I752001

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I752001 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：105143199 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C07C39/14 (2006.01)* *C07C39/15 (2006.01)*
C08G8/02 (2006.01) *G02B1/04 (2006.01)*
G03F7/023 (2006.01) *G03F7/038 (2006.01)*
G03F7/039 (2006.01) *G03F7/11 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/26 (2006.01)*

(30)優先權：2015/12/25 日本 2015-254433

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：樋田匠 TOIDA, TAKUMI (JP) ；佐藤 SATO, TAKASHI (JP) ；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	200715055A	TW	201321362A
TW	201500351A	JP	62-289536A
WO	2014/137485A1	WO	2015/137486A1

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 277 頁

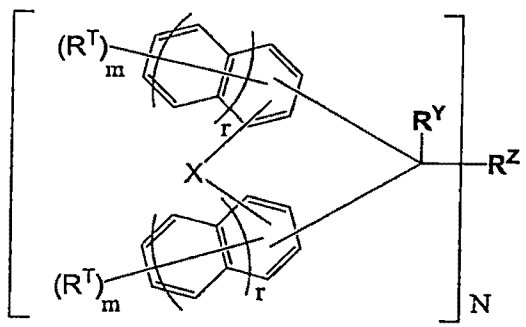
(54)名稱

化合物、樹脂、組成物、阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法

(57)摘要

本發明係使用以下述式(0)表示的化合物。

【化１】



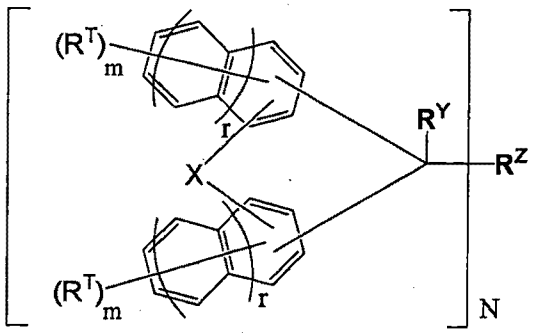
(0)

(式(0)中，R^Y 為碳數 1~30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數 6~30 之芳基，R^Z 為碳數 1~60 之 N 價之基或單鍵，R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1~30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6~40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2~30 之烯基、可具有取代基之碳數 1~30 之烷氧基、

鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，X 表示氧原子、硫原子或無交聯，m 各自獨立為 0~9 之整數，在此，m 之至少 1個為 1~9 之整數，N 為 1~4 之整數，在此，N 為 2 以上之整數的情形時，N 個之[ ]內的結構式可相同或相異，r 各自獨立為 0~2 之整數)。

The invention provides a compound represented by the following formula (O),

[Formula 1]



(O)

(in formula (O), R^Y represents a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 30 carbon atoms or an aryl group having 6 to 30 carbon atoms; R^Z represents a N-valent group having 1 to 60 carbon atoms or a single bond; R^T each independently represents an alkyl group having 1 to 30 carbon atoms which may have substitution, an aryl group having 6 to 40 carbon atom which may have substitution, an alkenyl group having 2 to 30 carbon atoms which may have substitution, an alkoxy group having 1 to 30 carbon atoms which may have substitution, a halogen atom, a nitro group, an amino group, a cyano group, a thiol group, a hydroxyl group, or a group in which the hydrogen atom of an hydroxyl group is substituted with an acid-dissociable group, wherein said alkyl, alkenyl and aryl groups may contain an ether bond, a ketone bond or an ester bond, and wherein at least one R^T is a hydroxyl group or a group in which the hydrogen atom of an hydroxyl group is substituted with an acid-dissociable group; X represents an oxygen atom, a sulfur atom or does not crosslink; m each independently represents an integer of 0 to 9, wherein at least one m is an integer of 1 to 9; N is an integer of 1 to 4, wherein when N is an integer of 2 or greater, the structural formulae included in N [ ]'s may be the same or different; and r each independently represents an integer of 0 to 2.).

公告本

I752001

發明摘要

※申請案號：105143199

※申請日：105年12月26日　※IPC分類：C07C 39/14 (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01)
C08G 8/02 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

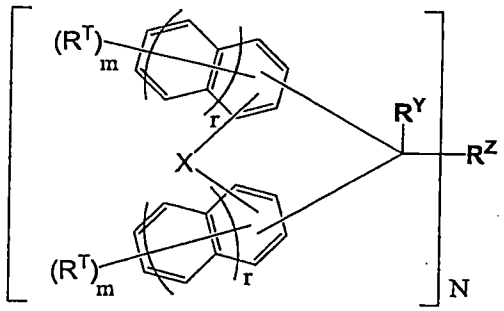
化合物、樹脂、組成物、阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法

Compound, resin, composition, method for forming resist pattern, and method for forming circuit pattern

【中文】

本發明係使用以下述式(0)表示的化合物。

【化1】



(0)

(式(0)中，R^Y為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數6～30之芳基，

R^Z為碳數1～60之N價之基或單鍵，

R^T各自獨立為可具有取代基之碳原子數1～30之烷基、可具有取代基之碳原子數6～40之芳基、可具有取代基之碳原子數2～30之烯基、可具有取代基之碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或

羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T之至少1個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X表示氧原子、硫原子或無交聯，

m各自獨立為0～9之整數，在此，m之至少1個為1～9之整數，

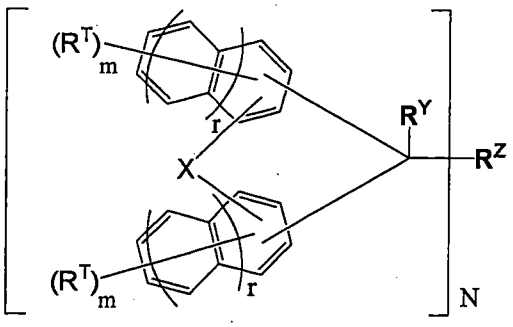
N為1～4之整數，在此，N為2以上之整數的情形時，N個之[ ]內的結構式可相同或相異，

r各自獨立為0～2之整數)。

【英文】

The invention provides a compound represented by the following formula (O),

[Formula 1]



(O)

(in formula (O), R^Y represents a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 30 carbon atoms or an aryl group having 6 to 30 carbon atoms;

R^Z represents a N-valent group having 1 to 60 carbon atoms or a single bond;

R^T each independently represents an alkyl group having 1 to 30 carbon atoms which may have substitution, an aryl group having 6 to 40 carbon atom which may have substitution, an alkenyl group having 2 to 30 carbon atoms which may have substitution, an alkoxy group having 1 to 30 carbon atoms which may have substitution, a halogen atom, a nitro group, an amino group, a cyano group, a thiol group, a hydroxyl group, or a group in which the hydrogen atom of an hydroxyl group is substituted with an acid-dissociable group, wherein said alkyl, alkenyl and aryl groups may contain an ether bond, a ketone bond or an ester bond, and wherein at least one R^T is a hydroxyl group or a group in which the hydrogen atom of an hydroxyl group is substituted with an acid-dissociable group;

X represents an oxygen atom, a sulfur atom or does not crosslink;

m each independently represents an integer of 0 to 9, wherein at least one m is an integer of 1 to 9;

N is an integer of 1 to 4, wherein when N is an integer of 2 or greater, the structural formulae included in N [ ]'s may be the same or different; and

r each independently represents an integer of 0 to 2.).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化合物、樹脂、組成物、阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法

Compound, resin, composition, method for forming resist pattern, and method for forming circuit pattern

【技術領域】

[0001] 本發明係有關具有特定結構的化合物、樹脂及含有此等之組成物。又，有關使用該組成物的圖型之形成方法(阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法)。

【先前技術】

[0002] 半導體裝置之製造中，藉由使用阻劑材料之微影進行微細加工，但是近年隨著 LSI 之高積體化與高速度化，因圖型規則而要求進一步微細化。又，阻劑圖型形成時所使用之微影用之光源係自 KrF 準分子雷射(248nm)至 ArF 準分子雷射(193nm)之短波長化，也可能導入極端紫外光(EUV、13.5nm)。

[0003] 但是使用以往高分子系阻劑材料的微影時，其分子量大為 1 萬～10 萬左右，分子量分布也廣，故圖型表面產生粗糙度，圖型尺寸之控制變得困難，微細化有極限。

因此，目前為止，為了提供解析性更高的阻劑圖型

時，提案各種的低分子量阻劑材料。低分子量阻劑材料係因分子尺寸小，故可被期待提供解析性高、粗糙度小的阻劑圖型。

[0004] 現在，這種低分子系阻劑材料，已知有各種者。例如，提案了以低分子量多核多酚化合物作為主成分使用之鹼顯影型的負型輻射敏感性組成物(例如參照專利文獻 1 及專利文獻 2)，也提案作為具有高耐熱性之低分子量阻劑材料之候補，例如以低分子量環狀多酚化合物作為主成分使用之鹼顯影型之負型輻射敏感性組成物(例如參照專利文獻 3 及非專利文獻 1)。又，作為阻劑材料之基礎化合物之多酚化合物雖為低分子量，但是可賦予高耐熱性，可用於改善阻劑圖型之解析性或粗糙度已為人知(例如參照非專利文獻 2)。

[0005] 本發明人等提案蝕刻耐性優異，同時溶劑可溶，可使用於濕式製程之材料，例如含有特定結構的化合物及有機溶劑的阻劑組成物(參照專利文獻 4)。

[0006] 又，隨著阻劑圖型之微細化進行，因產生解析度的問題或於顯影後阻劑圖型倒塌等的問題，故期待阻劑之薄膜化。但是僅進行阻劑之薄膜化時，於基板加工得到充分之阻劑圖型之膜厚變得困難。因此，不僅是阻劑圖型，也需要於阻劑與加工之半導體基板之間製作阻劑下層膜，對於此阻劑下層膜亦具有作為基板加工時之遮罩之功能的製程。

[0007] 現在，作為如此製程用之阻下層膜，已知有

各種者。例如提案可實現與以往之蝕刻速度較快的阻劑下層膜不同，具有接近阻劑之乾蝕刻速度之微影用阻劑下層膜者，例如含有至少具有藉由施加特定能量使末端基脫離而產生磺酸殘基之取代基的樹脂成分與溶劑之多層阻劑製程用下層膜形成材料(參照專利文獻 5)。又，提案可實現具有比阻劑小之乾蝕刻速度之選擇比的微影用阻劑下層膜者，例如含有具有特定重複單位之聚合物的阻劑下層膜材料(參照專利文獻 6)。此外，提案可實現具有比半導體基板更小之乾蝕刻速度之選擇比的微影用阻劑下層膜者，例如含有將具有苊烯類之重複單位與取代或非取代的羥基之重複單位進行共聚合所成之聚合物的阻劑下層膜材料(參照專利文獻 7)。

[0008] 另一方面，此種之阻劑下層膜中，具有高蝕刻耐性的材料，例如藉由將甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等使用於原料之 CVD 所形成的非晶質碳下層膜頗為人知。然而，由製程上的觀點，要求以旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程可形成阻劑下層膜的阻劑下層膜材料。

[0009] 又，本發明人等提案一種光蝕刻耐性優良，同時，耐熱性高，可溶於溶劑，且可適用於濕式製程的材料為含有特定結構之化合物及有機溶劑的微影用下層膜形成組成物(參照專利文獻 8)。

[0010] 又，關於 3 層製程中之阻劑下層膜之形成所使用之中間層的形成方法，例如已知有矽氮化膜之形成方法(參照專利文獻 9)或氮化矽膜之 CVD 形成方法(參照專

利文獻 10)。又，作為 3 層製程用之中間層材料，已知含有倍半矽氧烷基質之矽化合物的材料(參照專利文獻 11 及專利文獻 12)。

[0011] 此外，作為光學元件形成組成物，提案各種者。可列舉例如丙烯酸系樹脂(參照專利文獻 13～14)。

先前技術文獻

專利文獻

[0012]

[專利文獻 1]日本特開 2005-326838 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-145539 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2009-173623 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2013/024778 號

[專利文獻 5]日本特開 2004-177668 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2004-271838 號公報

[專利文獻 7]日本特開 2005-250434 號公報

[專利文獻 8]國際公開第 2013/024779 號

[專利文獻 9]日本特開 2002-334869 號公報

[專利文獻 10]國際公開第 2004/066377 號

[專利文獻 11]日本特開 2007-226170 號公報

[專利文獻 12]日本特開 2007-226204 號公報

[專利文獻 13]日本特開 2010-138393 號公報

[專利文獻 14]日本特開 2015-174877 號公報

[非專利文獻]

[0013]

[非專利文獻 1]T.Nakayama，M.Nomura，K.Haga，M.Ueda：Bull.Chem.Soc.Jpn., 71, 2979(1998)

[非專利文獻 2]岡崎信次、其他 22 名「阻劑材料開發之新展望」股份公司 CMC 出版、2009 年 9 月、p.211-259

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0014] 如上述，以往提案許多阻劑用途之微影用膜形成組成物及下層膜用途之微影用膜形成組成物，但是並無不僅具有可適用於旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程之溶劑高溶解性，且以高次元兼具耐熱性及蝕刻耐性者，因此需要開發新的材料。

又，以往提案許多光學構件用組成物，但是並於以高次元兼具耐熱性、透明性及折射率者，因此需要開發新的材料。

[0015] 本發明係為了解決上述課題而完成者，本發明之目的係提供可適用濕式製程，可用於形成耐熱性、溶解性及蝕刻耐性優異之阻劑及阻劑用下層膜的化合物、樹脂、組成物(例如微影用膜形成或光學元件形成用的組成物)及使用該組成物之圖型之形成方法(阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法)。

[用以解決課題之手段]

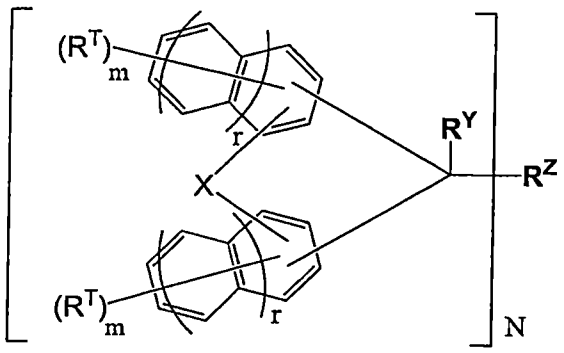
[0016] 本發明人等，「為了解決前述課題而精心檢

討的結果，發現藉由使用具有特定結構的化合物或樹脂，可解決前述課題，遂完成本發明。

亦即，本發明如下述。

[1]一種化合物，其係以下述式(0)表示。

【化1】



(0)

(式(0)中，R^Y 為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數 6～30 之芳基，

R^Z 為碳數 1～60 之 N 價之基或單鍵，

R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1

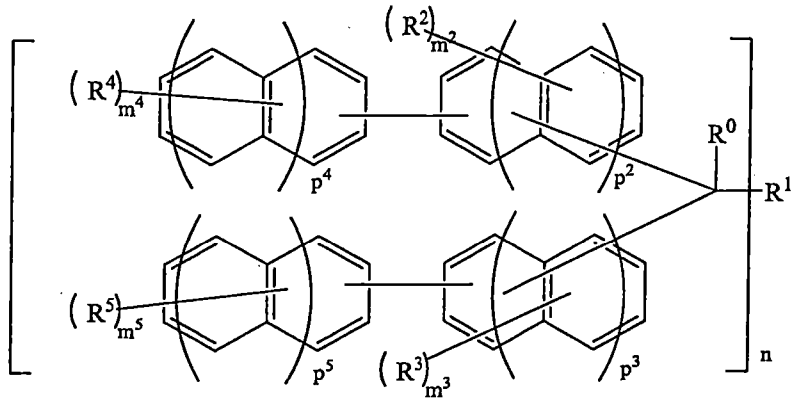
～9之整數，

N為1～4之整數，在此，N為2以上之整數的情形時，N個之[ ]內的結構式可相同或相異，

r各自獨立為0～2之整數)。

[2]如前述[1]項之化合物，其中以前述式(0)表示之化合物為下述式(1)表示之化合物，

【化2】



(1)

(式(1)中，R^0係與前述R^Y同義，

R^1係碳數1～60之n價之基或單鍵，

R^2～R^5各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^2～R^5之至少1個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

m^2及m^3各自獨立為0～8之整數，

m^4及m^5各自獨立為0～9之整數，

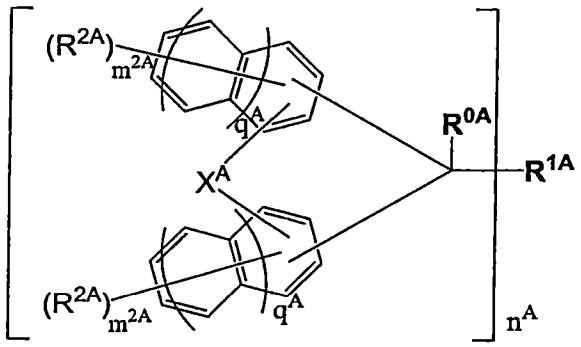
但是m^2、m^3、m^4及m^5係不同時為0者，

n 係與前述 N 同義，在此，n 為 2 以上之整數的情形時，n 個之[ ]內的結構式可相同或相異，

p^2～p^5 係與前述 r 同義)。

[3]如前述[1]項之化合物，其中以前述式(0)表示之化合物為下述式(2)表示之化合物，

【化3】



(2)

(式(2)中，R^{0A} 係與前述 R^Y 同義，

R^{1A} 係碳數 1～60 之 n^A 價之基或單鍵，

R^{2A} 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A} 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

n^A 係與前述 N 同義，在此，n^A 為 2 以上之整數的情形時，n^A 個之[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A 表示氧原子、硫原子或無交聯，

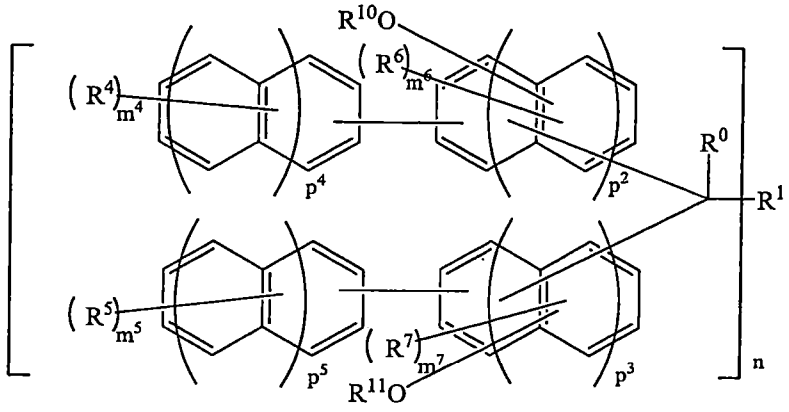
m^{2A} 各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個的 m^{2A}

係 1～7 之整數，

q^A 各自獨立為 0 或 1)。

[4]如前述[2]項之化合物，其中以前述式(1)表示之化合物為下述式(1-1)表示之化合物，

【化4】



(1－1)

(式(1-1)中，R^0、R^1、R^4、R^5、n、p^2～p^5、m^4 及 m^5 係前述同義，

R^6～R^7 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，

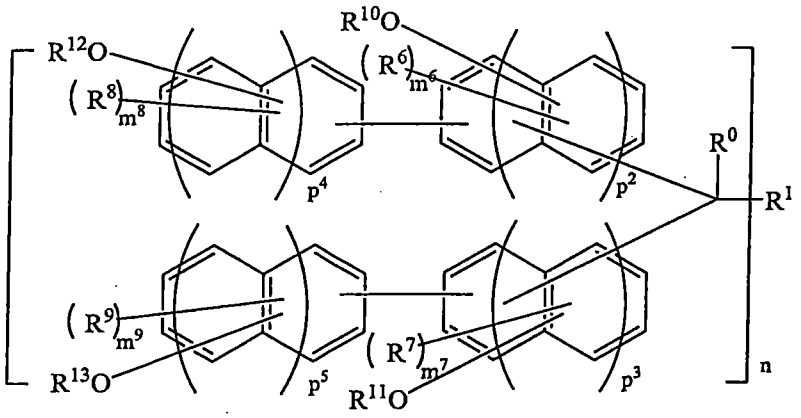
R^{10}～R^{11} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^6 及 m^7 各自獨立為 0～7 之整數，

但是 m^4、m^5、m^6 及 m^7 係不同時為 0)。

[5]如前述[4]項之化合物，其中以前述式(1-1)表示化合物為下述式(1-2)表示之化合物，

【化5】



(1－2)

(式(1-2)中，R^0、R^1、R^6、R^7、R^{10}、R^{11}、n、p^2～p^5、m^6及m^7係與前述同義，

R^8～R^9係與前述R^6～R^7同義，

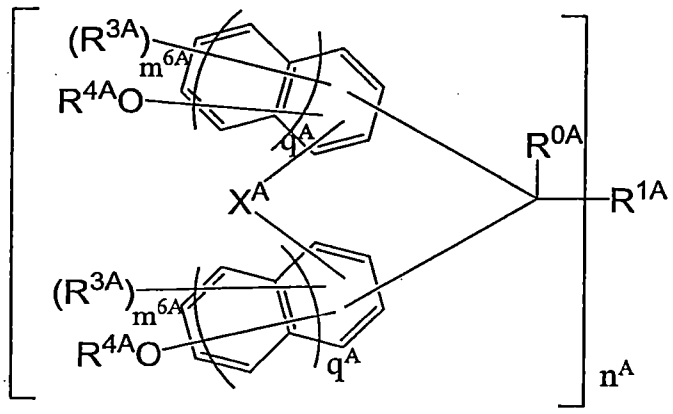
R^{12}～R^{13}係與前述R^{10}～R^{11}同義，

m^8及m^9各自獨立為0～8之整數，

但是m^6、m^7、m^8及m^9係不同時為0)。

[6]如前述[3]項之化合物，其中前述式(2)表示之化合物為下述式(2-1)表示之化合物，

【化6】



(2－1)

(式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A及X^A係與在前述式(2)所說明者同義，

R^{3A}各自獨立為鹵素原子、碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、或碳數2～30之烯基，

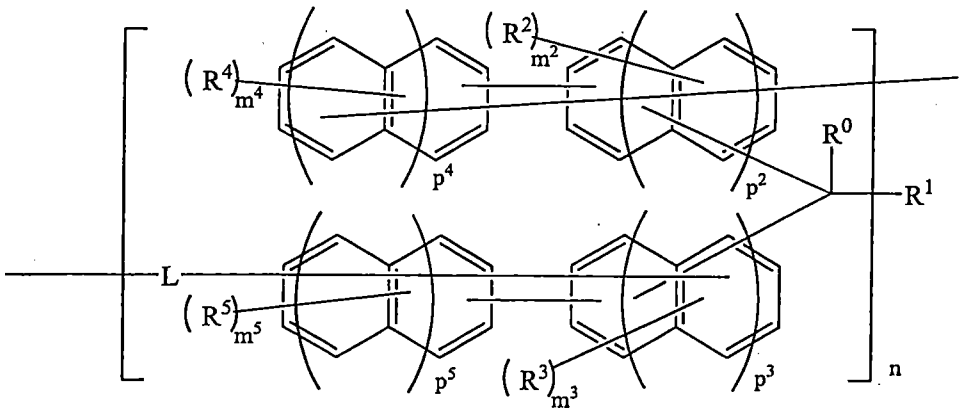
R^{4A}各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^{6A}各自獨立為0～5之整數)。

[7]一種樹脂，其係將如前述[1]項之化合物作為單體而得。

[8]如前述[7]項之樹脂，其係具有下述式(3)表示之結構，

【化7】



(3)

(式(3)中，L係碳數1～30之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵，

R^0係與前述R^Y同義，

R^1係碳數1～60之n價之基或單鍵，

R^2～R^5各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^2～R^5之至少1個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

m^2及m^3各自獨立為0～8之整數，

m^4及m^5各自獨立為0～9之整數，

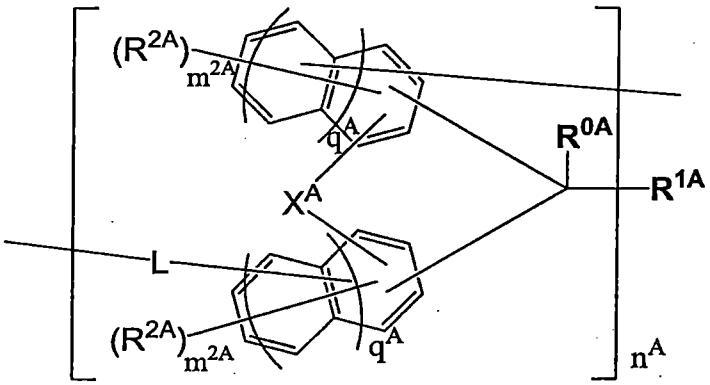
但是m^2、m^3、m^4及m^5係不同時為0，

n係與前述N同義，在此，n為2以上之整數的情形時，n個之[ ]內的結構式可相同或相異，

p^2～p^5係與前述r同義)。

[9]如前述[7]項之樹脂，其係具有下述式(4)表示之結構，

【化8】



(4)

(式(4)中，L係碳數1～30之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵，

R^{0A}係與前述R^Y同義，

R^{1A}係碳數 1～60 之 n^A價之基或單鍵，

R^{2A}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A}之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

n^A係與前述 N 同義，在此，n^A為 2 以上之整數的情形時，n^A個之[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A}各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個之 m^{2A}係 1～6 之整數，

q^A各自獨立為 0 或 1)。

[10]一種組成物，其係含有選自由如前述[1]～前述[6]項中任一項之化合物及如前述[7]～前述[9]項中任一項之樹脂所成群之 1 種以上。

[11]如前述[10]項之組成物，其係進一步含有溶劑。

[12]如前述[10]或前述[11]項之組成物，其係進一步含有酸產生劑。

[13]如前述[10]～前述[12]項中任一項之組成物，其係進一步含有酸交聯劑。

[14]如前述[10]～前述[13]項中任一項之組成物，其係用於形成微影用膜。

[15]如前述[10]～前述[13]項中任一項之組成物，其係用於形成光學元件。

[16]一種阻劑圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

於基板上使用如前述[14]項之組成物形成阻劑層後，對於前述阻劑層之特定區域照射輻射線，進行顯影的步驟。

[17]一種阻劑圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

於基板上使用如前述[14]項之組成物形成下層膜，在前述下層膜上形成至少 1 層的阻劑層後，對於前述阻劑層之特定區域照射輻射線，進行顯影的步驟。

[18]一種電路圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

其係於基板上使用如前述[14]項之組成物形成下層膜，在前述下層膜上使用阻劑中間層膜材料，形成中間層膜，在前述中間層膜上形成至少 1 層之阻劑層後，對於前述阻劑層之特定區域照射輻射線，進行顯影形成阻劑圖型後，藉由以前述阻劑圖型作為遮罩，蝕刻前述中間層膜，以所得之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻前述下層膜，以所得之下層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻基板，在基板上形成圖型的步驟。

[發明效果]

[0017] 依據本發明時，可提供可適用濕式製程，可用於形成耐熱性、溶解性及蝕刻耐性優異之阻劑及阻劑用

下層膜的化合物、樹脂、組成物(例如微影用膜形成或光學元件形成用的組成物)及使用該組成物之圖型之形成方法(阻劑圖型之形成方法、及電路圖型之形成方法)。

[實施發明之形態]

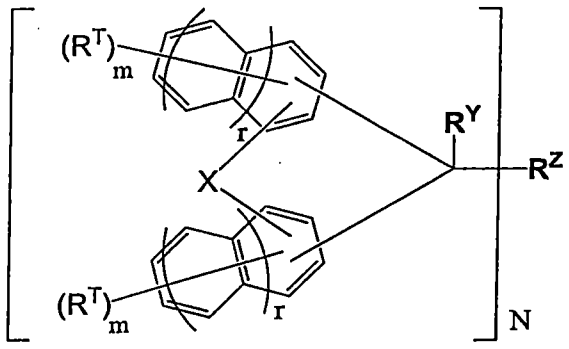
[0018] 如後述，本實施形態之化合物及樹脂係對安全溶劑之溶解性高，耐熱性及蝕刻耐性良好，本實施形態之阻劑組成物提供良好的阻劑圖型形狀。

又，本實施形態之化合物及樹脂，可實現可適用濕式製程，可用於形成耐熱性及蝕刻耐性優異之阻劑下層膜之化合物、樹脂及微影用膜形成組成物。而且，此微影用膜形成組成物係因使用耐熱性高、溶劑溶解性也高，具有特定結構的化合物或樹脂，故高溫烘烤時之膜的劣化被抑制，也可形成對氧電漿蝕刻等之蝕刻耐性優異之阻劑及下層膜。此外，形成下層膜的情形，因與阻劑層之密著性也優異，故可形成優異的阻劑圖型。此外，因折射率高，且藉由自低溫至高溫之廣範圍的熱處理，而抑制著色，故可作為各種光學形成組成物使用。

[0019] 以下說明本發明之實施形態。又，以下的實施形態係為了說明本發明用的例示，本發明不只限定於該實施形態。

本實施形態的化合物係以下述式(0)表示。

【化9】



(0)

(式(0)中，R^Y為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數 6～30 之芳基，

R^Z為碳數 1～60 之 N 價之基或單鍵，

R^T各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1～4 之整數，在此，N 為 2 以上之整數的情形時，N 個之[ ]內的結構式可相同或相異，

r 各自獨立為 0～2 之整數)。

[0020] 前述「可具有取代基之碳數 6～30 之烷

基」，無特別限定者，但是也可為無取代之甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、t-丁基、環丙基、環丁基等，也可為具有鹵素原子、硝基、胺基、巯基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基等之取代基的甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、t-丁基、環丙基、環丁基等。

前述「可具有取代基之碳數 6～40 之芳基」，無特別限定者，但是可為無取代之苯基、萘基、聯苯基等，也可為具有鹵素原子、硝基、胺基、巯基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基等之取代基的苯基、萘基、聯苯基等。

前述「可具有取代基之碳數 2～30 之烯基」，無特別限定者，但是可為無取代之丙烯基、丁烯基等，也可為具有鹵素原子、硝基、胺基、巯基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基等之取代基的丙烯基、丁烯基等。

前述「可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基」，無特別限定者，但是可為無取代之甲氧基、乙氧基、丙氧基、環己氧基、苯氧基、萘氧基聯苯基等，也可為具有鹵素原子、硝基、胺基、巯基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基等之取代基的甲氧基、乙氧基、丙氧基、環己氧基、苯氧基、萘氧基等。

又，如後述，「酸解離性基」係指在酸之存在下進行開裂，產生鹼可溶性基等之改變溶解性之官能基的特性基。鹼可溶性基，可列舉酚性羥基、羧基、磺酸基、六氟

異丙醇基等，較佳為酚性羥基及羧基，特佳為酚性羥基。

[0021] 又，式(0)表示之化合物無特別限定者，但是從抑制著色性或化合物之分解性的觀點，較佳為下述(a)～(e)之各個或此等之組合。

(a)：式(0)中，[ ]內之結構式中之 r 為相同，亦即，以[ ]內之結構式中之 2 個芳基結構表示之部位為相同結構為佳。

(b)：式(0)中，[ ]內之結構式中，鍵結於以各芳基結構表示之部位的 R^T 為相同者為佳，更佳為以各芳基結構表示之部位中之鍵結部位為相同者。

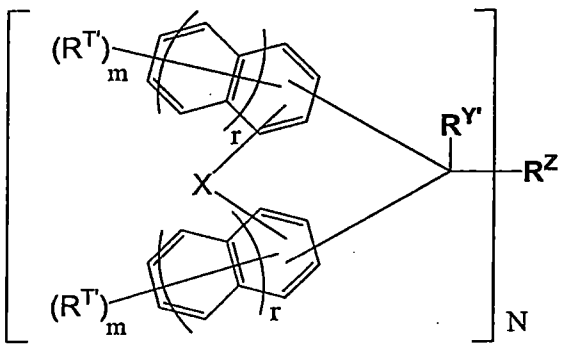
(c)：式(0)中，N 為 1～2 為佳，更佳為 1。

(d)：式(0)中，R^Y 較佳為碳數 1～30 之直鏈狀之烷基、或苯基，更佳為甲基或苯基。

(e)：式(0)中，R^Z 較佳為碳數 1～60 之 N 價基。

[0022] 前述式(0)表示之化合物，從交聯之容易度及對有機溶劑之溶解性的觀點，較佳為下述式(0-1)表示之化合物。

【化10】



(0－1)

(式(0-1)中，$R^{Y'}$為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數 6～30 之芳基，

R^{Z}為碳數 1～60 之 N 價之基或單鍵，

$R^{T'}$各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、可具有取代基之碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、氰基、巯基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

在此，$R^{T'}$之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1～4 之整數，在此，N 為 2 以上之整數的情形，N 個[ ]內之結構式，可相同或相異，

r 各自獨立為 0～2 之整數)。

[0023] 以下，以式(1)表示之化合物及式(2)表示之化合物為中心，說明式(0)表示之化合物及式(0-1)表示之化合物。但是式(0)表示之化合物及式(0-1)表示之化合物，不限定於下述說明者。

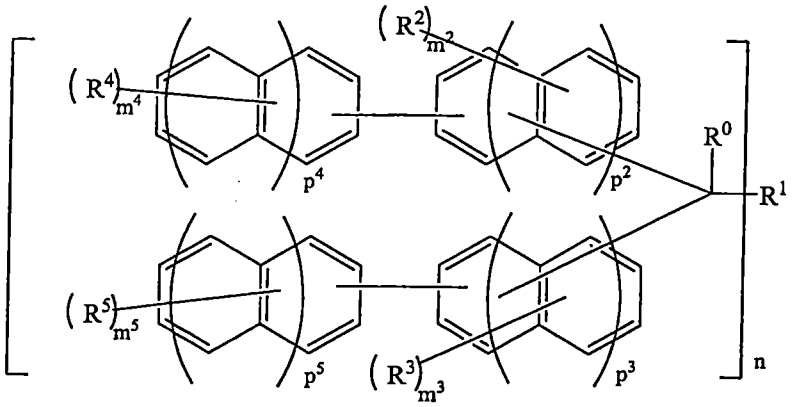
[0024]

[式(1)表示之化合物]

本實施形態之化合物，較佳為下述式(1)表示者。本實施形態之化合物係因具有下述結構，故耐熱性更高，溶劑溶解性也高。

[0025]

【化11】



(1)

[0026] 前述(1)式中，R^0係與前述R^Y同義，碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數6～30之芳基。R^0為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基，故抑制本化合物之氧化分解，抑制著色，耐熱性高，且可提高溶劑溶解性。

R^1係碳數1～60之n價之基或單鍵，經由此R^1，各自之芳香環進行鍵結。

R^2～R^5各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基。但是式(1)中，R^2～R^5之至少1個係羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基。

m^2及m^3各自獨立為0～8之整數，m^4及m^5各自獨立為0～9之整數。但是m^2、m^3、m^4及m^5不同時為0。

n係1～4之整數。

p^2～p^5各自獨立為0～2之整數。又，p^2～p^5為0的情形時，式(1)中，以萘結構表示之部位表示苯結構，p^2～p^5為1的情形時，表示萘結構，p^2～p^5為2的情形時，表示蒽或菲等之三環結構。

n係與前述N同義，n為2以上之整數的情形，n個[ ]內之結構式，可相同或相異。

[0027] 又，前述n價基係指n=1時，表示碳數1～60之烷基，n=2時，表示碳數1～60之伸烷基，n=3時，表示碳數2～60之烷烴三基，n=4時，表示碳數3～60之烷烴四基。前述n價之基，可列舉例如具有直鏈狀烴基、分枝狀烴基或脂環式烴基者等。在此，前述脂環式烴基也包含有橋脂環式烴基。又，前述n價之基也可具有碳數6～60之芳香族基。

[0028] 又，前述n價之烴基，也可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數6～60之芳香族基。在此，前述脂環式烴基也包含有橋脂環式烴基。

[0029] 前述式(1)表示之化合物，雖為比較低分子量，但是因其結構之剛直度，而具有更高的耐熱性，故也可使用於高溫烘烤條件。又，分子中具有4級碳，結晶性被抑制，可適合作為可使用於微影用膜製造的微影用膜形成組成物使用。

[0030] 又，對安全溶劑之溶解性高，耐熱性及蝕刻耐性良好，本實施形態之微影用阻劑形成組成物，提供良好的阻劑圖型形狀。

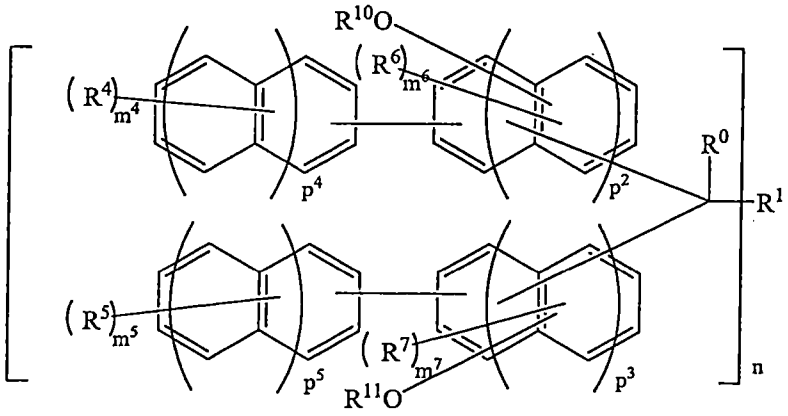
[0031] 此外，式(1)表示之化合物係比較低分子量，

且低黏度，故即使為具有段差之基板(特別是微細的空間或孔圖型等)，仍可均勻地填充至該段差之各角落，容易提高膜之平坦性，結果使用此之微影用下層膜形成組成物，較有利於可提高埋入及平坦化特性。又，具有比較高之碳濃度的化合物，故也可賦予高的蝕刻耐性。

[0032] 式(1)表示之化合物係因折射率高，且藉由自低溫至高溫之廣範圍之熱處理，而著色被抑制，故也可作為各種光學元件形成組成物使用。光學元件除了以薄膜狀、薄片狀使用外，也可作為塑料透鏡(稜鏡透鏡、雙凸透鏡、微透鏡、菲涅耳透鏡(Fresnel lens)、視角控制透鏡、對比提昇透鏡等)、相位差薄膜、電磁波遮蔽用薄膜、稜鏡、光纖、可撓性的印刷配線用阻焊劑、抗電鍍劑、多層印刷電路板用層間絕緣膜、感光性光波導(optical waveguide)使用。

[0033] 前述式(1)表示之化合物，從交聯之容易度及對有機溶劑之溶解性的觀點，較佳為下述式(1-1)表示之化合物。

【化12】



(1－1)

[0034] 式(1-1)中，

R^0、R^1、R^4、R^5、n、p^2～p^5、m^4及m^5係與前述同義，

R^6～R^7各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、巰基，

R^{10}～R^{11}各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^6及m^7各自獨立為0～7之整數，

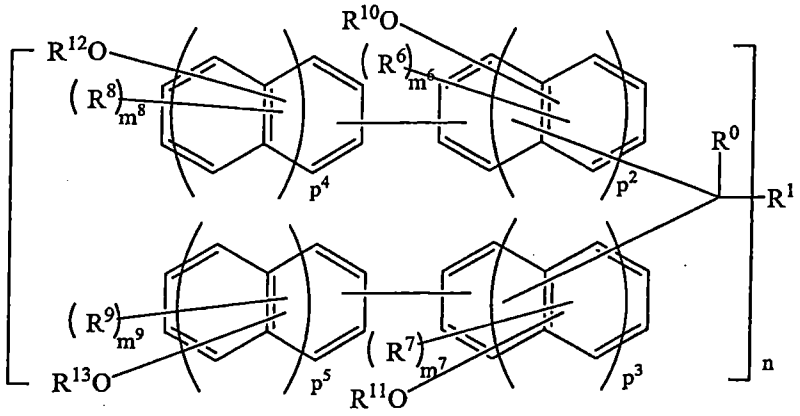
但是m^4、m^5、m^6及m^7不同時為0。

[0035] 將式(1-1)之化合物作為鹼顯影正型阻劑用或有機顯影負型阻劑用微影用膜形成組成物使用時，R^{10}～R^{11}之至少1個為酸解離性基。另外，將式(1-1)之化合物作為鹼顯影負型阻劑用微影用膜形成組成物、下層膜用微影用膜形成組成物或光學元件形成組成物使用時，R^{10}～R^{11}之至少1個係氫原子。

[0036] 又，前述式(1-1)表示之化合物，進一步從交聯之容易度及對有機溶劑之溶解性的觀點，較佳為下述式(1-2)表示之化合物。

[0037]

【化１３】



（1－2）

[0038] 式(1-2)中，

R^0、R^1、R^6、R^7、R^{10}、R^{11}、n、p^2～p^5、m^6及m^7係與前述同義，

R^8～R^9係與前述R^6～R^7同義，

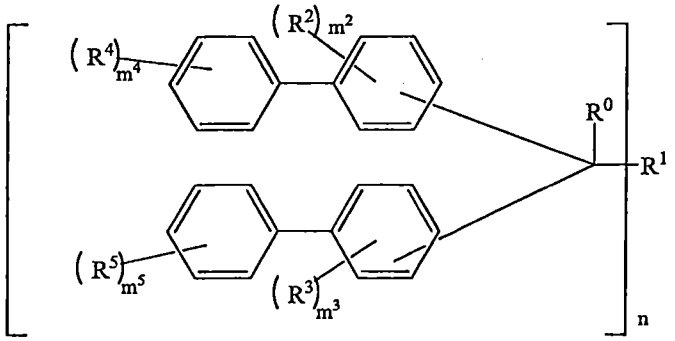
R^{12}～R^{13}係與前述R^{10}～R^{11}同義，

m^8及m^9各自獨立為0～8之整數。但是m^6、m^7、m^8及m^9不同時為0。

[0039] 又，從原料之供給性的觀點，較佳為下述式(1a)表示之化合物。

[0040]

【化１４】



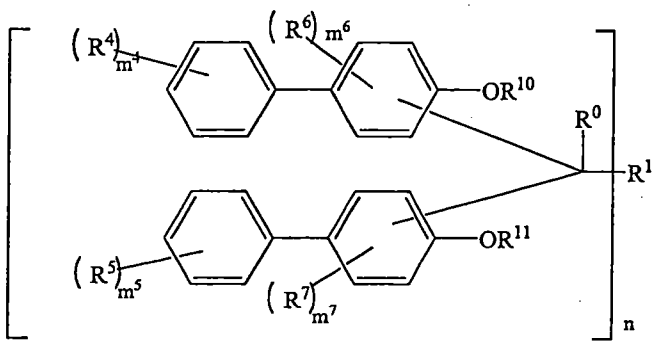
（1ａ）

[0041] 前述式(1a)中，R^0～R^5、m^2～m^5及n係與前述式(1)說明者同義。

[0042] 前述式(1a)表示之化合物，從對有機溶劑之溶解性的觀點，更佳為下述式(1b)表示之化合物。

[0043]

【化15】

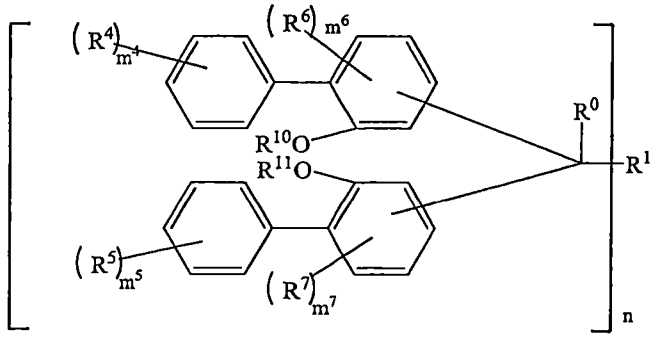


(1b)

[0044] 前述式(1b)中，R^0、R^1、R^4、R^5、R^{10}、R^{11}、m^4、m^5、n係與前述式(1)所說明者同義，R^6、R^7、R^{10}、$R^{11}m^6$、m^7係與前述式(1-1)說明者同義。

[0045] 前述式(a)表示之化合物，從反應性的觀點，又更佳為下述式(1b')表示之化合物。

【化16】



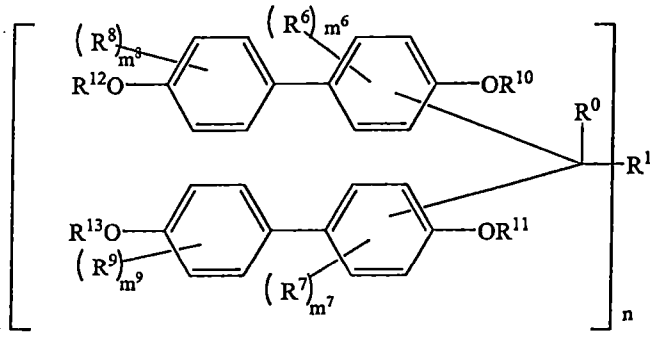
(1b')

[0046] 前述式(1b)中，R^0、R^1、R^4、R^5、m^4、m^5、n係與前述式(1)說明者同義，R^6、R^7、R^{10}、R^{11}、m^6、m^7係與前述式(1-1)說明者同義。

[0047] 前述式(1b)表示之化合物，從對有機溶劑之溶解性的觀點，又更佳為下述式(1c)表示之化合物。

[0048]

【化17】



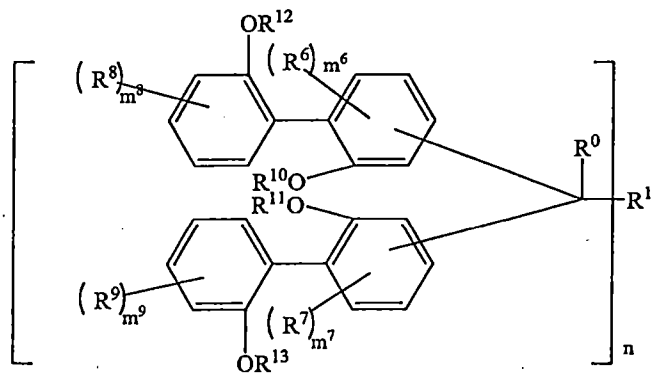
(1c)

[0049] 前述式(1c)中，R^0、R^1、R^6～R^{13}、m^6～m^9、n係與前述式(1-2)說明者同義。

[0050] 前述式(1b')表示之化合物，從反應性的觀點，又更佳為下述式(1c')表示之化合物。

[0051]

【化18】

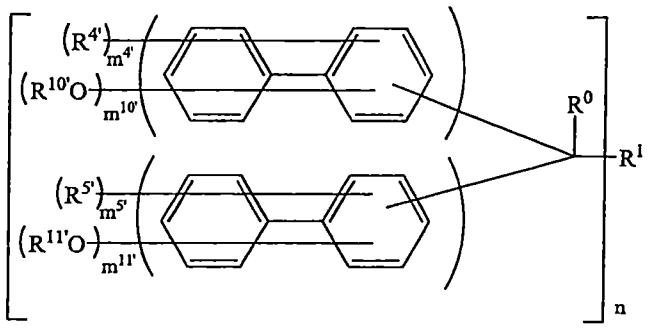


(1c')

[0052] 前述式(1c')中，R^0、R^1、R^6～R^{13}、m^6～m^9、n係與前述式(1-2)說明者同義。

[0053] 前述式(1)表示之化合物，從進一步對有機溶劑之溶解性的觀點，特佳為下述式(1d-1)～(1d-2)表示之化合物。

【化19】



(1d－1)

[0054] 前述式(1d-1)中，R^0、R^1、n係與前述同義，$R^{4'}$及$R^{5'}$各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、巰基，$R^{10'}$及$R^{11'}$係氫原子或酸解離性基。$m^{4'}$及$m^{5'}$為0～8之整數，$m^{10'}$及$m^{11'}$係1～9之整數，$m^{4'}+m^{10'}$及$m^{4'}+m^{11'}$各自獨立為1～9之整數。

R^0可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、苯基、萘基、蒽基、芘基、聯苯基、庚省基。

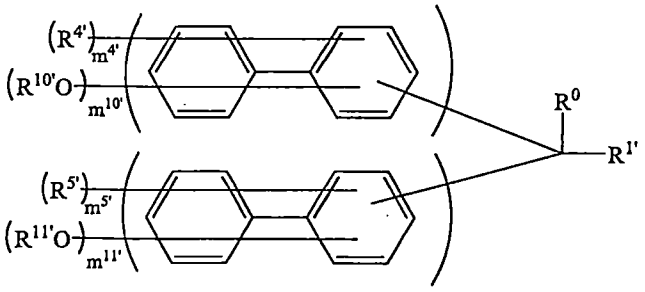
$R^{4'}$及$R^{5'}$可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚

基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、茀基、聯苯基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巰基。

前述 R^0、$R^{4'}$、$R^{5'}$之各例示包含異構物。例如丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0055]

【化２０】



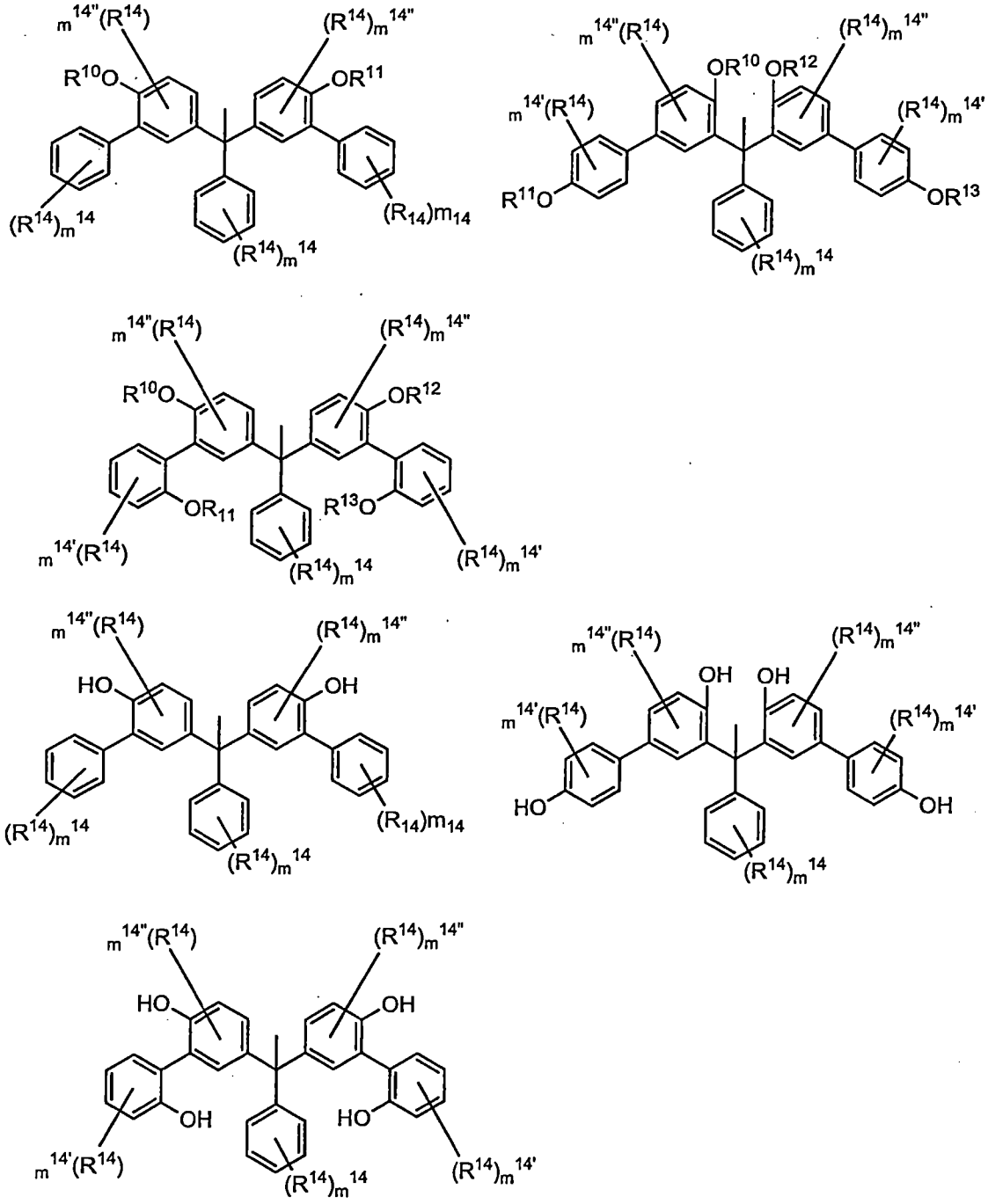
（１ｄ－２）

[0056] 前述式(1d-2)中，R^0、n、$R^{4'}$、$R^{5'}$、$m^{4'}$、$m^{5'}$、$m^{10'}$、$m^{11'}$係與前述同義，$R^{1'}$為碳數 1～60 之基。

[0057] 式(1)表示之化合物，可使用以下式表示之化合物。

[0058]

【化２１】



[0059] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{14}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，m^{14}係 0～5 之整數，$m^{14'}$係 0～4 之整數，$m^{14''}$係 0～3 之整數。

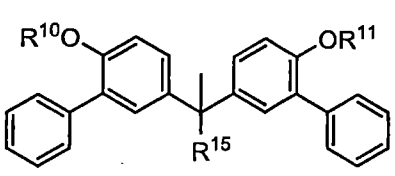
R^{14} 可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、茀基、聯苯基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巯基。

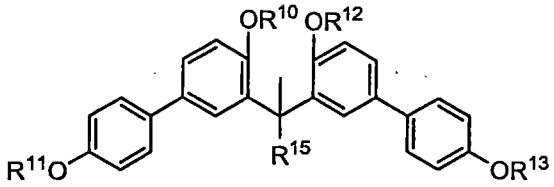
前述 R^{14} 之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

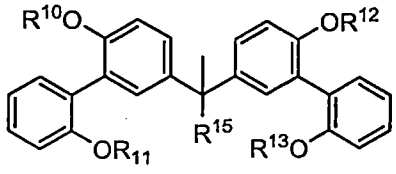
[0060] 式(1)表示之化合物，可進一步使用以下式表示之化合物。

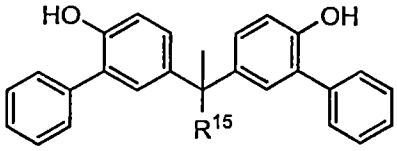
[0061]

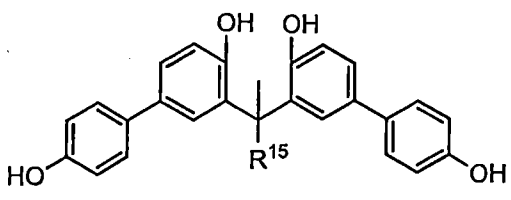
【化22】

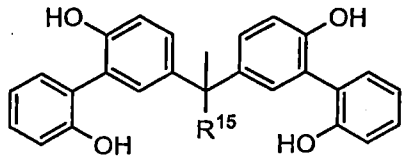






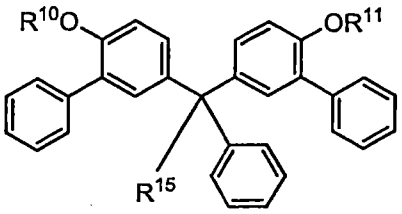


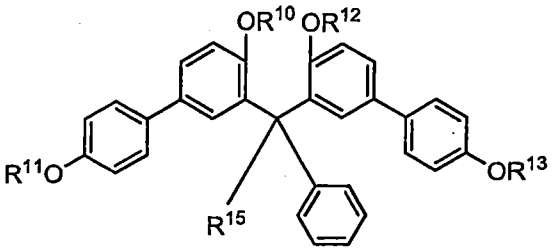


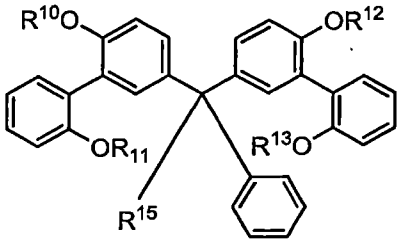


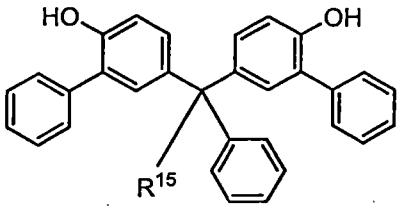
[0062]

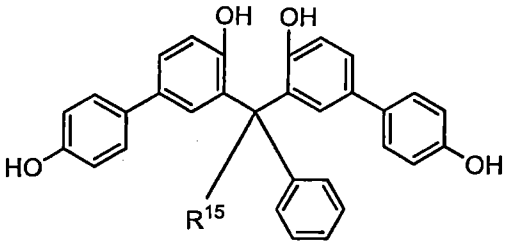
【化23】

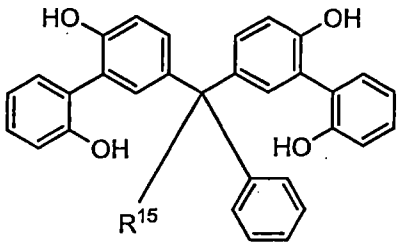












[0063] 前述化學式中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{15}為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、或碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、巰基。

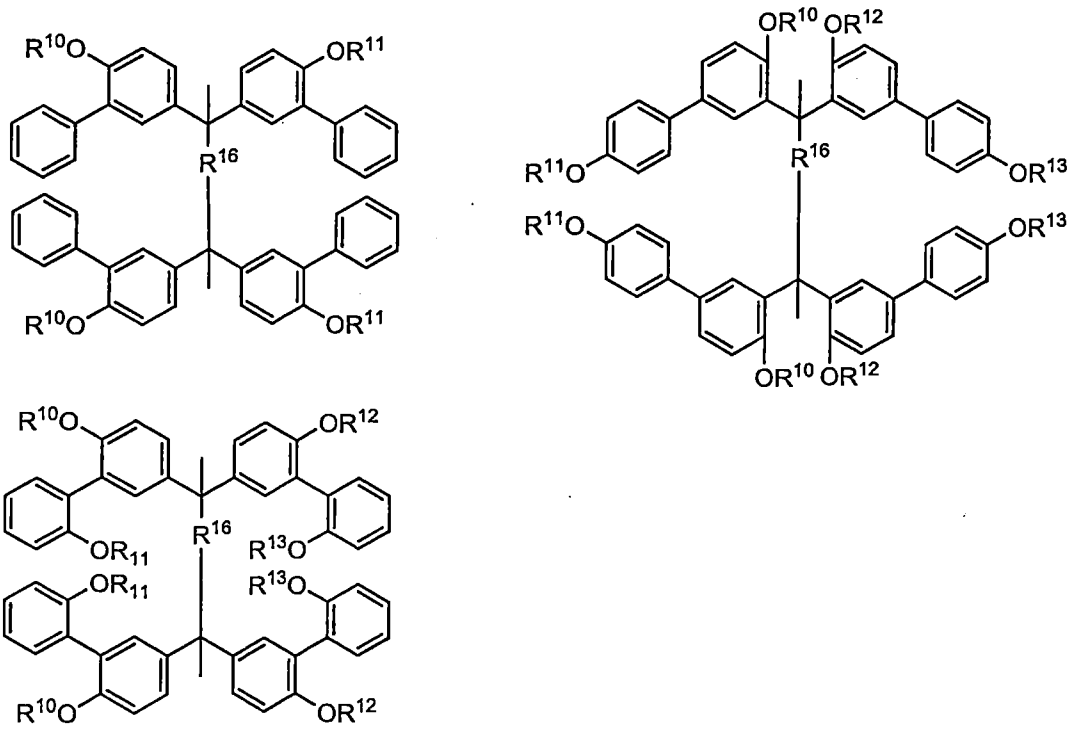
R^{15} 可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、茀基、聯苯基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巯基。

前述 R^{15} 之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0064] 式(1)表示之化合物，進一步可使用以下式表示之化合物。

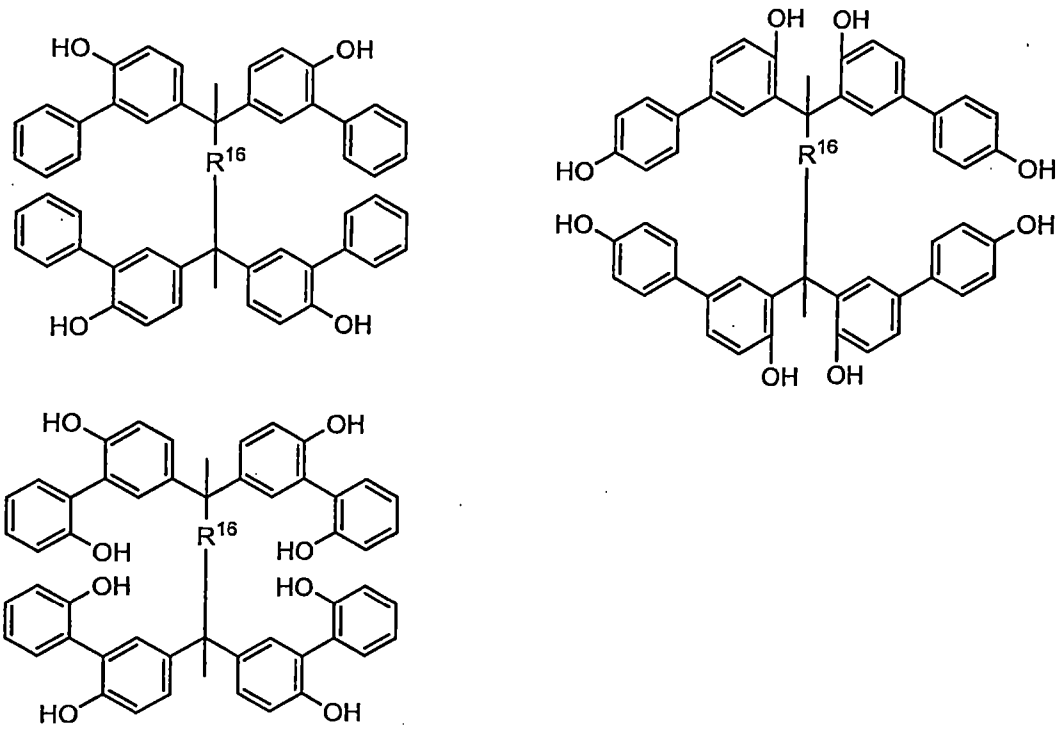
[0065]

【化24】



[0066]

【化２５】



[0067] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{16}為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之伸烷基、碳數 6～30 之 2 價之芳基、或碳數 2～30 之 2 價之烯基。

R^{16}可列舉例如亞甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、三十碳烯基、環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、環辛烯基、環壬烯基、環癸烯基、環十一碳烯基、環十二碳烯基、環三十碳烯基、2 價之降莰基、2 價之金剛烷基、2 價之苯基、2 價之萘基、2 價之蒽基、2 價之芘基、2 價之聯苯基、2 價之

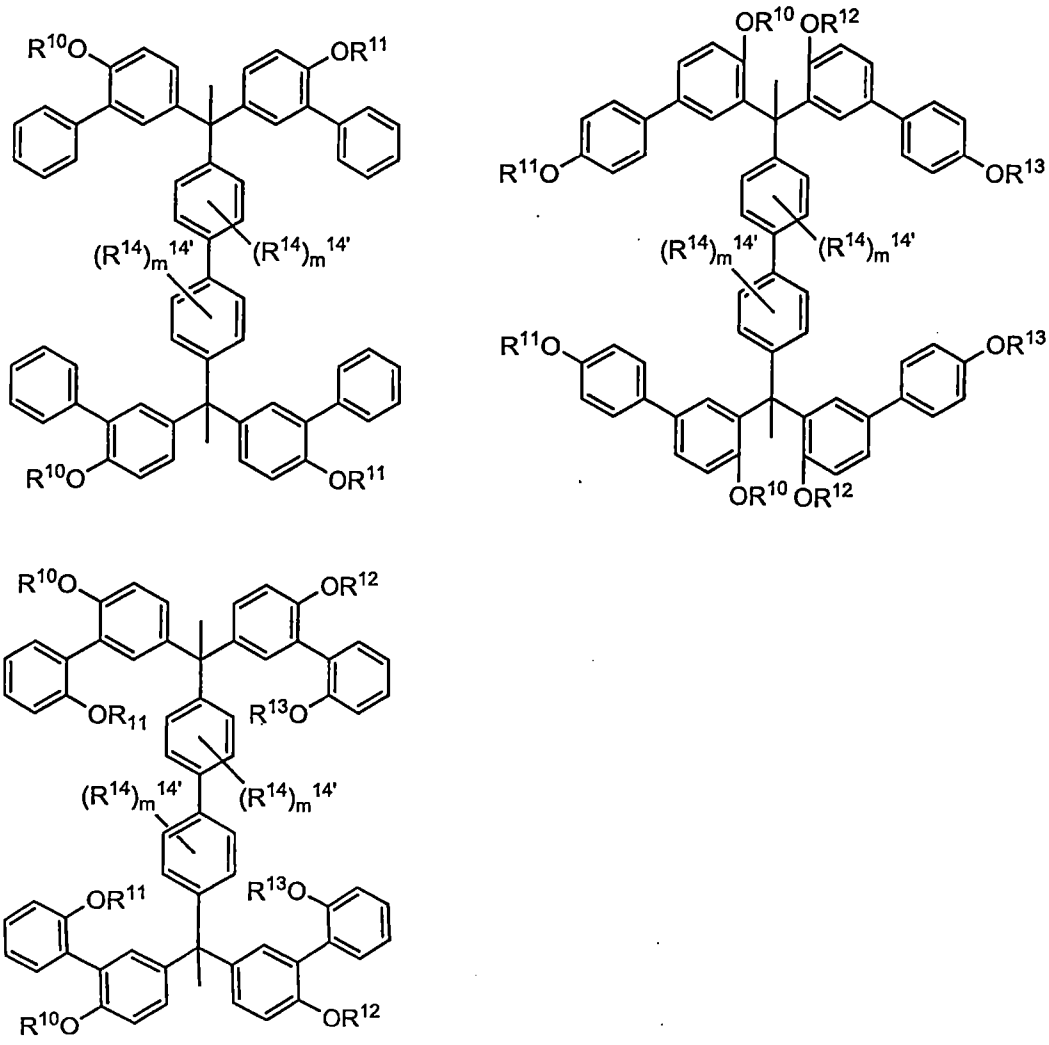
庚省基、2 價之乙烯基、2 價之烯丙基、2 價之三十碳烯基。

前述 R^{16} 之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0068] 式(1)表示之化合物，進一步可使用以下式表示之化合物。

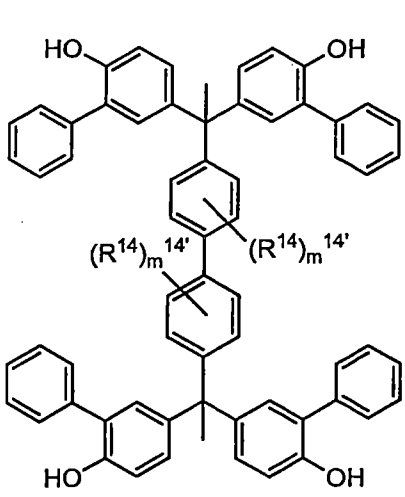
[0069]

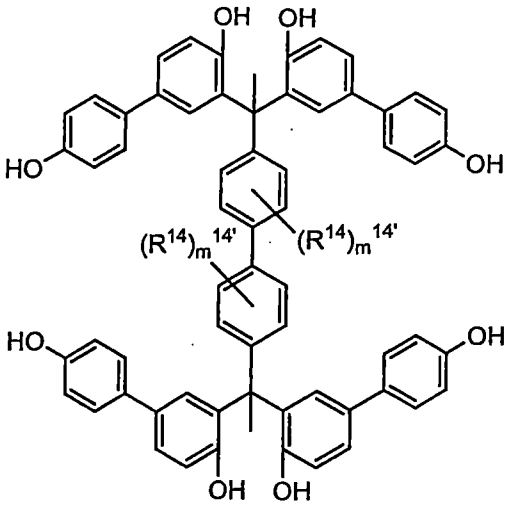
【化26】

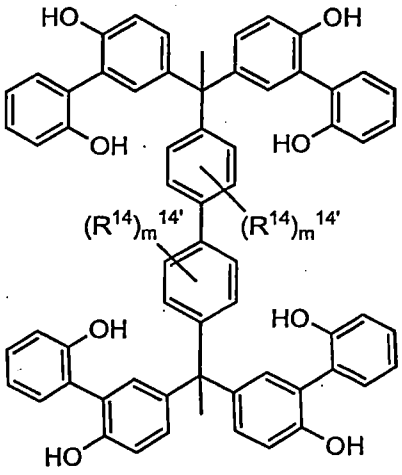


[0070]

【化２７】

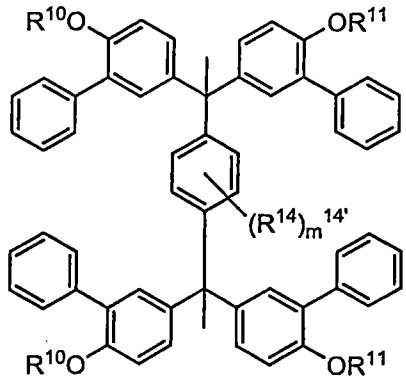

HO
OH
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
HO
OH

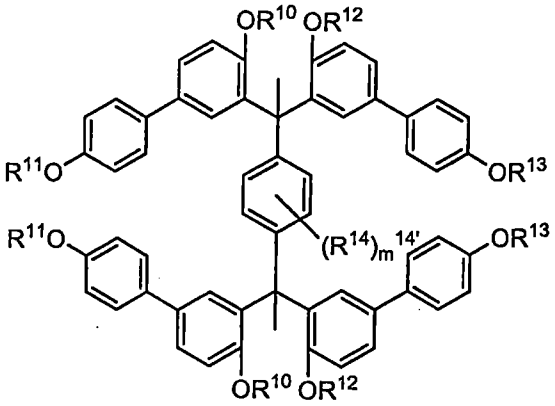

OH
OH
HO
OH
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
HO
OH
OH
OH

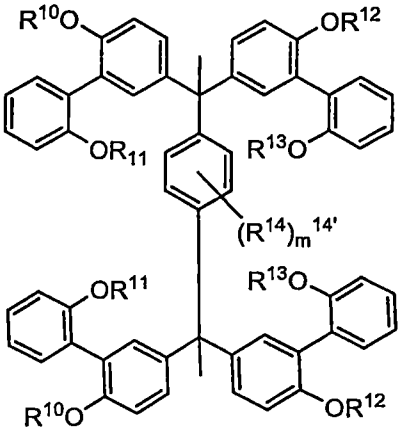

HO
OH
OH
HO
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
OH
HO
HO
OH

[0071]

【化２８】

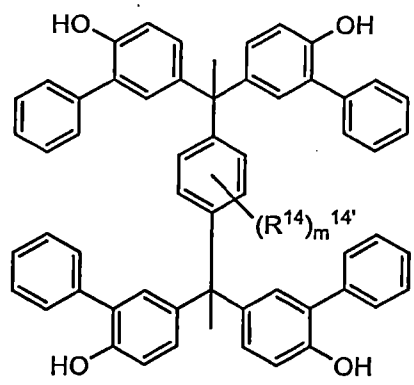

R10O
OR11
(R14)m14'
R10O
OR11

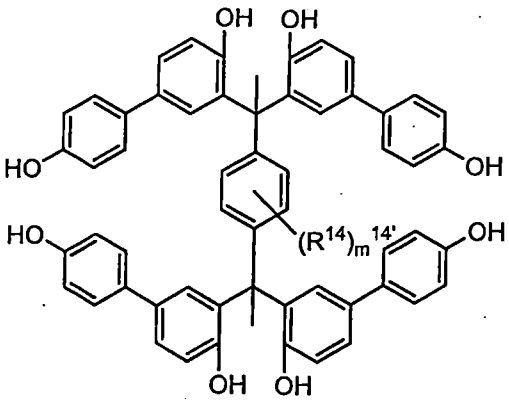

OR10 OR12
R11O
OR13
R11O
(R14)m14'
OR13
OR10 OR12

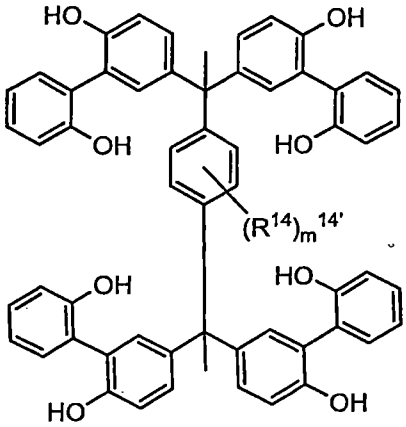

R10O
OR12
OR11
R13O
(R14)m14'
OR11
R13O
R10O
OR12

[0072]

【化29】

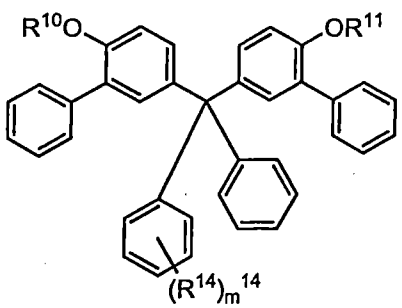

HO
OH
$(R^{14})_m$ 14'
HO
OH

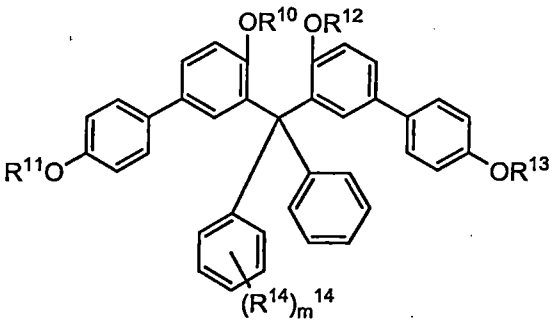

OH
OH
HO
OH
HO
$(R^{14})_m$ 14'
OH
OH
OH

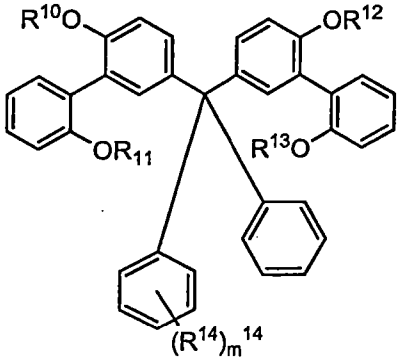

HO
OH
OH
HO
$(R^{14})_m$ 14'
OH
HO
HO
OH

[0073]

【化３０】

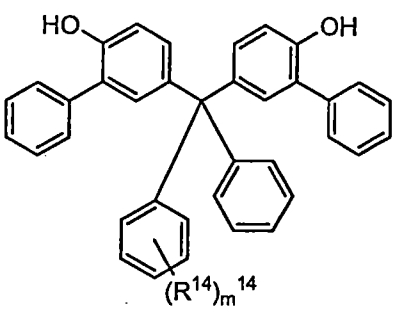


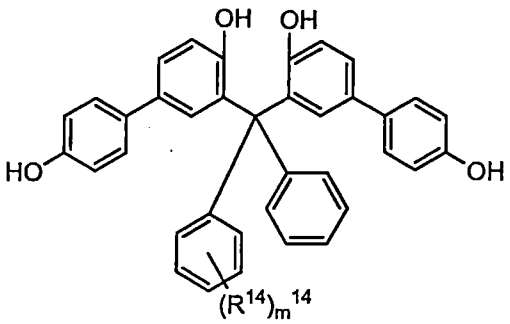


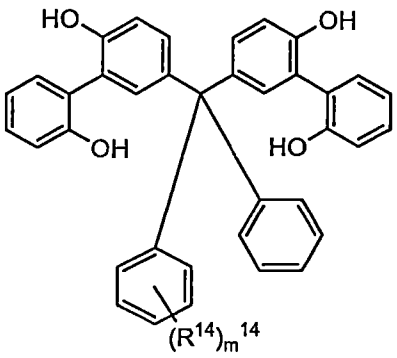


[0074]

【化３１】







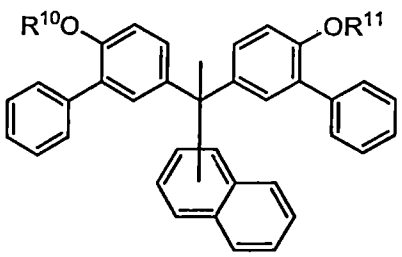
[0075] 前述式化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{14}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，m^{14}係 0～5 之整數。

