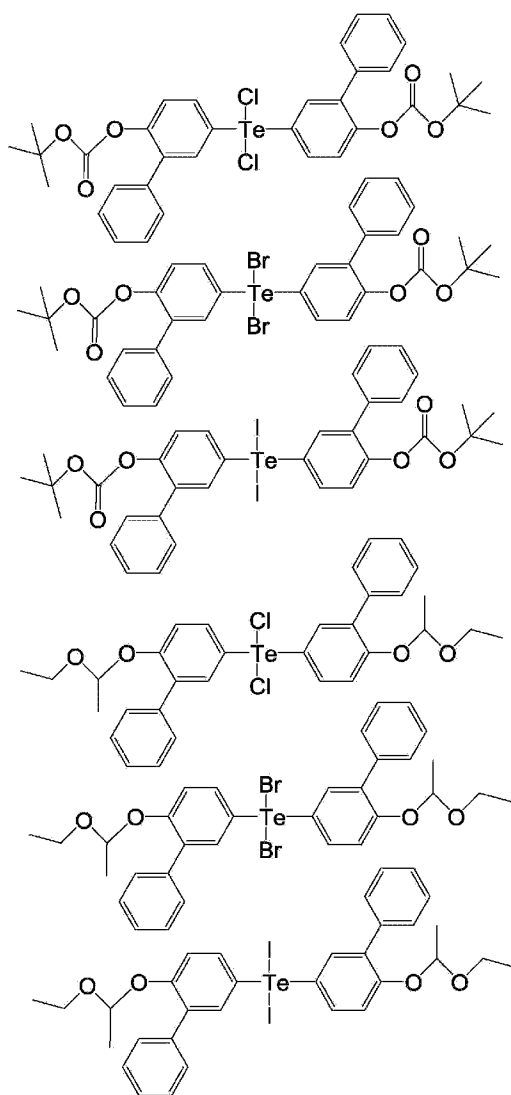
[0209]

[化65]



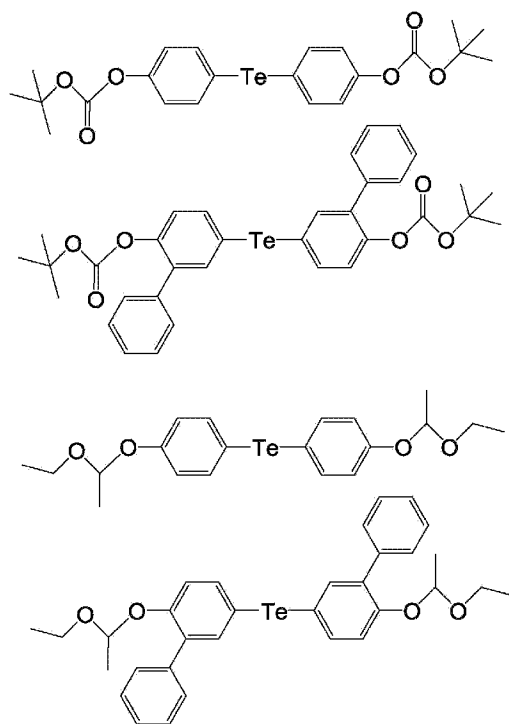
[0210]

[化66]



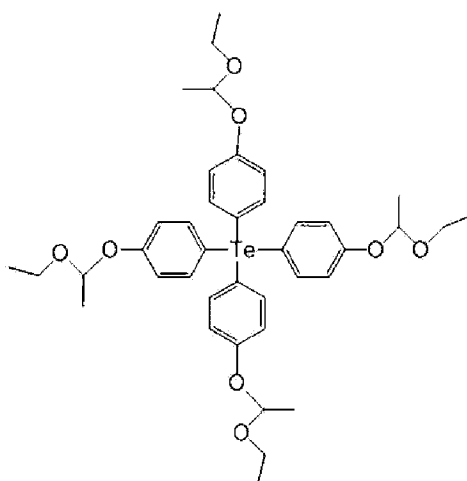
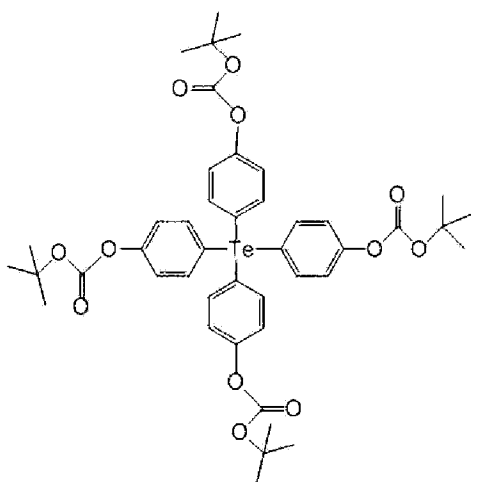
[0211]

[化67]



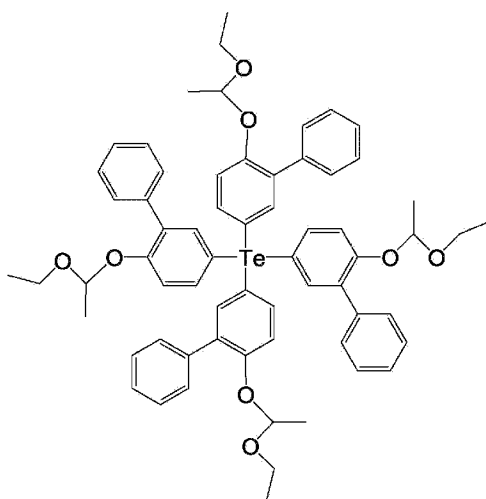
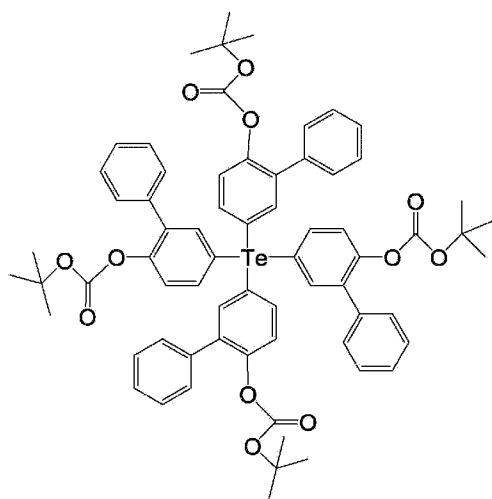
[0212]

[化68]



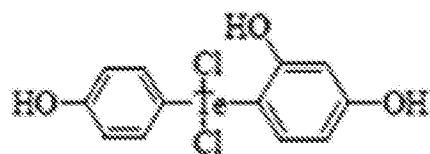
[0213]

[化69]

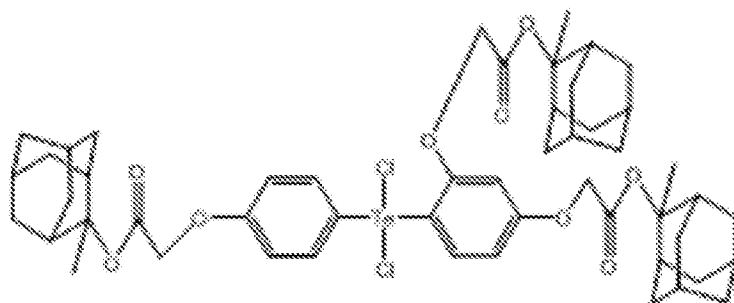


[0214]

[化70]

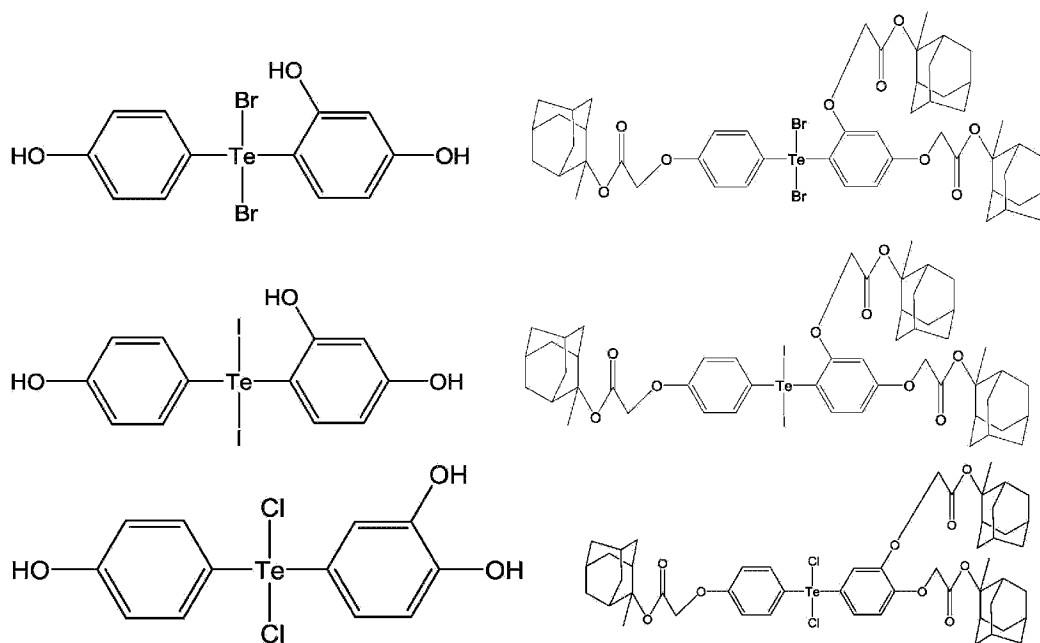


(CCHT) *et*



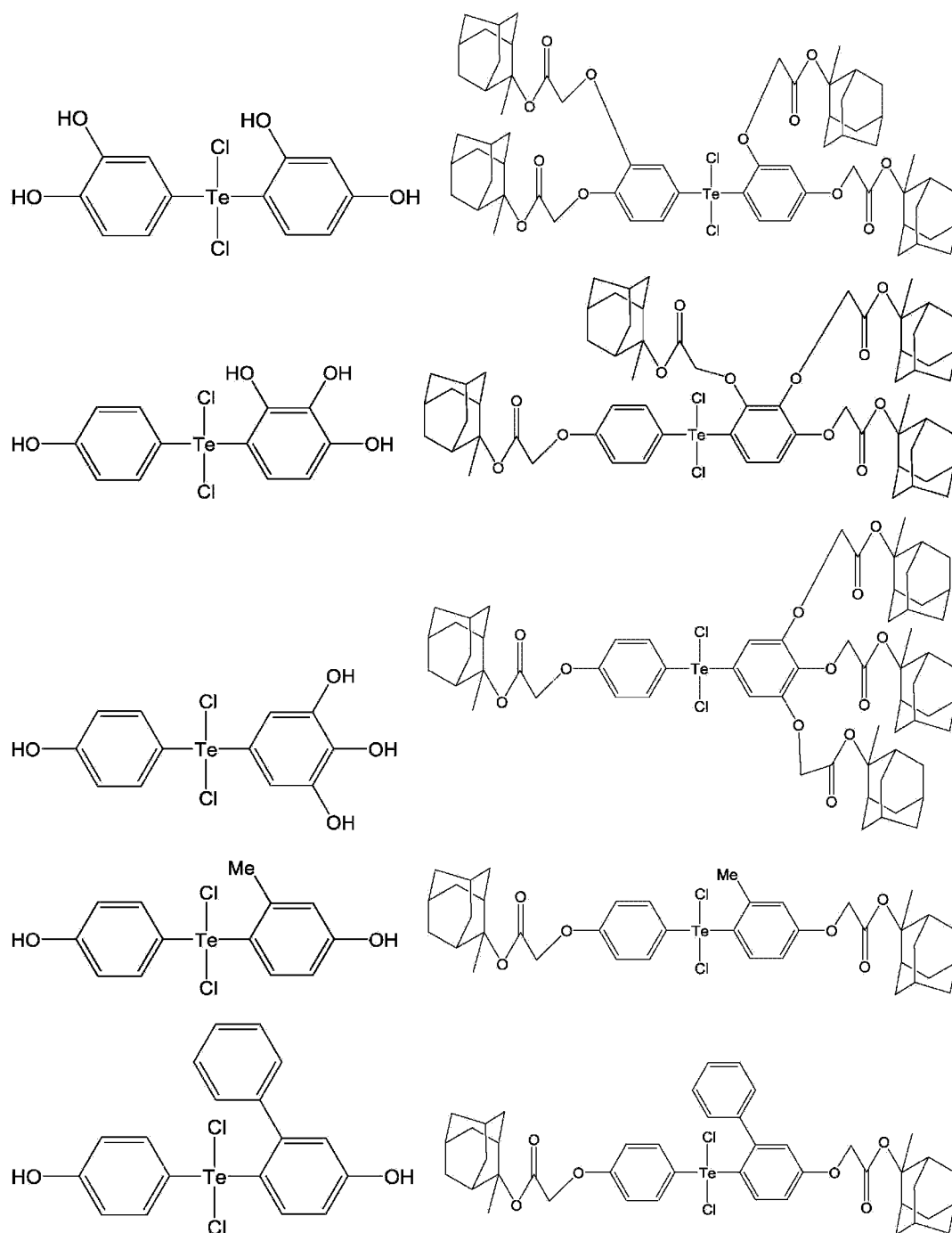
(CCHT-AD)

[0215] [化71]



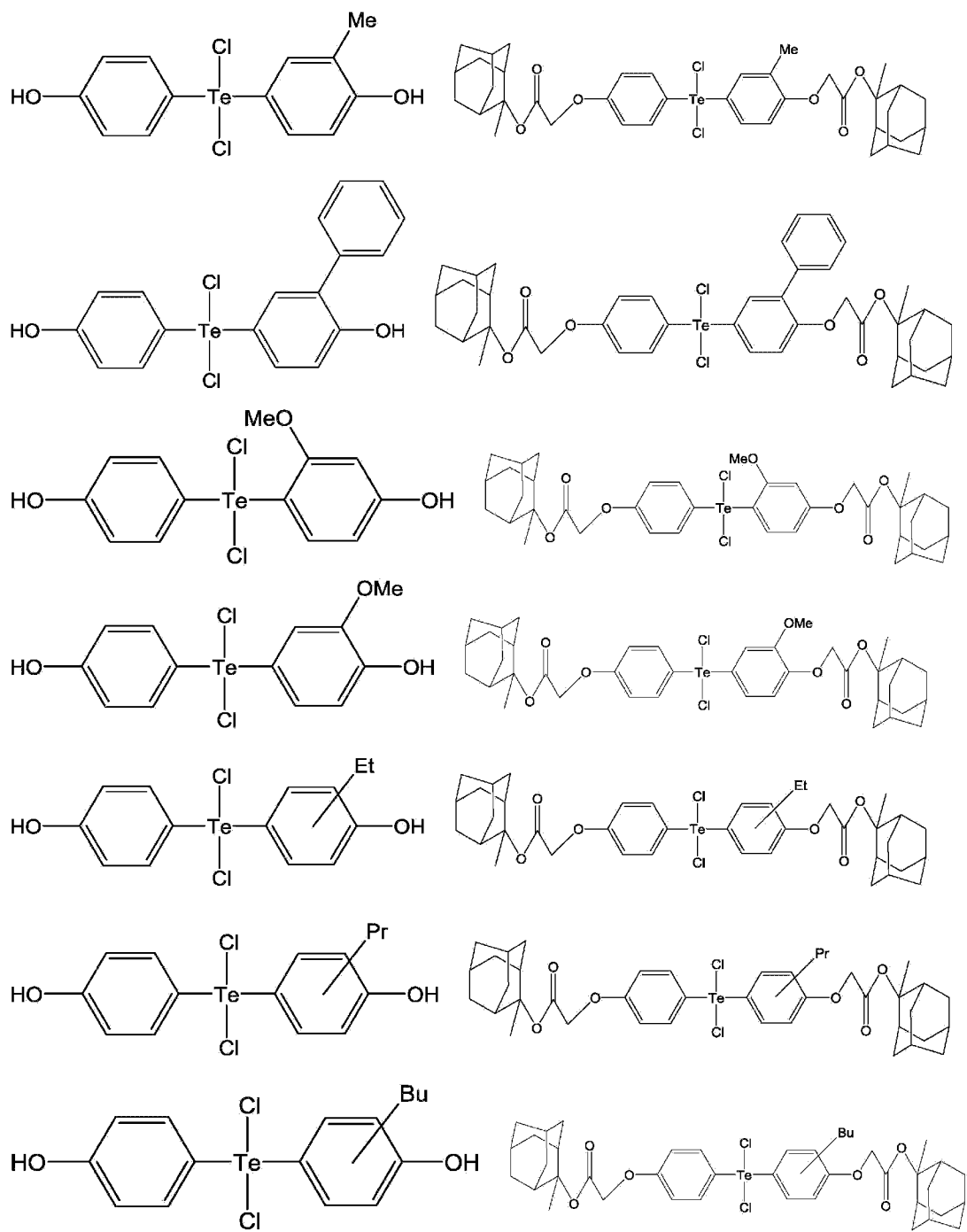
[0216]

[化72]



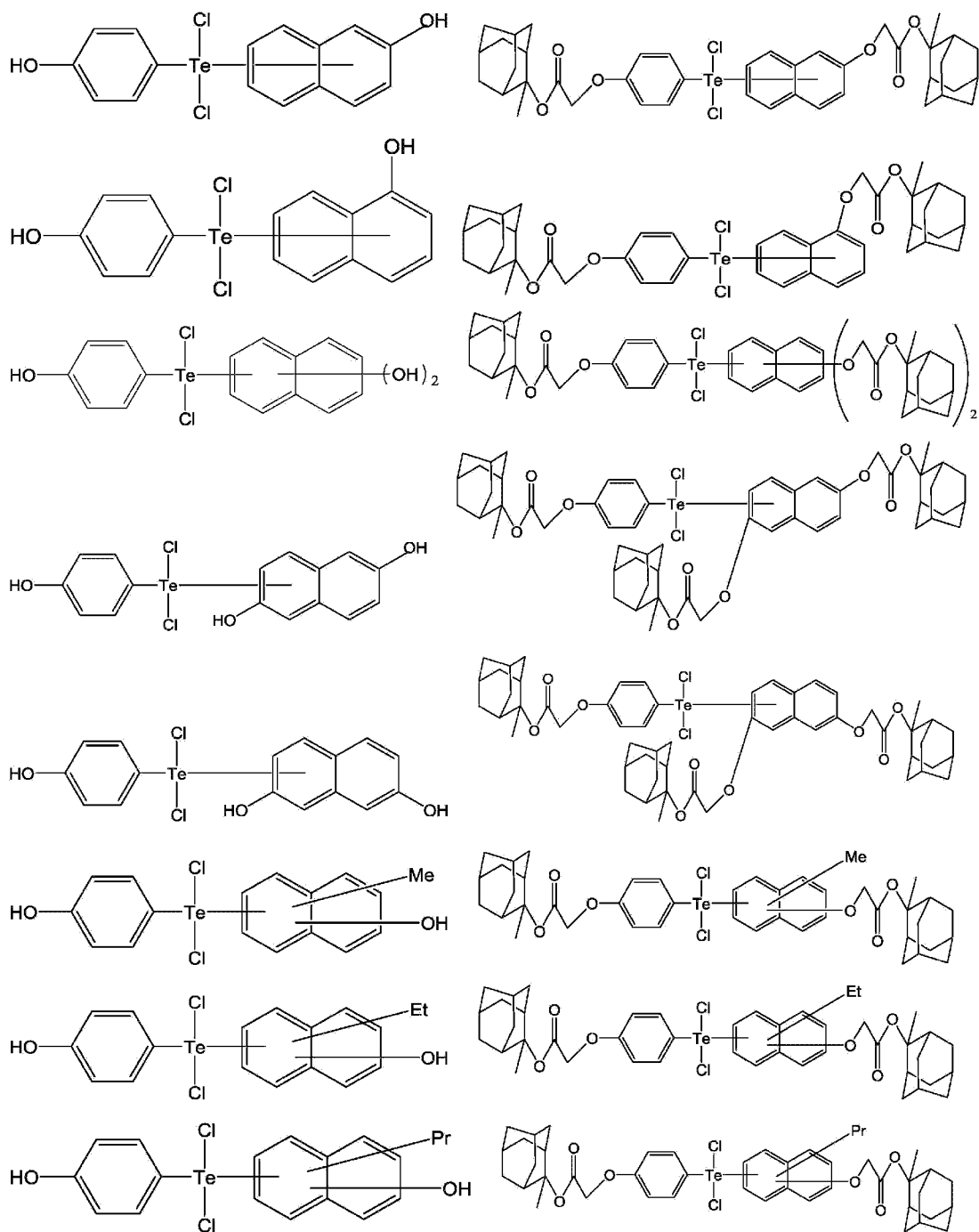
[0217]

[化73]



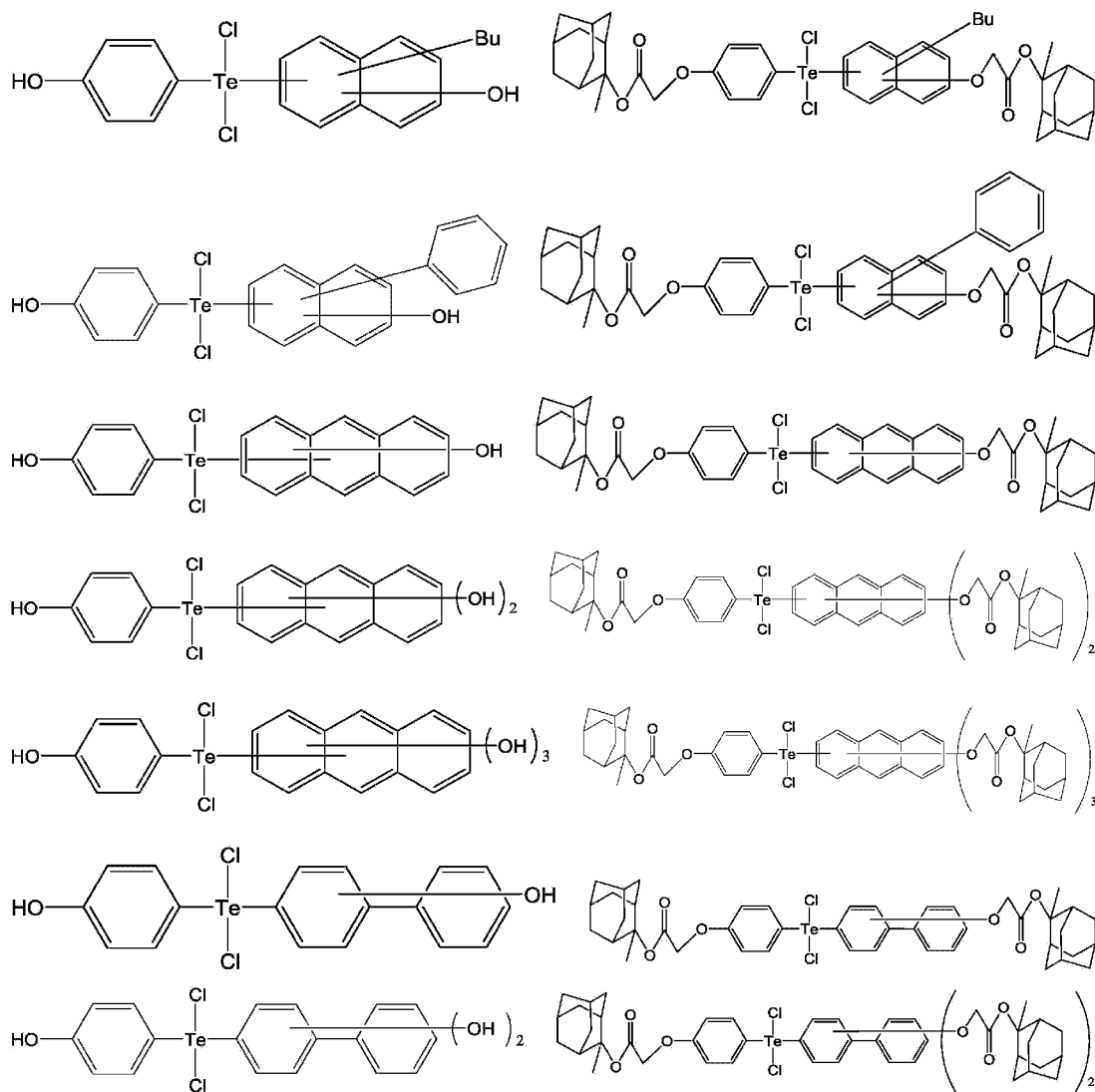
[0218]

[化74]



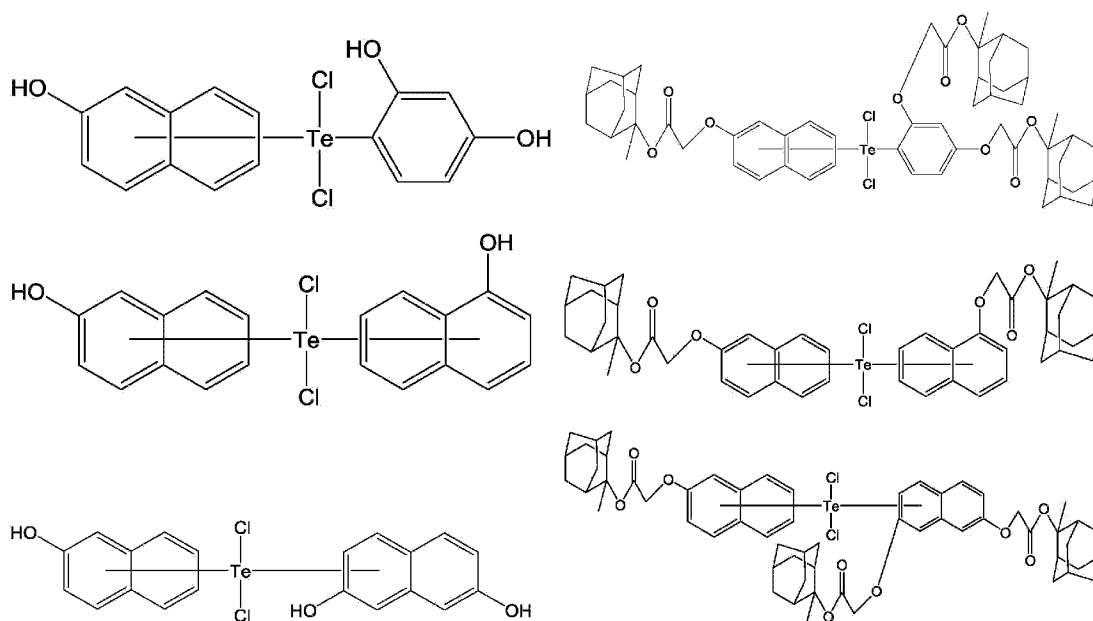
[0219]

[化75]



[0220]

[化76]



[0221] (式(A-1)に由来する構成単位を含む樹脂)

本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物は、式(A-1)で示されるテルルを含有する化合物に代えて又はこれと共に、式(A-1)に由来する構成単位を含む樹脂を含有していてもよい。換言すると、本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物は、式(A-1)で示される化合物をモノマーとして得られる樹脂を含有することができる。

また、本実施形態の樹脂は、例えば、式(A-1)で示される化合物と架橋反応性を有する化合物とを反応させることによって得ることができる。

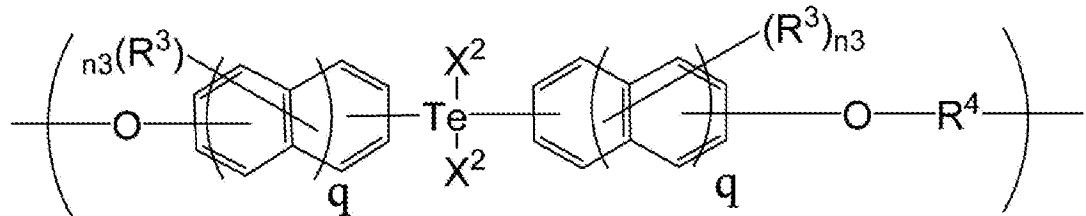
架橋反応性を有する化合物としては、式(A-1)で示される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものである限り、公知のものを特に制限なく使用することができる。その具体例としては、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0222] 前記テルルを含有する樹脂としては、例えば、上述の式(A-1)で示される化合物に由来する化合物を含む樹脂(例えば、上述の式(A-2)で示される化合物に由来する化合物を含む樹脂、上述の式(A-3)で示される