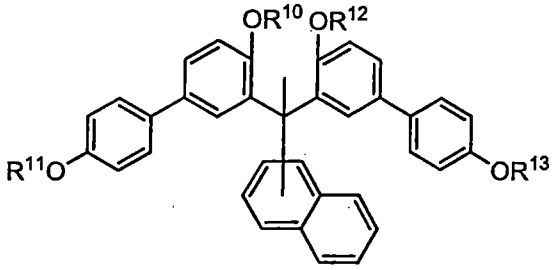
R^{14}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、茀基、聯苯基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巰基。

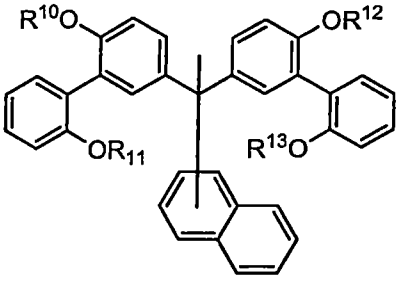
前述 R^{14}之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

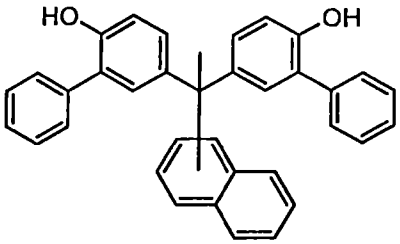
[0076]

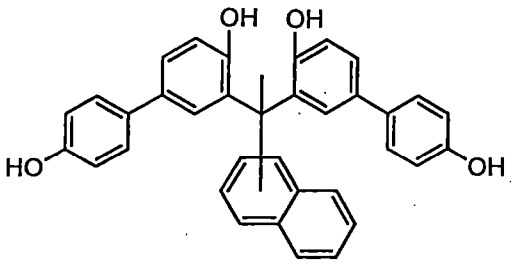
【化32】

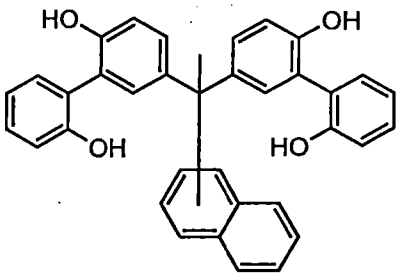

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

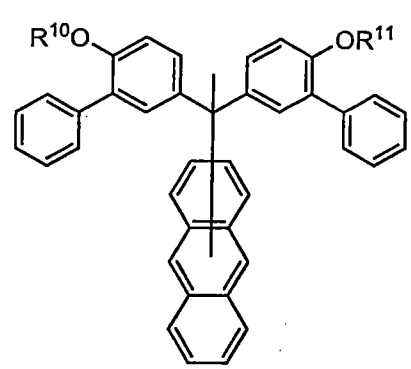

HO
OH

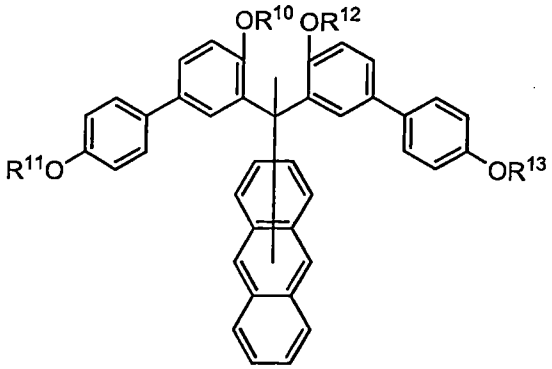

OH
OH
HO
OH

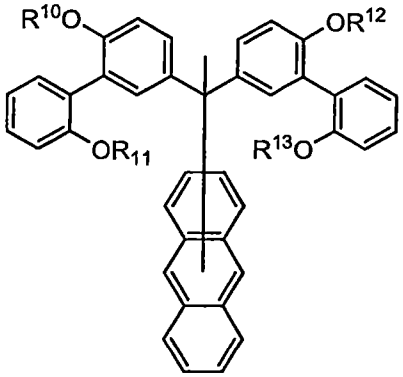

HO
OH
OH
HO

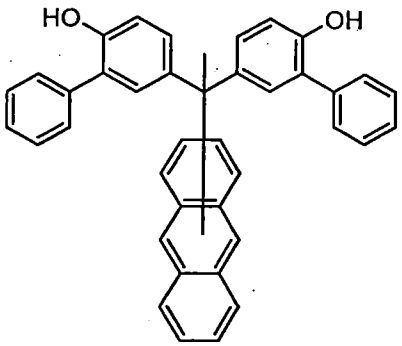
[0077]

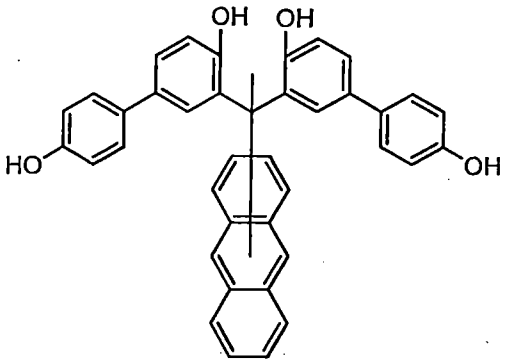
【化３３】

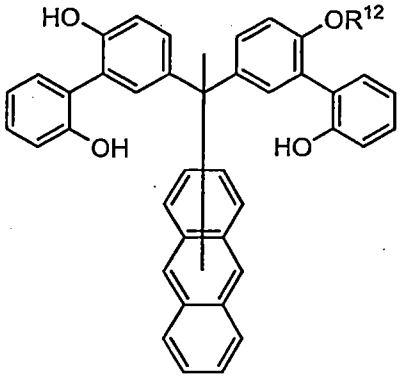

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

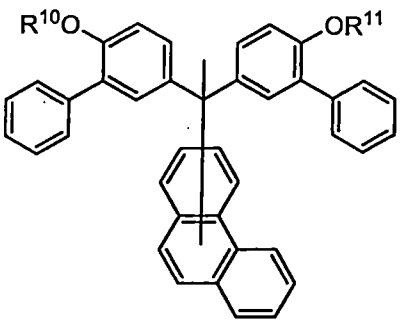

HO
OH

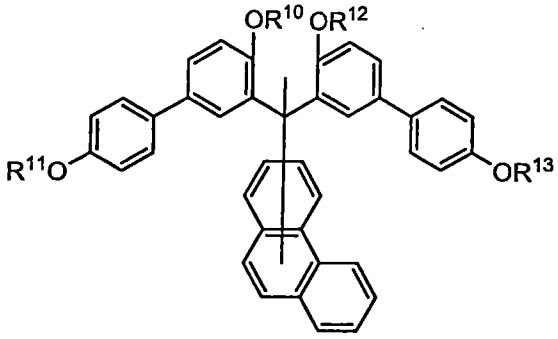

OH
OH
HO
OH

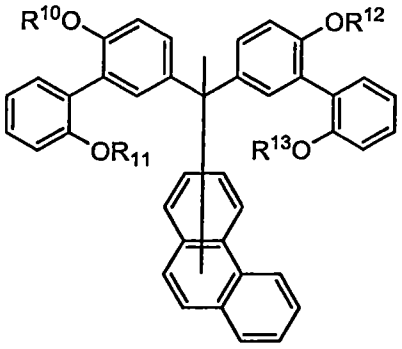

HO
OR12
OH
HO

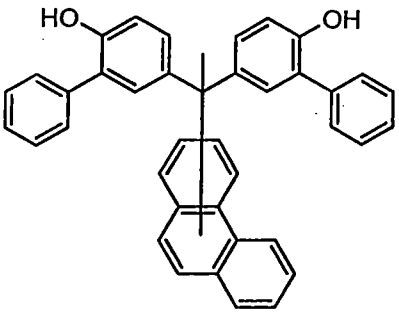
[0078]

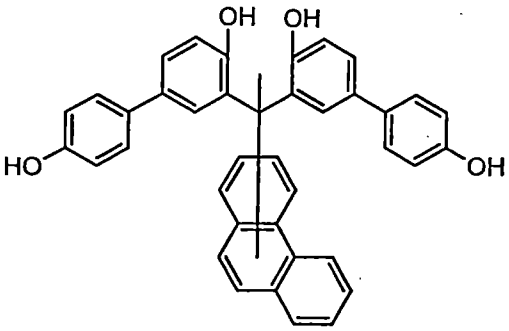
【化３４】

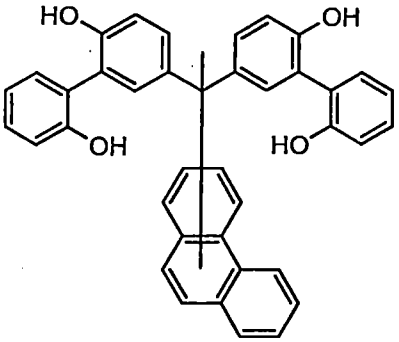

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

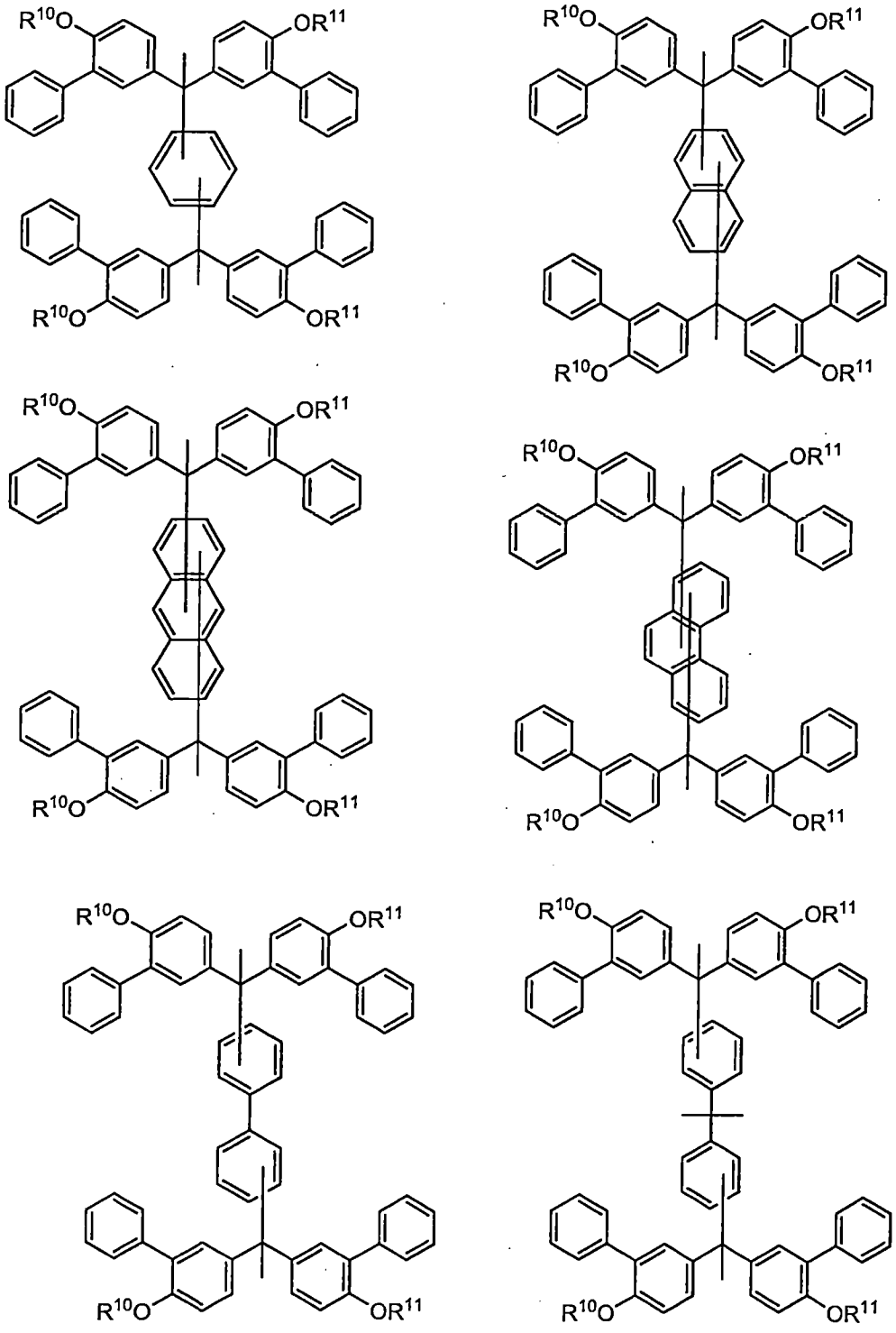

HO
OH


OH
OH
HO
OH


HO
OH
OH
HO

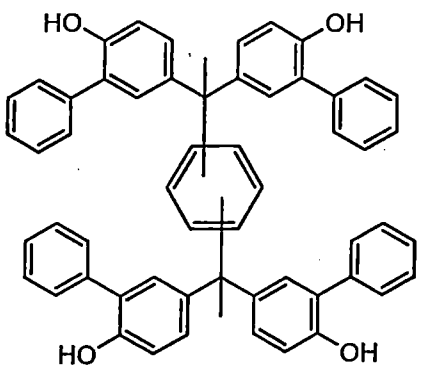
[0079]

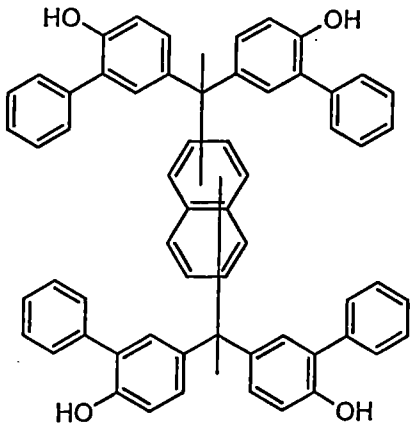
【化３５】

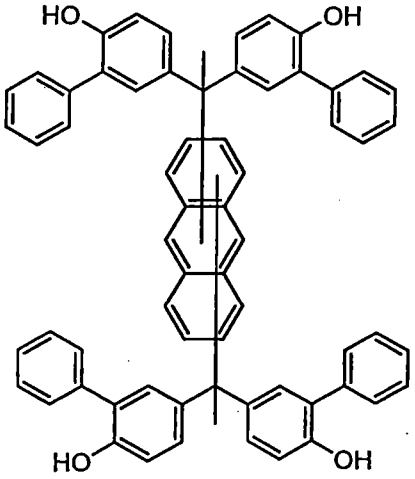


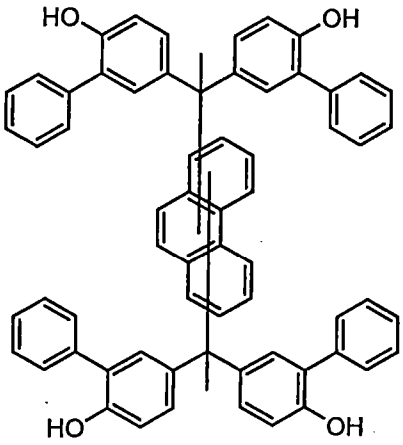
[0080]

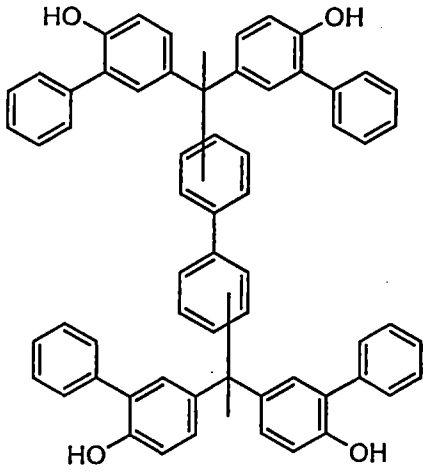
【化３６】

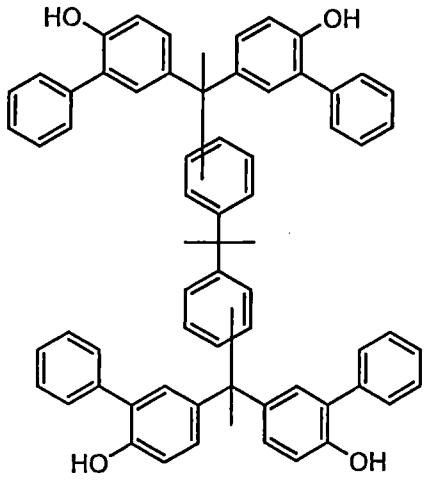






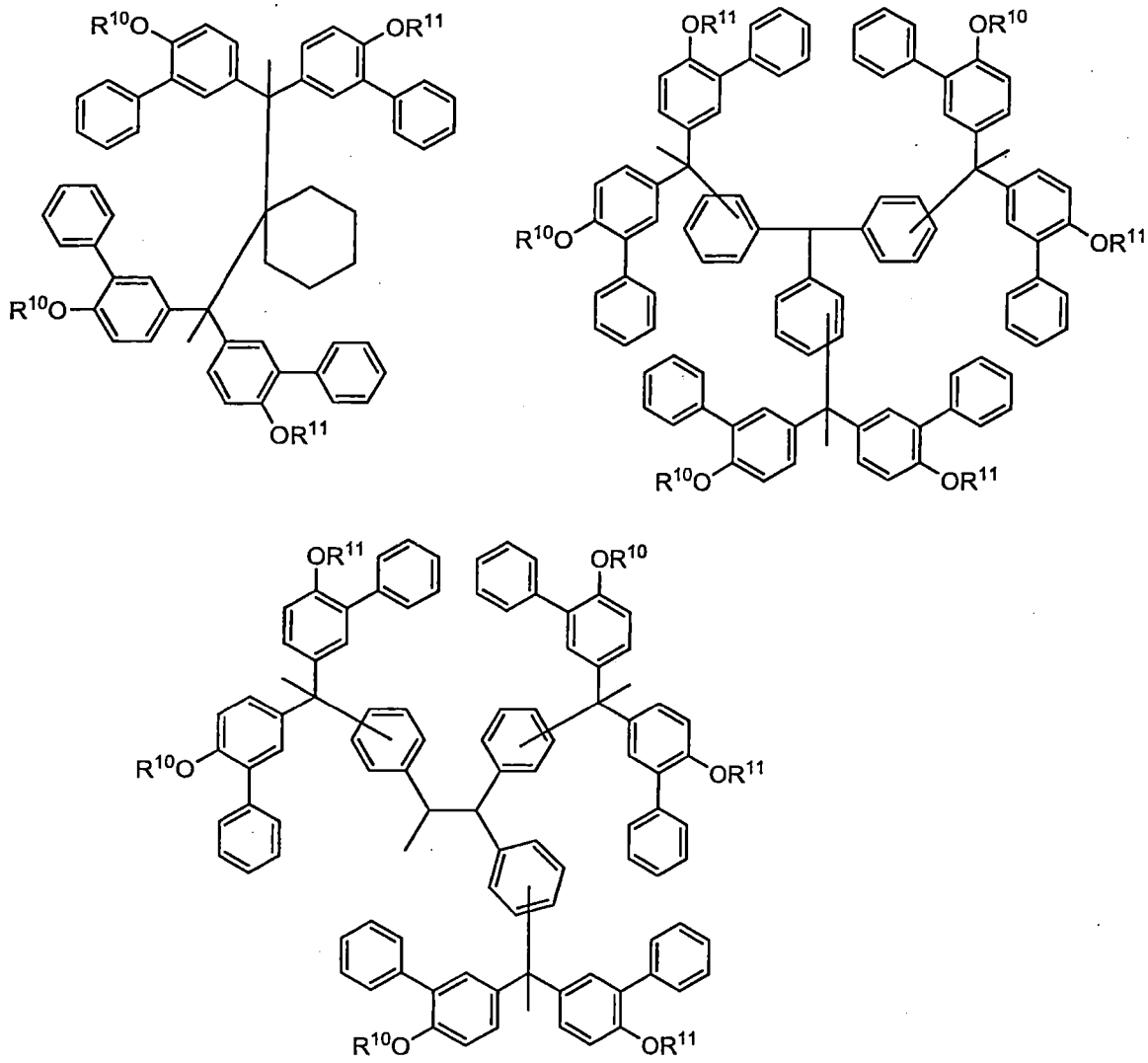






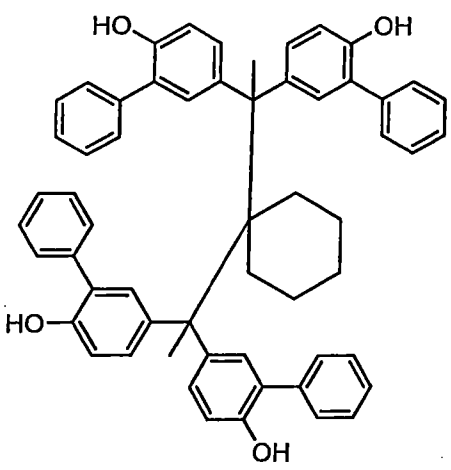
[0081]

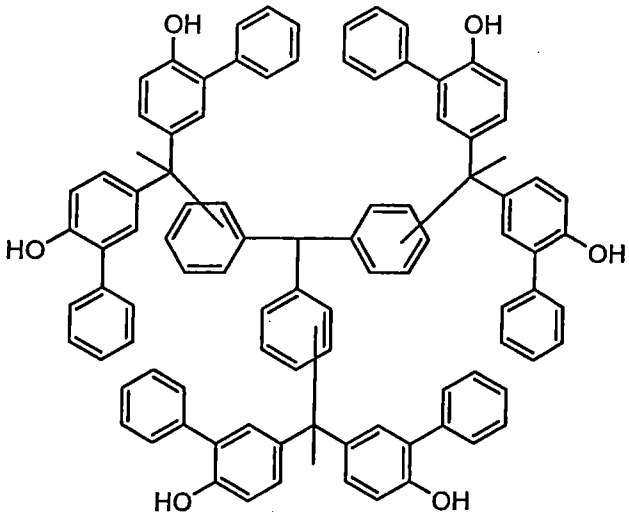
【化３７】

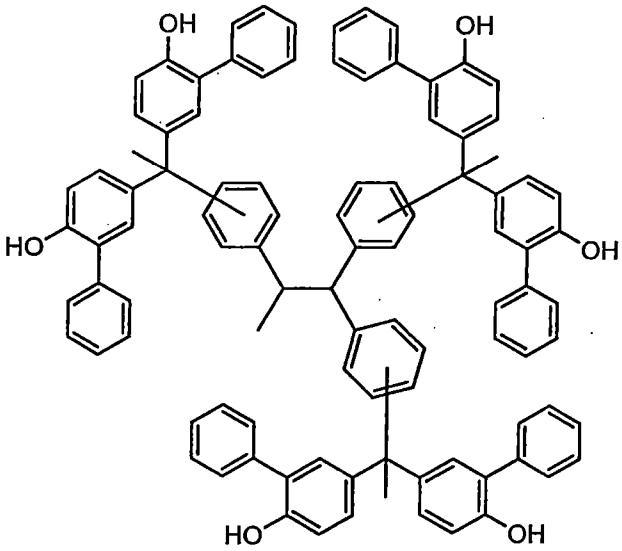

R10O
OR11
OR11
OR10
R10O
OR11
R10O
OR11
OR11
OR10
R10O
OR11
R10O
OR11

[0082]

【化３８】

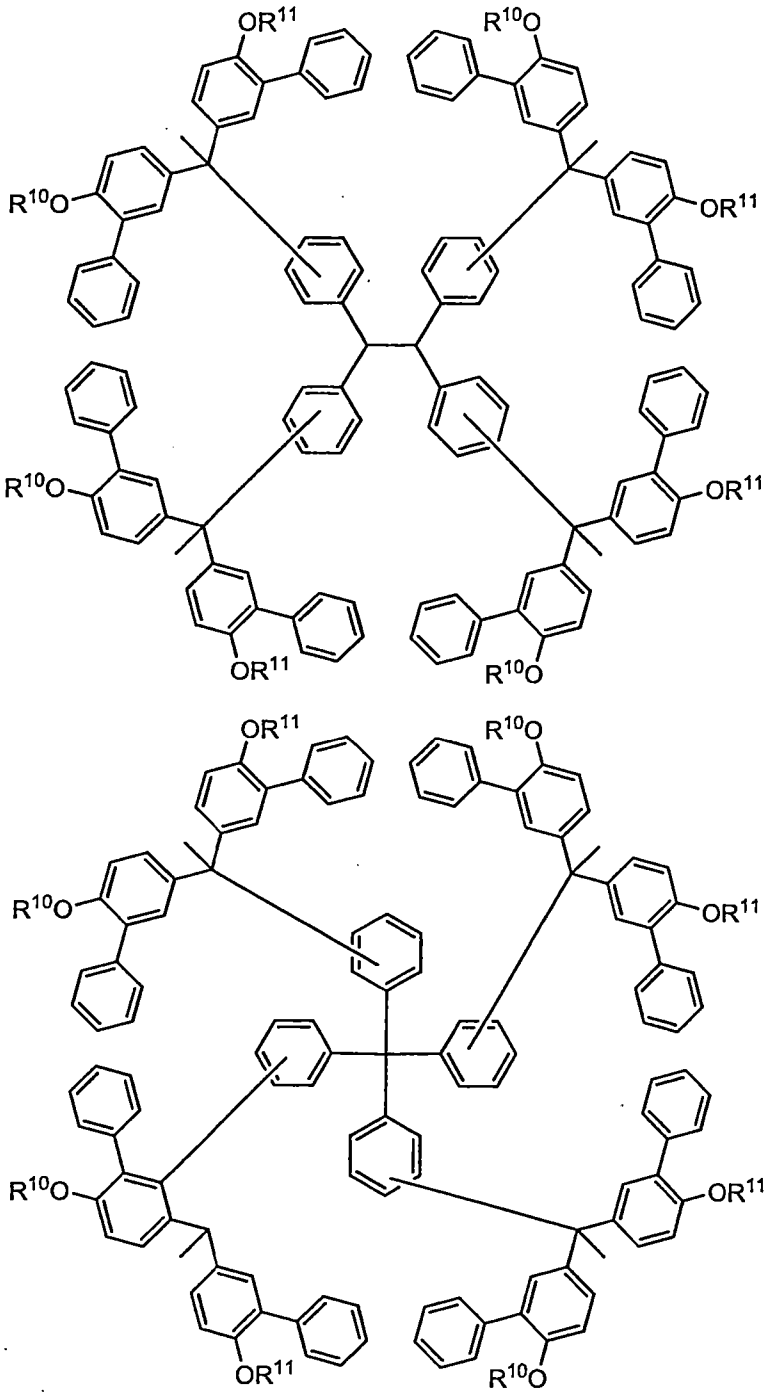






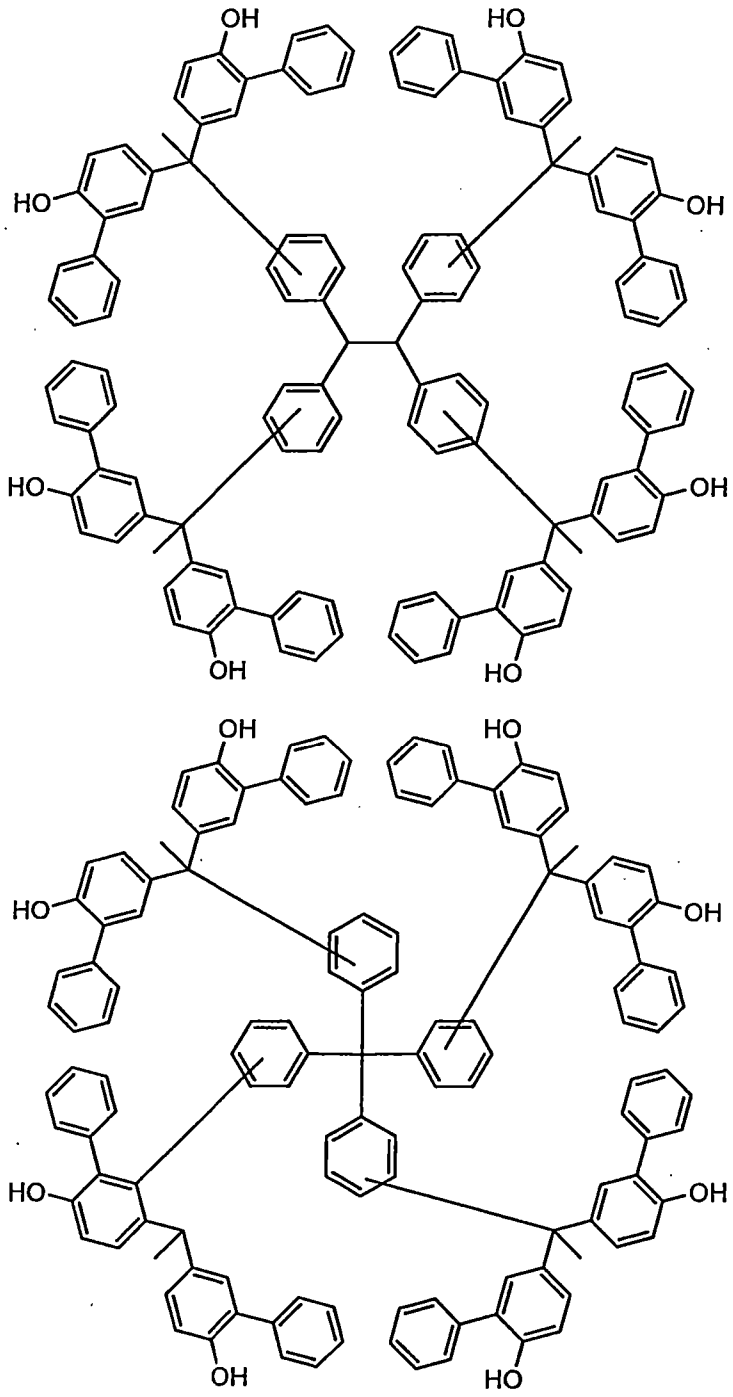
[0083]

【化３９】


OR11
R10O
R10O
OR11
R10O
OR11
OR11
R10O
OR11
R10O
R10O
OR11
R10O
OR11
OR11
R10O

[0084]

【化４０】

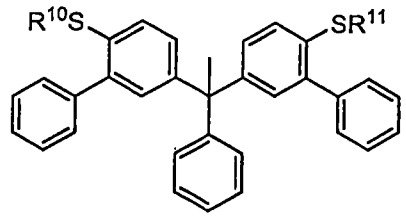


[0085] 前述式化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義。

[0086] 式(1)表示之化合物，進一步可使用以下式表示之化合物。

[0087]

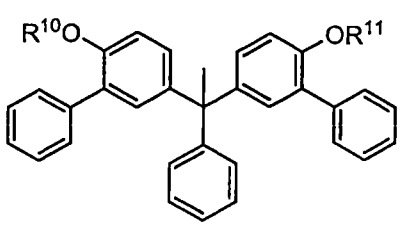
【化41】

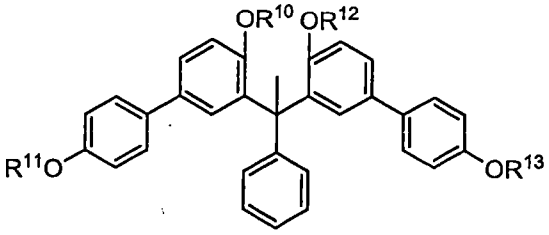


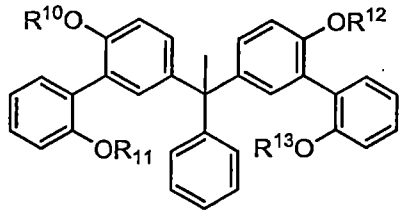
[0088] 從原料之取得性的觀點，又更佳為以下表示之化合物。

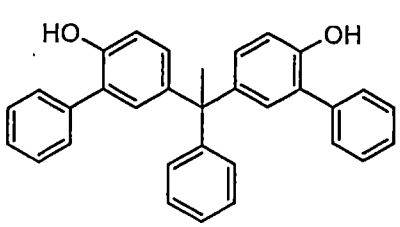
[0089]

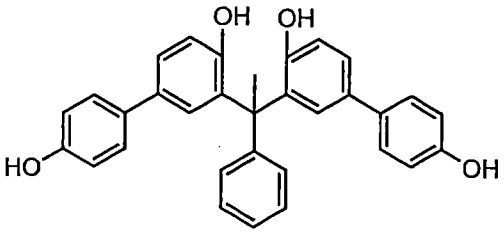
【化42】

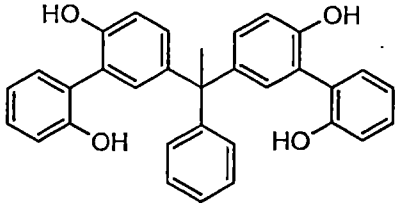






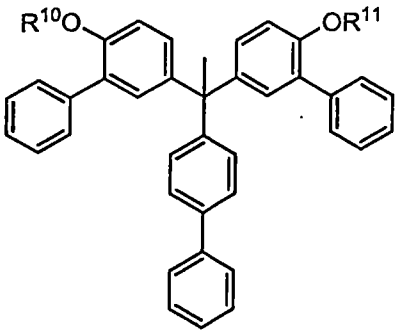


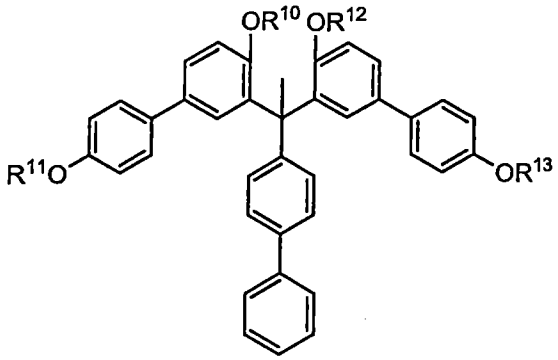


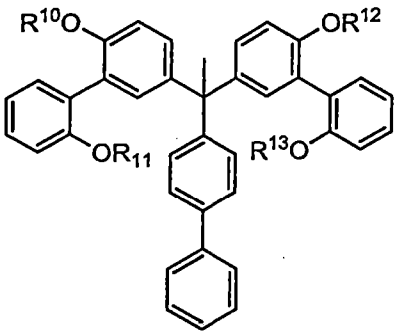


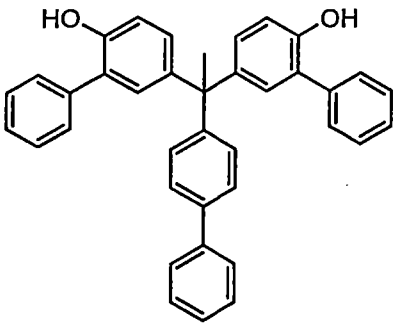
[0090]

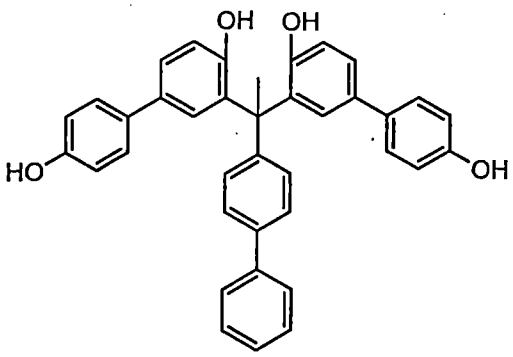
【化43】

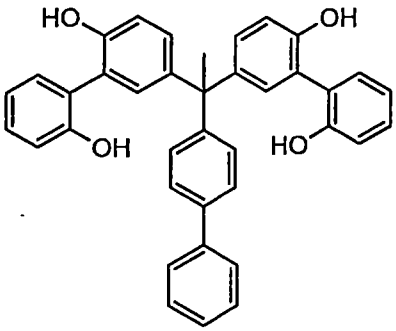






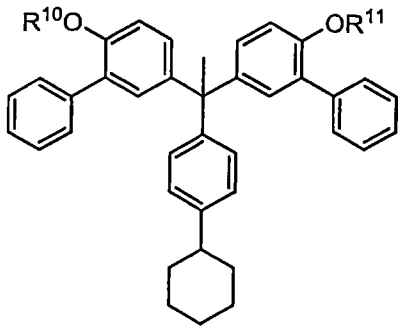


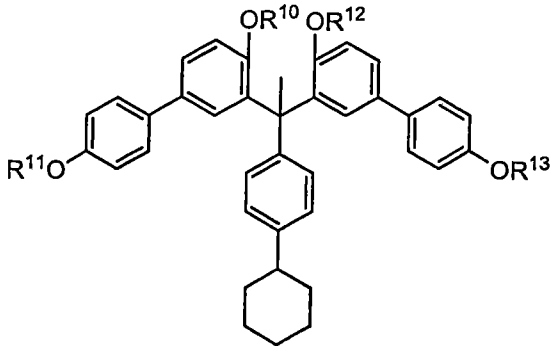


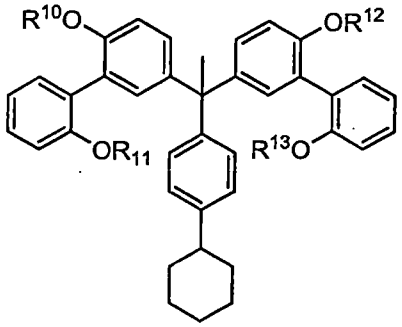


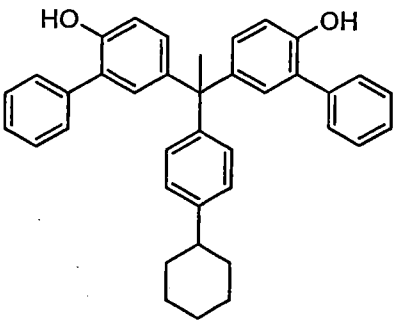
[0091]

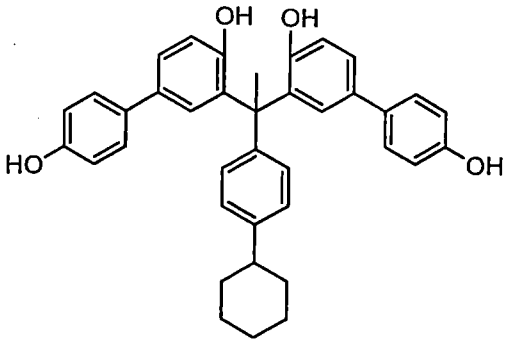
【化４４】

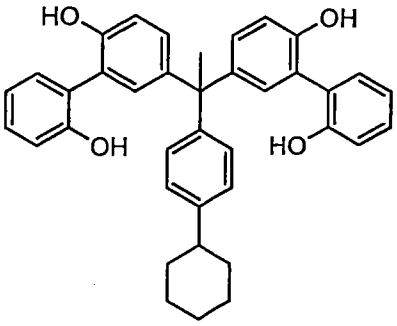

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

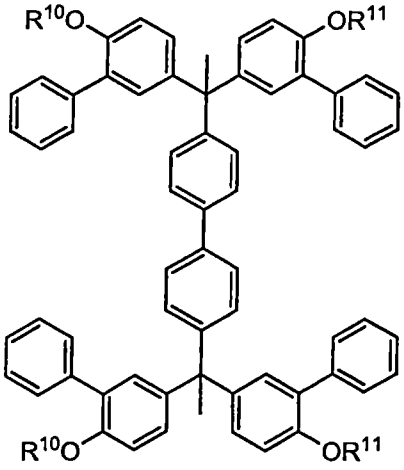

HO
OH

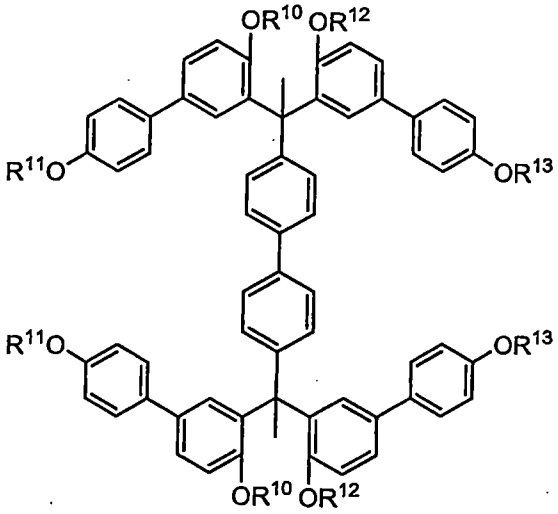

OH
OH
HO
OH

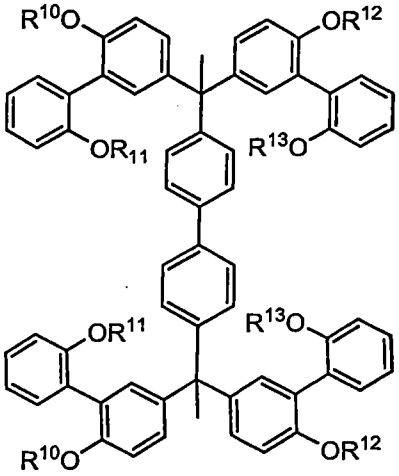

HO
OH
OH
HO

[0092]

【化45】

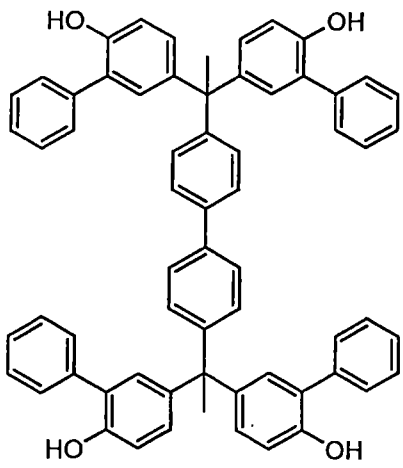

R10O
OR11
R10O
OR11

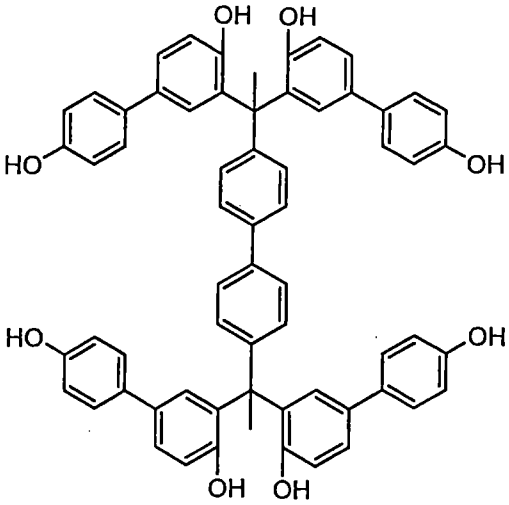

OR10 OR12
R11O
OR13
R11O
OR13
OR10 OR12

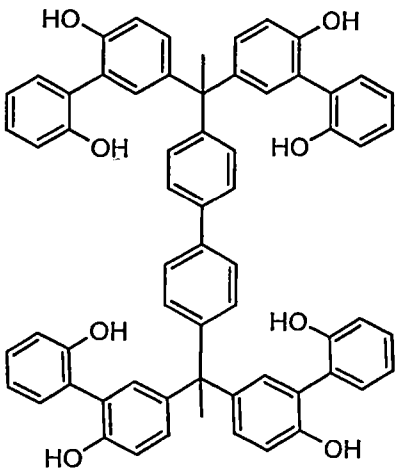

R10O
OR12
OR11
R13O
OR11
R13O
R10O
OR12

[0093]

【化４６】

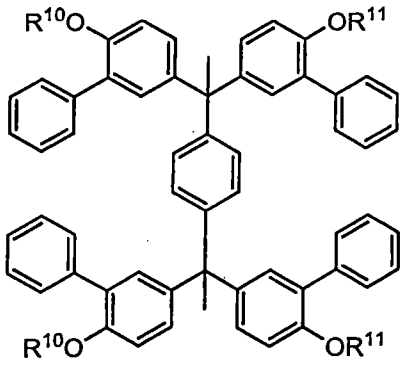


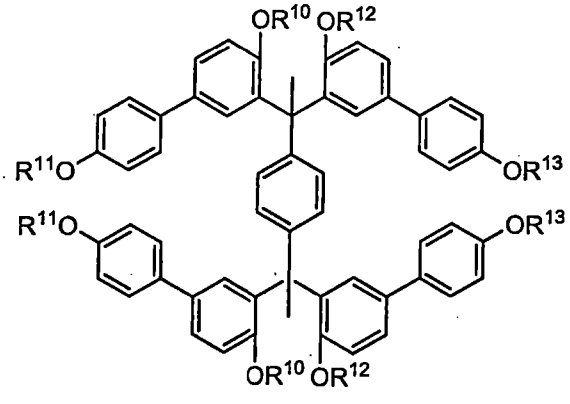


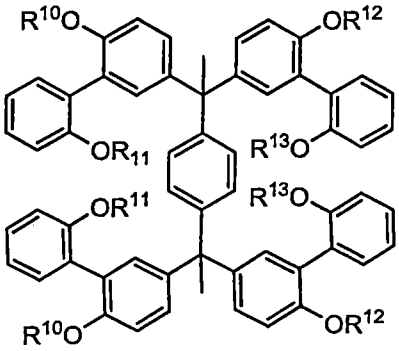


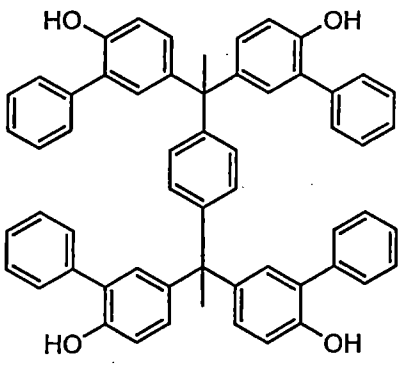
[0094]

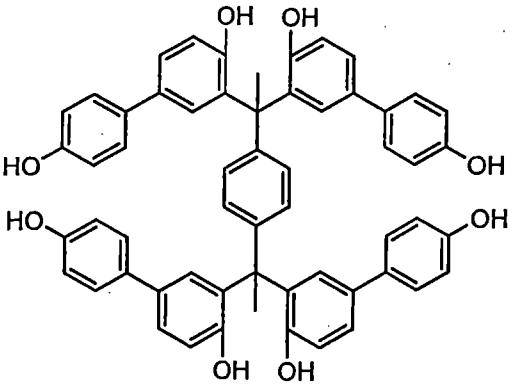
【化47】

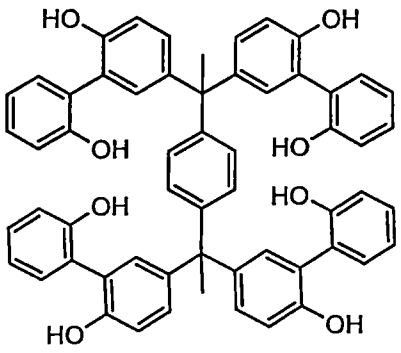






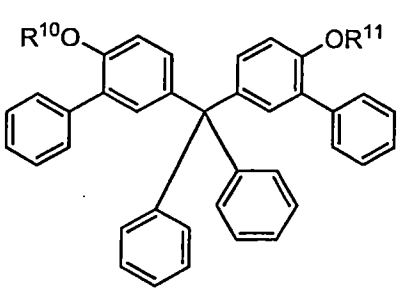


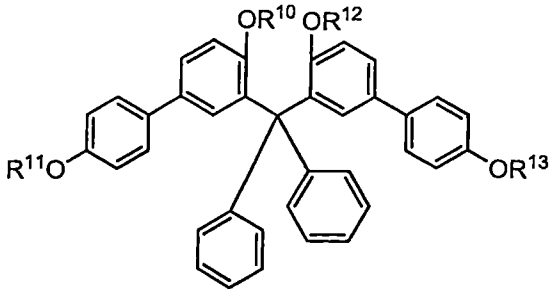


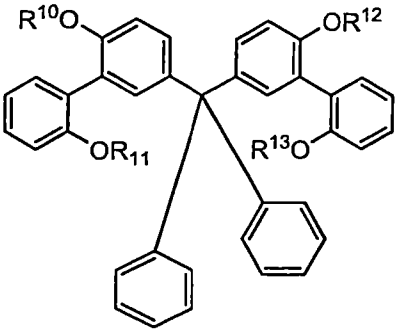


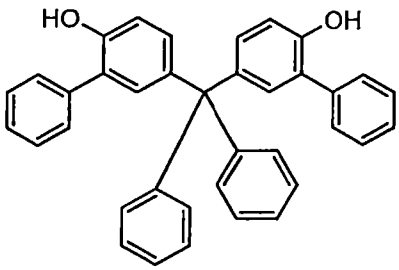
[0095]

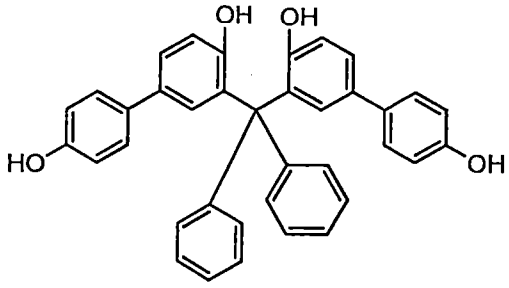
【化48】

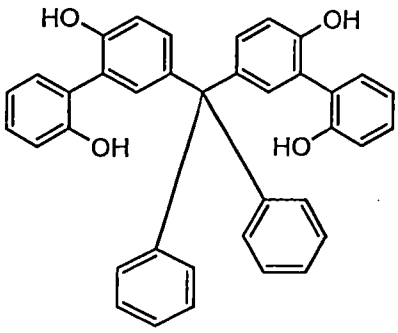

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

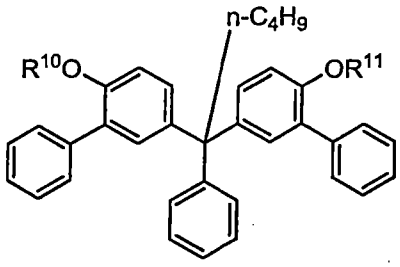

HO
OH

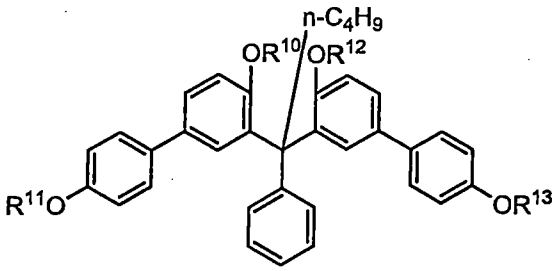

OH
OH
HO
OH

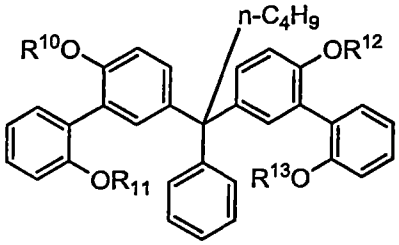

HO
OH
OH
HO

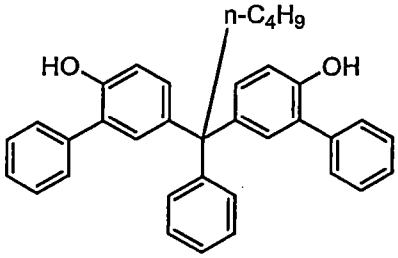
[0096]

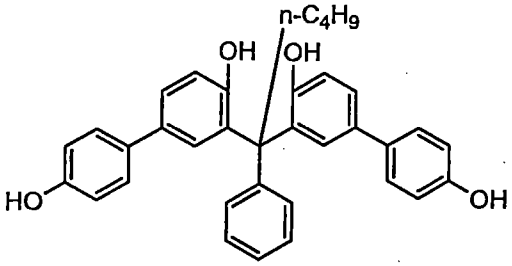
【化49】

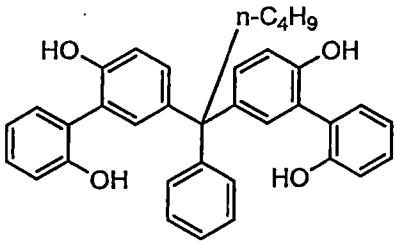

n-C4H9
R10O
OR11


n-C4H9
OR10
OR12
R11O
OR13


n-C4H9
R10O
OR12
OR11
R13O

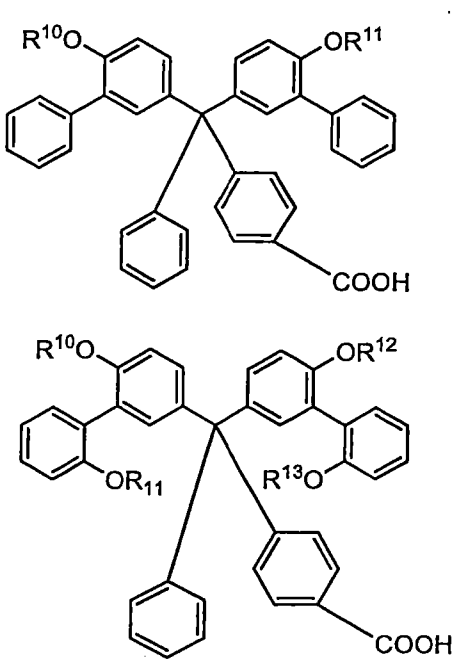

n-C4H9
HO
OH


n-C4H9
OH
OH
HO
OH


n-C4H9
HO
OH
OH
HO

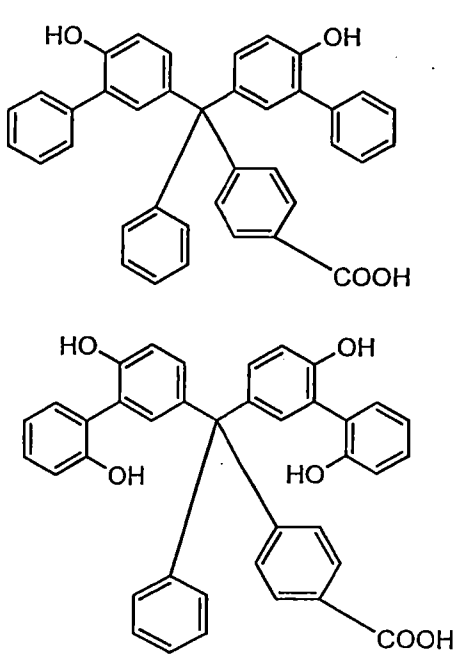
[0097]

【化５０】



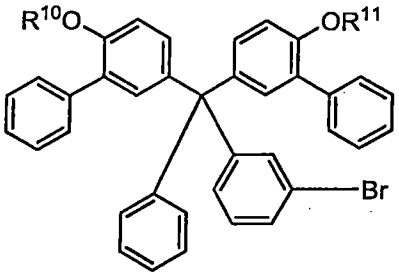
[0098]

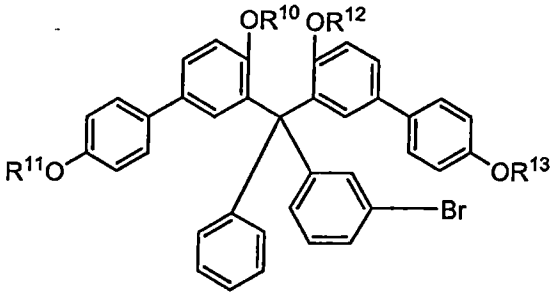
【化５１】

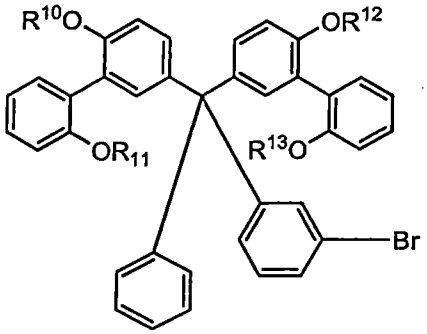


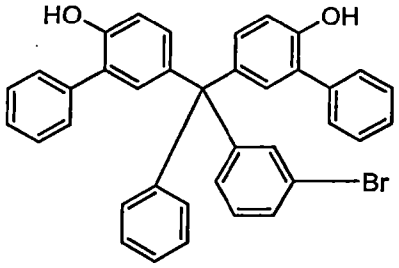
[0099]

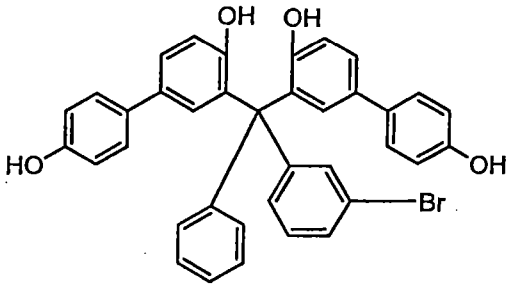
【化52】

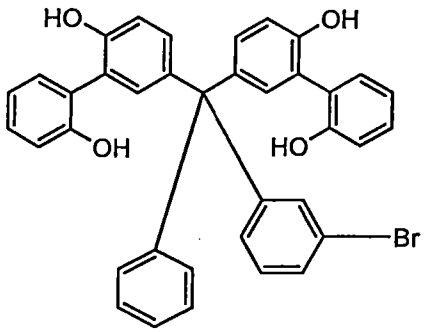

R10O
OR11
Br


OR10
OR12
R11O
OR13
Br


R10O
OR12
OR11
R13O
Br

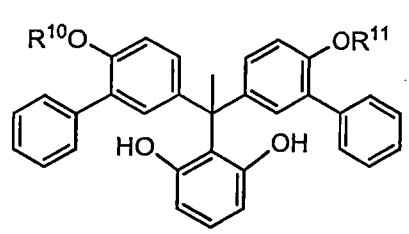

HO
OH
Br

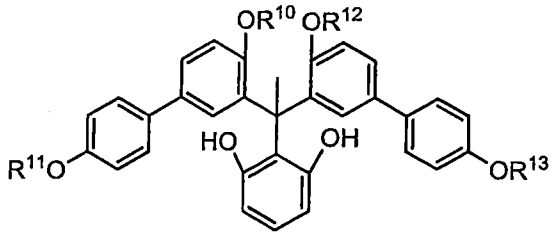

OH
OH
HO
OH
Br

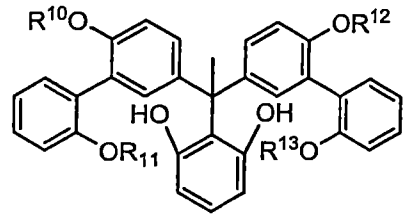

HO
OH
OH
HO
Br

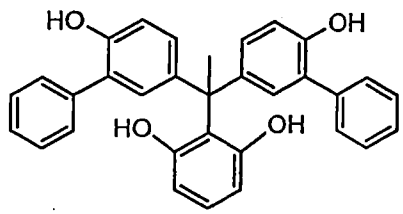
[0100]

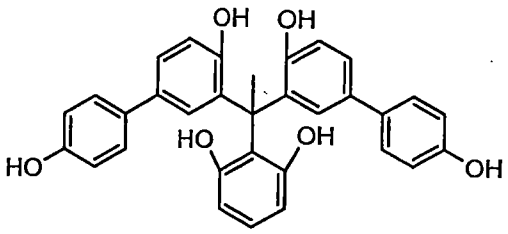
【化５３】

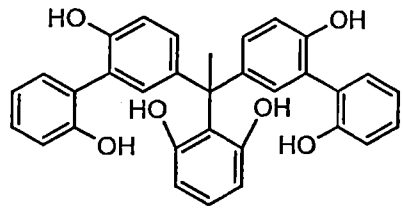






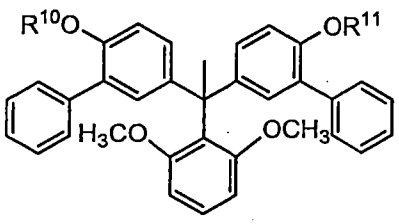


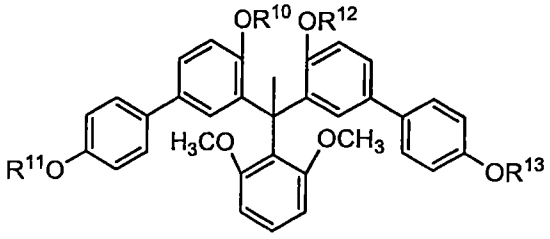


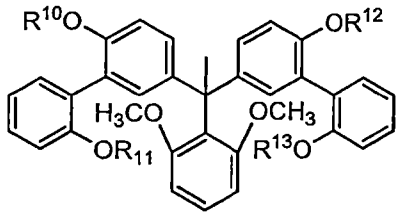


[0101]

【化５４】

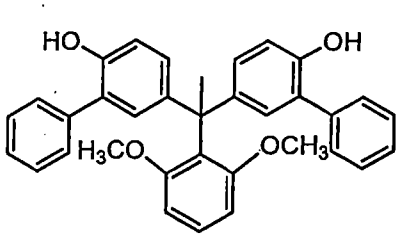


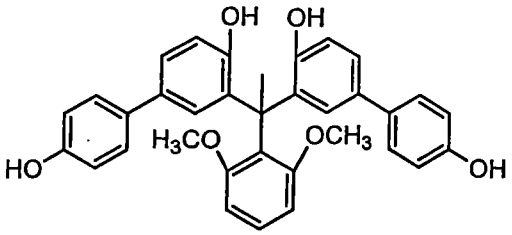


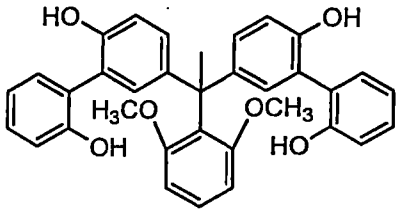


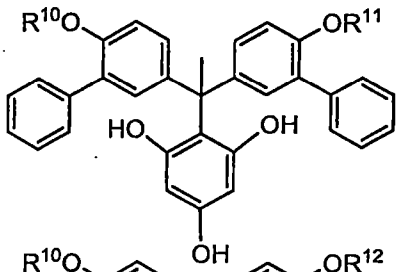
[0102]

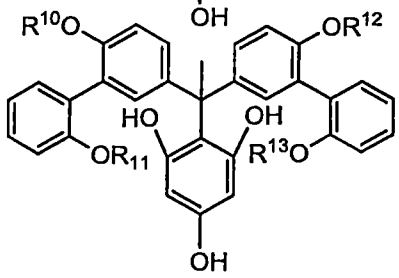
【化55】

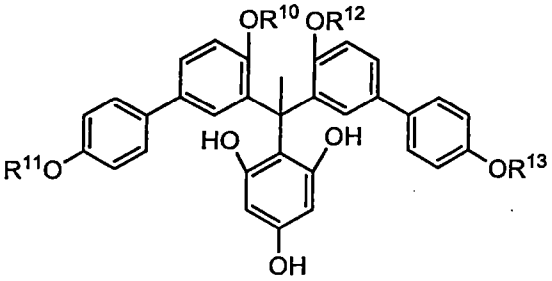






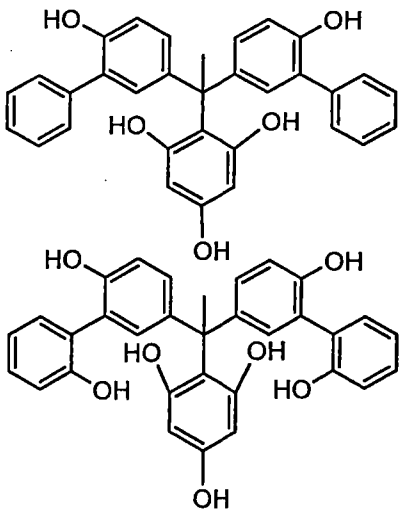


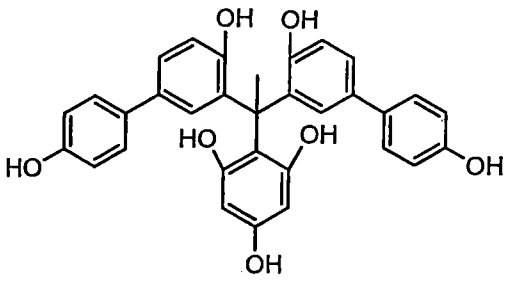




[0103]

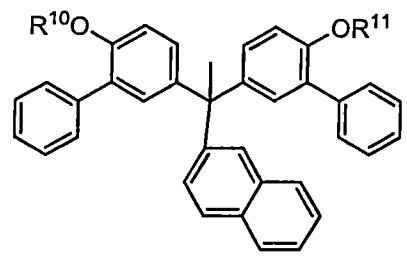
【化５６】

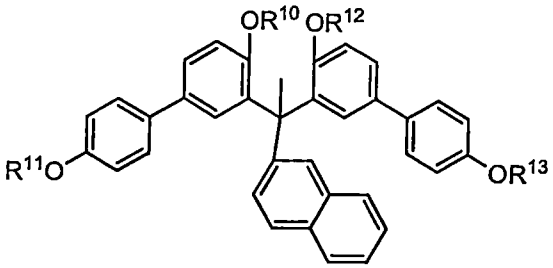


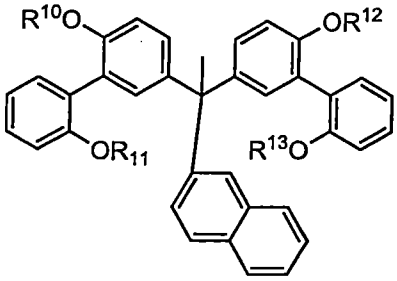


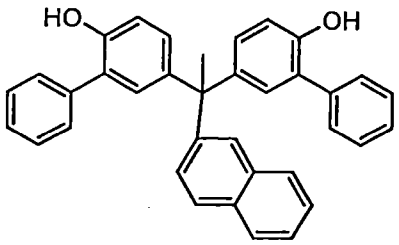
[0104]

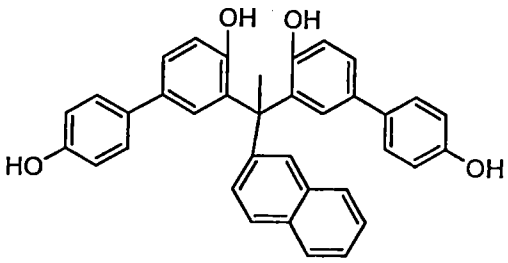
【化５７】

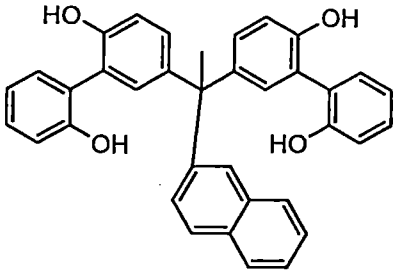

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

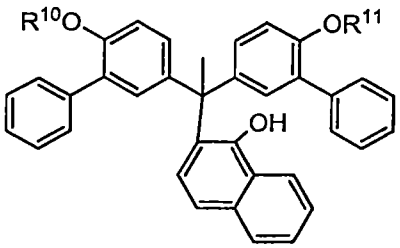

HO
OH

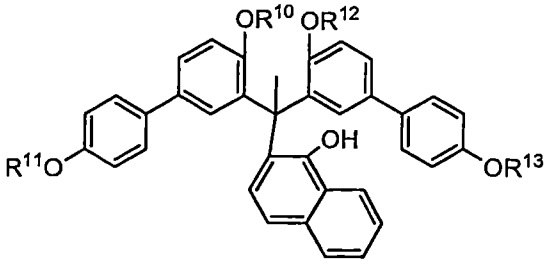

OH
OH
HO
OH

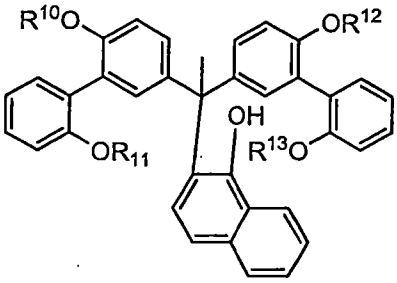

HO
OH
OH
HO

[0105]

【化58】

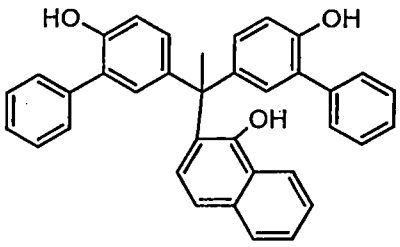


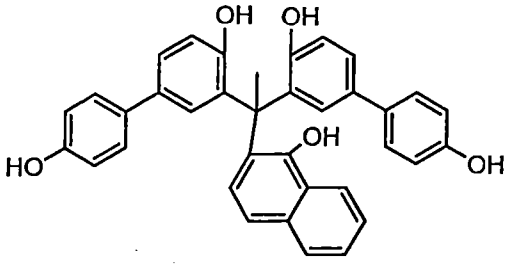


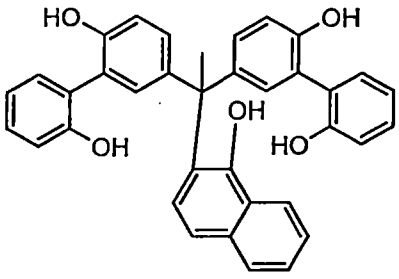


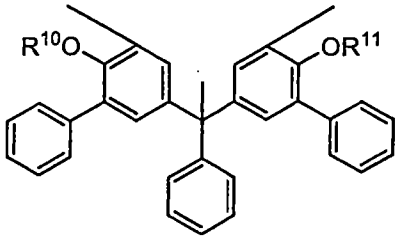
[0106]

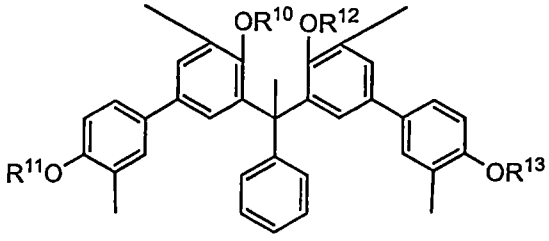
【化59】

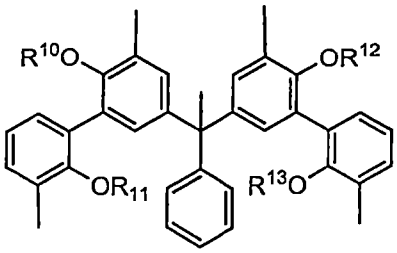






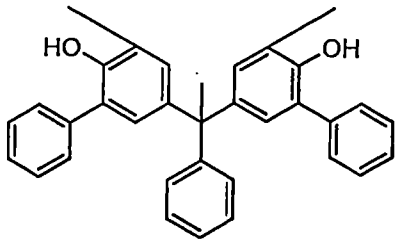


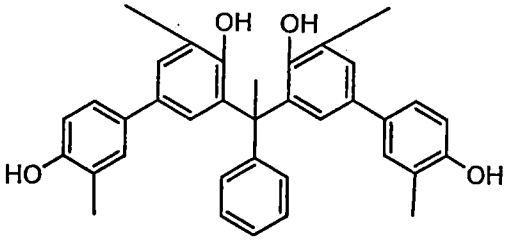


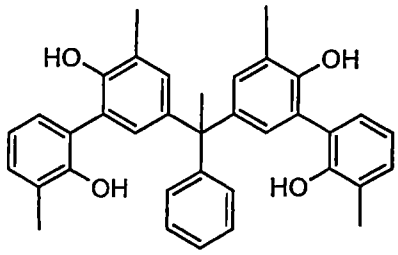


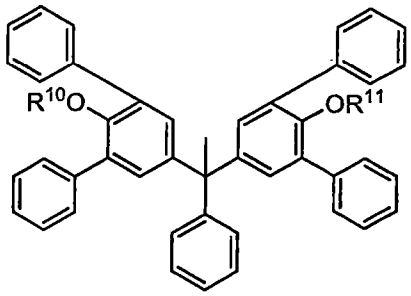
[0107]

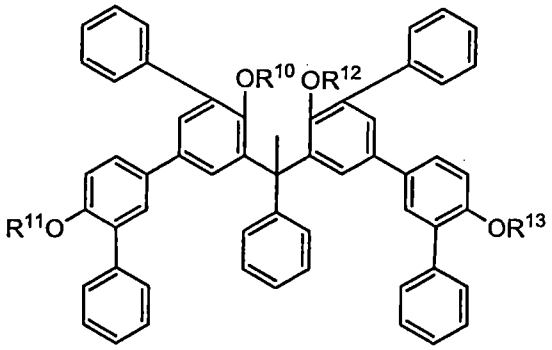
【化60】

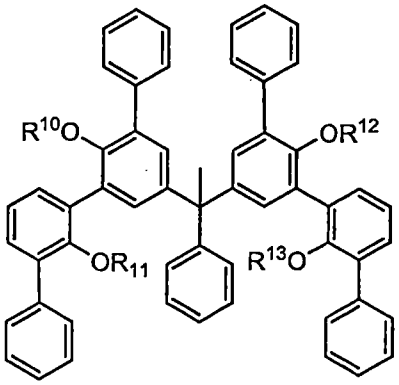






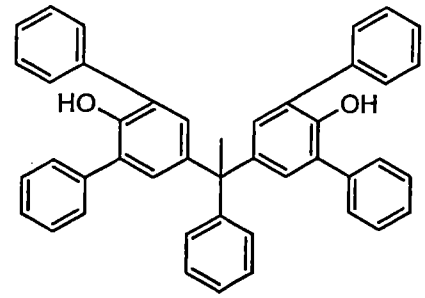


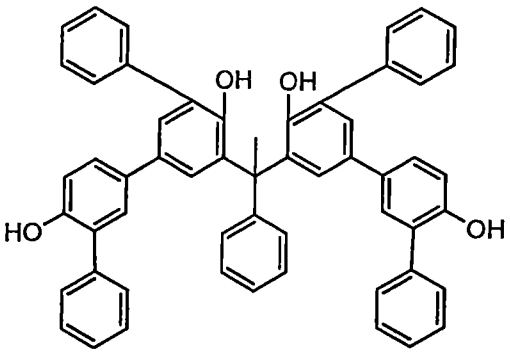


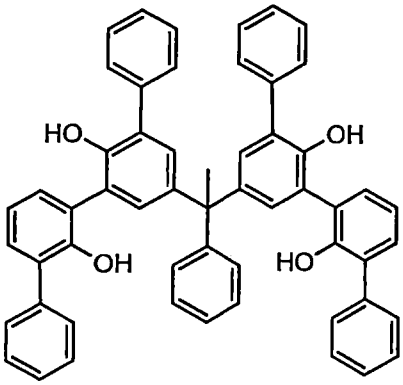


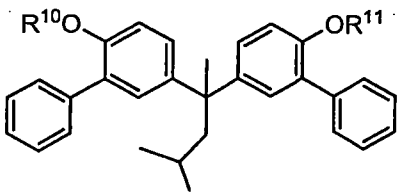
[0108]

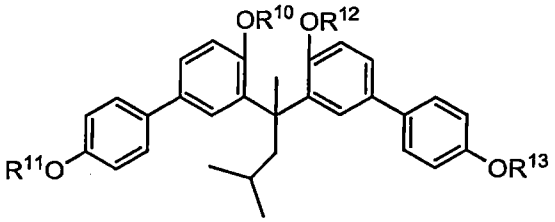
【化61】

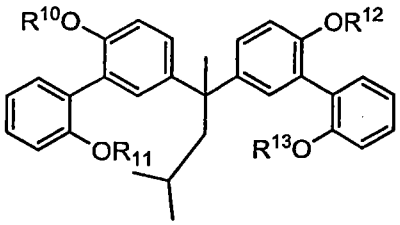

HO
OH


OH
OH
HO
OH


HO
OH
OH
HO

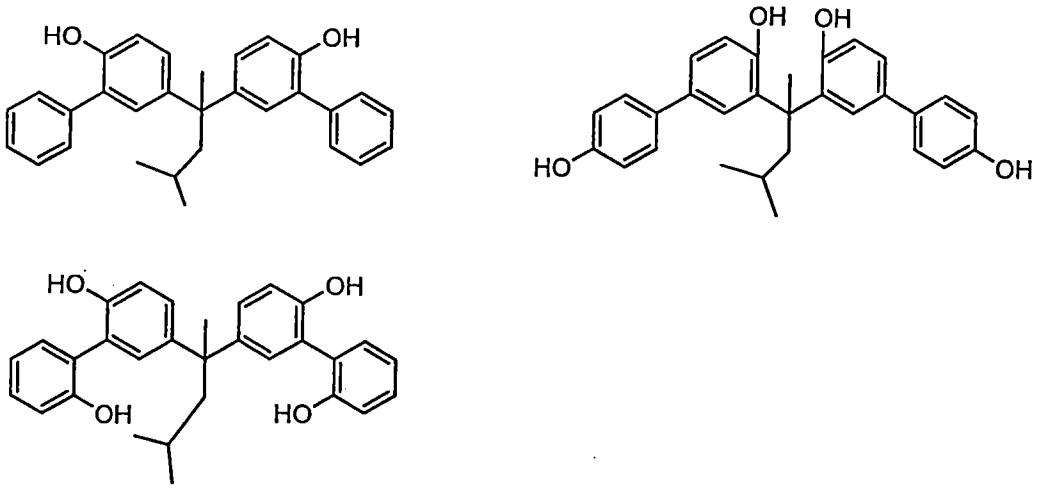

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

[0109]

【化62】



[0110] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義。

[0111]

[式(1)表示之化合物之製造方法]

本實施形態使用之式(1)表示的化合物，可應用習知的手法適宜合成，該合成手法無特別限定。例如有(i)使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法、(ii)使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之醛類，在酸觸媒下進行聚縮合，將所得之三芳基甲烷、或呫噸(xanthene)類之次甲基(methine)部位進行取代的方法。

[0112] 又，(i)使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如有(a)在有機溶劑中進行的方法、(b)在水溶劑中進行的方法、(c)無溶劑下進行的方法等。

[0113] (i)(a)在有機溶劑中，使聯苯二酚類、聯萘酚

類或聯蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如在常壓下，藉由使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之酮類在酸觸媒下進行聚縮合反應，可得到前述式(1)表示之化合物。又，藉由習知方法可將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個的酚性羥基。又，必要時，也可在加壓下進行。

[0114] (i)(b)水溶劑中，或(c)無溶劑下，使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如藉由使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之酮類，在酸及巰基觸媒下進行聚縮合反應，可得到前述式(1)表示之化合物。又，藉由習知方法可將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個之酚性羥基。又，本反應可在減壓下、常壓、加壓下進行。

[0115] 前述聯苯二酚類，可列舉例如聯苯二酚、甲基聯苯二酚、甲氧基聯苯二酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從原料之安定供給性的觀點，更佳為使用聯苯二酚。

[0116] 前述聯萘酚類，可列舉例如聯萘酚、甲基聯萘酚、甲氧基聯萘酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用聯萘酚。

[0117] 前述聯蒽醇類，可列舉例如聯蒽醇、甲基聯蒽醇、甲氧基聯蒽醇等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子

濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用聯蒽醇。

[0118] 前述酮類可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮(Acetonaphthone)、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯等，無特別限定於此等。此等可單獨使用1種或組合2種以上使用。此等之中，使用苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯，在提供高的耐熱性的觀點較佳，使用苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯，因蝕刻耐性高，故更佳。作為酮類使用具有芳香環的酮，兼具高的耐熱性及高的蝕刻耐性，故較佳。

[0119] 前述反應所使用的酸觸媒，可自習知者適宜選擇使用，無特別限定。這種酸觸媒，例如有無機酸或有機酸已廣為人知，可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氟酸等之無機酸或草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸或、氯化鋅、氯

化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸、或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但是無特別限定於此等。此等之中，從製造上的觀點，較佳為有機酸及固體酸，從取得容易度或處理容易度等之製造上的觀點，較佳為使用鹽酸或硫酸。又，關於酸觸媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。又，酸觸媒之使用量可配合使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別限定，相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。

[0120] 前述反應所使用之巰基觸媒，可自習知者適宜選擇使用，無特別限定。這種酸觸媒，例如有烷基硫醇類或巰基羧酸類已廣為人知，可列舉例如烷基硫醇為碳數 1～12 之烷基硫醇，較佳為 n-辛基硫醇、n-癸基硫醇、n-十二烷基硫醇，巰基羧酸可列舉例如 2-巰基丙酸、3-巰基丙酸，但是無特別限定於此等。此等之中，從製造上的觀點，較佳為 n-辛基硫醇、n-癸基硫醇、n-十二烷基硫醇。又，關於巰基觸媒，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。又，巰基觸媒之使用量，可配合使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別限定，相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。

[0121] 前述反應時，也可使用反應溶劑。反應溶劑只要是使用之酮類與聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽二醇進行反應者時，即無特別限定，可自習知者中適當選擇使用。可列舉例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或此等之混合

溶劑等。又，溶劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0122] 又，此等之溶劑之使用量，可配合使用之原料及使用之觸媒種類及反應條件等而適當設定，無特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0～2000 質量份之範圍。再者，前述反應中之反應溫度，可配合反應原料之反應性適宜選擇，無特別限定，但通常為 10～200℃之範圍。

[0123] 為了獲得到本實施形態之式(1)表示的化合物時，反應溫度較高者為佳，具體而言，較佳為 60～200℃之範圍。又，反應方法可適宜選擇習知方法來使用，並未特別限定，例如有將聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽二醇、酮類、觸媒一起投入的方法，或將聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽二醇或酮類，在觸媒存在下滴下的方法。聚縮合反應結束後，所得化合物之單離可依常用方法進行，並未特別限定。例如為了去除存在於系統內之未反應原料或觸媒等，藉由採用將反應鍋之溫度上升至 130～230℃，於 1～50 mmHg 左右去除揮發分等之一般方法，可獲得目的物之化合物。

[0124] 較佳之反應條件係相對於酮類 1 莫耳，聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽二醇使用 1.0 莫耳～過剩量、及酸觸媒使用 0.001～1 莫耳，常壓下，在 50～150℃下，使反應 20 分鐘～100 小時左右來進行。

[0125] 反應結束後，可藉由習知方法單離目的物。例如，濃縮反應液，添加純水使反應產物析出，冷卻至室

溫後，進行過濾使分離，將所得固體成分過濾，使乾燥後，藉由管柱層析，與副產物分離純化，進行溶劑餾除、過濾、乾燥而獲得目的物之前述式(1)表示之化合物。

[0126] (ii)使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之醛類，在酸觸媒下進行聚縮合，將所得之三芳基甲烷、或呫噸(xanthene)類之次甲基(methine)部位進行取代的方法，例如藉由使聯苯二酚類、聯萘酚類或聯蒽醇與對應之醛類，在酸觸媒下進行聚縮合反應，得到將前述式(1)表示之化合物之 R^Y 取代成氫原子的化合物(A)。藉由保護基導入劑，作為將化合物(A)之羥基取代成保護基的化合物(B)後，使相當於前述式(1)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子，在鹼觸媒下與烷基化劑反應，導入相當於前述式(1)表示之化合物之 R^Y 部分的烷基。此外，其後，藉由將前述化合物(B)之取代羥基的保護基進行去保護，可得到前述式(1)。又，以習知的方法將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個的酚性羥基。又，必要時，可在加壓下進行。前述烷基化劑可自習知者中適宜選擇使用，無特別限定。可列舉例如氯化烷基、溴化烷基、碘化烷基等。

[0127] 前述製造方法中，將相當於化合物(B)之前述式(1)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子導入於相當於前述式(1)表示之化合物之 R^Y 部分的烷基的方法，除了在前述製造方法之鹼觸媒下，使與烷基化劑反應的方法外，藉由使鹵化劑與化合物(B)反應，將相當於前述式(1)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子取代成鹵素原子後，與烷基化劑

反應，可得到前述式(1)。烷基化劑可自習知者中，適宜選擇使用，無特別限定。可列舉例如格林納試劑(Grignard reagent)、烷基鋰等。

[0128] 前述聯苯二酚類，可列舉例如聯苯二酚、甲基聯苯二酚、甲氧基聯苯二酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從原料之安定供給性的觀點，更佳為使用聯苯二酚。

[0129] 前述聯萘酚類，可列舉例如聯萘酚、甲基聯萘酚、甲氧基聯萘酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用聯萘酚。

[0130] 前述聯蒽醇類，可列舉例如聯蒽醇、甲基聯蒽醇、甲氧基聯蒽醇等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用聯蒽醇。

[0131] 前述醛類可列舉例如聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、糠醛等，無特別限定於此等。

[0132] 將酸解離性基導入於多酚化合物之至少 1 個之酚性羥基的方法為習知方法。例如下述，可將酸解離性基導入於前述化合物之至少 1 個之酚性羥基。導入酸解離性基用的化合物，可以習知方法合成或容易取得，可列舉

例如醯氯、酸酐、二碳酸酯等之活性羧酸衍生物化合物、烷基鹵化物、乙烯基烷醚、二氫吡喃、鹵代羧酸烷酯等，但是無特別限定。

[0133] 例如使前述化合物溶解或懸浮於丙酮、四氫呋喃(THF)、丙二醇單甲醚乙酸酯等之非質子性溶劑中。接著，添加乙基乙烯醚等之乙烯基烷醚或二氫吡喃，在吡啶鎓 p-甲苯磺酸鹽等之酸觸媒之存在下，常壓 20～60℃下，使反應 6～72 小時。反應液使用鹼化合物中和，添加於蒸餾水中，使白色固體析出後，藉由將分離後的白色固體使用蒸餾水洗淨、乾燥，可得到羥基之氫原子被取代成酸解離性基的化合物。

[0134] 又，使具有羥基之前述化合物溶解或懸浮於丙酮、四氫呋喃(THF)、丙二醇單甲醚乙酸酯等之非質子性溶劑中。接著，添加乙基氯甲醚等之烷基鹵化物或溴乙酸甲基金剛烷酯等之鹵代羧酸烷酯，在碳酸鉀等之鹼觸媒之存在下，在常壓下，使於 20～110℃反應 6～72 小時。反應液使用鹽酸等之酸中和，添加於蒸餾水中，使白色固體析出後，藉由將分離後的白色固體使用蒸餾水洗淨、乾燥，可得到羥基之氫原子被取代成酸解離性基的化合物。

又，導入酸解離性基之時機，不僅可在聯萘酚類與酮類之縮合反應後，也可在縮合反應之前階段。又，也可在後述進行樹脂製造後進行。

[0135] 本實施形態中，酸解離性基係指酸之存在下進行開裂，產生使鹼可溶性基等之溶解性變化之官能基的

特性基。鹼可溶性基可列舉酚性羥基、羧基、磺酸基、六氟異丙醇基等，較佳為酚性羥基及羧基，特佳為酚性羥基。前述酸解離性基進一步為了可形成高感度·高解析度的圖型，在酸之存在下，具有連鎖地產生開裂反應的性質者為佳。

[0136]

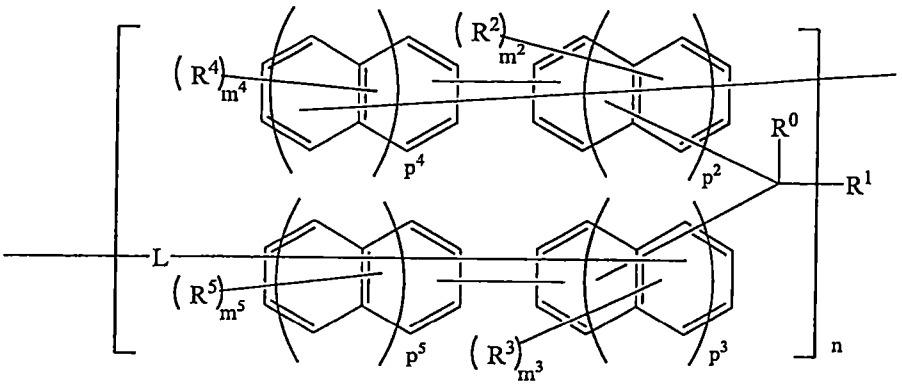
[以式(1)表示之化合物作為單體所得的樹脂]

前述式(1)表示之化合物，作為微影用膜形成組成物可直接使用。又，以前述式(1)表示之化合物作為單體所得的樹脂也可使用。例如使前述式(1)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得的樹脂也可使用。

以前述式(1)表示之化合物作為單體所得的樹脂，可列舉例如具有以下式(3)表示之結構者。亦即，本實施形態之微影用膜形成組成物，也可為含有具有下述式(3)表示之結構的樹脂。

[0137]

【化63】



(3)

[0138] 式(3)中，L 係碳數 1～30 之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵。R^0、R^1、R^2～R^5、m^2及 m^3、m^4及 m^5、p^2～p^5、n 係與前述式(1)中者同義，但是 m^2、m^3、m^4及 m^5不同時為 0，R^2～R^5之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基。

[0139]

[以式(1)表示之化合物作為單體所得之樹脂的製造方法]

本實施形態的樹脂係藉由將前述式(1)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得的樹脂。具有交聯反應性之化合物只要是可將前述式(1)表示之化合物進行寡聚物化或聚合物化者，即無特別限制可使用習知者。其具體例可列舉例如醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素化合物、胺基化合物、亞胺化合物、異氰酸酯、含有不飽和烴基化合物等，但是不特別限定於此等。

[0140] 具有前述式(1)表示之結構之樹脂的具體例，可列舉例如藉由使前述式(1)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物的醛及/或酮之縮合反應等，進行酚醛清漆化的樹脂。

[0141] 在此，前述式(1)表示之化合物進行酚醛清漆化時所用的醛，可列舉例如甲醛、三聚甲醛(trioxane)、聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、糠醛等，但是不特別限定於此等。酮可列舉例如

丙酮、甲基乙基酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、降冰片酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、茀酮、苯并茀酮、苊醌、乙烷合萘酮(acenaphthenone)、蒽醌、苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯基等，但是不特別限定於此等。此等可單獨使用1種或組合2種以上使用。此等之中，更佳為甲醛。又，此等之醛及/或酮類可單獨使用1種或組合2種以上使用。又，前述醛及/或酮類之使用量，無特別限定，相對於前述式(1)表示之化合物1莫耳，較佳為0.2～5莫耳，更佳為0.5～2莫耳。

[0142] 前述式(1)表示之化合物與醛及/或酮之縮合反應中，也可使用觸媒。在此使用的酸觸媒，可自習知者中適宜選擇使用，無特別限定。這種酸觸媒，已有無機酸或有機酸廣為人知，可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氟酸等之無機酸或、草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二碸酸等之有機酸或、氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸、或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但是不特別限定於此等。此等之中，從製造上的觀點，較佳為有機酸及固體酸，從取得容易度或處理容易度等之製造上的觀

點，較佳為鹽酸或硫酸。又，關於酸觸媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0143] 又，酸觸媒之使用量可配合使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別限定，但是相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。但是與茚、羥基茚、苯並呋喃、羥基蒽、苊烯、聯苯、雙酚、三苯酚、二環戊二烯、四氫茚、4-乙烯基環己烯、茨二烯、5-乙烯基降茨-2-烯、α-蒎烯、β-蒎烯、檸檬烯等之具有非共軛雙鍵之化合物之共聚合反應的情形時，不一定需要醛類。

[0144] 前述式(1)表示之化合物與醛及/或酮之縮合反應中，也可使用反應溶劑。此聚縮合中之反應溶劑，可自習知者中適當選擇使用，無特別限定。可列舉例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷或此等之混合溶劑等。又，溶劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0145] 又，此等之溶劑之使用量，可配合使用之原料及使用之觸媒種類及反應條件等而適當設定，無特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0～2000 質量份之範圍。再者，反應溫度，可配合反應原料之反應性適當選擇，無特別限定，但通常為 10～200℃的範圍。又，反應方法可適宜選擇習知手法使用，無特別限定，例如有將前述式(1)表示之化合物、醛及/或酮類、觸媒一次投入的方法或將前述式(1)表示之化合物或醛及/或酮類在觸媒存在下滴下的方法。

[0146] 聚縮合反應結束後，所得化合物之單離可依常用方法進行，並未特別限定。例如為了去除存在於系統內之未反應原料或觸媒等，藉由採用使反應鍋之溫度上升至 130～230℃，於 1～50 mmHg 左右去除揮發分等的一般方法，可獲得目的物之經酚醛清漆化的樹脂。

[0147] 在此，具有前述式(3)表示之結構的樹脂，可為前述式(1)表示之化合物的均聚物，也可為與其他酚類的共聚物。在此，可共聚合之酚類，可列舉例如苯酚、甲酚、二甲基苯酚、三甲基苯酚、丁基苯酚、苯基苯酚、二苯基苯酚、萘基苯酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、兒茶酚、丁基兒茶酚、甲氧基苯酚、甲氧基苯酚、丙基苯酚、鄰苯三酚、百里酚等，無特別限定於此等。

[0148] 又，具有前述式(3)表示之結構的樹脂，除上述其他的酚類外，也可為與可聚合之單體共聚合者。此共聚單體，可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、二羥基萘、茚、羥基茚、苯並呋喃、羥基蒽、苊烯、聯苯、雙酚、三苯酚、二環戊二烯、四氫茚、4-乙烯基環己烯、莰二烯、乙烯基降莰烯、蒎烯、檸檬烯等，但是無特別限定於此等。又，具有前述式(2)表示之結構的樹脂，可為前述式(1)表示之化合物與上述酚類之 2 元以上(例如 2～4 元系)共聚物，也可為前述式(1)表示之化合物與上述共聚單體之 2 元以上(例如 2～4 元系)共聚物，也可為前述式(1)表示之化合物、上述酚類及上述共聚單體之 3 元以上(例如 3～4 元系)共聚物。

[0149] 又，具有前述式(3)表示之結構的樹脂的分子量，無特別限定，聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)較佳為 500～30,000，更佳為 750～20,000。又，從提高交聯效率及抑制烘烤中之揮發成分的觀點，具有前述式(3)表示之結構的樹脂，較佳為分散度(重量平均分子量 Mw/數平均分子量 Mn)為 1.2～7 之範圍內者。又，前述 Mn 可藉由後述實施例所記載的方法求得。

[0150] 具有前述式(3)表示之結構的樹脂，從更容易適用濕式製程等的觀點，對溶劑之溶解性高者為佳。更具體而言，此等化合物及/或樹脂係以 1-甲氧基-2-丙醇(PGME)及/或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)作為溶劑的情形，對該溶劑之溶解度為 10 質量%以上者為佳。在此，對 PGME 及/或 PGMEA 之溶解度係定義為「樹脂之質量÷(樹脂之質量+溶劑之質量)×100(質量%)」。例如前述樹脂 10g 對 PGMEA 90g 進行溶解的情形時，前述樹脂對 PGMEA 之溶解度成為「10 質量%以上」，不溶解的情形時，即為「未達 10 質量%」。

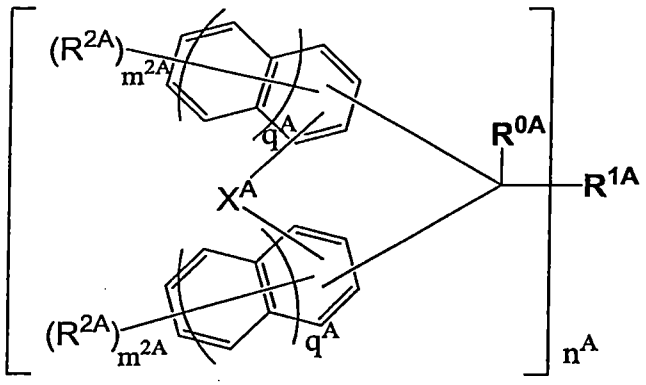
[0151]

[式(2)表示之化合物]

本實施形態之化合物，較佳為下述式(2)表示者。本實施形態之化合物係因具有下述結構，故耐熱性更高，溶劑溶解性也高。

[0152]

【化64】



(2)

[0153] 式(2)中，R^{0A}係與前述 R^{Y} 同義，碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基或碳數 6～30 之芳基。

R^{1A}為碳數 1～60 之 n^{A}價之基或單鍵，

R^{2A} 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，相同之萘環或苯環中，可相同或相異。但是式(2)中，R^{2A}之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基。

n^{A}係 1～4 之整數，在此，式(2)中，n^{A}為 2 以上之整數的情形，n^{A}個[ ]內之結構式可相同或相異。

X^{A} 各自獨立表示氧原子、硫原子或無交聯。在此，X^{A} 為氧原子或硫原子的情形，展現高的耐熱性的傾向，故較佳，更佳為氧原子。X^{A} 從溶解性的觀點，較佳為無交聯。

m^{2A} 各自獨立為 0～6 之整數。但是至少 1 個之 m^{2A}係 1～6 之整數。

q^A 各自獨立為 0 或 1。又，q^A 為 0 的情形時，以式(2)且以萘結構表示之部位表示苯結構，q^A 為 1 的情形時，表示萘結構。

[0154] 又，前述 n^A 價之基係指 n^A=1 時，表示碳數 1～60 之烷基，n^A=2 時，表示碳數 1～30 之伸烷基，n^A=3 時，表示碳數 2～60 之烷烴三基，n^A=4 時，表示碳數 3～60 之烷烴四基。前述 n^A 價基，可列舉例如具有直鏈狀烴基、分枝狀烴基或脂環式烴基者等。在此，有關前述脂環式烴基也包含有橋脂環式烴基。又，前述 n^A 價基也可含有碳數 6～60 之芳香族基。

[0155] 又，前述 n^A 價之烴基，也可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6～60 之芳香族基。在此，前述脂環式烴基也包含有橋脂環式烴基。

[0156] 又，前述 n^A 價之烴基，也可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6～30 之芳香族基。在此，前述脂環式烴基也包含有橋脂環式烴基。

[0157] 前述式(2)表示之化合物，雖為比較低分子量，但是因其結構之剛直度，而具有更高的耐熱性，故也可使用在高溫烘烤條件。又，分子中具有 4 級碳，結晶性被抑制，可適合作為可使用於微影用膜製造的微影用膜形成組成物使用。

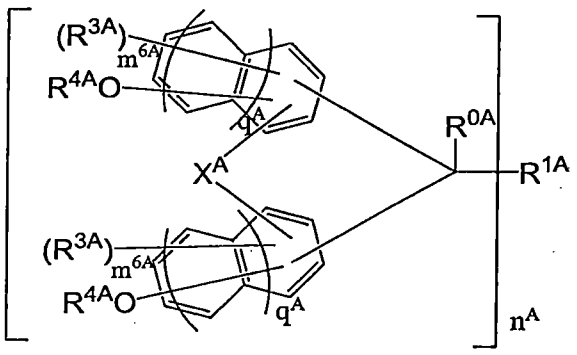
[0158] 又，對安全溶劑之溶解性高，耐熱性及蝕刻耐性良好，本實施形態之微影用阻劑形成組成物，提供良好的阻劑圖型形狀。

[0159] 此外，比較低分子量，且低黏度，故即使為具有段差之基板(特別是微細的空間或孔圖型等)，仍可均勻地填充至該段差之各角落，容易提高膜之平坦性，結果使用此之微影用下層膜形成組成物，較有利於可提高埋入及平坦化特性。又，具有比較高之碳濃度的化合物，故也可賦予高的蝕刻耐性。

[0160] 因折射率高，且藉由自低溫至高溫之廣範圍之熱處理，著色被抑制，故也可作為各種光學形成組成物使用。光學元件除了以薄膜狀、薄片狀使用外，也可作為塑料透鏡(稜鏡透鏡、雙凸透鏡、微透鏡、菲涅耳透鏡、視角控制透鏡、對比向上透鏡等)、相位差薄膜、電磁波遮蔽用薄膜、稜鏡、光纖、可撓性的印刷配線用阻焊劑、抗電鍍劑、多層印刷電路板用層間絕緣膜、感光性光波導使用。

[0161] 前述式(2)表示之化合物，從交聯之容易度及對有機溶劑之溶解性的觀點，較佳為下述式(2-1)表示之化合物。

【化65】



(2－1)

[0162] 式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A及q^A及X^A係與前述式(2)說明者同義。

R^{3A}各自獨立為鹵素原子、碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、或碳數2～30之烯基，在相同的萘環或苯環中，可相同或相異。

R^{4A}各自獨立為氫原子或酸解離性基。

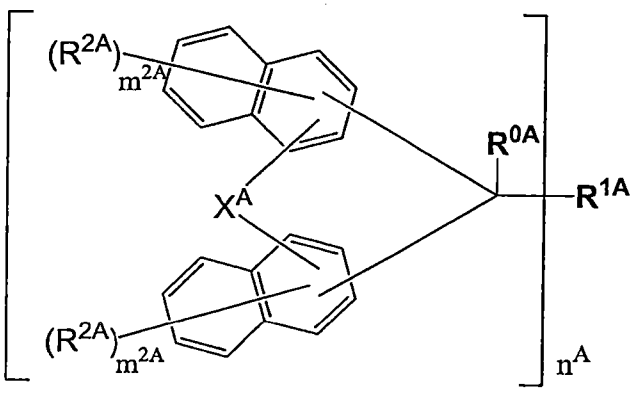
m^{6A}各自獨立為0～5之整數。

[0163] 將前述式(2-1)表示之化合物作為鹼顯影正型阻劑用或有機顯影負型阻劑用微影用膜形成組成物使用時，R^{4A}之至少1個為酸解離性基。另外，將式(2-1)表示之化合物作為鹼顯影負型阻劑用微影用膜形成組成物、下層膜用微影用膜形成組成物或光學元件形成組成物使用時，R^{4A}之至少1個係氫原子。

[0164] 又，從原料之供給性的觀點，較佳為下述式(2a)表示之化合物。

[0165]

【化66】



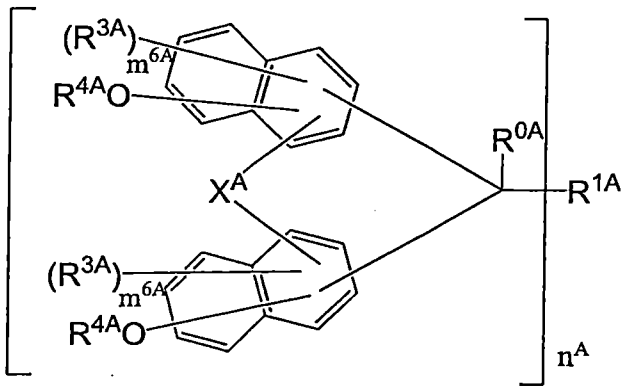
(2a)

[0166] 前述式(2a)中，X^A、R^{0A}～R^{2A}、m^{2A}及n^A係與前述式(2)說明者同義。

[0167] 又，從對有機溶劑之溶解性的觀點，更佳為下述式(2b)表示之化合物。

[0168]

【化67】



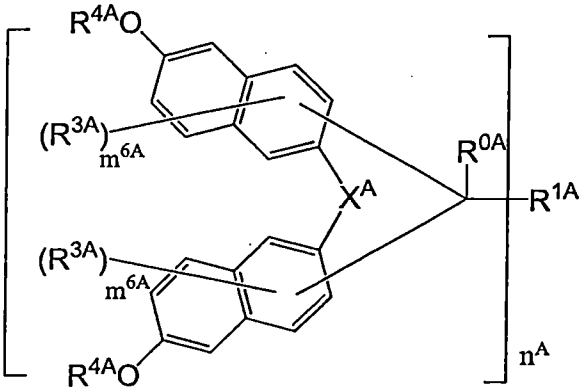
(2b)

[0169] 前述式(2b)中，X^A、R^{0A}、R^{1A}、R^{3A}、R^{4A}、m^{6A}及n^A係與前述式(2-1)說明者同義。

[0170] 又，從對有機溶劑之溶解性的觀點，又更佳為下述式(2c)表示之化合物。

[0171]

【化68】



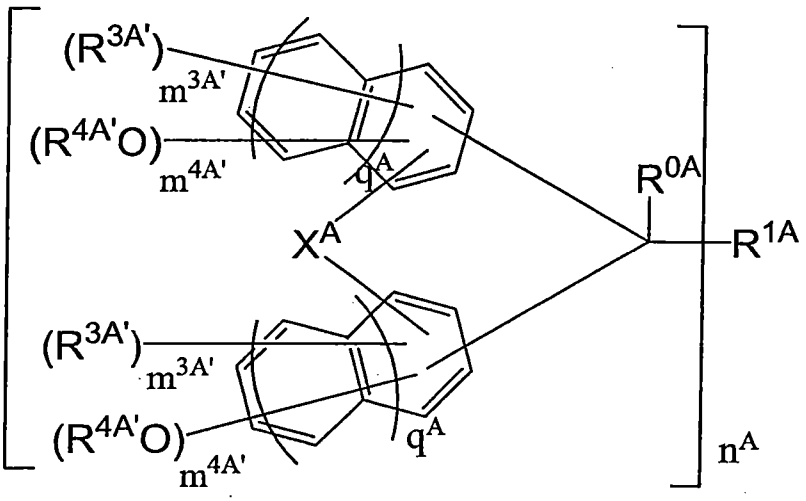
(2c)

[0172] 前述式(2c)中，X^A、R^{0A}、R^{1A}、R^{3A}、R^{4A}、m^{6A}及n^A係與前述式(2-1)說明者同義。

[0173] 前述式(2)表示之化合物，進一步從對有機溶劑之溶解性的觀點，特佳為下述式(2d-1)～(2d-2)表示之化合物。

[0174]

【化69】



(2d-1)

[0175] 前述式(2d-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A、X^A係與前述同義，$R^{3A'}$各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子，$R^{4A'}$係氫原子或酸解離性基。$m^{3A'}$為0～6之整數，$m^{4A'}$係1～7之整數，$m^{3A'}+m^{4A'}$各自獨立為1～7之整數。

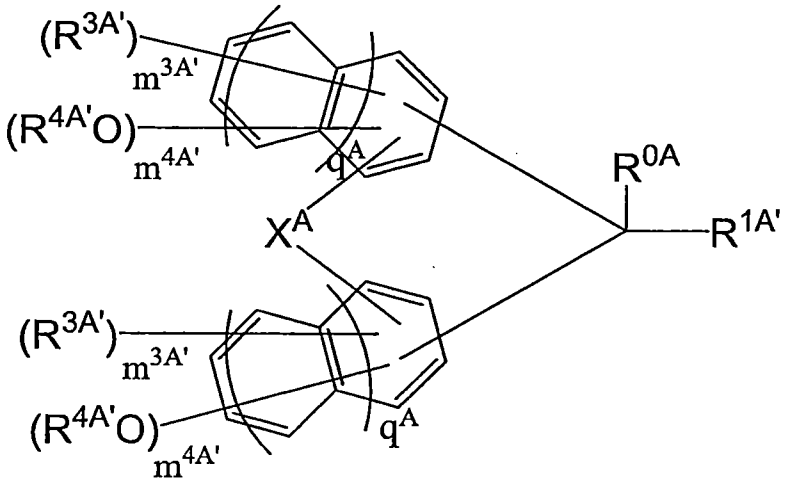
R^{0A}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、苯基、萘基、蒽基、芘基、聯苯基、庚省基。

$R^{3A'}$可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、茀基、聯苯基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

前述 R^{0A}、$R^{3A'}$之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0176]

【化70】



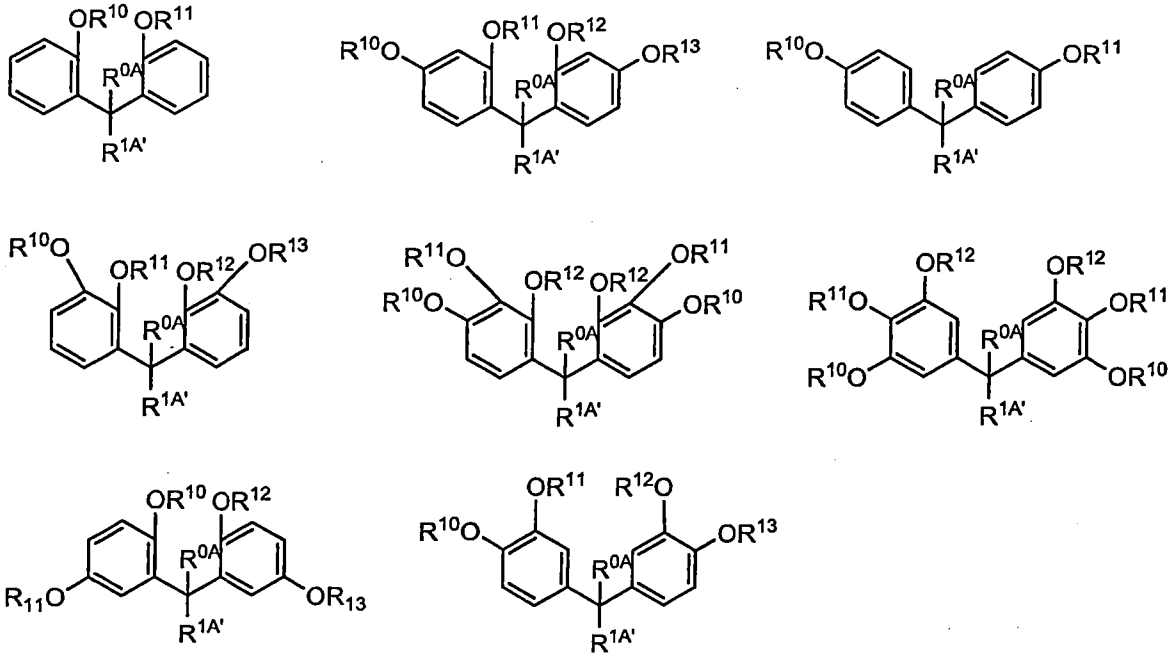
(2d－2)

[0177] 前述式(2d-2)中，R^{0A}、$R^{3A'}$、$R^{4A'}$、$m^{3A'}$、$m^{4A'}$、q^A、X^A係與前述同義，$R^{1A'}$為碳數 1～60 之基。

[0178] 前述式(2)表示之化合物，從原料取得性的觀點，較佳為以下的結構。

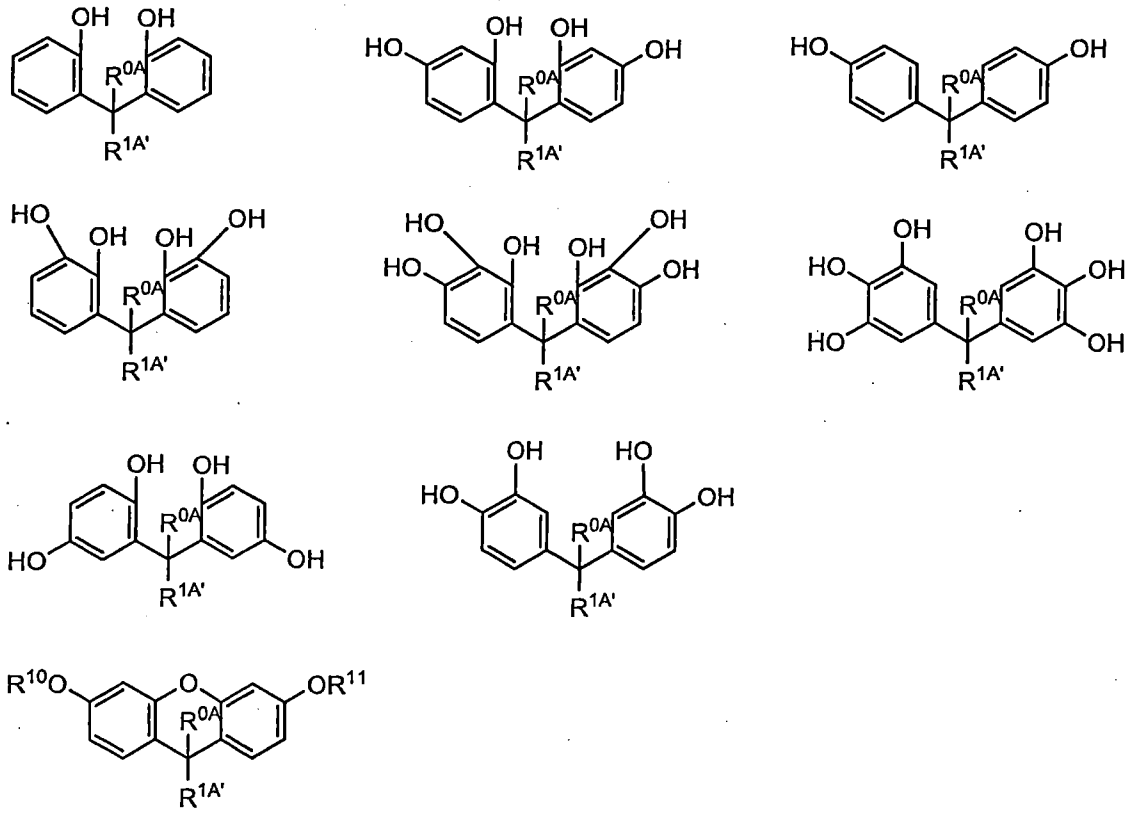
[0179]

【化71】



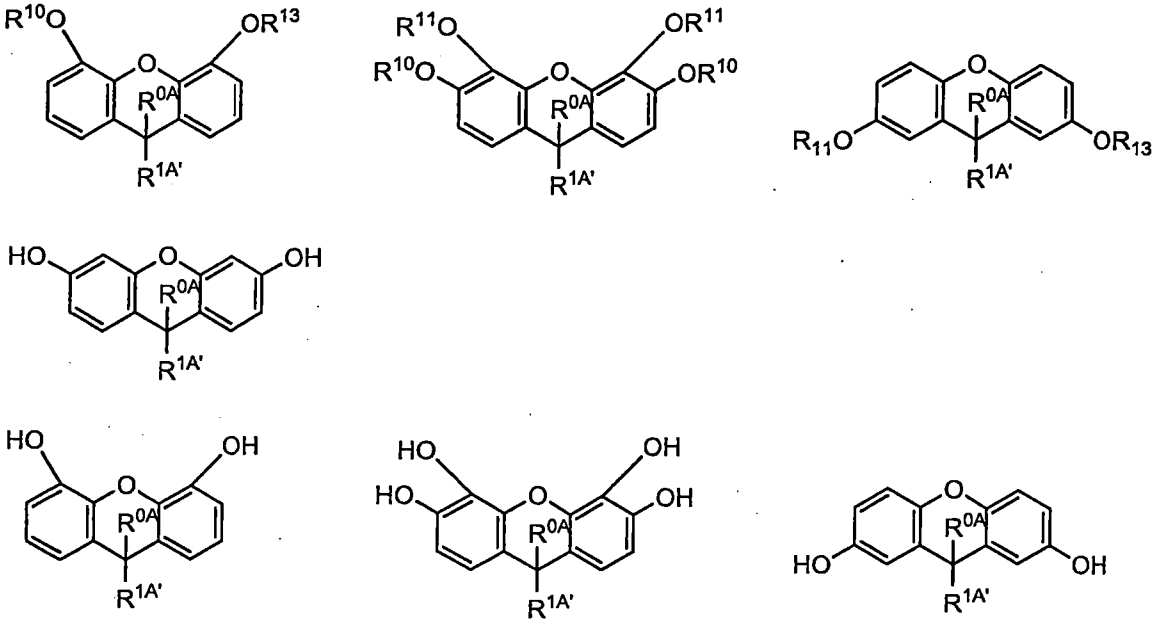
[0180]

【化72】



[0181]

【化73】



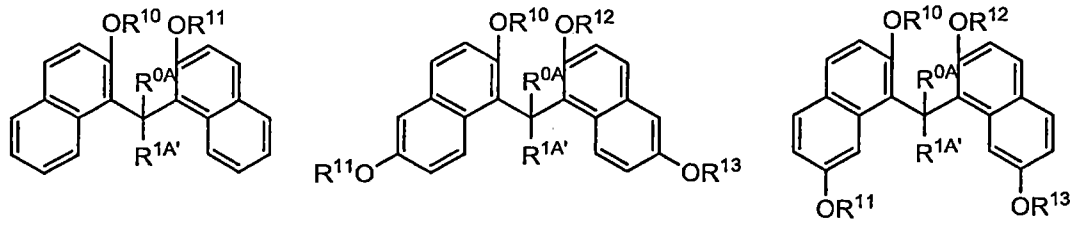
[0182] 前述化合物中，R^{0A}、$R^{1A'}R^{10}$～R^{13}係與前述同義。

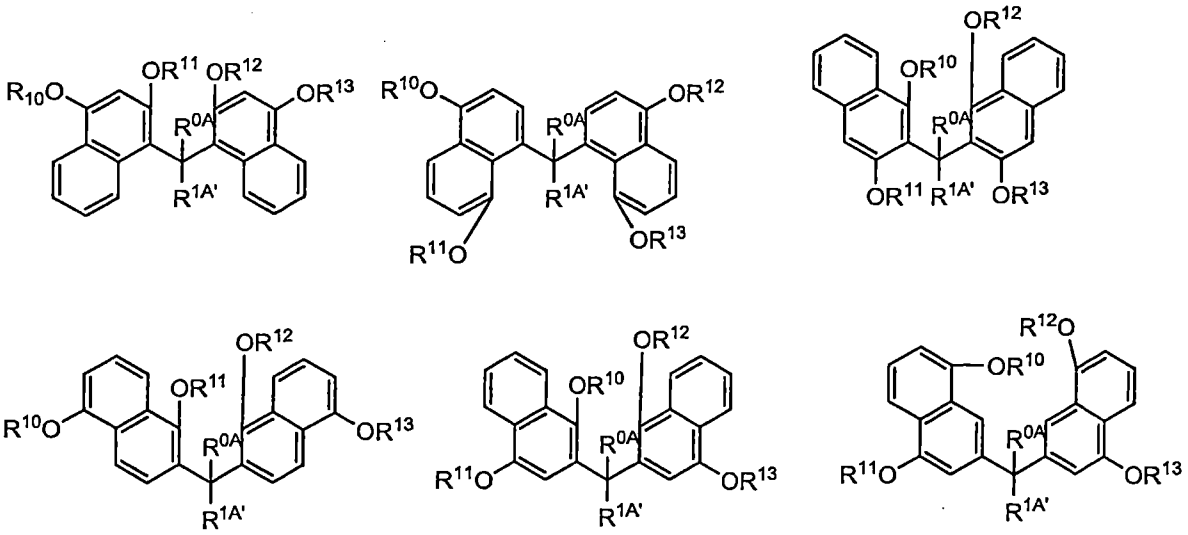
前述化合物之具有呫噸骨架者，從耐熱性的觀點較佳。

[0183] 式(2)表示之化合物，從蝕刻耐性的觀點，較佳為以下的結構。

[0184]

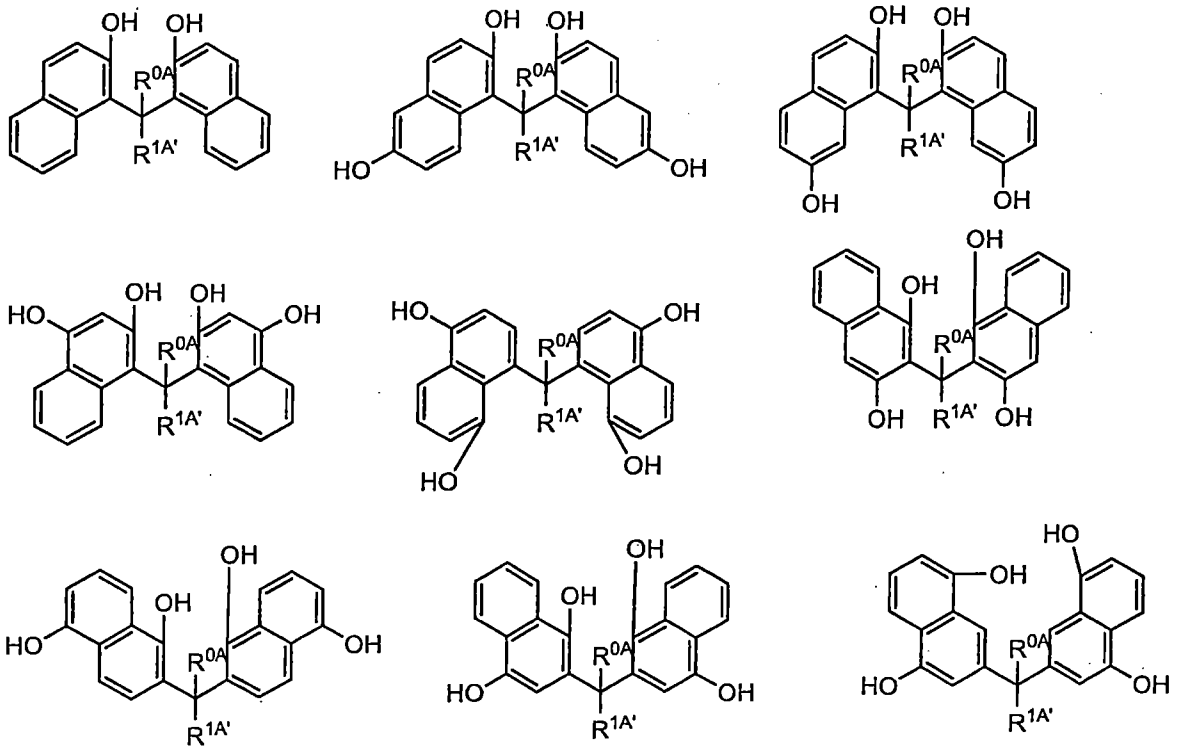
【化74】





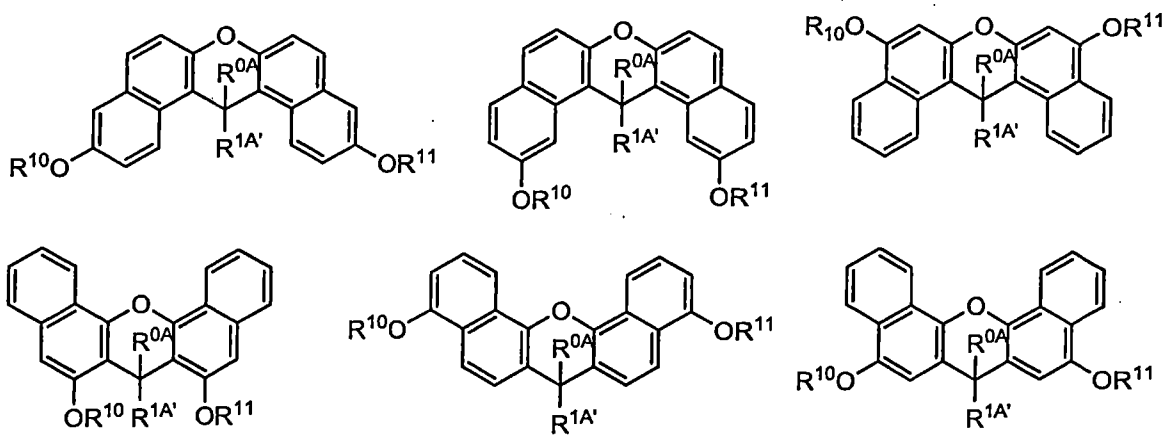
[0185]

【化75】



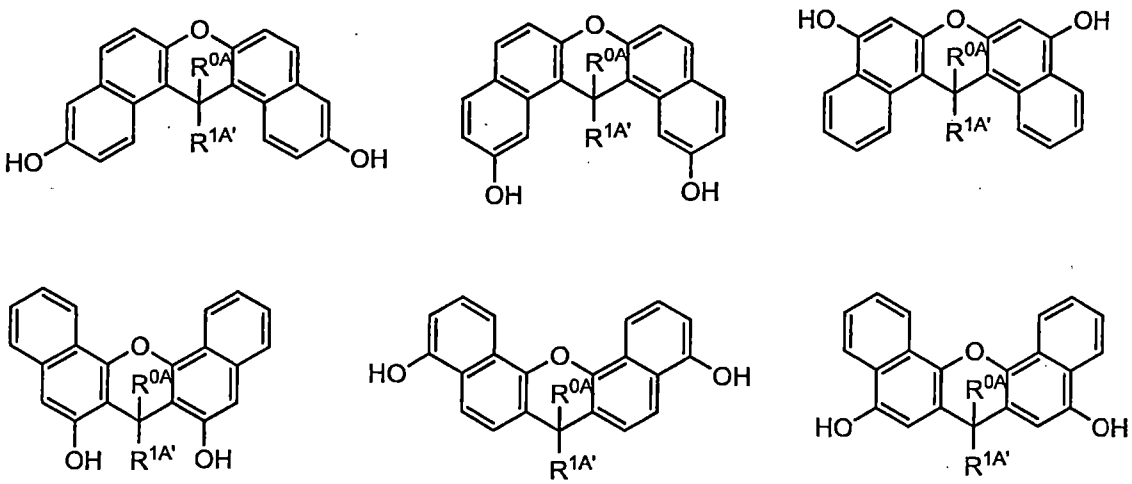
[0186]

【化76】



[0187]

【化77】

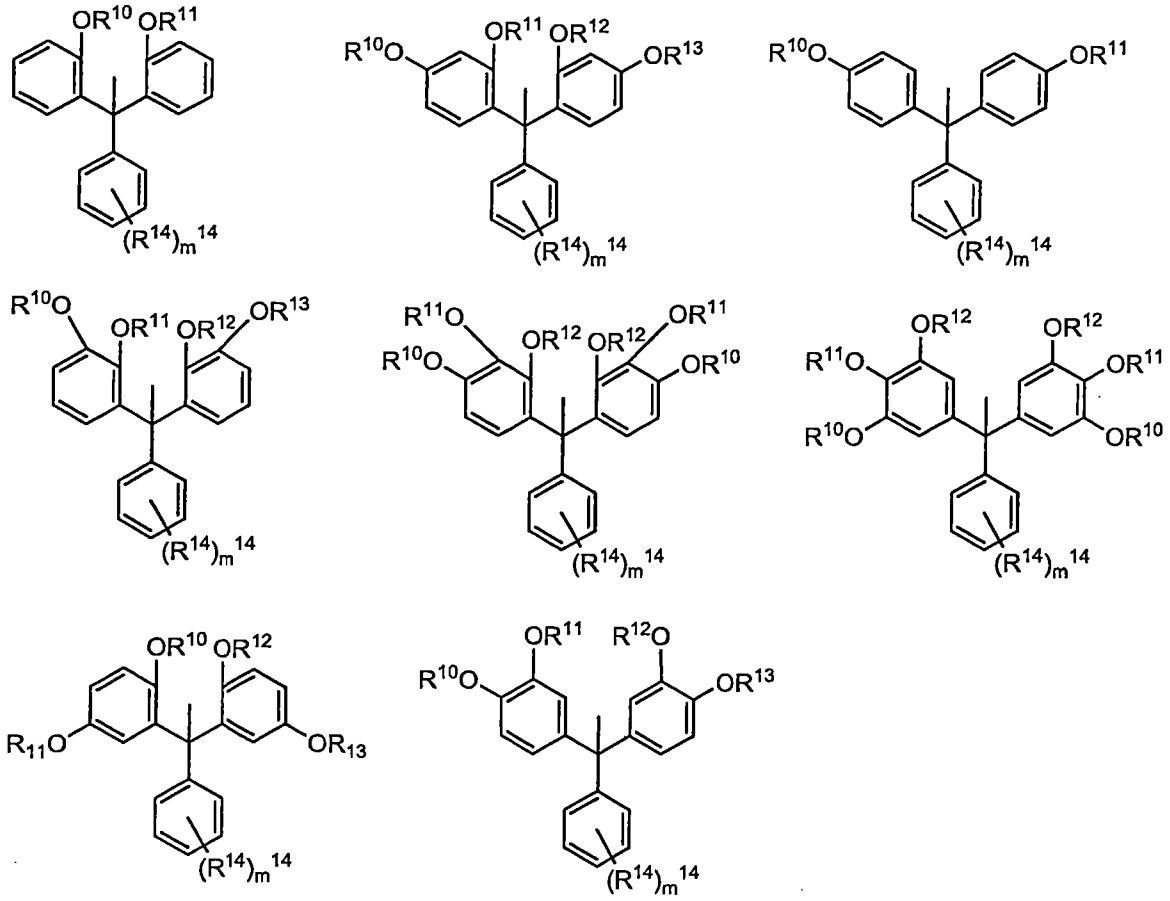


[0188] 前述化合物中，R^{0A}、$R^{1A'}R^{10}$～R^{13}係與前述同義。

前述化合物之具有二苯並呫噸骨架者，從耐熱性的觀點較佳。

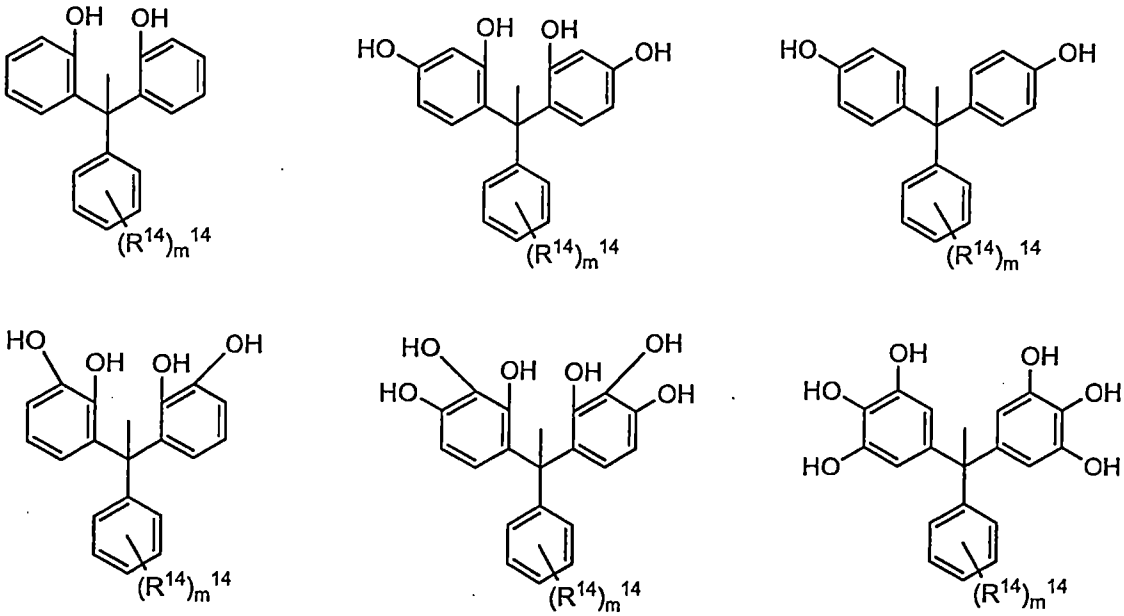
[0189] 式(2)表示之化合物，可列舉例如以下之結構。

【化78】



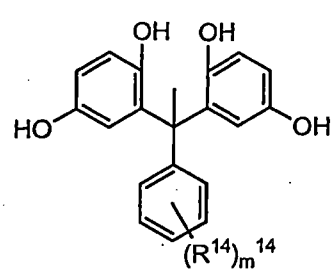
[0190]

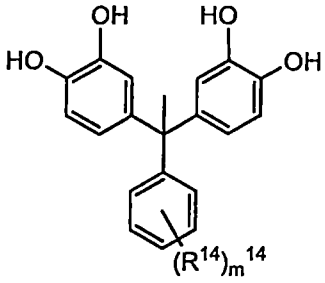
【化79】

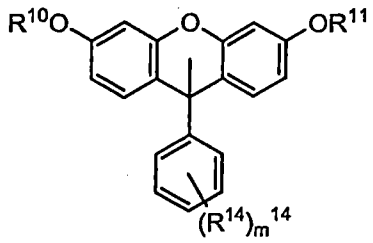


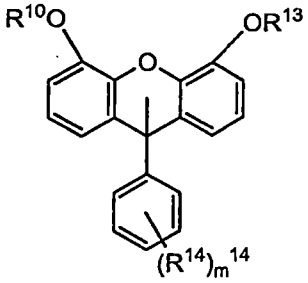
[0191]

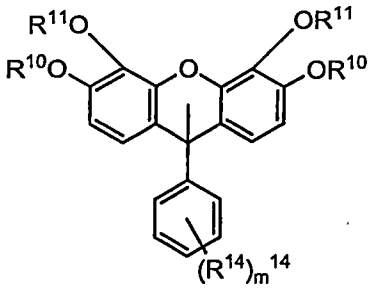
【化80】

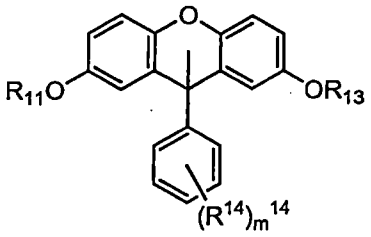


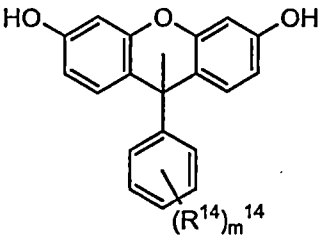






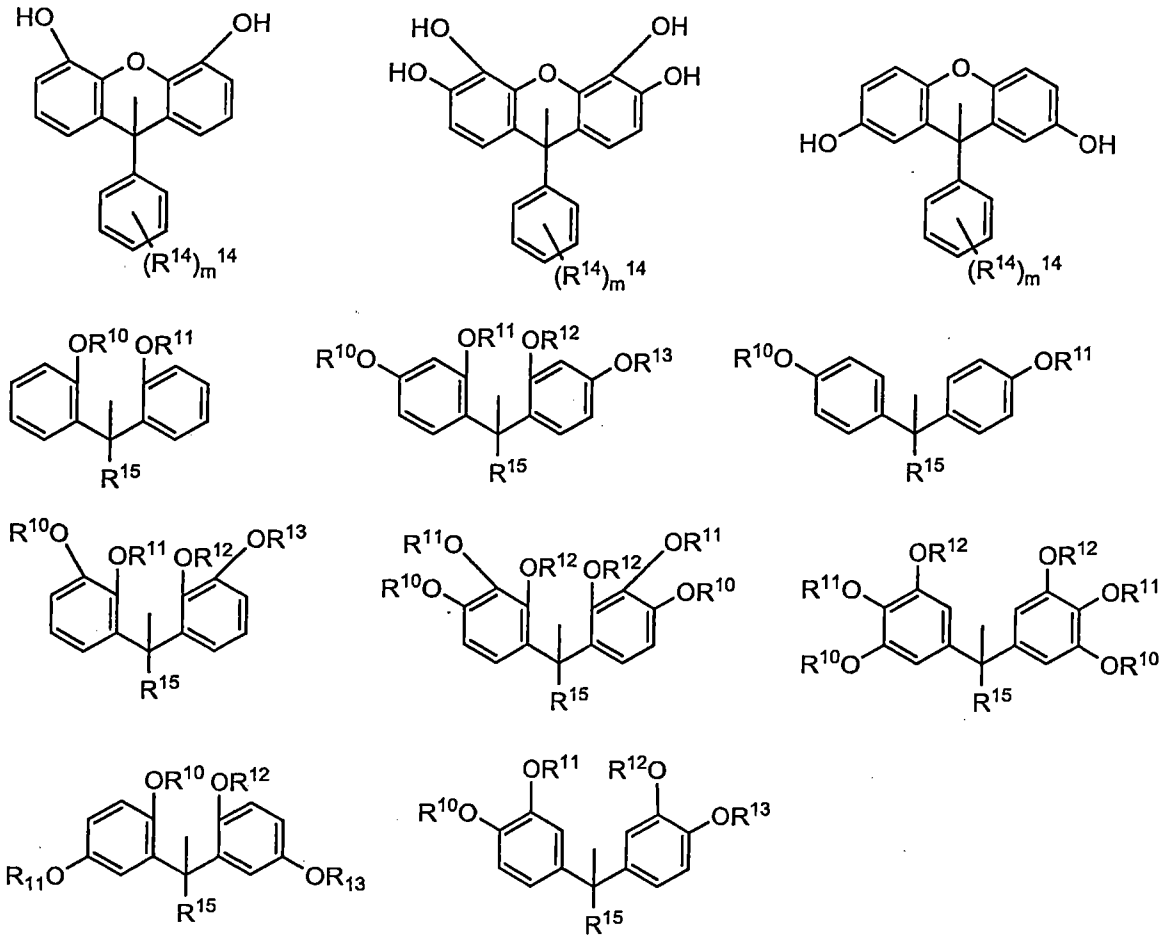






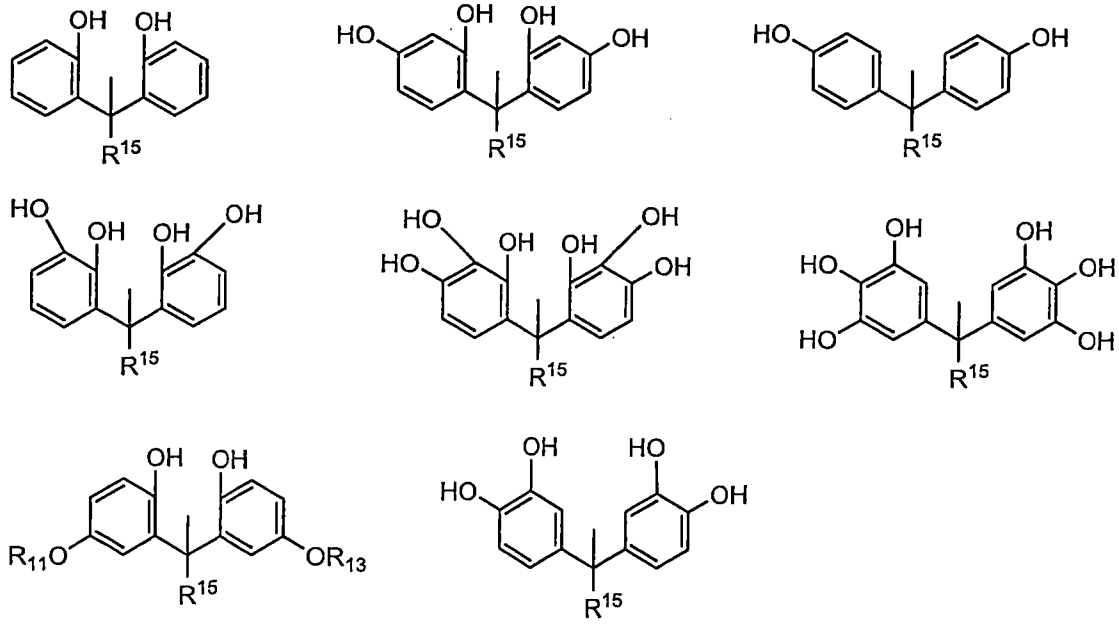
[0192]

【化81】



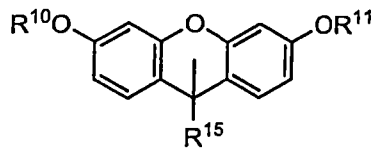
[0193]

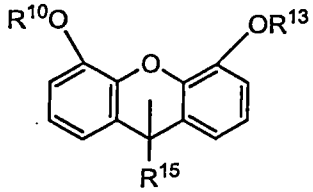
【化82】

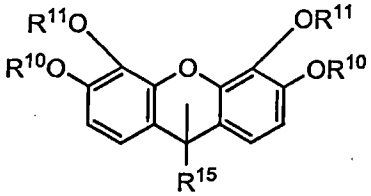


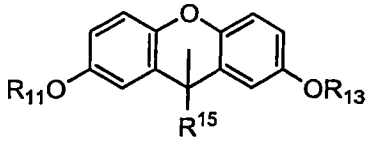
[0194]

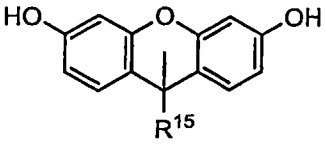
【化83】

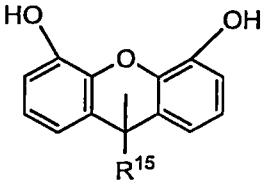


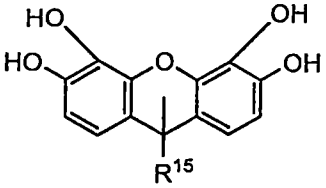


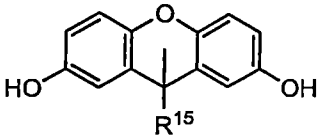






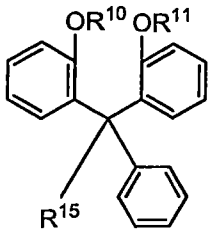


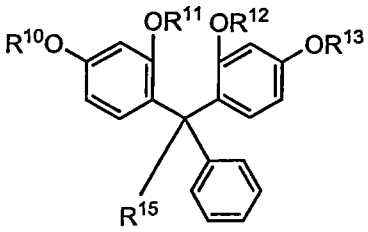


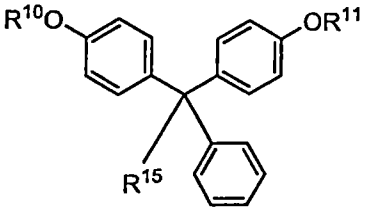


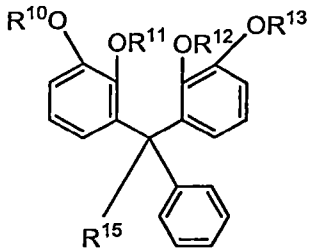
[0195]

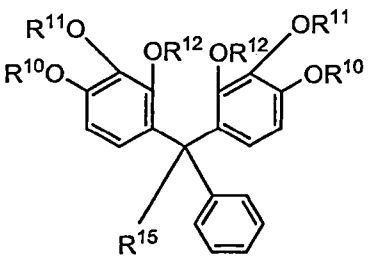
【化84】

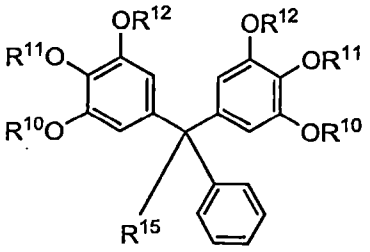


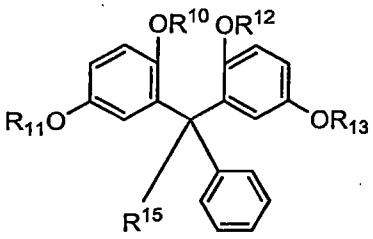


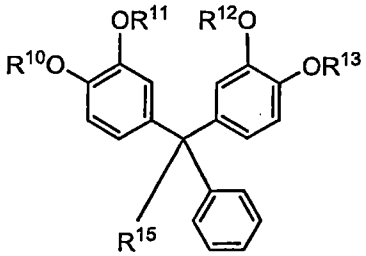






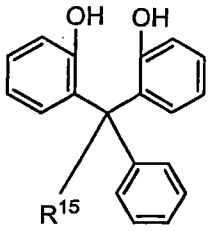


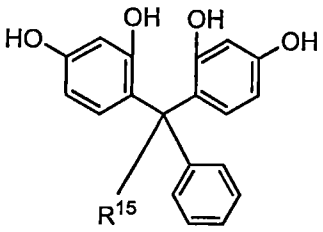


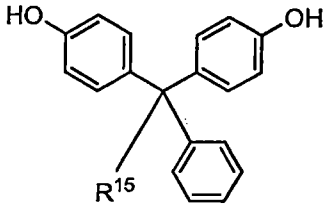


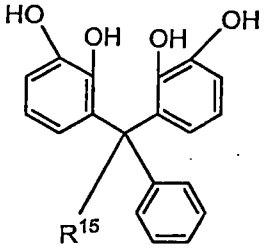
[0196]

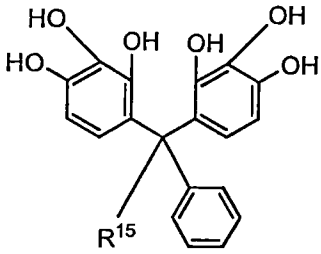
【化85】

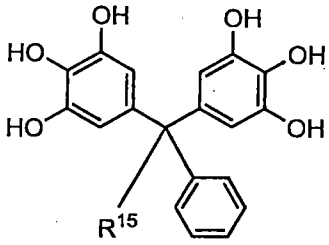


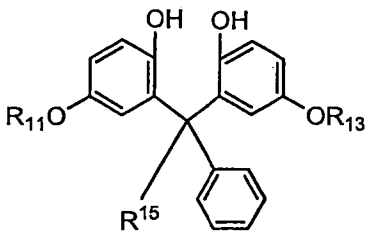


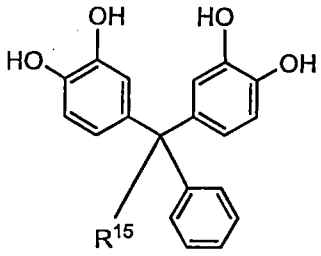






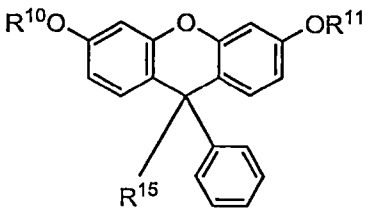


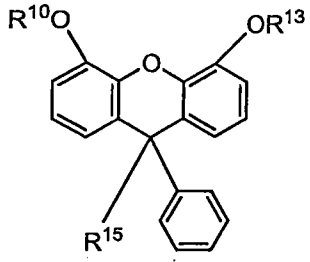
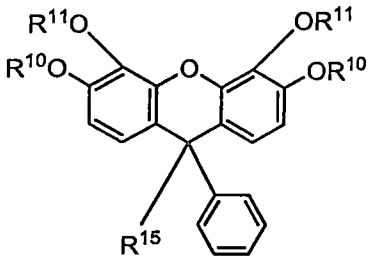
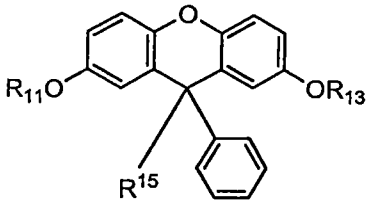
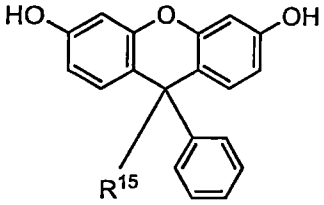
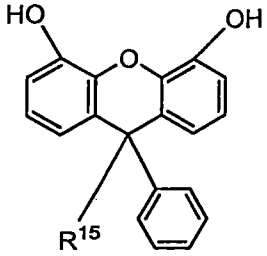
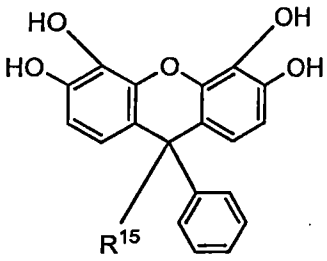
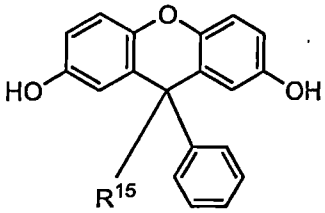




[0197]

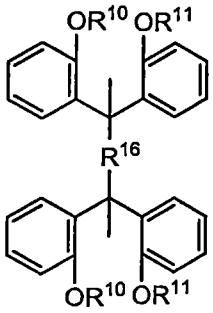
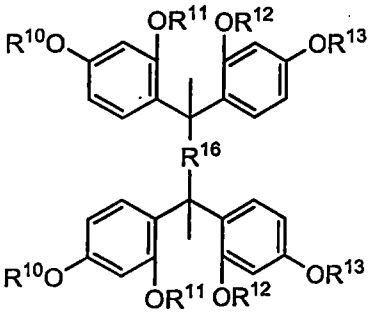
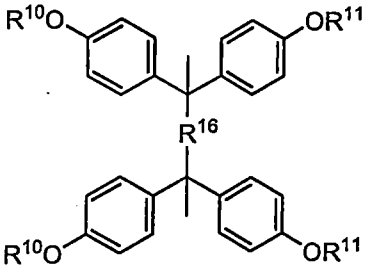
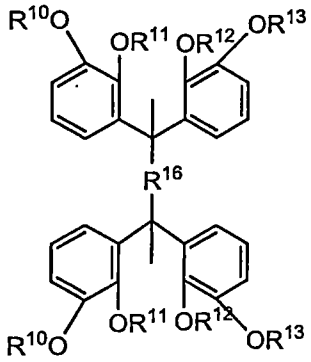
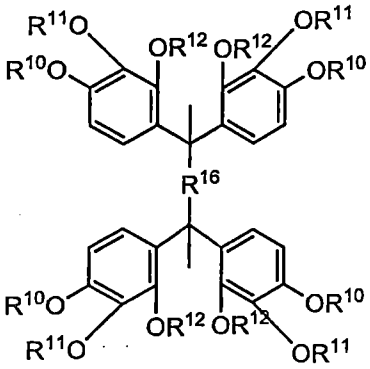
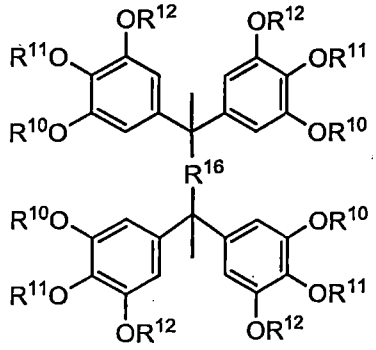
【化86】

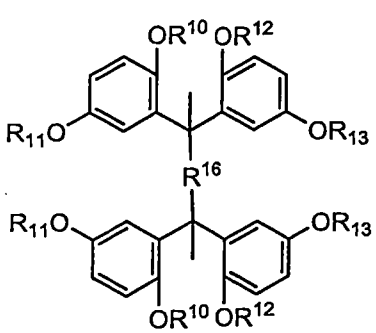


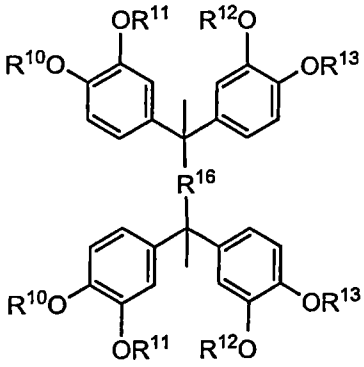








[0198]

【化87】

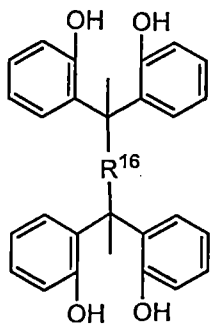







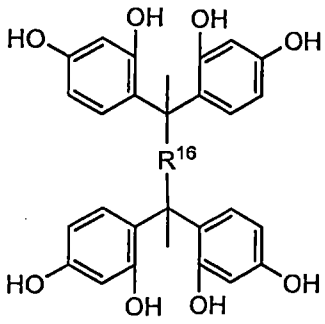


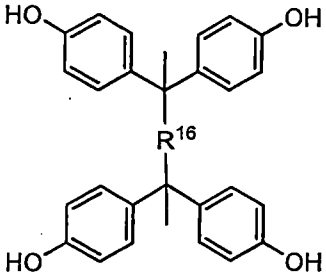


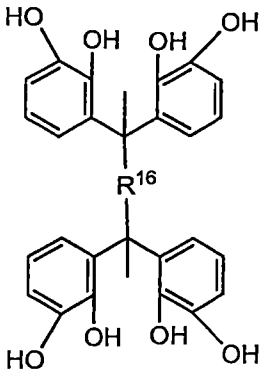
[0199]

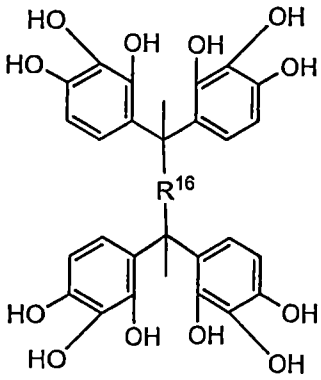
【化88】

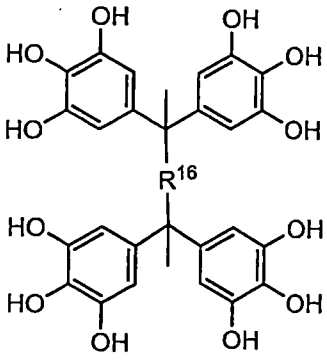


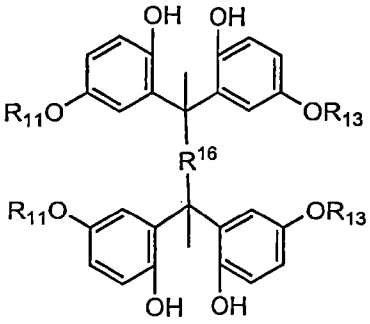


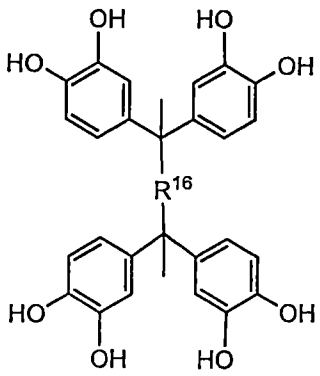






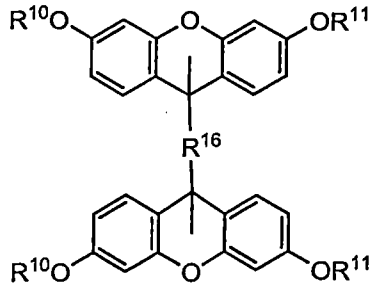


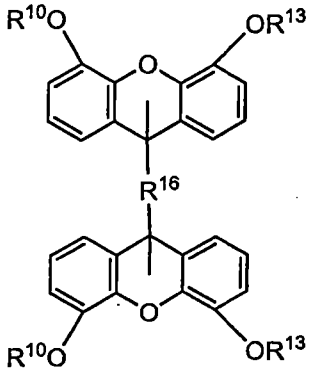


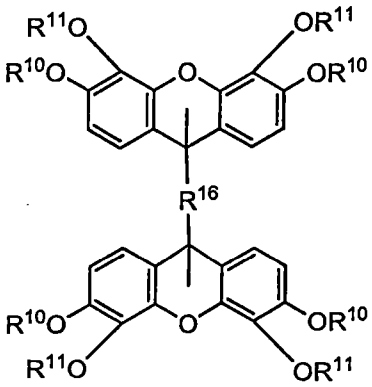


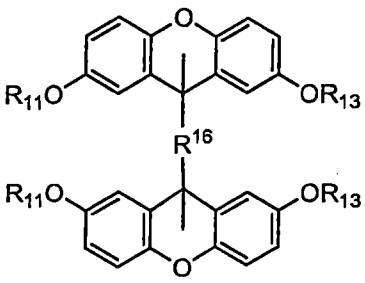
[0200]