化合物に由来する化合物を含む樹脂を含む) の他、以下の式で示される構成単位を含む樹脂を用いてもよい。

[0223] 下記式 (B 1 - M) で示される構成単位を含む樹脂

[化77]



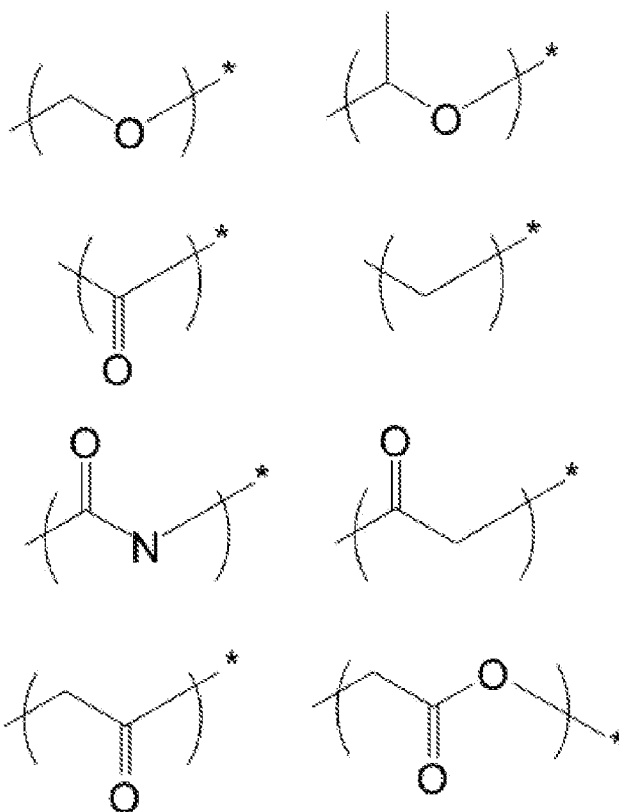
式 (B 1 - M)

(式 (B 1 - M) 中、 X^2 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4 + 2 × q)である。 R^4 は、単結合又は下記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[化78]



一般式(5)

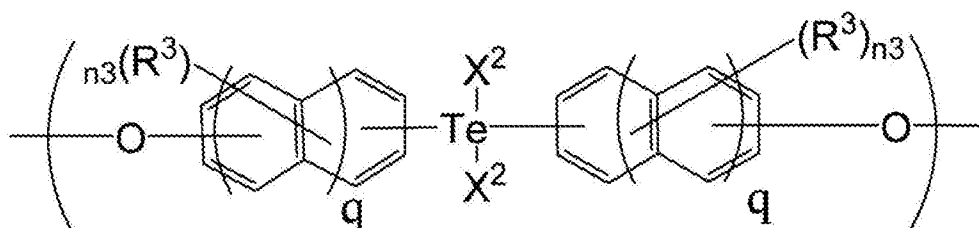


式(5')

(一般式(5)中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

[0224] 下記式(B1-M')で示される構成単位を含む樹脂(式(B1-M)において前記 R^4 が単結合である樹脂)

[化79]

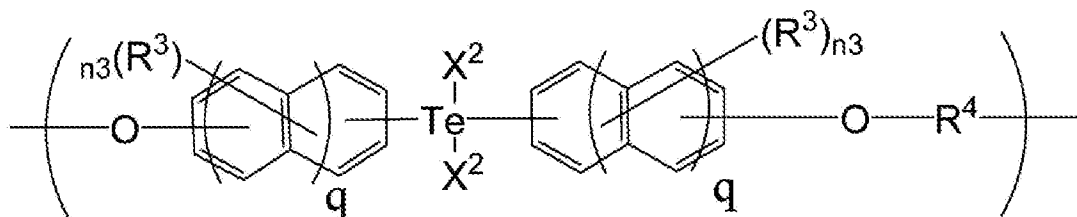


式 (B 1-M')

(式 (B 1-M') 中、 X^2 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0~2の整数であり、 n^3 は0~(4+2× q)である。)

[0225] 下記式 (B 2-M) で示される構成単位を含む樹脂 (式 (B 1-M) において前記 R^4 が前記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である構成単位を含む樹脂)

[化80]

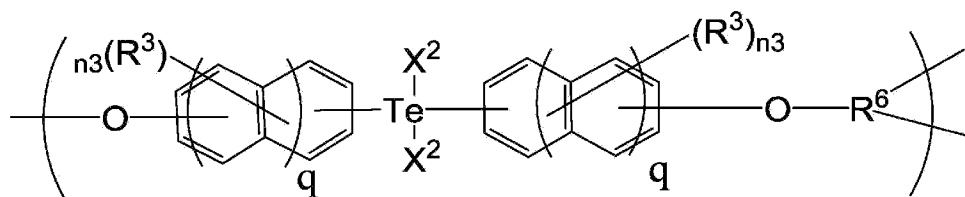


式 (B 2-M)

(式 (B 2-M) 中、 X^2 、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 1-M) と同義であり、 R^4 は、前記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[0226] 下記式 (B 2-M') で示される構成単位を含む樹脂

[化81]

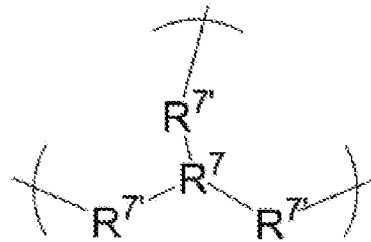


式 (B 2-M')

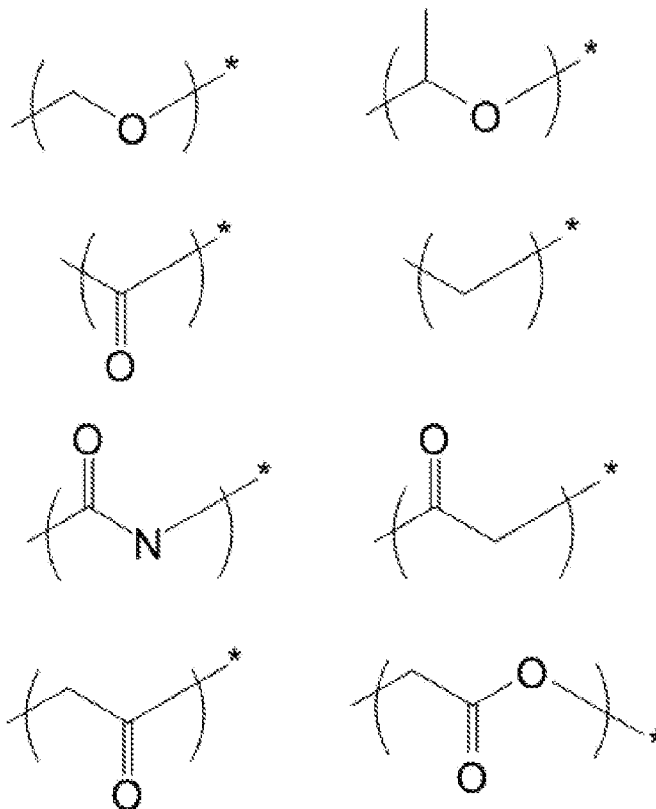
(式 (B 2-M') 中、 X^2 、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 1-M) と同義であり、

R⁶は、下記一般式（6）で示されたいずれかの構造である。）

[化82]



一般式(6)

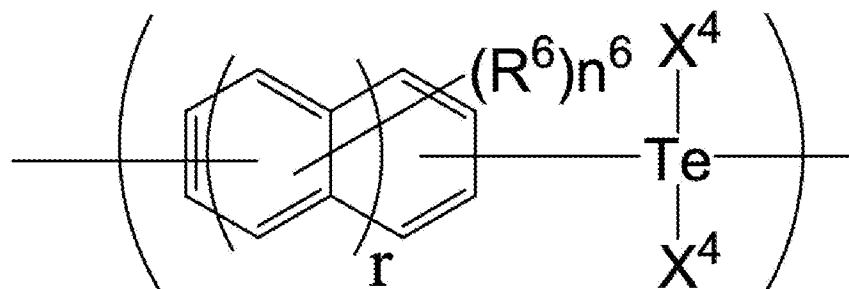


式(6')

（一般式（6）中において、R⁷は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、R^{7'}は各々独立して、前記式（6'）のいずれかである。式（6'）中において、*はR⁷に接続していることを表す。）

[0227] 下記式 (C 1) で示される構成単位を含む樹脂

[化83]

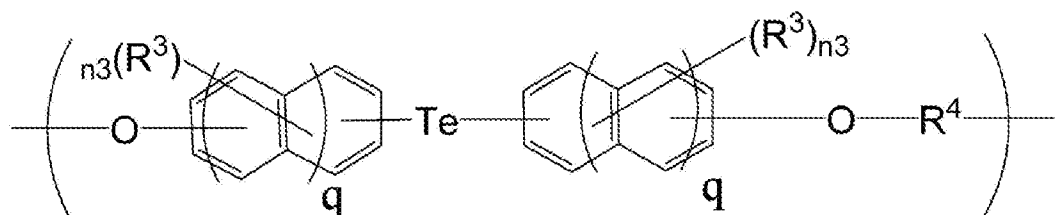


式 (C 1)

(式 (C 1) 中、 X^4 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

[0228] 下記式 (B 3-M) で示される構成単位を含む樹脂

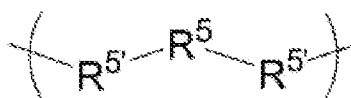
[化84]



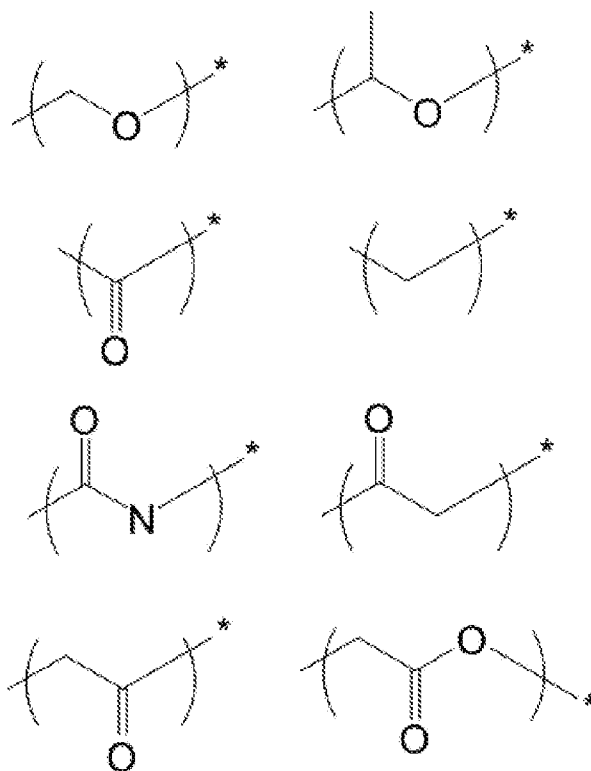
式 (B 3-M)

(式 (B 3-M) 中、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4+2× q)である。 R^4 は、単結合又は下記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[化85]



一般式(5)

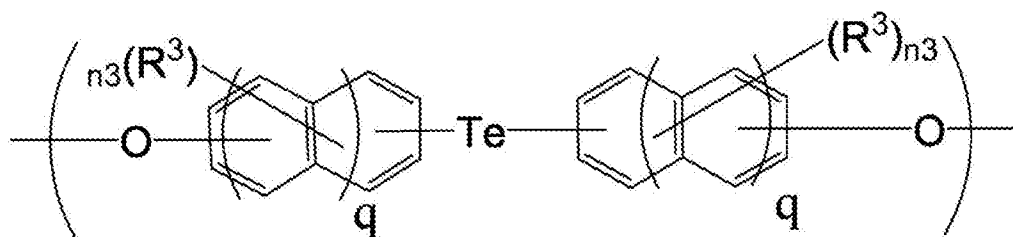


式(5')

(一般式(5)中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

[0229] 下記式(B3-M')で示される構成単位を含む樹脂(式(B3-M)において前記 R^4 が単結合である樹脂)

[化86]

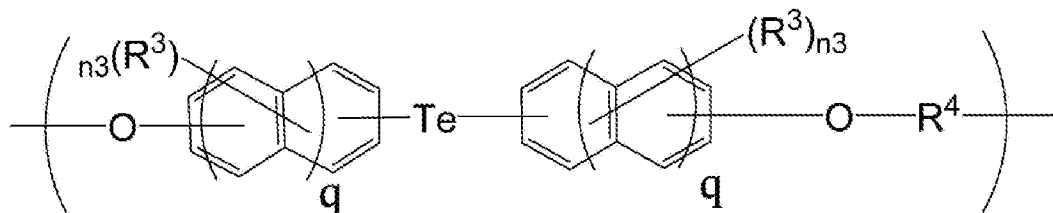


式 (B 3-M')

(式 (B 3-M') 中、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4+2× q)である。)

[0230] 下記式 (B 4-M) で示される構成単位を含む樹脂 (式 (B 3-M) において前記 R^4 が前記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である構成単位を含む樹脂)

[化87]

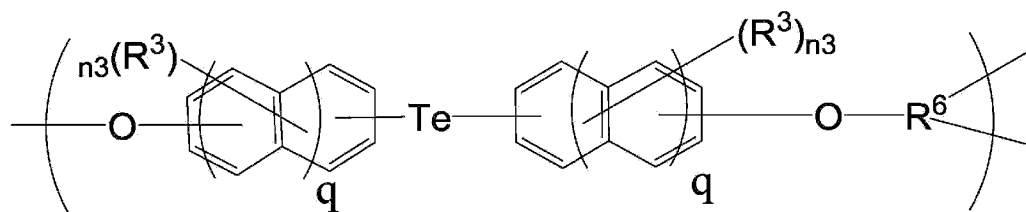


式 (B 4-M)

(式 (B 4-M) 中、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 3-M) と同義であり、 R^4 は、上述の一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[0231] 下記式 (B 4-M') で示される構成単位を含む樹脂。

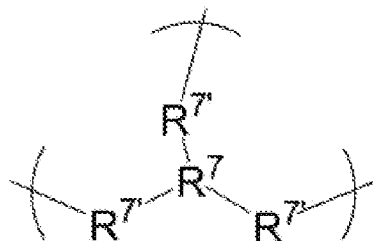
[化88]



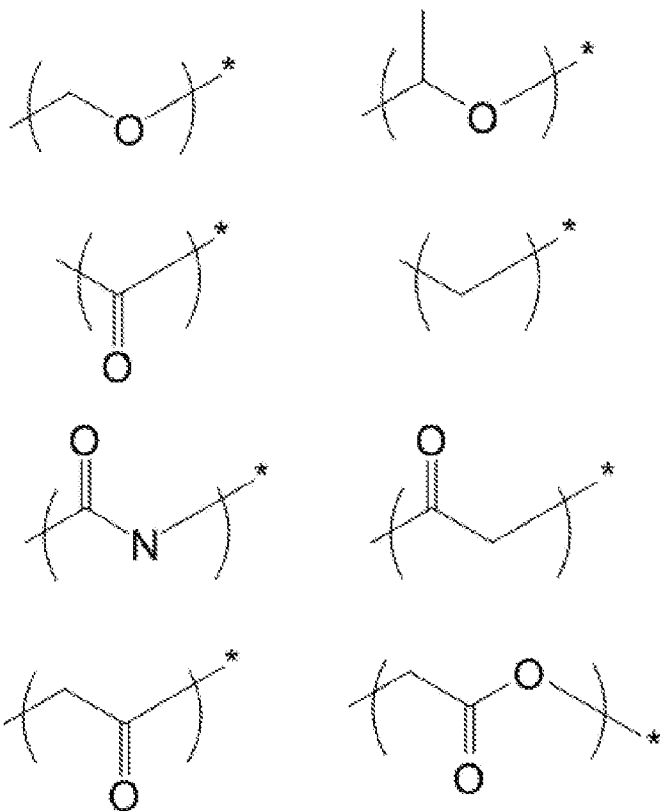
式 (B 4-M')

(式 (B 4-M') 中、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 3-M) と同義であり、 R^6 は、下記一般式 (6) で示されたいずれかの構造である。)

[化89]



一般式(6)

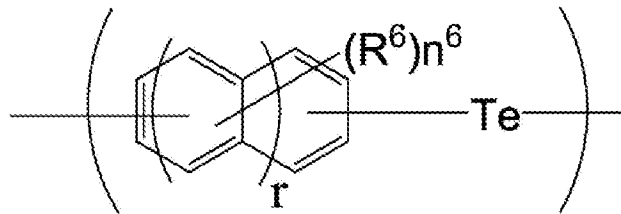


式(6')

(一般式(6) 中において、 R^7 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{7'}$ は各々独立して、前記式(6')のいずれかである。式(6') 中において、*は R^7 に接続していることを表す。)

[0232] 下記式(C2)で示される構成単位を含む樹脂

[化90]



式 (C 2)

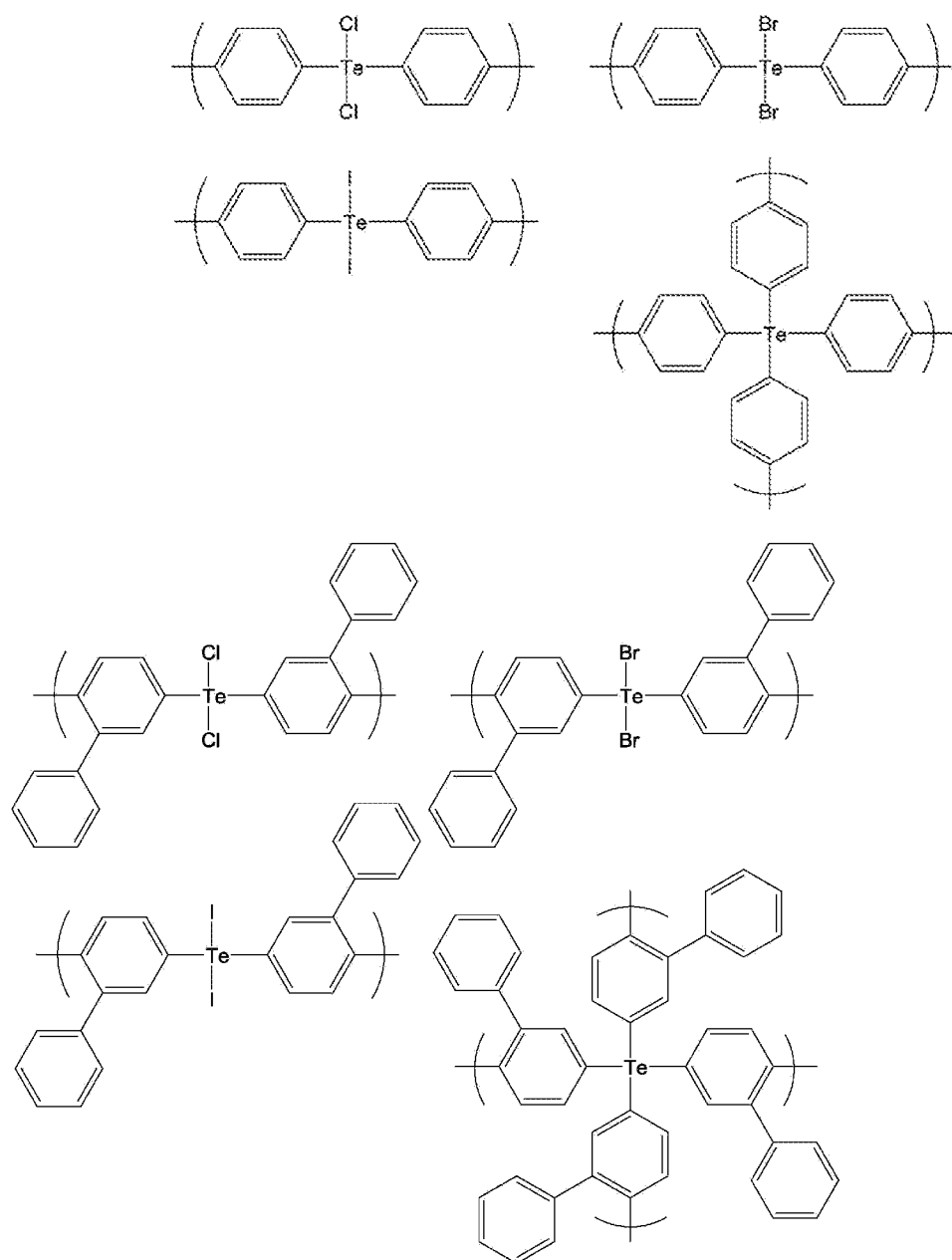
(式 (C 2) 中、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

[0233] 尚、上述の各構成単位を含む樹脂は、構成単位間で各置換基が異なってもよい。例えば、式 (B 1-M) 又は (B 3-M) における R^4 が一般式 (5) である場合における R^5 や、式 (B 2-M') 又は (B 4-M') における一般式 (6) 中の R^6 は、それぞれの構成単位間において同じであってもよいし異なってもよい。

[0234] 式 (A-1) に由来する構成単位としては、具体例としては例えば以下を挙げることができる。

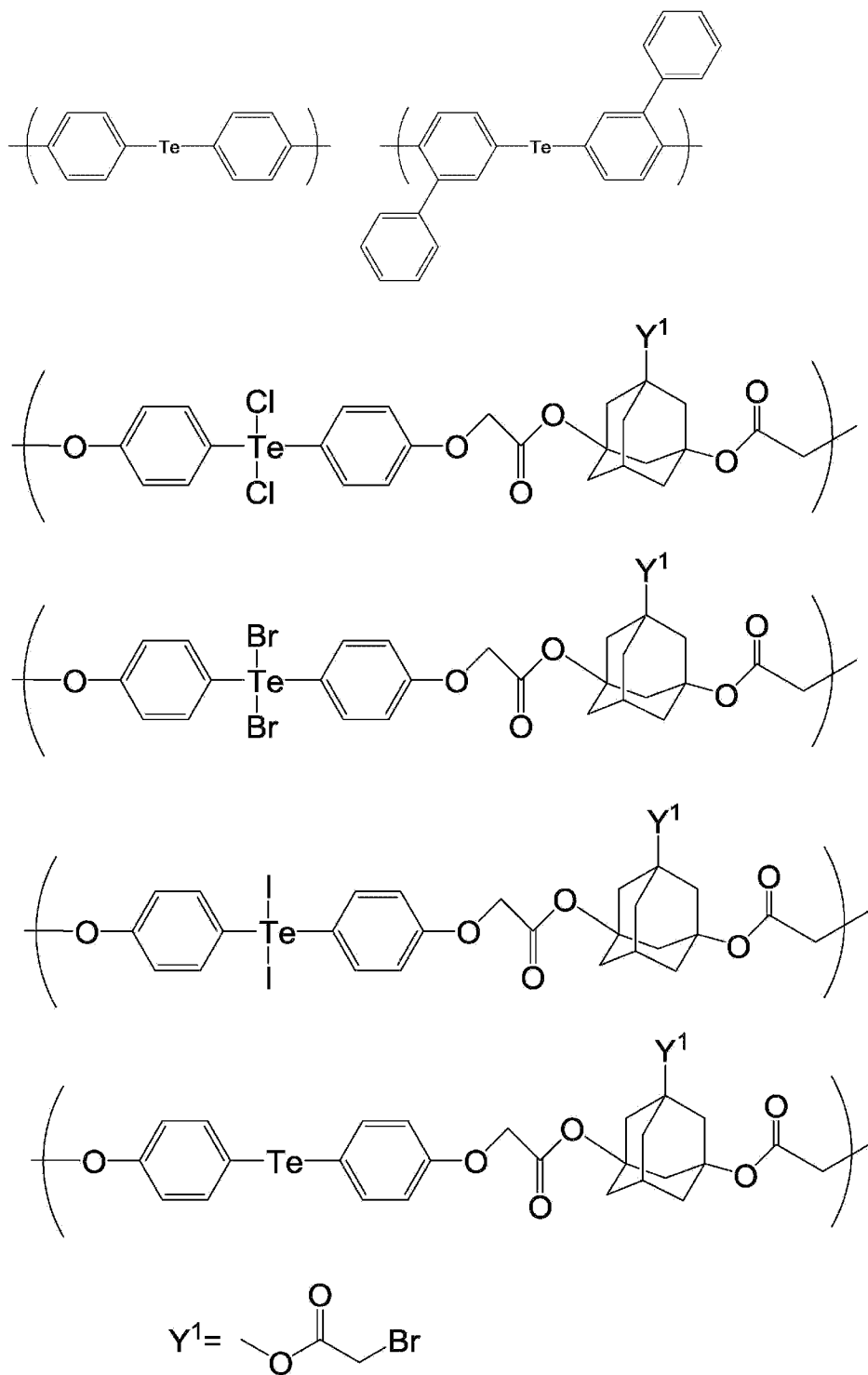
[0235]

[化91]



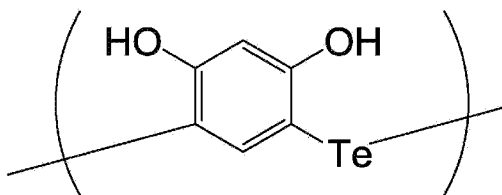
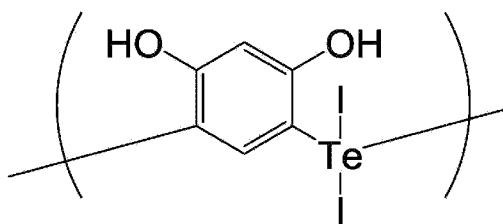
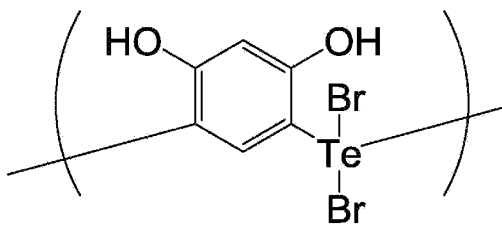
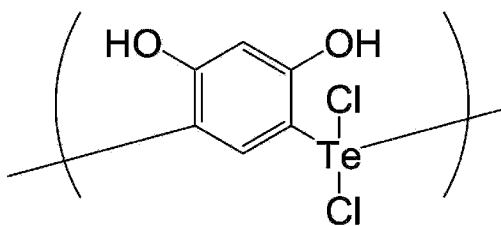
[0236]

[化92]



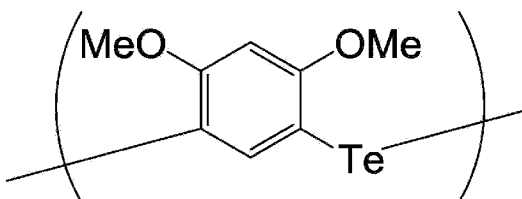
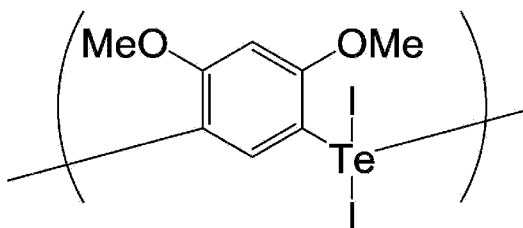
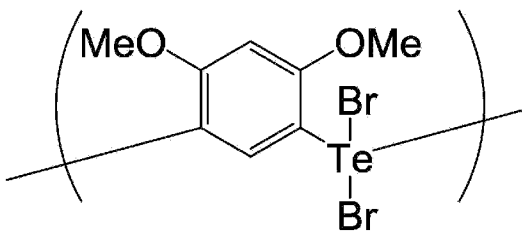
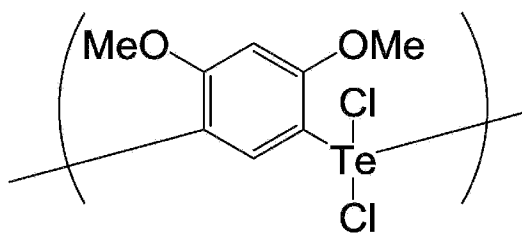
[0237]

[化93]