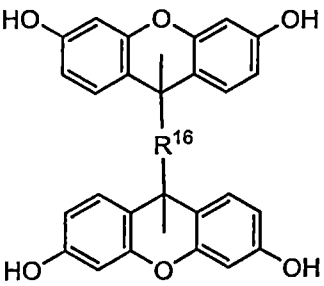
【化89】





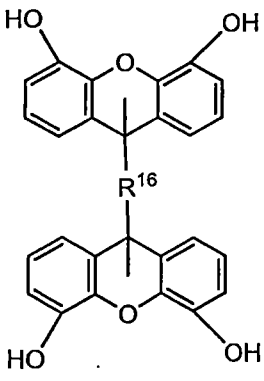


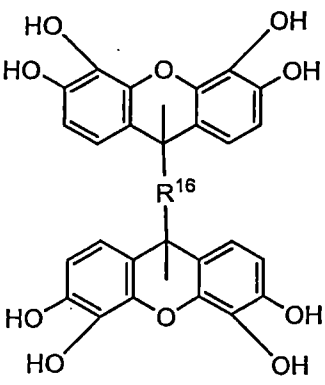


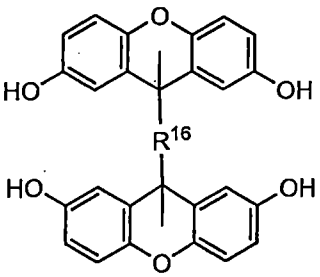


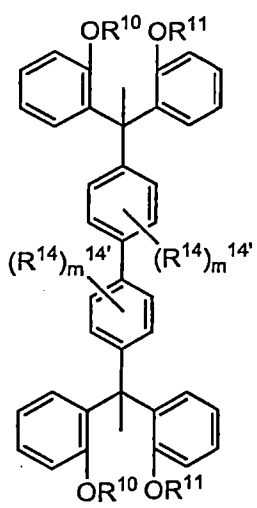
[0201]

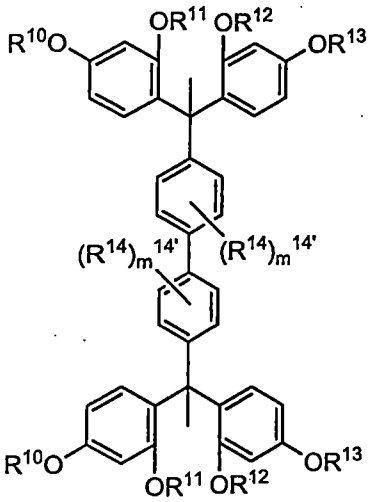
【化90】

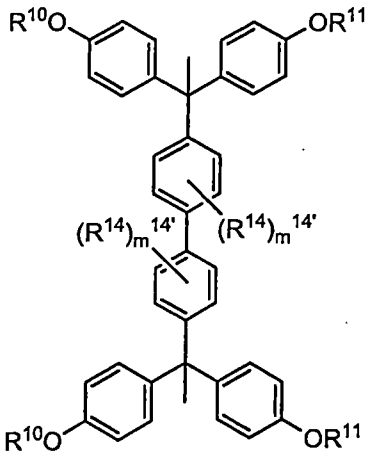






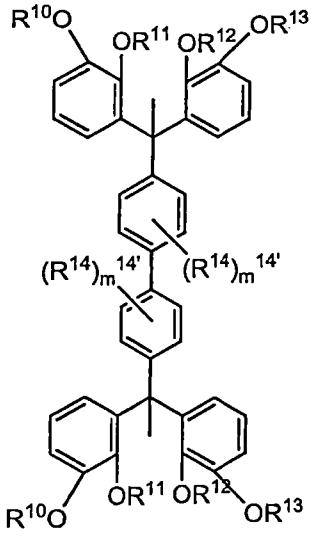


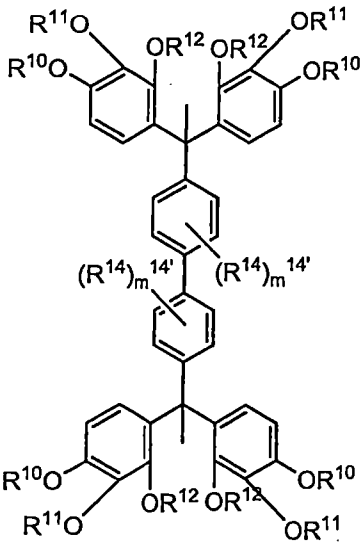


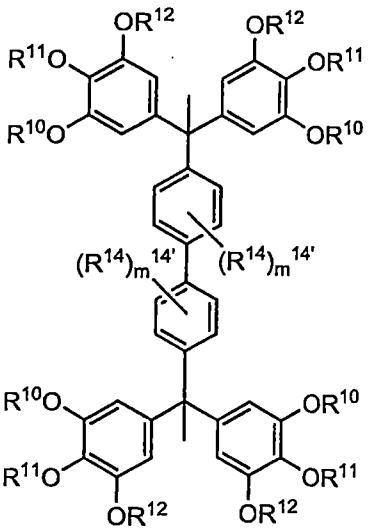


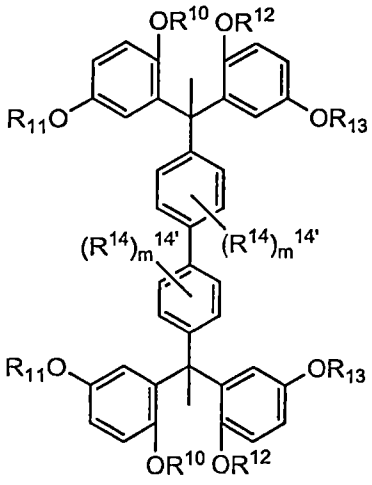
[0202]

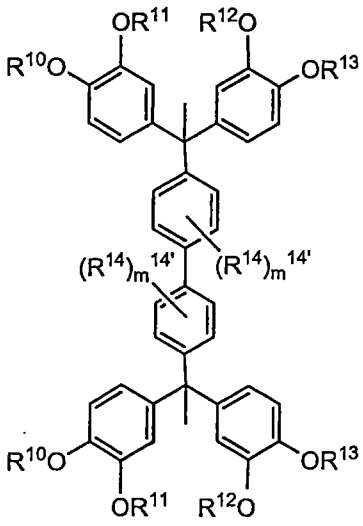
【化91】





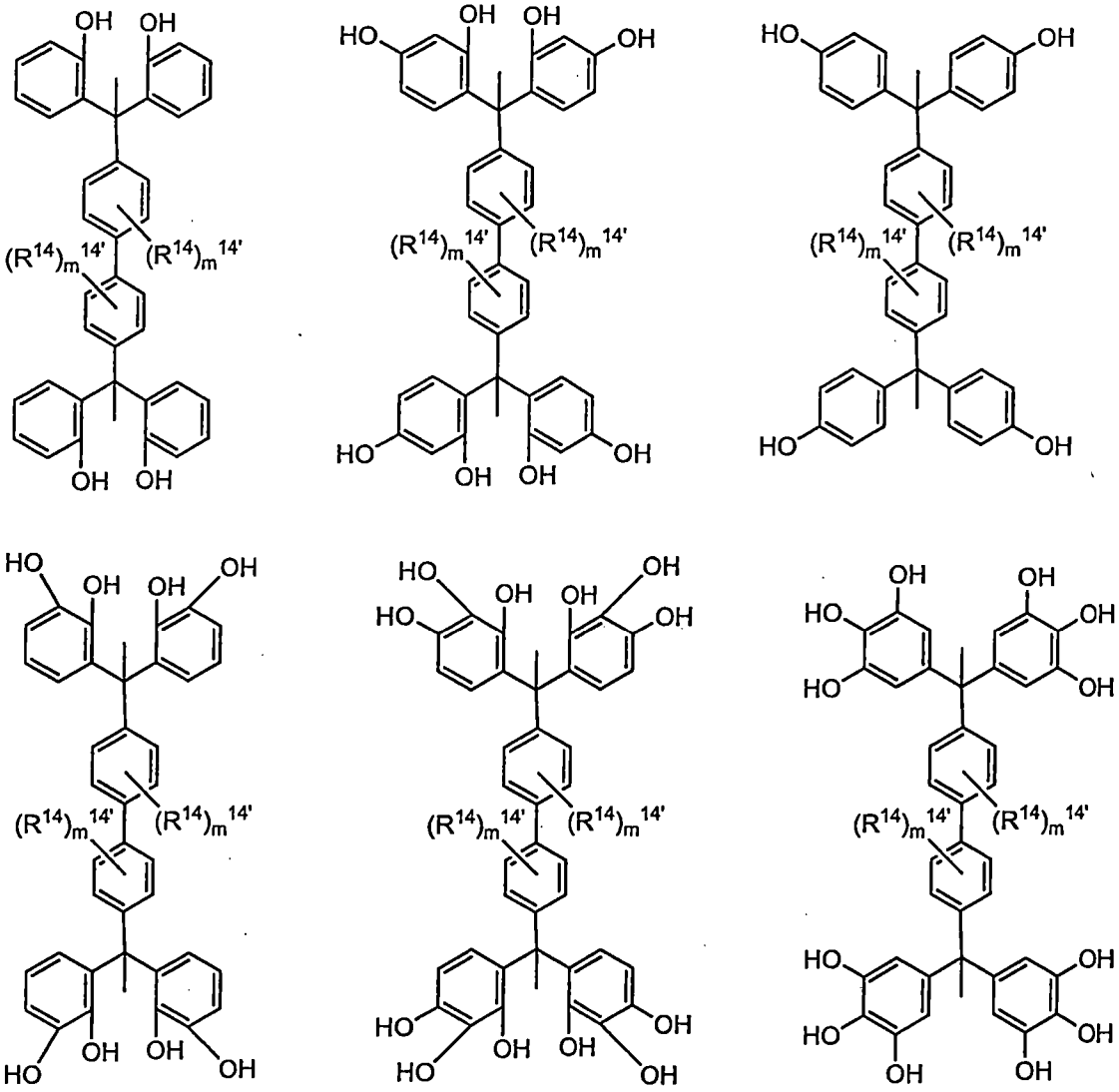






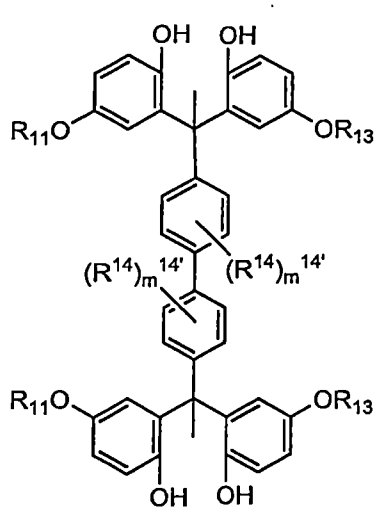
[0203]

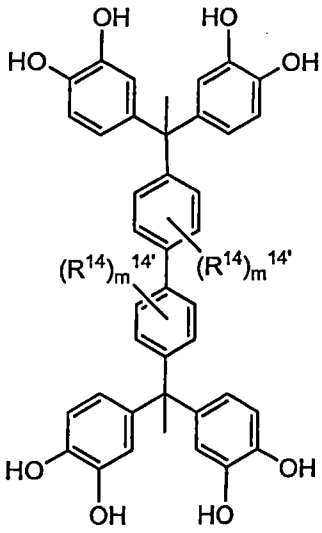
【化92】

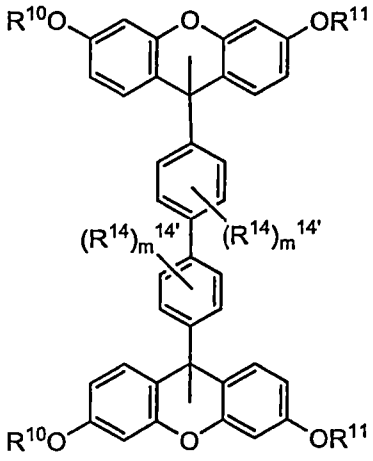


[0204]

【化９３】

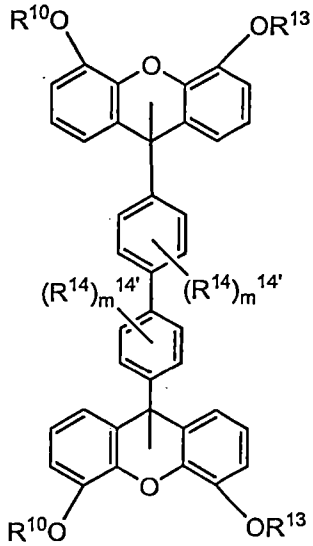


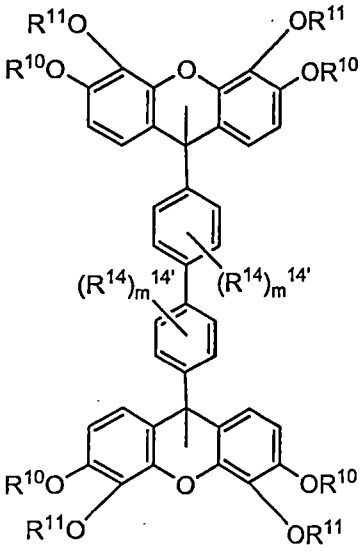


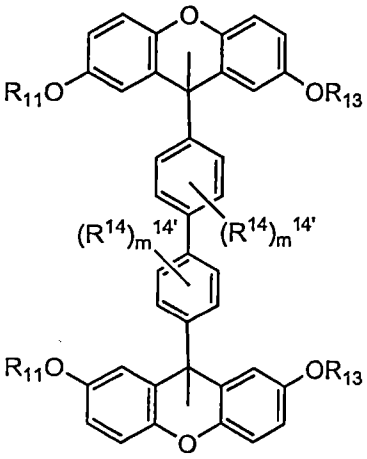


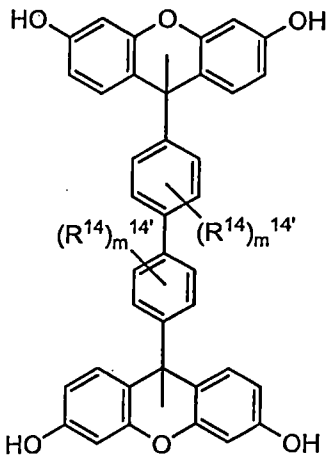
[0205]

【化９４】



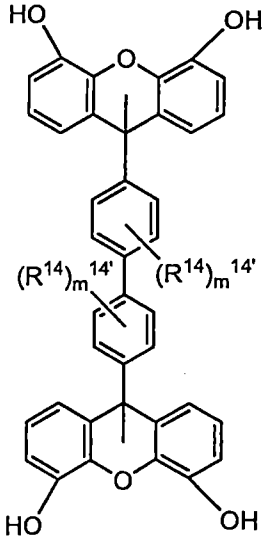


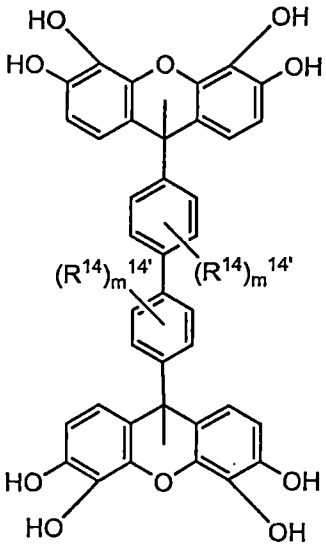


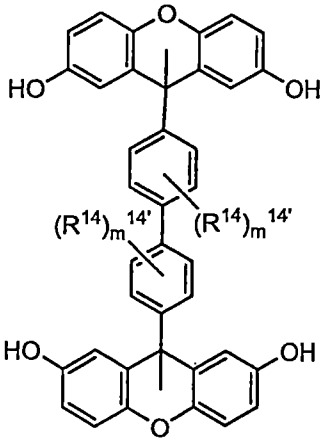


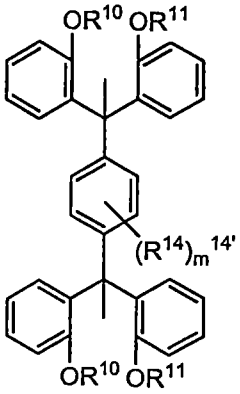
[0206]

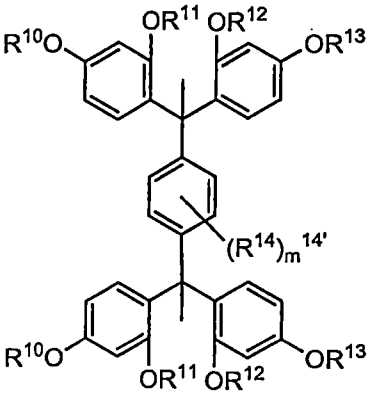
【化95】

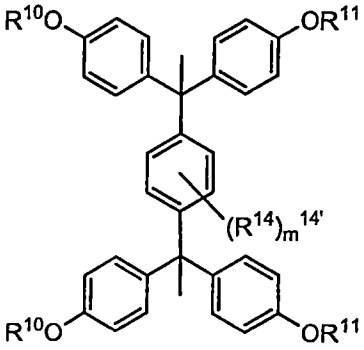






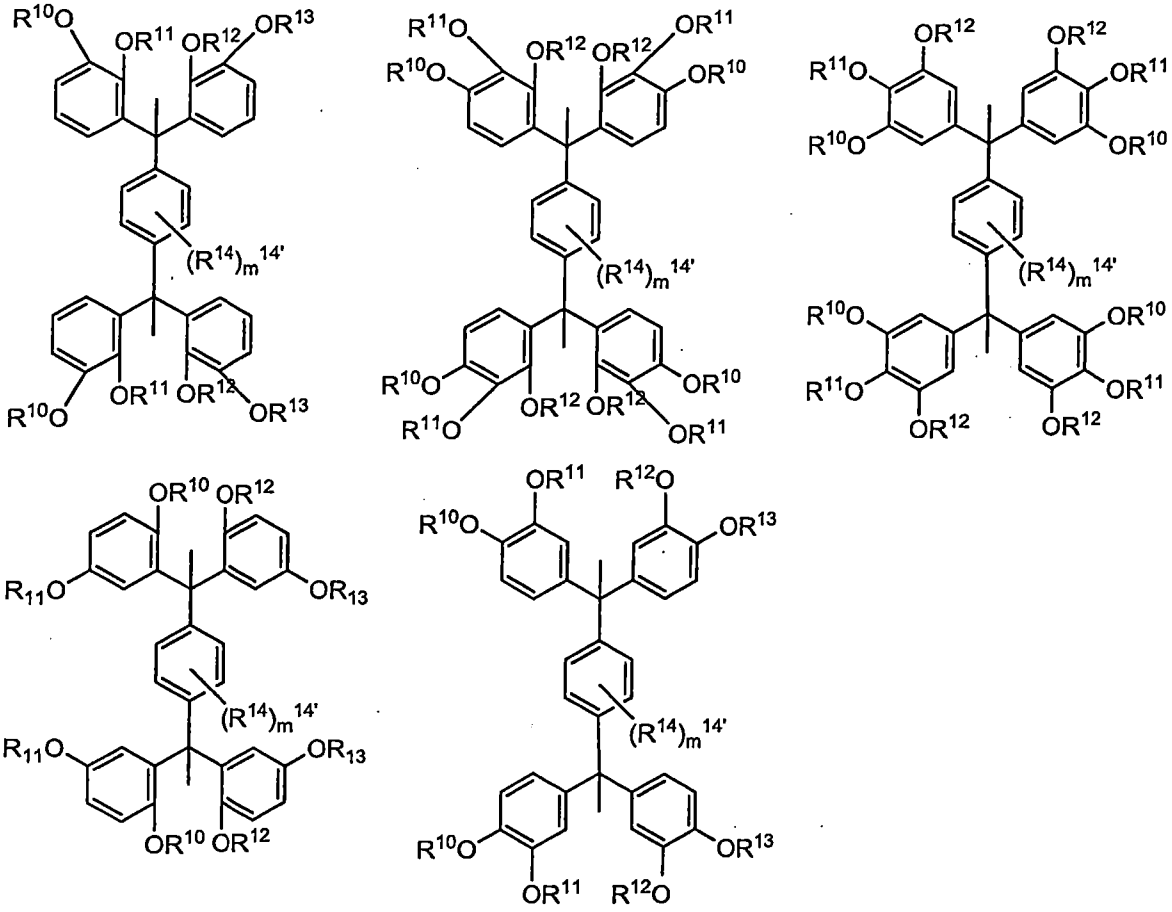






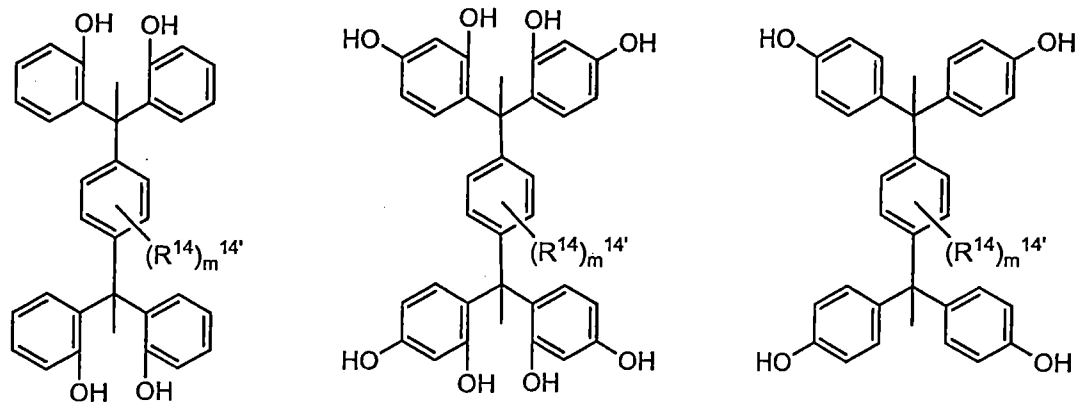
[0207]

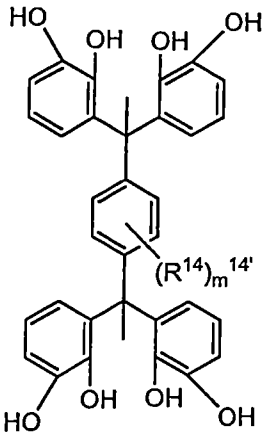
【化96】

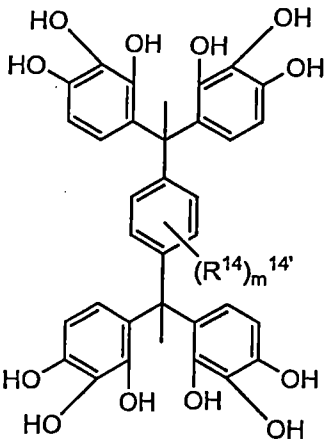


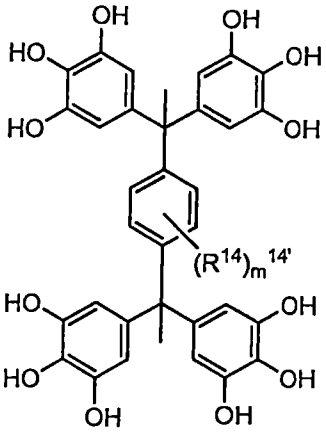
[0208]

【化97】



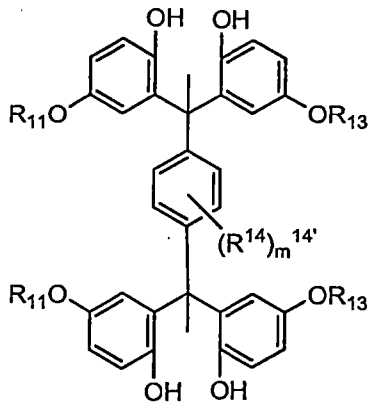


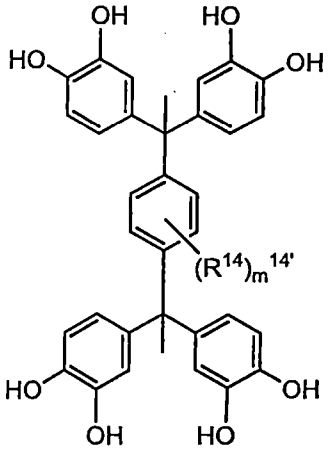


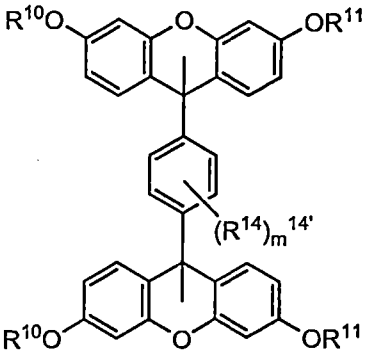


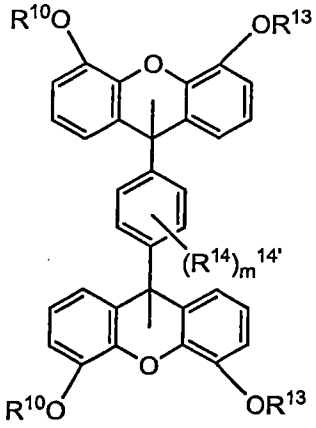
[0209]

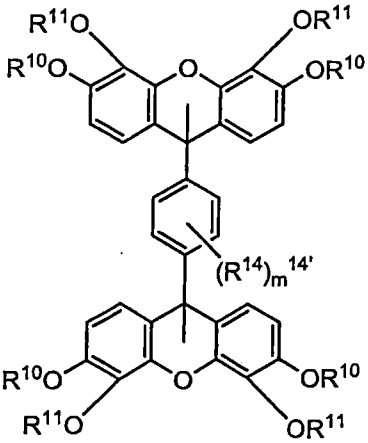
【化98】

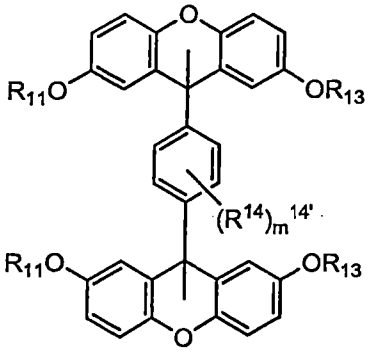






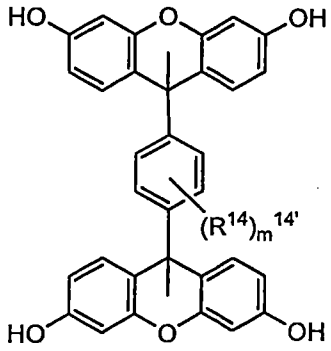


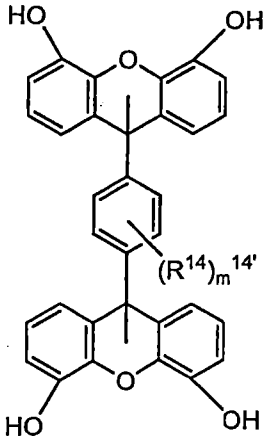


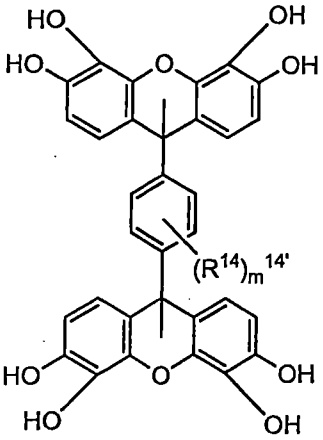


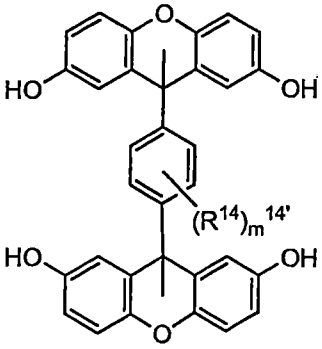
[0210]

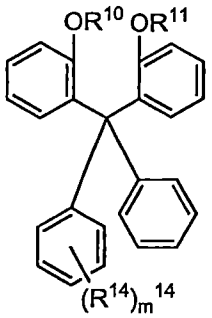
【化99】

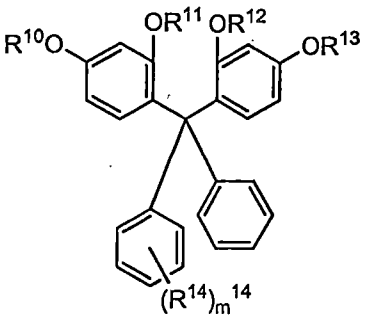


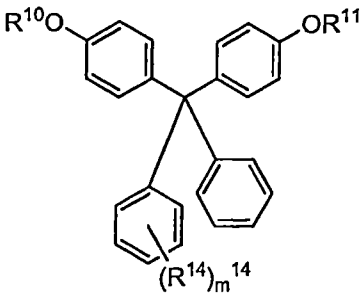






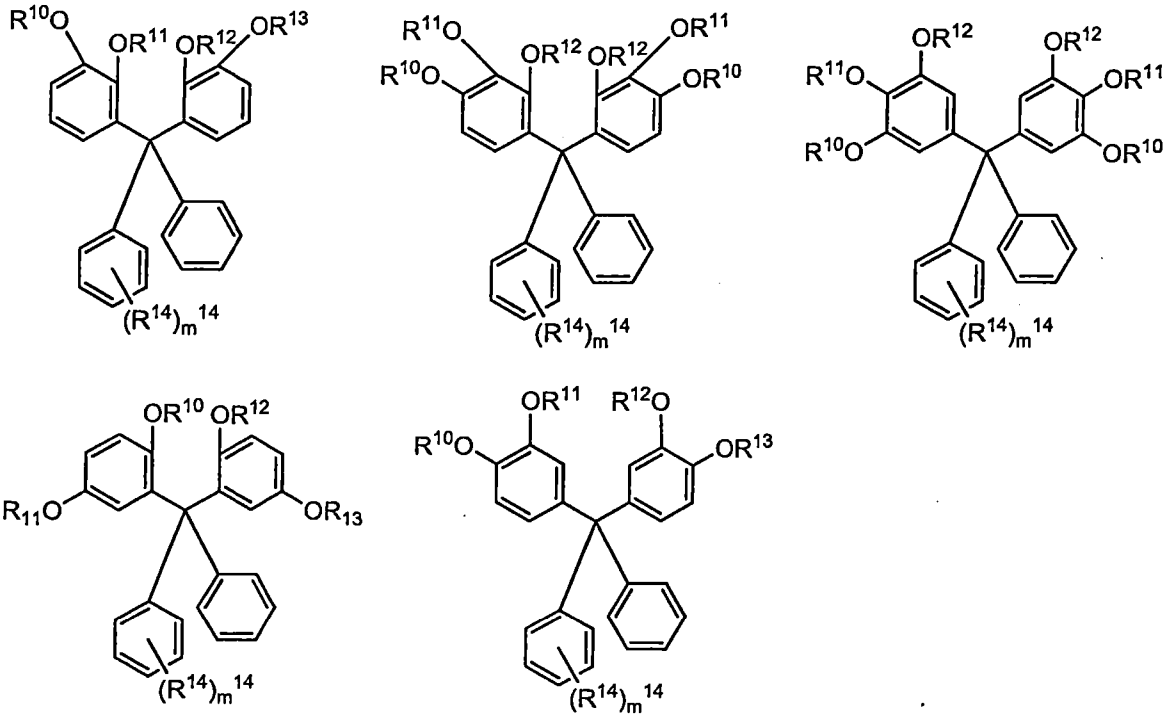






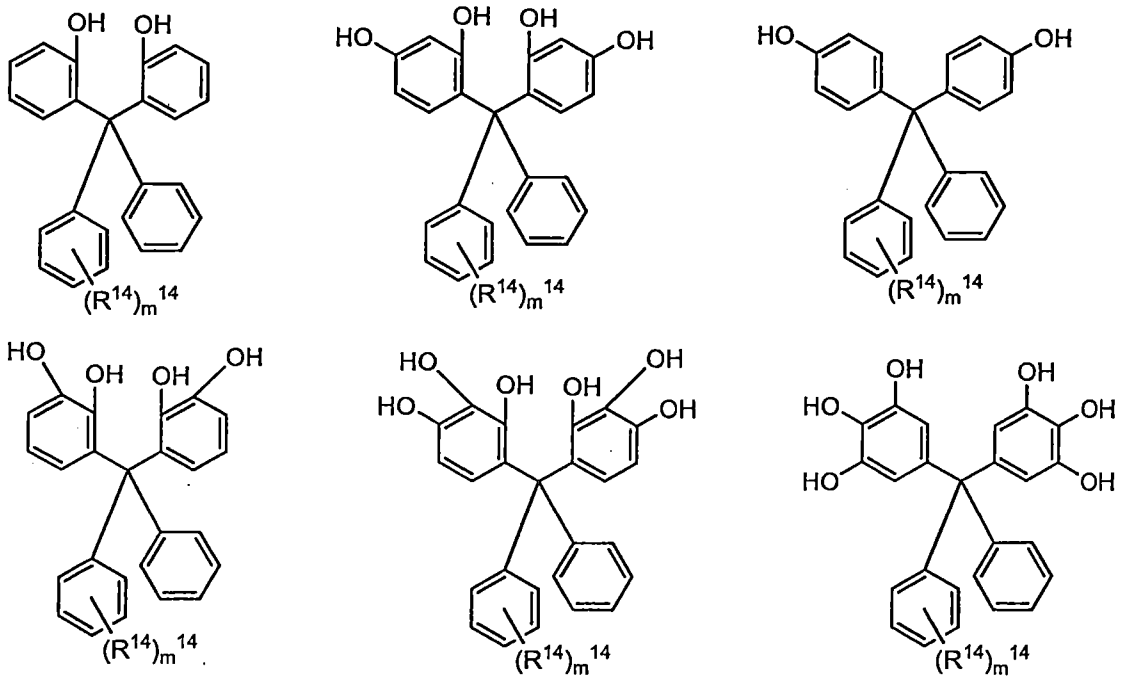
[0211]

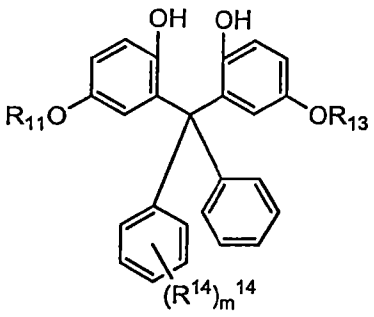
【化100】

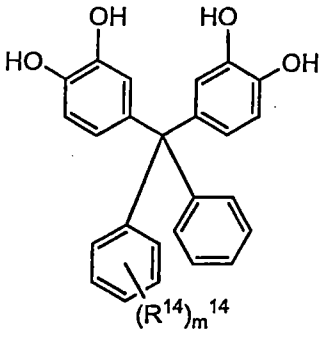


[0212]

【化101】

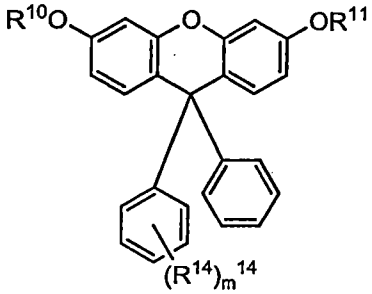


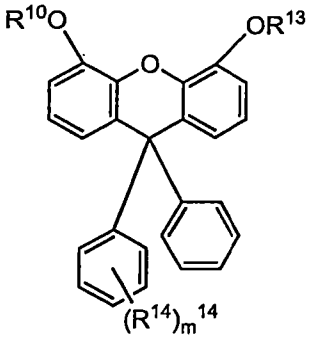


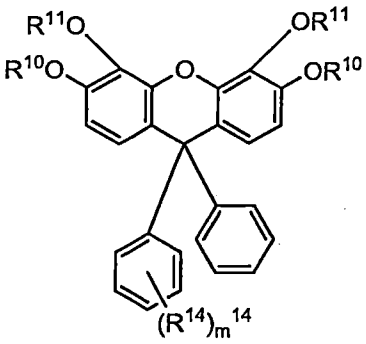


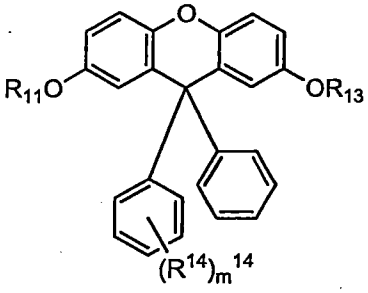
[0213]

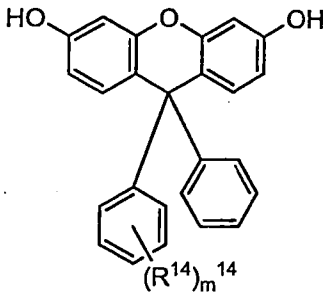
【化102】

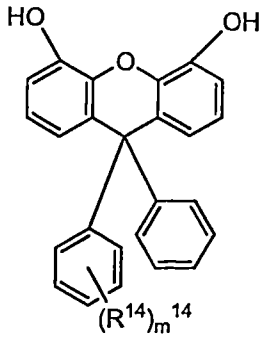
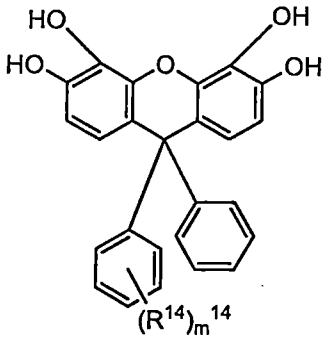
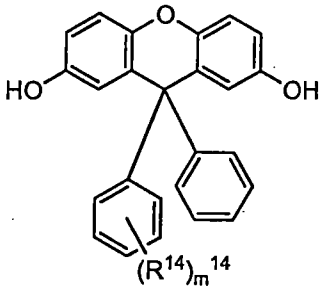






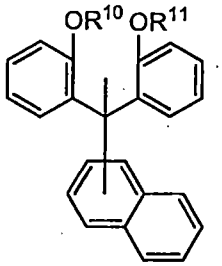
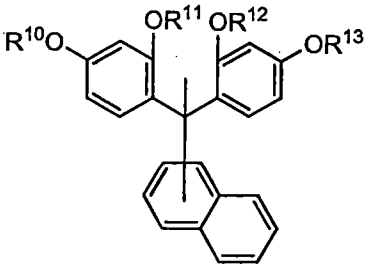
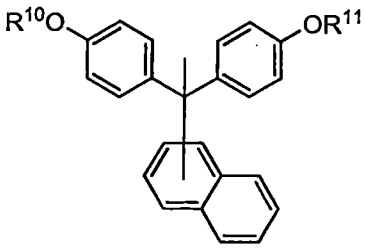
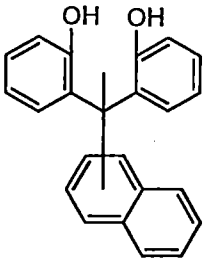
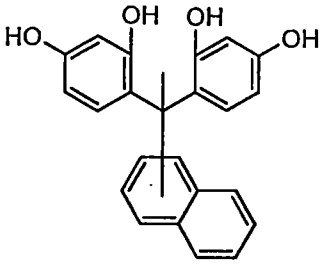
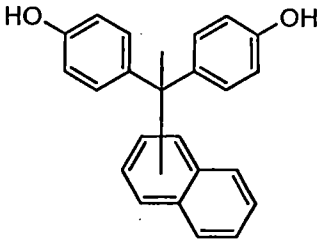




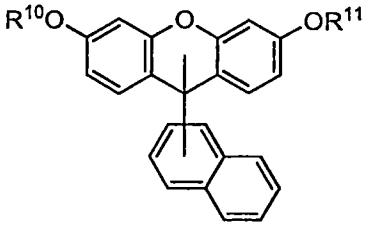
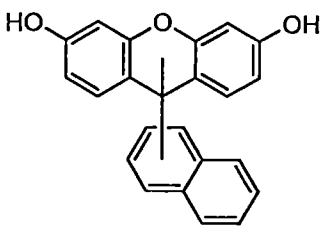
[0214]

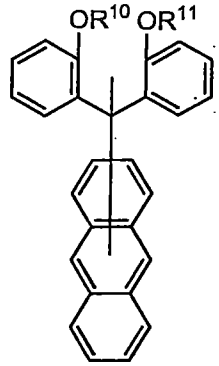
【化１０３】

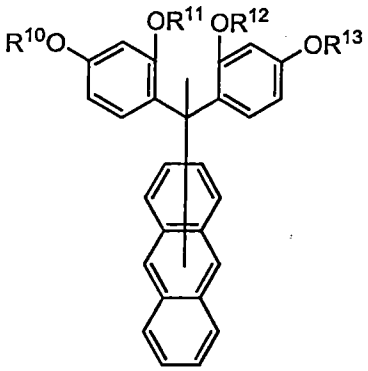







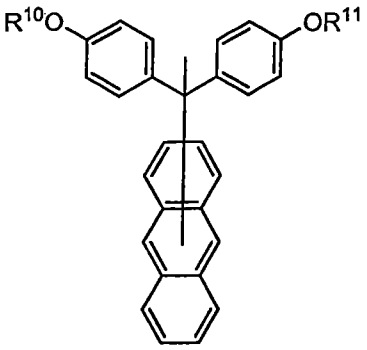
[0215]

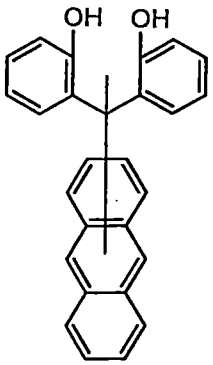
【化１０４】

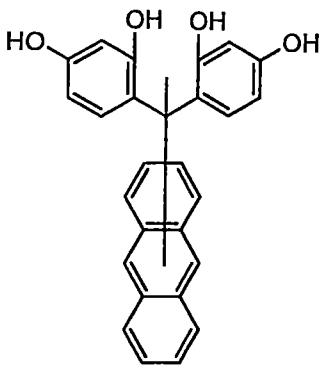



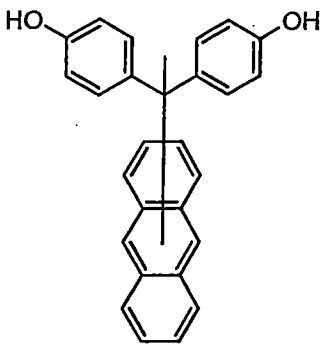

OR10 OR11


R10O
OR11 OR12
OR13


R10O
OR11

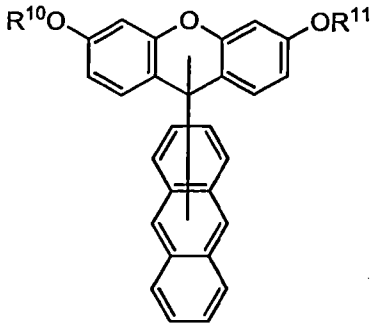

OH OH

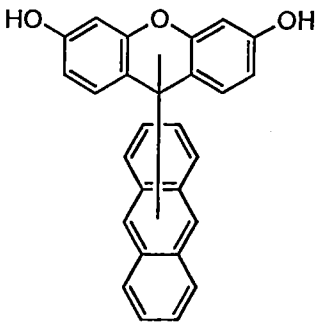

HO
OH OH
OH

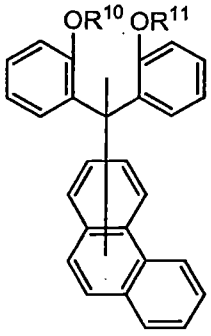

HO
OH

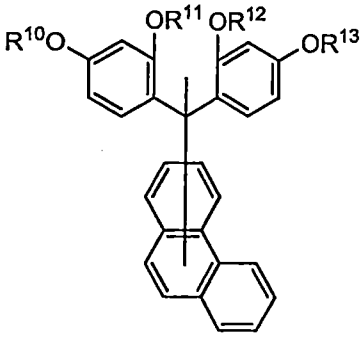
[0216]

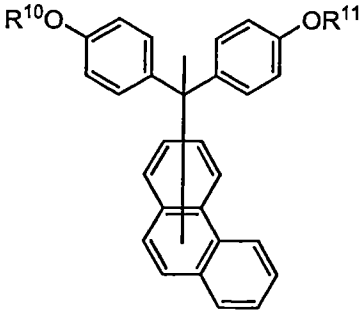
【化105】

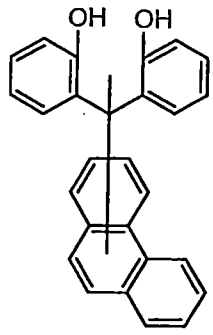
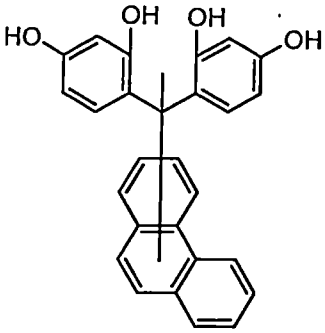
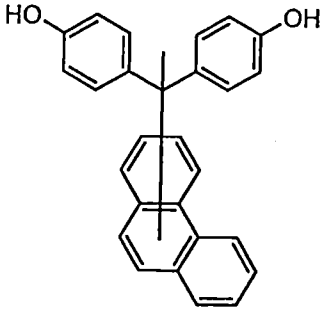

R10O
O
OR11


HO
O
OH


OR10 OR11

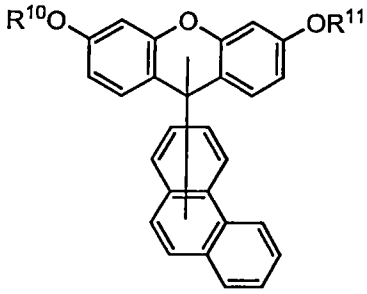
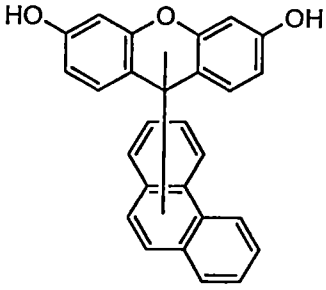
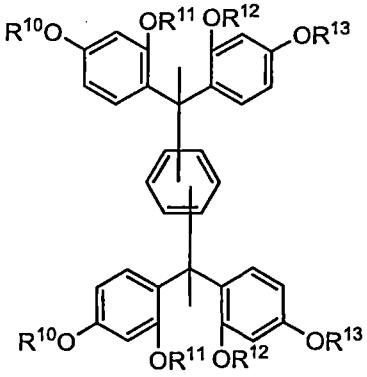
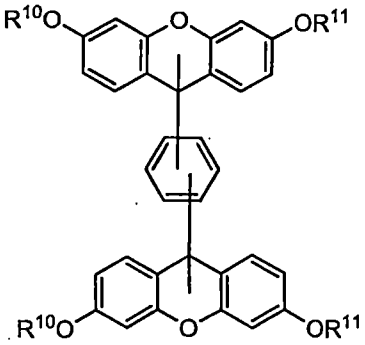
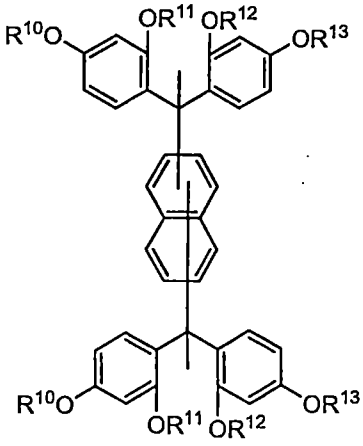
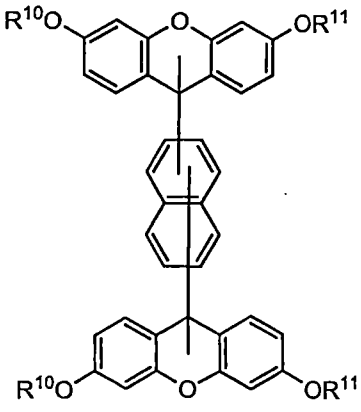

R10O
OR11 OR12
OR13


R10O
OR11

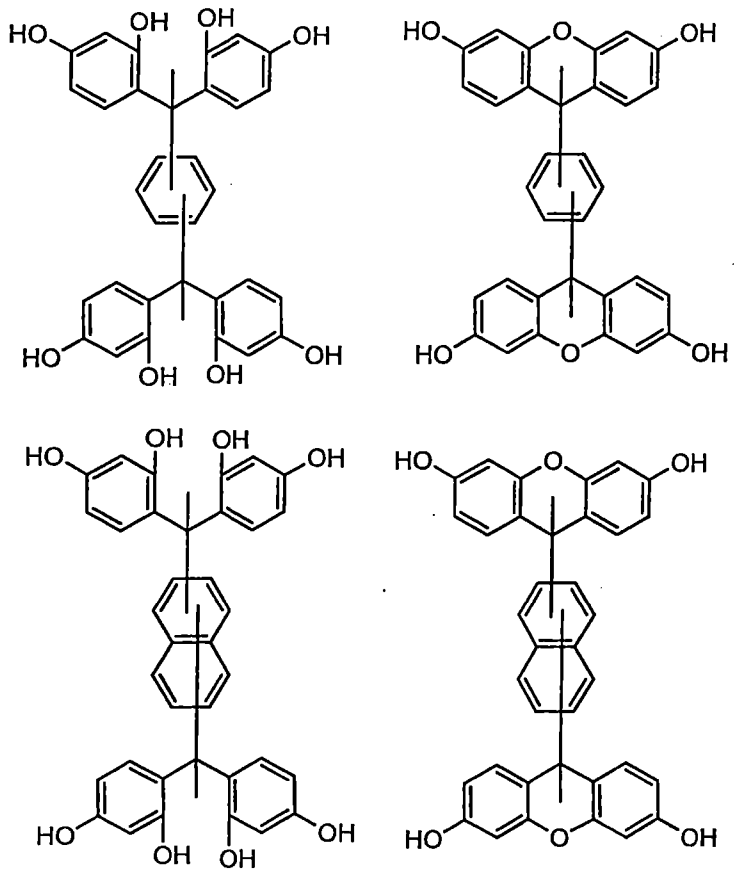
[0217]

【化106】

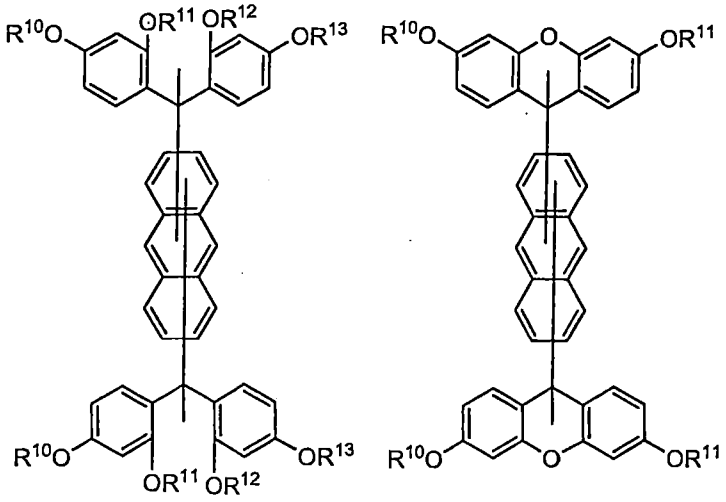
[0218]

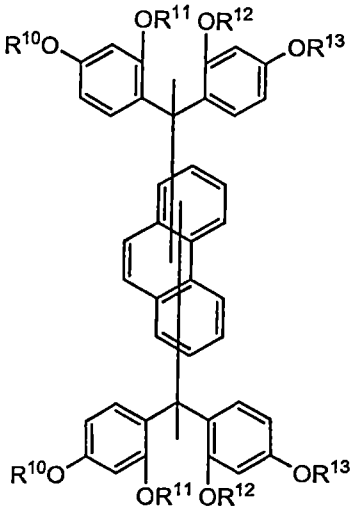
【化107】

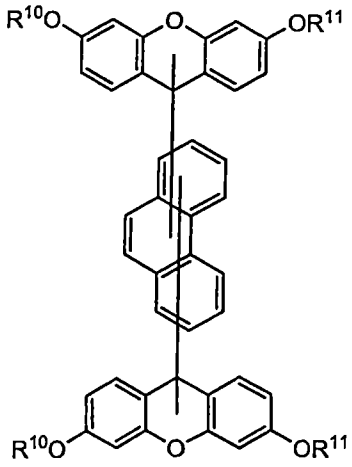


[0219]

【化108】

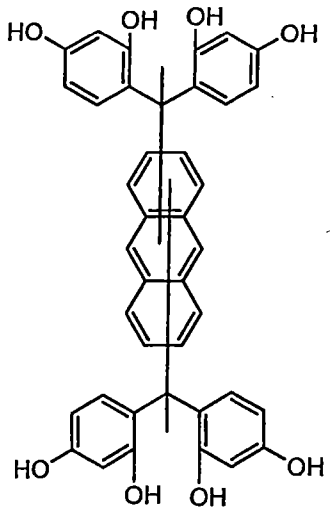


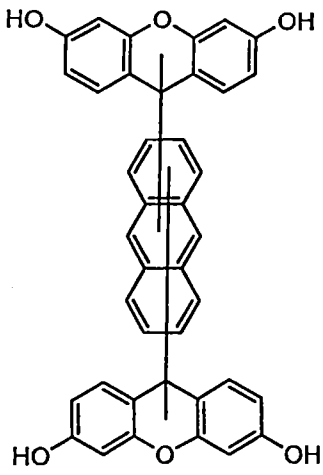

R10O
OR11
OR12
OR13
R10O
OR11
OR12
OR13

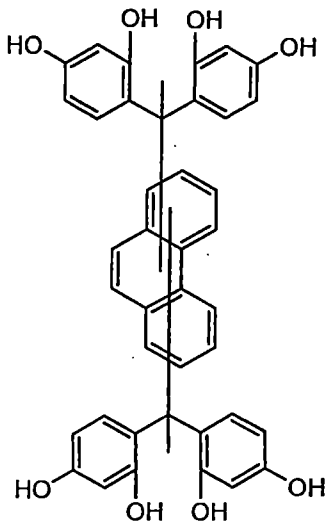

R10O
O
OR11
R10O
O
OR11

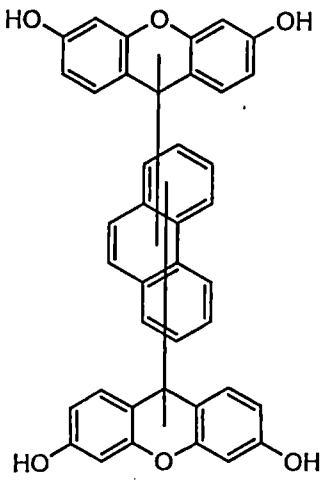
[0220]

【化109】


HO
OH
OH
OH
HO
OH
OH
OH

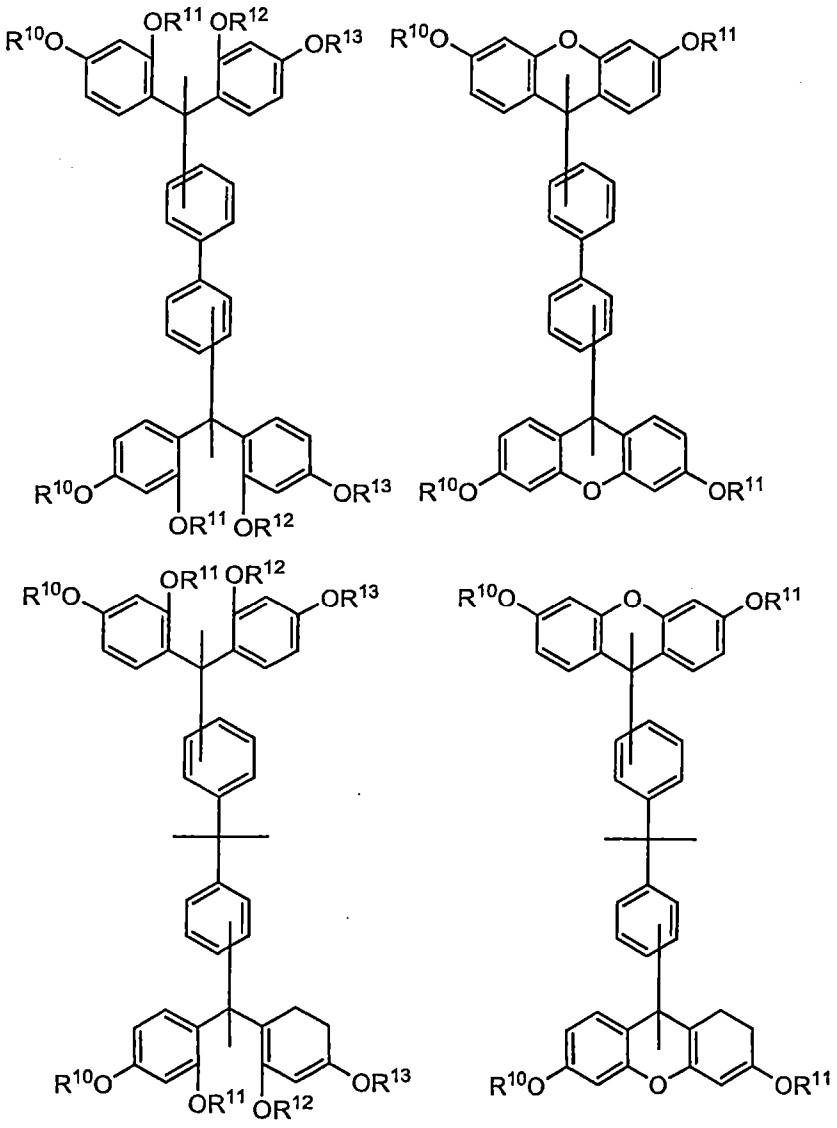

HO
O
OH
HO
O
OH


HO
OH
OH
OH
HO
OH
OH
OH


HO
O
OH
HO
O
OH

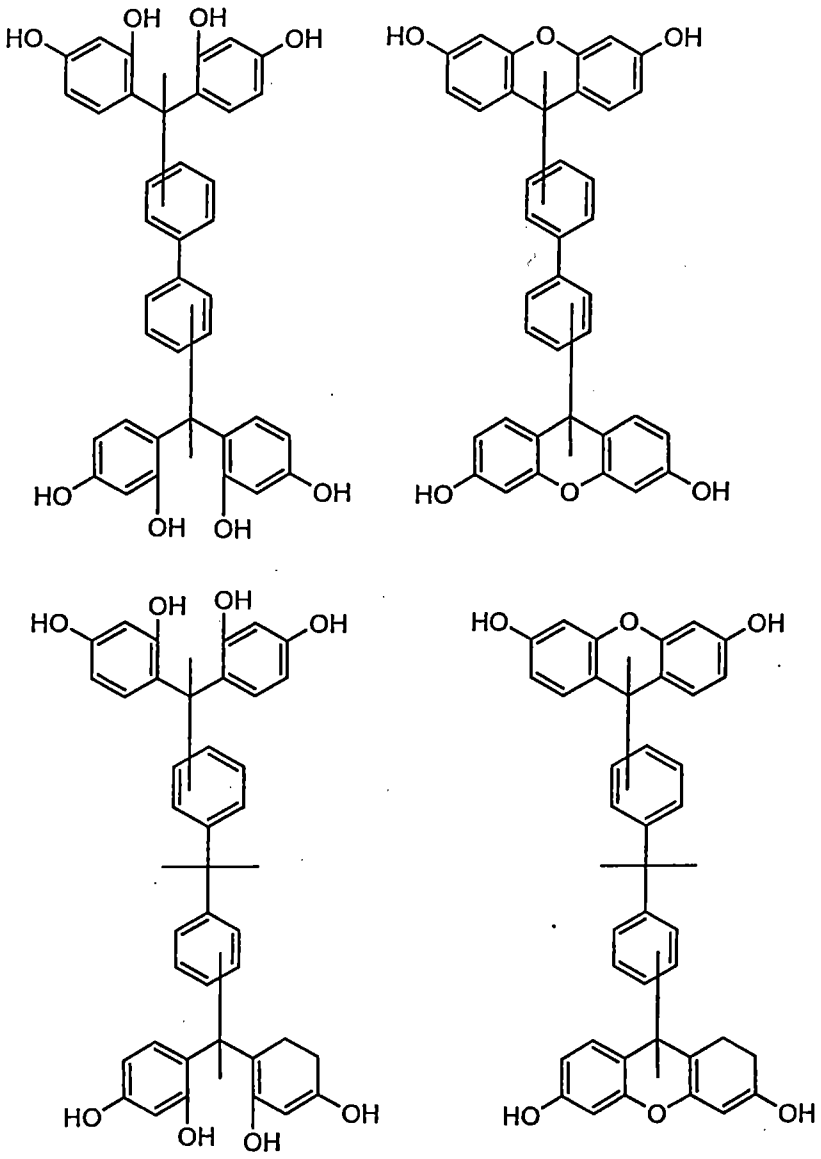
[0221]

【化１１０】



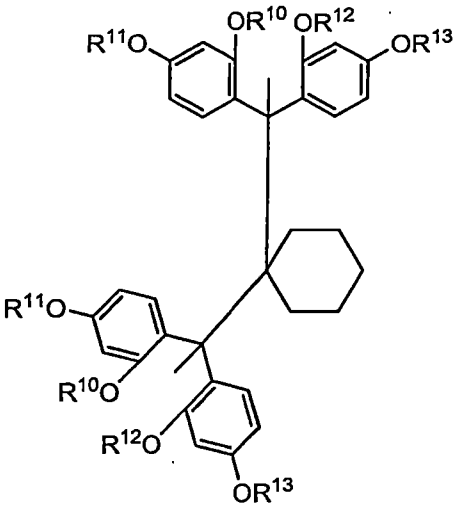
[0222]

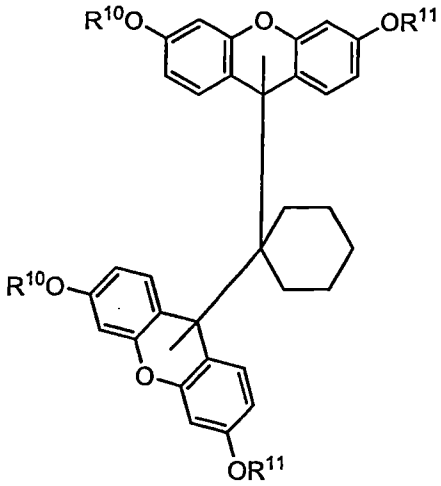
【化１１１】

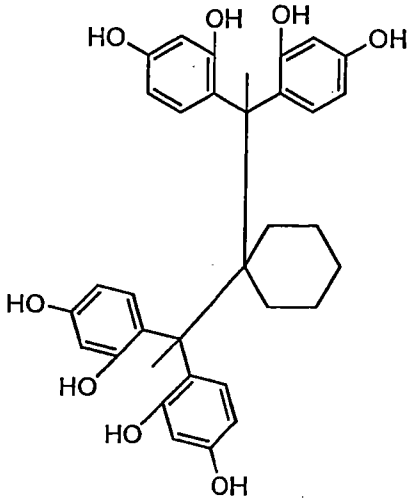


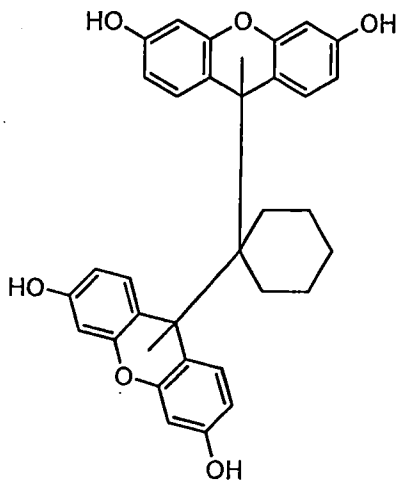
[0223]

【化１１２】


OR10
OR12
R11O
OR13
R11O
R10O
R12O
OR13

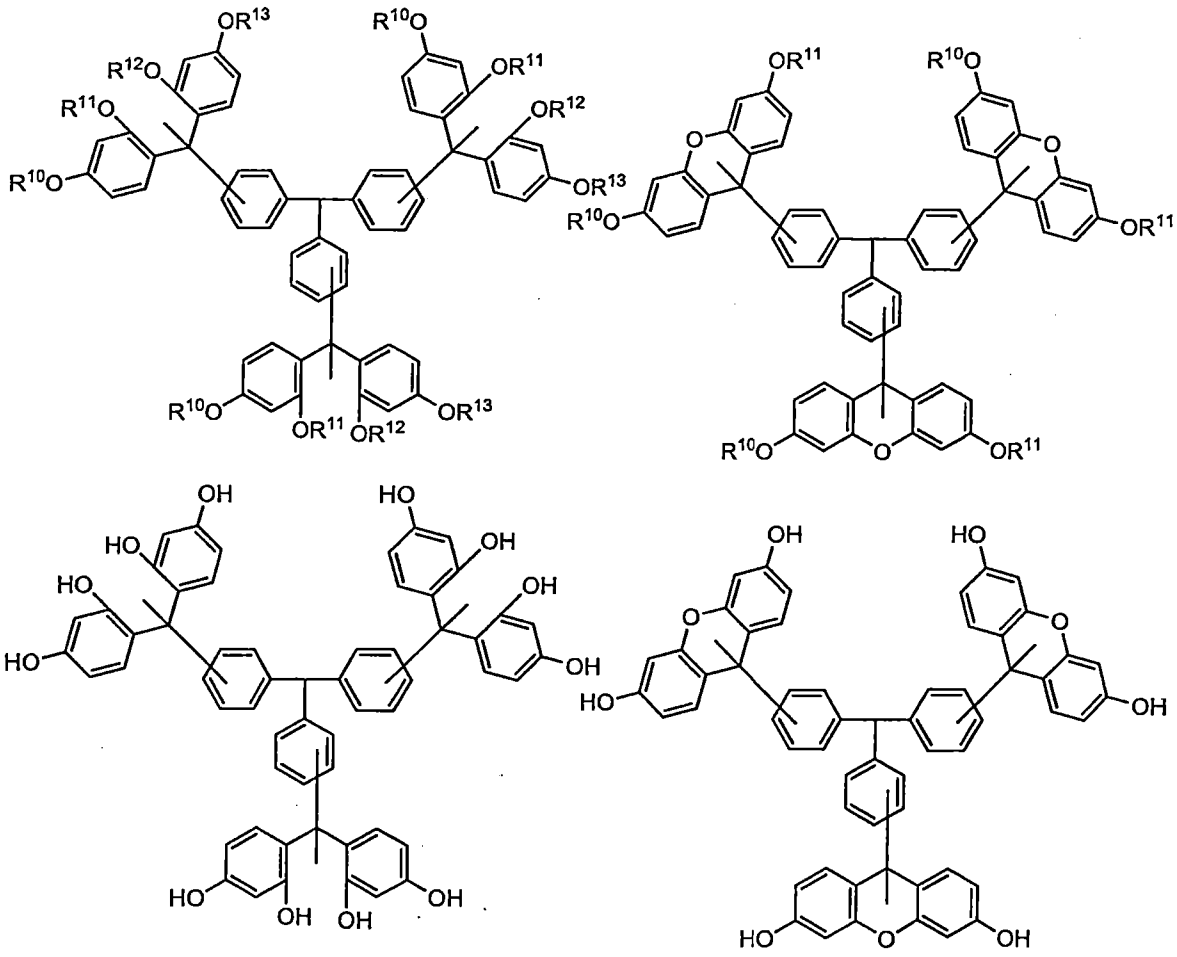

R10O
O
OR11
R10O
O
OR11


HO
OH
OH
OH
HO
HO
HO
OH


HO
O
OH
HO
O
OH

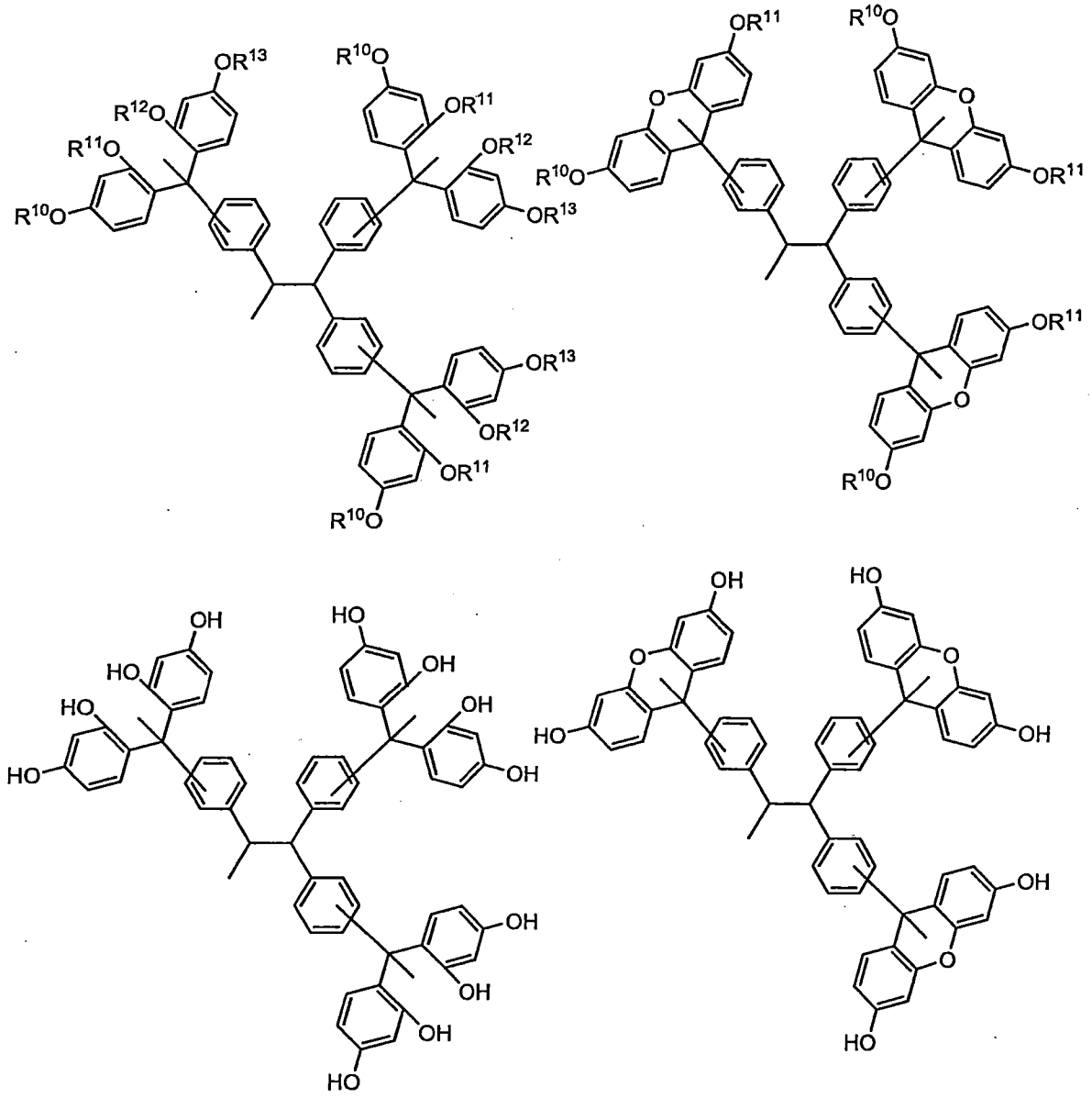
[0224]

【化１１３】



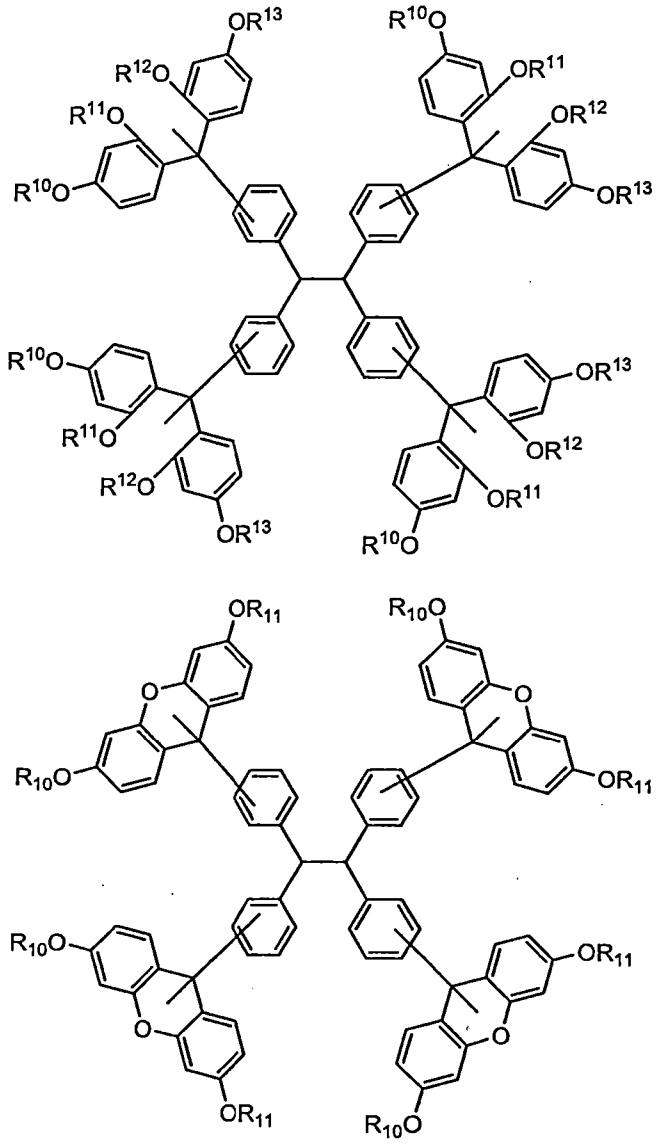
[0225]

【化１１４】



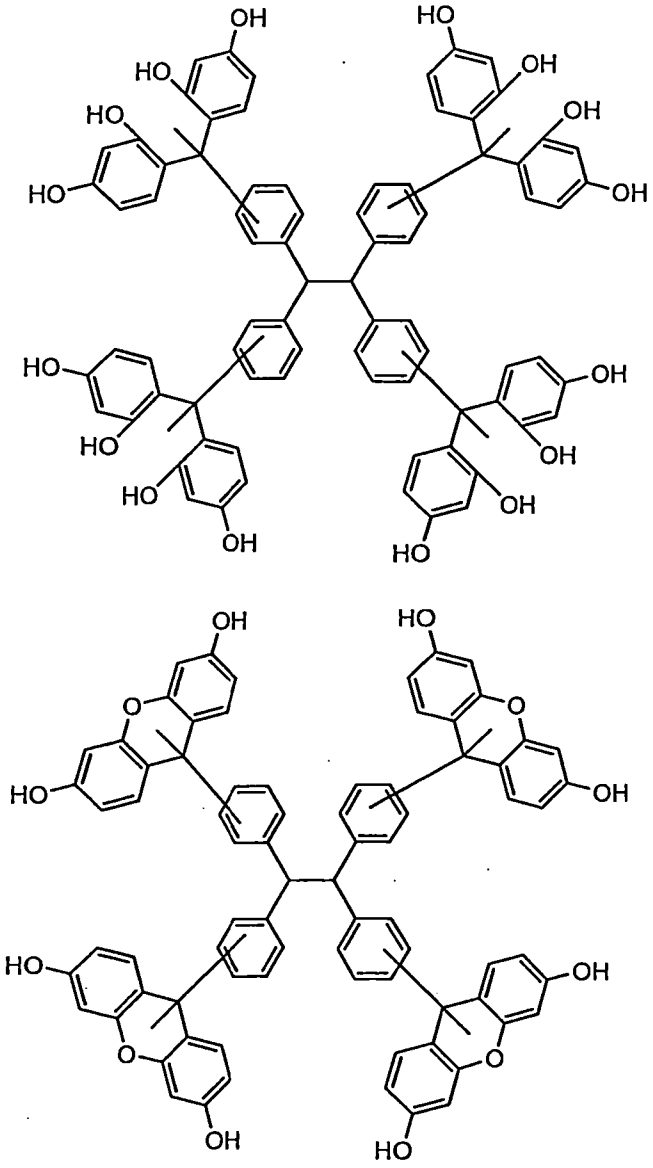
[0226]