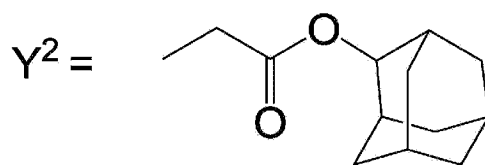
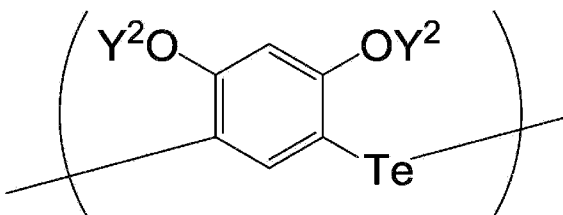
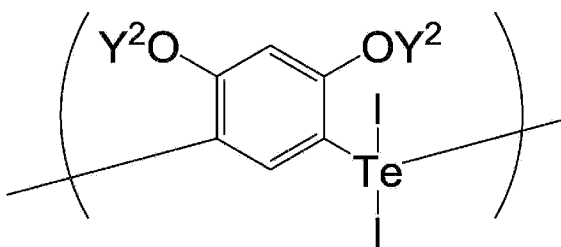
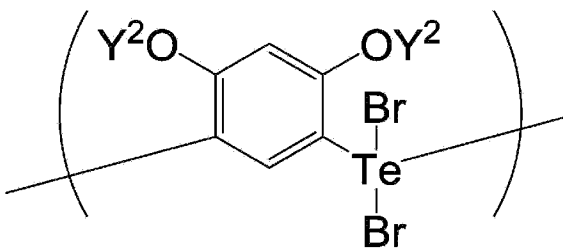
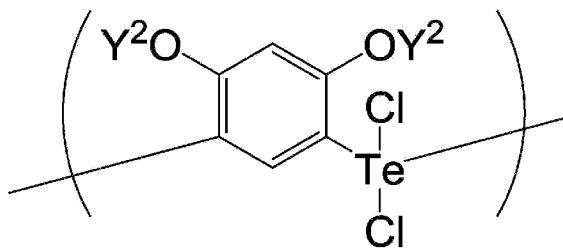
[0238]

[化94]



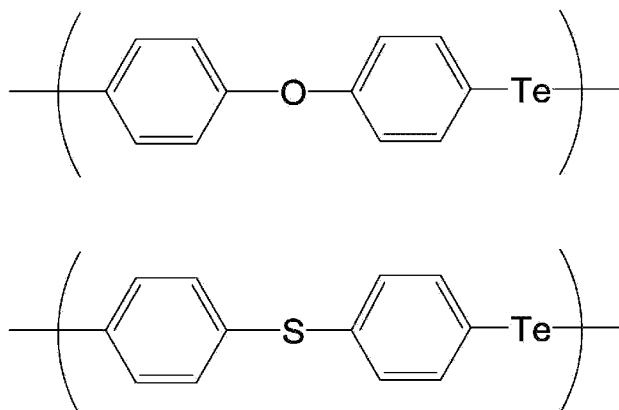
[0239]

[化95]



[0240]

[化96]



[0241] ここで、本実施形態における樹脂は、前記式（A－1）で表される化合物の単独重合体であってもよいが、他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げるが、これらに特に限定されない。

[0242] また、本実施形態における樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、本実施形態における樹脂は、前記式（A－1）で表される化合物と上述したフェノール類との2元以上の（例えば、2～4元系）共重合体であっても、前記式（A－1）で表される化合物と上述した共重合モノマーとの2元以上（例えば、2～4元系）共重合体であっても、前記式（A－1）で表される化合物と

上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの3元以上の（例えば、3～4元系）共重合体であっても構わない。

[0243] なお、本実施形態における樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が500～30,000であることが好ましく、より好ましくは750～20,000である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、本実施形態における樹脂は、分散度（重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n ）が1.2～7の範囲内のものが好ましい。なお、前記 M_n は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0244] 上述した式（A-1）で表される化合物及び／又は該化合物を構成単位として得られる樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、これら化合物及び／又は樹脂は、1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を溶媒とする場合、当該溶媒に対する溶解度が10質量％以上であることが好ましい。ここで、PGME及び／又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×100（質量％）」と定義される。例えば、前記式（A-1）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、式（A-1）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂のPGMEAに対する溶解度が「3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「3質量％未満」となる場合である。

[0245] [化合物又は樹脂の精製方法]

本実施形態の化合物又は樹脂は、以下の工程を含む精製方法によって精製することができる。

即ち、前記精製方法は、式（A-1）で示される化合物、又は、式（A-1）に由来する構成単位を含む樹脂を、水と任意に混和しない有機溶媒を含

む溶媒に溶解させて溶液（A）を得る工程と、得られた溶液（A）と酸性の水溶液とを接触させて、前記式（A－1）で示される化合物又は前記樹脂中の不純物を抽出する第一抽出工程と、を含む。

また、本実施形態の精製方法を適用する場合、前記樹脂は、式（A－1）で示される化合物と架橋反応性を有する化合物との反応によって得られる樹脂であることが好ましい。

本実施形態の精製方法によれば、上述した特定の構造を有する化合物又は樹脂に不純物として含まれうる種々の金属の含有量を効果的に低減することができる。

[0246] 式（A－1）で示される化合物又は式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂を含む溶液（A）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、式（A－1）で示される化合物又は式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂を得ることができる。

[0247] 本実施形態の精製方法で使用する式（A－1）で示される化合物又は式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂は単独でもよいが、2種以上混合することもできる。また、式（A－1）で示される化合物又は式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂は、各種界面活性剤、各種架橋剤、各種酸発生剤、各種安定剤と共に本実施形態の製造方法に適用されてもよい。

[0248] 本実施形態の精製方法で 사용되는「水と任意に混和しない有機溶媒」とは、水に対し任意の割合で均一に混ざり合わない有機溶媒を意味する。このような有機溶媒としては、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、使用する式（A－1）で示される化合物及び式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂100質量部に対して、1～100質

量部であることが好ましい。

[0249] 水と任意に混和しない有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、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（C₆H₁₂O）、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、酢酸エチル等からなる群より選ばれる1種以上の有機溶媒が好ましく、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、酢酸エチルがより更に好ましい。メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等は式（A-1）で示される化合物又は式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む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。

これらの有機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。

[0250] 本実施形態の精製方法で使用される“酸性の水溶液”としては、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。酸性の水溶液は、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更に好ましく、蓚酸の水溶液がより更に好ましい。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、本実施形態の精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0251] 本実施形態の精製方法で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、式(A-1)で示される化合物又は式(A-1)で示される化合物に由来する構成単位を含む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、酸性の水溶液のpH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

[0252] 本実施形態の精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。前記観点から、酸性の水溶液の使用量は、前記溶液(A)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。

[0253] 本実施形態の精製方法においては、前記のような酸性の水溶液と、式（A－1）で示される化合物及び式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる１種以上及び水と任意に混和しない有機溶媒を含む溶液（A）とを接触させることにより、溶液（A）中の前記化合物又は前記樹脂から金属分を抽出することができる。

[0254] 水と任意に混和する有機溶媒を含むと、式（A－1）で示される化合物又は式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む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。

[0255] 本実施形態の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、式（A－1）で示される化合物及び式（A－1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂１００質量部に対して、０．１～１００質量部であることが好ましく、０．１～５０質量部であることがより好ましく、０．１～２０質量部であることが更に好ましい。

[0256] 本実施形態の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。

[0257] 本実施形態の精製方法において、溶液(A)と酸性の水溶液との接触の際、すなわち、抽出処理を行う際の温度は、好ましくは20～90℃であり、より好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、特に限定されないが、例えば、溶液(A)と酸性の水溶液とを、攪拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を静置することにより行われる。これにより、式(A-1)で示される化合物及び式(A-1)で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と、有機溶媒を含む溶液(A)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(A)の酸性度が低下し、式(A-1)で示される化合物及び式(A-1)で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂の変質を抑制することができる。

[0258] 前記混合溶液の静置により、式(A-1)で示される化合物及び式(A-1)で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒を含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により式(A-1)で示される化合物及び式(A-1)で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒を含む溶液相を回収することができる。混合溶液を静置する時間は特に限定されないが、有機溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分間以上であり、好ましくは10分間以上であり、より好ましくは30分間以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0259] 本実施形態の精製方法において、前記第一抽出工程後、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液相を、更に水に接触させて、前記化合物又は前記樹脂中の

不純物を抽出する工程（第二抽出工程）を含むことが好ましい。

具体的には、例えば、酸性の水溶液を用いて前記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒を含む溶液相を、更に水による抽出処理に供することが好ましい。前記の水による抽出処理は、特に限定されないが、例えば、前記溶液相と水とを、攪拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を、静置することにより行うことができる。当該静置後の混合溶液は、式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機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式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒とを含む溶液相を回収することができる。

また、ここで用いられる水は、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。

[0260] こうして得られた式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒を含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により前記溶液に有機溶媒を加え、式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0261] 得られた式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる1種以上と有機溶媒を含む溶液から、前記式（A-1）で示される化合物及び式（A-1）で示される化

合物に由来する構成単位を含む樹脂から選ばれる１種以上を単離する方法は、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。

[0262] (他の成分)

前記レジスト下層膜形成用組成物は、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、溶媒、酸、酸架橋剤、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物など、を更に含むことができる。更に、任意成分として、有機ポリマー化合物、酸発生剤及び界面活性剤、その他、水、アルコール、及び硬化触媒等を含むことができる。

前記レジスト下層膜形成材料は、上述した式（Ａ－１）で表される化合物及び該化合物をモノマーは、塗布性及び品質安定性の点から、レジスト下層膜形成用組成物中、０．１～７０質量％であることが好ましく、０．５～５０質量％であることがより好ましく、３．０～４０質量％であることが特に好ましい。

[0263] ー溶媒ー

本実施形態において用いる溶媒としては、上述した式（Ａ－１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成単位として得られる樹脂が少なくとも溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。

[0264] 溶媒の具体例としては、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－エトキシー２－プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの有機溶媒は、１種を単独で、或いは２種以上を組み

合わせて用いることができる。

[0265] 前記溶媒の中で、安全性の点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが特に好ましい。

[0266] 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、前記レジスト下層膜形成用組成物の全固形分100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～8,000質量部であることがより好ましく、200～5,000質量部であることがさらに好ましい。

[0267] ー酸ー

前記レジスト下層膜形成用組成物は硬化性促進の観点から、酸を含むことができる。前記酸としては、例えば、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン等が挙げられる。

[0268] 酸の含有量は、特に限定されないが、溶解性や塗膜の形状安定性の観点から、前記レジスト下層膜形成用組成物の全固形分100質量部に対して、0.001～20質量部であることが好ましく、0.005～10質量部であることがより好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましい。

[0269] ー酸架橋剤ー

前記レジスト下層膜形成用組成物は、ネガ型レジスト材料として使用する場合やポジ型レジスト材料でもパターンの強度を増す為の添加剤として使用する場合に、酸架橋剤を一種以上含むことができる。酸架橋剤とは、上述の酸の存在下で、前記式(A-1)で表される化合物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は、特に限定されないが、例えば前記式(A-1)で表される化合物を架橋し得る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。

[0270] このような架橋性基の具体例としては、特に限定されないが、例えば(i

）ヒドロキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）、炭素数 1～6 のアルコキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）、アセトキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）等のヒドロキシアルキル基又はそれらから誘導される基；（i i）ホルミル基、カルボキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）等のカルボニル基又はそれらから誘導される基；（i i i）ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有基；（i v）グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジ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、炭素数 1～6 のアリルオキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）、炭素数 1～6 のアラルキルオキシ（炭素数 1～6 のアルキル基）等の芳香族基から誘導される基；（v i）ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有基等を挙げることができる。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。

[0271] 前記酸架橋剤としては、特に限定されないが、例えば（i）メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；（i i）アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有ウレア化合物、アルコキシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有化合物；（i i i）カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；（i v）ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシ

スチレン)系エポキシ化合物等のエポキシ化合物等を挙げることができる。

また、例えば、国際公開WO2013/024779号に記載のもの前記酸架橋剤の具体例として挙げることができる。

[0272] 酸架橋剤としては、更に、フェノール性水酸基を有する化合物、並びにアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性基を導入し、架橋性を付与した化合物及び樹脂を使用することができる。その場合の架橋性基の導入率は、特に限定されず、フェノール性水酸基を有する化合物、及びアルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、例えば、5～100モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは15～40モル%に調節される。前記範囲であると、架橋反応が十分起こり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等が避けられるので好ましい。

[0273] 酸架橋剤の含有量は、特に限定されないが、溶解性や塗膜の形状安定性の観点から、前記レジスト下層膜形成用組成物の全固形分100質量部に対して、0.01～30質量部であることが好ましく、0.05～20質量部であることがより好ましく、0.1～10質量部であることがさらに好ましい。

[0274] ケイ素含有化合物ー

前記レジスト下層膜形成用組成物は、テルルを含有する化合物等とともにケイ素含有化合物を含む。前記ケイ素含有化合物としては、有機ケイ素含有化合物又は無機ケイ素含有化合物のいずれであってもよいが、有機ケイ素含有化合物であることが好ましい。前記無機ケイ素含有化合物としては、例えば、低温での塗布方式での成膜が可能な珪素酸化物、珪素窒化物、珪素酸化窒化物からなるポリシラザン化合物等が挙げられる。また、前記有機ケイ素含有化合物としては、例えば、ポリシルセスキオキサンベースの化合物や、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物が挙げられる。前記ポリシルセスキオキサンベースの具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号、特開2007-226204号に記載されたものを用いることができる。また、前記加

水分分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物としては、下記式（D 1）の加水分解性オルガノシラン及び下記式（D 2）からなる群より選ばれた少なくとも１種の加水分解性オルガノシラン、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物（以下、これらを単に「式（D 1）及び式（D 2）からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物」と称することがある）を含むことができる。前記レジスト下層膜形成用組成物が式（D 1）及び式（D 2）からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物を含んでいると、硬化条件の調整により Si-O 結合の制御が容易であり、コスト的にも有利であり、有機系成分の導入に適している。このため、レジスト下層膜形成用組成物が式（D 1）及び式（D 2）からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物を含む前記レジスト下層膜形成用組成物を用いて形成された層は、レジスト層の中間層（上層レジスト層と、基材上に設けられた有機下層膜との間の層）として有用である。

[0275] 式（D 1）： $(R^3)_a Si (R^4)_{4-a}$

（式（D 1）中、 R^3 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、アルケニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、又はシアノ基を有する“有機基”；或いは、それらの組み合わせを表し、且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^4 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、 a は 0～3 の整数を表す。）

[0276] 式（D 2）： $[(R^5)_c Si (R^6)_{4-c}]_2 Y_b$

（式（D 2）中、 R^5 はアルキル基を表し、 R^6 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は 0 又は 1 の整数を表し、 c は 0 又は 1 の整数を表す。）

[0277] 前記レジスト下層膜形成用組成物中、式（A-1）で示されるテルルを含

有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物（例えば、式（D1）及び式（D2）からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機ケイ素化合物）と、の割合はモル比で1：2～1：200の範囲で使うことができる。良好なレジスト形状を得るためには、例えば、前記モル比で1：2～1：100の範囲で用いることができる。式（D1）及び式（D2）からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機ケイ素化合物は、加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサンのパリマー）として使うことができるが好ましい。

[0278] 式（D1）で表される加水分解性オルガノシラン中の R^3 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、アルケニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、又はシアノ基を有する“有機基”、或いは、それらの組み合わせであり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^4 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を表し、 a は0～3の整数を表す。

[0279] 式（D1）で示される加水分解性オルガノシランは例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロ

ロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グ

リシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、フェニルスルホニルアミノプロピルトリエトキシシラン、メチルスルホニルアミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルスルホニルアミノプロピルトリメトキシシラン、メチルスルホニルアミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0280] 式(D1)で示される加水分解性オルガノシランとしては、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランと、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のフェニルトリア

ルコキシシランとの組み合わせが好ましい。更にこれらの組み合わせにメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシランを組み合わせることが好ましい。

[0281] 式(D2)の加水分解性オルガノシランの R^5 はアルキル基を表し、 R^6 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は0又は1の整数を表し、 c は0又は1の整数を表す。

[0282] 式(D2)の加水分解性オルガノシランは例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0283] 本発明においては、テルル化合物と、加水分解性オルガノシラン等と、を反応させずに混合体として膜を形成してもよいが、レジスト下層膜形成用組成物中のテルルを含有する化合物と、上述の加水分解性オルガノシラン等とを、無機酸、脂肪族スルホン酸及び芳香族スルホン酸から選ばれる一種以上の化合物を酸触媒として用いて、加水分解縮合を行うことでテルル含有ケイ素化合物を合成してもよい。

このとき使用される酸触媒は、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等を挙げることができる。触媒の使用量は、モノマー（テルルを含有する化合物と加水分解性オルガノシラン等との総量）1モルに対して 10^{-6} ～ 10 モルが好ましく、より好ましくは 10^{-5} ～5モル、さらに好ましくは 10^{-4} ～1モルである。

- [0284] これらのモノマーから加水分解縮合によりテルル含有ケイ素化合物を得る時の水の量は、モノマー（テルルを含有する化合物及び加水分解性オルガノシラン等）に結合している加水分解性置換基 1 モル当たり 0.01～100 モルが好ましく、より好ましくは 0.05～50 モル、さらに好ましくは 0.1～30 モルを添加することが好ましい。100 モル以下の添加であれば、反応に使用する装置が過大になることがないため経済的である。
- [0285] テルル含有ケイ素化合物を合成する際の操作方法としては、例えば、触媒水溶液にモノマーを添加して加水分解縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、モノマーを有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は好ましくは 0～100℃、より好ましくは 40～100℃である。モノマーの滴下時に 5～80℃に温度を保ち、その後 40～100℃で熟成させる方法が好ましい。
- [0286] 触媒水溶液に加えることのできる、又はモノマーを希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン及びこれらの混合物等が好ましい。
- [0287] これらの溶剤の中でより好ましいものは水溶性のものである。例えば、メ

タノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が100℃以下のものである。

[0288] 尚、有機溶剤の使用量は、モノマー（テルルを含有する化合物と加水分解性オルガノシラン等との総量）1モルに対して0～1，000mlが好ましく、特に0～500mlが好ましい。有機溶剤の使用量が1，000ml以下であれば、反応容器が過大となることがないため経済的である。

[0289] その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、加水分解縮合反応で生成したアルコールを減圧除去し、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできるアルカリ性物質の量は、触媒で使用された酸に対して0.1～2当量が好ましい。このアルカリ性物質は水中でアルカリ性を示すものであれば、任意の物質でよい。

[0290] 続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶剤と反応で発生したアルコールなどの種類によるが、好ましくは0～100℃、より好ましくは10～90℃、さらに好ましくは15～80℃である。またこのときの減圧度は、除去すべき有機溶剤及びアルコールなどの種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、さらに好ましくは絶対圧で50kPa以下である。この際除去されるアルコール量を正確に知ることは難しいが、生成したアルコールなどのおよそ80質量%以上が除かれ

ることが望ましい。

[0291] 次に、反応混合物から加水分解縮合に使用した酸触媒を除去してもよい。酸触媒を除去する方法として、水とテルル含有ケイ素化合物とを混合し、テルル含有ケイ素化合物を有機溶剤で抽出する方法を例示できる。このとき使用する有機溶剤としては、テルル含有ケイ素化合物を溶解でき、水と混合させると2層分離するものが好ましい。例えば1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテル等及びこれらの混合物を挙げることができる。

[0292] さらに、反応混合物から加水分解縮合に使用した酸触媒を除去する際に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合物を使用することも可能である。例えばメタノール+酢酸エチル、エタノール+酢酸エチル、1-プロパノール+酢酸エチル、2-プロパノール+酢酸エチル、ブタンジオールモノメチルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル+酢酸エチル、ブタンジオールモノエチルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノエチルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル+酢酸エチル、ブタンジオールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、メタノール+メチルイソブチルケトン、エタノール+メチルイソブチルケトン、1-プロパノール+メチルイソブチルケトン、

2-プロパノール+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+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル+メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノエチルエーテル+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテル+メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノプロピルエーテル+メチルイソブチルケトン、メタノール+シクロペンチルメチルエーテル、エタノール+シクロペンチルメチルエーテル、1-プロパノール+シクロペンチルメチルエーテル、2-プロパノール+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、メタノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エタノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1-プロパノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-プロパノール+プロピレングリコール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+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の組み合わせが好ましいが、組み合わせはこれらに限定されることはない。

[0293] 尚、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、水難溶性有機溶剤100質量部に対して、水溶性有機溶剤0.1～1,000質量部が好ましく、より好ましくは1～500質量部、さらに好ましくは2～100質量部である。

[0294] 酸触媒が残留しているテルル含有ケイ素化合物及び酸触媒が除去されたテルル含有ケイ素化合物、いずれの場合においても、最終的な溶剤を加え、減圧で溶剤交換することでテルル含有ケイ素化合物溶液を得ることができる。このときの溶剤交換の温度は、除去すべき反応溶剤や抽出溶剤の種類によるが、好ましくは0～100℃、より好ましくは10～90℃、さらに好ましくは15～80℃である。またこのときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、さらに好ましくは絶対圧で50kPa以下である。

[0295] ーその他の任意成分ー

前記レジスト下層膜形成用組成物は、前記の成分の他、必要に応じて有機ポリマー化合物、架橋剤、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。

[0296] 有機ポリマー化合物を使用することにより、前記レジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッチング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）、減衰係数及び屈折率等を調整することができる。

有機ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々の有機ポリマーを使用することができる。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができる。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマーが好ましく

使用される。

- [0297] 架橋剤を使用することにより、前記レジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッチング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）等を調整することができる。

架橋剤としては特に制限はなく、種々の架橋剤を使用することができる。本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、例えば、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物であって、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基を置換基（架橋性基）として有するものなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらは添加剤として用いてもよい。なお、前記架橋性基を式（A-1）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂におけるポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。この中でも特にメラミン化合物、グリコールウリル化合物等が好ましく使用される。

- [0298] メラミン化合物の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。エポキシ化合物の具体例としては、例えば、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

- [0299] グアナミン化合物の具体例としては、例えば、テトラメチロールグアナミ

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

[0300] アルケニルエーテル基を含む化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

[0301] 前記レジスト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、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシン

グ現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋後の膜形成性が高められる傾向にある。

[0302] 前記レジスト下層膜形成用組成物では酸発生剤を含有することができる。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。前記酸発生剤としては、例えば、国際公開WO 2013/024779号に記載のものをを用いることができる。

[0303] 酸発生剤が使用される場合、その割合としては、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂100質量部に対して、0.01質量部～5質量部、又は0.1質量部～3質量部、又は0.5質量部～1質量部である。

[0304] 界面活性剤は、前記レジスト下層膜形成用組成物を基板に塗布した際に、表面欠陥等の発生を抑制するのに有効である。

前記レジスト下層膜形成用組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、そ

の割合としては、テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂 100 質量部に対して、例えば、0.0001 質量部～5 質量部、又は 0.001 質量部～1 質量部、又は 0.01 質量部～0.5 質量部である。

[0305] [リソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法]

本発明のリソグラフィー用下層膜は、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成することができる。本発明のリソグラフィー用下層膜は、多層レジスト法に用いられる、フォトリジスト（上層）の下層（レジスト下層膜）として好適に用いることができる。

本発明においては、例えば、レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、少なくとも 1 層のフォトリジスト層を形成した後、該フォトリジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行うことでパターンを形成することができる。

また、上述のようにして作製した前記レジスト下層膜形成用組成物を用いた本発明のパターン形成方法の一態様としては、基板上に、塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、前記有機下層膜上に本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを形成し、前記上層レジストパターンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜にエッチングでパターンを転写し、さらにパターンが転写された前記有機下層膜をマスクにして前記基板（被加工体）にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を挙げることができる。

[0306] 本発明のパターン形成方法の別の態様として、基板上に炭素を主成分とする有機ハードマスクを CVD 法で形成し、前記有機ハードマスク上に本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを形成し、該上層レジストパター

ンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクにエッチングでパターンを転写し、さらにパターンが転写された前記有機ハードマスクをマスクにして前記基材（被加工体）にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を挙げることができる。

[0307] 前記基材としては、例えば、半導体基板を用いることができる。前記半導体基板としては、シリコン基板が一般的に用いることができるが、特に限定されるものではなく、 Si 、アモルファスシリコン（ $\alpha\text{-Si}$ ）、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等で被加工層と異なる材質のものを用いることができる。

また、前記基材（被加工体；前記半導体基板を含む）を構成する金属としては、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、又はモリブデンのいずれか、或いはこれらの合金を用いることができる。

[0308] また、半導体基板上に被加工層（被加工部分）として、金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、又は金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたもの等を用いることができる。このような金属を含む被加工層としては、例えば、 Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SiOC 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 TiN 、 WSi 、 BPSG 、 SOG 、 Cr 、 CrO 、 CrON 、 MoSi 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等並びに種々の低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が用いられ、通常、 $50\sim10,000\text{nm}$ 、特に $100\sim5,000\text{nm}$ の厚さに形成し得る。

[0309] 本発明のパターン形成方法では、基板上に、有機下層膜、又は有機ハードマスクを形成することができる。このうち、有機下層膜は塗布型有機下層膜材料から回転塗布法等を用いて形成することができ、有機ハードマスクは炭素を主成分とする有機ハードマスクの材料からCVD法を用いて形成することができる。このような有機下層膜及び有機ハードマスクの種類等は、特に

限定されないが、上層レジスト膜が露光によりパターン形成を行う場合は、十分な反射防止膜機能を発現するものが好ましい。このような有機下層膜又は有機ハードマスクを形成することで、サイズ変換差を生じさせることなく上層レジスト膜で形成されたパターンを基材（被加工体）上に転写することができる。尚、「炭素を主成分とする」ハードマスクとは、固形分の50質量%以上がアモルファスカーボンとも呼ばれ $a-C:H$ と表示されるアモルファス水素化炭素等の炭素系材料で構成されているハードマスクを意味する。 $a-C:H$ 膜は、様々な技術によって堆積させることができるが、プラズマ化学気相堆積（PECVD）が、費用効率及び膜質調整可能性のために広く使用されている。前記ハードマスクの例としては、例えば、特表2013-526783に記載のものを参照することができる。

[0310] 本発明のパターンの形成方法に使用される本発明のレジスト下膜形成用組成物を用いたレジスト下層膜は、レジスト下層膜形成用組成物からスピコート法等で有機下層膜等が設けられた被加工体上に作製することが可能である。レジスト下膜をスピコート法で形成する場合、スピコート後、溶剤を蒸発させ、上層レジスト膜とのミキシング防止を目的として、架橋反応を促進させるためにベークをすることが望ましい。ベーク温度は50～500℃の範囲内が好ましい。このとき、製造されるデバイスの構造にもよるが、デバイスへの熱ダメージを少なくするため、ベーク温度は400℃以下が特に好ましい。ベーク時間は10秒～300秒の範囲内が好ましく用いられる。

[0311] また、本発明のパターン形成方法では、上層レジスト膜にパターンを形成する方法として、波長が300nm以下の光又はEUV光を用いたリソグラフィ法；電子線直接描画法、及び誘導自己組織化法のいずれかの方法を好適に用いることができる。このような方法を用いることで、レジスト上層膜上に微細なパターンを形成することができる。

[0312] 前記上層レジスト膜組成物としては、上述の上層レジスト膜にパターンを形成する方法に応じて適宜選択することができる。例えば、300nm以下

の光又はEUV光を用いたリソグラフィーを行う場合、上層レジスト膜組成物としては、化学増幅型のフォトリソレジスト膜材料を用いることができる。このようなフォトリソレジスト膜材料としては、フォトリソレジスト膜を形成して露光を行った後に、アルカリ現像液を用いて露光部を溶解することによりポジ型パターンを形成するものや、有機溶媒からなる現像液を用いて未露光部を溶解することによりネガ型パターンを形成するものを例示できる。

[0313] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物より形成されるレジスト下層膜は、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光を吸収することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。

[0314] また、EUVレジストの下層膜としてはハードマスクとしての機能以外に以下の目的にも使用できる。EUVレジストとインターミキシングすることなく、EUV露光（波長13.5nm）に際して好ましくない露光光、例えば上述のUVやDUV（ArF光、KrF光）の基板又は界面からの反射を防止することができるEUVレジストの下層反射防止膜として、前記テルル含有レジスト下層膜形成用組成物を用いることができる。EUVレジストの下層で効率的に反射を防止することができる。また、前記下層膜形成用組成物はEUVの吸収能に優れることから、上層レジスト組成物の増感作用を発現することが可能であり、感度向上に寄与する。EUVレジスト下層膜として用いた場合は、プロセスはフォトリソレジスト用下層膜と同様に行うことができる。

実施例

[0315] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

[0316] [測定法]

(1) 化合物の構造

化合物の構造は、Bruker社製「Advance60011 spectrometer」を用いて、以下の条件で、 ^1H -NMR測定を行い、確

認した。

周波数：400MHz

溶媒：d6-DMSO

内部標準：TMS

測定温度：23℃

[0317] (2) 化合物の分子量

化合物の分子量は、LC-MS分析により、Waters社製「Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS」を用いて測定した。

[0318] (製造例1) 化合物(BMPT)の合成

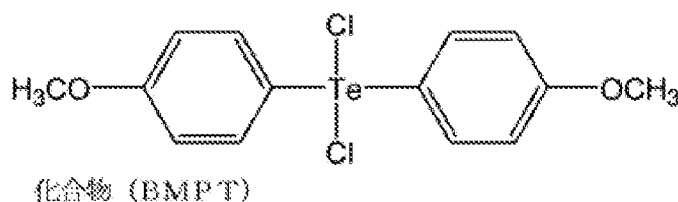
グローブボックス中で、50mL容器に四塩化テルル(5.39g、20mmol)を仕込み、アニソール10.8g(100mmol)を加え還流条件下で160℃、6時間反応を行った。得られた生成物を減圧乾燥し、アセトニトリルを用いて再結晶を二回行い、濾過後橙色結晶を得た。得られた結晶を24時間減圧乾燥し、BMPT(ビス(4-メトキシフェニル)テルルジクロライド)を5.95g得た。

得られた化合物(BMPT)について、上述の測定方法(LC-MS)によって測定した結果、分子量は414であった。

[0319] 得られた化合物(BMPT)について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物(BMPT)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~7.9 (8H, Ph-H)、3.8 (6H, -CH₃)

[0320] [化97]



[0321] 続いて、攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器

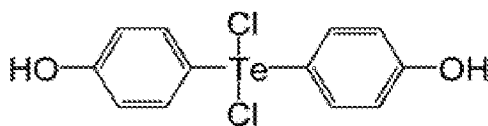
にビス（４－メトキシフェニル）テルルジクロライドを１．１ｇ（２．８ｍｍｏｌ）、メチレンジクロライドを１８ｍｌ加え、三臭化ホウ素３．９ｇ（１５．７５ｍｍｏｌ）を滴下し、－２０℃で４８時間反応を行った。反応後の溶液を氷浴中で０．５Ｎ塩酸溶液に滴下し、濾過後、黄色固体を回収した。酢酸エチルで溶解させ、硫酸マグネシウムを加え、脱水処理後、濃縮を行い、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、ＢＨＰＴ（ビス（４－ヒドロキシフェニル）テルルジクロライド）を０．１ｇ得た。

得られた化合物（ＢＨＰＴ）について、上述の測定方法（ＬＣ－ＭＳ）によって測定した結果、分子量は３８６であった。

得られた化合物（ＢＨＰＴ）について、上述の測定条件で、ＮＭＲ測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物（ＢＨＰＴ）の化学構造を有することを確認した。

δ （ｐｐｍ）１０．２（２Ｈ，－ＯＨ）、６．８～７．８（８Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）

[0322] [化98]



化合物（BHPT）

[0323] （製造例２）化合物（ＢＨＰＴ－ＡＤＢＡＣ）の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積２００ｍＬの容器において、上述から得られた化合物（ＢＨＰＴ）３．９ｇ（１０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム０．３０ｇ（２２ｍｍｏｌ）、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６４ｇ（２ｍｍｏｌ）を、Ｎ－メチルピロリドン５０ｍｌに溶解させ、２時間攪拌した。攪拌後、更にブromo酢酸－２－メチルアダマンタン－２－イル６．３ｇ（２２ｍｍｏｌ）を加え、１００℃にて２４時間反応させた。反応終了後、１Ｎ塩酸水溶液に滴下し、生じた黑色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、下記化合物（ＢＨＰＴ－ＡＤＢＡＣ：ビス（４－（２－メチル－２－アダマンチルオキシカルボニルメ

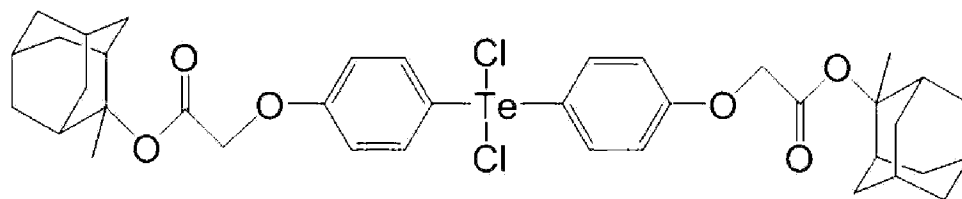
トキシ) フェニル) テルル ジクロライド) を 1.9 g 得た。

得られた化合物 (BHPT-ADBAC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、798であった。

得られた化合物 (BHPT-ADBAC) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (BHPT-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~8.1 (8H, Ph-H)、4.7~5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.2~2.7 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0324] [化99]



化合物 (BHPT-ADBAC)

[0325] (製造例3) 化合物 (BHPT-BOC) の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200mLの容器において、上述から得られた化合物 (BHPT) 3.9g (10mmol) とジ-tert-ブチルジカーボネート (アルドリッチ社製) 5.5g (25mmol) とを、N-メチルピロリドン50mLに溶解させ、炭酸カリウム0.30g (22mmol) を加えて、100℃にて24時間反応させた。反応終了後、1N塩酸水溶液に滴下し、生じた黑色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、下記化合物 (BHPT-BOC: ビス (tert-ブトキシカルボキシフェニル) テルル ジクロライド) を 1.0 g 得た。

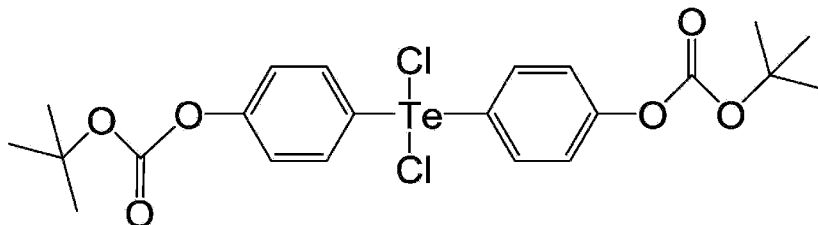
得られた化合物 (BHPT-BOC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、585であった。

得られた化合物 (BHPT-BOC) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (

BHPT-BOC)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.3 (8H, Ph-H)、1.4 (18H, C-CH₃)

[0326] [化100]



化合物 (BHPT-BOC)

[0327] (製造例4) 化合物 (BHPT-EE) の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200mLの容器において、上述から得られた化合物 (BHPT) 3.9g (10mmol) とエチルビニルエーテル (東京化成工業社製) 1.8g (25mmol) とを、N-メチルピロリドン50mLに溶解させ、炭酸カリウム0.30g (22mmol) を加えて、100℃にて24時間反応させた。反応終了後、1N塩酸水溶液に滴下し、生じた黑色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、下記化合物 (BHPT-EE:ビス(エトキシエチルフェニル)テルルジクロライド) を1.0g得た。

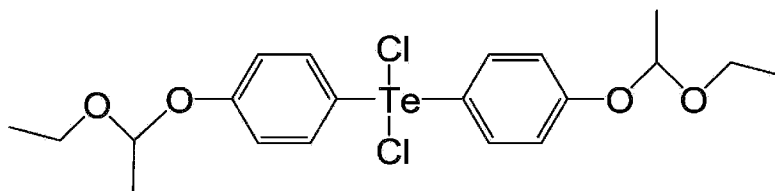
得られた化合物 (BHPT-EE) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、529であった。

得られた化合物 (BHPT-EE) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (BHPT-EE) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.9~7.4 (8H, Ph-H)、5.6 (2H, CH)、1.6 (6H, -CH₃)、3.9 (4H, O-CH₂-)、1.2 (6H, -CH₃)

[0328]

[化101]



化合物 (BHPT-EE)

[0329] (製造例5) 化合物 (Ph-BHPT) の合成

グローブボックス中で、50 mL 容器に四塩化テルル (5.39 g、20 mmol) を仕込み、2-フェニルアニソール 7.37 g (40 mmol) を加え還流条件下で 160℃、6 時間反応を行った。得られた生成物を減圧乾燥し、アセトニトリルを用いて再結晶を二回行い、濾過後橙色結晶を得た。得られた結晶を 24 時間減圧乾燥し、Ph-BMPT (ビス (3-フェニル 4-メトキシフェニル) テルルジクロライド) を 3.91 g 得た。

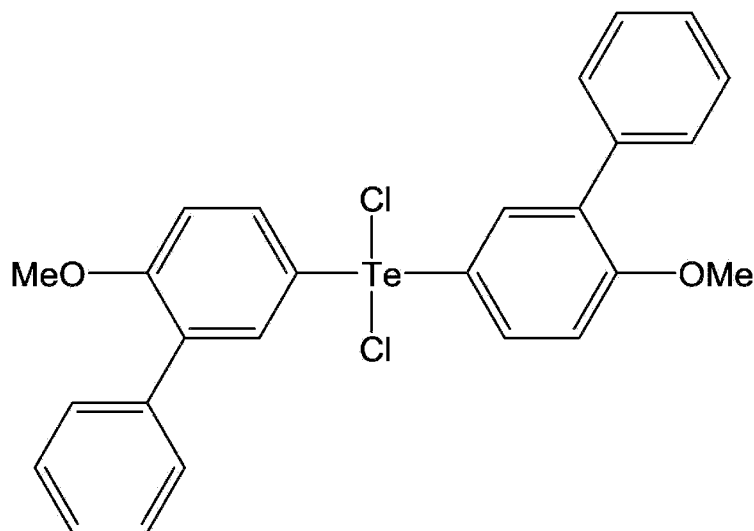
得られた化合物 (Ph-BMPT) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、465 であった。

[0330] 得られた化合物 (Ph-BMPT) について、上述の測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (Ph-BMPT) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~8.1 (16H, Ph-H)、3.8 (6H, -CH₃)

[0331]

[化102]



化合物 (Ph-BMPT)

[0332] 続いて、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Ph-BMPT 1.6g (2.8mmol)、メチレンジクロライドを25ml加え、三臭化ホウ素3.9g (15.75mmol)を滴下し、-20℃で48時間で反応を行った。反応後の溶液を氷浴中で0.5N塩酸溶液に滴下し、濾過後、黄色固体を回収した。酢酸エチルで溶解させ、硫酸マグネシウムを加え、脱水処理後、濃縮を行い、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、Ph-BHPT (ビス(3-フェニル4-ヒドロキシフェニル)テルルジクロライド)を0.2g得た。

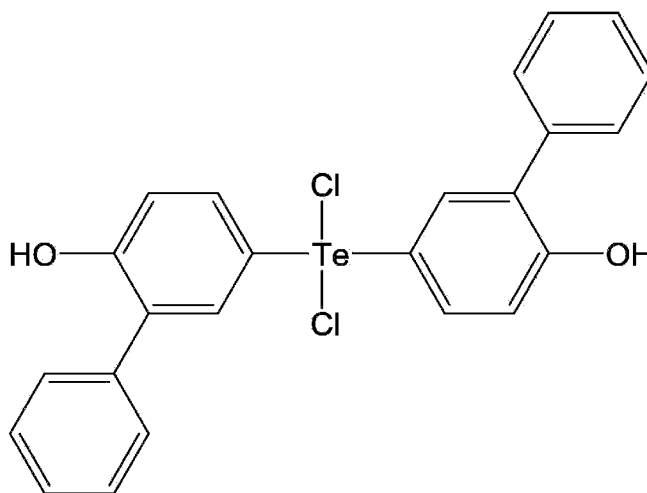
得られた化合物(Ph-BHPT)について、上述の測定方法(LC-MS)によって分子量を測定した結果、537であった。

得られた化合物(Ph-BHPT)について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物(Ph-BHPT)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (2H, -OH)、7.0~7.5 (16H, Ph-H)

[0333]

[化103]



化合物 (Ph-BHPT)

[0334] (製造例6) 化合物 (CCHT) の合成

グローブボックス中で、50 mL容器に四塩化テルル (0.27 g、1.0 mmol) と、レゾルシノール (0.15 g、1.36 mmol) を仕込み、溶媒として四塩化炭素5 mLを加え、還流条件化で6時間反応を行った。得られた生成物をろ過し、ジクロロメタンを用いて二回洗浄し、減圧乾燥して淡黄色固体を得た。この固体を50 mL容器に入れ、レゾルシノール (1.10 g、10 mmol) を加えた後、170℃、24時間反応を行った。得られた反応液を酢酸エチルに溶解させ、n-ヘキサンで再沈殿生成をすることにより、CCHT ((2,4-ジヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)テルルジクロライド)を得た。

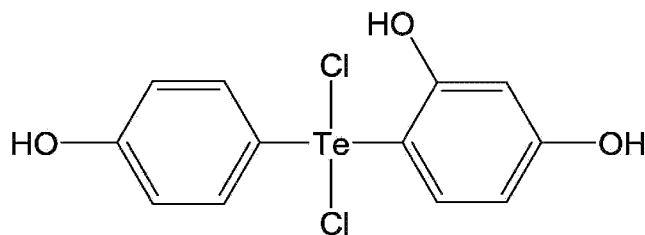
得られた化合物 (CCHT) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、401であった。

得られた化合物 (CCHT) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (CCHT) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.5~9.9 (3H, -OH)、6.3~7.2 (7H, Ph-H)

[0335]

[化104]



化合物 (CCHT)

[0336] (製造例7) 化合物 (CCHT-ADBAC) の合成

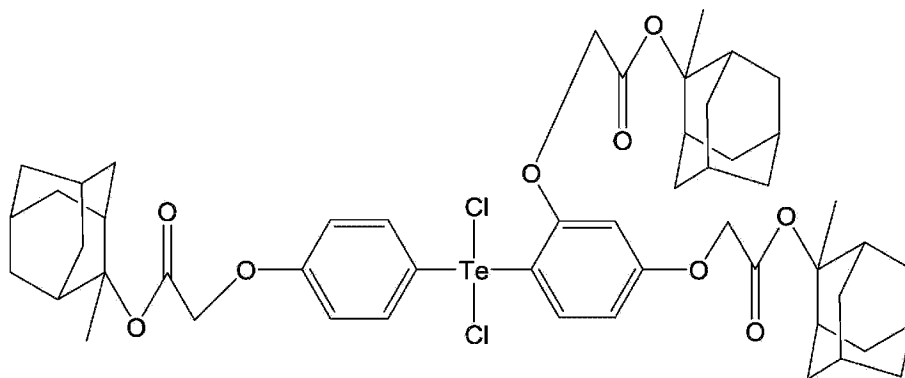
化合物 (BHPT) 3.9 g (10 mmol) に代えて化合物 (CCHT) 2.7 g (6.7 mmol) を用いること以外は、製造例2と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物 (CCHT-ADBAC) が1.09 g得られた。

得られた化合物 (Ph-BHPT-ADBAC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、537であった。

得られた化合物 (CCHT-ADBAC) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (CCHT-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.5~7.0 (7H, Ph-H)、5.0 (6H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (51H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0337] [化105]



化合物 (CCHT-ADBAC)

[0338] (製造例8) 化合物 (TDP) の合成

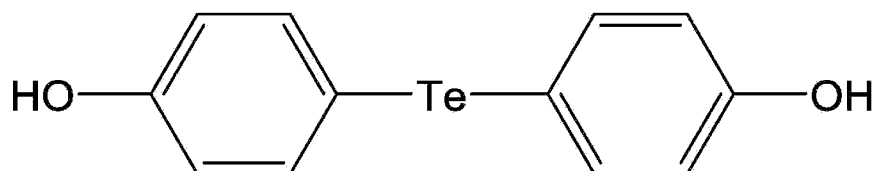
グローブボックス中で、50 mL 容器に四塩化テルル（6.74 g、25 mmol）を仕込み、フェノール3.29 g（35 mmol）を加え還流条件下で160℃、6時間反応を行った。得られた生成物を減圧乾燥し、アセトニトリルを用いて再結晶を二回行い、濾過後かっ色結晶を得た。得られた結晶を24時間減圧乾燥し、TDP（4,4'-テルルジフェノール）を3.60 g 得た。

得られた化合物（TDP）について、上述の測定方法（LC-MS）によって分子量を測定した結果、314であった。

[0339] 得られた化合物（TDP）について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物（TDP）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (8H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)

[0340] [化106]



化合物（TDP）

[0341] （製造例9）化合物（Ph-TDP）の合成

グローブボックス中で、50 mL 容器に四塩化テルル（6.74 g、25 mmol）を仕込み、2-フェノール6.96 g（35 mmol）を加え還流条件下で160℃、6時間反応を行った。得られた生成物を減圧乾燥し、アセトニトリルを用いて再結晶を二回行い、濾過後かっ色結晶を得た。得られた結晶を24時間減圧乾燥し、Ph-TDP（ビス（3-フェニル4-ヒドロキシフェニル）テルル）を2.46 g 得た。

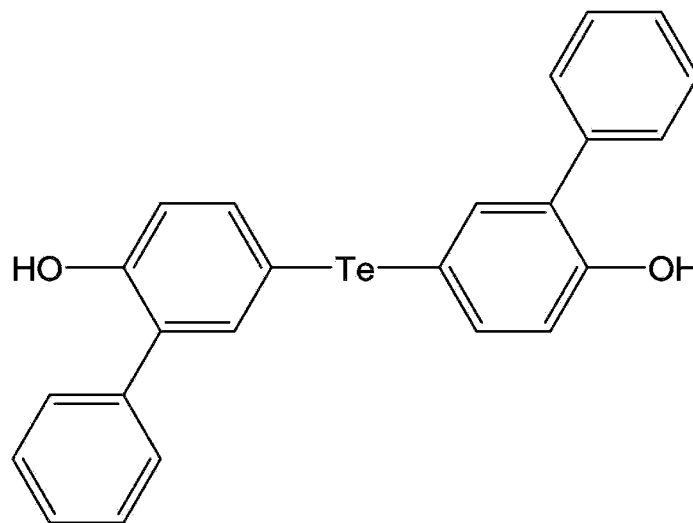
得られた化合物（Ph-TDP）について、上述の測定方法（LC-MS）によって分子量を測定した結果、466であった。

[0342] 得られた化合物（Ph-TDP）について、上述の測定条件で、NMR測

定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物（Ph-TDP）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (16H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)

[0343] [化107]



化合物（Ph-TDP）

[0344] （製造例10）化合物（Ph-BHPT-ADBAC）の合成

化合物（BHPT）3.9g（10mmol）に代えて化合物（Ph-BHPT）5.4g（10mmol）を用いること以外は、製造例2と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物（Ph-BHPT-ADBAC）が1.28g得られた。

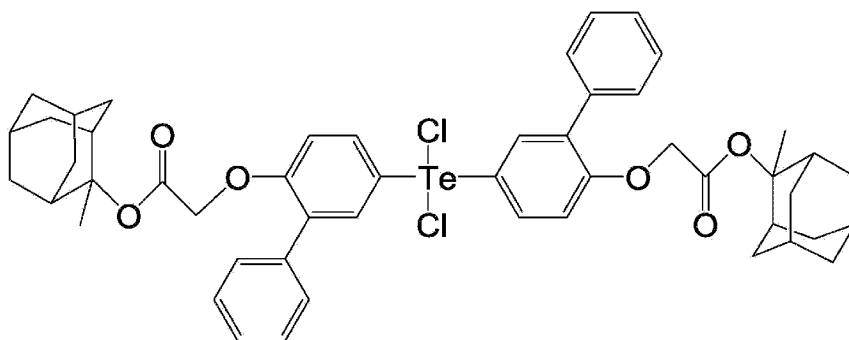
得られた化合物（Ph-BHPT-ADBAC）について、上述の測定方法（LC-MS）によって分子量を測定した結果、537であった。

得られた化合物（Ph-BHPT-ADBAC）について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物（BHPT-ADBAC）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.7 (16H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0345]

[化108]



化合物 (Ph-BHPT-ADBAC)

[0346] (製造例 11) 化合物 (TDP-ADBAC) の合成

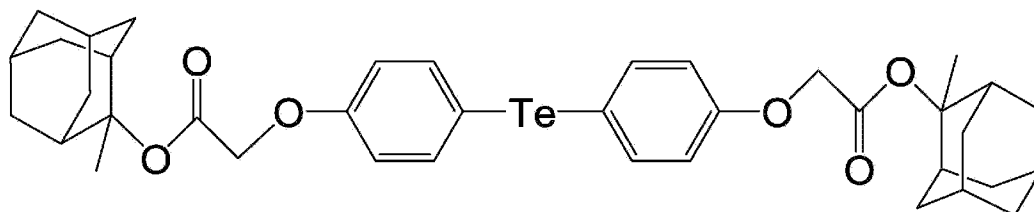
化合物 (BHPT) 3.9 g (10 mmol) に代えて化合物 (TDP) 3.2 g (10 mmol) を用いること以外は、製造例 2 と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物 (TDP-ADBAC) が 1.46 g 得られた。

得られた化合物 (TDP-ADBAC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、726 であった。

得られた化合物 (TDP-ADBAC) について、上述の測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~7.4 (8H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0347] [化109]



化合物 (TDP-ADBAC)

[0348] (製造例 12) 化合物 (Ph-TDP-ADBAC) の合成

化合物 (BHPT) 3.9 g (10 mmol) に代えて化合物 (Ph-T

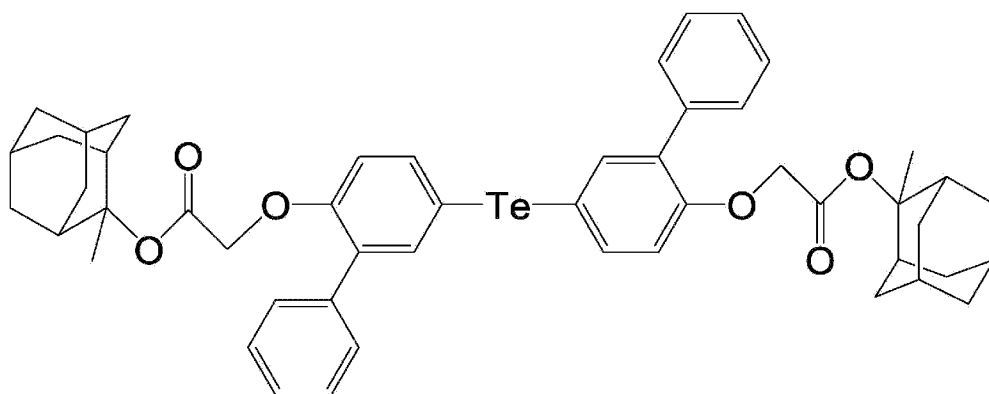
DP) 4.7 g (10 mmol) を用いること以外は、製造例 2 と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物 (Ph-TDP-ADBAC) が 1.70 g 得られた。

得られた化合物 (Ph-TDP-ADBAC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、879 であった。

得られた化合物 (Ph-TDP-ADBAC) について、上述の測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (Ph-TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.7 (16H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0349] [化110]



化合物 (Ph-TDP-ADBAC)

[0350] (製造例 13) 化合物 (Ph-TDP-BOC) の合成

化合物 (BHPT) 3.9 g (10 mmol) に代えて化合物 (Ph-TDP) 4.7 g (10 mmol) を用いること以外は、製造例 3 と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物 (Ph-TDP-BOC) が 1.14 g 得られた。

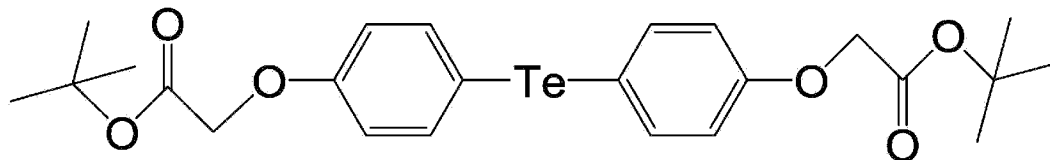
得られた化合物 (Ph-TDP-BOC) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、666 であった。

得られた化合物 (Ph-TDP-BOC) について、上述の測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合

物 (Ph-TDP-BOC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.3~7.7 (8H, Ph-H)、1.4 (18H, C-CH₃)

[0351] [化111]



化合物 (Ph-TDP-BOC)

[0352] (製造例14) 化合物 (Ph-TDP-EE) の合成

化合物 (BHPT) 3.9g (10mmol) に代えて化合物 (Ph-TDP) 4.7g (10mmol) を用いること以外は、製造例4と同様に操作することにより、下記で示される構造を有する化合物 (Ph-TDP-EE) が1.16g得られた。

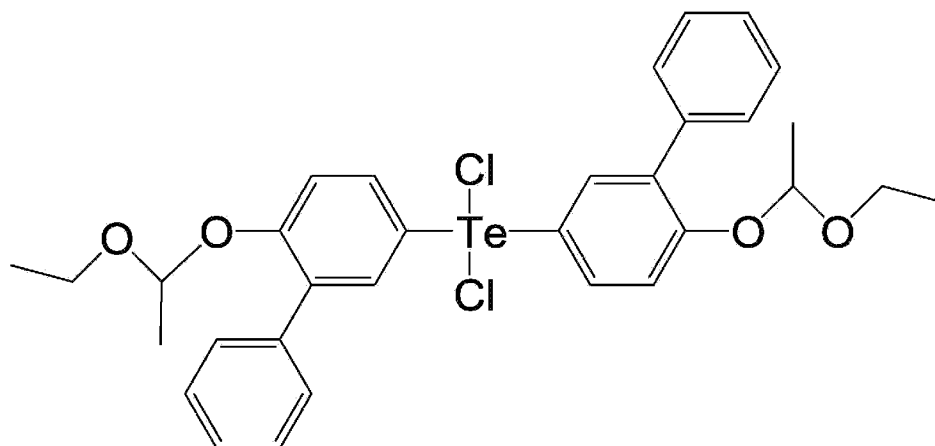
得られた化合物 (Ph-TDP-EE) について、上述の測定方法 (LC-MS) によって分子量を測定した結果、610であった。

得られた化合物 (Ph-TDP-EE) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される化合物 (Ph-TDP-EE) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.7 (16H, Ph-H)、5.6 (2H, CH)、1.6 (6H, -CH₃)、3.9 (4H, O-CH₂-)、1.2 (6H, -CH₃)

[0353]

[化112]



化合物 (Ph-TDP-EE)

[0354] (製造例 15) R1-BHPT の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 100 ml の容器に、化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) と、パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol)、氷酢酸 50 ml と PGME 50 ml とを仕込み、95% の硫酸 8 ml を加えて、反応液を 100℃ で 6 時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール 1000 ml を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R1-BHPT) 5.6 g を得た。

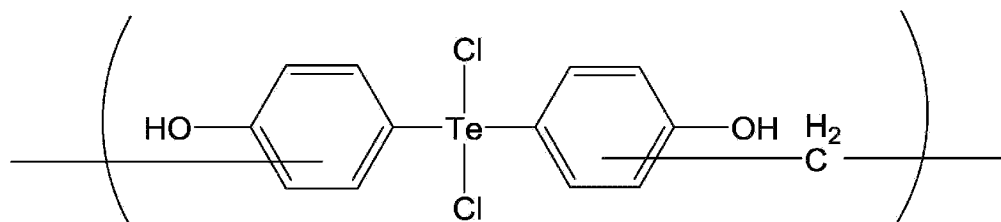
得られた樹脂 (R1-BHPT) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 587、 M_w : 1216、 M_w/M_n : 2.07 であった。

得られた樹脂 (R1-BHPT) 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 (R1-BHPT) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 10.2 (2H, -OH)、6.8~7.8 (8H, Ph-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[0355]

[化113]



樹脂 (R1-BHPT)

[0356] (製造例16) R2-BHPTの合成

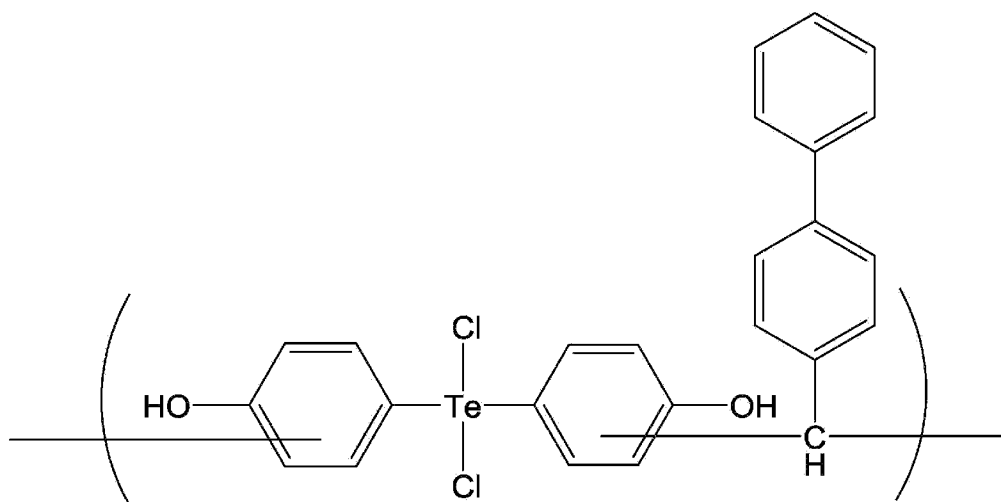
パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-BHPT) を5.7 g 得た。