【化１１５】



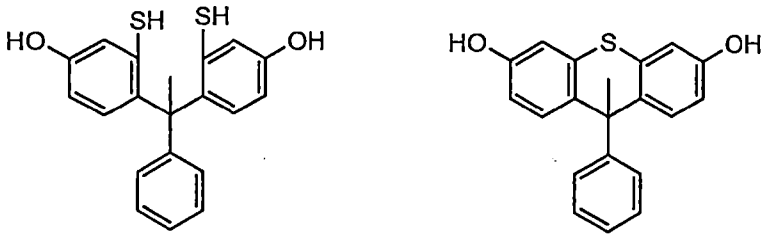
[0227]

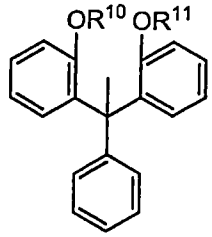
【化１１６】

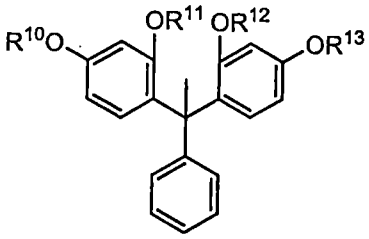


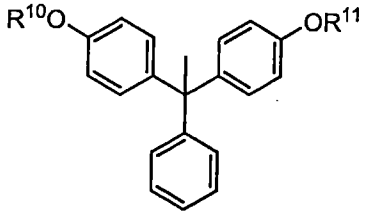
[0228]

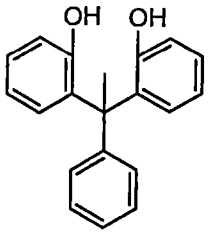
【化１１７】

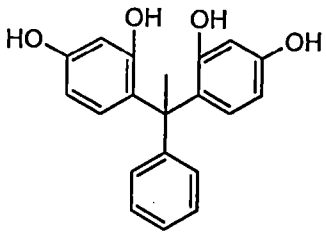


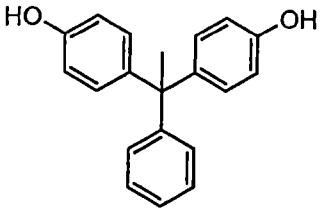






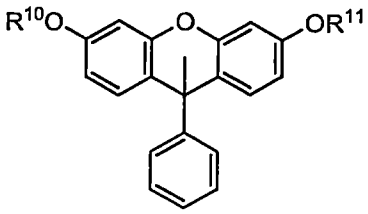


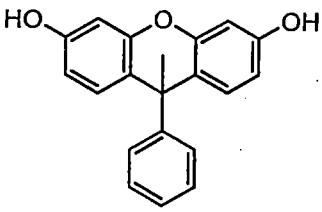


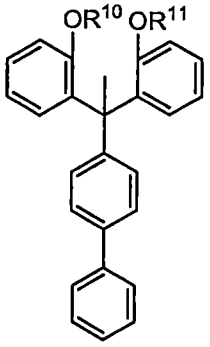


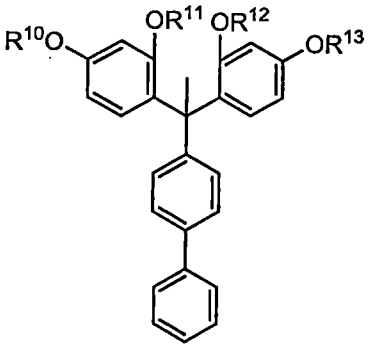
[0229]

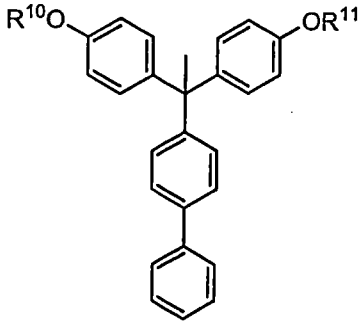
【化118】

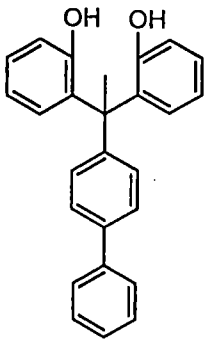


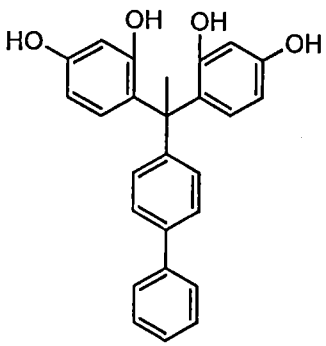


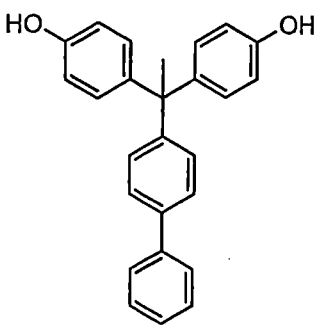






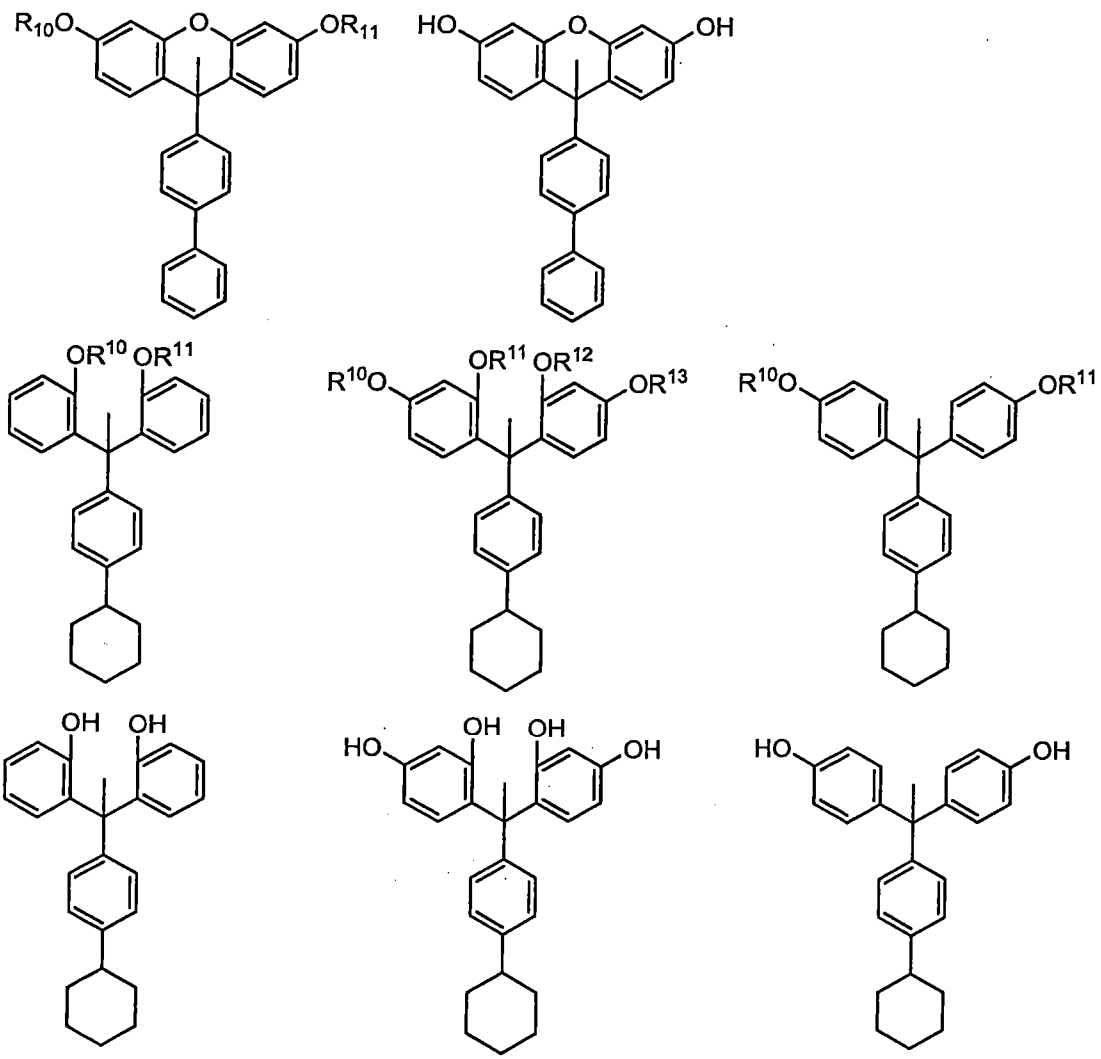






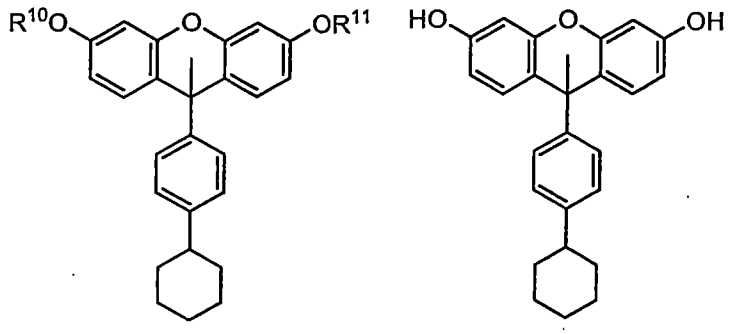
[0230]

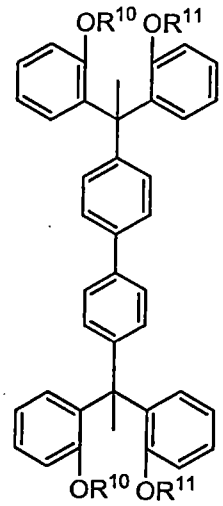
【化１１９】

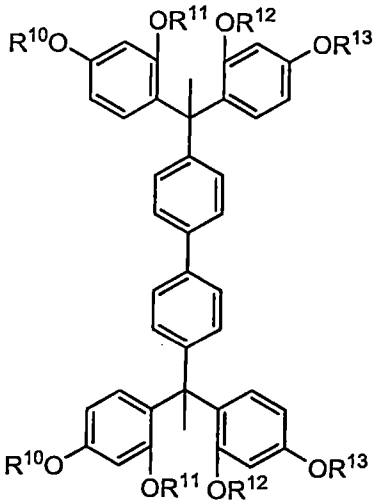


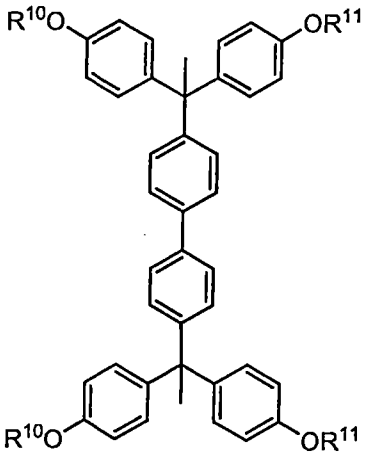
[0231]

【化１２０】



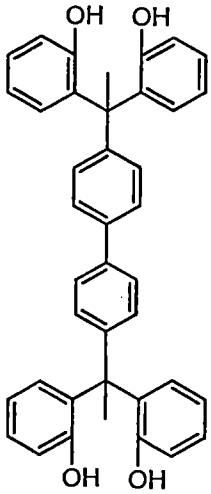


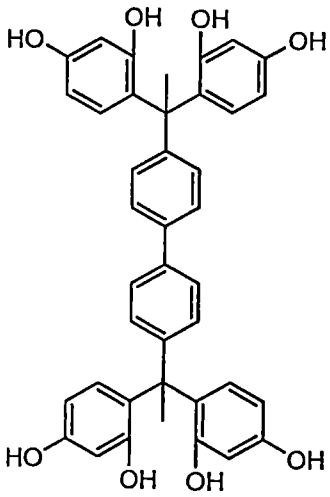


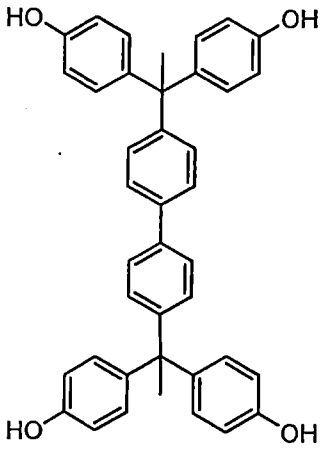


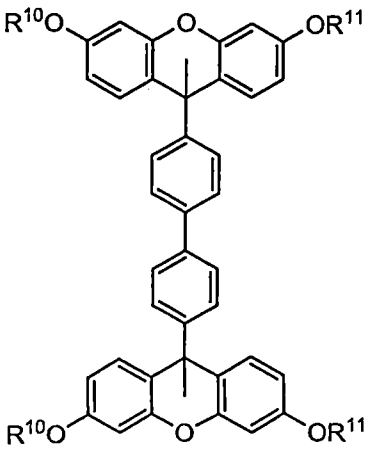
[0232]

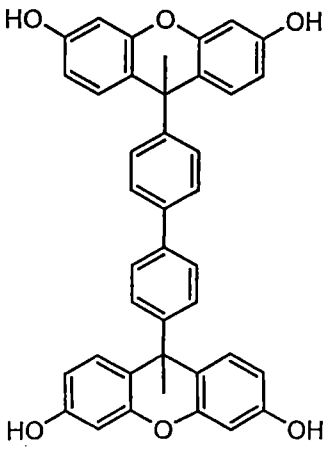
【化121】





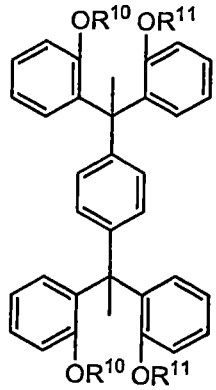
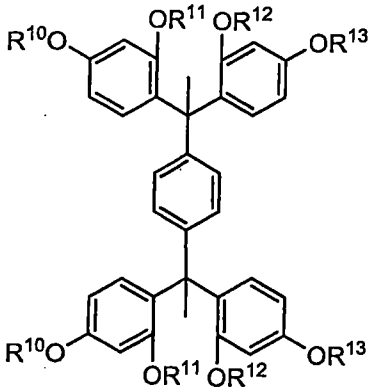
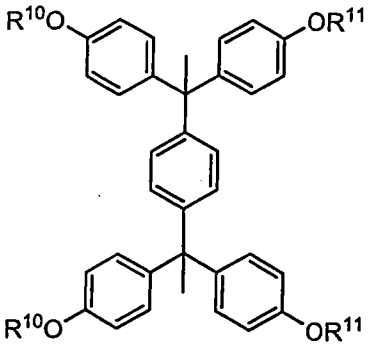
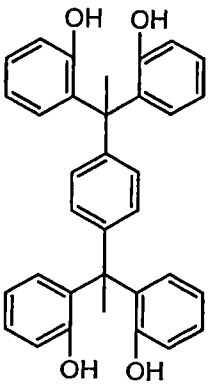
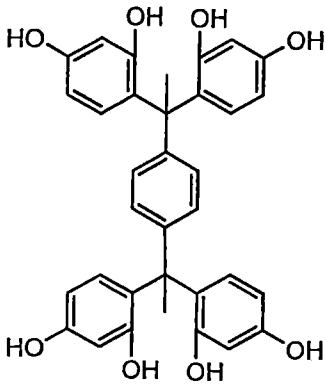
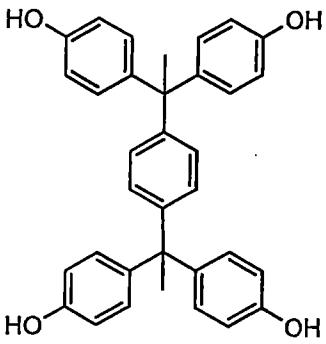






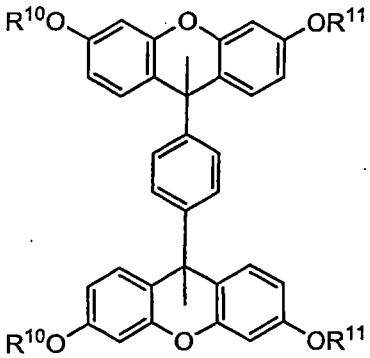
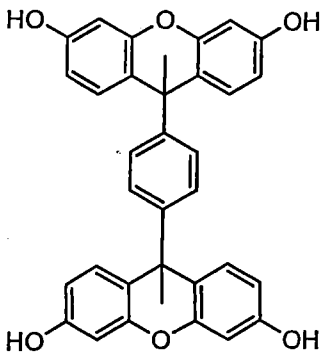
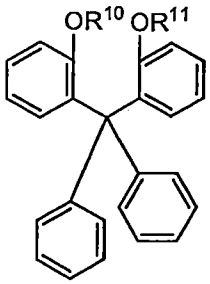
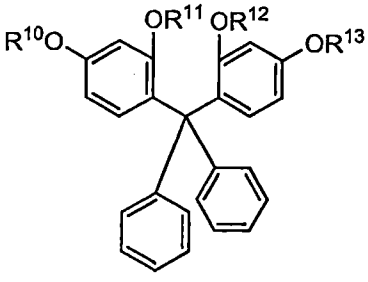
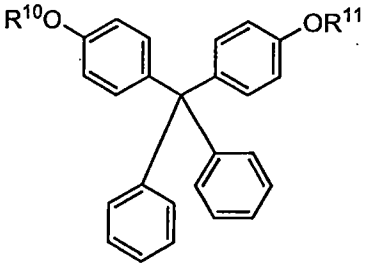
[0233]

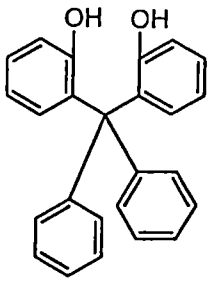
【化１２２】

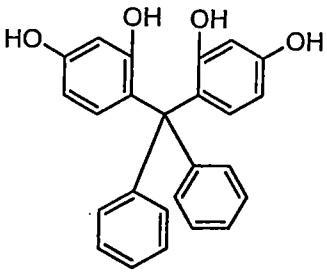







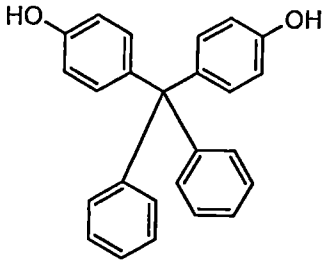
[0234]

【化１２３】

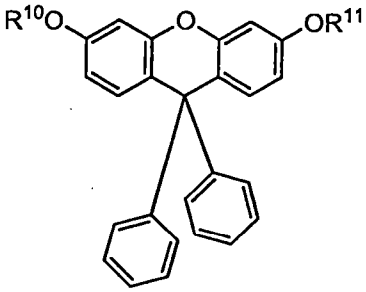


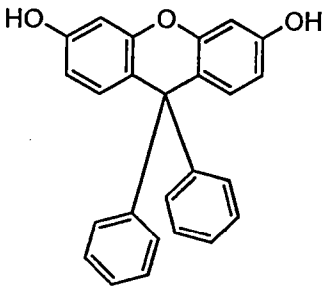


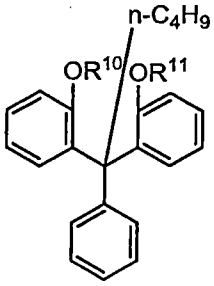


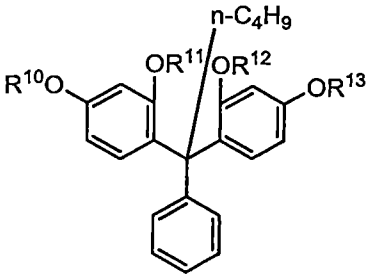
[0235]

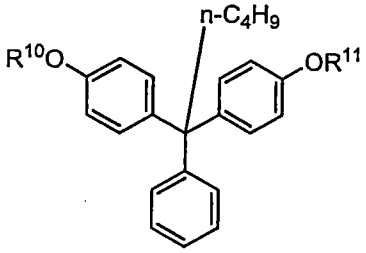
【化１２４】





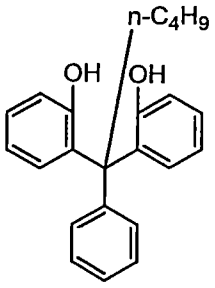


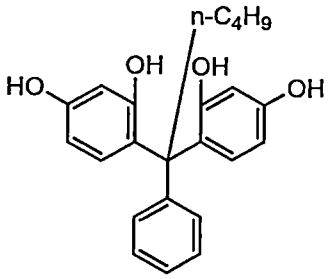


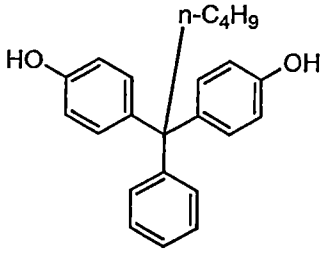


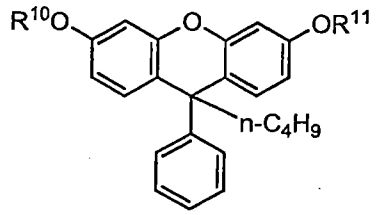
[0236]

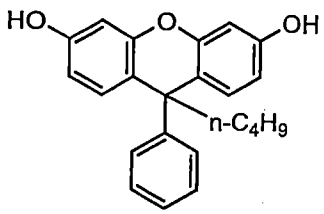
【化１２５】





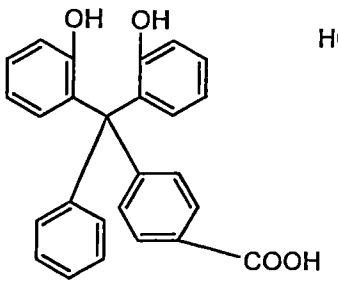


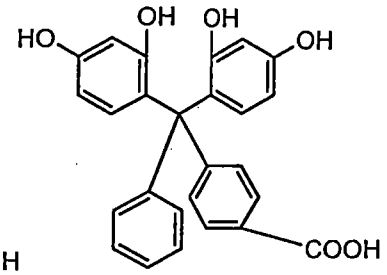


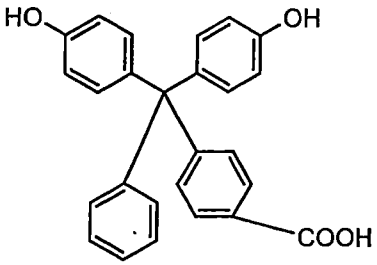


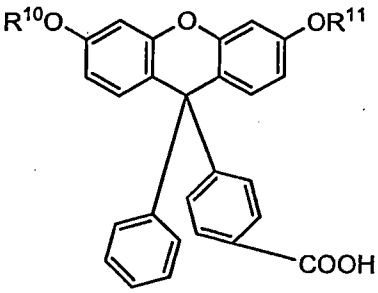
[0237]

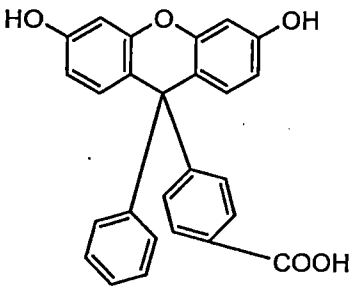
【化126】

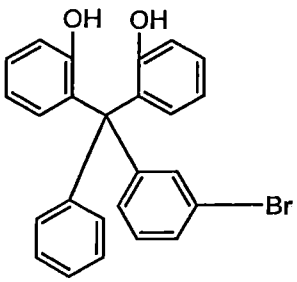


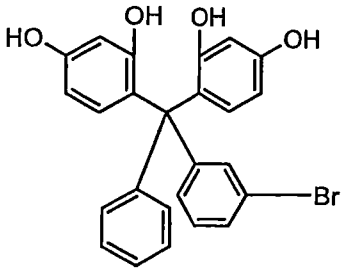


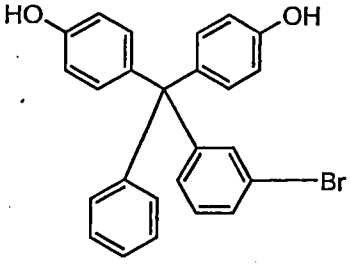






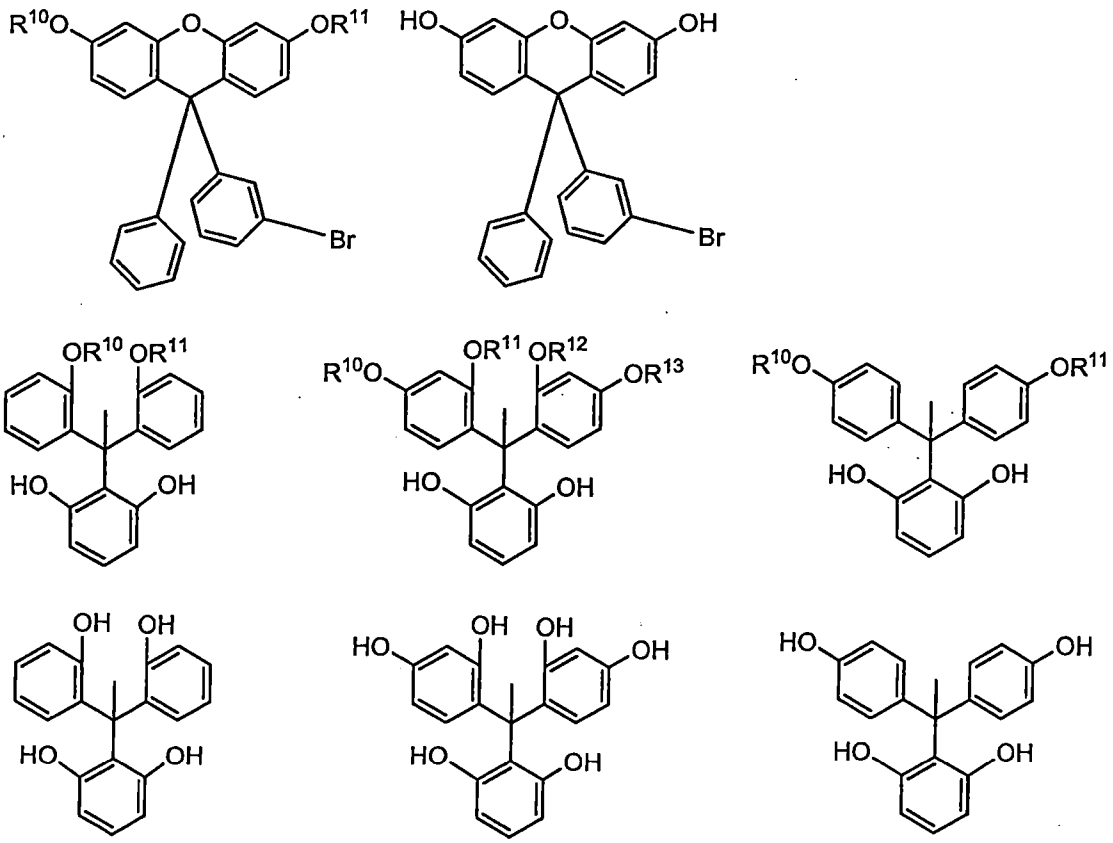






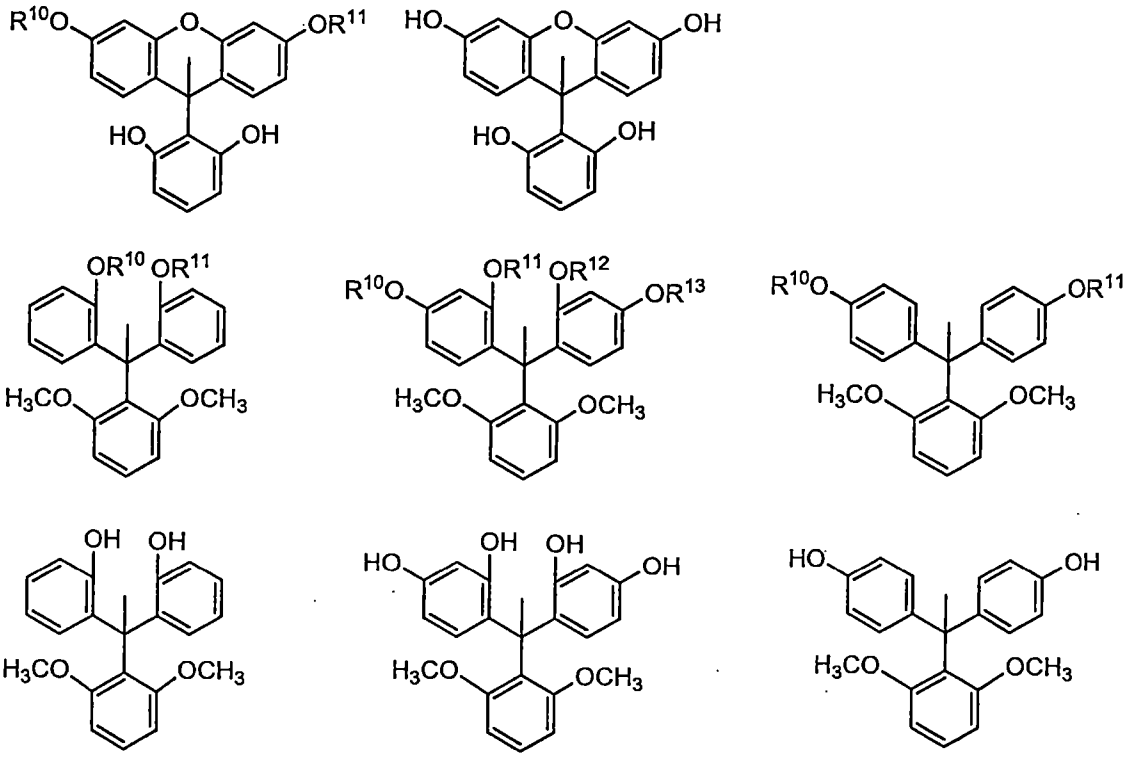
[0238]

【化１２７】



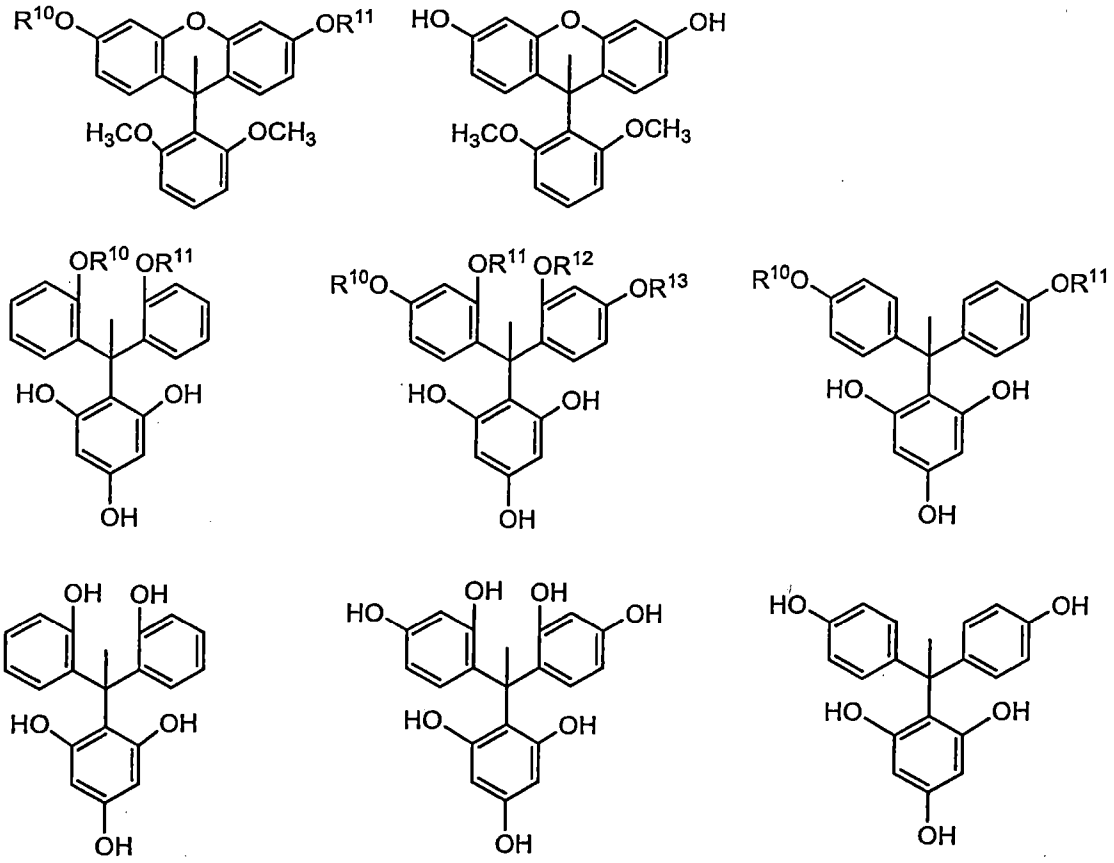
[0239]

【化１２８】



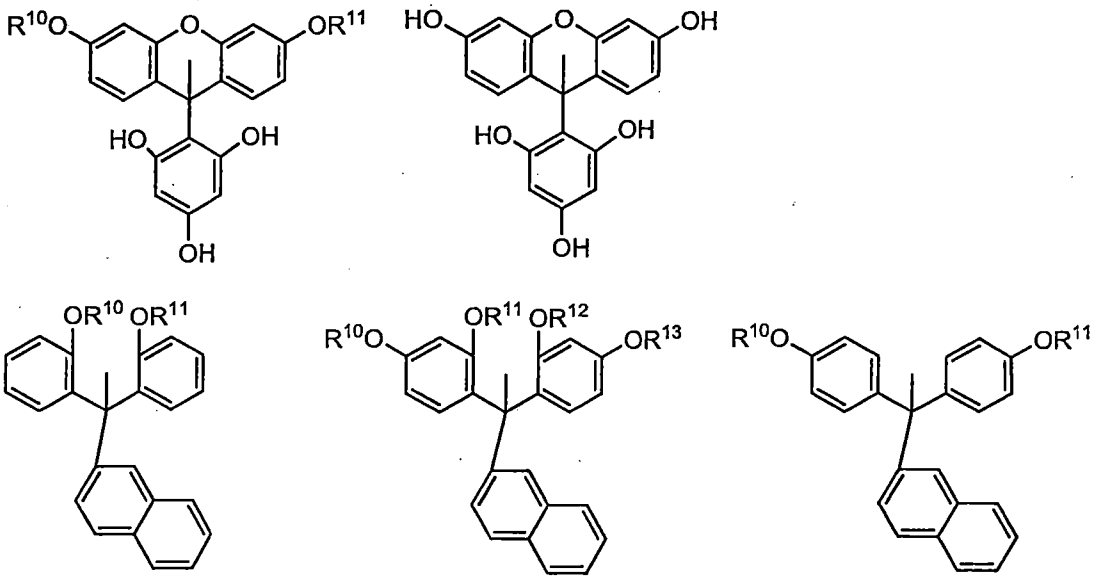
[0240]

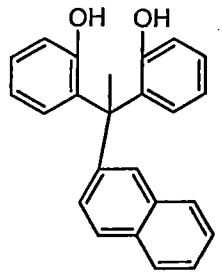
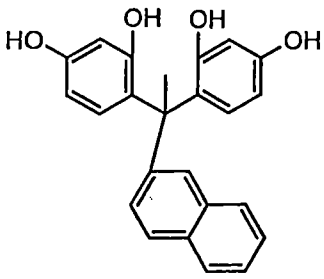
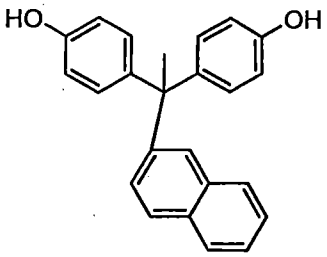
【化１２９】



[0241]

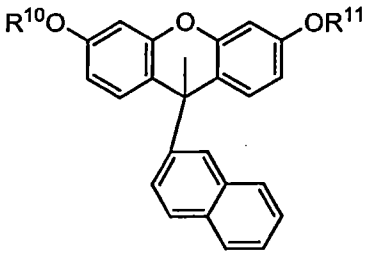
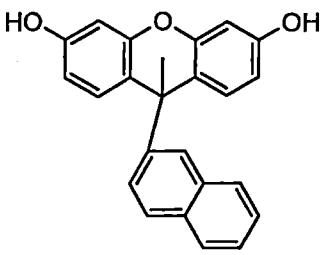
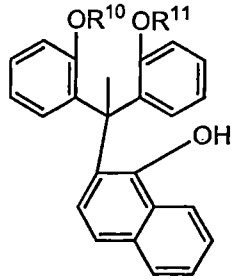
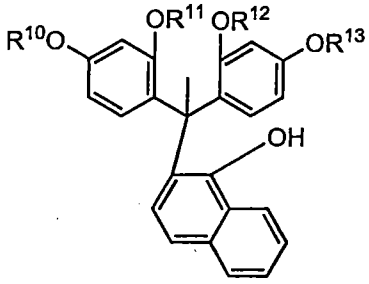
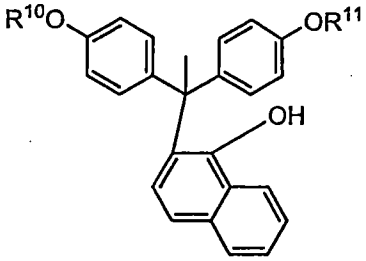
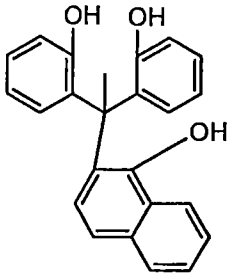
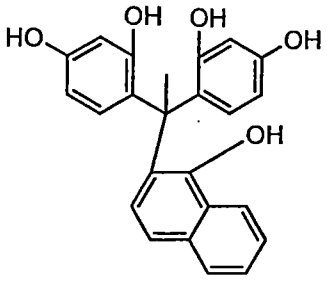
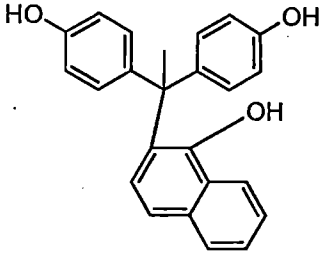
【化１３０】



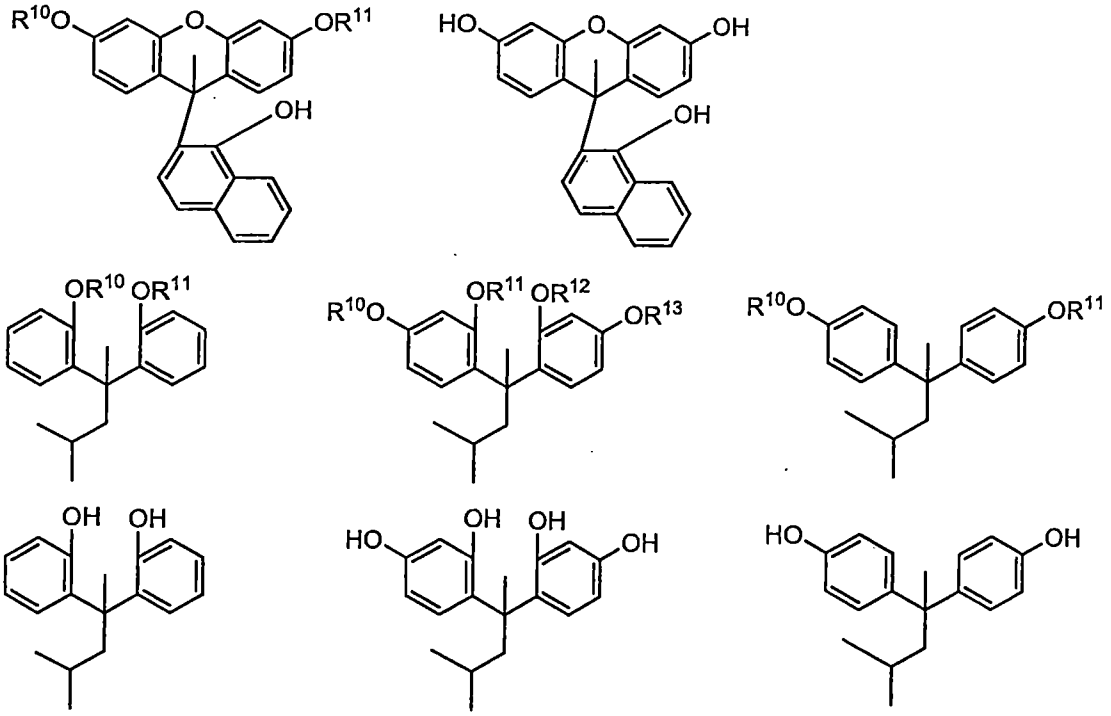
[0242]

【化131】

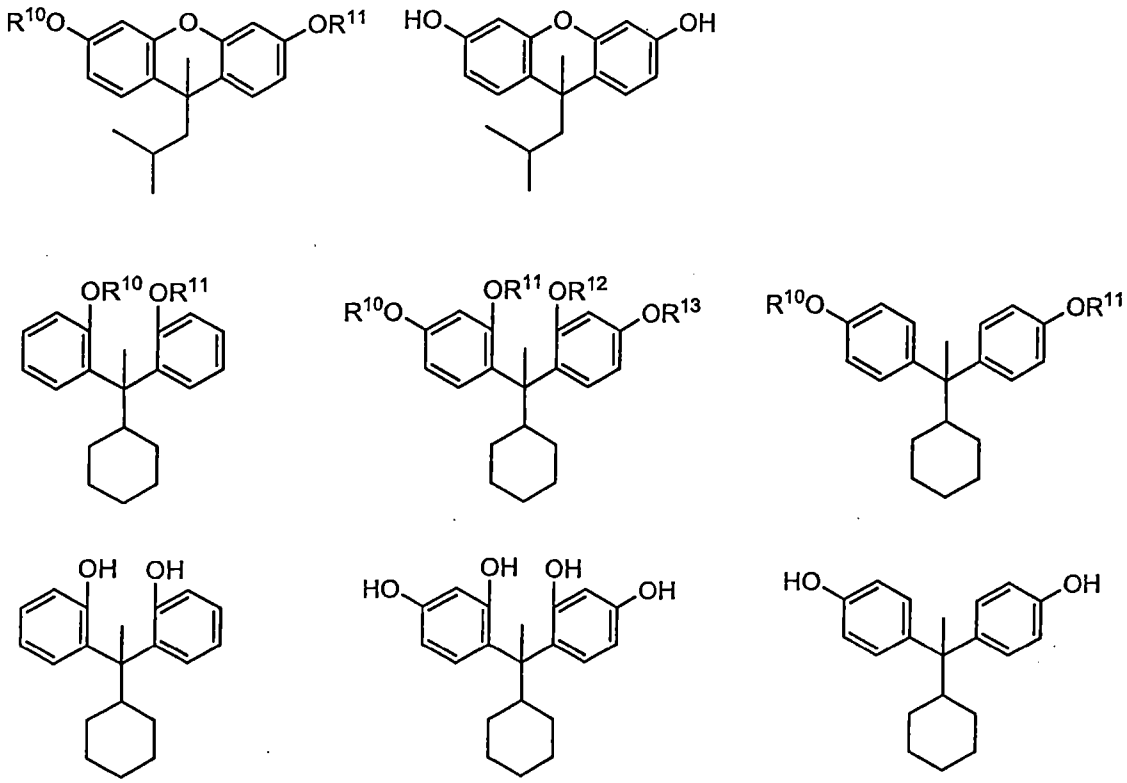
[0243]

【化１３２】



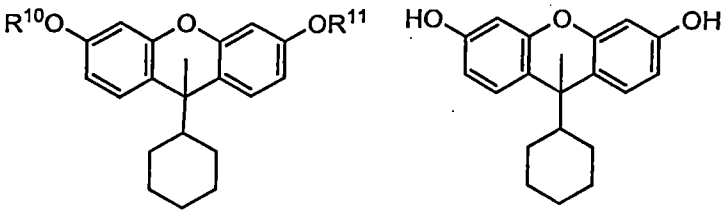
[0244]

【化１３３】



[0245]

【化134】

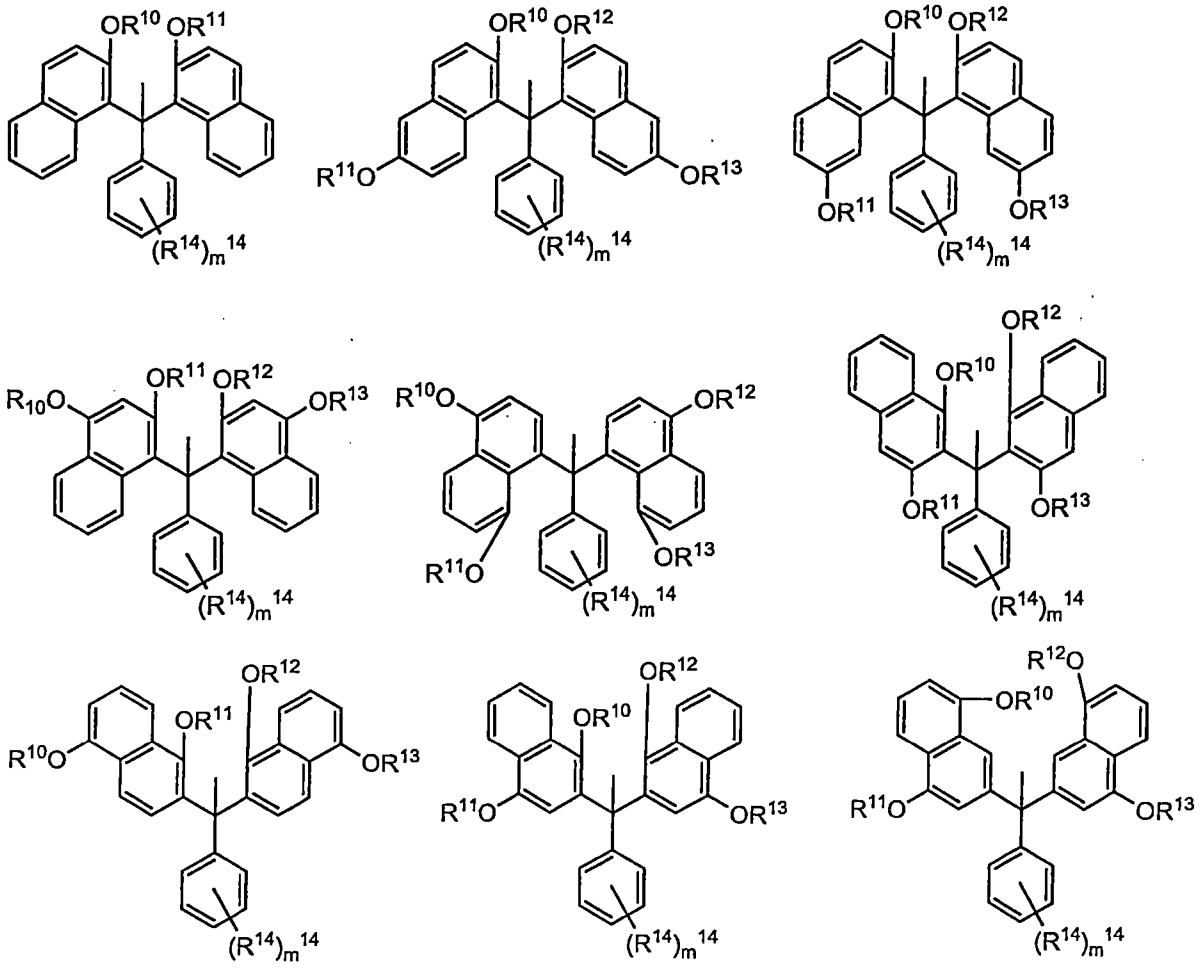


[0246] 前述化合物從耐熱性的觀點，具有呫噸骨架者為佳。

[0247] 此外，式(2)表示之化合物，從蝕刻耐性的觀點，以下的結構為佳。

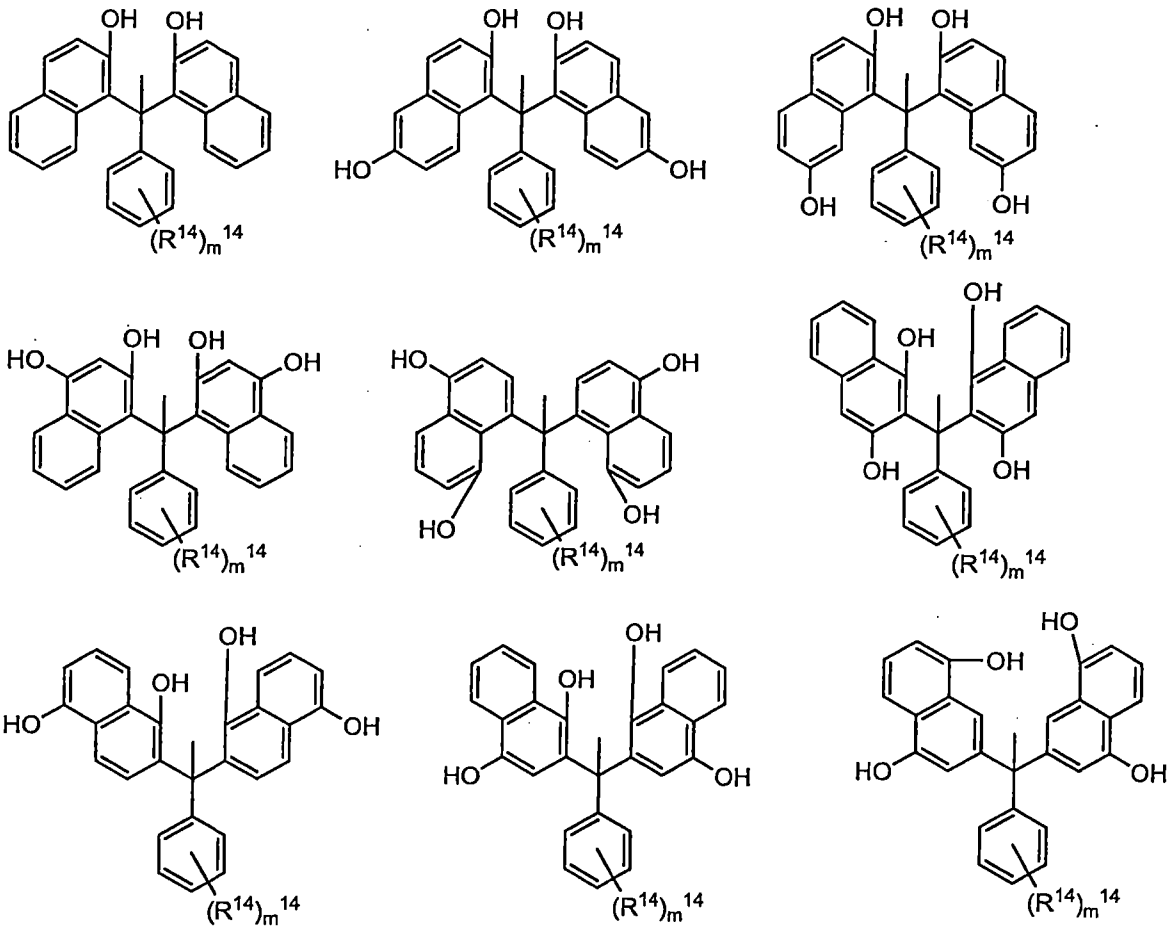
[0248]

【化135】



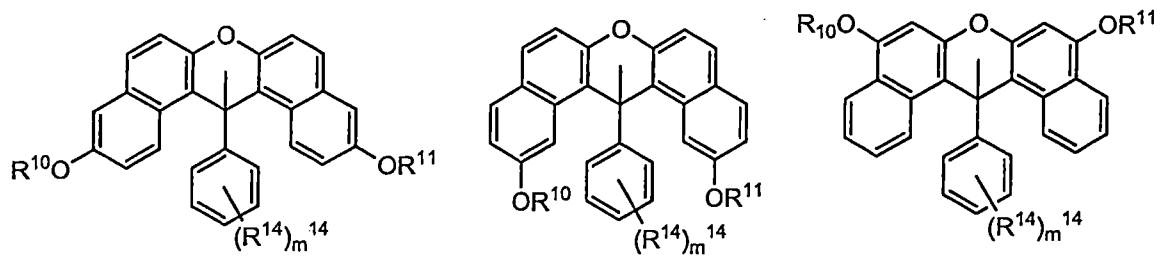
[0249]

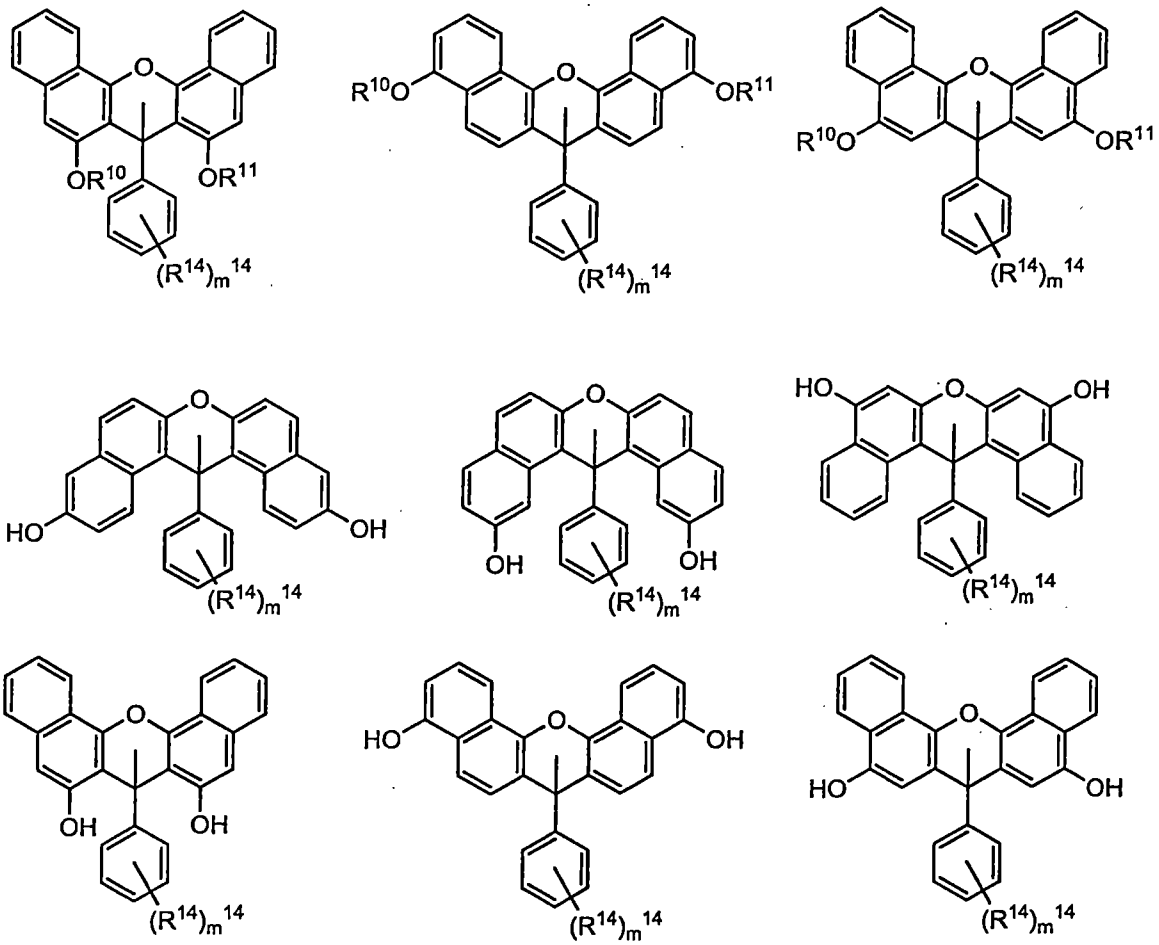
【化136】



[0250]

【化137】





[0251] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{14}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，$m^{14'}$係 0～4 之整數。

R^{14}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三

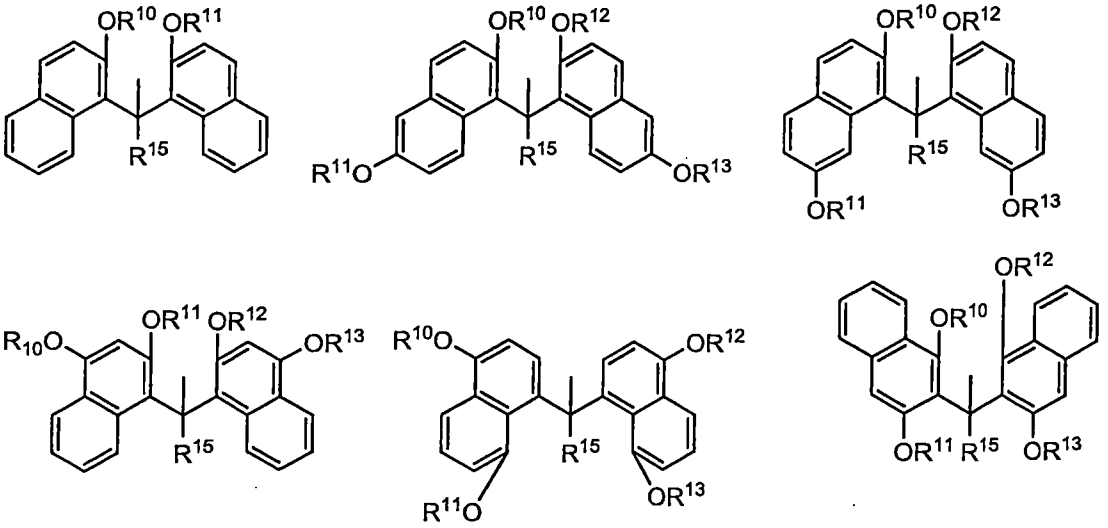
十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巯基。

前述 R^{14} 之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0252] 式(2)表示之化合物，進一步可列舉以下的結構。

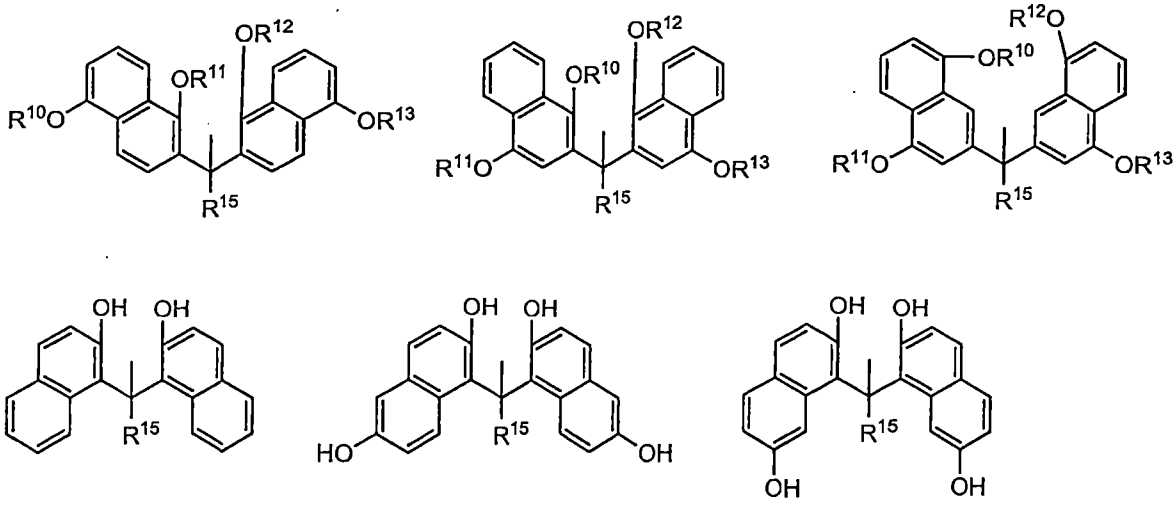
[0253]

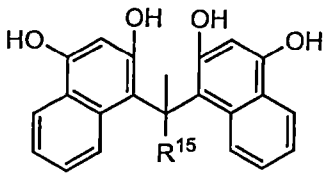
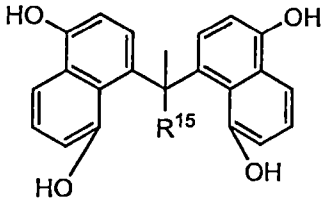
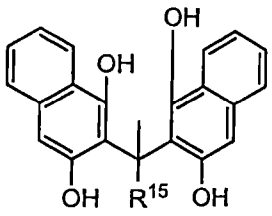
【化138】



[0254]

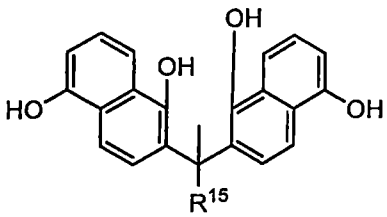
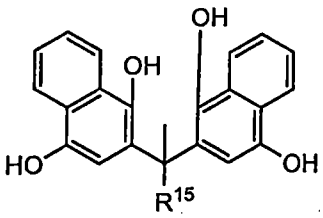
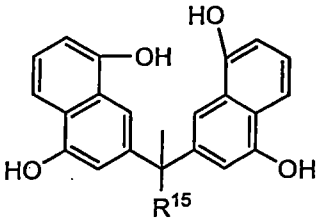
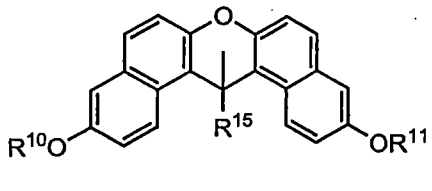
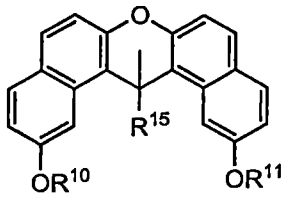
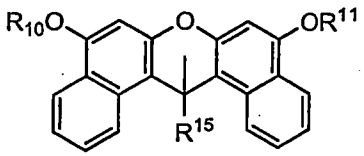
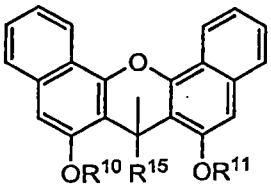
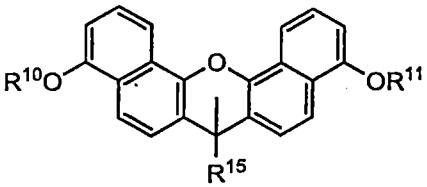
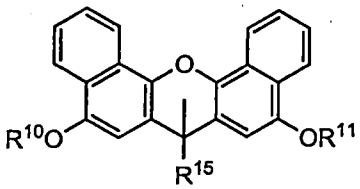
【化139】



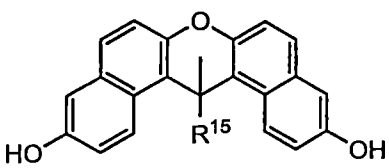
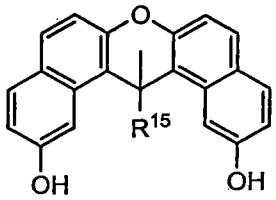
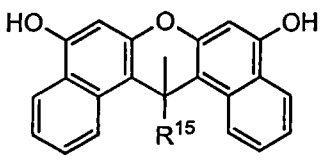
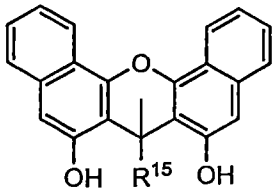
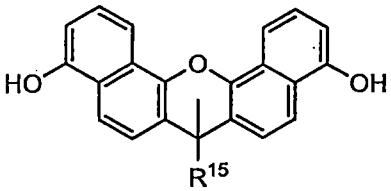
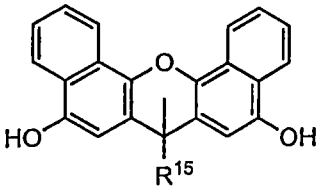
[0255]

【化１４０】

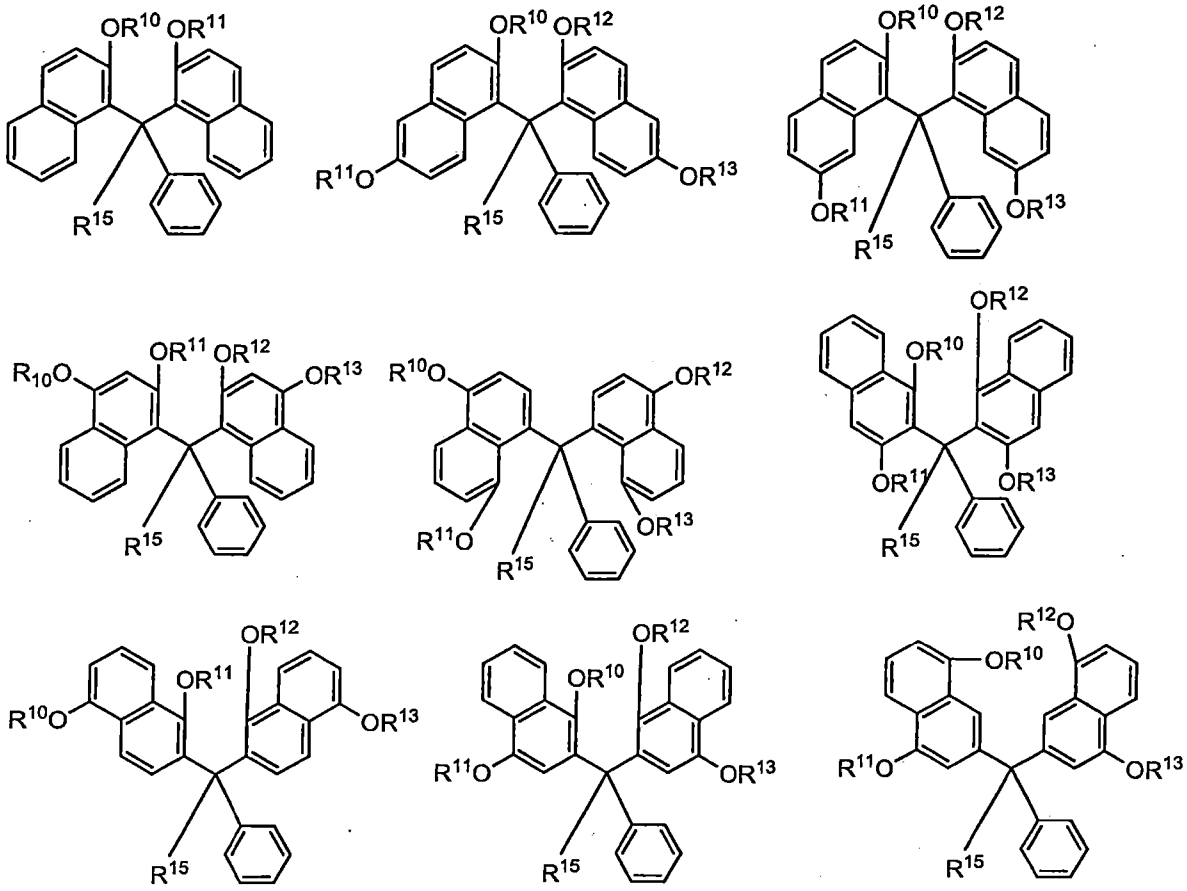
[0256]

【化１４１】

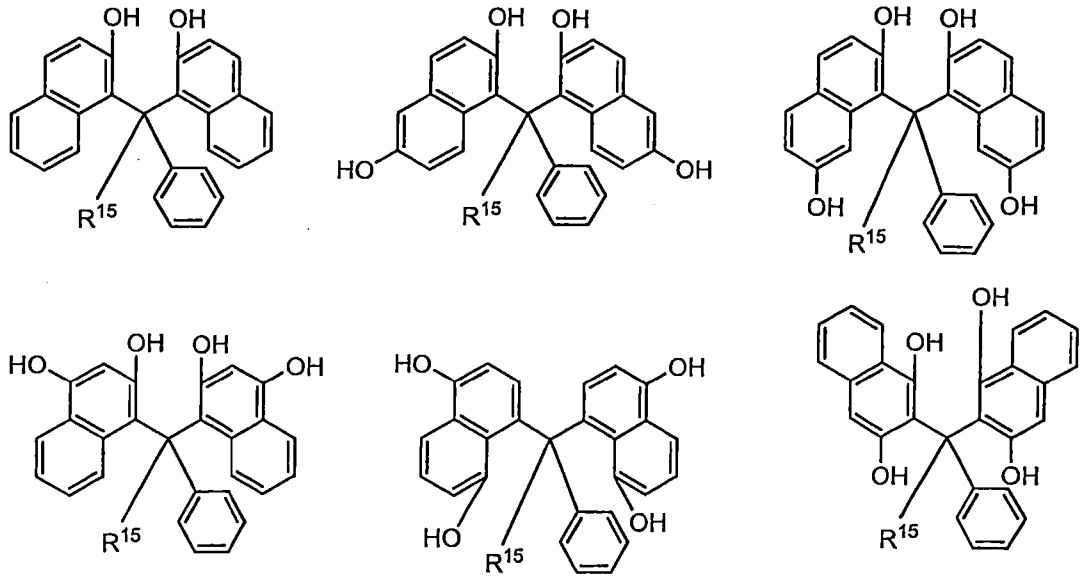
[0257]

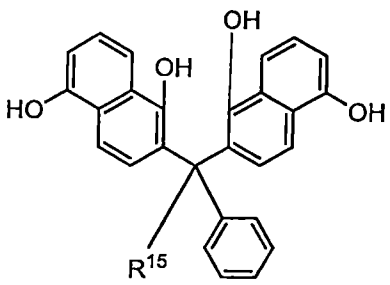
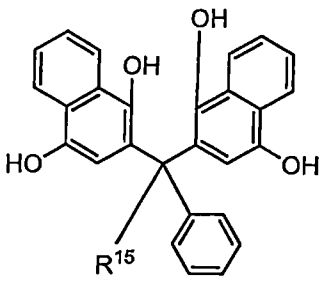
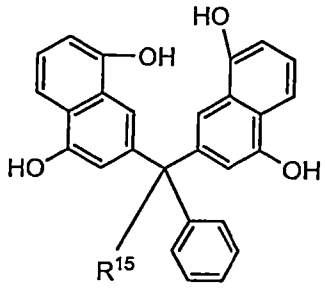
【化142】



[0258]

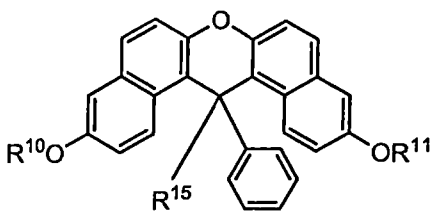
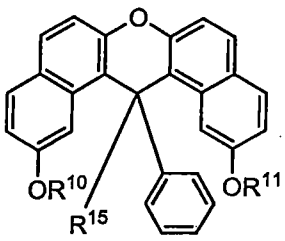
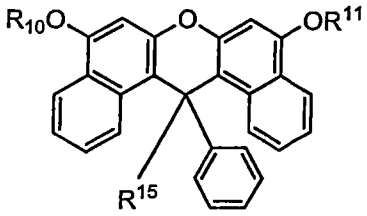
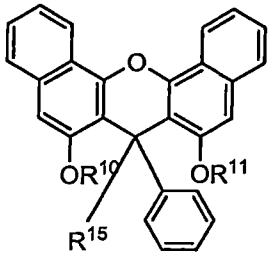
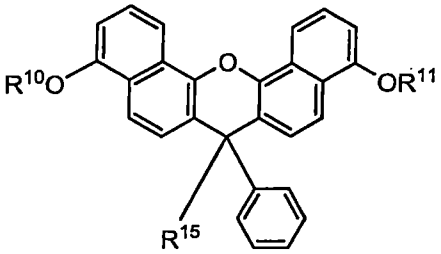
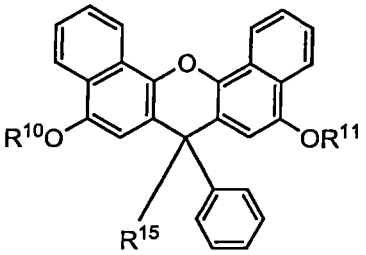
【化143】



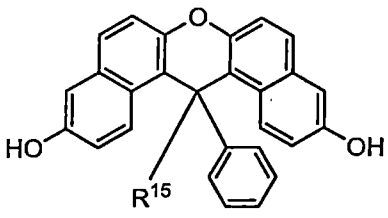
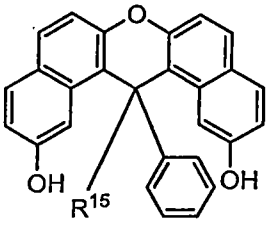
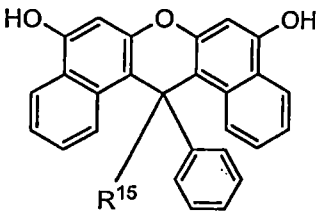
[0259]

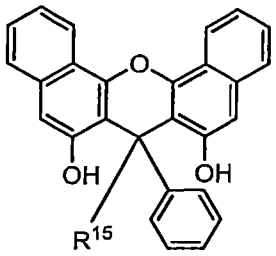
【化144】

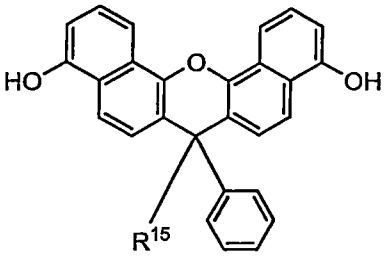







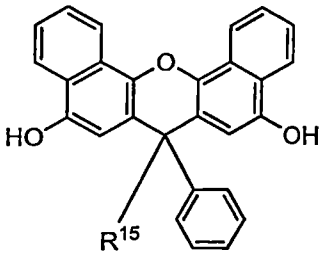
[0260]

【化145】







[0261] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{15}為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基。

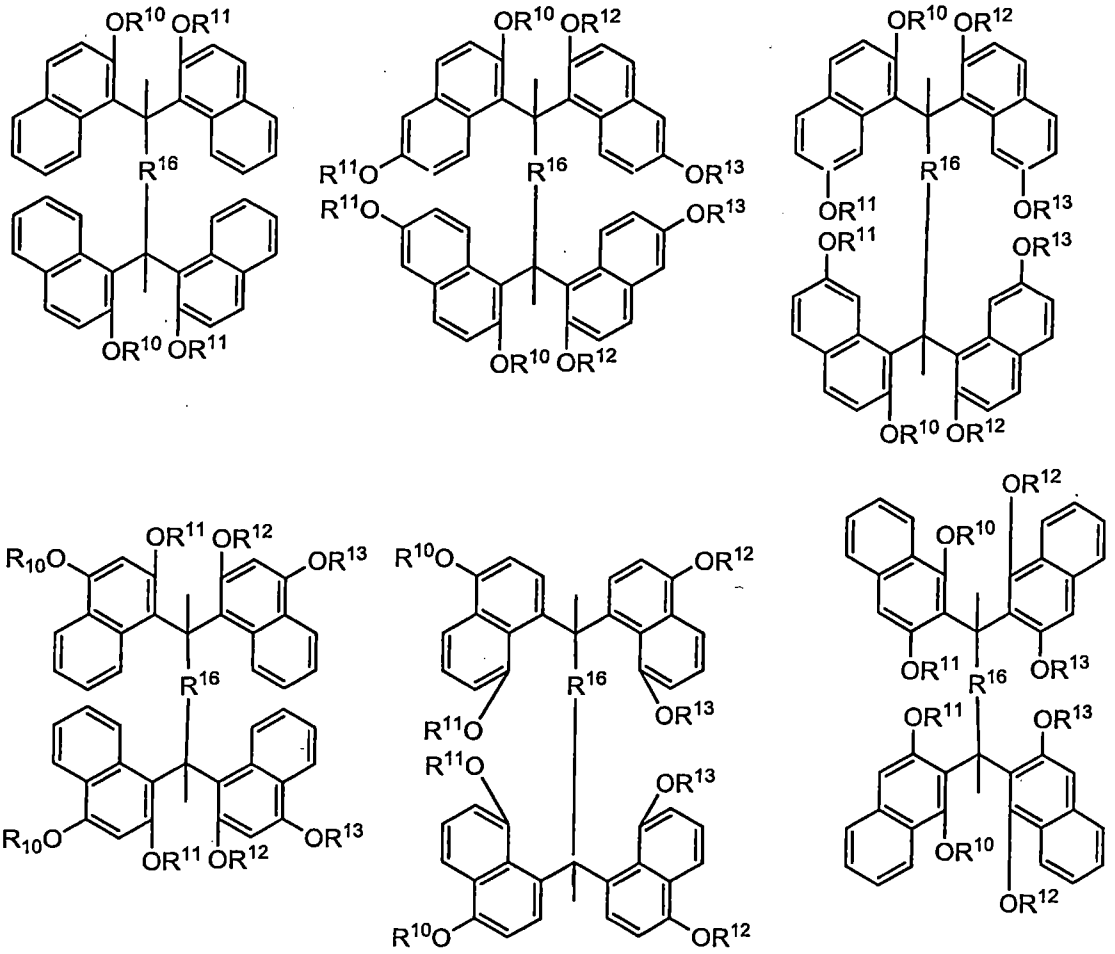
R^{15}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巰基。

前述 R^{15}之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0262] 式(2)表示之化合物，進一步可列舉以下的結構。

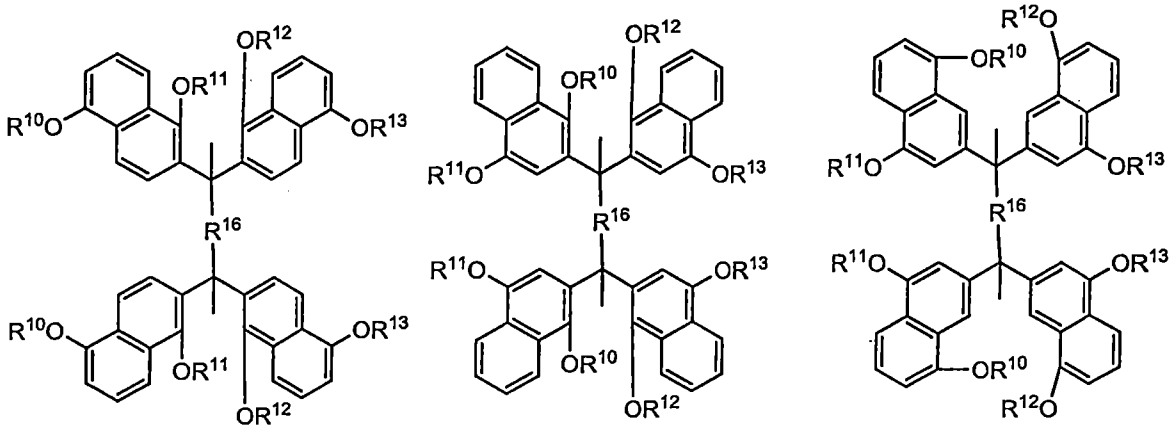
[0263]

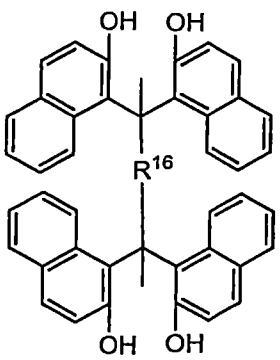
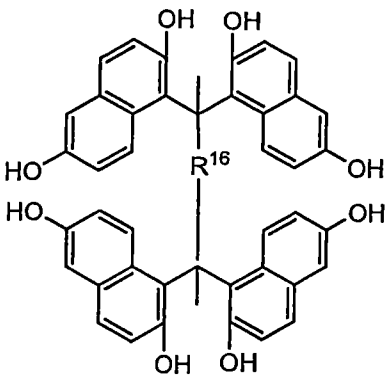
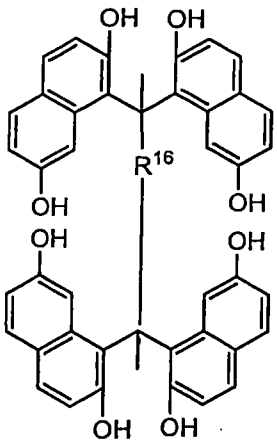
【化146】



[0264]

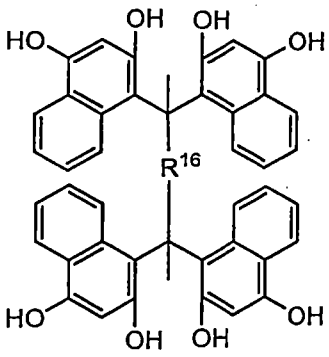
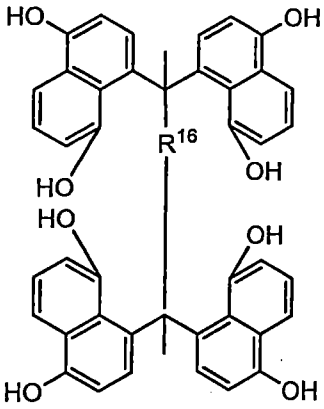
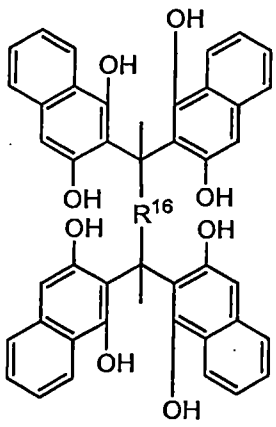
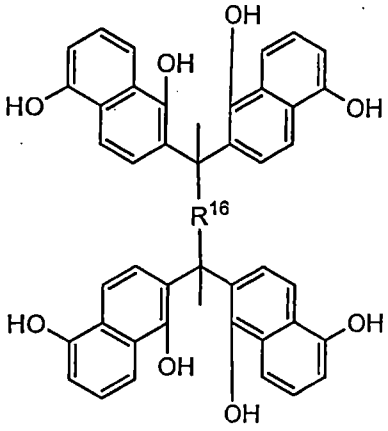
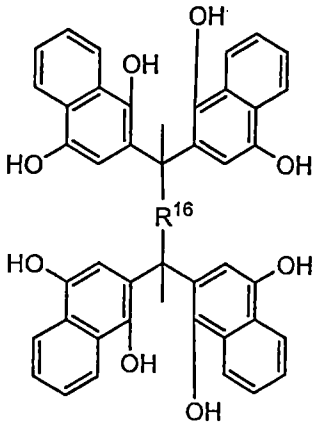
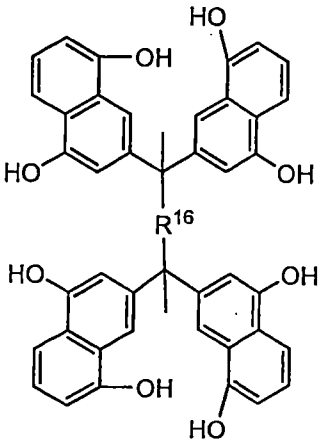
【化147】



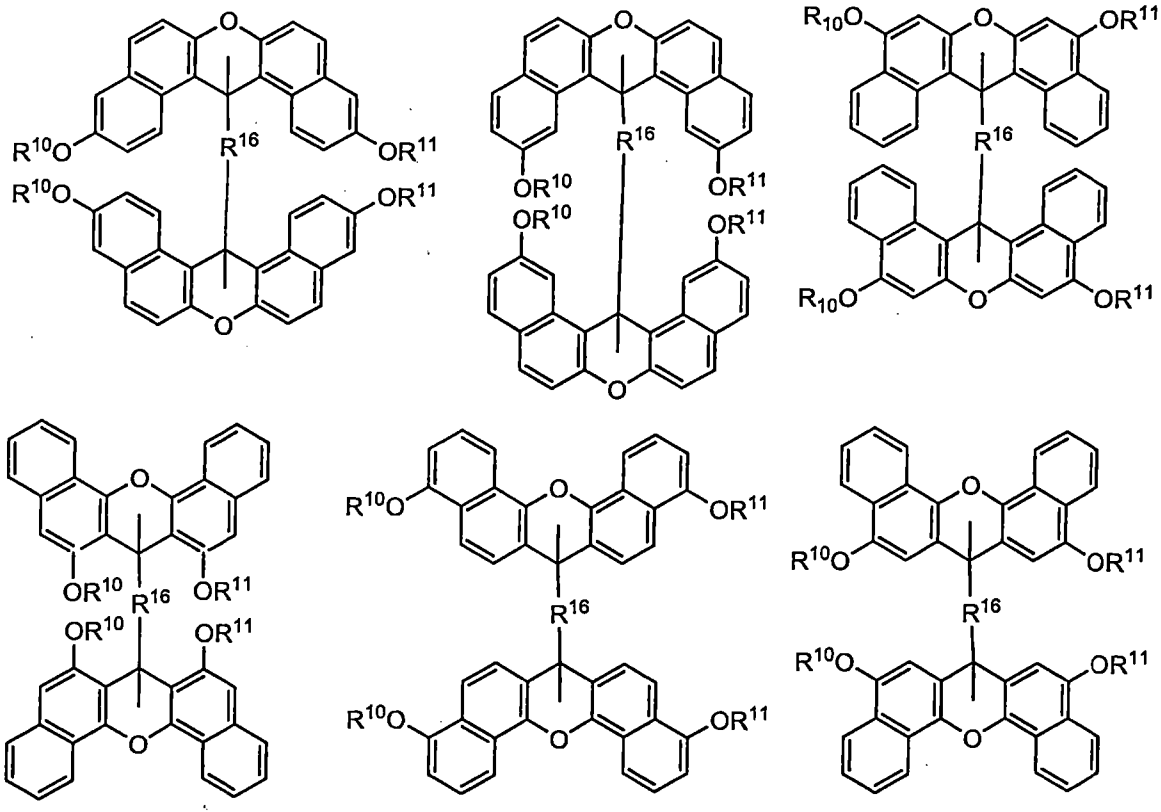
[0265]

【化148】

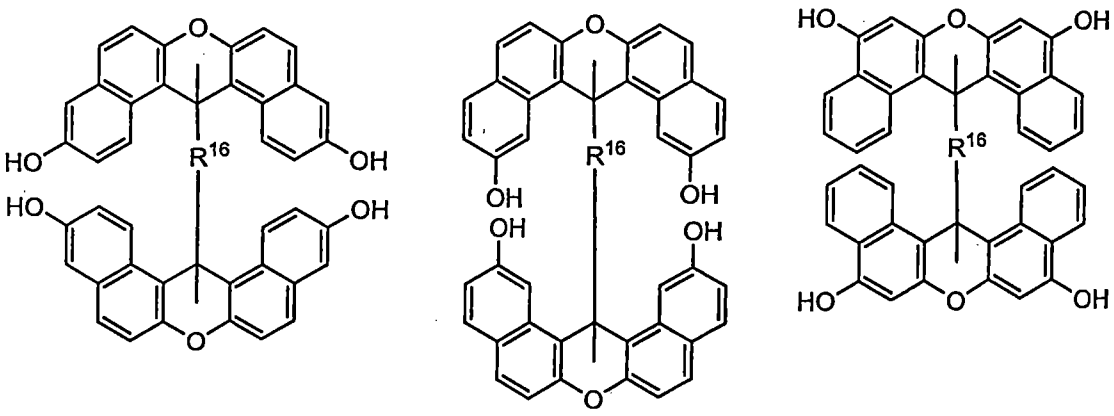
[0266]

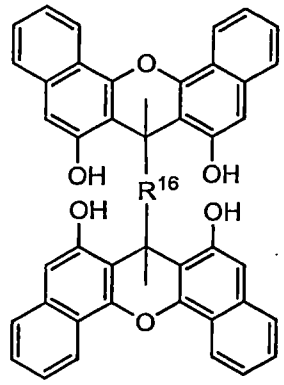
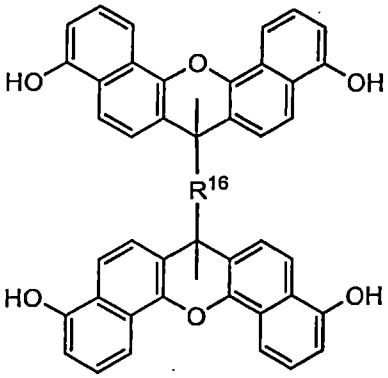
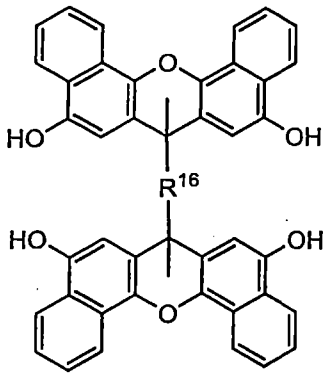
【化149】



[0267]

【化150】



[0268] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{16}為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之伸烷基、碳數 6～30 之 2 價之芳基、或碳數 2～30 之 2 價之烯基。

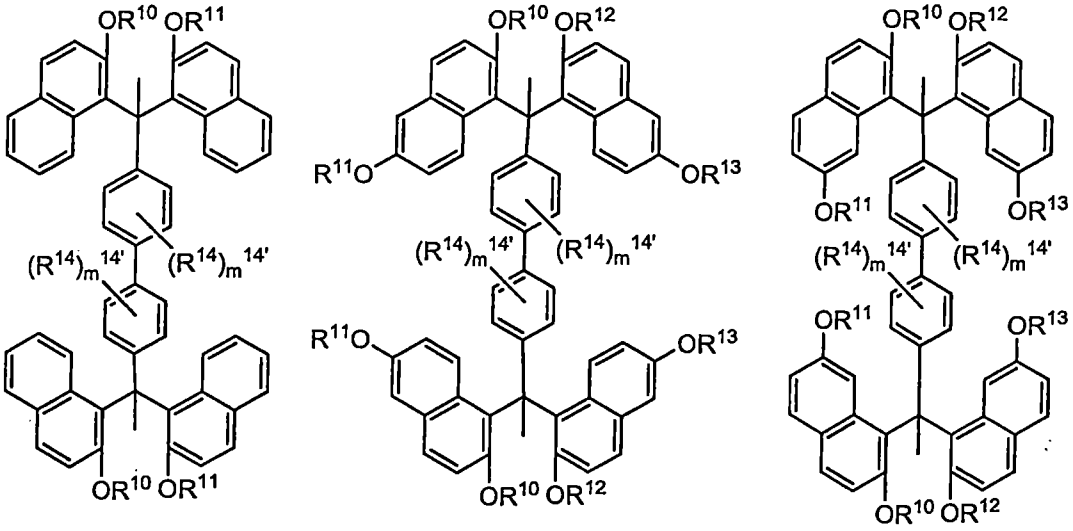
R^{16}可列舉例如亞甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、三十碳烯基、環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、環辛烯基、環壬烯基、環癸烯基、環十一碳烯基、環十二碳烯基、環三十碳烯基、2 價之降莰基、2 價之金剛烷基、2 價之苯基、2 價之萘基、2 價之蒽基、2 價之庚省基、2 價之乙烯基、2 價之烯丙基、2 價之三十碳烯基。

前述 R^{16}之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0269] 式(2)表示之化合物，進一步可列舉以下的結構。

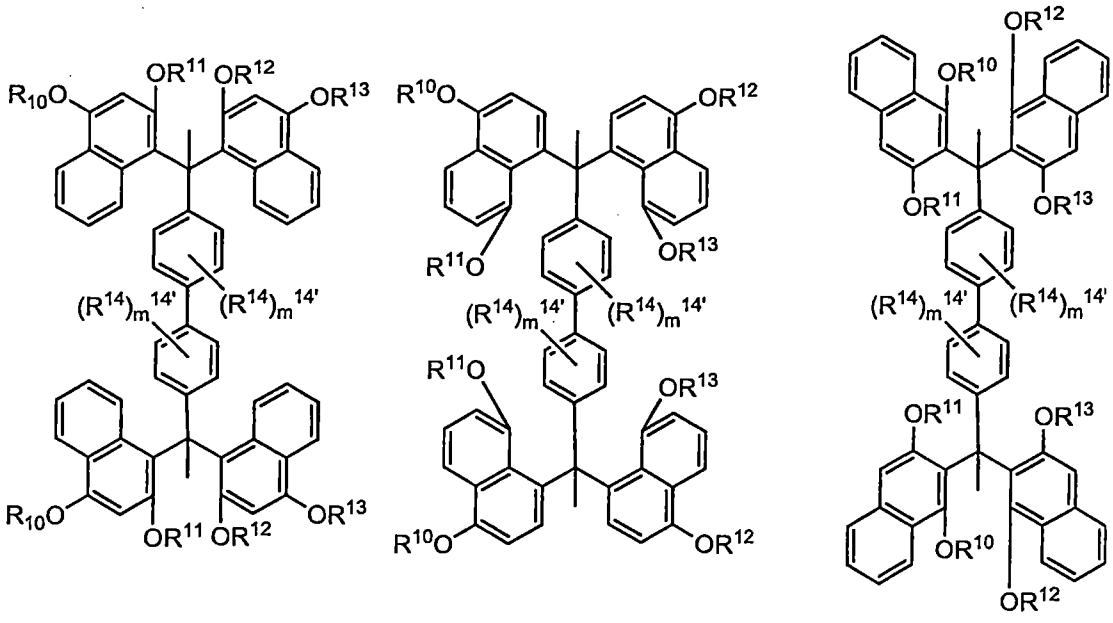
[0270]

【化151】



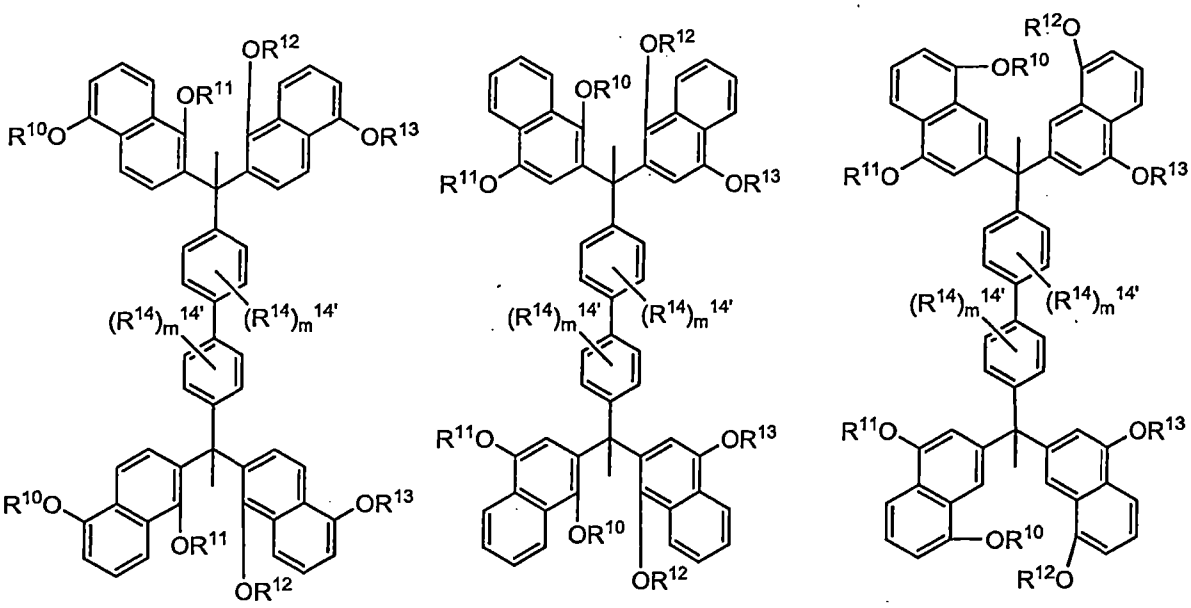
[0271]

【化152】



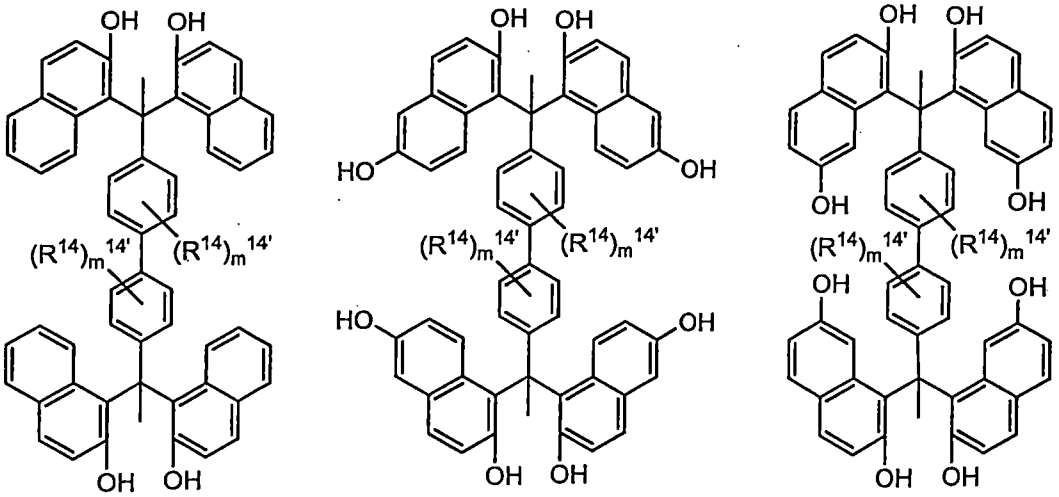
[0272]

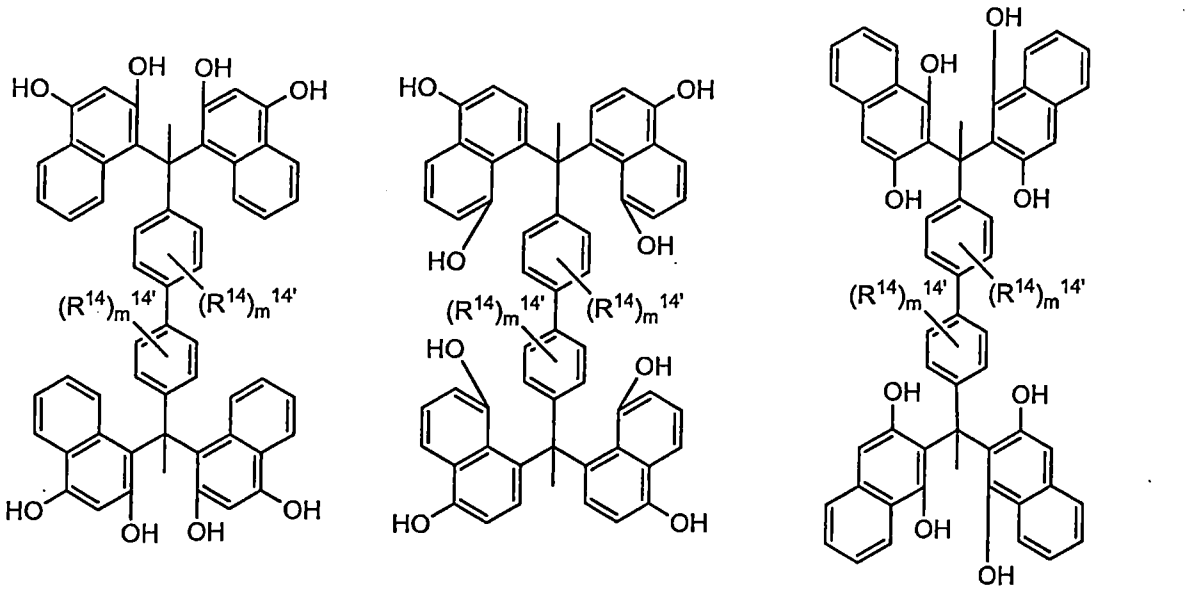
【化153】



[0273]

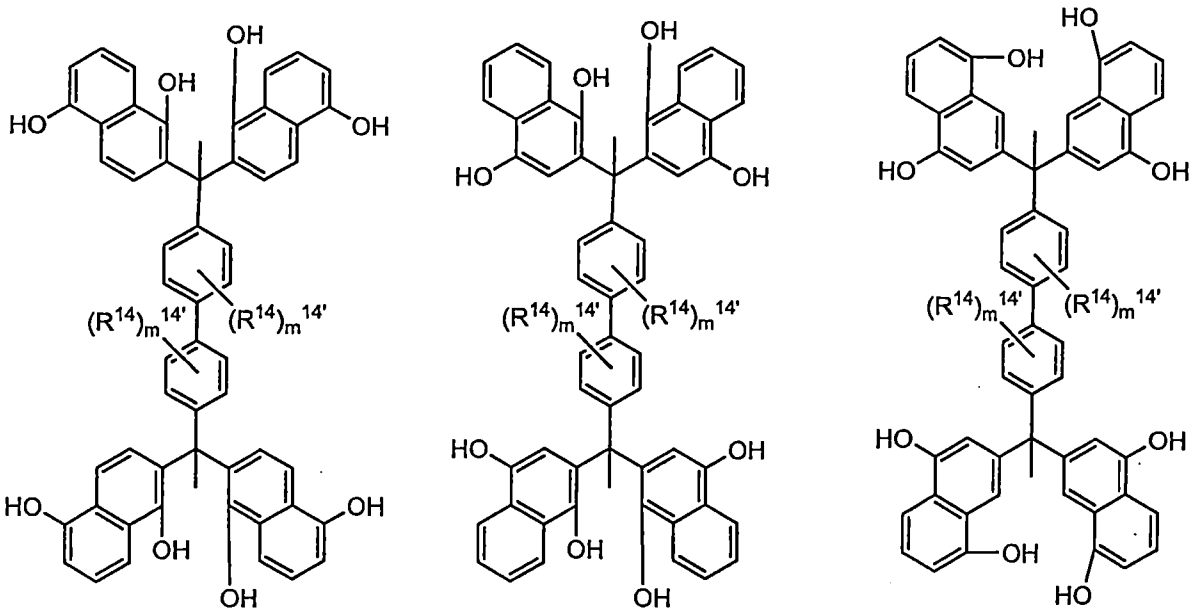
【化154】

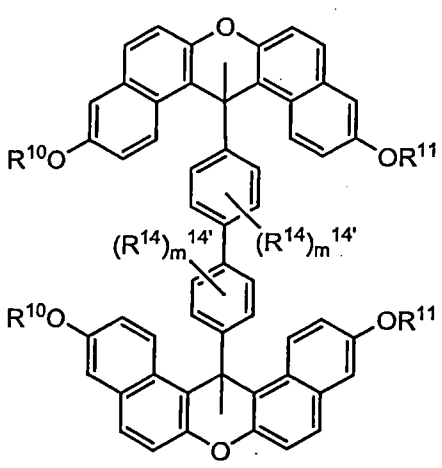


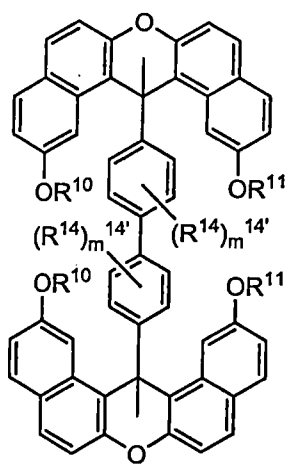


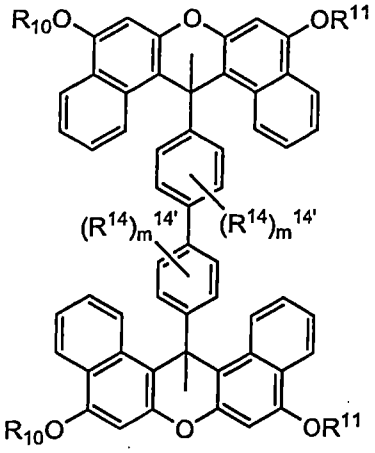
[0274]

【化155】



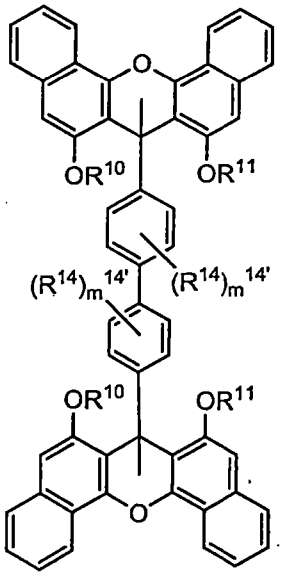


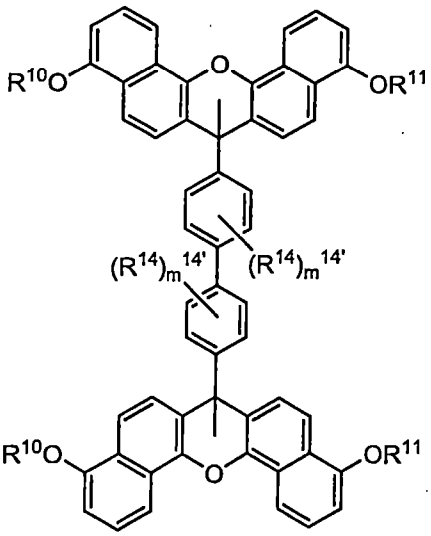


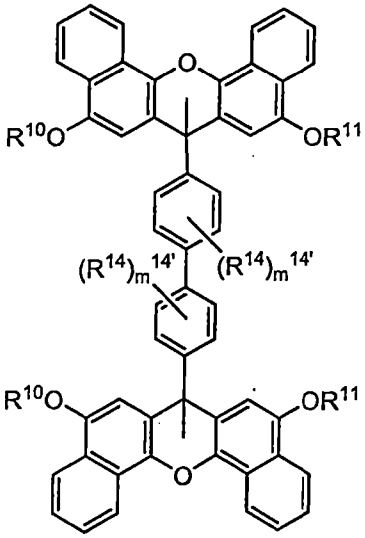


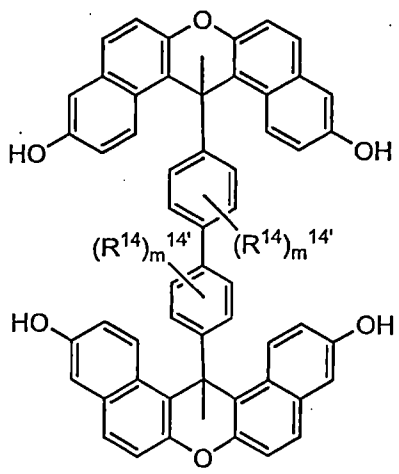
[0275]

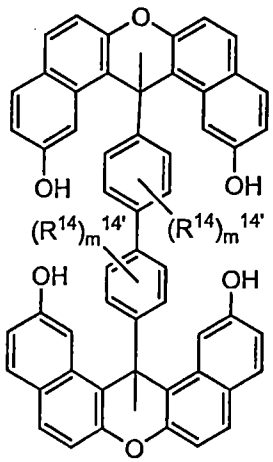
【化156】

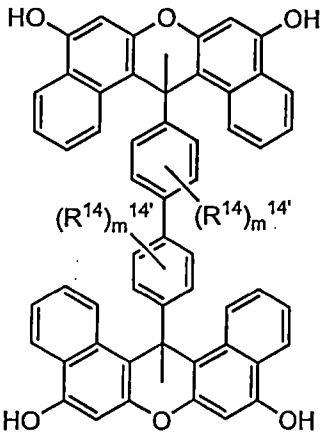






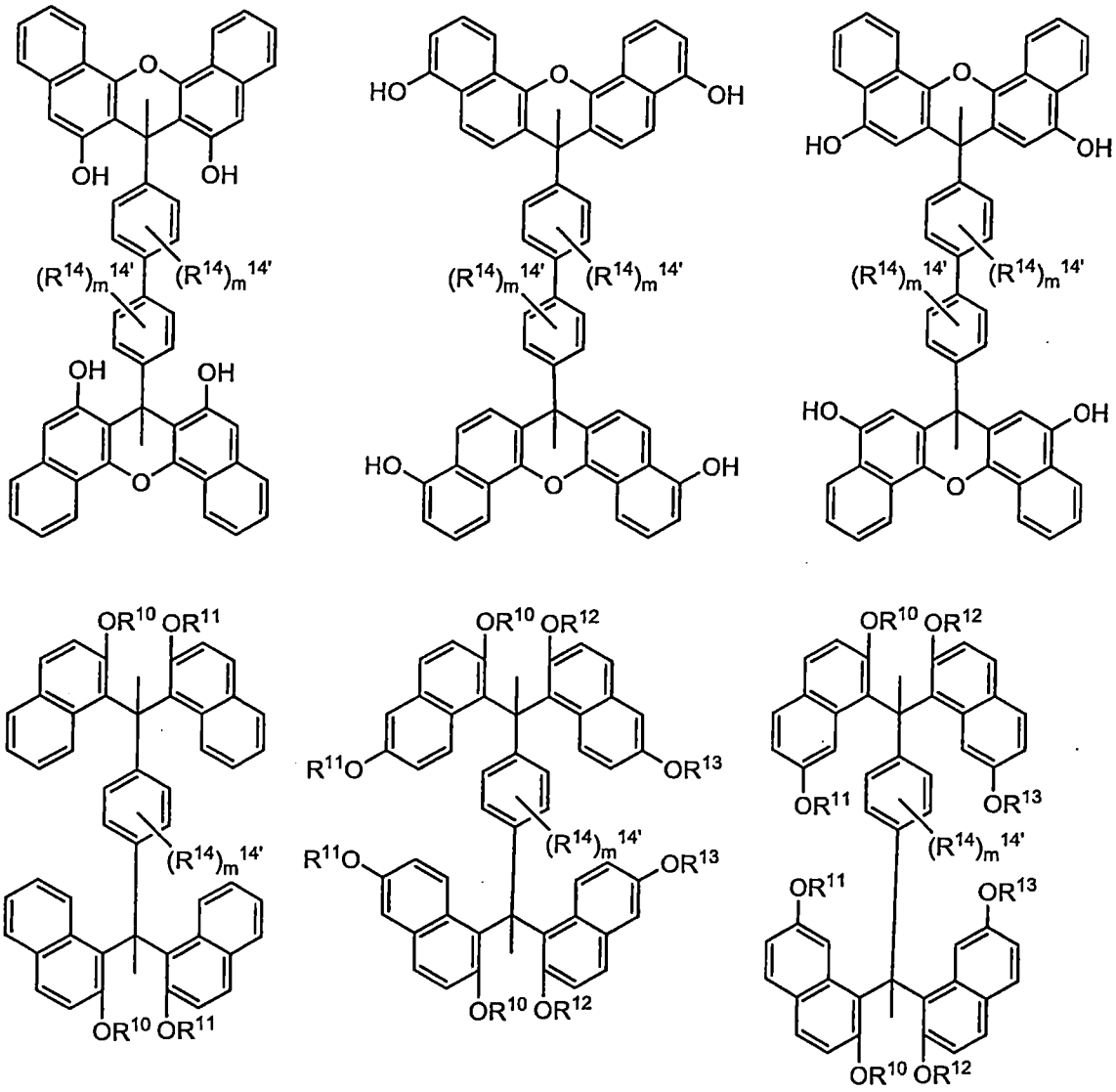






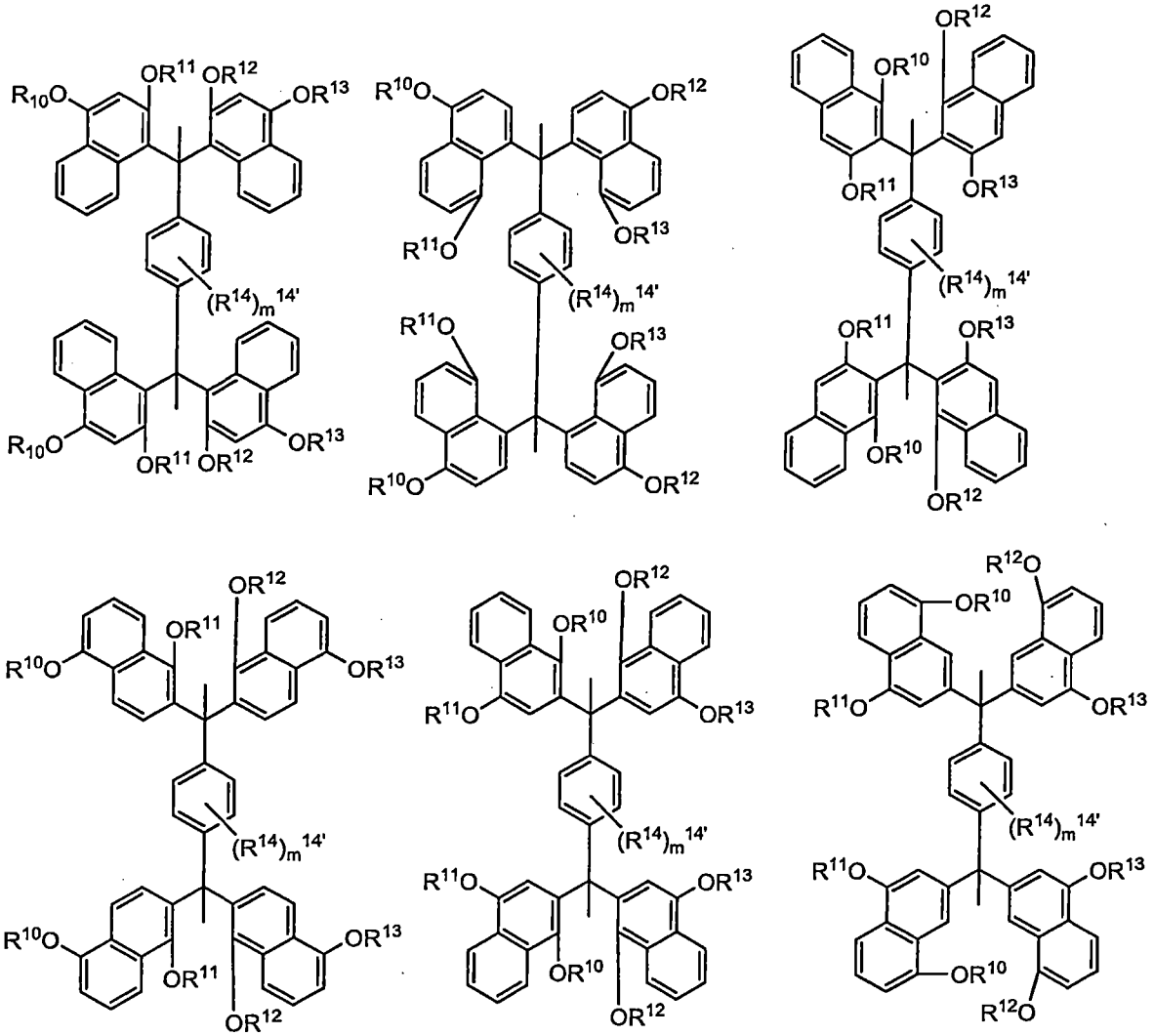
[0276]

【化157】



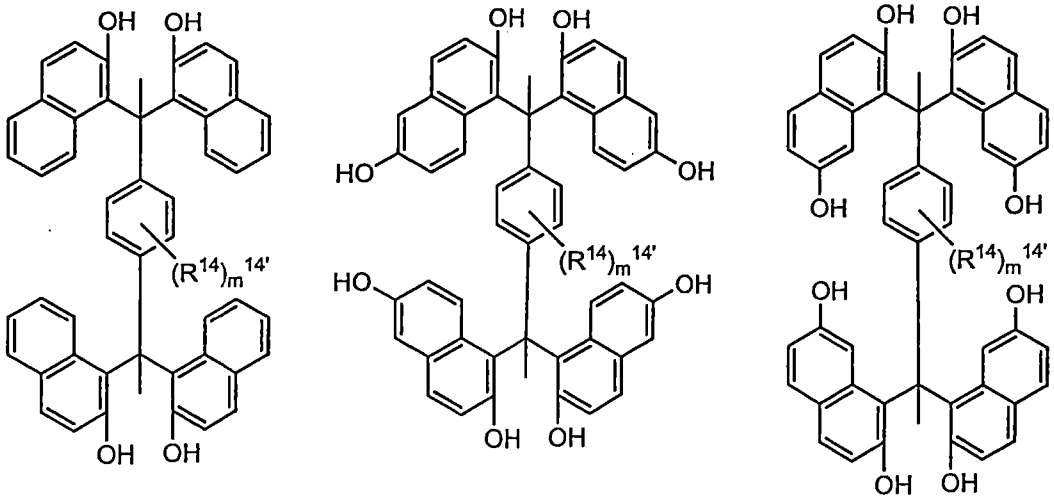
[0277]

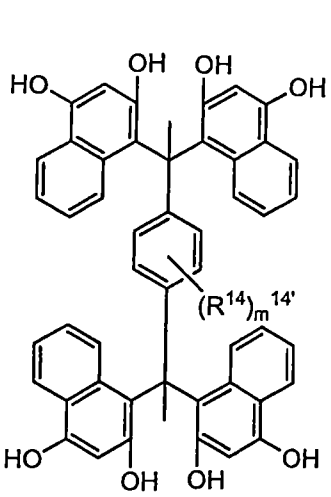
【化158】

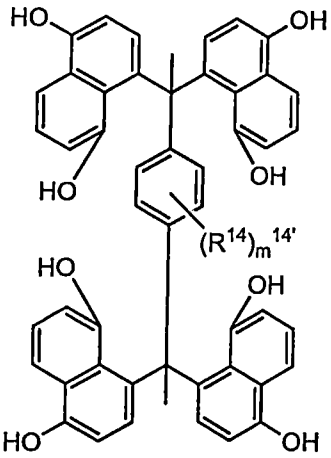


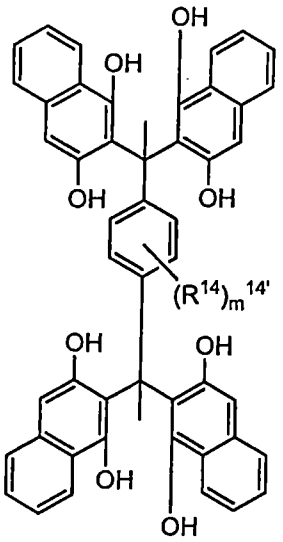
[0278]

【化159】



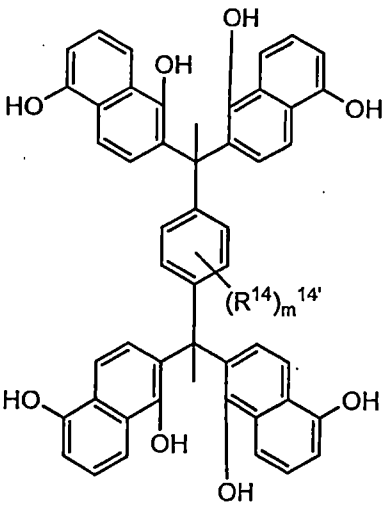


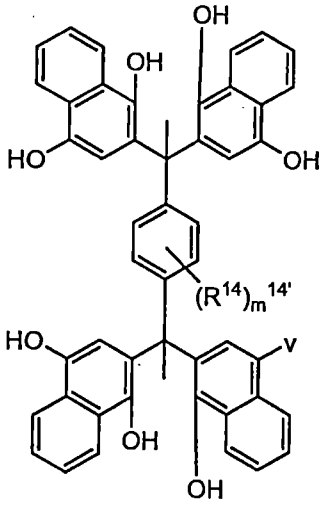


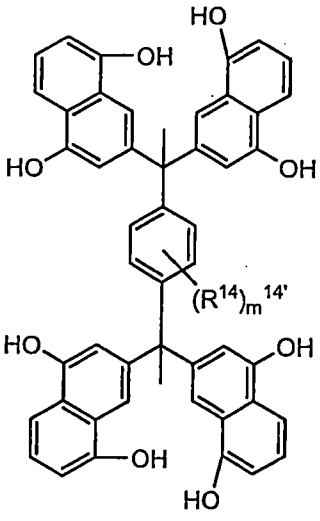


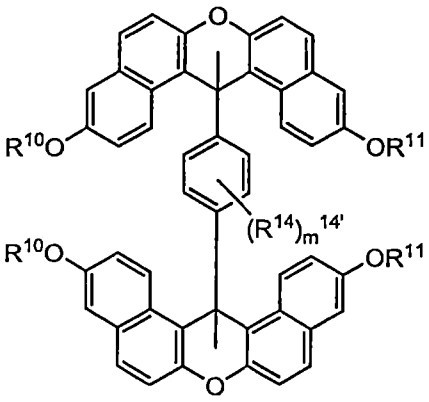
[0279]

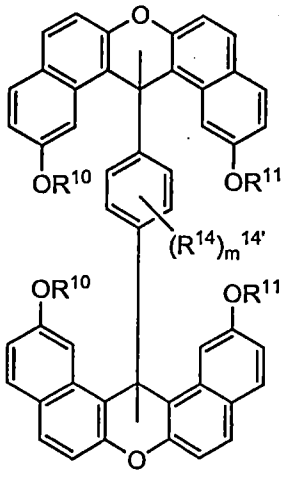
【化160】

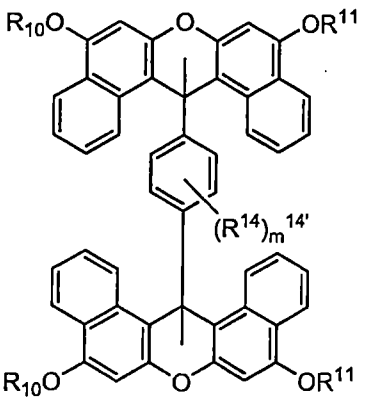






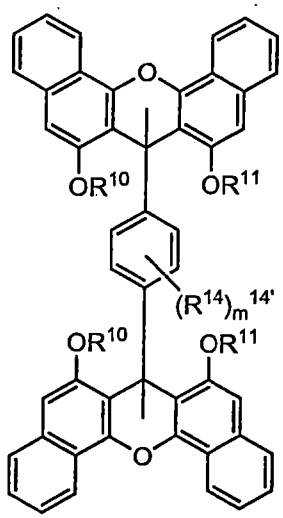


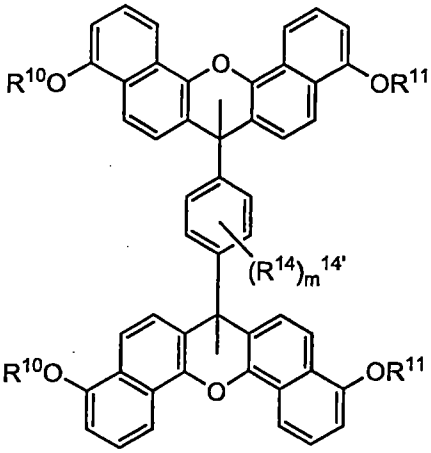


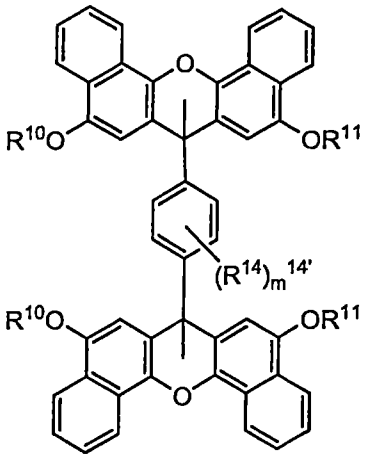


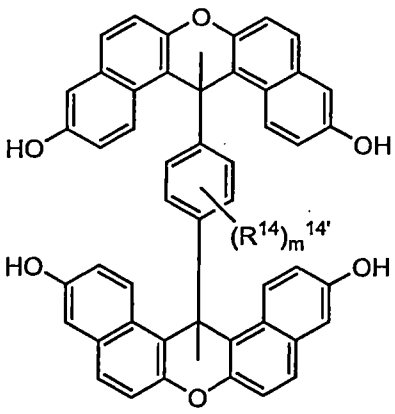
[0280]

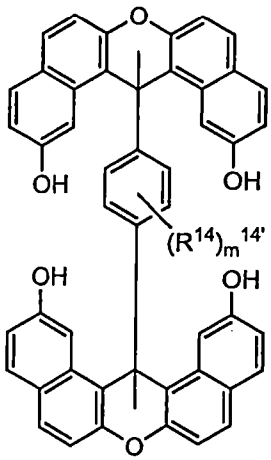
【化161】

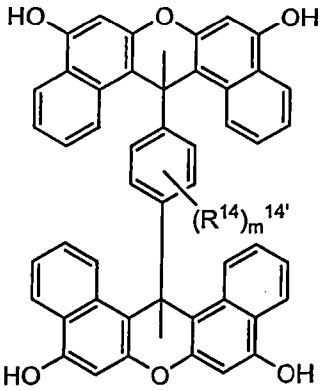






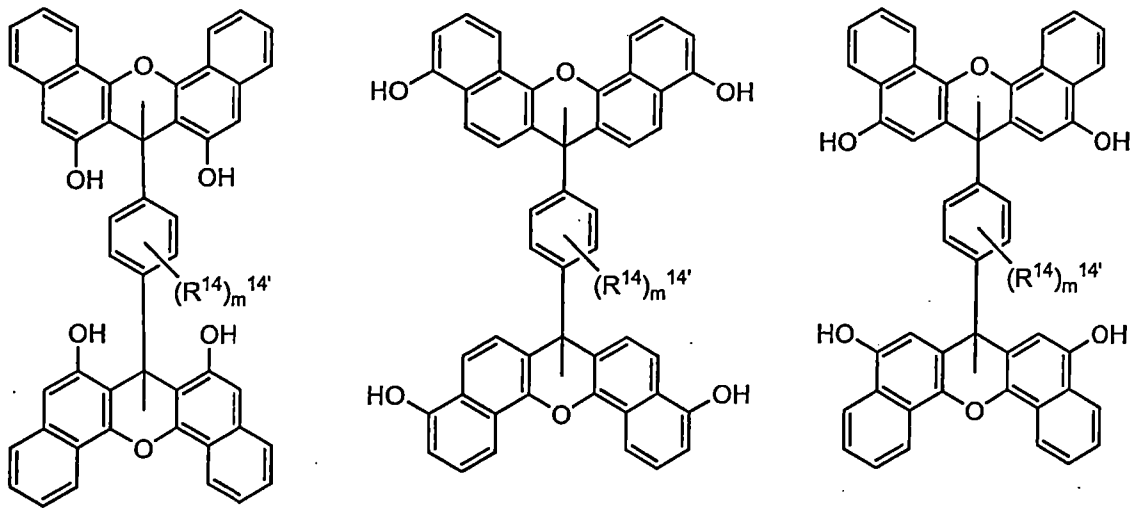






[0281]

【化162】



[0282] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{14}各自獨立為碳數1～30之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數6～30之芳基、或碳數2～30之烯基、碳數1～30之烷氧基、鹵素原子、巰基，$m^{14'}$係0～4之整數。

R^{14}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巰基。

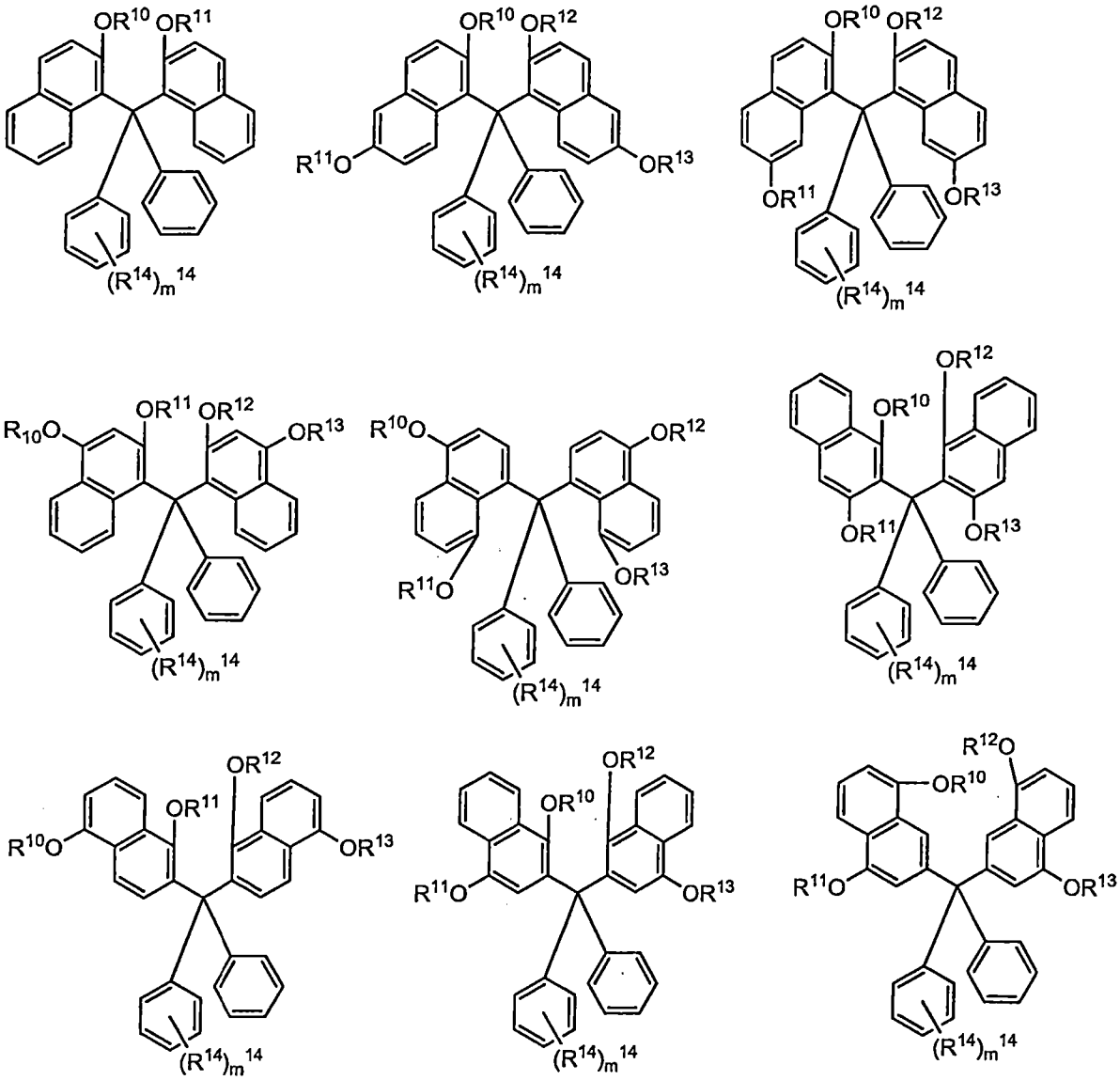
前述R^{14}之各例示，包含異構物。例如，丁基包含n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0283] 式(2)表示之化合物，進一步可列舉以下的結

構。

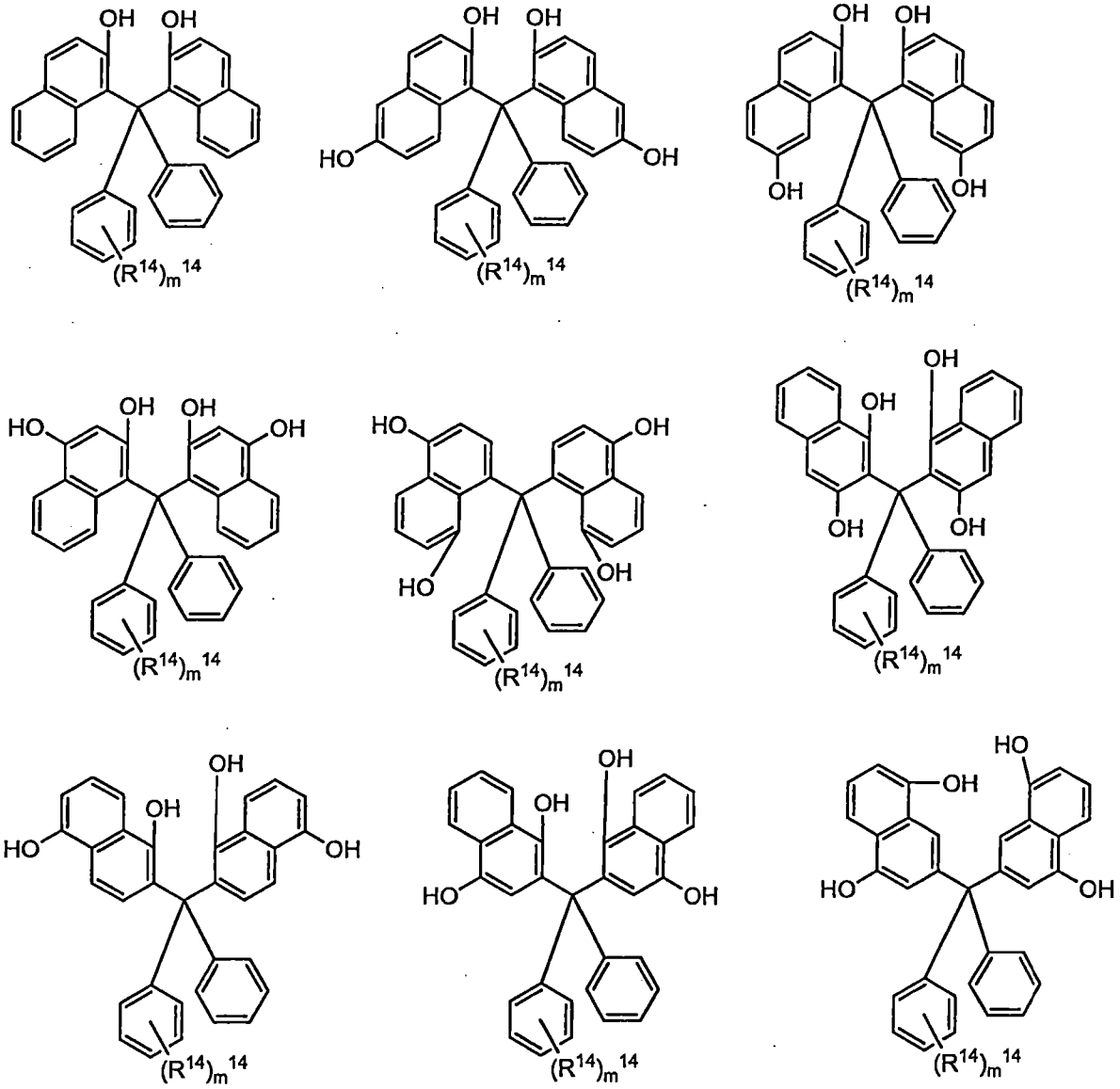
[0284]

【化163】



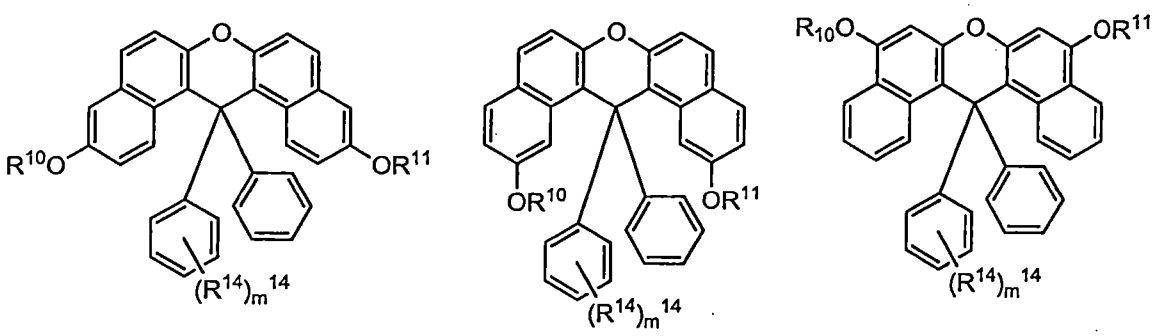
[0285]

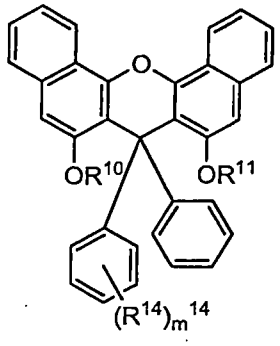
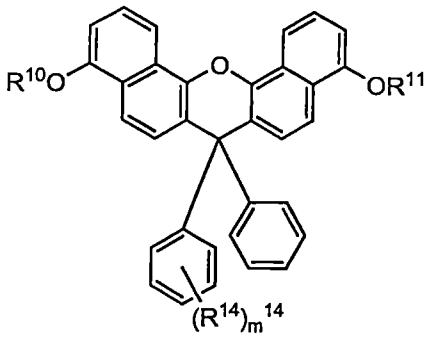
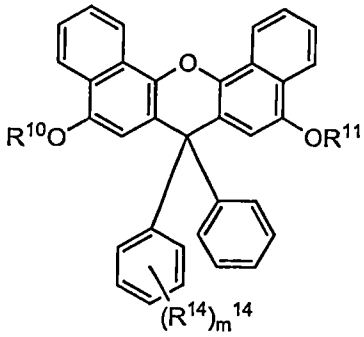
【化１６４】



[0286]

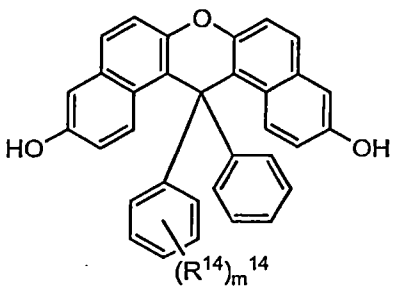
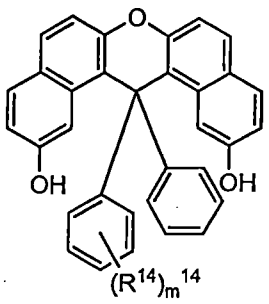
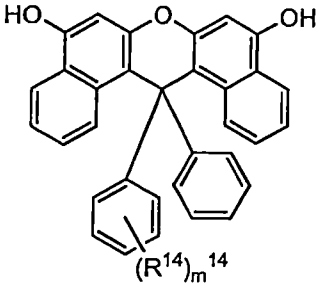
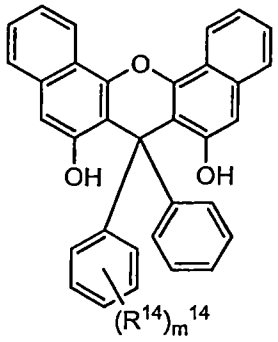
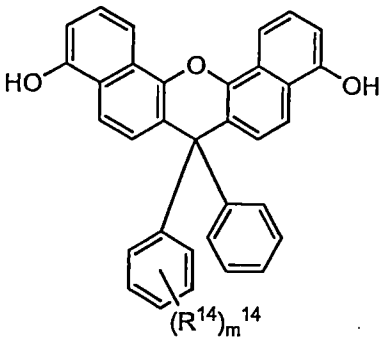
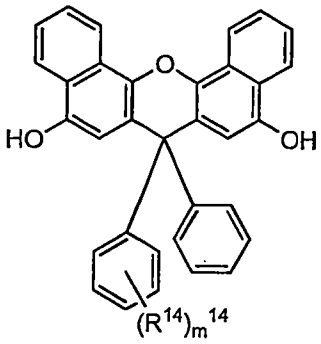
【化１６５】



[0287]

【化１６６】

[0288] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義，R^{14}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，m^{14}係 0～5 之整數。

R^{14}可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己

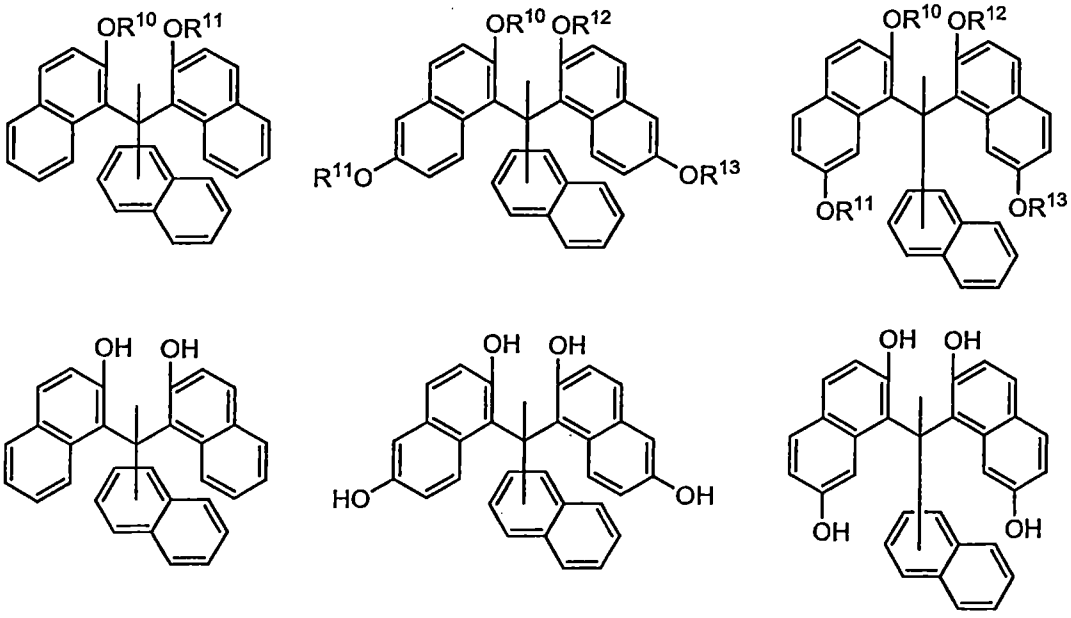
基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三十烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環三十烷基、降莰基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基、庚省基、乙烯基、烯丙基、三十碳烯基、甲氧基、乙氧基、三十烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、巯基。

前述 R^{14} 之各例示，包含異構物。例如，丁基包含 n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基。

[0289] 式(2)表示之化合物，進一步可列舉以下的結構。

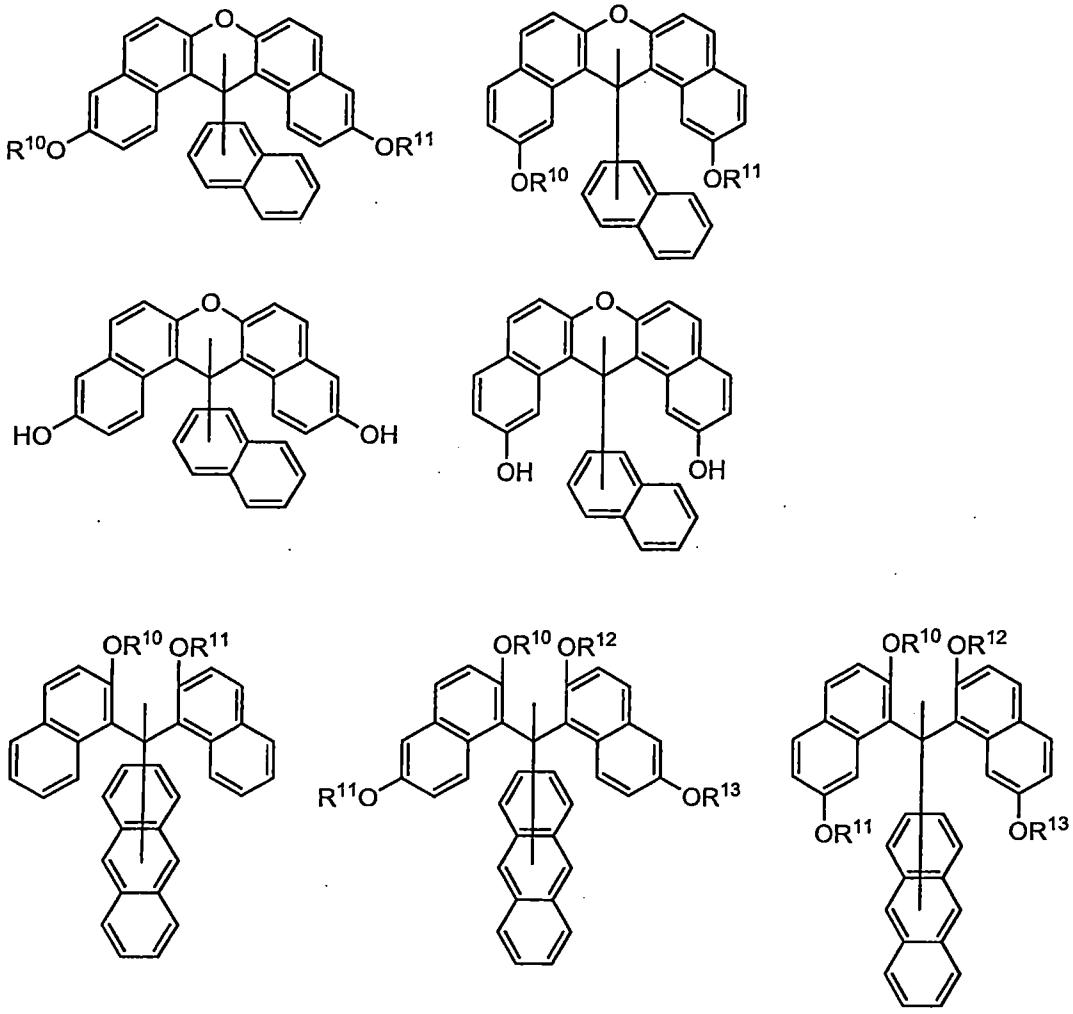
[0290]

【化167】



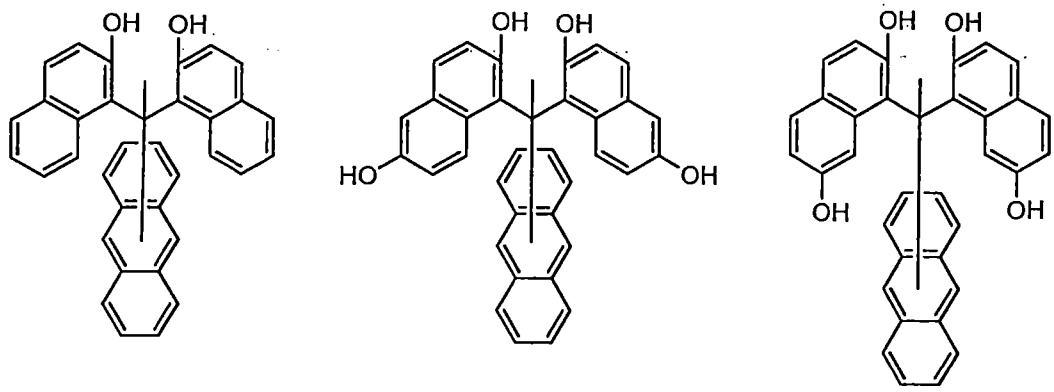
[0291]

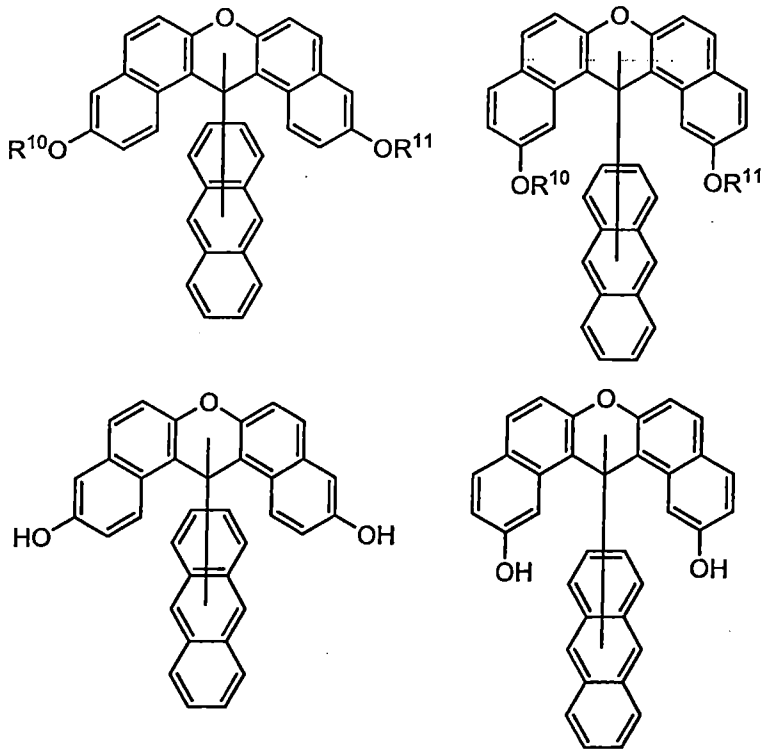
【化１６８】



[0292]

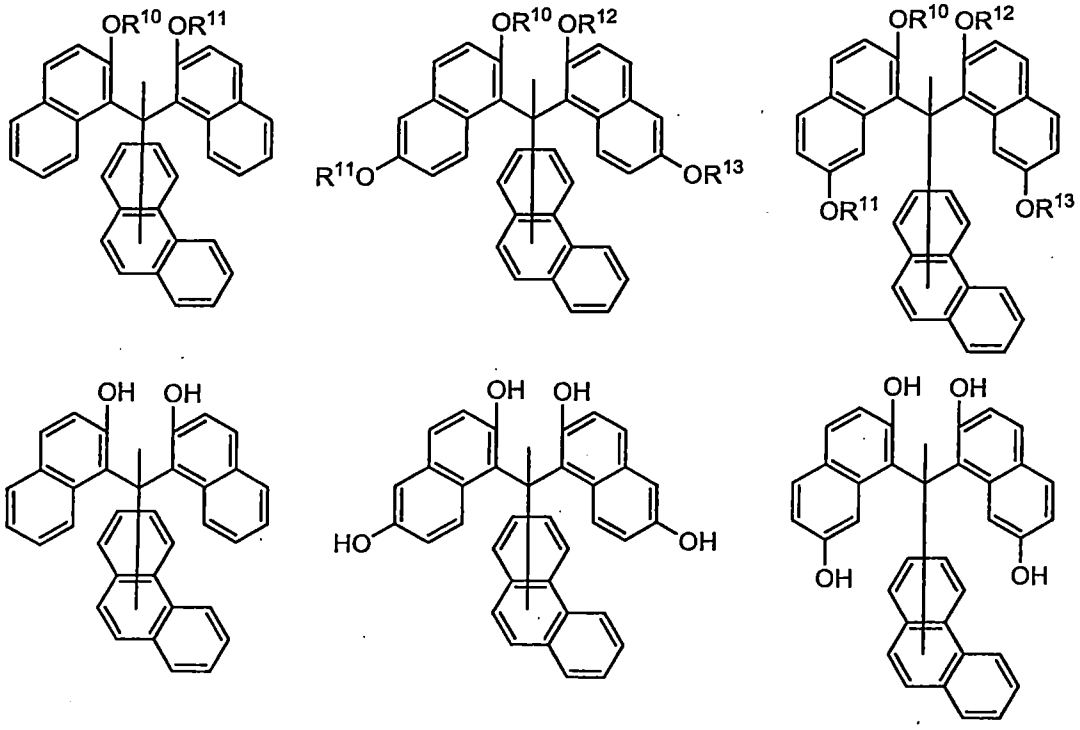
【化１６９】





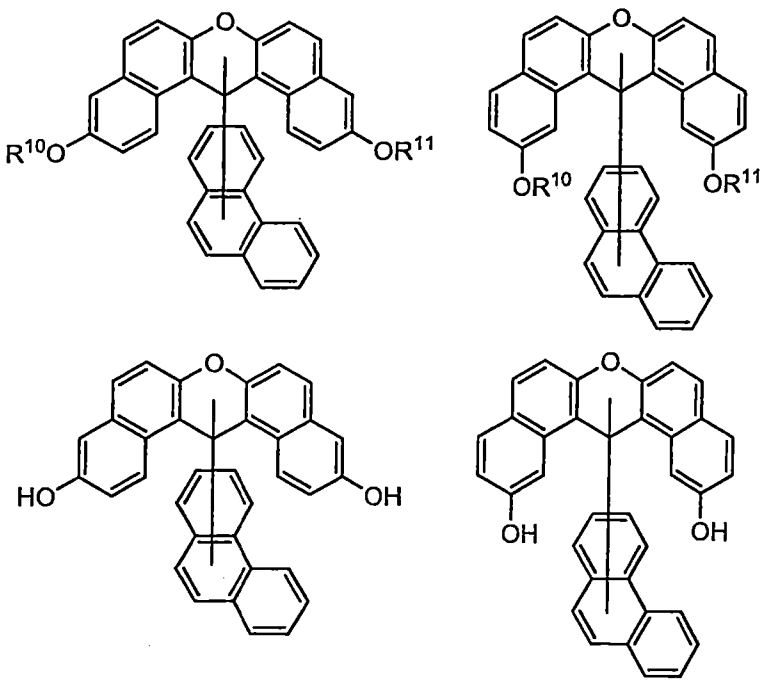
[0293]