得られた樹脂 (R2-BHPT) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 405、 M_w : 880、 M_w/M_n : 2.17 であった。

得られた樹脂 (R2-BHPT) 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 (R2-BHPT) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 10.2 (2H, -OH)、6.8~7.8 (17H, Ph-H)、4.5 (1H, -CH)

[0357] [化114]



(R2-BHPT)

[0358] (製造例 17) R1-BHPT-ADBAC の合成

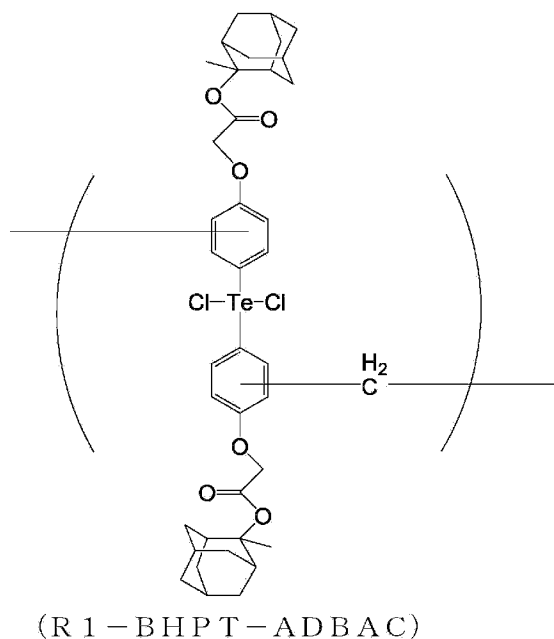
化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物樹脂 (BHPT-ADBAC) 16.8 g を用いること以外は製造例 15 と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R1-BHPT-ADBAC) を 5.0 g 得た。

得られた樹脂（R1-BHPT-ADBAC）について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 1045$ 、 $M_w : 2330$ 、 $M_w/M_n : 2.23$ であった。

得られた化合物樹脂（R1-BHPT-ADBAC）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（R1-BHPT-ADBAC）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~8.1 (8H, Ph-H)、4.7~5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.2~2.7 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.1 (2H, -CH₂)

[0359] [化115]



[0360] (製造例 18) R2-BHPT-ADBACの合成

パラホルムアルデヒド 0.7 g (4.2 mmol) に代えて 4-ビフェニ

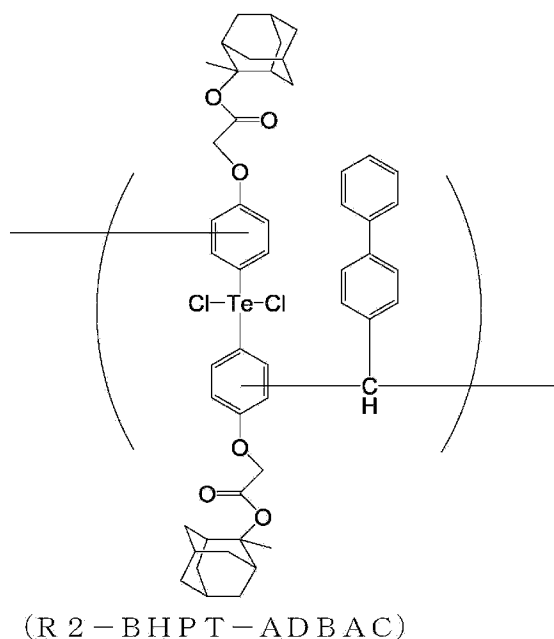
ルカルボキシアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）7.6 g（42 mmol）を用いること以外は、製造例17と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂（R2-BHPT-ADBAC）を10.4 g得た。

得られた樹脂（R2-BHPT-ADBAC）について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 840、 M_w : 1819、 M_w/M_n : 2.16であった。

得られた樹脂（R2-BHPT-ADBAC）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（R2-BHPT-ADBAC）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~8.1 (17H, Ph-H)、4.7~5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.2~2.7 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.5 (1H, -CH)

[0361] [化116]



[0362] (製造例19) R1-BHPT-BOCの合成

化合物（BHPT） 8.1 g（21 mmol）に代えて化合物樹脂（BHPT-BOC） 12.3 gを用いること以外は製造例15と同様に操作する

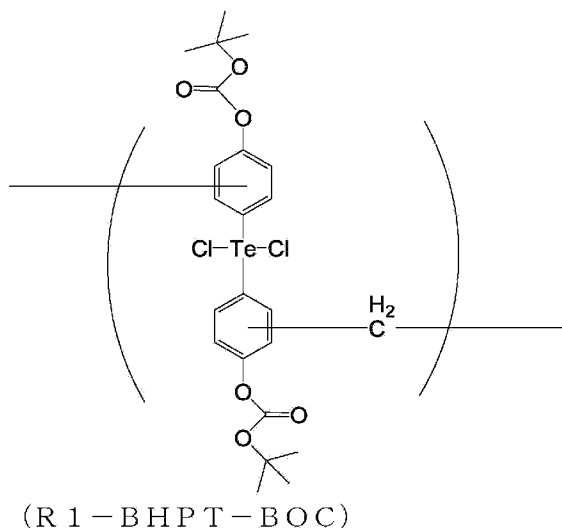
ことにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂（R 1－BHPT－BOC）を7.6g得た。

得られた樹脂（R 1－BHPT－BOC）について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n ：768、 M_w ：1846、 M_w/M_n ：2.40であった。

得られた化合物樹脂（R 1－BHPT－BOC）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（R 1－BHPT－BOC）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1～7.3 (8H, Ph-H)、1.4 (18H, C-CH₃)、4.1 (2H, -CH₂)

[0363] [化117]



[0364] (製造例20) R 2－BHPT－BOCの合成

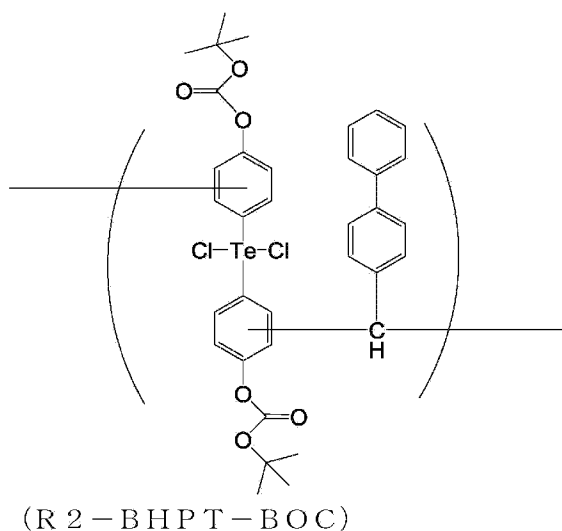
パラホルムアルデヒド 0.7g (42mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6g (42mmol) 用いること以外は、製造例19と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂（R 2－BHPT－BOC）を3.7g得た。

得られた樹脂（R 2－BHPT－BOC）について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n ：620、 M_w ：1336、 M_w/M_n ：2.15であった。

得られた樹脂 (R 2 -B H P T -B O C) について、前記測定条件で N M R 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (R 2 -B H P T -B O C) の化学構造を有することを確認した。

δ (p p m) 7. 1 ~ 7. 3 (1 7 H, P h -H)、1. 4 (1 8 H, C -C H₃)、4. 5 (1 H, -C H)

[0365] [化118]



[0366] (製造例 2 1) R 1 -B H P T -E E の合成

化合物 (B H P T) 8. 1 g (2 1 m m o l) に代えて化合物樹脂 (B H P T -E E) 1 1. 1 g を用いること以外は製造例 1 5 と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R 1 -B H P T -E E) を 7. 8 g 得た。

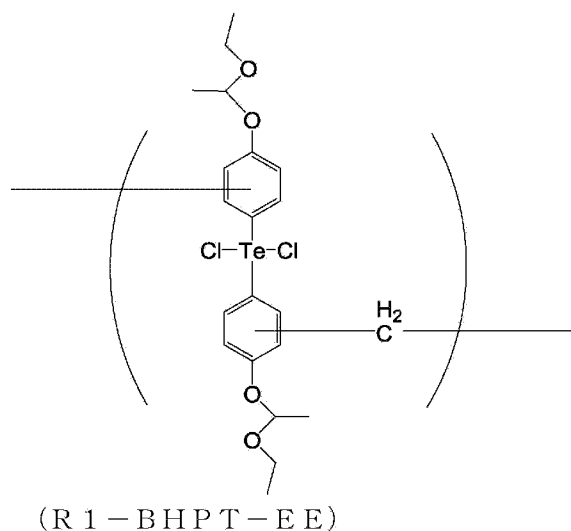
得られた樹脂 (R 1 -B H P T -E E) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、M n : 6 9 4、M w : 1 5 4 8、M w /M n : 2. 2 3 であった。

得られた化合物樹脂 (R 1 -B H P T -E E) について、前記測定条件で、N M R 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (R 1 -B H P T -E E) の化学構造を有することを確認した。

δ (p p m) 6. 9 ~ 7. 4 (8 H, P h -H)、5. 6 (2 H, C H)、1. 6 (6 H, -C H₃)、3. 9 (4 H, O -C H₂-)、1. 2 (6 H,

—CH₃)、4.1 (2H, —CH₂)

[0367] [化119]



[0368] (製造例22) R2-BHPT-EEの合成

パラホルムアルデヒド 0.7g (42mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6g (42mmol) 用いること以外は、製造例21と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-BHPT-EE) を3.6g得た。

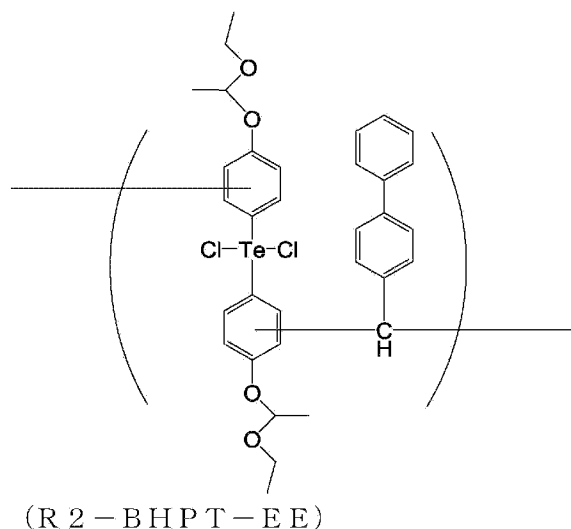
得られた樹脂 (R2-BHPT-EE) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、Mn : 610、Mw : 1208、Mw / Mn : 1.98であった。

得られた樹脂 (R2-BHPT-EE) 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 (R2-BHPT-EE) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.9~7.4 (17H, Ph-H)、5.6 (2H, CH)、1.6 (6H, —CH₃)、3.9 (4H, O—CH₂—)、1.2 (6H, —CH₃)、4.5 (1H, —CH)

[0369]

[化120]



[0370] (製造例 2 3) R 1 – P h – B H P T の合成

化合物 (B H P T) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物 (P h – B H P T) 11.3 g を用いること以外は製造例 1 5 と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R 1 – P h – B H P T) を 7.0 g 得た。

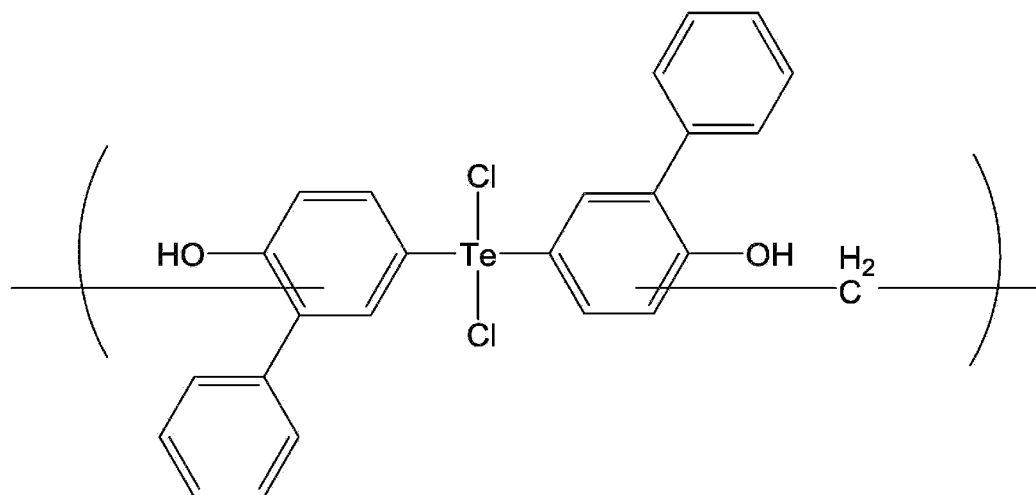
得られた樹脂 (R 1 – P h – B H P T) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 764、 M_w : 1695、 M_w / M_n : 2.22 であった。

得られた化合物樹脂 (R 1 – P h – B H P T) 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 (R 1 – P h – B H P T) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (2H, –OH)、7.0~7.5 (16H, Ph–H)、4.1 (2H, –CH₂)

[0371]

[化121]



(R1-Ph-BHPT)

[0372] (製造例24) R2-Ph-BHPTの合成

パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、製造例23と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-Ph-BHPT) を3.4 g 得た。

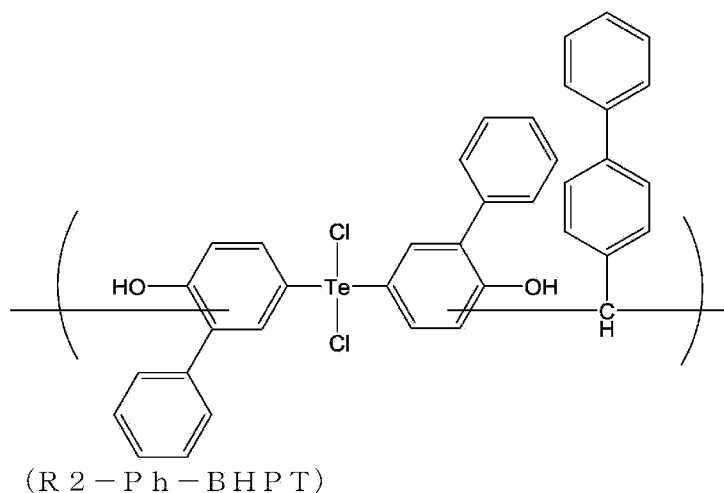
得られた樹脂 (R2-Ph-BHPT) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 672、 M_w : 1345、 M_w/M_n : 2.00であった。

得られた樹脂 (R2-Ph-BHPT) 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 (R2-Ph-BHPT) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (2H, -OH)、7.0~7.5 (25H, Ph-H)、4.5 (1H, -CH)

[0373]

[化122]



[0374] (製造例25) R1-TDPの合成

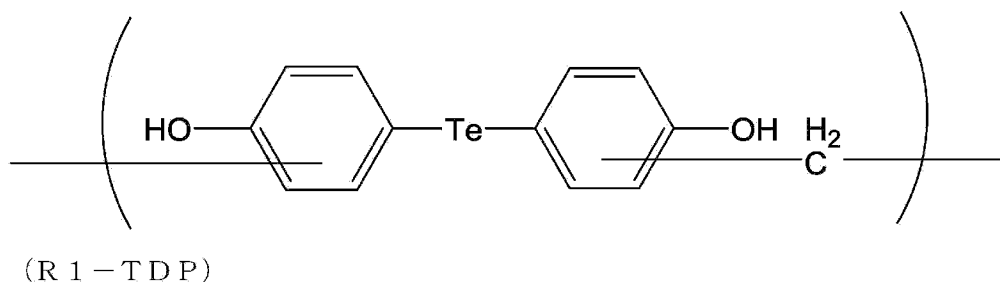
化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物 (TDP) 6.6 g を用いること以外は製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R1-TDP) を4.6 g 得た。

得られた樹脂 (R1-TDP) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 449$ 、 $M_w : 995$ 、 $M_w/M_n : 2.22$ であった。

得られた化合物樹脂 (R1-TDP) 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 (R1-TDP) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (8H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)、4.1 (2H, -CH₂)

[0375] [化123]



[0376] (製造例26) R2-TDPの合成

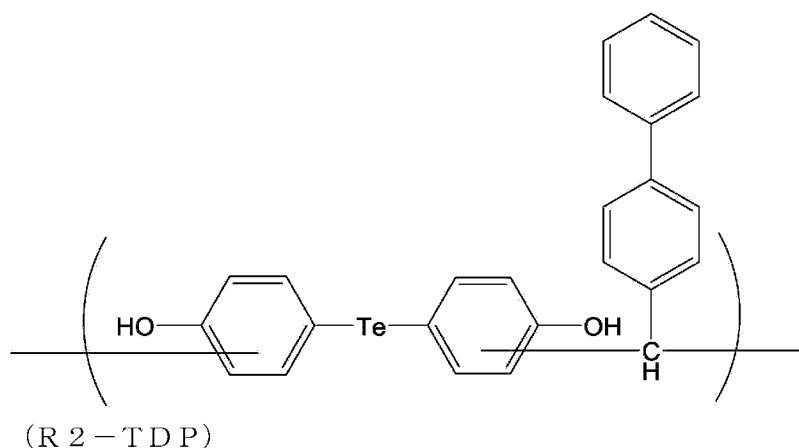
パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、製造例25と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-TDP) を2.0 g 得た。

得られた樹脂 (R2-TDP) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 414$ 、 $M_w : 922$ 、 $M_w/M_n : 2.23$ であった。

得られた樹脂 (R2-TDP) 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 (R2-TDP) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (17H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)、4.5 (1H, -CH)

[0377] [化124]



[0378] (製造例27) R1-Ph-TDPの合成

化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物 (Ph-TDP) 9.8 g を用いること以外は製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R1-Ph-TDP) を6.9 g 得た。

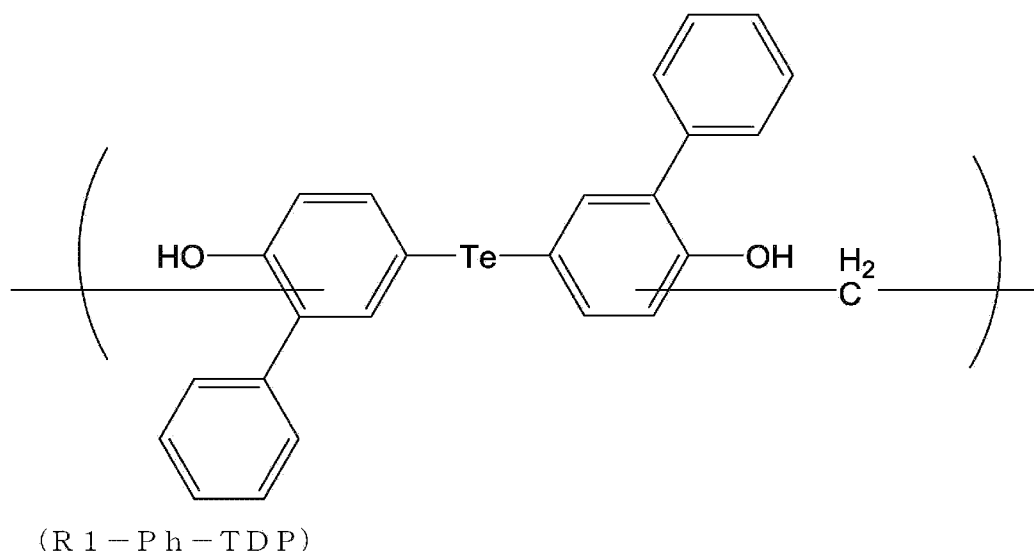
得られた樹脂 (R1-Ph-TDP) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 665$ 、 $M_w : 1474$ 、 $M_w/$

M_n : 2.22であった。

得られた化合物樹脂 (R1-Ph-TDP) 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 (R1-Ph-TDP) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (16H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)、4.1 (2H, -CH₂)

[0379] [化125]



[0380] (製造例28) R2-Ph-TDPの合成

パラホルムアルデヒド 0.7g (42mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6g (42mmol) 用いること以外は、製造例27と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-Ph-TDP) を3.2g得た。

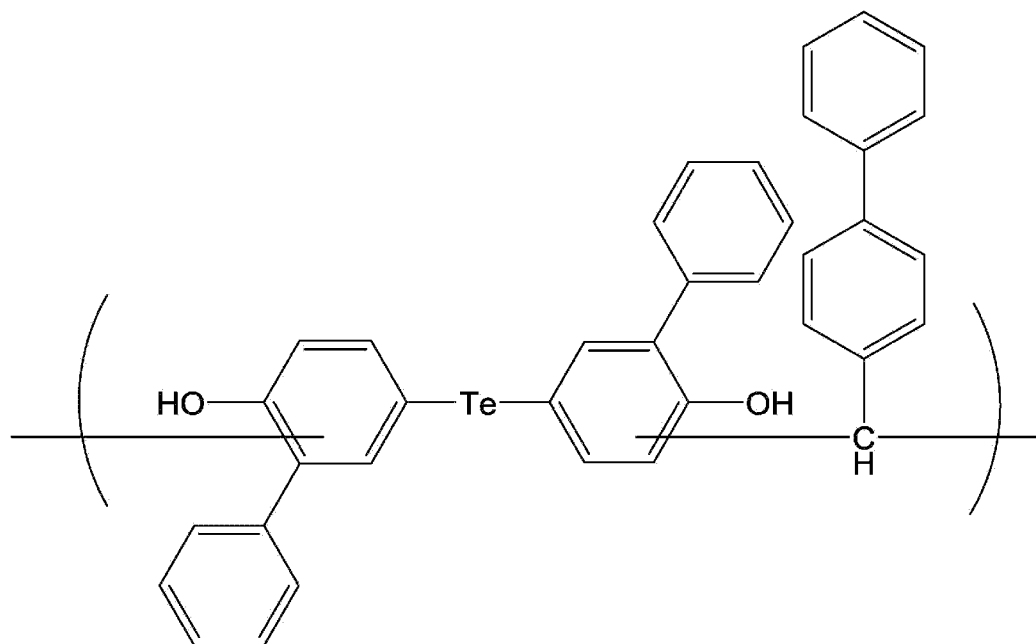
得られた樹脂 (R2-Ph-TDP) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 608、 M_w : 1395、 M_w/M_n : 2.29であった。

得られた樹脂 (R2-Ph-TDP) 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 (R2-Ph-TDP) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~7.7 (25H, Ph-H)、9.8 (2H, -OH)

H)、4.5 (1H, -CH)

[0381] [化126]



(R2-Ph-TDP)

[0382] (製造例29) R1-Ph-BHPT-ADBACの合成

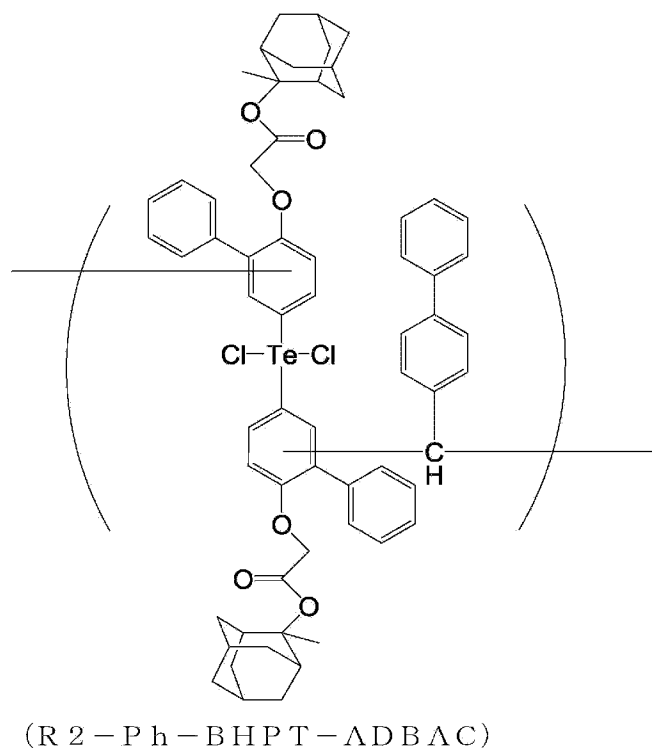
化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物樹脂 (Ph-BHPT-ADBAC) 20.0 g を用いること以外は製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R1-Ph-BHPT-ADBAC) を5.0 g 得た。

得られた樹脂 (R1-Ph-BHPT-ADBAC) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1045、 M_w : 2330、 M_w/M_n : 2.23であった。

得られた化合物樹脂 (R1-Ph-BHPT-ADBAC) 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 (R1-Ph-BHPT-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.8~8.1 (8H, Ph-H)、4.7~5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.2~2.7 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4

[0385] [化128]



[0386] (製造例31) R1-TDP-ADBACの合成

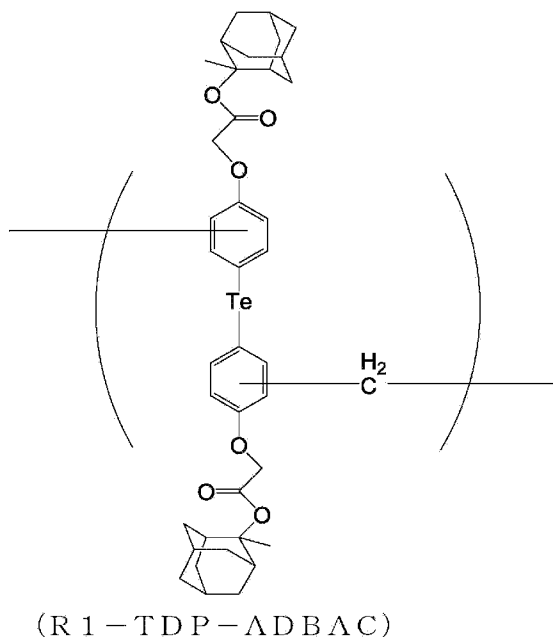
化合物(BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物樹脂(TDP-ADBAC) 15.3 g を用いること以外は製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂(R1-TDP-ADBAC) を11.4 g 得た。

得られた樹脂(R1-TDP-ADBAC) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 954、 M_w : 2148、 M_w/M_n : 2.25であった。

得られた化合物樹脂(R1-TDP-ADBAC) 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(R1-TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~7.4 (8H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.1 (2H, -CH₂)

[0387] [化129]



[0388] (製造例32) R2-TDP-ADBACの合成

パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、製造例31と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-TDP-ADBAC) を4.6 g 得た。

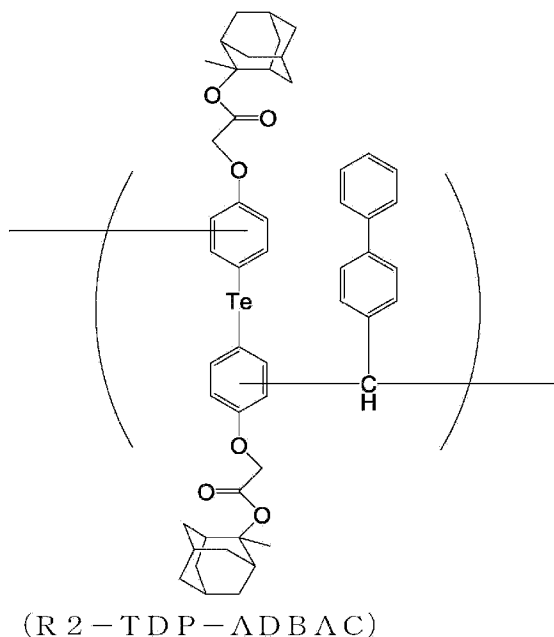
得られた樹脂 (R2-TDP-ADBAC) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 910、 M_w : 1805、 M_w/M_n : 1.98であった。

得られた樹脂 (R2-TDP-ADBAC) 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 (R2-TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.0~7.4 (17H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.5 (1H, -CH)

[0389]

[化130]



[0390] (製造例33) R1-Ph-TDP-ADBACの合成

化合物 (BHPT) 8.1 g (21 mmol) に代えて化合物樹脂 (Ph-TDP-ADBAC) 18.5 g を用いること以外は製造例15と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的化合物樹脂 (R1-Ph-TDP-ADBAC) を12.0 g 得た。

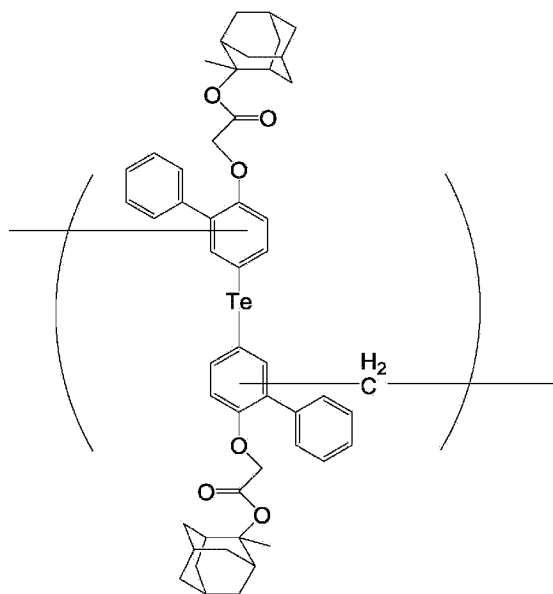
得られた樹脂 (R1-Ph-TDP-ADBAC) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1152、 M_w : 2570、 M_w/M_n : 2.23であった。

得られた化合物樹脂 (R1-Ph-TDP-ADBAC) 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 (R1-Ph-TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.7 (16H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.1 (2H, -CH₂)

[0391]

[化131]



(R1-Ph-TDP-ADBAC)

[0392] (製造例34) R2-Ph-TDP-ADBACの合成

パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol) に代えて4-ビフェニルカルボキシアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 7.6 g (42 mmol) 用いること以外は、製造例33と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (R2-Ph-TDP-ADBAC) を5.6 g 得た。

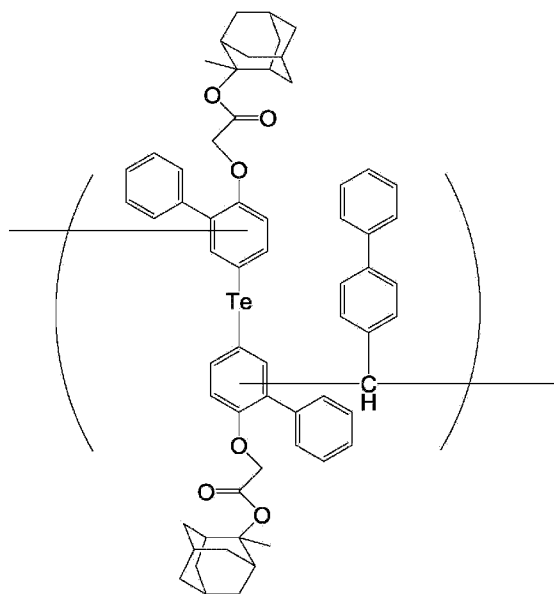
得られた樹脂 (R2-Ph-TDP-ADBAC) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1100、 M_w : 2205、 M_w/M_n : 2.004であった。

得られた樹脂 (R2-Ph-TDP-ADBAC) 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 (R2-Ph-TDP-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 7.1~7.7 (25H, Ph-H)、5.0 (4H, O-CH₂-C(=O)-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)、4.5 (1H, -CH)

[0393]

[化132]



(R 2 - P h - T D P - A D B A C)

[0394] (製造例35) 樹脂 (BHPT-co-ADTBA) の合成

100 mL 容器に化合物 (BHPT) 0.58 g (1.5 mmol) を入れ、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.05 g (0.15 mmol)、炭酸カリウム 0.28 g (2 mmol)、N-メチルピロリドン 2 mL を加え 80℃、2 時間攪拌した。次に、ADTBA (1, 3, 5-アダマンタントリブロモアセテート) 0.547 g (1.0 mmol) を N-メチルピロリドン 1 mL に溶解させて加え 80℃、48 時間反応させた。得られた反応物を 1 N-HCl に滴下し、茶色結晶を得た。結晶をろ過後、減圧乾燥し目的樹脂 (BHPT-co-ADTBA) を 0.40 g 得た。

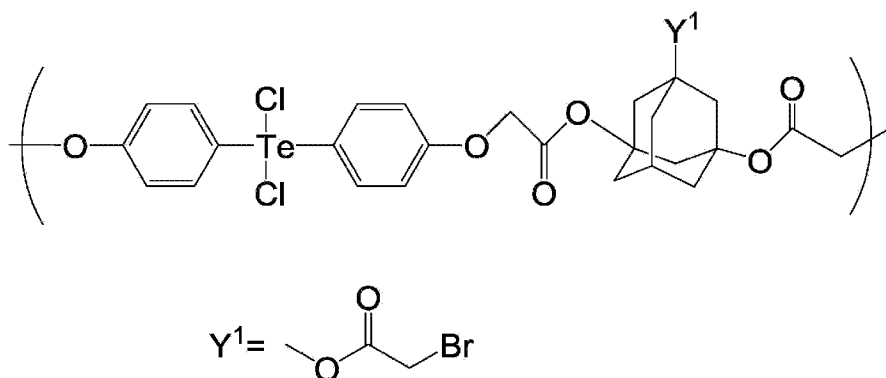
得られた樹脂 (BHPT-co-ADTBA) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 750、 M_w : 1350、 M_w/M_n : 1.80 であった。

得られた樹脂 (BHPT-co-ADTBA) 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 (BHPT-co-ADTBA) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.9~7.4 (4H, Ph-H)、4.6 (4H, -O-CH₂-CO-)、4.3 (2H, -CH₂-Br)、1.2~3.4 (13

H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0395] [化133]



化合物 (BHPT-co-ADTBA)

[0396] (製造例36) 樹脂 (TDP-co-ADTBA) の合成

化合物 (BHPT) 0.58 g (1.5 mmol) に代えて化合物 (TDP) 0.47 g を用いること以外は、製造例35と同様に操作することにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (TDP-co-ADTBA) を0.36 g 得た。

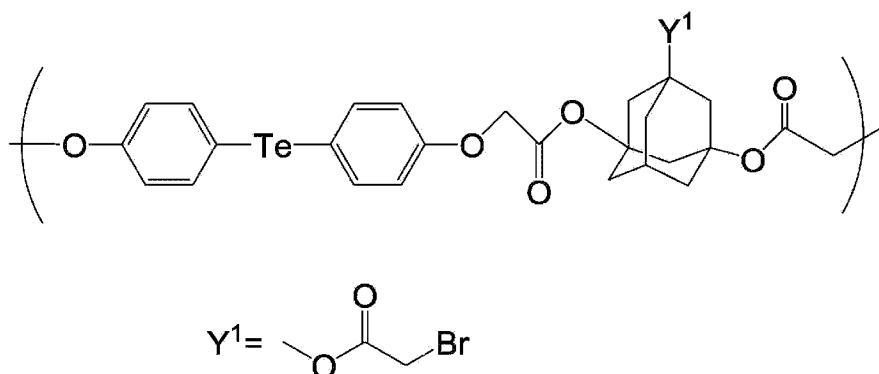
得られた樹脂 (TDP-co-ADTBA) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、M_n : 680、M_w : 1238、M_w/M_n : 1.82であった。

得られた樹脂 (TDP-co-ADTBA) 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 (TDP-co-ADTBA) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.9~7.4 (4H, Ph-H)、4.6 (4H, -O-CH₂-CO-)、4.3 (2H, -CH₂-Br)、1.2~3.4 (13H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0397]

[化134]



化合物 (TDP-co-ADTBA)

[0398] (製造例37) 樹脂 (DMB-co-TeCl₂-OH) の合成

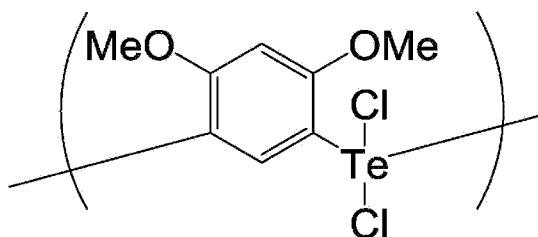
グローブボックス中で、100ml容器に四塩化テルル5.39g (20mmol) を仕込み、1,3-ジメトキシベンゼン2.8g (20mmol)、三塩化アルミニウム5.9g (44mmol)、クロロホルム20mlを加え、氷冷下で24時間反応を行った。得られた生成物を減圧乾燥し、アセトニトリルを用いて再結晶を二回行い、ろ過して得られた結晶を24時間減圧乾燥し、樹脂 (DMB-co-TeCl₂) を3.0g得た。

得られた樹脂 (DBM-co-TeCl₂) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、M_n: 39820、M_w: 62910、M_w/M_n: 1.58であった。

得られた樹脂 (DMB-co-TeCl₂) 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 (DMB-co-TeCl₂) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.0~7.2 (2H, Ph-H)、3.6 (6H, -CH₃)

[0399] [化135]

樹脂 (DMB-co-TeCl₂)

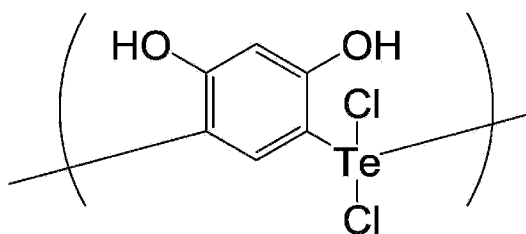
[0400] 続いて、攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に樹脂(DMB-co-TeCl₂) 0.78g、クロロホルムを15mLに加え、三臭化ホウ素3.9g(15.75mmol)を滴下し、-20℃で48時間反応を行った。反応後の溶液を氷浴中で1.0N塩酸溶液に滴下し、濾過後、黒色固体を回収した。酢酸エチルで溶解させ、硫酸マグネシウムを加え、脱水処理後、濃縮を行い、カラムクロマトグラフィーによる分離精製を行うことで、樹脂(DMB-co-TeCl₂-OH)を0.4g得た。

得られた樹脂(DMB-co-TeCl₂-OH)について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、M_n:39800、M_w:62880、M_w/M_n:1.58であった。

得られた樹脂(DMB-co-TeCl₂-OH)について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される樹脂(DMB-co-TeCl₂-OH)の化学構造を有することを確認した。

δ(ppm) 9.0(2H, -OH)、6.4~7.0(2H, Ph-H)

[0401] [化136]



樹脂(DMB-co-TeCl₂-OH)

[0402] (製造例38) 樹脂(Re-co-Te)の合成

グローブボックス中で、100mL容器に四塩化テルル(7.54g、28mmol)を仕込み、レゾルシノール1.54g(14mmol)、四塩化炭素20mLを加え還流条件下で80℃、24時間反応を行った。得られた反応液にジクロロメタンを加えて洗浄し、ろ過して得られた固体を減圧乾

燥した。

続いて、300 ml 容器中にアスコルビン酸ナトリウム 13.0 g (66 mmol) を水 25 ml に溶解し、酢酸エチル 60 ml に溶解した前述の固体を滴下し、25℃、24時間反応した。反応後の溶液を酢酸エチルで15回抽出した後に、有機溶媒を留去し茶色固体を得た。

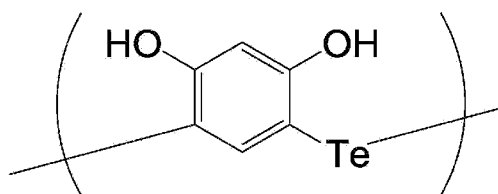
さらに、攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100 mLの容器に得られた茶色固体を入れ、酢酸エチル10 ml、銅粉13.0 g (60 mmol) を加えて還流条件下で80℃、24時間反応を行った。得られた反応液を2倍に濃縮し、クロロホルムに滴下して得られた沈殿物をろ過し乾燥して、黒茶色の樹脂 (Re-co-Te) 0.2 g (四塩化テルルに対して収率3%) を得た。

得られた樹脂 (Re-co-Te) について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 21500、 M_w : 41500、 M_w/M_n : 1.93であった。

得られた樹脂 (Re-co-Te) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される樹脂 (Re-co-Te) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.1 (2H, -OH)、6.1~7.0 (2H, Ph-H)

[0403] [化137]



樹脂 (Re-co-Te)

[0404] (製造例39) 樹脂 (DMB-co-TeCl₂-ADBAC) の合成

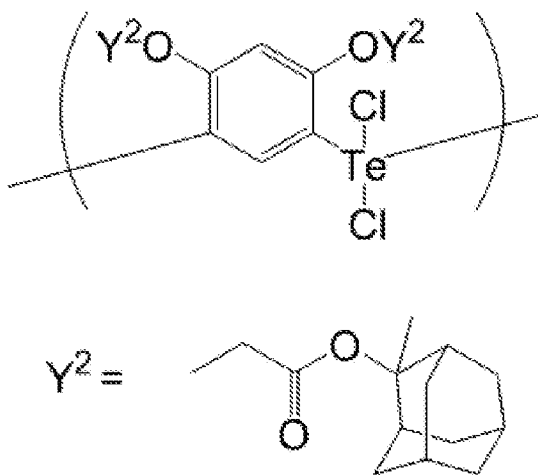
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200 mLの容器において、樹脂 (DMB-co-TeCl₂-OH) 3.7 g、炭酸カリウム0.30 g (22 mmol)、ブロモ酢酸-2-メチルアダマンタン-2-イル6

、3 g (22 mmol) を、N-メチルピロリドン50 ml に溶解させ、2時間攪拌した。攪拌後、更にブromo酢酸アダマンタン5.7 g (22 mmol) を加え、100℃にて24時間反応させた。反応終了後、1 N塩酸水溶液に滴下し、生じた黒色固体をろ別し、乾燥後、下記樹脂 (DMB-co-TeCl₂-ADBAC) を5.3 g 得た。

得られた樹脂 (DMB-co-TeCl₂-ADBAC) について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される樹脂 (DMB-co-TeCl₂-ADBAC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.5~7.2 (2H, Ph-H)、4.9~5.0 (4H, -CH₂-)、1.0~2.6 (34H, C-H/Adamantane of methylene and methine)

[0405] [化138]



化合物 (DMB-co-TeCl₂-ADBAC)

[0406] (製造例40) 樹脂 (Re-co-Te-ADBAC) の合成

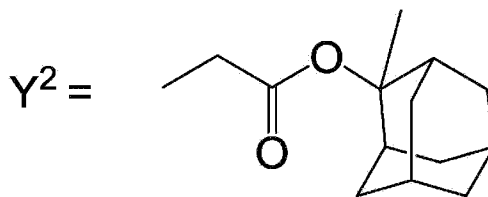
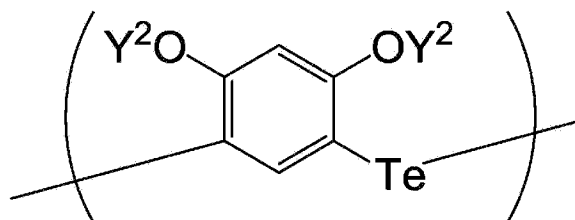
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積200 mLの容器において、樹脂 (Re-co-Te) 2.7 g、炭酸カリウム0.30 g (22 mmol)、テトラブチルアンモニウムブロマイド0.64 g (2 mmol) を、N-メチルピロリドン50 ml に溶解させ、2時間攪拌した。攪拌後、更にブromo酢酸-2-メチルアダマンタン-2-イル6.3 g (22 mmol)

）を加え、 100°C にて24時間反応させた。反応終了後、1 N塩酸水溶液に滴下し、生じた黒色固体をろ別し、乾燥後、下記樹脂（R e - c o - T e - A D B A C）を4.6 g得た。

得られた樹脂（R e - c o - T e - A D B A C）について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される樹脂（R e - c o - T e - A D B A C）の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.5~7.2 (2H, Ph-H)、4.9~5.0 (4H, $-\text{CH}_2-$)、1.0~2.6 (34H, C-H / Adamantane of methylene and methine)

[0407] [化139]



化合物（R e - c o - T e - A D B A C）

[0408] （製造例41）樹脂（D P E - c o - T e）の合成

グローブボックス中で、300 ml 容器に四塩化テルル（75 g、280 mmol）を仕込み、四塩化炭素100 ml、ジフェニルエーテル15 g（140 mmol）を加え還流条件下で 80°C 、24時間反応を行った。得られた反応液にジクロロメタンを加えて洗浄し、ろ過して得られた固体を減圧乾燥した。

続いて、1000 ml 容器中にアスコルビン酸ナトリウム130 g（66 mmol）を水250 mlに溶解し、酢酸エチル120 mlに溶解した前述

の固体を滴下し、25℃、24時間反応した。反応後の溶液を酢酸エチルで5回抽出した後に、有機溶媒を留去し茶色固体を得た。

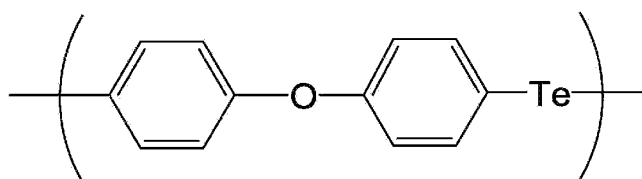
さらに、攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mLの容器に得られた茶色固体を入れ、酢酸エチル20mLを加えて溶、銅粉38.0g(600mmol)を加えて還流条件下で80℃、24時間反応を行った。得られた反応液を2倍に濃縮し、ヘキサンに滴下して得られた沈殿物をろ過し乾燥して、赤色の樹脂(DPE-co-Te)0.11gを得た。

得られた樹脂(DPE-co-Te)について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n: 1280$ 、 $M_w: 2406$ 、 $M_w/M_n: 1.88$ であった。

得られた樹脂(DPE-co-Te)について、上述の測定条件で、NMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記で示される樹脂(DPE-co-Te)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 6.9~8.8 (8H, Ph-H)

[0409] [化140]



樹脂(DPE-co-Te)

[0410] (製造例42) テルル含有コアシェル型ハイパーブランチポリマーの合成

200mLの容器にテルル3.2g(25mmol)とTHF25mLを加え攪拌し懸濁させ、氷冷下でメチルリチウム溶液(1mol/L、ジエチルエーテル溶液)30mLを滴下し、0℃、1時間攪拌した。さらに、クロロメチルスチレン6.1g(40mmol)を加え、さらに25℃、2時間攪拌し、反応させた。次に反応液の溶媒を留去し、減圧乾燥して、メチルテラニルスチレン2.0gを得た。

また、200mLの容器にテルル3.2g(25mmol)とTHF25mLを加え攪拌し懸濁させ、氷冷下でメチルリチウム溶液(1mol/L、

m o l) を水 1 5 0 m l に溶解して用いること以外は、製造例 4 1 と同様に操作することにより、黒茶色の樹脂 (R e - c o - T e) 5. 2 6 g (四塩化テルルに対して収率 7 7 %) を得た。

[0413] (合成例 1)

製造例 1 で得られた化合物 (B H P T) 3. 8 6 g (1 0 m o l %)、テトラエトキシシラン 1 4. 5 6 g (7 0 m o l %)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5. 5 6 g (2 0 m o l %)、アセトン 6 0 g を 3 0 0 m l のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0. 1 g を混合溶液に滴下した。添加後、8 5 °C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 2 4 0 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 2. 0 0 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 2 0 / 8 0 の溶媒比率として 1 4 0 °C における固形残物換算で 1 5 質量% となるように調整した。得られたポリマー (テルル含有ケイ素化合物) の G P C による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1 4 2 0 であった。

[0414] (合成例 1 - 2)

前記化合物 (B H P T) 3. 8 6 g (1 0 m o l %)、3- (イソシアナトプロピル) トリエトキシシラン 4. 9 4 g (2 0 m o l %)、テトラエトキシシラン 1 2. 4 8 g (6 0 m o l %)、エチレンビストリエトキシシラン 4. 1 5 g (1 0 m o l %)、アセトン 6 0 g を 3 0 0 m l のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0. 1 g を混合溶液に滴下した。添加後、8 5 °C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 2 4 0 分間反応させた。その後、反応溶液

を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1830 であった。

[0415]（合成例 2）

製造例 2 で得られた化合物（BHPT-ADBAC）7.98 g（10 mol %）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol %）、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g（20 mol %）、アセトン 70 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1660 であった。

[0416]（合成例 3）

製造例3で得られた化合物(BHPT-BOC) 5.85 g (10 mol %)、テトラエトキシシラン14.56 g (70 mol %)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g (20 mol %)、アセトン60 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー(テルル含有ケイ素化合物)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1550であった。

[0417] (合成例4)

製造例4で得られた化合物(BHPT-EE) 5.29 g (10 mol %)、テトラエトキシシラン14.56 g (70 mol %)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g (20 mol %)、アセトン60 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチル

エーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1650 であった。

[0418]（合成例 5）

製造例 5 で得られた化合物（Ph-BHPT）4.65 g（10 mol %）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol %）、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g（20 mol %）、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1500 であった。

[0419]（合成例 6）

製造例 6 で得られた化合物（CCHT）4.02 g（10 mol %）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol %）、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g（20 mol %）、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調

整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1400であった。

[0420]（合成例7）

製造例7で得られた化合物（CCHT-ADBAC）10.20g（10mol%）、テトラエトキシシラン14.56g（70mol%）、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g（20mol%）、アセトン60gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1800であった。

[0421] (合成例 8)

製造例 8 で得られた化合物 (TDP) 3.14 g (10 mol %)、テトラエトキシシラン 14.56 g (70 mol %)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g (20 mol %)、アセトン 50 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1410 であった。

[0422] (合成例 9)

製造例 9 で得られた化合物 (Ph-TDP) 4.66 g (10 mol %)、テトラエトキシシラン 14.56 g (70 mol %)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g (20 mol %)、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1490 であった。

[0423]（合成例 10）

製造例 10 で得られた化合物（Ph-BHPT-ADBAC）5.37 g（10 mol%）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol%）、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g（20 mol%）、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1690 であった。

[0424]（合成例 11）

製造例 11 で得られた化合物（TDP-ADBAC）7.26 g（10 mol%）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol%）、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g（20 mol%）、アセトン 70 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラー

にて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1820であった。

[0425]（合成例12）

製造例12で得られた化合物（Ph-TDP-ADBAC）8.79 g（10mol%）、テトラエトキシシラン14.56 g（70mol%）、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g（20mol%）、アセトン70 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子

量はポリスチレン換算でMw 1950であった。

[0426] (合成例13)

製造例13で得られた化合物(Ph-TDP-BOC) 6.66g (10mol%)、テトラエトキシシラン14.56g (70mol%)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g (20mol%)、アセトン60gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー(テルル含有ケイ素化合物)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1860であった。

[0427] (合成例14)

製造例14で得られた化合物(Ph-TDP-EE) 6.10g (10mol%)、テトラエトキシシラン14.56g (70mol%)、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g (20mol%)、アセトン60gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物の

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 1460 であった。

[0428]（合成例 15）

製造例 15 で得られた樹脂（R1-BHPT）12.16 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 2650 であった。

[0429]（合成例 16）

製造例 16 で得られた樹脂（R2-BHPT）8.80 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴

下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1950であった。

[0430]（合成例17）

製造例17で得られた樹脂（R1-BHPT-ADBAC）23.3g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン60gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1950であった。

[0431]（合成例18）

製造例 18 で得られた樹脂 (R2-BHPT-ADBAC) 18.19 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 4930 であった。

[0432] (合成例 19)

製造例 19 で得られた樹脂 (R1-BHPT-BOC) 18.46 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 2

0/80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 5420であった。

[0433]（合成例20）

製造例20で得られた樹脂（R2-BHPT-BOC）13.36g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテル20/80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 3400であった。

[0434]（合成例21）

製造例21で得られた樹脂（R1-BHPT-EE）15.48g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃

縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2830であった。

[0435]（合成例22）

製造例22で得られた樹脂（R2-BHPT-EE）12.08g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン70gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2510であった。

[0436]（合成例23）

製造例23で得られた樹脂（R1-Ph-BHPT）16.95g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン70gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合

溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw3460であった。

[0437]（合成例24）

製造例24で得られた樹脂（R2-Ph-BHPT）13.45g、テトラエトキシシラン14.56g、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw4160であった。

[0438]（合成例25）

製造例 25 で得られた樹脂 (R1-TDP) 9.95 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 2060 であった。

[0439] (合成例 26)

製造例 26 で得られた樹脂 (R2-TDP) 9.22 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶

媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2460であった。

[0440]（合成例27）

製造例27で得られた樹脂（R1-Ph-TDP）14.74 g、テトラエトキシシラン14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g、アセトン80 gを500 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 3310であった。

[0441]（合成例28）

製造例28で得られた樹脂（R2-Ph-TDP）13.95 g、テトラエトキシシラン14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g、アセトン80 gを500 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮

して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 3040 であった。

[0442] （合成例 29）

製造例 29 で得られた樹脂（R1-Ph-BHPT-ADBAC）23.30 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 4140 であった。

[0443] （合成例 30）

製造例 30 で得られた樹脂（R2-Ph-BHPT-ADBAC）23.94 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 80 g を 500 ml のフラスコに入れ

、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンが減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 4310であった。

[0444]（合成例31）

製造例31で得られた樹脂（R1-TDP-ADBAC）21.48 g、テトラエトキシシラン14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56 g、アセトン80 gを500 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンが減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGP

Cによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 4 5 2 0であった。

[0445] (合成例 3 2)

製造例 3 2 で得られた樹脂 (R 2 - T D P - A D B A C) 1 8. 0 5 g、テトラエトキシシラン 1 4. 5 6 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5. 5 6 g、アセトン 8 0 g を 5 0 0 m l のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0. 1 g を混合溶液に滴下した。添加後、8 5 °C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 2 4 0 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 2. 0 0 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 2 0 ／8 0 の溶媒比率として 1 4 0 °C における固形残物換算で 1 5 質量% となるように調整した。得られたポリマー (テルル含有ケイ素化合物) の G P C による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 2 5 6 0 であった。

[0446] (合成例 3 3)

製造例 3 3 で得られた樹脂 (R 1 - P h - T D P - A D B A C) 2 5. 7 0 g、テトラエトキシシラン 1 4. 5 6 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5. 5 6 g、アセトン 8 0 g を 5 0 0 m l のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0. 1 g を混合溶液に滴下した。添加後、8 5 °C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 2 4 0 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 2. 0 0 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ

ート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw3720であった。

[0447]（合成例34）

製造例34で得られた樹脂（R2-Ph-TDP-ADBAC）22.05g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw4410であった。

[0448]（合成例35）

製造例35で得られた樹脂（BHPT-co-ADTBA）13.50g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1g

を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2330であった。

[0449]（合成例36）

製造例36で得られた樹脂（TDP-co-ADTBA）12.38g、テトラエトキシシラン14.56g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン5.56g、アセトン80gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2330であった。

[0450]（合成例37）

製造例 37 で得られた樹脂 (DMB-co-TeCl₂-OH) 62.8 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 200 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 123330 であった。

[0451] (合成例 38)

製造例 38 で得られた樹脂 (Re-co-Te) 41.50 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 200 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメ

チルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量％となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 115530 であった。

[0452] （合成例 39）

製造例 39 で得られた樹脂（DMB-co-TeCl₂-ADBAC）45.0 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 200 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量％となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 131930 であった。

[0453] （合成例 40）

製造例 40 で得られた樹脂（Re-co-Te-ADBAC）45.0 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 200 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温ま

で冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量％となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 127910 であった。

[0454]（合成例 4 1）

製造例 4 1 で得られた樹脂（DPE-co-Te）24.0 g、テトラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 200 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトン減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量％となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で Mw 6930 であった。

[0455]（合成例 4 2）

製造例 4 2 で得られた Te 含有ハイパーブランチポリマー 58.0 g、テ

トラエトキシシラン 14.56 g、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 5.56 g、アセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマー（テルル含有ケイ素化合物）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 25130 であった。

[0456]（比較合成例 1）

β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン 8.34 g（30 mol %）、テトラエトキシシラン 14.56 g（70 mol %）、アセトン 60 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸 0.1 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 72.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。得られたポリマ

一のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1610であった。

[0457] (比較合成例2)