【化１７０】



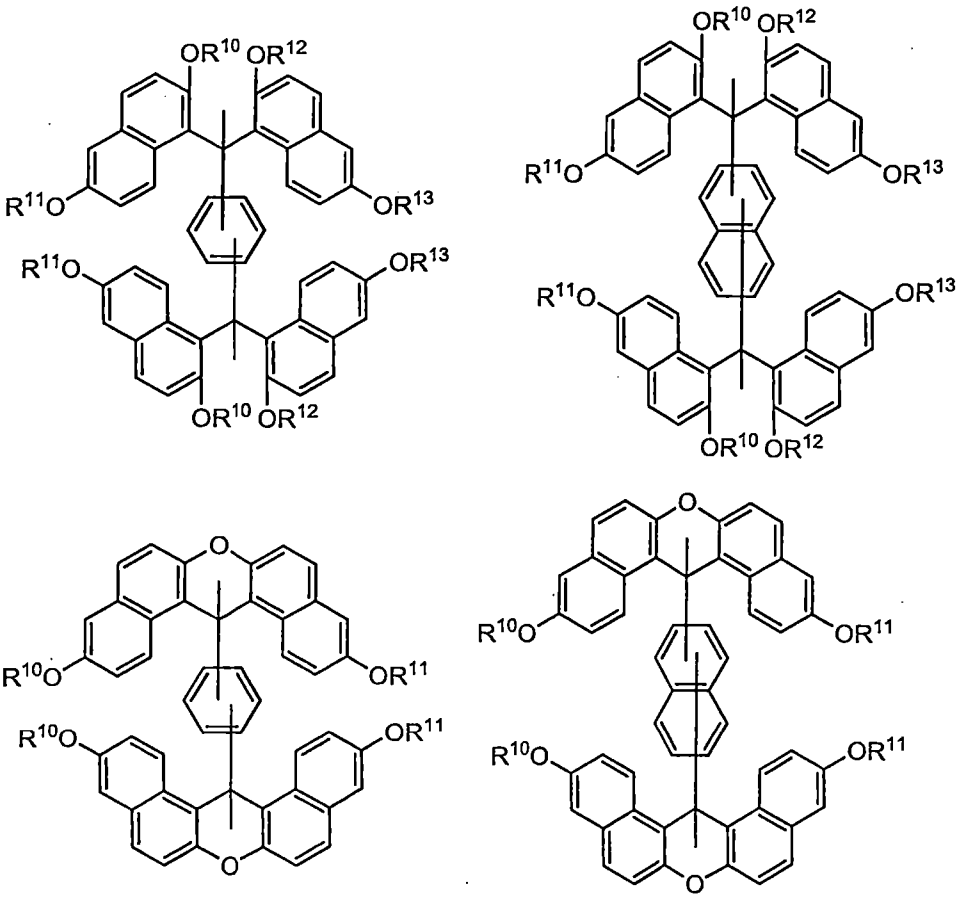
[0294]

【化１７１】



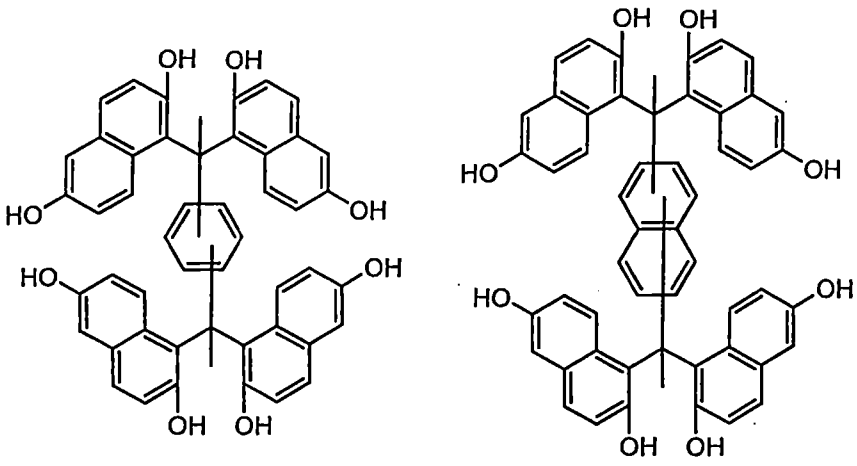
[0295]

【化１７２】



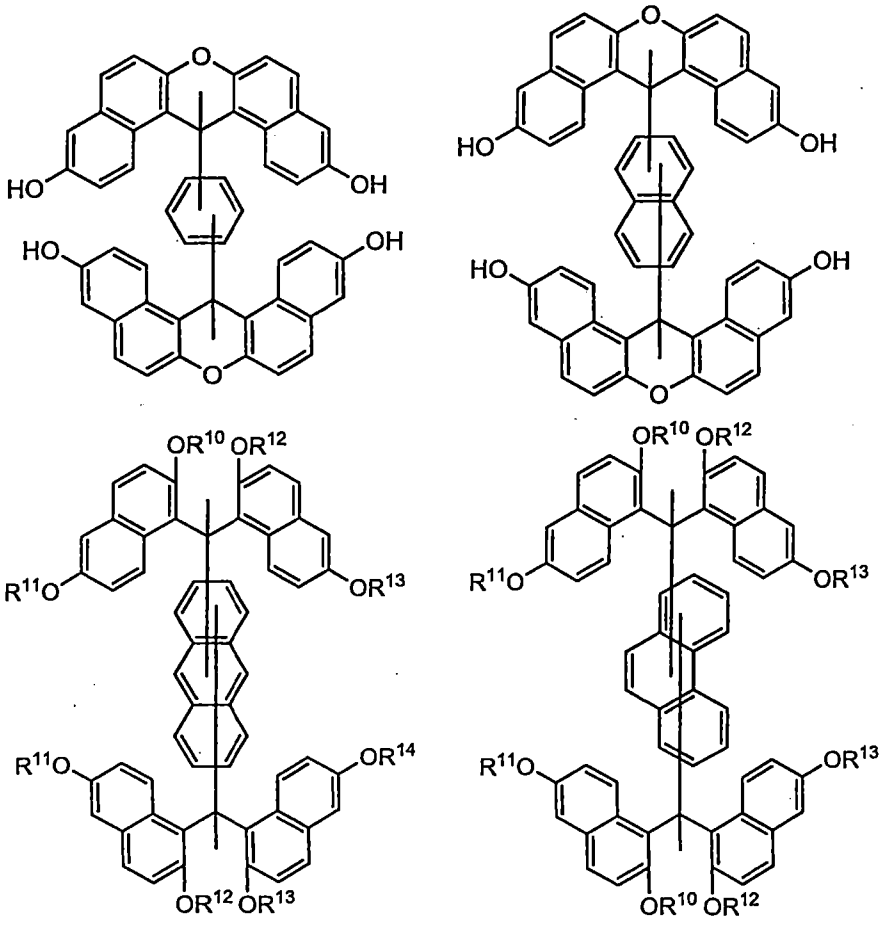
[0296]

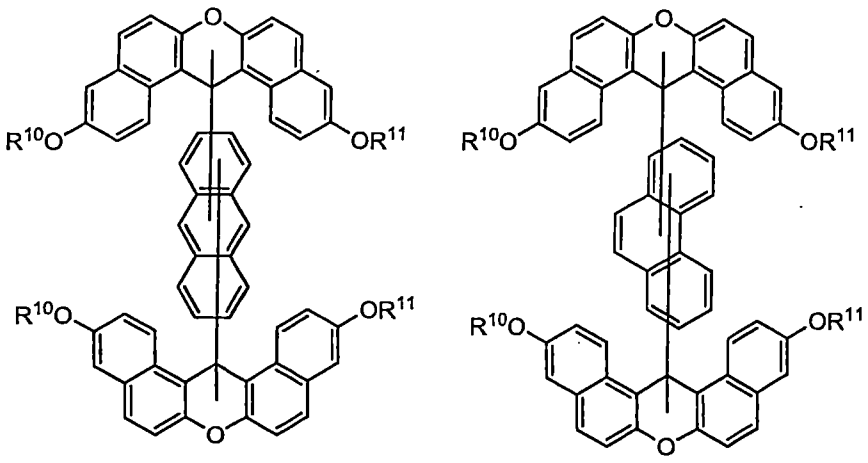
【化173】



[0297]

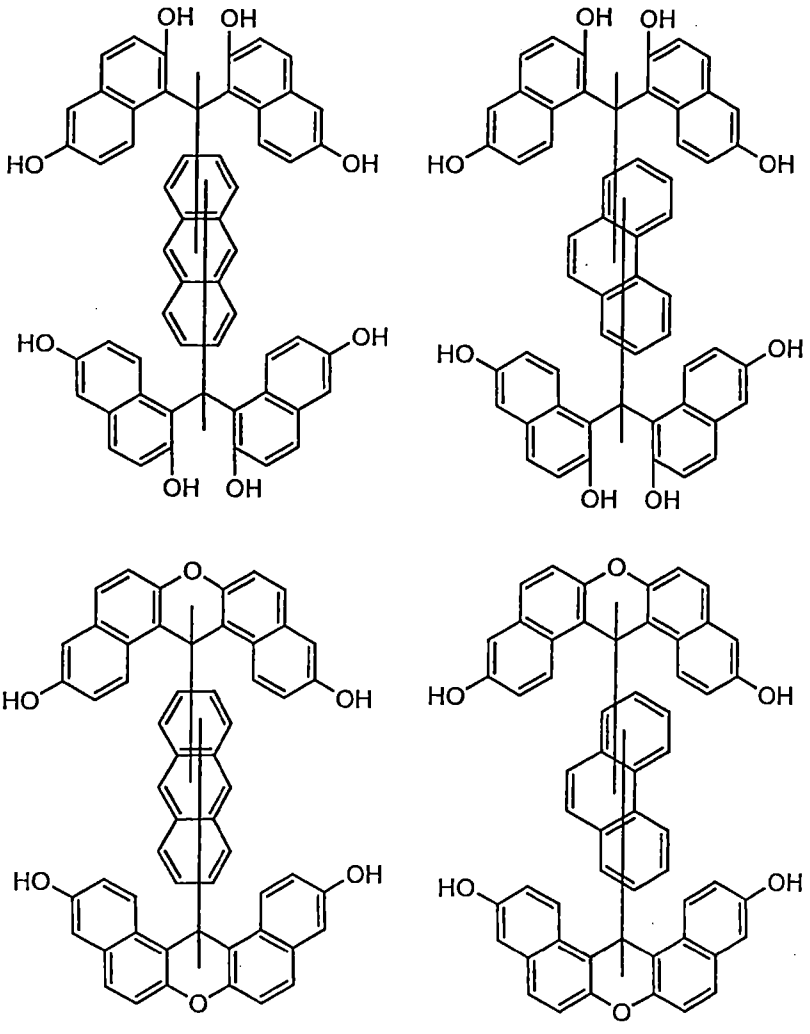
【化174】





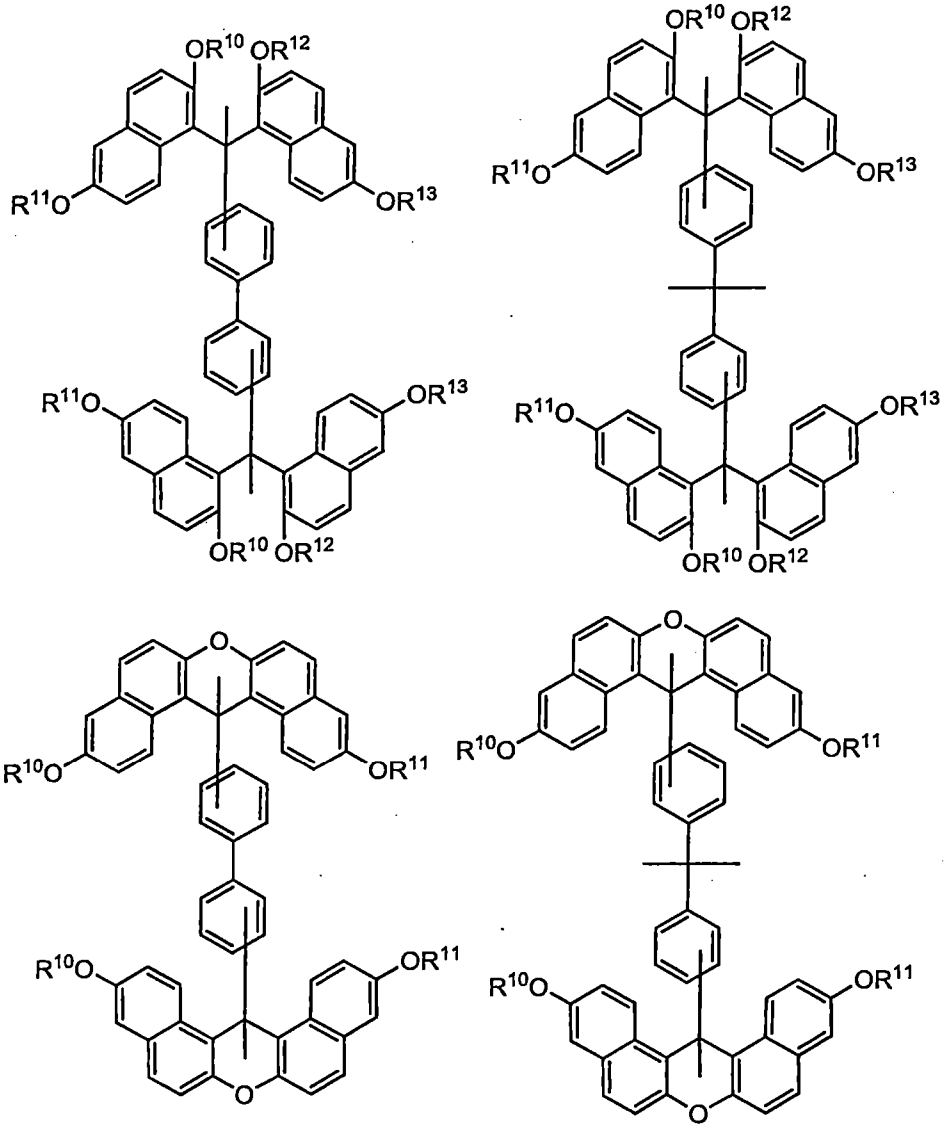
[0298]

【化175】



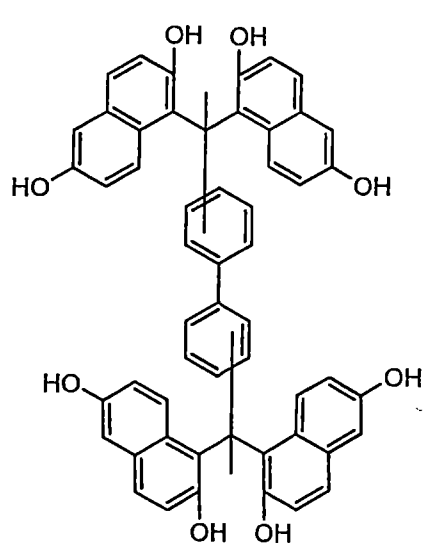
[0299]

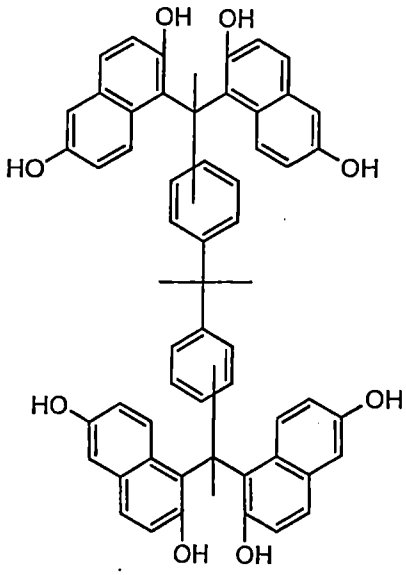
【化176】

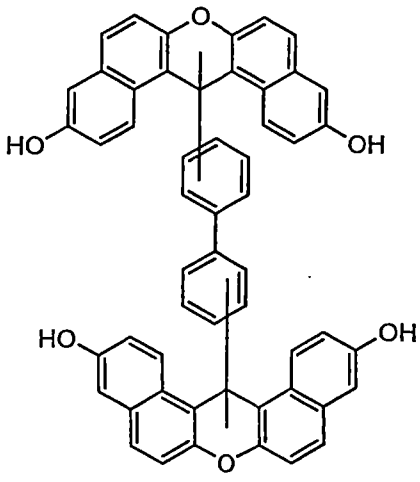


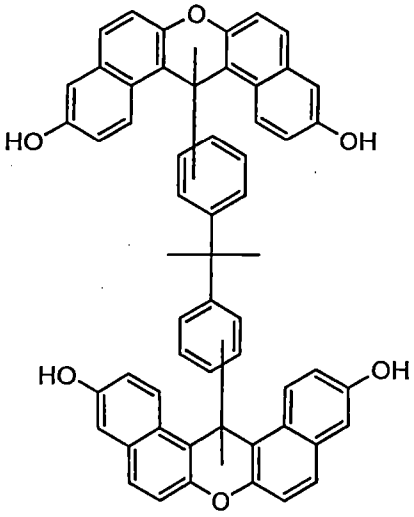
[0300]

【化１７７】


OH
OH
HO
OH
HO
OH
OH
OH

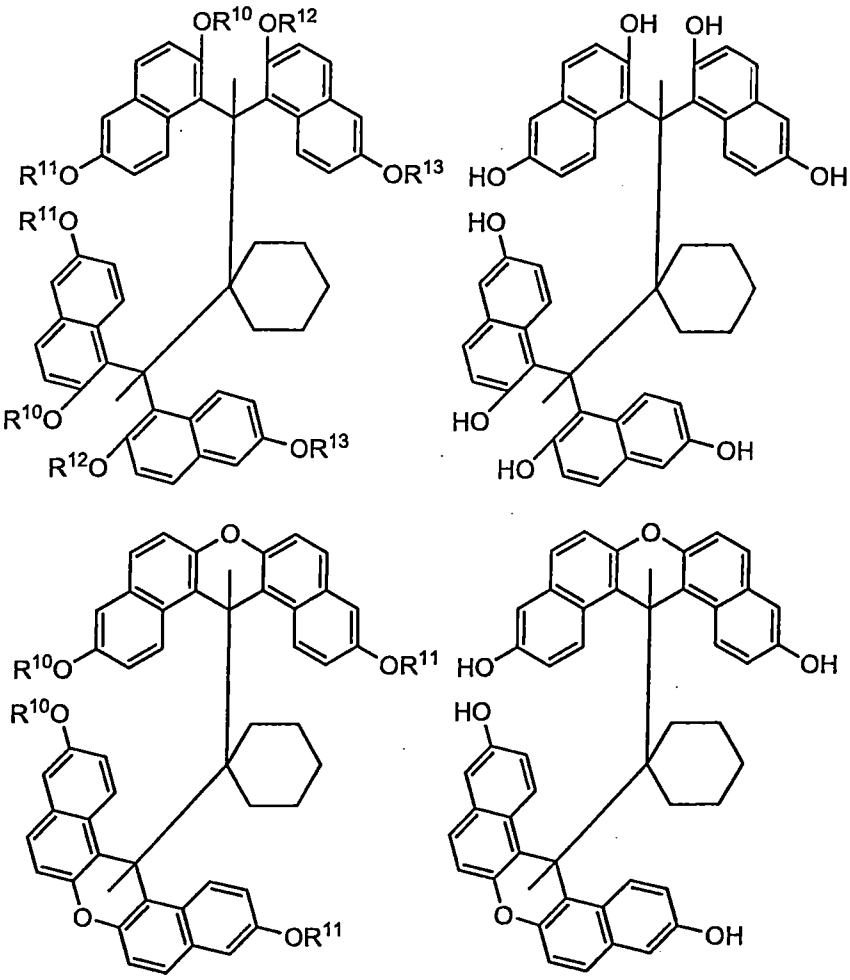

OH
OH
HO
OH
HO
OH
OH
OH


O
HO
OH
HO
OH
O


O
HO
OH
HO
OH
O

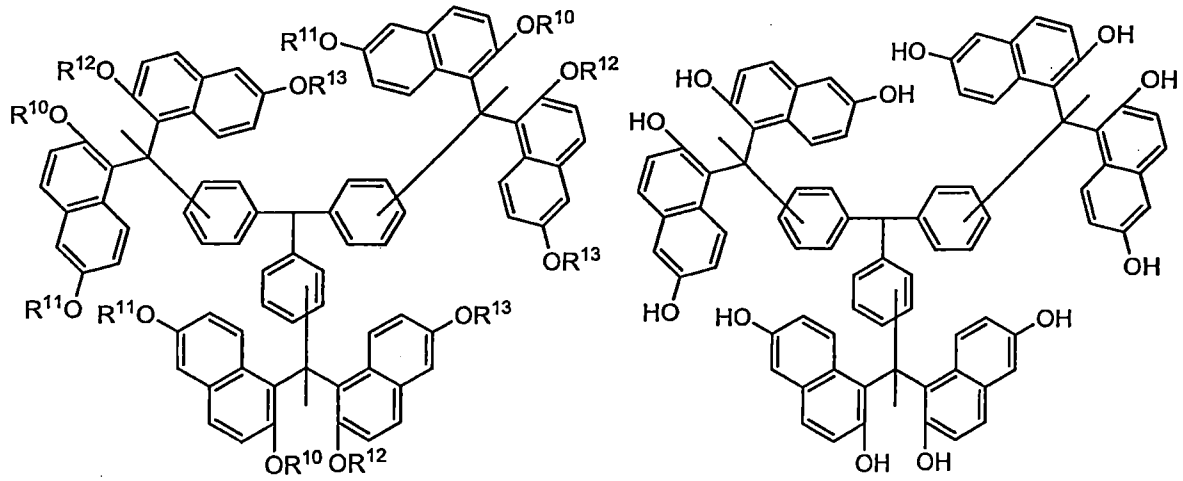
[0301]

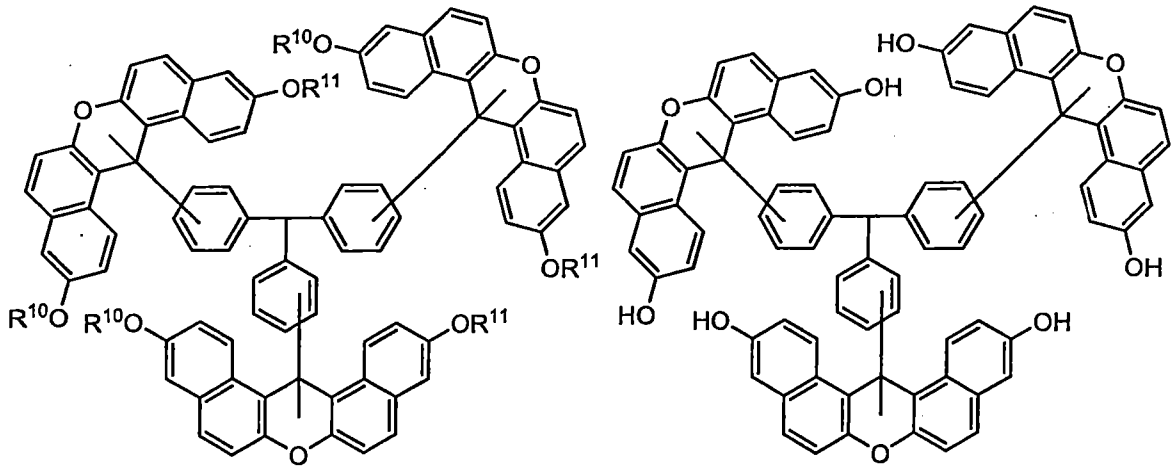
【化178】



[0302]

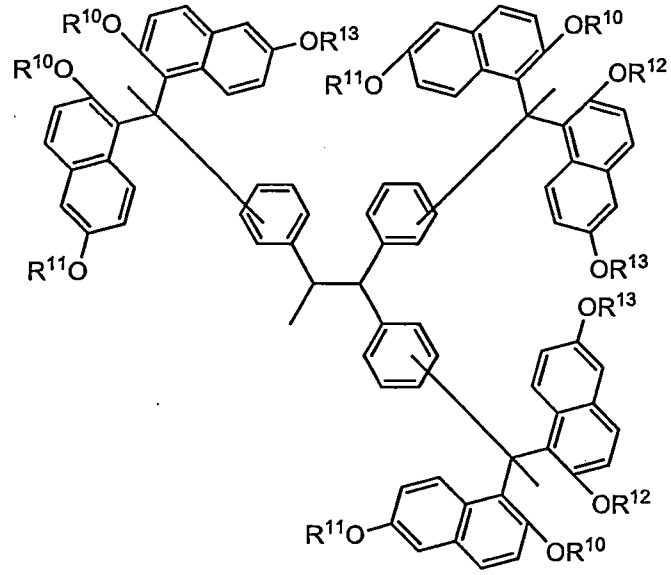
【化179】

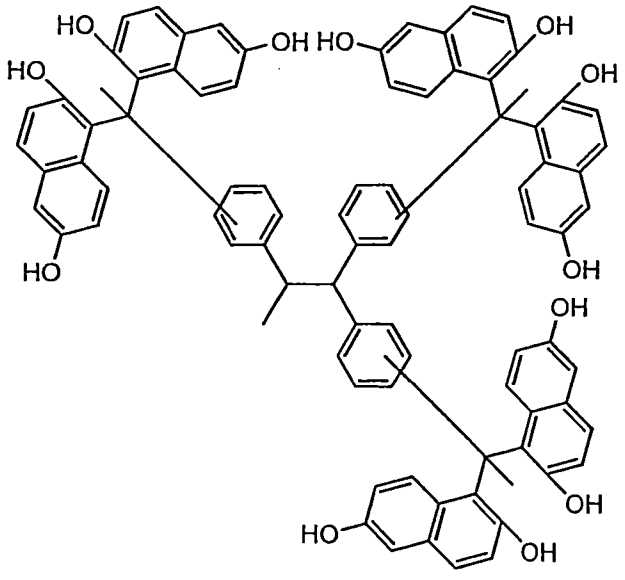




[0303]

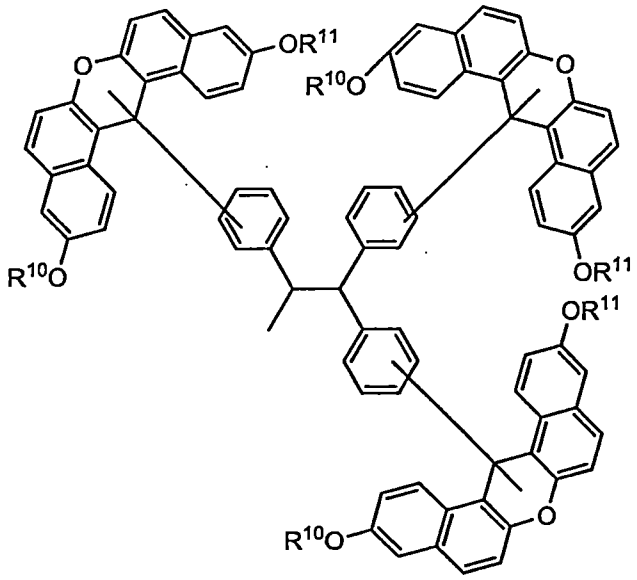
【化180】

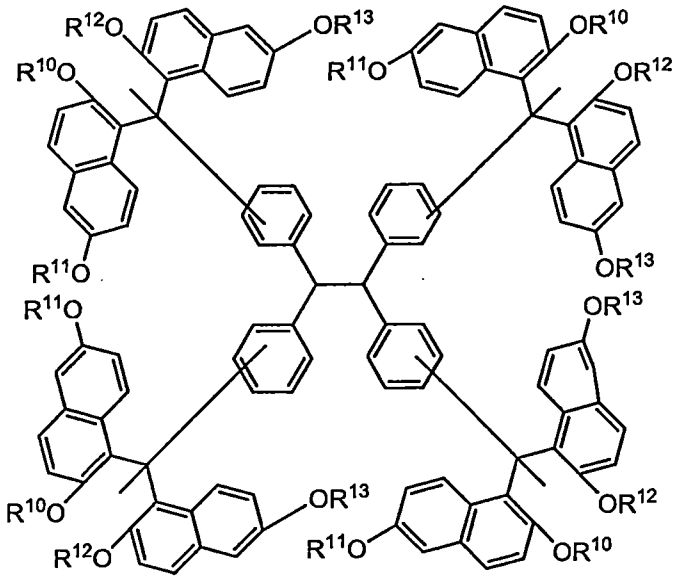




[0304]

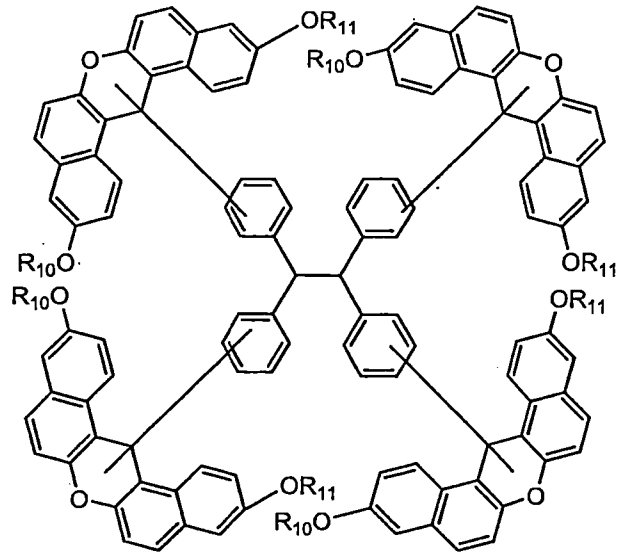
【化181】

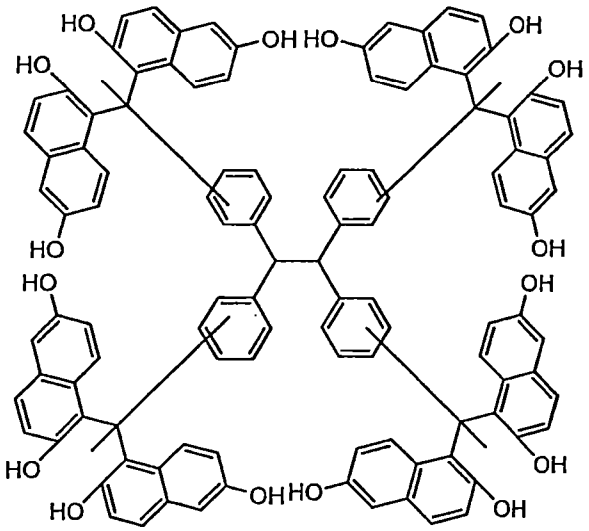


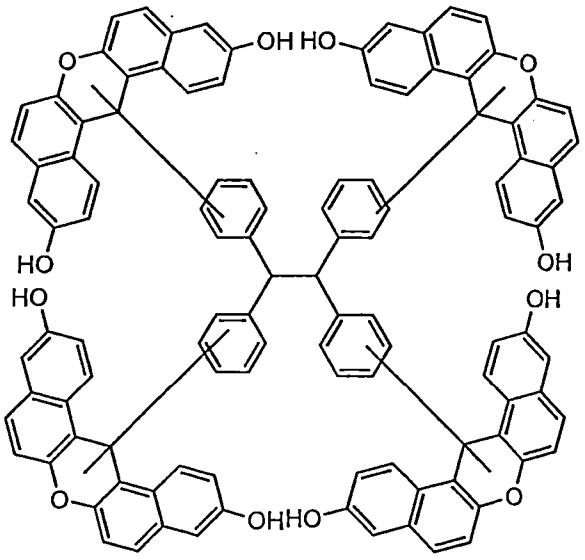


[0305]

【化１８２】


OR11
R10O
R10O
OR11
R10O
OR11
OR11
R10O


HO
OH
HO
OH
HO
OH
HO
OH
HO
OH
HO
OH
HO
OH
HO
OH

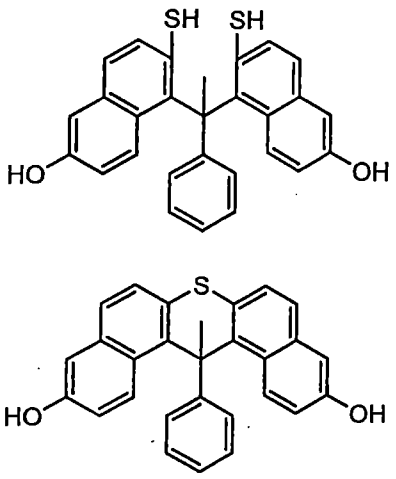

OH
HO
HO
OH
HO
OH
OH
HO

[0306] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義。

[0307] 式(2)表示之化合物，可列舉例如以下之結構。

[0308]

【化183】

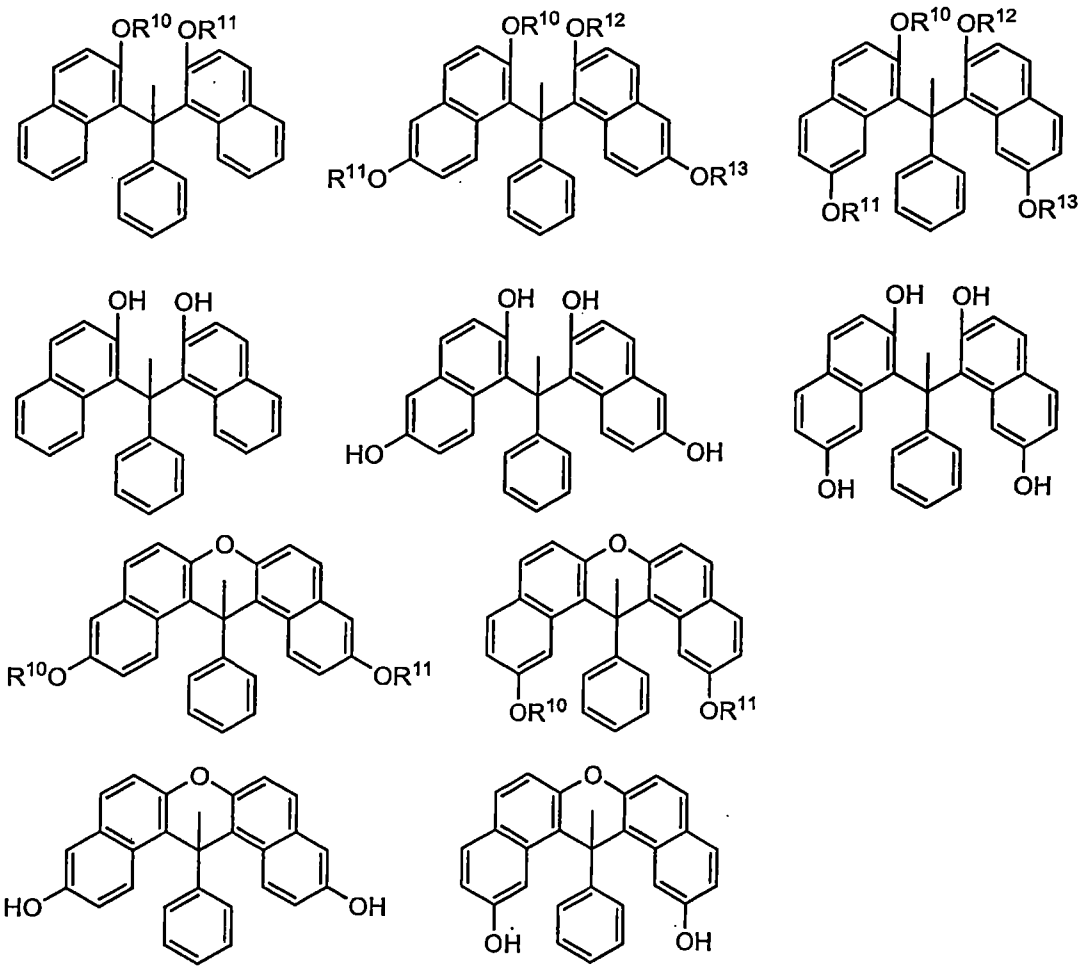


[0309] 前述化合物從耐熱性的觀點，具有呫噸骨架者為佳。

[0310] 式(2)表示之化合物，從原料之取得性的觀點，又更佳為以下表示的化合物。

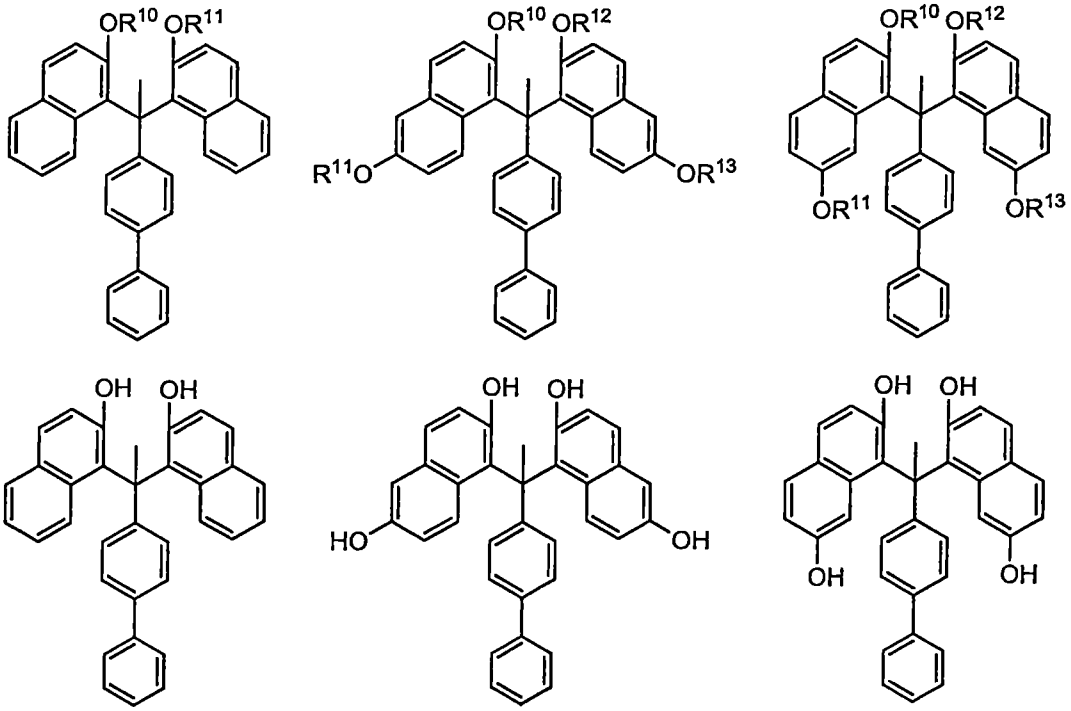
[0311]

【化１８４】


OR10 OR11
OR10 OR12
R11O
OR13
OR10 OR12
OR11
OR13
OH OH
OH OH
HO
OH
OH OH
OH
OH
O
R10O
OR11
O
OR10
OR11
O
HO
OH
O
OH
OH

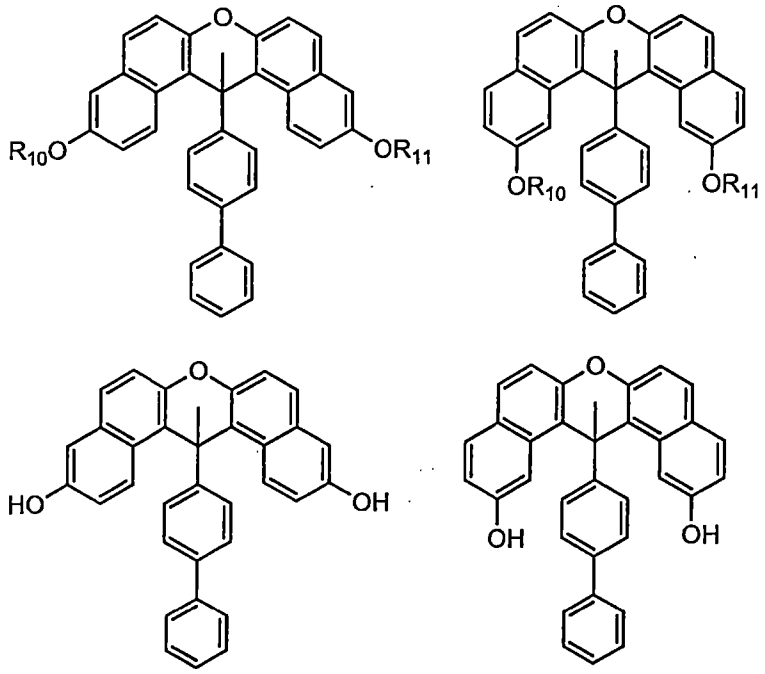
[0312]

【化１８５】



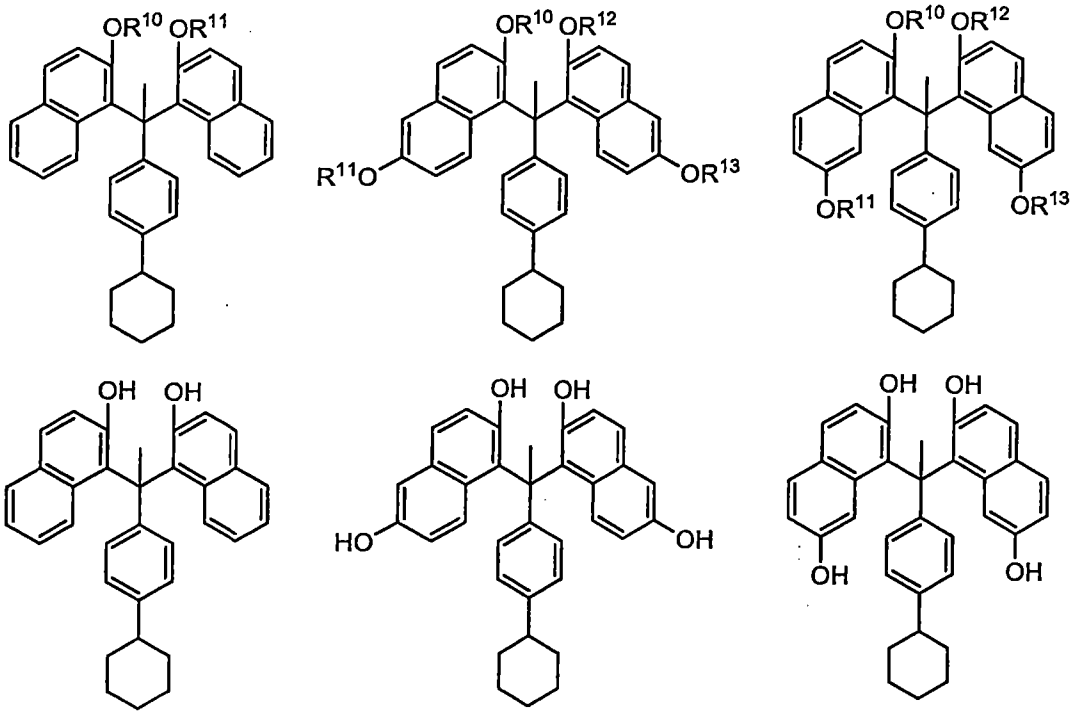
[0313]

【化１８６】



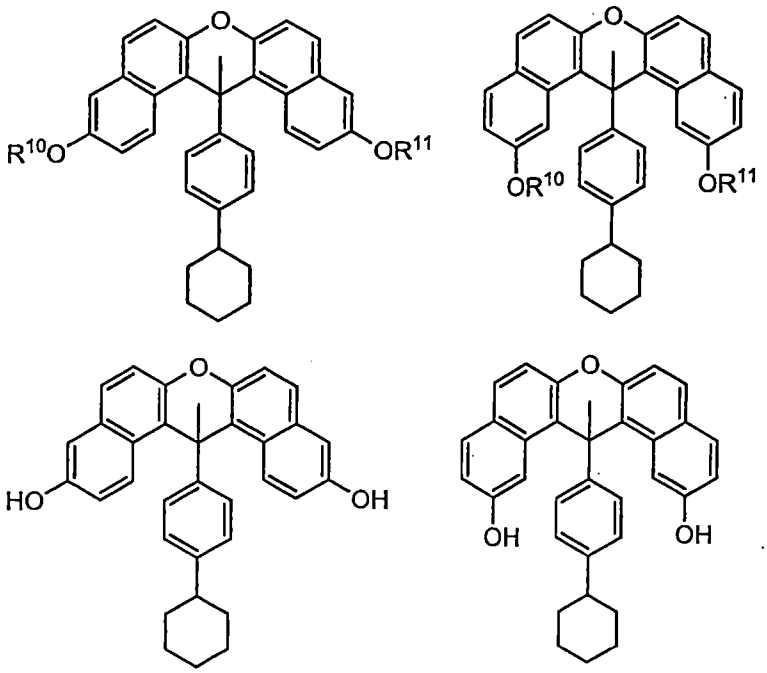
[0314]

【化１８７】



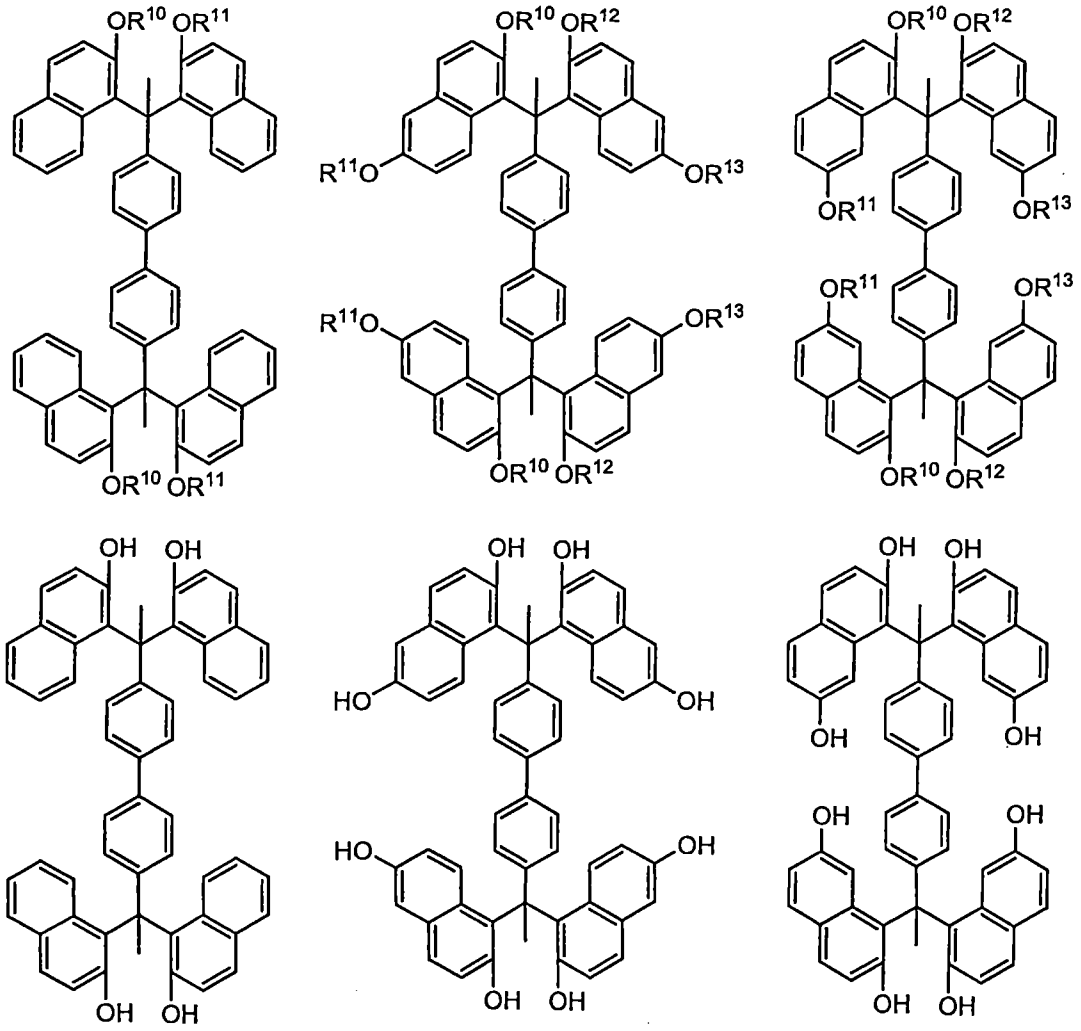
[0315]

【化１８８】



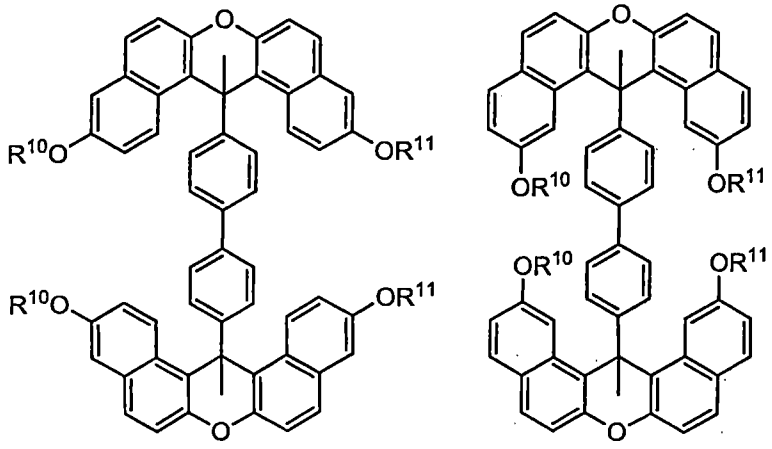
[0316]

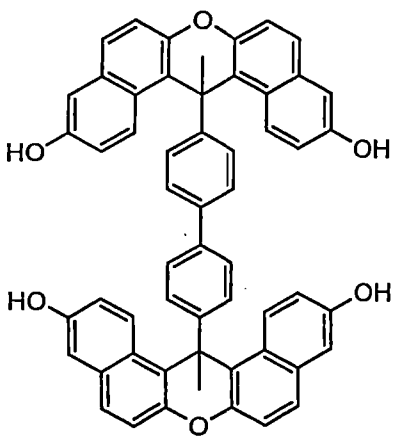
【化189】

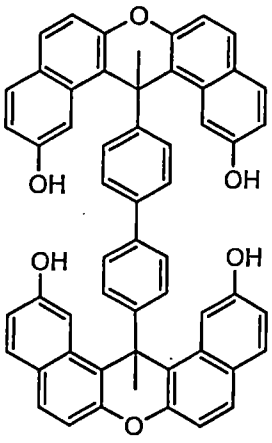


[0317]

【化190】

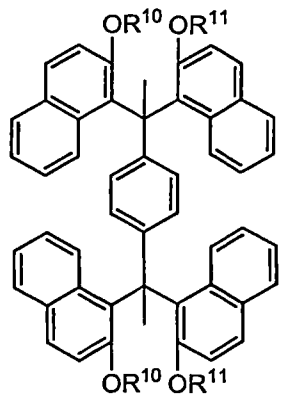


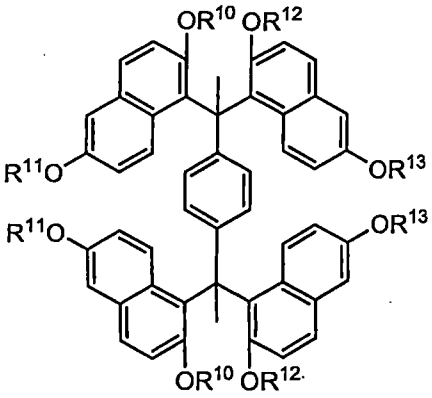


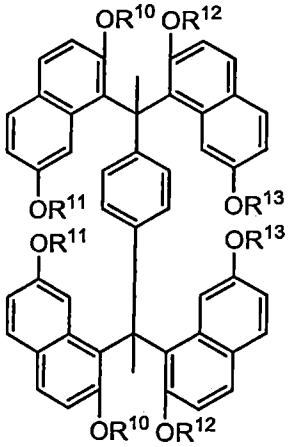


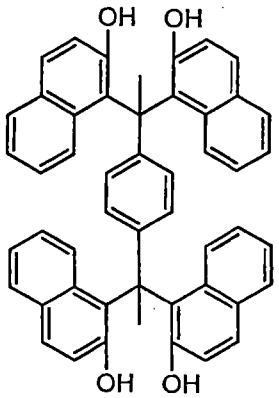
[0318]

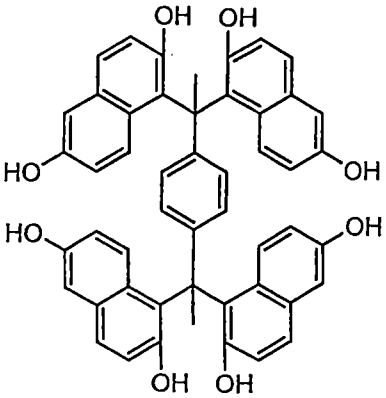
【化191】

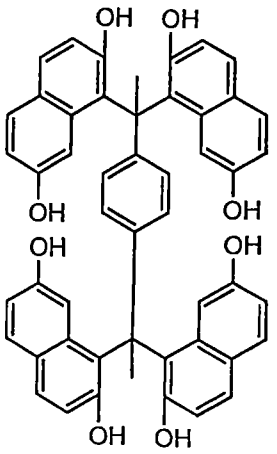






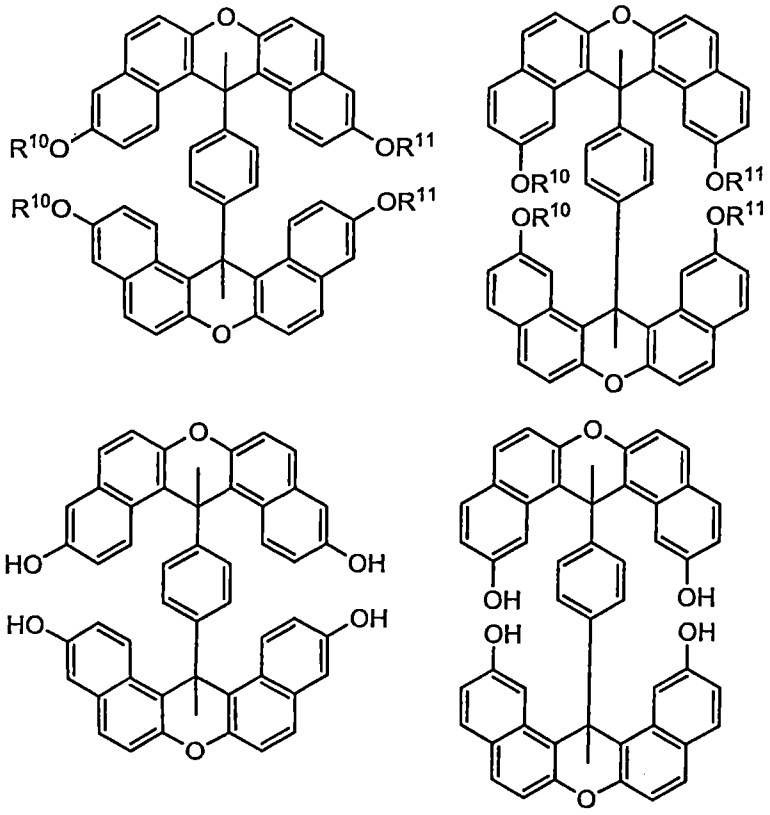






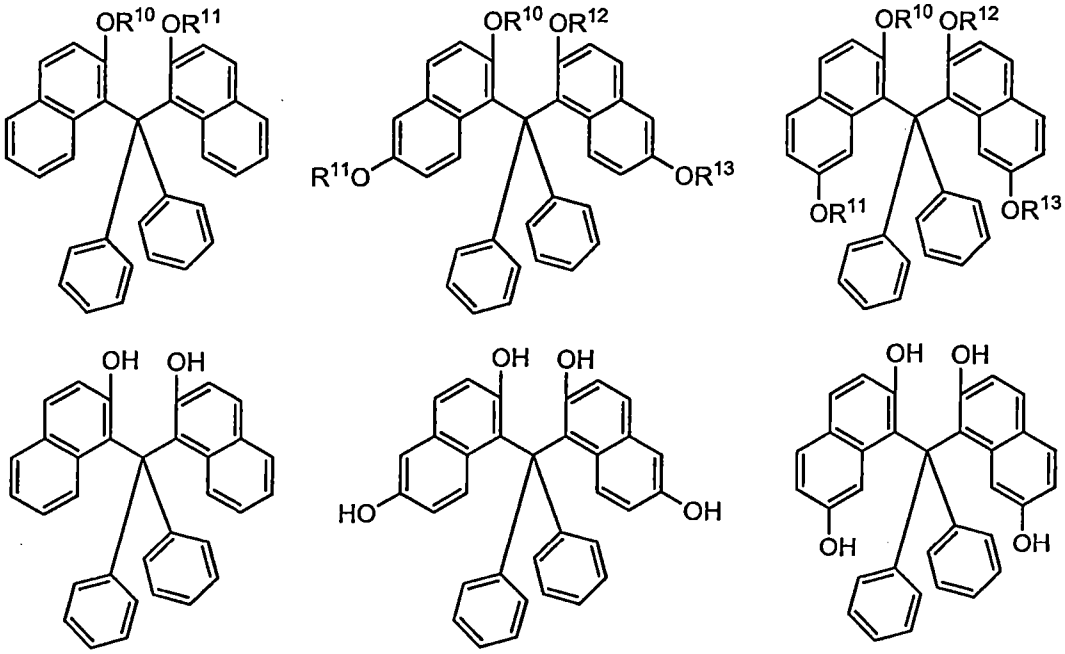
[0319]

【化１９２】



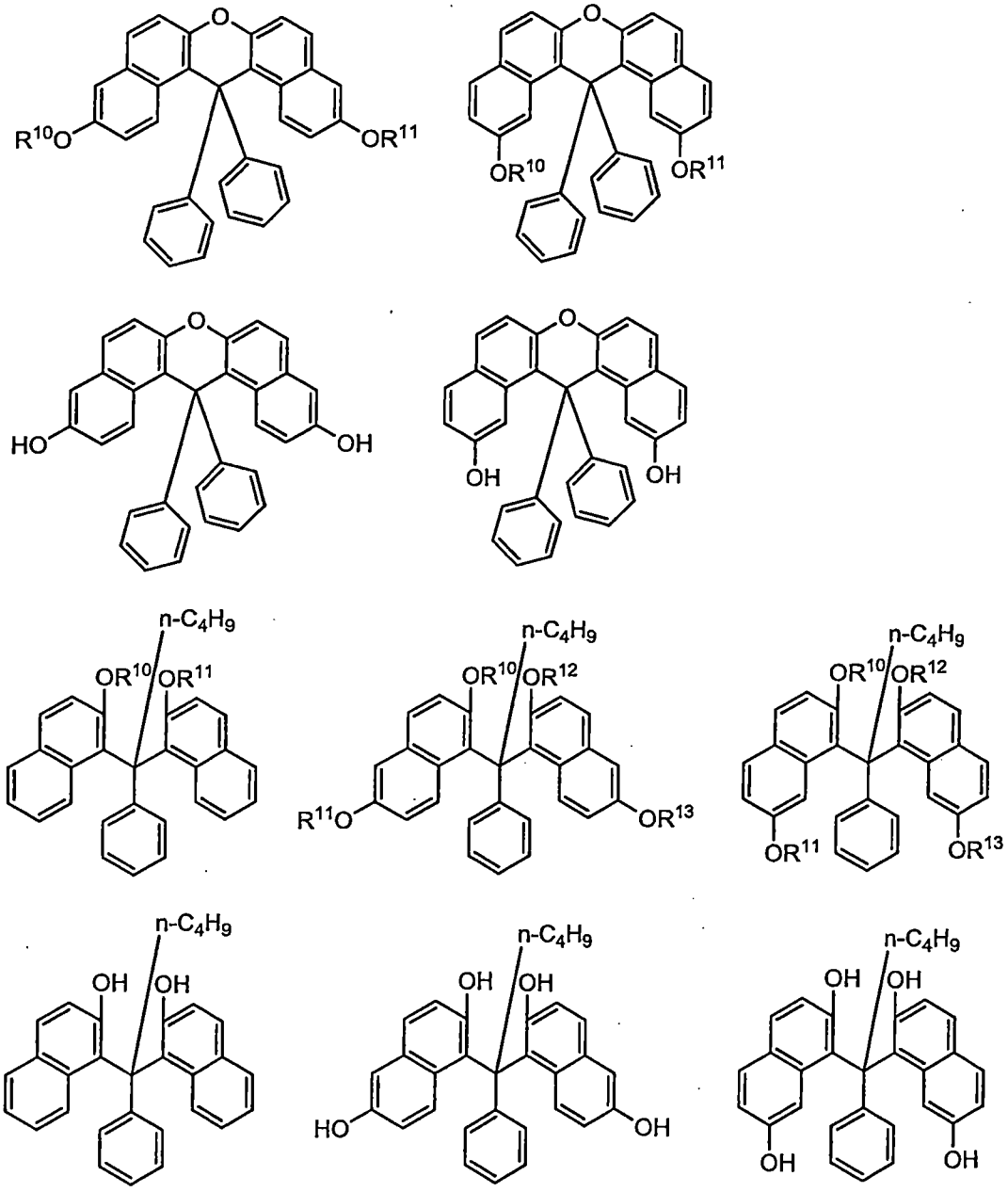
[0320]

【化１９３】



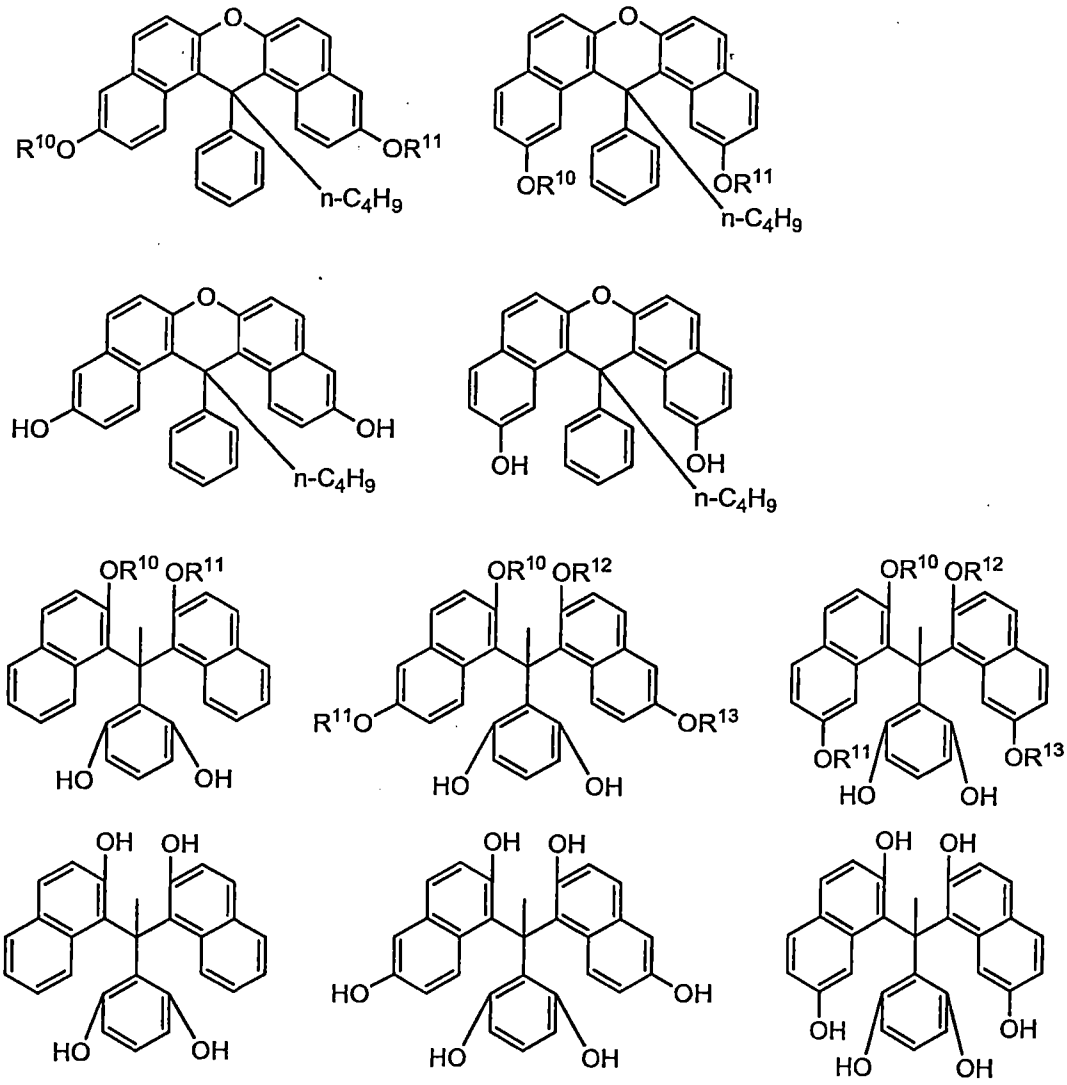
[0321]

【化194】



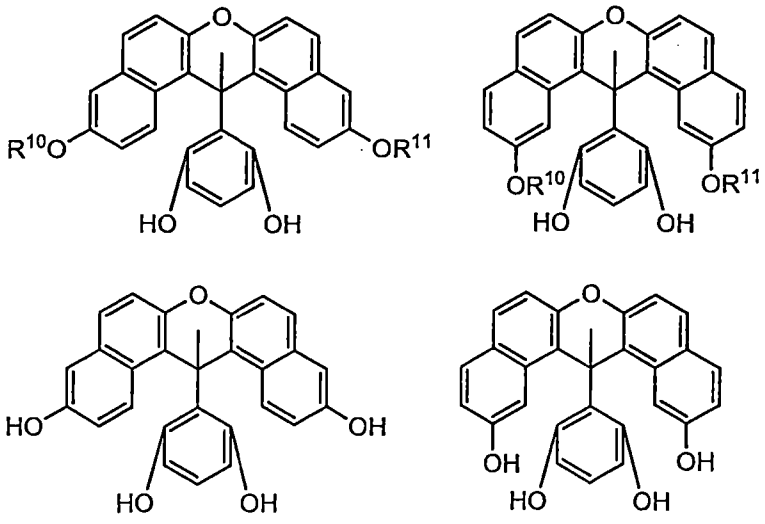
[0322]

【化１９５】



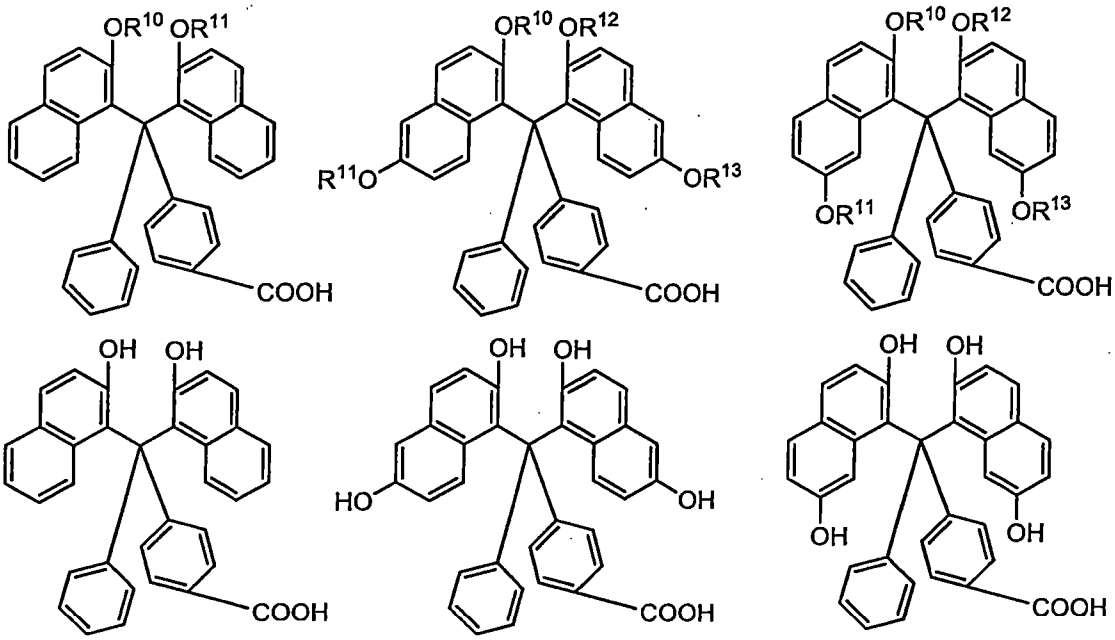
[0323]

【化１９６】



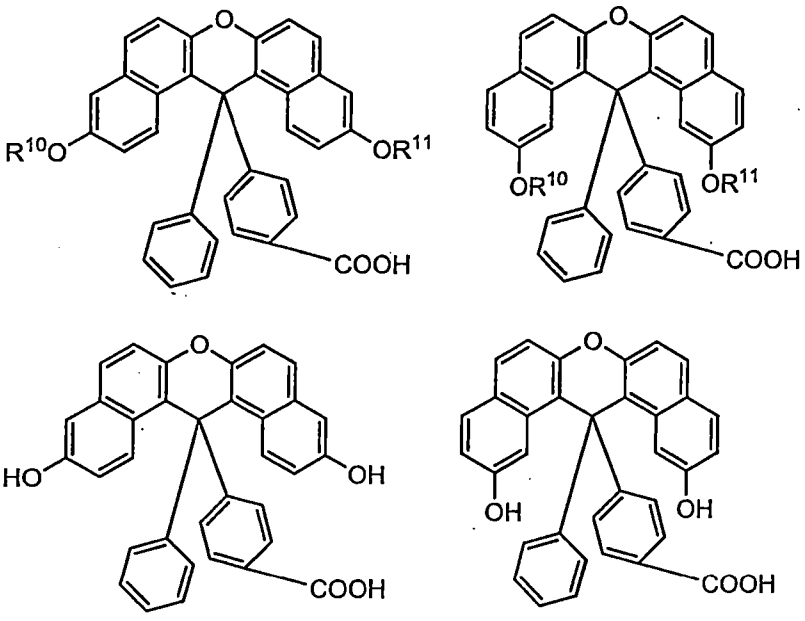
[0324]

【化197】



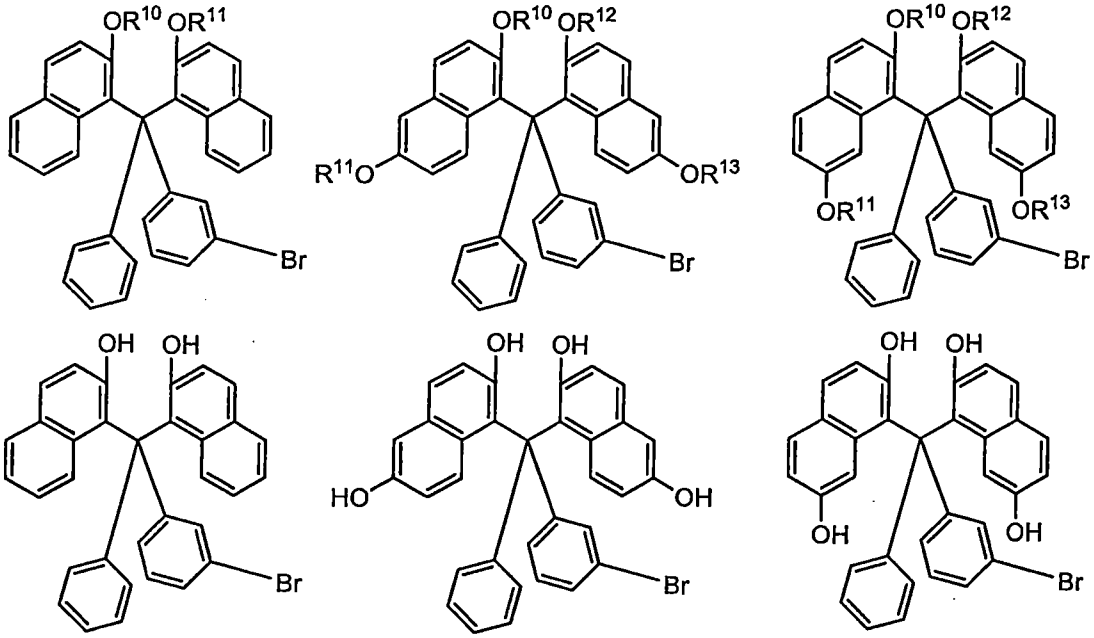
[0325]

【化198】



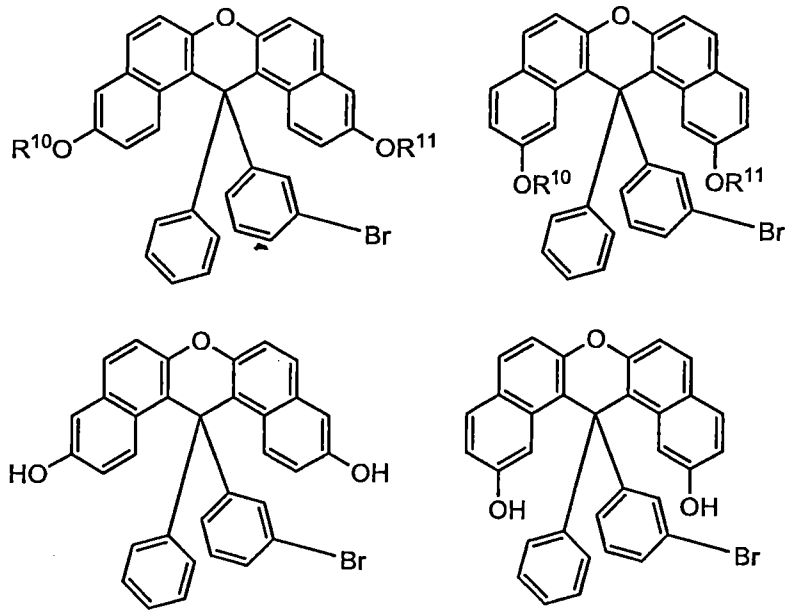
[0326]

【化199】



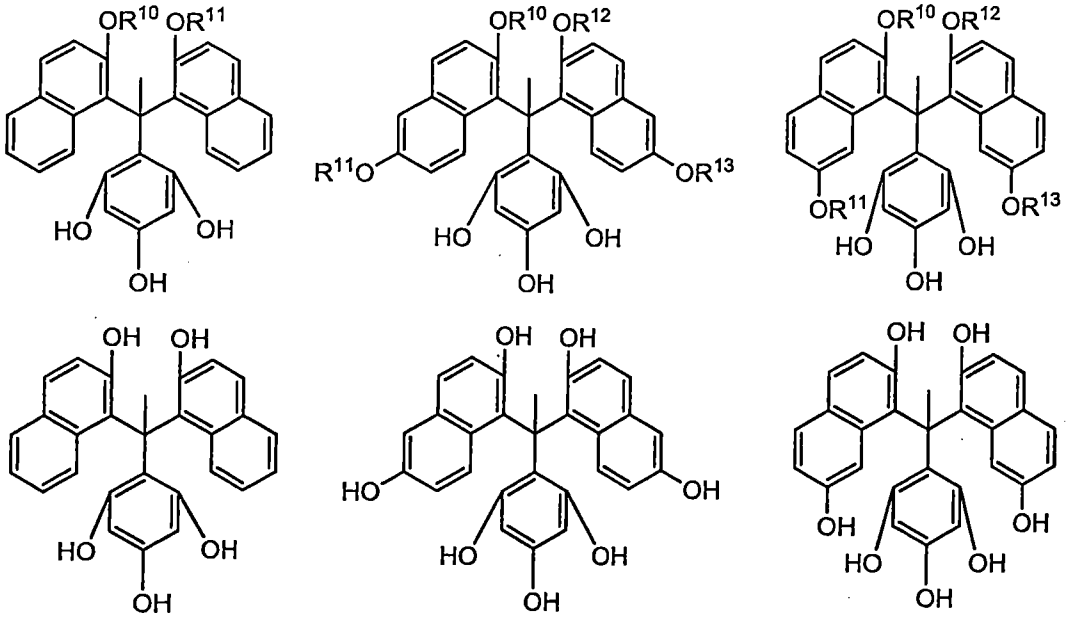
[0327]