3-(イソシアナトプロピル)トリエトキシシラン3.15g(30mol%)、テトラエトキシシラン23.49g(60mol%)、エチレンビストリエトキシシラン(10mol%)、アセトン60gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメタンスルホン酸0.1gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート72.00gを加え、反応副生物であるエタノール、水、アセトンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 2030であった。

[0458] [実施例1]

(テルル含有レジスト下層膜形成用組成物の調製)

合成例1で得られたテルル含有ケイ素化合物の15質量%溶液160g、プロピレングリコールモノメチルエーテル640g、及び脱イオン水80gを加え、攪拌均一化した後、目開きが5nmのポリエチレン製のフィルターで毎分10mlの流速で1時間循環ろ過し、テルル含有レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0459] (光学定数の測定)

次に、前記テルル含有レジスト下層膜形成用組成物を清浄な容器に充填し、続いてスピンコーターを用いてシリコンウエハーに1500rpmで回転

塗布し、240℃で60秒間加熱して、膜厚35nmの塗布膜を作製した。
 そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長193nmでの屈折率（ n 値）及び光学吸光係数（ k 値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した。
 結果を下記表1に示す。

[0460] （有機下層膜形成用組成物の調製）

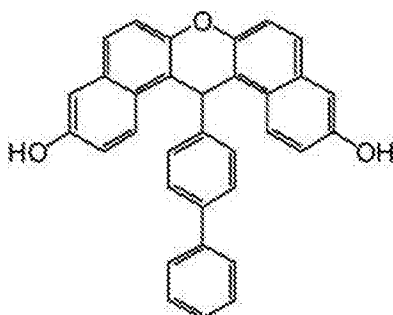
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mlの容器に、2,6-ナフタレンジオール（シグマアルドリッチ社製試薬）1.60g（10mmol）と、4-ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）1.82g（10mmol）と、メチルイソブチルケトン30mlとを仕込み、95%の硫酸5mlを加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。
 次に、反応液を濃縮し、純水50gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で示される目的化合物（BisN-1）3.05gを得た。

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

^1H -NMR：（ d -DMSO、内部標準TMS）

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

[0461] [化141]



(BisN-1)

[0462] 前記、得られた化合物 (B i s N - 1) 2. 0 g に乳酸エチル 18. 0 g を加え、均一溶液化した後、目開きが 5 n m のポリエチレン製のフィルターでろ過し、有機下層膜形成用組成物を調製した。

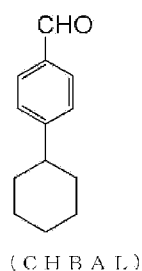
[0463] (フォトレジスト溶液の調製)

温度を制御できる内容積 5 0 0 m L の電磁攪拌装置付オートクレーブ (S U S 3 1 6 L 製) に、無水 H F 74. 3 g (3. 7 1 モル)、B F₃ 50. 5 g (0. 7 4 4 モル) を仕込み、内容物を攪拌し、液温を - 3 0 °C に保ったまま一酸化炭素により 2 M P a まで昇圧した。その後、圧力を 2 M P a、液温を - 3 0 °C に保ったまま、4 - シクロヘキシルベンゼン 57. 0 g (0. 2 4 8 モル) と n - ヘプタン 50. 0 g とを混合した原料を供給し、1 時間保った後、内容物を採取し氷の中に入れ、ベンゼンで希釈後、中和処理をして得られた油層をガスクロマトグラフィーで分析した。反応成績を求めたところ、4 - シクロヘキシルベンゼン転化率 1 0 0 %、4 - シクロヘキシルベンズアルデヒド選択率 9 7. 3 % であった。

単蒸留により目的成分を単離し、G C - M S で分析した結果、目的物の 4 - シクロヘキシルベンズアルデヒド (以下、「C H B A L」と示す) の分子量 1 8 8 を示した。すなわち、前記分子量は、島津製鉄所製社製 G C - M S

Q P 2 0 1 0 U l t r a を用いて測定した。また重クロロホルム溶媒中での ¹H - N M R のケミカルシフト値 (δ p p m, T M S 基準) は、1. 0 ~ 1. 6 (m, 1 0 H)、2. 6 (m, 1 H)、7. 4 (d, 2 H)、7. 8 (d, 2 H)、10. 0 (s, 1 H) であった。

[0464] [化142]



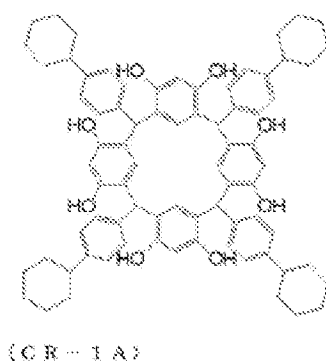
[0465] 十分乾燥し、窒素置換した、滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ (1 0 0 0 m L) に、窒素気流下で、関東

化学社製レゾルシノール（22 g、0.2 mol）と、前記4-シクロヘキシルベンズアルデヒド（46.0 g、0.2 mol）と、脱水エタノール（200 mL）を投入し、エタノール溶液を調製した。この溶液を攪拌しながらマントルヒーターで85℃まで加熱した。次いで濃塩酸（35%）75 mLを、滴下漏斗により30分間かけて滴下した後、引き続き85℃で3時間攪拌した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、淡黄色の目的粗結晶が生成し、これを濾別した。粗結晶をメタノール500 mLで2回洗浄し、濾別、真空乾燥させることにより、50 gの生成物（以下、「CR-1A」と示す。）を得た。

この生成物の構造は、LC-MSで分析した結果、分子量1121を示した。また重クロロホルム溶媒中での¹H-NMRのケミカルシフト値（ δ ppm, TMS基準）は0.8~1.9（m, 44 H）、5.5, 5.6（d, 4 H）、6.0~6.8（m, 24 H）、8.4, 8.5（m, 8 H）であった。

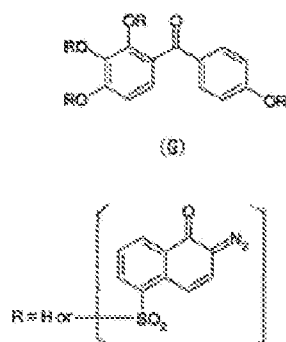
これらの結果から、得られた生成物を目的化合物（CR-1A）と同定した（収率91%）。

[0466] [化143]



[0467] 前記、得られた化合物（CR-1A）0.5 gに光活性化合物として、下記構造式（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））1.5 g、及び溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテル30 gを加え、均一溶液化した後、目開きが5 nmのポリエチレン製のフィルターでろ過し、フォトレジスト溶液を調製した。

[0468] [化144]



[0469] (ドライエッチング速度の測定)

前記テルル含有レジスト下層膜形成用組成物の溶液を、スピコーターを用いシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃1分間加熱し、テルル含有レジスト下層膜（膜厚100nm）を形成した。また、同様にスピコーターを持って、有機下層膜形成組成物（BisN-1の10質量%乳酸エチル溶液）をシリコンウエハー上に塗布し、有機下層膜を膜厚200nmで形成した。エッチングガスとしてO₂ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、テルル含有レジスト下層膜のドライエッチング速度の比較を行い、酸素系エッチングガスに対する耐性（酸素系ガス耐性）を評価した。

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスはRIE-10NR（サムコ製）：O₂を用いた。酸素系ガス（O₂ガス）耐性（〔本願レジスト下層膜〕／〔有機下層膜〕のエッチレート比）を下記表1に示す。本願レジスト下層膜を、有機下層膜と比較して、酸素系ガス（O₂ガス）耐性の高い材料として用いる場合、前記エッチレート比は1以下であることが必要であり、実用上0.5以下が好ましく、さらに好ましくは0.2以下であり、また、さらに好ましくは0.1以下である。

[0470] (レジストパターンニング試験)

シリコンウエハー上に、スピコーターを用いて、前記有機下層膜形成組成物を塗布し、有機下層膜を膜厚200nmで形成した。その上に前記テルル含有レジスト下層膜形成用組成物を塗布して240℃で60秒間加熱して

、膜厚 35 nm のテルル含有レジスト下層膜を作製した。続いて、前記フォトレジスト溶液をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で 110℃にて 60 秒間ベークし、膜厚 120 nm のフォトレジスト膜を形成した。

次いで、これらを ArF 液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C、NA1.30、σ0.98/0.65、35 度ダイポール偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク）で露光し、100℃で 60 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 30 秒間現像し、50 nm 1:1 のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。リソグラフィーが行われた後のレジストパターンを観察し、パターン裾形状においてラインの形状が矩形なものを「矩形」とし、ライン底部の太りを「不良」として評価した。結果を下記表 1 に示す。

[0471] [実施例 1-2]

合成例 1 で得られたテルル含有ケイ素化合物の代わりに合成例 1-2 で得られたテルル含有ケイ素化合物の 15 質量%溶液 160 g を使用した以外は実施例 1 と全く同じ方法で塗布膜を作製し、各種評価を行った。

[0472] [実施例 1-3]

合成例 1 で得られたテルル含有ケイ素化合物の 15 質量%溶液 160 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 640 g、架橋剤として、テトラメチロールグリコールウリル、及び脱イオン水 80 g を加え、攪拌均一化した後、目開きが 5 nm のポリエチレン製のフィルターで毎分 10 ml の流速で 1 時間循環ろ過し、テルル含有レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0473] [実施例 2~42]

合成例 1 で得られたテルル含有ケイ素化合物の代わりに合成例 2~42 で得られたテルル含有ケイ素化合物の 15 質量%溶液 160 g を使用した以外は実施例 1 と全く同じ方法で塗布膜を作製し、各種評価を行った。

[0474] [比較例 1]

合成例 1 で得られたテルル含有ケイ素化合物の代わりに比較合成例 1 で得

られたケイ素化合物の加水分解縮合物 1.5 質量%溶液 160 g を使用した以外は実施例 1 と全く同じ方法で塗布膜を作製し、各種評価を行った。

[0475] [比較例 2]

合成例 1 で得られたテルル含有ケイ素化合物の代わりに比較合成例 2 で得られたケイ素化合物の加水分解縮合物 1.5 質量%溶液 160 g を使用した以外は実施例 1 と全く同じ方法で塗布膜を作製し、各種評価を行った。

[0476]

[表1]

	屈折率	光学吸収係数	酸素系ガス	パターン
			耐性	形状
実施例1	1.72	0.25	0.01	矩形
実施例1-2	1.73	0.28	0.01	矩形
実施例1-3	1.81	0.52	0.01	矩形
実施例2	1.71	0.25	0.01	矩形
実施例3	1.72	0.26	0.02	矩形
実施例4	1.73	0.26	0.01	矩形
実施例5	1.76	0.3	0.04	矩形
実施例6	1.71	0.26	0.01	矩形
実施例7	1.7	0.26	0.01	矩形
実施例8	1.7	0.22	0.01	矩形
実施例9	1.75	0.28	0.03	矩形
実施例10	1.76	0.3	0.04	矩形
実施例11	1.7	0.22	0.01	矩形
実施例12	1.75	0.28	0.03	矩形
実施例13	1.71	0.22	0.01	矩形
実施例14	1.76	0.28	0.03	矩形
実施例15	1.73	0.28	0.01	矩形
実施例16	1.77	0.32	0.05	矩形
実施例17	1.79	0.33	0.06	矩形
実施例18	1.77	0.32	0.05	矩形
実施例19	1.77	0.31	0.04	矩形
実施例20	1.79	0.33	0.06	矩形
実施例21	1.77	0.31	0.04	矩形
実施例22	1.79	0.33	0.06	矩形
実施例23	1.8	0.33	0.07	矩形
実施例24	1.81	0.34	0.08	矩形
実施例25	1.78	0.31	0.05	矩形
実施例26	1.78	0.32	0.05	矩形
実施例27	1.8	0.33	0.06	矩形
実施例28	1.82	0.34	0.07	矩形
実施例29	1.8	0.33	0.07	矩形
実施例30	1.81	0.34	0.08	矩形
実施例31	1.78	0.31	0.05	矩形
実施例32	1.78	0.32	0.05	矩形
実施例33	1.8	0.33	0.06	矩形
実施例34	1.82	0.34	0.07	矩形
実施例35	1.75	0.29	0.03	矩形
実施例36	1.75	0.3	0.03	矩形
実施例37	1.7	0.28	0.01	矩形
実施例38	1.71	0.28	0.01	矩形
実施例39	1.72	0.28	0.01	矩形
実施例40	1.73	0.27	0.01	矩形
実施例41	1.72	0.28	0.01	矩形
実施例42	1.74	0.3	0.03	矩形
比較例1	1.56	0.05	0.02	不良
比較例2	1.57	0.06	0.02	不良

[0477] 表1からわかるようにテルル化合物を含む本発明の下層膜形成用組成物を用いた実施例は、屈折率、光学吸収係数、パターン矩形性に優れており、酸素系エッチングガスに対する耐性（酸素系ガス耐性）も実用上好ましい特性であることがわかる。

[0478] また、実施例36、41及び42との比較において4塩化テルルに対するテルル含有樹脂の収率を比較した。結果を下記表に示す。

[0479] [表2]

	対応する製造例	四塩化テルル1molに対するレゾルシノールの使用量	四塩化テルルに対する収率
実施例36	製造例36	0.5mol	3%
実施例41	製造例41	2mol	8%
実施例42	製造例42	3mol	77%

[0480] 表2からわかるように、ハロゲン化テルルとフェノール類とからテルル含有樹脂を得る反応では、ハロゲン化テルル1モルあたりフェノール類3モル以上を用いると、テルル含有樹脂が高収率で得られることが示された。

[0481] 更に、本願のテルルを含有したレジスト下層膜形成用組成物を用いることにより、レジストとのインターミキシングを起こさず、フッ素系のエッチングガスではレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有し、レジストパターンを本願レジスト下層膜に転写することができ、また酸素系エッチングガスに対してはエッチング耐性を示し、有機下層膜にレジストパターンを転写することができる。また、比較例に比べて矩形性の良好なパターンが得られることが示された。

[0482] 2016年4月28日に出願された日本国特許出願2016-091788号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

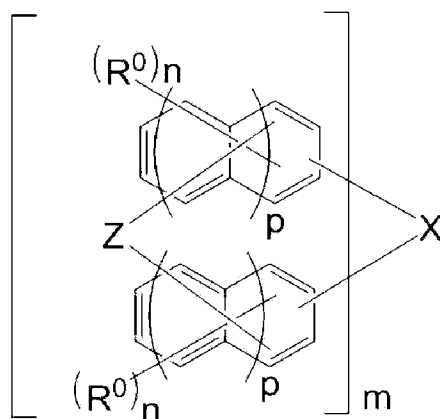
請求の範囲

[請求項1] テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物と、を含むレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項2] 前記ケイ素含有化合物が、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物又はその加水分解縮合物である請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項3] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（A-1）で示される請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]

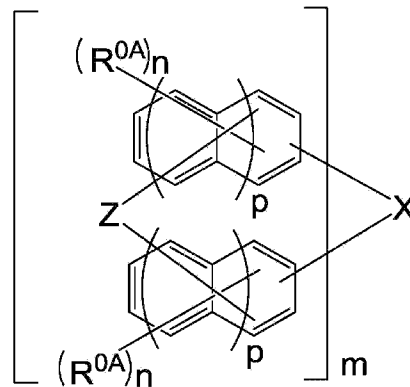


式（A-1）

（式（A-1）中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、R⁰は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、ハロゲン原子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～（5+2×p）の整数である。）

[請求項4] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（A-2）で示される請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



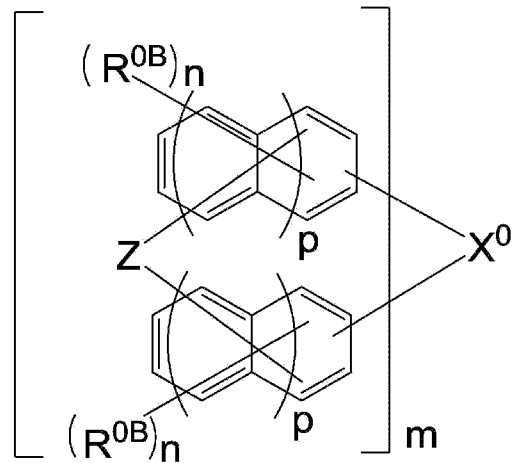
式 (A-2)

(式 (A-2) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であり、 R^0A は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、前記アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[請求項5]

前記テルルを含有する化合物が、下記式 (A-3) で示される請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



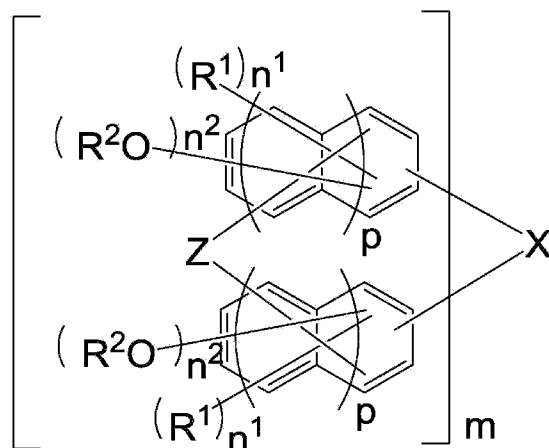
式 (A-3)

(式 (A-3) 中、 X^0 は、テルルを含む炭素数0～30の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^{0B} は、各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[請求項6]

前記テルルを含有する化合物が、下記式 (1A) で示される請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化4]



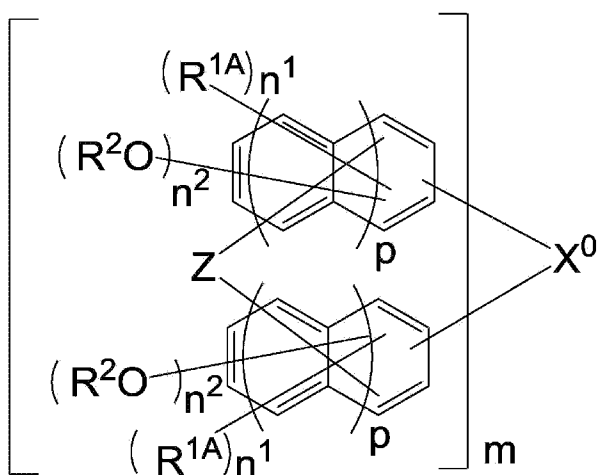
式 (1A)

(式 (1A) 中、X、Z、m、pは前記式 (A-1) と同義であり、 R^1 は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニト

ロ基、アミノ基、炭素原子数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 30 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、該アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、 n^1 は各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数であり、 n^2 は各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。但し、少なくとも一つの n^2 は $1 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。)

[請求項7] 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (1 B) で示される請求項 4 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化5]



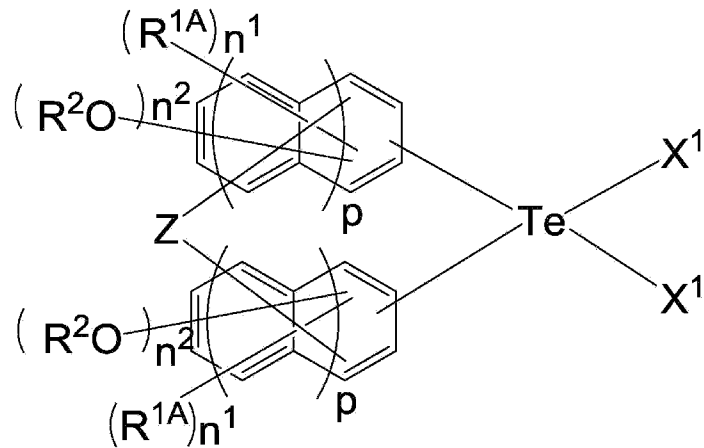
式 (1 B)

(式 (1 B) 中、 X^0 、Z、 m 、 p は前記式 (A-3) と同義であり、 R^{1A} は、各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はハロゲン原子であり、 R^2 は、各々独立して、水素原子、酸架橋性反応基又は酸解離性反応基であり、 n^1 は各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数であり、 n^2 は各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。但し、少なくとも一つの n^2 は $1 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。)

[請求項8] 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (2 A) で示される請求項

7に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化6]

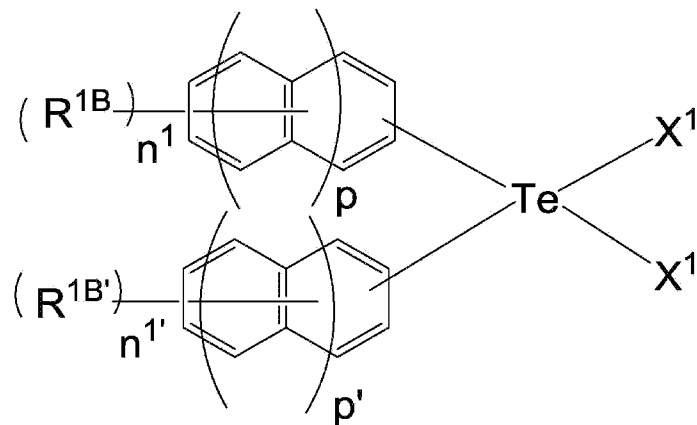


式(2A)

(式(2A)中、Z、 R^{1A} 、 R^2 、p、 n^1 、 n^2 は前記式(1B)と同義であり、 X^1 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子である。)

[請求項9] 前記テルルを含有する化合物が、下記式(2A')で示される請求項8に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化7]



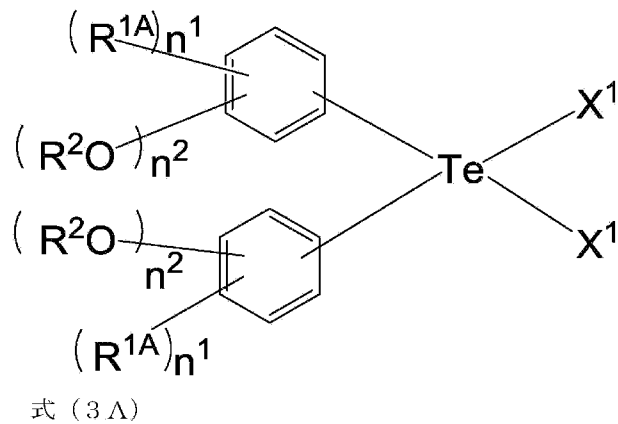
式(2A')

(式(2A')中、 R^{1B} 及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 X^1

は前記式 (2 A) の X^1 と、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式 (2 A) の n^1 と、 p 及び p' は前記式 (2 A) の p と同義であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。))

[請求項10] 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (3 A) で示される請求項 7 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

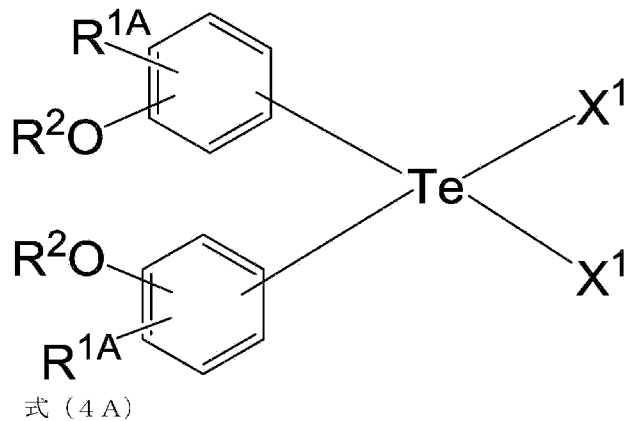
[化8]



(式 (3 A) 中、 R^{1A} 、 R^2 、 X^1 、 n^1 、 n^2 は前記式 (2 A) と同義である。)

[請求項11] 前記テルルを含有する化合物が、下記式 (4 A) で示される請求項 10 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

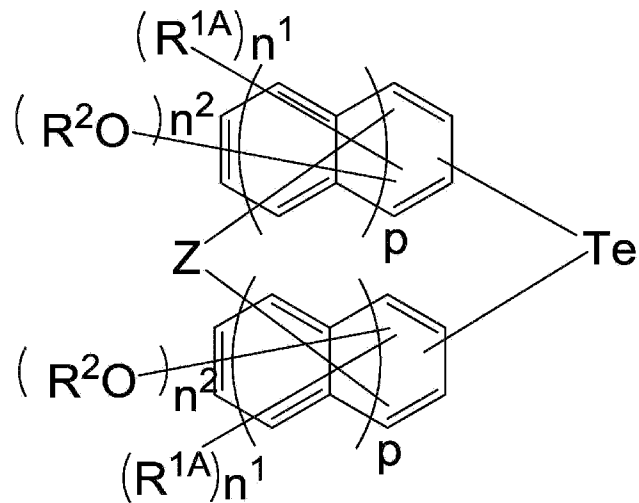
[化9]



(式 (4 A) 中、 R^{1A} 、 R^2 、 X^1 は前記式 (3 A) と同義である。)

[請求項12] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（2 B）で示される請求項6に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化10]

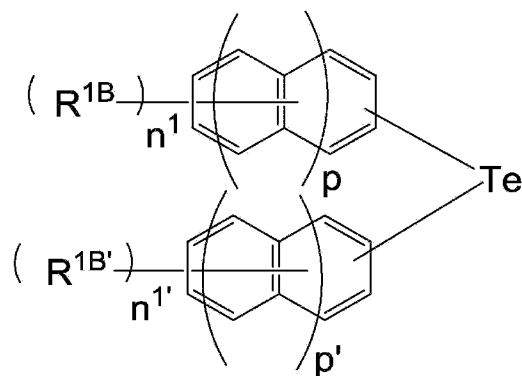


式（2 B）

（式（2 B）中、Z、 R^{1A} 、 R^2 、p、 n^1 、 n^2 は前記式（1 B）と同義である。）

[請求項13] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（2 B'）で示される請求項12に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化11]



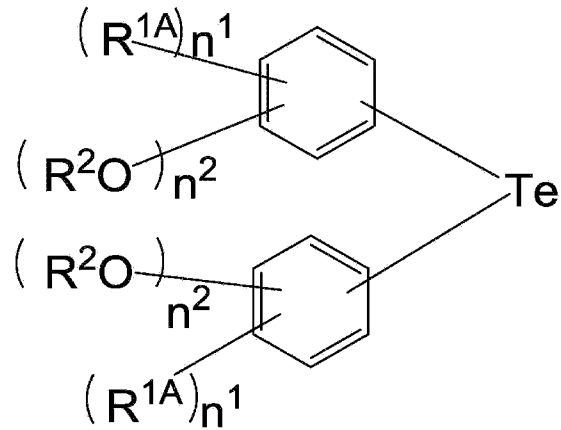
式（2 B'）

（式（2 B'）中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は前記式（2 B）の n^1 と、p及びp'は前記式（2 B）

の p と同義であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。）

[請求項14] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（3 B）で示される請求項 1 2 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化12]

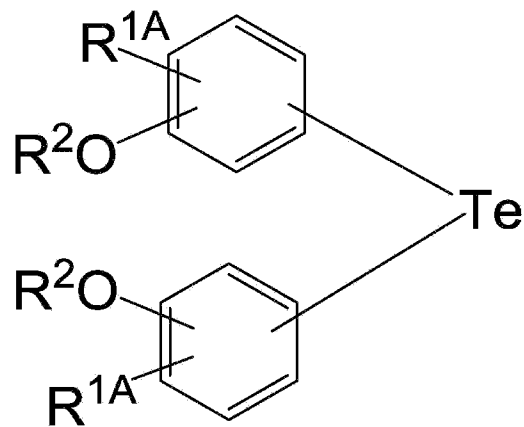


式（3 B）

（式（3 B）中、 R^{1A} 、 R^2 、 n^1 、 n^2 は前記式（2 B）と同義である。）

[請求項15] 前記テルルを含有する化合物が、下記式（4 B）で示される請求項 1 4 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化13]



式（4 B）

（式（4 B）中、 R^1 、 R^2 、 X^1 は前記式（3 B）と同義である。）

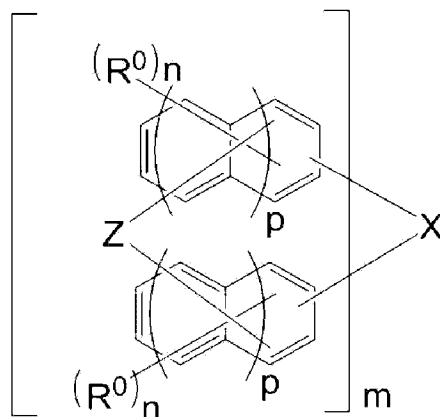
[請求項16] 前記テルルを含有する化合物は、前記 R^2 として、少なくとも一つ

の酸解離性反応基を有する請求項 6～8, 10～12, 14～15 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項17] 前記テルルを含有する化合物は、前記 R^2 が全て水素原子である請求項 6～8, 10～12, 14～15 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項18] 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A-1) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である請求項 1～2 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化14]

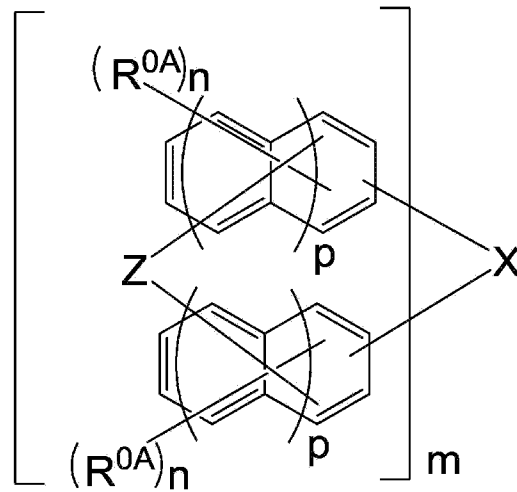


式 (A-1)

(式 (A-1) 中、X は、テルルを含む炭素数 0～60 の $2m$ 価の基であり、Z は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^0 は、各々独立して、酸素原子を含む 1 価の基、硫黄原子を含む 1 価の基、窒素原子を含む 1 価の基、炭化水素基、ハロゲン原子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、 m は、1～4 の整数であり、 p は、各々独立して 0～2 の整数であり、 n は、各々独立して $0 \sim (5 + 2 \times p)$ の整数である。)

[請求項19] 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A-2) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である請求項 1～2 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化15]



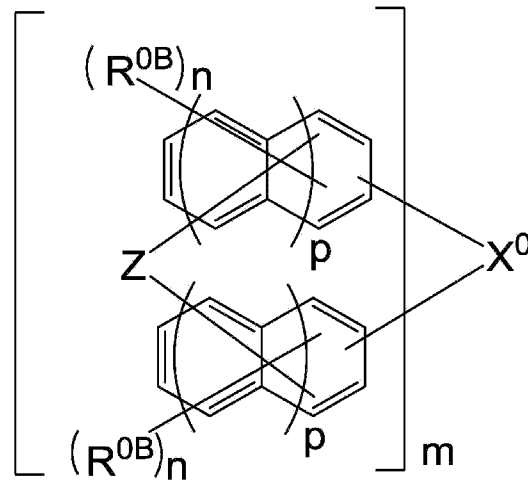
式 (A-2)

(式 (A-2) 中、Xは、テルルを含む炭素数0～60の2m価の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子、単結合又は無架橋であり、 R^0A は、各々独立して、炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基、炭素原子数6～40のアリール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで、前記アルキル基、該アルケニル基及び該アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[請求項20]

前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (A-3) で示される化合物に由来する構成単位を含む樹脂である請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化16]



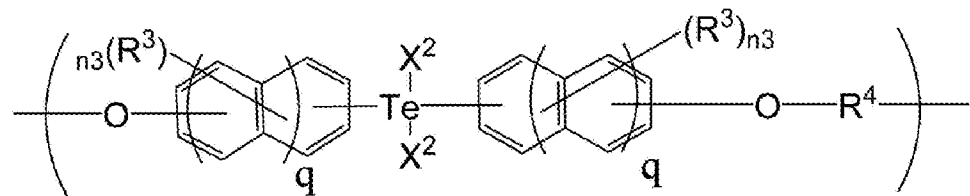
式 (A-3)

(式 (A-3) 中、 X^0 は、テルルを含む炭素数0～30の2m個の基であり、Zは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であり、 R^{0B} は、各々独立して、酸素原子を含む1個の基、硫黄原子を含む1個の基、窒素原子を含む1個の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、mは、1～4の整数であり、pは、各々独立して0～2の整数であり、nは、各々独立して0～(5+2×p)の整数である。)

[請求項21]

前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B1-M) で示される構成単位を含む樹脂である請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化17]

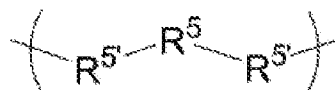


式 (B1-M)

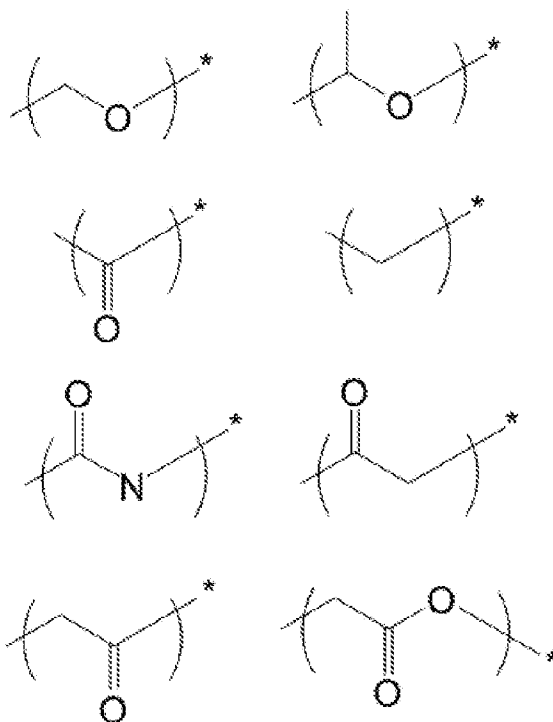
(式 (B1-M) 中、 X^2 は、各々独立して酸素原子を含む1個の基、硫黄原子を含む1個の基、窒素原子を含む1個の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1個の基、硫黄原子を含む1個の基、窒素原子を含む1個の基

、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4 + 2 × q)である。 R^4 は、単結合又は下記一般式(5)で示されたいずれかの構造である。)

[化18]



一般式(5)



式(5')

(一般式(5)中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5')中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

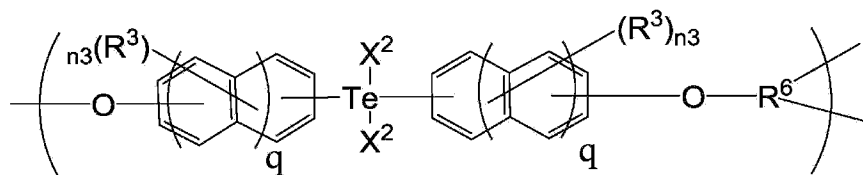
[請求項22]

前記テルルを含有する樹脂は、前記 R^4 が前記一般式(5)で示さ

れたいずれかの構造である請求項 2 1 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項23] 前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B 2 - M') で示される構成単位を含む樹脂である請求項 2 1 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

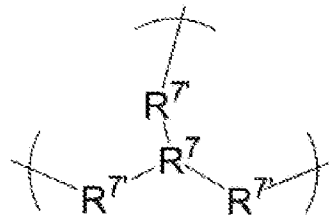
[化19]



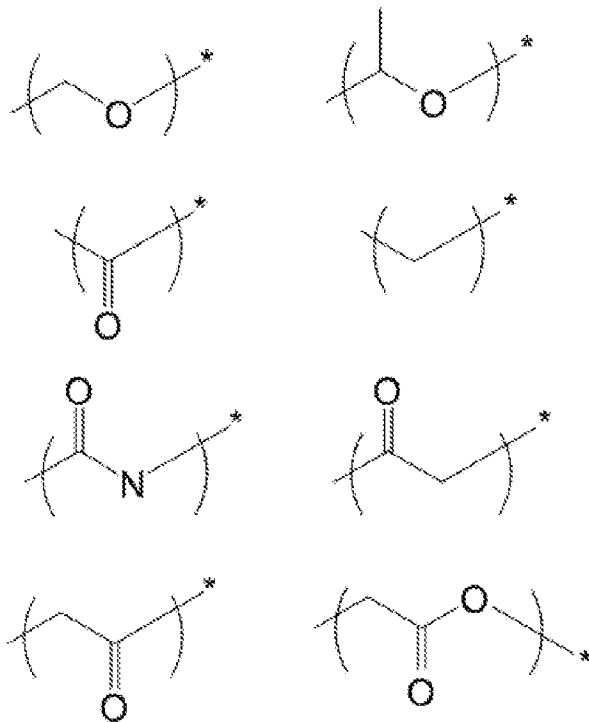
式 (B 2 - M')

(式 (B 2 - M') 中、X²、R³、q、n³は式 (B 1 - M) と同義であり、R⁶は、下記一般式 (6) で示されたいずれかの構造である。)

[化20]



一般式(6)



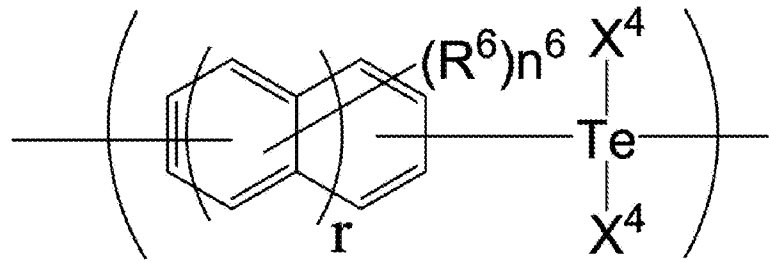
式(6')

(一般式(6)中において、 R^7 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{7'}$ は各々独立して、前記式(6')のいずれかである。式(6')中において、*は R^7 に接続していることを表す。)

[請求項24]

前記テルルを含有する樹脂が、下記式(C1)で示される構成単位を含む樹脂である請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化21]



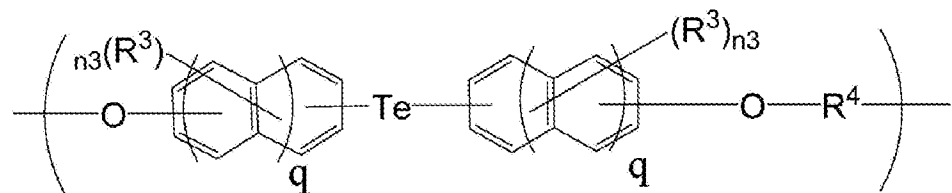
式 (C1)

(式 (C1) 中、 X^4 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子、又はハロゲン原子であり、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

[請求項25]

前記テルルを含有する樹脂が、下記式 (B3-M) で示される構成単位を含む樹脂である請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

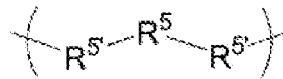
[化22]



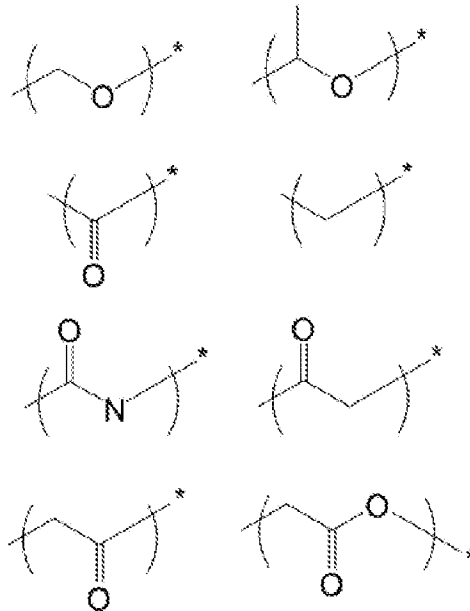
式 (B3-M)

(式 (B3-M) 中、 R^3 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 q は0～2の整数であり、 n^3 は0～(4+2× q)である。 R^4 は、単結合又は下記一般式 (5) で示されたいずれかの構造である。)

[化23]



一般式(5)



式(5')

(一般式(5) 中において、 R^5 は、置換又は無置換の炭素数1～20の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{5'}$ は各々独立して、前記式(5')のいずれかである。式(5') 中において、*は R^5 に接続していることを表す。式(5') 中において、*は R^5 に接続していることを表す。)

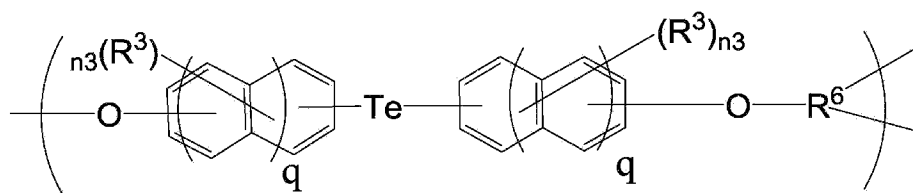
[請求項26]

前記テルルを含有する樹脂は、前記 R^4 が前記一般式(5)で示されたいずれかの構造である請求項24に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項27]

前記テルルを含有する樹脂が、下記式(B4-M')で示される構成単位を含む樹脂である請求項24に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

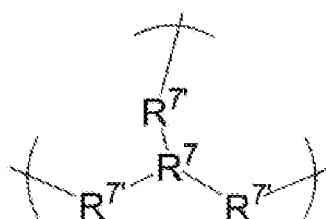
[化24]



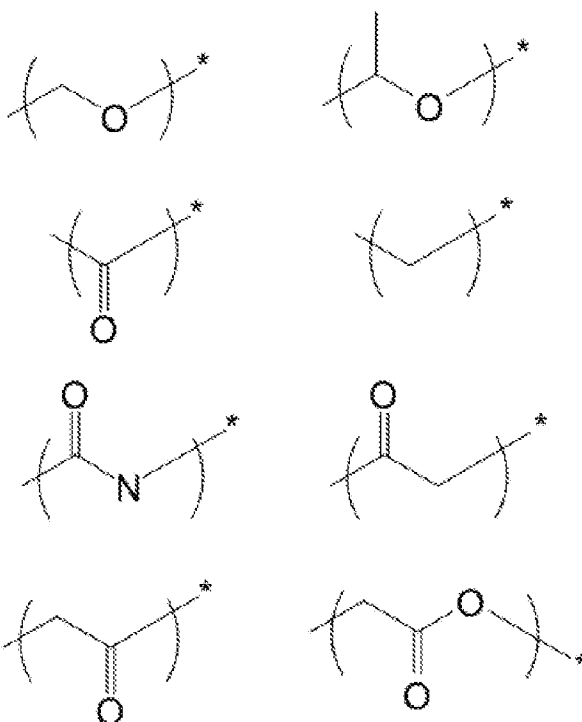
式 (B 4 - M')

(式 (B 4 - M') 中、 R^3 、 q 、 n^3 は式 (B 3 - M) と同義であり、 R^6 は、下記一般式 (6) で示されたいずれかの構造である。)

[化25]



一般式(6)



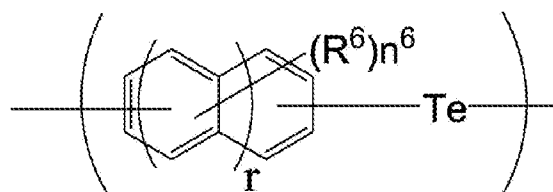
式(6')

(一般式 (6) 中において、 R^7 は、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 2

0の直鎖状、炭素数3～20の分岐状若しくは炭素数3～20の環状のアルキレン基、或いは、置換又は無置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^{7'}$ は各々独立して、前記式(6')のいずれかである。式(6')中において、*は R^7 に接続していることを表す。
)

[請求項28] 前記テルルを含有する樹脂が、下記式(C2)で示される構成単位を含む樹脂である請求項1～2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化26]



式(C2)

(式(C2)中、 R^6 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 r は0～2の整数であり、 n^6 は2～(4+2× r)である。)

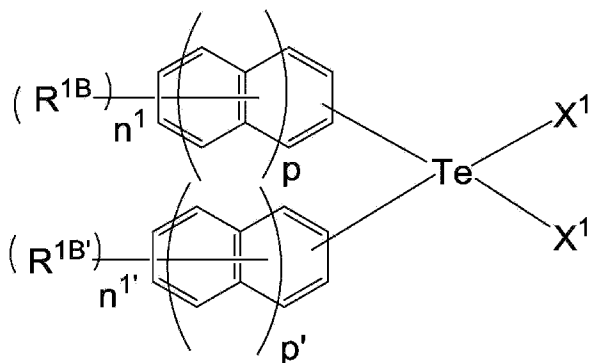
[請求項29] 溶媒を更に含むことを特徴とする請求項1～請求項28のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項30] 酸を更に含有する請求項1～請求項29のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項31] 酸架橋剤を更に含有する請求項1～請求項30のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項32] 下記式(2A')で表わされる、化合物。

[化27]



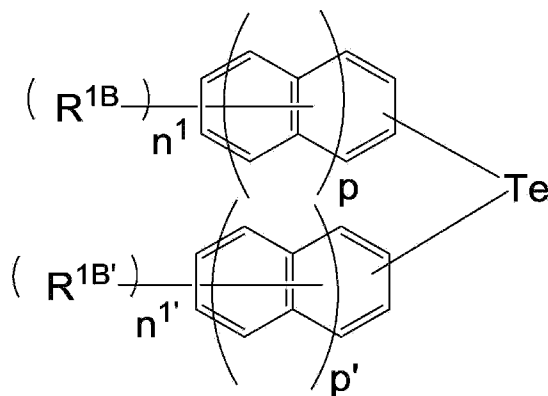
式(2A')

(式(2A')中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 p 及び p' は、各々独立して0~2の整数であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は、各々独立して、0~ $(5+2\times p)$ 、又は0~ $(5+2\times p')$ の整数であり、 X^1 は、各々独立して酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基、水素原子又はハロゲン原子であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[請求項33]

下記式(2B')で表わされる、化合物。

[化28]



式(2B')

(式(2B')中、 R^{1B} 、及び $R^{1B'}$ は各々独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、水酸基又は水酸基の水素

原子が酸架橋性反応基又は酸解離性反応基で置換された基であり、 p 、及び p' は、各々独立して $0 \sim 2$ の整数であり、 n^1 及び $n^{1'}$ は、各々独立して、 $0 \sim (5 + 2 \times p)$ 、又は $0 \sim (5 + 2 \times p')$ の整数であり、 R^{1B} と $R^{1B'}$ 、 n^1 と $n^{1'}$ 、 p と p' 、 R^{1B} の置換位置と $R^{1B'}$ の置換位置、のうち少なくとも一つは異なる。)

[請求項34] ハロゲン化テルルとフェノール類とを反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることによる、請求項8～15、及び請求項24、28のいずれか一項に記載のテルルを含有する化合物の製造方法。

[請求項35] ハロゲン化テルルとフェノール類とを、ハロゲン化テルル1モルあたりフェノール類0.4～1.2モルで反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることによる、請求項34に記載の製造方法。

[請求項36] ハロゲン化テルルとフェノール類 [I] とを反応させ、反応終了後に、フェノール類 [II] を追加反応させることによる請求項34に記載の製造方法であって、フェノール類 [I] とフェノール類 [II] とが異なる製造方法。

[請求項37] ハロゲン化テルルとフェノール類とから請求項8～15、24及び28のいずれか一項に記載のテルル含有樹脂を得る反応で、ハロゲン化テルル1モルあたりフェノール類3モル以上を用いる製造方法。

[請求項38] 前記ケイ素含有化合物が、下記式 (D1) 及び (D2) からなる群より選ばれた少なくとも一種の加水分解性オルガノシラン、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物である請求項1～請求項31のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。



(式 (D1) 中、 R^3 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハ

ロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、アルケニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、又はシアノ基を有する有機基；或いは、それらの組み合わせを表し、且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R⁴はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、a は 0～3 の整数を表す。
)

式 (D 2) : $[(R^5)_c Si(R^6)_{4-c}]_2 Y_b$

(式 (D 2) 中、R⁵はアルキル基を表し、R⁶はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン基を表し、Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、b は 0 又は 1 の整数を表し、c は 0 又は 1 の整数を表す。)

[請求項39] 請求項 1～請求項 31 及び請求項 38 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたリソグラフィー用下層膜。

[請求項40] 基板上に、請求項 1～請求項 31 及び請求項 38 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、少なくとも 1 層のフォトレジスト層を形成した後、該フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行うことを含む、パターン形成方法。

[請求項41] 基板上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、前記有機下層膜上に、請求項 1～請求項 31 及び請求項 38 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを

形成し、前記上層レジストパターンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記有機下層膜をマスクにして前記基板にエッチングでパターンを転写することを含むパターン形成方法。

[請求項42] 基板上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、前記有機ハードマスク上に、請求項1～請求項31及び請求項38のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層膜上に、上層レジスト膜組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、前記上層レジスト膜に上層レジストパターンを形成し、前記上層レジストパターンをマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクにエッチングでパターンを転写し、パターンが転写された前記有機ハードマスクをマスクにして前記基板にエッチングでパターンを転写することを含むパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, C08G77/58(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, C08G79/00, G03F7/20, G03F7/26, C08G77/58

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	K.K.VERMA;SUNIL VERMA, Studies on some unsymmetrical bis(hydroxyaryl) tellurium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A; Physical Sciences, 2005 Nen, 2005/75/3, pages 171 to 175	32,34-36 33,37
A	JP 52-19516 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 February 1977 (14.02.1977), claims (Family: none)	1-31,38-42
A	JP 2-39156 A (Fujitsu Ltd.), 08 February 1990 (08.02.1990), claim 3 (Family: none)	1-31,38-42

☒ 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

"I" 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
10 July 2017 (10.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-48831 A (Sony Corp.), 20 February 1998 (20.02.1998), claims 1, 6 (Family: none)	1-31, 38-42
A	JP 2015-197596 A (JSR Corp.), 09 November 2015 (09.11.2015), claim 8 (Family: none)	1-31, 38-42
P,A	WO 2017/033943 A1 (Kansai University), 02 March 2017 (02.03.2017), paragraphs [0333] to [0421] (Family: none)	32-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017090

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017090

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 52-19516 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 February 1977 (14.02.1977), claims; example 1 (Family: none)

Claims are classified into the following five inventions.

(Invention 1) claims 1-31, 38-42

Since claims 1-31 and 38-42 have a special technical feature that is "a resist underlayer film forming composition which contains a silicon-containing compound and a compound containing tellurium or a resin containing tellurium", claims 1-31 and 38-42 are placed in Invention 1.

(Invention 2) claim 32

Claim 32 and claim 1 placed in Invention 1 have a common technical feature that is "a compound containing tellurium".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claim 32 is not dependent on claim 1.

In addition, claim 32 has no relationship such that said claim 32 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 32 cannot be classified into Invention 1.

In addition, since claim 32 has a special technical feature that is "a compound represented by formula (2A')", claim 32 is placed in Invention 2.

(Invention 3) claim 33

Claim 33, claim 1 placed in Invention 1 and claim 32 placed in Invention 2 have a common technical feature that is "a compound containing tellurium".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claim 33 is not dependent on either claim 1 or 32.

In addition, claim 33 has no relationship such that said claim 33 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1 or 2.

Therefore, claim 33 cannot be classified into either Invention 1 or Invention 2.

In addition, since claim 33 has a special technical feature that is "a compound represented by formula (2B')", claim 33 is placed in Invention 3.

(Invention 4) claims 34-36

Claims 34-36, claim 1 placed in Invention 1, claim 32 placed in Invention 2 and claim 33 placed in Invention 3 have a common technical feature that is "a compound containing tellurium".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017090

In addition, since the invention of claims 34-36 relates to "a method for producing a compound containing tellurium" and does not relate to "a resist underlayer film forming composition", claims 34-36 do not include all the invention-specifying features of the invention of claim 1.

Further, claims 34-36 are not dependent on either claim 32 or claim 33.

Further, claims 34-36 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1, 2 or 3.

Therefore, claims 34-36 cannot be classified into any one of Inventions 1, 2 and 3.

In addition, since claims 34-36 have a special technical feature that is "a method for producing a compound containing tellurium set forth in one of claims 8-15 and claims 24 and 28, wherein a halogenated tellurium and a phenol are reacted with each other, and after the completion of this reaction, a phenol is additionally reacted with the reaction product", claims 34-36 are placed in Invention 4.

(Invention 5) claim 37

Claim 37, claim 1 placed in Invention 1, claim 32 placed in Invention 2, claim 33 placed in Invention 3 and claim 34 placed in Invention 4 have a common technical feature that is "a compound containing tellurium".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

In addition, since the invention of claim 37 relates to "a method for obtaining a tellurium-containing resin" and does not relate to "a resist underlayer film forming composition", claim 37 does not include all the invention-specifying features of the invention of claim 1.

Further, claim 37 is not dependent on any one of claims 32, 33 and 34.

Further, claim 37 has no relationship such that said claim 37 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1, 2, 3 or 4.

Therefore, claim 37 cannot be classified into any one of Inventions 1, 2, 3 and 4.

In addition, since claim 37 has a special technical feature that is "a production method which uses 3 moles or more of a phenol per 1 mole of a halogenated tellurium in a reaction for obtaining a tellurium-containing resin set forth in one of claims 8-15, 24 and 28 from the halogenated tellurium and the phenol", claim 37 is placed in Invention 5.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, C08G77/58(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03F7/11, C08G79/00, G03F7/20, G03F7/26, C08G77/58			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A A	K. K. VERMA;SUNIL VERMA, Studies on some unsymmetrical bis(hydroxyaryl) tellurium(IV), Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A; Physical Sciences, 2005年, 2005/75/3, 171-175 頁 JP 52-19516 A (旭化成工業株式会社) 1977.02.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	32, 34-36 33, 37 1-31, 38-42	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 10.07.2017		国際調査報告の発送日 18.07.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 川口 真隆	2H 3809
		電話番号 03-3581-1101	内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-39156 A (富士通株式会社) 1990. 02. 08, 特許請求の範囲 (3) (ファミリーなし)	1-31, 38-42
A	JP 10-48831 A (ソニー株式会社) 1998. 02. 20, [請求項 1] [請求項 6] (ファミリーなし)	1-31, 38-42
A	JP 2015-197596 A (J S R株式会社) 2015. 11. 09, [請求項 8] (ファミリーなし)	1-31, 38-42
PA	WO 2017/033943 A1 (学校法人関西大学) 2017. 03. 02, [0333]~[0421] (ファミリーなし)	32-37

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ 参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 JP 52-19516 A (旭化成工業株式会社) 1977.02.14, 特許請求の範囲、実施例 1 (ファミリーなし)

請求の範囲は、以下の 5 つの発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1-31, 38-42

請求項 1-31, 38-42 は、「テルルを含有する化合物又はテルルを含有する樹脂と、ケイ素含有化合物と、を含むレジスト下層膜形成用組成物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 32

請求項 32 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、「テルルを含有する化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 32 は、請求項 1 の従属請求項ではない。また、請求項 32 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 32 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 32 は、「式 (2 A ‘) で表される化合物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 33

請求項 33 は、発明 1 に区分された請求項 1 及び発明 2 に区分された請求項 32 と、「テルルを含有する化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 33 は、請求項 1 及び 32 のいずれの従属請求項ではない。また、請求項 33 は、発明 1 又は 2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 33 は発明 1 及び 2 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 33 は、「式 (2 B ‘) で表される化合物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。

(発明 4) 請求項 34-36

請求項 34-36 は、発明 1 に区分された請求項 1 及び発明 2 に区分された請求項 32、発明 3 に区分された請求項 33 と、「テルルを含有する化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 34-36 は、「テルルを含有する化合物の製造方法」の発明であって、「レジスト下層膜用形成組成物」ではないため、請求項 1 に係る発明の発明特定事項を全て含んでいない。また、請求項 32、33 のいずれの従属請求項ではない。また、請求項 34-36 は、発明 1 又は 2、3 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 34-36 は発明 1 及び 2、3 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 34-36 は、「ハロゲン化テルルとフェノール類とを反応させ、反応終了後に、フェノール類を追加反応させることによる請求項 8～15、及び請求項 24、28 のいずれか一項に記載のテルルを含有する化合物の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 4 に区分する。

(発明 5) 請求項 37

請求項 37 は、発明 1 に区分された請求項 1 及び発明 2 に区分された請求項 32、発明 3 に区分された請求項 33、発明 4 に区分された請求項 34 と、「テルルを含有する化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 37 は、「テルル含有樹脂を得る製造方法」の発明であって、「レジスト下層膜用形成組成物」ではないため、請求項 1 に係る発明の発明特定事項を全て含んでいない。また、請求項 32、33、34 のいずれの従属請求項ではない。また、請求項 37 は、発明 1 又は 2、3、4 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 37 は発明 1 及び 2、3、4 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 37 は、「ハロゲン化テルルとフェノール類とから請求項 8～15、24 及び 28 のいずれか一項に記載のテルル含有樹脂を得る反応で、ハロゲン化テルル 1 モルあたりフェノール類 3 モル以上を用いる製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 5 に区分する。