【化200】



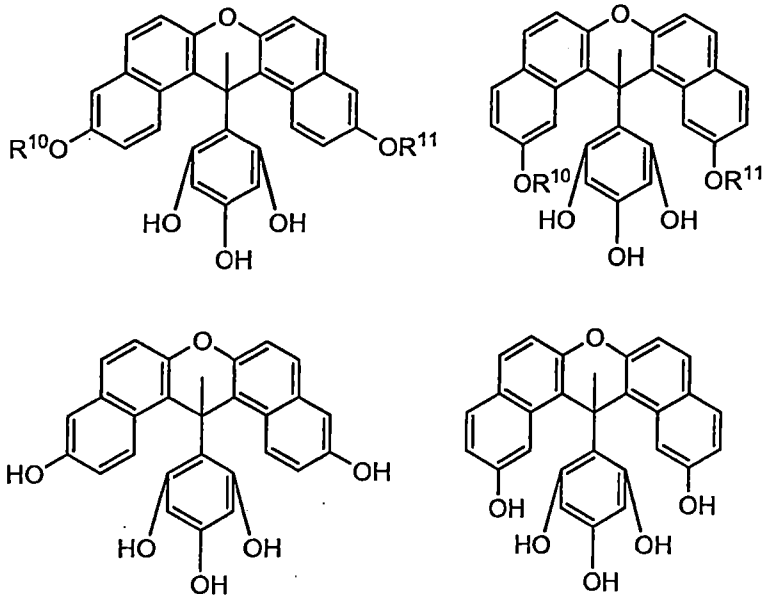
[0328]

【化２０１】



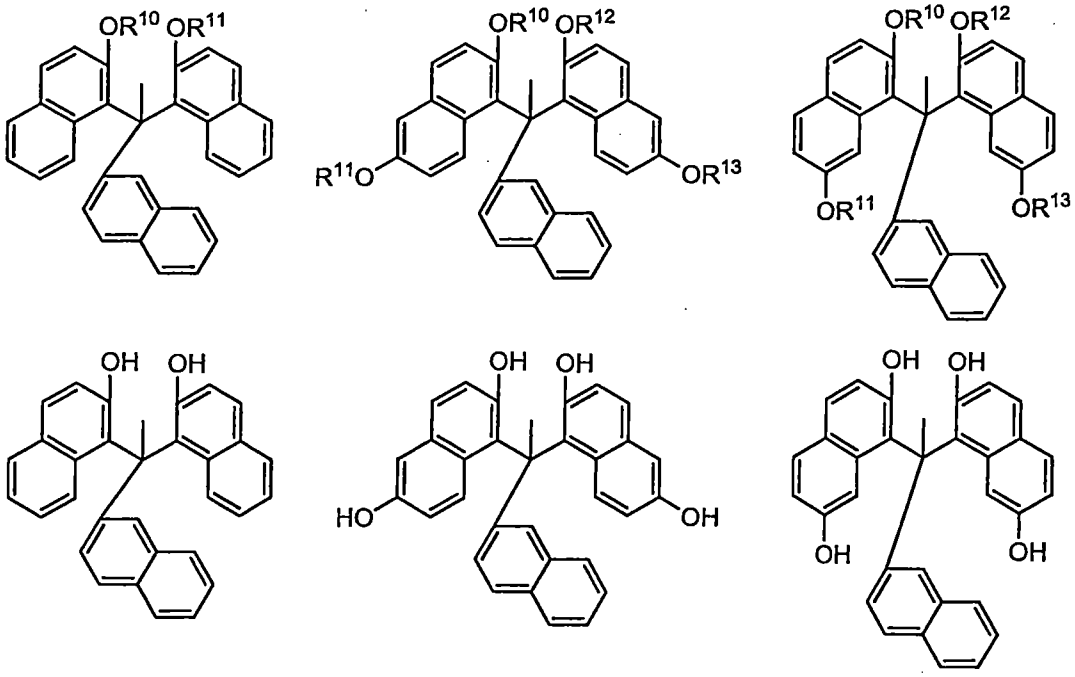
[0329]

【化２０２】



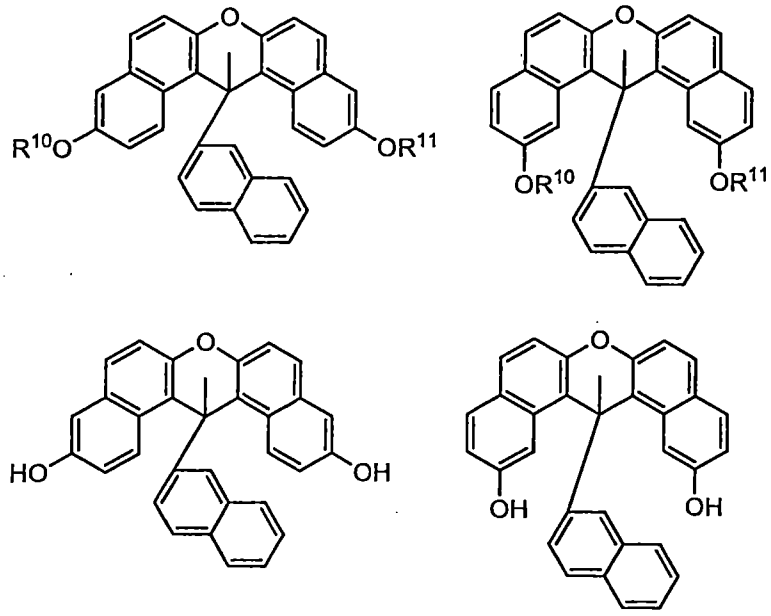
[0330]

【化２０３】



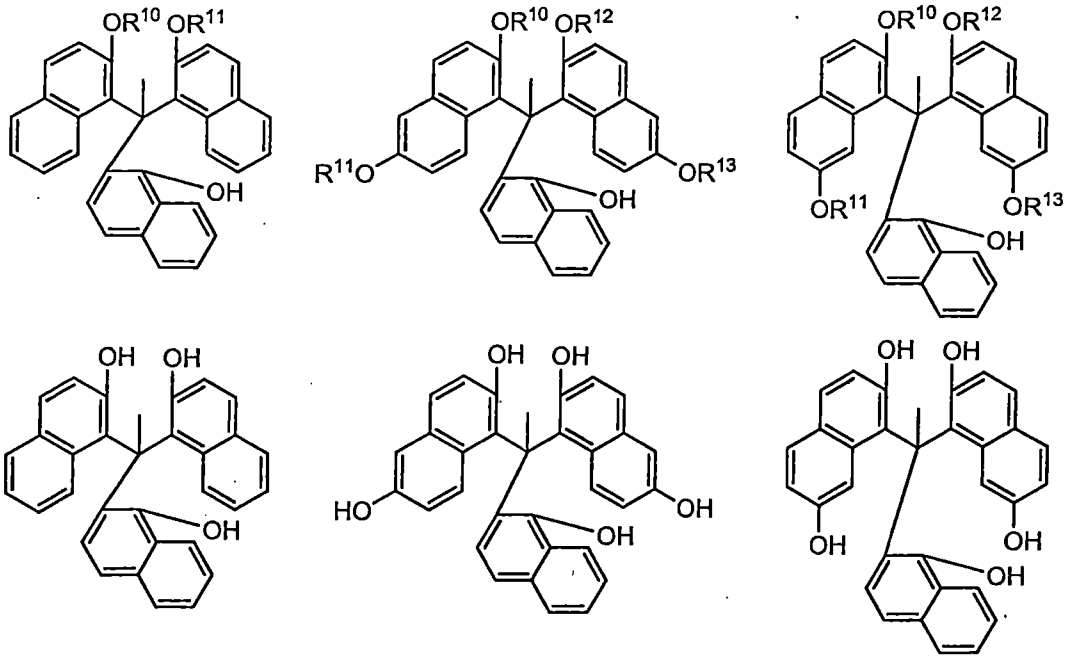
[0331]

【化２０４】



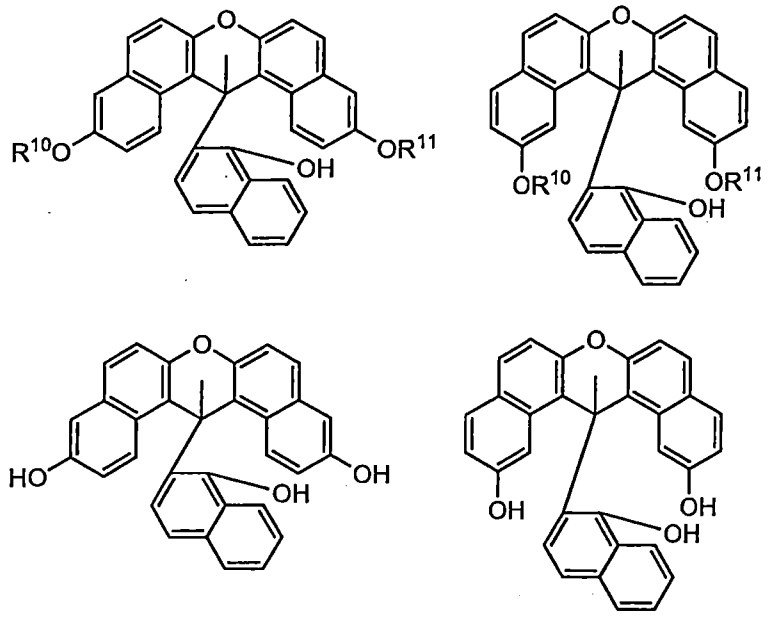
[0332]

【化２０５】



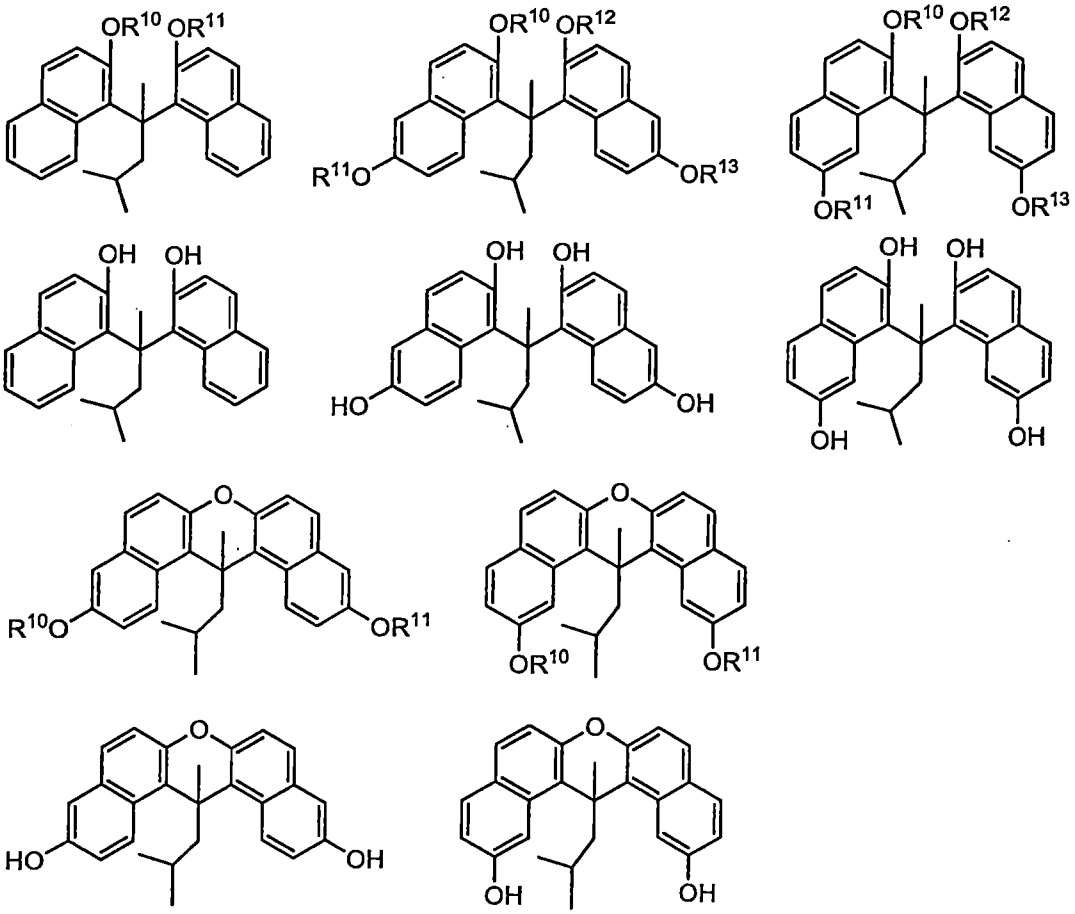
[0333]

【化２０６】



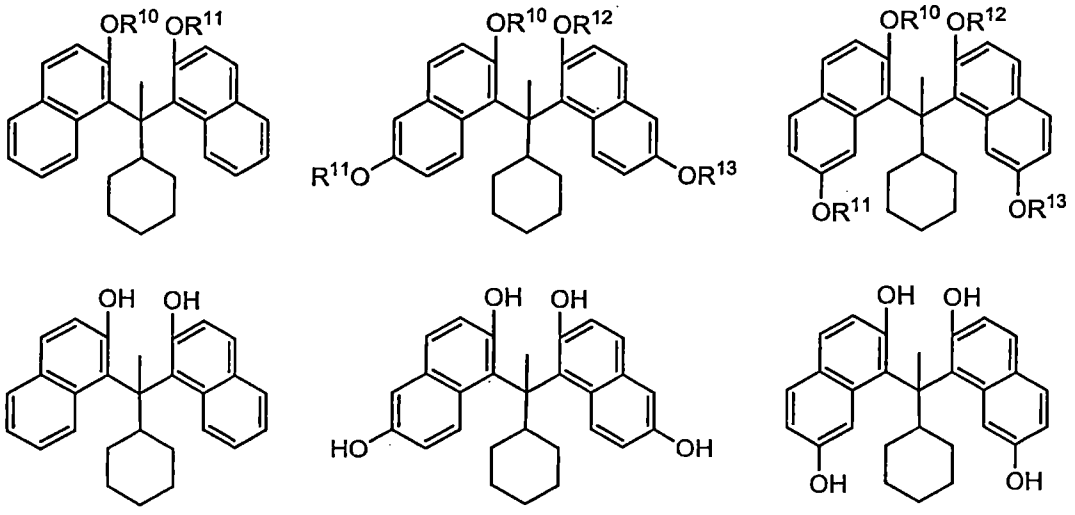
[0334]

【化207】



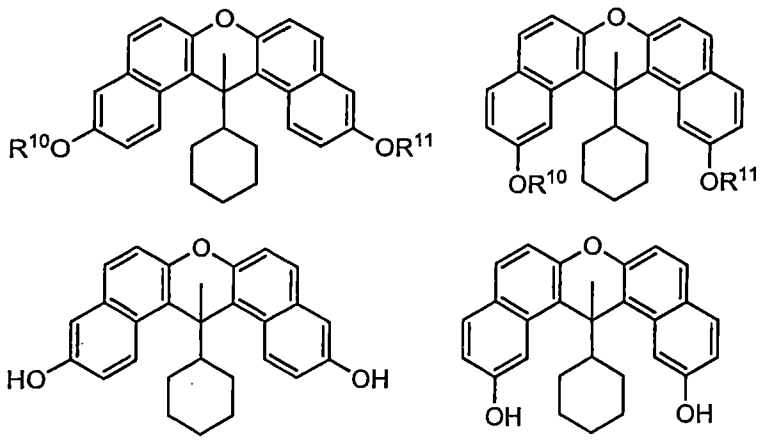
[0335]

【化208】



[0336]

【化209】



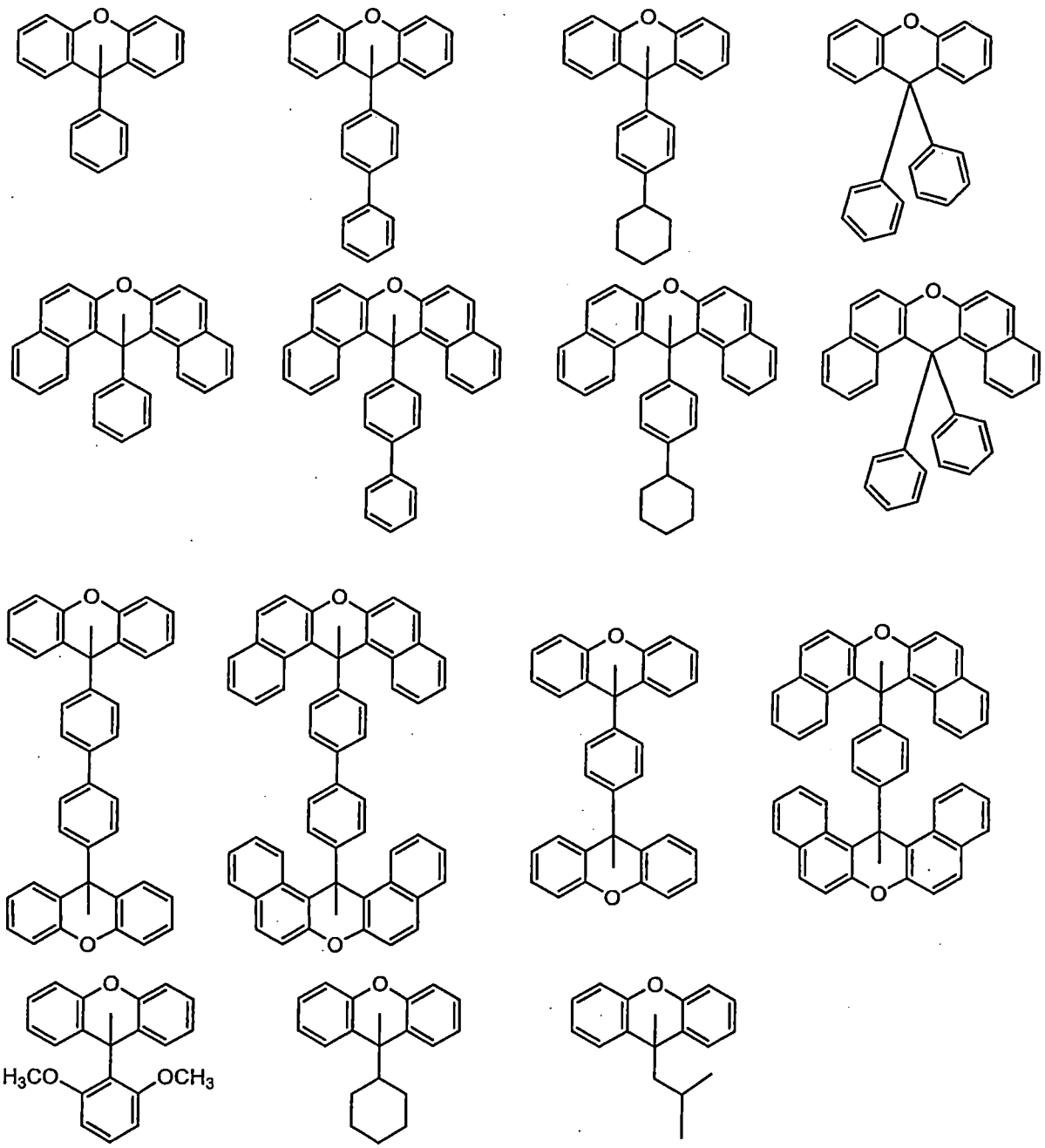
[0337] 前述化合物中，R^{10}～R^{13}係與前述式(1-2)說明者同義。

前述化合物從耐熱性的觀點，具有呫噸骨架者為佳。

[0338] 未以前述式(2)表示，例如以下表示的化合物，無輻射敏感性，例如可作為組成物之溶解性控制劑使用。

[0339]

【化210】



[0340]

[式(2)表示之化合物之製造方法]

本實施形態所使用之式(2)表示的化合物，可使用習知手法適宜合成，其合成手法無特別限定。例如有(i)使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法、(ii)使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之醛類，

在酸觸媒下進行聚縮合，所得之三芳基甲烷、或呫噸類之次甲基部位進行取代的方法。

[0341] 又，(i)使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如有(a)在有機溶劑中進行的方法、(b)在水溶劑中進行的方法、(c)無溶劑進行的方法等。

[0342] (i)(a)在有機溶劑中，使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如在常壓下，藉由使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類在酸觸媒下進行聚縮合反應，可得到前述式(2)表示之化合物。又，必要時，也可在加壓下進行。又，藉由習知方法可將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個的酚性羥基。

[0343] (i)(b)水溶劑中，或(c)無溶劑下，使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類，在酸觸媒下進行聚縮合反應的方法，例如藉由使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之酮類，在酸及巰基觸媒下進行聚縮合反應，可得到前述式(2)表示之化合物。又，藉由習知方法可將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個之酚性羥基。又，本反應可在減壓下、常壓、加壓下進行。

[0344] 前述萘酚類無特別限定，可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、萘二醇等，在容易製作呫噸結構的觀點，使用萘二醇更佳。

[0345] 前述酚類無特別限定，可列舉例如苯酚、甲基苯酚、甲氧基苯、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、三甲基氫

醌等。

[0346] 前述蒽醇類可列舉例如蒽醇、甲基蒽醇、甲氧基蒽醇等，但是不特別限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度，提高耐熱性的觀點，更佳為使用蒽醇。

[0347] 前述酮類可列舉例如丙酮、甲基乙基酮苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯基等，但是不特別限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，使用苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯，在提供高的耐熱性的觀點較佳，使用苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯，因蝕刻耐性高，故更佳。

酮類使用具有芳香環之酮，可兼具高的耐熱性及高的蝕刻耐性，故較佳。

[0348] 前述酸觸媒無特別限定，可自習知之無機酸、有機酸中適宜選擇。可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、

氫溴酸、氟酸等之無機酸；草酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸；氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸；或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸。從取得容易度或處理容易度等之製造上的觀點，較佳為使用鹽酸或硫酸。又，關於酸觸媒可使用 1 種或 2 種以上。又，酸觸媒之使用量可按照使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別限定，相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。

[0349] 前述反應所使用之巰基觸媒，可自習知者適宜選擇使用，無特別限定。這種酸觸媒，例如有烷基硫醇類或巰基羧酸類已廣為人知，可列舉例如烷基硫醇為碳數 1～12 之烷基硫醇，較佳為 n-辛基硫醇、n-癸基硫醇、n-十二烷基硫醇，巰基羧酸可列舉 2-巰基丙酸、3-巰基丙酸，但是無特別限定於此等。此等之中，從製造上的觀點，較佳為 n-辛基硫醇、n-癸基硫醇、n-十二烷基硫醇。又，關於巰基觸媒，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。又，巰基觸媒之使用量，可配合使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別限定，相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。

[0350] 製造前述式(2)表示之化合物時，也可使用反應溶劑。反應溶劑只要是使用之酮類與萘酚類等進行反應時，即無特別限定，例如可使用水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷或此等之混合溶劑等。前述溶劑

之量無特別限定，例如相對於反應原料 100 質量份，為 0～2000 質量份之範圍。

製造前述多酚化合物時，反應溫度無特別限定，可按照反應原料之反應性適宜選擇，較佳為 10～200℃之範圍。為了選擇性良好合成本實施形態之式(2)表示的化合物時，溫度低者，效果較高，10～60℃之範圍更佳。

前述式(2)表示之化合物之製造方法，無特別限定，例如有將萘酚類等、酮類、觸媒一起投入的方法，或在觸媒存在下滴下萘酚類或酮類的方法。聚縮合反應結束後，為了去除存在於系統內之未反應原料、觸媒等，藉由採用將反應鍋之溫度上升至 130～230℃，於 1～50 mmHg 左右可去除揮發分。

[0351] 製造前述式(2)表示之化合物時之原料的量，無特別限定，例如相對於酮類 1 莫耳，萘酚類等使用 2 莫耳～過剩量、及酸觸媒使用 0.001～1 莫耳，常壓下，在 20～60℃下，使反應 20 分鐘～100 小時左右來進行。

[0352] 製造前述式(2)表示之化合物時，前述反應結束後，可藉由習知方法單離目的物。目的物之單離方法無特別限定，例如，濃縮反應液，添加純水使反應產物析出，冷卻至室溫後，進行過濾使分離，將所得固體成分過濾，使乾燥後，藉由管柱層析，與副產物分離純化，進行溶劑餾除、過濾、乾燥而獲得目的物之方法。

[0353] (ii)使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之醛類，在酸觸媒下進行聚縮合，將所得之三芳基甲烷、或呫噸類之

次甲基部位進行取代的方法，例如藉由使酚類、萘酚類或蒽醇與對應之醛類，在酸觸媒下進行聚縮合反應，得到將前述式(2)表示之化合物之 R^Y 取代成氫原子的化合物(A')。藉由保護基導入劑，作為將化合物(A')之羥基取代成保護基的化合物(B')後，使相當於前述式(2)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子，在鹼觸媒下與烷基化劑反應，導入相當於前述式(2)表示之化合物之 R^Y 部分的烷基。此外，其後，藉由將前述化合物(B')之取代羥基的保護基進行去保護，可得到前述式(2)。又，以習知的方法將酸解離性基導入於該化合物之至少 1 個的酚性羥基。又，必要時、可在加壓下進行。前述烷基化劑可自習知者中適宜選擇使用，無特別限定。可列舉例如氯化烷基、溴化烷基、碘化烷基等。

[0354] 前述製造方法中，將相當於化合物(B')之前述式(2)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子導入於相當於前述式(2)表示之化合物之 R^Y 部分的烷基的方法，除了在前述製造方法之鹼觸媒下，使與烷基化劑反應的方法外，藉由使鹵化劑與化合物(B')反應，將相當於前述式(2)表示之化合物之 R^Y 部分的氫原子取代成鹵素原子後，與烷基化劑反應，也可得到前述式(1)。烷基化劑可自習知者中，適宜選擇使用，無特別限定。可列舉例如格林納試劑、烷基鋰等。

[0355] 前述酚類，可列舉例如苯酚、甲基苯酚、甲氧基苯酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或

組合 2 種以上使用。此等之中，從原料之安定供給性的觀點，更佳為使用苯酚。

[0356] 前述萘酚類，可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用萘酚。

[0357] 前述蒽醇類，可列舉例如蒽醇、甲基蒽醇、甲氧基蒽醇等，但是不限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，從提高碳原子濃度、提高耐熱性的觀點，更佳為使用蒽醇。

[0358] 前述醛類可列舉例如聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、糠醛等，無特別限定於此等。

[0359] 將酸解離性基導入於多酚化合物之至少 1 個之酚性羥基的方法為習知方法。例如下述，可將酸解離性基導入於前述化合物之至少 1 個之酚性羥基。導入酸解離性基用的化合物，可以習知方法合成或容易取得，可列舉例如醯氯、酸酐、二碳酸酯等之活性羧酸衍生物化合物、烷基鹵化物、乙烯基烷醚、二氫吡喃、鹵代羧酸烷酯等，但是無特別限定。

[0360] 例如使前述化合物溶解或懸浮於丙酮、四氫呋喃(THF)、丙二醇單甲醚乙酸酯等之非質子性溶劑中。

接著，添加乙基乙烯醚等之乙烯基烷醚或二氫吡喃，在吡啶鎓 p-甲苯磺酸鹽等之酸觸媒之存在下，常壓 20～60℃下，使反應 6～72 小時。反應液使用鹼化合物中和，添加於蒸餾水中，使白色固體析出後，藉由將分離後的白色固體使用蒸餾水洗淨、乾燥，可得到羥基之氫原子被取代成酸解離性基的化合物。

[0361] 又，使具有羥基之前述化合物溶解或懸浮於丙酮、四氫呋喃(THF)、丙二醇單甲醚乙酸酯等之非質子性溶劑中。接著，添加乙基氯甲醚等之烷基鹵化物或溴乙酸甲基金剛烷酯等之鹵代羧酸烷酯，在碳酸鉀等之鹼觸媒之存在下，在常壓下，使於 20～110℃反應 6～72 小時。反應液使用鹽酸等之酸中和，添加於蒸餾水中，使白色固體析出後，藉由將分離後的白色固體使用蒸餾水洗淨、乾燥，可得到羥基之氫原子被取代成酸解離性基的化合物。

又，導入酸解離性基之時機，不僅可在聯萘酚類與酮類之縮合反應後，也可在縮合反應之前階段。又，也可在後述進行樹脂製造後進行。

[0362] 本實施形態中，酸解離性基係指酸之存在下進行開裂，產生使鹼可溶性基等之溶解性變化之官能基的特性基。鹼可溶性基可列舉酚性羥基、羧基、磺酸基、六氟異丙醇基等，較佳為酚性羥基及羧基，特佳為酚性羥基。前述酸解離性基進一步為了可形成高感度·高解析度的圖型，在酸之存在下，具有連鎖地產生開裂反應的性質者為佳。

[0363]

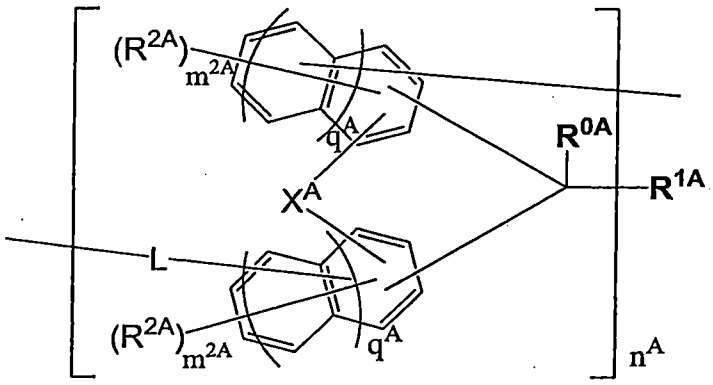
[以式(2)表示之化合物作為單體所得之樹脂之製造方法]

前述式(2)表示之化合物係作為微影用膜形成組成物，可直接使用。又，以前述式(2)表示之化合物作為單體所得的樹脂也可使用。例如，使前述式(2)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得的樹脂也可使用。

以前述式(2)表示之化合物作為單體所得的樹脂，可列舉例如具有以下式(4)表示之結構者。亦即，本實施形態之微影用膜形成組成物，也可為含有具有下述式(4)表示之結構的樹脂者。

[0364]

【化211】



(4)

[0365] 式(4)中，L 係碳數 1～30 之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵。

R^{0A}、R^{1A}、R^{2A}、m^{2A}、n^A、q^A 及 X^A 係與前述式(2)者同義，

n^A 為 2 以上之整數的情形，n^A 個[ ]內的結構式可相

同或相異。

但是 R^{2A} 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基。

[0366] 本實施形態之樹脂係使前述式(2)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得者。

[0367] 具有交聯反應性之化合物只要是可將前述式(2)表示之化合物進行寡聚物化或聚合物化者，即無特別限制可使用習知者。其具體例可列舉例如醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素化合物、胺基化合物、亞胺化合物、異氰酸酯、含有不飽和烴基化合物等，但是不特別限定於此等。

[0368] 具有前述式(2)表示之結構之樹脂的具體例，可列舉例如藉由使前述式(2)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物的醛及/或酮之縮合反應等，進行酚醛清漆化的樹脂。

[0369] 在此，前述式(2)表示之化合物進行酚醛清漆化時所用的醛，可列舉例如甲醛、三聚甲醛、聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、糠醛等，但是不特別限定於此等。酮可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、降冰片酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、茚酮、苯并茚酮、苊醌、乙烷合萘酮、蒽醌、苯乙酮、二乙醯基苯、三乙醯基苯、萘乙

酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯、二苯甲酮、二苯基羰基苯、三苯基羰基苯、萘基苯基甲酮、二苯基羰基萘、苯基羰基聯苯、二苯基羰基聯苯基等，但是不特別限定於此等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。此等之中，更佳為甲醛。又，此等之醛及/或酮類可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。又，前述醛及/或酮類之使用量，無特別限定，相對於前述式(2)表示之化合物 1 莫耳，較佳為 0.2～5 莫耳，更佳為 0.5～2 莫耳。

[0370] 前述式(2)表示之化合物與醛及/或酮之縮合反應中，也可使用觸媒。在此使用的酸觸媒，可自習知者中適宜選擇使用，無特別限定。這種酸觸媒，已有無機酸或有機酸廣為人知，可列舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氟酸等之無機酸或、草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二碸酸等之有機酸或氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸、或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但是不特別限定於此等。此等之中，從製造上的觀點，較佳為有機酸及固體酸，從取得容易度或處理容易度等之製造上的觀點，較佳為鹽酸或硫酸。又，關於酸觸媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。又，酸觸媒之使用量可配合使用之原料及使用之觸媒的種類及反應條件等適宜設定，無特別

限定，但是相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0.01～100 質量份。但是與茚、羥基茚、苯並呋喃、羥基蒽、苊烯、聯苯、雙酚、三苯酚、二環戊二烯、四氫茚、4-乙烯基環己烯、茨二烯、5-乙烯基降茨-2-烯、α-蒎烯、β-蒎烯、檸檬烯等之具有非共軛雙鍵之化合物之共聚合反應的情形時，不一定需要醛類。

[0371] 前述式(2)表示之化合物與醛及/或酮之縮合反應中，也可使用反應溶劑。此聚縮合中之反應溶劑，可自習知者中適宜選擇使用，無特別限定。可列舉例如水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷或此等之混合溶劑等。又，溶劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0372] 又，此等之溶劑之使用量，可配合使用之原料及使用之觸媒種類及反應條件等而適當設定，無特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，較佳為 0～2000 質量份的範圍。再者，反應溫度，可配合反應原料之反應性適宜選擇，無特別限定，但通常為 10～200℃的範圍。又，反應方法可適宜選擇習知手法使用，無特別限定，例如有將前述式(2)表示之化合物、醛及/或酮類、觸媒一次投入的方法或將前述式(2)表示之化合物或醛及/或酮類在觸媒存在下滴下的方法。

[0373] 聚縮合反應結束後，所得化合物之單離可依常用方法進行，並未特別限定。例如為了去除存在於系統內之未反應原料或觸媒等，藉由採用使反應鍋之溫度上升至 130～230℃，於 1～50 mmHg 左右去除揮發分等的一般

方法，可獲得目的物之經酚醛清漆化的樹脂。

[0374] 在此，具有前述式(4)表示之結構的樹脂，可為前述式(2)表示之化合物的均聚物，也可為與其他酚類的共聚物。在此，可共聚合之酚類，可列舉例如苯酚、甲酚、二甲基苯酚、三甲基苯酚、丁基苯酚、苯基苯酚、二苯基苯酚、萘基苯酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、兒茶酚、丁基兒茶酚、甲氧基苯酚、甲氧基苯酚、丙基苯酚、鄰苯三酚、百里酚等，無特別限定於此等。

[0375] 又，具有前述式(4)表示之結構的樹脂，除上述其他的酚類外，也可為與可聚合之單體共聚合者。此共聚單體，可列舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、二羥基萘、茚、羥基茚、苯並呋喃、羥基蒽、苊烯、聯苯、雙酚、三苯酚、二環戊二烯、四氫茚、4-乙烯基環己烯、莰二烯、乙烯基降莰烯、蒎烯、檸檬烯等，但是無特別限定於此等。又，具有前述式(2)表示之結構的樹脂，可為前述式(2)表示之化合物與上述酚類之 2 元以上(例如 2～4 元系)共聚物，也可為前述式(2)表示之化合物與上述共聚單體之 2 元以上(例如 2～4 元系)共聚物，也可為前述式(2)表示之化合物、上述酚類及上述共聚單體之 3 元以上(例如 3～4 元系)共聚物。

[0376] 又，具有前述式(4)表示之結構的樹脂的分子量，無特別限定，聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)較佳為 500～30,000，更佳為 750～20,000。又，從提高交聯效率及抑制烘烤中之揮發成分的觀點，具有前述式(4)

表示之結構的樹脂，較佳為分散度(重量平均分子量 Mw/數平均分子量 Mn)為 1.2～7 之範圍內者。又，前述 Mn 可藉由後述實施例所記載的方法求得。

[0377] 具有前述式(4)表示之結構的樹脂，從更容易適用濕式製程等的觀點，對溶劑之溶解性高者為佳。更具體而言，此等化合物及/或樹脂係以 1-甲氧基-2-丙醇(PGME)及/或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)作為溶劑的情形，對該溶劑之溶解度為 10 質量%以上者為佳。在此，對 PGME 及/或 PGMEA 之溶解度係定義為「樹脂之質量÷(樹脂之質量+溶劑之質量)×100(質量%)」。例如前述樹脂 10g 對 PGMEA 90g 進行溶解的情形時，前述樹脂對 PGMEA 之溶解度成為「10 質量%以上」，不溶解的情形時，即為「未達 10 質量%」。

[0378]

[化合物及/或樹脂之純化方法]

本實施形態之化合物及/或樹脂之純化方法係含有將選自前述式(1)表示之化合物、以前述式(1)表示之化合物作為單體所得之樹脂、前述式(2)表示之化合物及以前述式(2)表示之化合物作為單體所得之樹脂之 1 種以上溶解於溶劑中，得到溶液(S)的步驟、使所得之溶液(S)與酸性的水溶液接觸，萃取前述化合物及/或前述樹脂中之雜質的步驟(第一萃取步驟)，在得到前述溶液(S)之步驟中使用的溶劑含有不會與水任意混和的有機溶劑。

該第一萃取步驟中，前述樹脂較佳為藉由前述式(1)

表示之化合物及/或式(2)表示之化合物與具有交聯反應性之化合物之反應所得的樹脂。依據本實施形態之純化方法時，可減低具有上述特定結構的化合物或樹脂中以雜質可含有之各種金屬的含量。

更詳細而言，本實施形態之純化方法係將前述化合物及/或前述樹脂溶解於不會與水任意混和的有機溶劑中，可得到溶液(S)，再使該溶液(S)與酸性水溶液接觸，進行萃取處理。藉此，將前述溶液(S)中所含之金屬分移動至水相後，分離有機相與水相，可得到金屬含量降低之化合物及/或樹脂。

[0379] 本實施形態之純化方法使用之化合物與樹脂，可單獨或混合 2 種以上使用。又，前述化合物或樹脂，也可含有各種界面活性劑、各種交聯劑、各種酸產生劑、各種安定劑等。

[0380] 本實施形態使用之不會與水任意混和的溶劑，無特別限定，較佳為可安全適用於半導體製造製程之有機溶劑，具體而言，室溫下對水之溶解度未達 30%的有機溶劑，更佳為未達 20%，特佳為未達 10%的有機溶劑。該有機溶劑之使用量係相對於使用之化合物與樹脂之合計量，較佳為 1～100 質量倍。

[0381] 不與水任意混和之溶劑的具體例，不限定於以下者，可列舉例如二乙醚、二異丙醚等之醚類；乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯等之酯類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙基異丁基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、

2-戊酮等之酮類；乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯等之乙二醇醚乙酸酯類；n-己烷、n-庚烷等之脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；二氯甲烷、氯仿等之鹵化烴類等。此等之中，較佳為甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯等，更佳為甲基異丁基酮、乙酸乙酯、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯，又更佳為甲基異丁基酮、乙酸乙酯。甲基異丁基酮、乙酸乙酯等係前述化合物及含有以該化合物作為構成成分的樹脂之飽和溶解度比較高，沸點比較低，故可減低工業上餾除溶劑的情形，或藉由乾燥除去之步驟之負擔。此等之溶劑，各自可單獨使用或混合 2 種以上使用。

[0382] 本實施形態之純化方法使用之酸性的水溶液係適宜選擇自將一般所知之有機系化合物或無機系化合物溶解於水的水溶液。不限定於以下者，可列舉例如將鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等之礦酸溶解於水的礦酸水溶液、或將乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、苯酚磺酸、p-甲苯磺酸、三氟乙酸等之有機酸溶解於水的有機酸水溶液。此等酸性的水溶液，各自可單獨使用或組合 2 種以上使用。此等酸性之水溶液之中，選自由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群之 1 種以上的礦酸水溶液、或選自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、苯酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群

之 1 種以上的有機酸水溶液為佳，更佳為硫酸、硝酸、及乙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之羧酸的水溶液，又更佳為硫酸、草酸、酒石酸、檸檬酸之水溶液，再更佳為草酸的水溶液。草酸、酒石酸、檸檬酸等之多元羧酸係配位於金屬離子，產生螯合物效果，故可更有效地除去金屬的傾向。又，在此使用的水係配合本實施形態之純化方法之目的，使用金屬含量較少的水，例如離子交換水等為佳。

[0383] 本實施形態之純化方法使用之酸性水溶液的 pH，無特別限定，考慮對前述化合物或樹脂的影響，調整水溶液的酸性度為佳。通常，pH 範圍為 0～5 左右，較佳為 pH0～3 左右。

[0384] 本實施形態之純化方法使用之酸性水溶液的使用量無特別限定，從減低除去金屬用之萃取次數的觀點及考慮全體的液量，確保操作性的觀點，調整該使用量為佳。從前述觀點，酸性水溶液的使用量係相對於前述溶液(S)100 質量%，較佳為 10～200 質量%，更佳為 20～100 質量%。

[0385] 本實施形態之純化方法係藉由使前述酸性的水溶液與前述溶液(S)接觸，可由溶液(S)中之前述化合物或前述樹脂中萃取金屬分。

[0386] 本實施形態之純化方法中，前述溶液(S)進一步含有與水任意混和之有機溶劑為佳。含有與水任意混和之有機溶劑的情形，可增加前述化合物及/或樹脂之投入量，又，提高分液性，可以高的鍋效率進行純化的傾向。

添加與水任意混和之有機溶劑的方法，無特別限定。例如可為預先添加於含有有機溶劑之溶液中的方法、預先添加於水或酸性水溶液中的方法、使含有有機溶劑的溶液與水或酸性之水溶液接觸後，添加的方法中任一方法。此等之中，預先添加於含有有機溶劑之溶液中的方法，在操作之作業性或投入量之管理之容易度的觀點，較佳。

[0387] 本實施形態之純化方法使用之與水任意混和的有機溶劑，無特別限定，較佳為可安全適用於半導體製造製程的有機溶劑。與水任意混和之有機溶劑的使用量，只要是在溶液相與水相產生分離的範圍時，即無特別限定，相對於使用的化合物與樹脂之合計量，較佳為 0.1～100 質量倍，更佳為 0.1～50 質量倍，又更佳為 0.1～20 質量倍。

[0388] 本實施形態之純化方法中使用之與水任意混和之有機溶劑之具體例不限定為以下者，可列舉四氫呋喃、1,3-二氧雜環戊烷等之醚類；甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；丙酮、N-甲基吡咯烷酮等之酮類；乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚等之乙二醇醚類等之脂肪族烴類。此等之中，較佳為N-甲基吡咯烷酮、丙二醇單甲醚等，更佳為 N-甲基吡咯烷酮、丙二醇單甲醚。此等之溶劑各自可單獨使用或混合2種以上使用。

[0389] 進行萃取處理時之溫度，通常為 20～90℃，較佳為 30～80℃之範圍。萃取操作，例如藉由攪拌等，

充分混合後，靜置來進行。藉此，含有於溶液(S)中的金屬分會移動至水相。又，因本操作，溶液之酸性度降低，可抑制化合物及/或樹脂之變質。

[0390] 前述混合溶液藉由靜置，而分離成含有化合物及/或樹脂與溶劑的溶液相與水相，故藉由傾析等，可回收溶液相。靜置之時間，無特別限定，從含有溶劑之溶液相與水相之分離更良好的觀點，調整該靜置時間為佳。通常，靜置時間為 1 分鐘以上，較佳為 10 分鐘以上，更佳為 30 分鐘以上。又，萃取處理可僅為 1 次，但是混合、靜置、分離之操作重複複數次，也有效果。

[0391] 本實施形態之純化方法中，其係含有在前述第一萃取步驟後，使含有前述化合物或前述樹脂之溶液相再與水接觸，以萃取前述化合物或前述樹脂中之雜質的步驟(第二萃取步驟)為佳。具體而言，例如使用酸性的水溶液進行前述萃取處理後，將由該水溶液萃取、回收之含有化合物及/或樹脂與溶劑的溶液相，進一步供給以水之萃取處理為佳。上述以水之萃取處理，無特別限定，例如可將前述溶液相與水藉由攪拌等充分混合後，將所得之混合溶液以靜置來進行。該靜置後之混合溶液係因分離成含有化合物及/或樹脂與溶劑的溶液相與水相，故藉由傾析等，可回收溶液相。

又，在此使用的水係配合本實施形態之目的，使用金屬含量較少的水，例如離子交換水等為佳。又，萃取處理可僅為 1 次，但是混合、靜置、分離之操作重複複數次，

也有效果。又，萃取處理中之兩者的使用比例或溫度、時間等之條件，無特別限定，也可與先前之與酸性水溶液之接觸處理的情形同樣。

[0392] 關於在如此所得之含有化合物及/或樹脂與溶劑的溶液中可混入的水分，可藉由施予減壓蒸餾等之操作，容易除去。又，必要時，在前述溶液中添加溶劑，可將化合物及/或樹脂之濃度調整為任意的濃度。

[0393] 由所得之含有化合物及/或樹脂與溶劑的溶液中，單離化合物及/或樹脂的方法，無特別限定，可使用減壓除去、以再沉澱之分離及彼等之組合等習知的方法來進行。必要時，可進行濃縮操作、過濾操作、離心分離操作、乾燥操作等之習知的處理。

[0394]

[微影用膜形成組成物]

本實施形態之微影用膜形成組成物係含有選自由前述式(1)表示之化合物、以前述式(1)表示之化合物作為單體所得的樹脂、前述式(2)表示之化合物及以前述式(2)表示之化合物作為單體所得之樹脂所成群之 1 種以上。

[0395]

[化學增幅型阻劑用途之微影用膜形成組成物]

本實施形態中之化學增幅型阻劑用途之微影用膜形成組成物(以下也稱為阻劑組成物)係含有選自由前述式(1)表示之化合物、以前述式(1)表示之化合物作為單體所得的樹脂、前述式(2)表示之化合物及以前述式(2)表示之化合

物作為單體所得之樹脂所成群之 1 種以上。

[0396] 又，本實施形態之阻劑組成物，含有溶劑為佳。溶劑無特別限定，可列舉例如乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單-n-丙醚乙酸酯、乙二醇單-n-丁醚乙酸酯等之乙二醇單烷醚乙酸酯類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等之乙二醇單烷醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單-n-丙醚乙酸酯、丙二醇單-n-丁醚乙酸酯等之丙二醇單烷醚乙酸酯類；丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚等之丙二醇單烷醚類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸 n-丙酯、乳酸 n-丁酯、乳酸 n-戊酯等之乳酸酯類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸 n-丙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸 n-戊酯、乙酸 n-己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等之脂肪族羧酸酯類；3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁酯、3-甲氧基-3-甲基丁酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等之其他的酯類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環戊酮(CPN)、環己酮(CHN)等之酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之醯胺類；γ-內酯等之內酯類等，但是無特別限定。此等之溶劑可單獨使用 1 種或使用 2 種以上。

[0397] 本實施形態使用的溶劑係安全溶劑為佳，更

佳為選自 PGMEA、PGME、CHN、CPN、2-庚酮、苯甲醚、乙酸丁酯、丙酸乙酯及乳酸乙酯之至少 1 種，又更佳為選自 PGMEA、PGME 及 CHN 之至少一種。

[0398] 本實施形態中，固形成分之量與溶劑之量，無特別限定，相對於固形成分之量與溶劑之合計質量 100 質量%，較佳為固形成分 1～80 質量%及溶劑 20～99 質量%，更佳為固形成分 1～50 質量%及溶劑 50～99 質量%，又更佳為固形成分 2～40 質量%及溶劑 60～98 質量%，特佳為固形成分 2～10 質量%及溶劑 90～98 質量%。

[0399] 本實施形態之阻劑組成物也可含有作為其他之固形成分：選自由酸產生劑(C)、酸交聯劑(G)、酸擴散控制劑(E)及其他之成分(F)所成群之至少一種。又，本說明書中，固形成分係指溶劑以外的成分。

[0400] 在此，關於酸產生劑(C)、酸交聯劑(G)、酸擴散控制劑(E)及其他的成分(F)可使用習知者，無特別限定，例如國際公開第 2013/024778 號所記載者為佳。

[0401]

[各成分之調配比例]

本實施形態之阻劑組成物中，作為阻劑基材使用的化合物及/或樹脂之含量，無特別限定，較佳為固形成分之全質量(包含阻劑基材、酸產生劑(C)、酸交聯劑(G)、酸擴散控制劑(E)及其他的成分(F)(也稱為「任意成分(F)」)等之任意使用的成分之固形成分之總和，以下同樣。)之 50～99.4 質量%，更佳為 55～90 質量%，又更佳為 60～80

質量%，特佳為 60～70 質量%。前述含量的情形，更提高解析度，線邊緣粗糙度(LER)變得更小。

又，作為阻劑基材含有化合物與樹脂之兩方的情形，前述含量係兩成分之合計量。

[0402] 本實施形態之阻劑組成物中，阻劑基材(以下也稱為成分(A))、酸產生劑(C)、酸交聯劑(G)、酸擴散控制劑(E)、任意成分(F)之含量(成分(A)/酸產生劑(C)/酸交聯劑(G)/酸擴散控制劑(E)/任意成分(F))係以固形物基準之質量%計，

較佳為 50～99.4/0.001～49/0.5～49/0.001～49/0～49、

更佳為 55～90/1～40/0.5～40/0.01～10/0～5、

又更佳為 60～80/3～30/1～30/0.01～5/0～1、

特佳為 60～70/10～25/2～20/0.01～3/0。

各成分之調配比例係選自各範圍，使其總和成為 100 質量%。設為前述調配時，感度、解析度、顯影性等之性能優異。

[0403] 本實施形態之阻劑組成物，通常在使用時將各成分溶解於溶劑形成均勻溶液後，必要時例如藉由孔徑 0.2μm 左右的過濾器等過濾來調製。

[0404] 本實施形態之阻劑組成物，在不阻礙本發明目的之範圍內，也可含有本實施形態之樹脂以外的其他樹脂。該樹脂無特別限定，可列舉例如酚醛清漆樹脂、聚乙烯基酚類、聚丙烯酸、聚乙烯醇、苯乙烯-馬來酸酐樹

脂、及含有丙烯酸、乙烯醇、或乙烯基苯酚作為單體單位的聚合物或此等之衍生物等。前述樹脂之含量，無特別限定，按照使用之成分(A)的種類適宜調節，但是相對於成分(A)100質量份，較佳為30質量份以下，更佳為10質量份以下，又更佳為5質量份以下，特佳為0質量份。

[0405]

[阻劑組成物之物性等]

本實施形態之阻劑組成物，藉由旋轉塗佈形成非晶質膜。又，可適用於一般的半導體製造製程。依據前述式(1)及/或式(2)表示之化合物、以此等作為單體所得之樹脂之種類及/或使用之顯影液之種類，可分開製作正型阻劑圖型及負型阻劑圖型之任一。

[0406] 正型阻劑圖型的情形，旋轉塗佈本實施形態之阻劑組成物形成之非晶質膜，對於在23℃之顯影液的溶解速度，較佳為5Å/sec以下，更佳為0.05～5Å/sec，又更佳為0.0005～5Å/sec。該溶解速度為5Å/sec以下時，不溶於顯影液，可作為阻劑。又，具有0.0005Å/sec以上之溶解速度時，也有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之曝光前後之溶解性變化，溶解於顯影液之曝光部與不溶解於顯影液之未曝光部之界面的對比變大的緣故。又，有LER降低、缺陷降低的效果。

負型阻劑圖型的情形，旋轉塗佈本實施形態之阻劑組成物形成之非晶質膜，對於在23℃之顯影液的溶解速

度，較佳為 10Å/sec 以上。該溶解速度為 10Å/sec 以上時，易溶於顯影液中，更適合阻劑。又，具有 10Å/sec 以上之溶解速度時，也有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之微觀表面部位產生溶解，降低 LER 的緣故。也有缺陷降低的效果。前述溶解速度係在 23℃下，將非晶質膜以特定時間浸漬於顯影液中，以目視、橢圓測厚儀或 QCM 法等之習知方法測量該浸漬前後的膜厚來決定。

[0407] 正型阻劑圖型的情形，經旋轉塗佈本實施形態之阻劑組成物而形成的非晶質膜，經 KrF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線等的輻射線曝光的部份，對 23℃的顯影液之溶解速度，以 10Å/sec 以上為佳。該溶解速度為 10Å/sec 以上時，對顯影液為易溶，且更適合阻劑。又，具有 10Å/sec 以上的溶解速度時，亦有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有該化合物作為構成成分之樹脂之微觀表面部位產生溶解，而降低線邊緣粗糙度(LER)的緣故。又，也有降低缺陷之效果。

負型阻劑圖型的情形，經旋轉塗佈本實施形態之阻劑組成物而形成的非晶質膜，經 KrF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線等的輻射線曝光之部份，對 23℃的顯影液之溶解速度，以 5Å/sec 以下為佳，以 0.05～5Å/sec 為較佳，以 0.0005～5Å/sec 為更佳。該溶解速度為 5Å/sec 以下時，對顯影液不溶，可作為阻劑。又，具有

0.0005Å/sec 以上的溶解速度時，亦有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有該化合物作為構成成分之樹脂之曝光前後之溶解性的變化，而使溶解於顯影液之未曝光部，與不溶解於顯影液之曝光部之界面的對比變大的緣故。又，具有降低線邊緣粗糙度(LER)、降低缺陷之效果。

[0408]

[非化學增幅型阻劑用途之微影用膜形成組成物]

本實施形態之非化學增幅型阻劑用途之微影用膜形成組成物(以下也稱為輻射敏感性組成物)所含有的成分(A)係與後述重氮萘醌光活性化合物(B)併用，藉由照射 g 線、h 線、i 線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線，成為對顯影液易溶之化合物之可作為正型阻劑用基材使用。藉由 g 線、h 線、i 線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線，成分(A)之性質不會大變化，但是對顯影液難溶之重氮萘醌光活性化合物(B)變化為易溶的化合物，而可經由顯影步驟製得阻劑圖型。

本實施形態之輻射敏感性組成物所含有的成分(A)係較低分子量的化合物，故所製得之阻劑圖型的粗糙度非常小。又，前述式(1)中，以選自由 R^0～R^5 所成群之至少 1 個為含有碘原子之基為佳，前述式(2)中，選自由 R^{0A}、R^{1A} 及 R^{2A} 所成群之至少 1 個為含有碘原子之基為佳。本實施形態之輻射敏感性組成物使用具有這種較佳態樣之含

有碘原子之基的成分(A)的情形時，可增加電子線、極紫外線(EUV)、X 射線等輻射線的吸收能力，結果可提高感度，故較佳。

[0409] 本實施形態之輻射敏感性組成物所含有之成分(A)的玻璃轉移溫度，較佳為 100℃以上，更佳為 120℃以上，又更佳為 140℃以上，特佳為 150℃以上。成分(A)之玻璃轉移溫度的上限值，並無特別限定，例如 400℃。成分(A)之玻璃轉移溫度設為上述範圍內，於半導體微影製程中，具有可維持圖型形狀之耐熱性，而提升高解析度等之性能。

[0410] 本實施形態之輻射敏感性組成物所含有之成分(A)的玻璃轉移溫度，藉由差示掃瞄熱量分析所求得之結晶化發熱量，以未達 20J/g 為佳。又，(結晶化溫度)-(玻璃轉移溫度)較佳為 70℃以上，更佳為 80℃以上，又更佳為 100℃以上，特佳為 130℃以上。結晶化發熱量未達 20J/g，或(結晶化溫度)-(玻璃轉移溫度)於上述範圍內時，藉由旋轉塗佈輻射敏感性組成物，可容易形成非晶質膜，且可長時期地保持阻劑所必要的成膜性，而可提高解析性。

[0411] 本實施形態中，前述結晶化發熱量、結晶化溫度及玻璃轉移溫度，可藉由使用島津製作所製 DSC/TA-50WS 之差示掃瞄熱量分析而求得。將試料約 10mg 置入鋁製非密封容器中，於氮氣體氣流中(50mL/分鐘)、升溫速度 20℃/分鐘升溫至熔點以上。經急冷後，再於氮氣體

氣流中(30mL/分鐘)、升溫速度 20℃/分鐘升溫至熔點以上。再經急冷後，再度於氮氣體氣流中(30mL/分鐘)、升溫速度 20℃/分鐘升溫至 400℃為止。將變化成階段狀之基準線之段差的中點(比熱變成一半時)的溫度設為玻璃轉移溫度(Tg)，隨後出現之發熱波峰之溫度設為結晶化溫度。由發熱波峰與基準線所包圍的區域面積求發熱量，作為結晶化發熱量。

[0412] 本實施形態之輻射敏感性組成物所含有的成分(A)，於常壓下為 100 ℃以下，較佳為 120℃以下，更佳為 130℃以下，又更佳為 140℃以下，特佳為 150℃以下時，其昇華性低者為佳。昇華性低係指於熱重量分析中，於特定溫度下保持 10 分鐘時之重量減少為 10%以下，較佳為 5%以下，更佳為 3%以下，又更佳為 1%以下，特佳為 0.1%以下。因昇華性較低，可防止曝光時之廢氣污染曝光裝置。又，可製得低粗糙度且為良好的圖型形狀。

[0413] 本實施形態之輻射敏感性組成物所含有的成分(A)係在選自丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)、環己酮(CHN)、環戊酮(CPN)、2-庚酮、苯甲醚、乙酸丁酯、丙酸乙酯及乳酸乙酯，且對於成分(A)顯示最高溶解能的溶劑中，在 23℃下，較佳為溶解 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上，又更佳為 10 質量%以上，特佳為在選自 PGMEA、PGME、CHN，且對於(A)阻劑基材顯示最高溶解能的溶劑中，在 23℃下，溶解 20 質

量%以上，特佳為對於 PGMEA，在 23℃下，溶解 20 質量%以上。藉由滿足前述條件，可使用於實際生產之半導體製造步驟。

[0414]

[重氮萘醌光活性化合物(B)]

本實施形態之輻射敏感性組成物所含有的重氮萘醌光活性化合物(B)為含有聚合物性及非聚合物性重氮萘醌光活性化合物之重氮萘醌物質，一般而言，只要於正型阻劑組成物中，可作為感光性成分(感光劑)使用者時，並未有特別限制，而可任意選擇使用 1 種或 2 種以上。

[0415] 這種感光劑係以藉由使萘醌二疊氮磺酸氯化物或苯醌二疊氮磺酸氯化物等，與具有可與此等酸氯化物縮合反應之官能基的低分子化合物或高分子化合物進行反應而製得的化合物為佳者。在此，可與酸氯化物縮合的官能基，並未有特別限定，可列舉例如羥基、胺基等，特別是以羥基為佳。可與含羥基之酸氯化物縮合的化合物，並未有特別限定，可列舉例如氫醌、間苯二酚、2,4-二羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',3,4,6'-五羥基二苯甲酮等的羥基二苯甲酮類、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)丙烷等的羥基苯基烷烴類、4,4',3",4"-四羥基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷、4,4',2",3",4"-五羥基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷等的羥

基三苯基甲烷類等。

又，萘醌二疊氮磺酸氯化物或苯醌二疊氮磺酸氯化物等之酸氯化物，可列舉例如 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯化物、1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯氯化物等為較佳者。

[0416] 本實施形態之輻射敏感性組成物，例如，於使用時將各成分溶解於溶劑形成均勻溶液後，必要時，例如使用孔徑 0.2μm 左右的過濾器等進行過濾來調製為佳。

[0417]

[輻射敏感性組成物之特性]

本實施形態之輻射敏感性組成物，可藉由旋轉塗佈形成非晶質膜。又，可適用於一般半導體製造製程中。依所使用的顯影液之種類，可分開製作正型阻劑圖型及負型阻劑圖型中之任一種。

正型阻劑圖型的情形，旋轉塗佈本實施形態之輻射敏感性組成物形成之非晶質膜，對於在 23℃之顯影液的溶解速度，較佳為 5Å/sec 以下，更佳為 0.05～5Å/sec，又更佳為 0.0005～5Å/sec。該溶解速度為 5Å/sec 以下時，不溶於顯影液，可作為阻劑。又，具有 0.0005Å/sec 以上之溶解速度時，也有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之曝光前後之溶解性變化，溶解於顯影液之曝光部與不溶解於顯影液之未曝光部之界面的對比變大的緣故。又，有 LER 降低、缺陷降低的效果。

負型阻劑圖型的情形，旋轉塗佈本實施形態之輻射敏

感性組成物形成之非晶質膜，對於在 23℃之顯影液的溶解速度，較佳為 10Å/sec 以上。該溶解速度為 10Å/sec 以上時，易溶於顯影液中，更適合阻劑。又，具有 10Å/sec 以上之溶解速度時，也有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之微觀表面部位產生溶解，降低 LER 的緣故。也有缺陷降低的效果。前述溶解速度係在 23℃下，將非晶質膜以特定時間浸漬於顯影液中，以目視、橢圓測厚儀或 QCM 法等之習知方法測量該浸漬前後的膜厚來決定。

[0418] 正型阻劑圖型的情形，經旋轉塗佈本實施形態之輻射敏感性組成物而形成的非晶質膜，經 KrF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線等的輻射線照射後，或以 20～500℃加熱後之曝光部份，對於 23℃下之顯影液的溶解速度，以 10Å/sec 以上為佳，以 10～10000Å/sec 為較佳，以 100～1000Å/sec 為更佳。該溶解速度於 10Å/sec 以上時，對顯影液為易溶，更適合於阻劑。又，具有 10000Å/sec 以下的溶解速度時，亦具有可提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之微觀表面部位產生溶解，降低 LER 的緣故。也有缺陷降低的效果。

負型阻劑圖型的情形，經旋轉塗佈本實施形態之輻射敏感性組成物而形成的非晶質膜，經 KrF 準分子雷射、極紫外線、電子線或 X 射線等的輻射線照射後，或以 20～

500℃加熱後之曝光部份，對於 23℃下之顯影液的溶解速度，較佳為 5Å/sec 以下，更佳為 0.05～5Å/sec，又更佳為 0.0005～5Å/sec。該溶解速度為 5Å/sec 以下時，不溶於顯影液，可作為阻劑。又，具有 0.0005Å/sec 以上之溶解速度時，也有提高解析性的情形。推測此乃是因前述式(1)表示之化合物及/或含有以該化合物作為構成成分之樹脂之曝光前後之溶解性變化，溶解於顯影液之未曝光部與不溶解於顯影液之曝光部之界面的對比變大的緣故。又，有LER 降低、缺陷降低的效果。

[0419]

[各成分之調配比例]

本實施形態之輻射敏感性組成物中，成分(A)之含量係相對於固形成分全重量(成分(A)、重氮萘醌光活性化合物(B)及其他成分(D)等任意使用的固形成分之總和，以下相同)，較佳為 1～99 質量%，更佳為 5～95 質量%，又更佳為 10～90 質量%，特佳為 25～75 質量%。本實施形態之輻射敏感性組成物中，成分(A)之含量於前述範圍內時，可得到高感度且粗糙度小的圖型。

[0420] 本實施形態之輻射敏感性組成物中，重氮萘醌光活性化合物(B)之含量係相對於固形成分全重量(成分(A)、重氮萘醌光活性化合物(B)及其他成分(D)等任意使用的固形成分之總和，以下相同)，較佳為 1～99 質量%，更佳為 5～95 質量%，又更佳為 10～90 質量%，特佳為 25～75 質量%。本實施形態之輻射敏感性組成物中，重氮萘

醌光活性化合物(B)之含量於上述範圍內時，可得到高感度且粗糙度小的圖型。

[0421]

[其他之成分(D)]

本實施形態之輻射敏感性組成物中，在不阻礙本發明之目的之範圍內，必要時，可添加1種或2種以上之成分(A)及重氮萘醌光活性化合物(B)以外的成分之酸產生劑、酸交聯劑、酸擴散控制劑、溶解促進劑、溶解控制劑、增感劑、界面活性劑、有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物等的各種添加劑。又，本說明書中，其他之成分(D)亦稱為任意成分(D)。

[0422] 本實施形態之輻射敏感性組成物中，各成分之調配比例(成分(A)/重氮萘醌光活性化合物(B)/任意成分(D))係以固形成分基準之質量%計，較佳為 1～99/99～1/0～98、更佳為 5～95/95～5/0～49、又更佳為 10～90/90～10/0～10、特佳為 20～80/80～20/0～5、最佳為 25～75/75～25/0。

各成分之調配比例係選自各範圍，使其總和成為 100 質量%。本實施形態之輻射敏感性組成物係將各成分之調配比例設為前述範圍時，除粗糙度外，感度、解析度等的性能也優異。

[0423] 本實施形態之輻射敏感性組成物，在不阻礙本發明之目的之範圍內，亦可含有本實施形態以外的樹脂。這種樹脂，可列舉酚醛清漆樹脂、聚乙烯酚類、聚丙

烯酸、聚乙烯醇、苯乙烯-馬來酸酐樹脂及含有丙烯酸、乙烯醇，或乙烯酚作為單體單位的聚合物或此等之衍生物等。此等樹脂的添加量，可配合所使用的成分(A)的種類，適宜調節，相對於成分(A)100 質量份，較佳為 30 質量份以下，更佳為 10 質量份以下，又更佳為 5 質量份以下，特佳為 0 質量份。

[0424]

[阻劑圖型之形成方法]

本實施形態之阻劑圖型之形成方法為具備：使用上述本實施形態之阻劑組成物或輻射敏感性組成物於基板上形成阻劑膜的步驟，使形成的阻劑膜曝光的步驟，及前述阻劑膜顯影，形成阻劑圖型的步驟。本實施形態中之阻劑圖型也可作為多層製程中之上層阻劑來形成。

[0425] 形成阻劑圖型之方法，無特別限定，可列舉例如以下的方法。首先，使用旋轉塗佈、流延塗佈、輥塗佈等的塗佈手段，將前述本實施形態之阻劑組成物或輻射敏感性組成物，塗佈於以往公知的基板上，而形成阻劑膜。以往公知的基板，無特別限定，可列舉例如電子零件用的基板，或於其上形成特定配線圖型者等例示。更具體而言，可列舉矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等的金屬製基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，可列舉銅、鋁、鎳、金等。又，必要時，可於前述基板上設置無機系及/或有機系的膜。無機系的膜，可列舉無機抗反射膜(無機BARC)。有機系的膜，可列舉有機抗反射膜(有機

BARC)。也可使用六亞甲基二矽氮烷等進行表面處理。

[0426] 其次，必要時，對塗佈的基板加熱。加熱條件係依阻劑組成物之調配組成等而改變，較佳為 20～250℃，更佳為 20～150℃。經由加熱，有可提高阻劑對基板之密著性的情形，故較佳。其次，經選自由可見光、紫外線、準分子雷射、電子線、極紫外線(EUV)、X 射線，及離子束所成群之任一種輻射線，將阻劑膜曝光成所期待的圖型。曝光條件等，可依阻劑組成物或輻射敏感性組成物之調配組成等適宜選定。本實施形態，為了安定地形成曝光時之高精確度的微細圖型時，於照射輻射線後進行加熱者為佳。加熱條件係因阻劑組成物或輻射敏感性組成物之調配組成等而改變，較佳為 20～250℃，更佳為 20～150℃。

[0427] 其次，使曝光後之阻劑膜以顯影液顯影，而形成特定的阻劑圖型。前述顯影液係選擇對於使用之式(1)或式(2)表示之化合物或式(1)或式(2)表示之化合物作為單體所得的樹脂，其溶解度參數(SP 值)接近的溶劑為佳，可使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等的極性溶劑、烴系溶劑或鹼水溶液。

[0428] 酮系溶劑可列舉 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮醇(diacetone alcohol)、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、

異佛爾酮、丙烯碳酸酯等。

[0429] 酯系溶劑可列舉乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等。

[0430] 醇系溶劑可列舉甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇(2-丙醇)、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、異丁醇、n-己醇、4-甲基-2-戊醇、n-庚醇、n-辛醇、n-癸醇等的醇，或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等的二醇系溶劑，或乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等的二醇醚系溶劑等。

[0431] 醚系溶劑可列舉例如上述二醇醚系溶劑之外，可列舉二噁烷、四氫呋喃等。

[0432] 醯胺系溶劑例如可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺、1,3-二甲基-2-四氫咪唑啉酮等。

[0433] 烴系溶劑可列舉例如甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑、戊烷、己烷、辛烷、癸烷等的脂肪族烴系溶劑。

[0434] 上述之溶劑，亦可將複數混合使用，或於具

有性能的範圍內，亦可與前述以外的溶劑或水混合使用。但為了可充份達成本發明效果，於顯影液全體之含水率為未達 70 質量%，較佳為未達 50 質量%，更佳為未達 30 質量%，又更佳為未達 10 質量%，特佳為實質上不含水份者。亦即，相對於顯影液，有機溶劑的含量係相對於顯影液之全量為 30 質量%以上 100 質量%以下，較佳為 50 質量%以上 100 質量%以下，更佳為 70 質量%以上 100 質量%以下，又更佳為 90 質量%以上 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上 100 質量%以下。

[0435] 鹼水溶液可列舉例如單-、二-或三烷基胺類、單-、二-或三烷醇胺類、雜環式胺類、氫氧化四甲基銨(TMAH)、膽鹼等的鹼性化合物。

[0436] 特別是顯影液為含有由選自酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑之至少 1 種溶劑的顯影液，可改善阻劑圖型之解析性或粗糙度等的阻劑性能，故較佳。

[0437] 顯影液之蒸氣壓係於 20℃下，以 5kPa 以下為佳，以 3kPa 以下為更佳，以 2kPa 以下為特佳。藉由將顯影液之蒸氣壓設為 5kPa 以下，可抑制顯影液於基板上或顯影杯內的蒸發，而可提高晶圓面內的溫度均勻性，其結果可提高晶圓面內的尺寸均勻性。

[0438] 具有 5kPa 以下蒸氣壓的具體例，可列舉 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基異丁酮等的酮

系溶劑；乙酸丁基、乙酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等的酯系溶劑；n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、異丁醇、n-己醇、4-甲基-2-戊醇、n-庚醇、n-辛醇、n-癸醇等的醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等的二醇系溶劑；乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等的二醇醚系溶劑；四氫呋喃等的醚系溶劑；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等的醯胺系溶劑；甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑、辛烷、癸烷等的脂肪族烴系溶劑。

[0439] 具有特佳範圍之 2kPa 以下蒸氣壓的具體例，可列舉 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮等的酮系溶劑；乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等的酯系溶劑；n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、異丁醇、n-己醇、4-甲基-2-戊醇、n-庚醇、n-辛醇、n-癸醇等的醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等的二醇系溶

劑；乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等的二醇醚系溶劑；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等的醯胺系溶劑；二甲苯等之芳香族烴系溶劑；辛烷、癸烷等的脂肪族烴系溶劑。

[0440] 顯影液中，必要時可添加適量的界面活性劑。界面活性劑無特別限定，例如可使用離子性或非離子性的氟系及/或矽系界面活性劑等。此等之氟及/或矽系界面活性劑，可列舉例如日本特開昭 62-36663 號公報、特開昭 61-226746 號公報、特開昭 61-226745 號公報、特開昭 62-170950 號公報、特開昭 63-34540 號公報、特開平 7-230165 號公報、特開平 8-62834 號公報、特開平 9-54432 號公報、特開平 9-5988 號公報、美國專利第 5405720 號說明書、同 5360692 號說明書、同 5529881 號說明書、同 5296330 號說明書、同 5436098 號說明書、同 5576143 號說明書、同 5294511 號說明書、同 5824451 號說明書所記載的界面活性劑，較佳為非離子性之界面活性劑。非離子性之界面活性劑，無特別限定，又更佳為使用氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。

[0441] 界面活性劑之使用量係相對於顯影液之全量，通常為 0.001～5 質量%，較佳為 0.005～2 質量%，又更佳為 0.01～0.5 質量%。

[0442] 顯影方法，例如可使用將基板置於充滿顯影液的槽中，浸漬一定時間的方法(浸漬法)、使顯影液藉由

表面張力覆蓋基板表面，並靜止一定時間以進行顯影的方法(槳式(puddle)法)、將顯影液噴霧基板表面的方法(噴霧法)、以一定速度旋轉的基板上，以特定速度掃瞄顯影液吐出的噴嘴，持續吐出顯影液之方法(Dynamicdispense 法)等。圖型進行顯影的時間，無有特別限制，較佳為 10 秒～90 秒。

[0443] 又，進行顯影步驟之後，亦可經由取代為其他溶劑，實施停止顯影的步驟。

[0444] 顯影後，以包含使用含有有機溶劑之清洗液進行洗淨的步驟為佳。

[0445] 顯影後之清洗步驟所使用的清洗液，只要不會溶解經由交聯而硬化的阻劑圖型時，即無特別限制，可使用含有一般有機溶劑的溶液或水。前述清洗液，以使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑之至少 1 種的有機溶劑之清洗液為佳。更佳為於顯影後，使用含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑所成群之至少 1 種的有機溶劑之清洗液進行洗淨的步驟。又更佳為於顯影後，使用含有醇系溶劑或酯系溶劑之清洗液進行洗淨的步驟。又更佳為於顯影後，使用含有一元醇之清洗液進行洗淨的步驟。特佳為於顯影後，使用含有碳數 5 以上之一元醇之清洗液進行洗淨的步驟。進行圖型清洗之時間並無特別限制，一般較佳為 10 秒～90 秒。

[0446] 在此，顯影後之清洗步驟所使用的一元醇，

可列舉如直鏈狀、分枝狀、環狀的一元醇等，具體而言，可使用 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、tert-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇，特佳之碳數 5 以上的一元醇，可使用 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇等。

[0447] 上述各成分，可複數混合使用，亦可與前述以外的有機溶劑混合使用。

[0448] 清洗液中之含水率，以 10 質量%以下為佳，更佳為 5 質量%以下，特佳為 3 質量%以下。藉由將含水率設為 10 質量%以下，可得到更良好的顯影特性。

[0449] 顯影後所使用的清洗液之蒸氣壓，於 20℃下以 0.05kPa 以上、5kPa 以下為佳，以 0.1kPa 以上、5kPa 以下為更佳，以 0.12kPa 以上、3kPa 以下為最佳。藉由將清洗液之蒸氣壓設為 0.05kPa 以上、5kPa 以下時，更能提升晶圓面內的溫度均勻性，且進一步能抑制因清洗液之浸透所造成的膨潤現象，可使晶圓面內的尺寸均勻性更優良。

[0450] 清洗液中可添加適量界面活性劑來使用。

[0451] 清洗步驟係使用含有上述有機溶劑的清洗液，對顯影後之晶圓進行洗淨處理。洗淨處理的方法並無特別限定，例如可使用於以一定速度旋轉的基板上，持續吐出清洗液的方法(旋轉塗佈法)、將基板浸漬於充滿清洗液的槽中，浸漬一定時間的方法(浸漬法)、將清洗液對基

板表面進行噴霧的方法(噴霧法)等，其中，又以使用旋轉塗佈方法進行洗淨處理，於洗淨後使基板以 2000rpm～4000rpm 之轉數旋轉，自基板上去除清洗液為佳。

[0452] 形成阻劑圖型後，藉由蝕刻可製得圖型配線基板。蝕刻之方法，可使用電漿氣體之乾式蝕刻及藉由鹼溶液、氯化銅溶液、氯化鐵溶液等之濕式蝕刻等的公知方法進行。

[0453] 形成阻劑圖型後，可再進行鍍敷處理。上述鍍敷法，可列舉例如鍍銅、焊鍍、鍍鎳、鍍金等。

[0454] 蝕刻後的殘存阻劑圖型，可使用有機溶劑剝離。前述有機溶劑，可列舉 PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)、PGME(丙二醇單甲醚)、EL(乳酸乙酯)等。前述剝離方法，可列舉例如浸漬方法、噴霧方式等。又，形成有阻劑圖型的配線基板，可為多層配線基板，也可具有較小直徑的通孔(throughhole)。

[0455] 本實施形態中所得之配線基板，可藉由形成阻劑圖型後，於真空中蒸鍍金屬，然後，以溶液溶解使阻劑圖型的方法，亦即，使用脫離(liftoff)法來形成。

[0456]

[下層膜用途之微影用膜形成組成物]

本實施形態之下層膜用途之微影用膜形成組成物(以下也稱為下層膜形成材料)係含有選自由前述式(1)表示之化合物、將前述式(1)表示之化合物作為單體所得之樹脂、式(2)表示之化合物及將式(2)表示之化合物作為單體

所得之樹脂所成群之至少 1 種的物質。本實施形態中，前述物質從塗佈性及品質安定性的觀點，下層膜形成材料中，較佳為 1～100 質量%，更佳為 10～100 質量%，又更佳為 50～100 質量%，特佳為 100 質量%。

[0457] 本實施形態之下層膜形成材料，可適用於濕式製程，且耐熱性及耐蝕刻性優異。此外，本實施形態之下層膜形成材料因使用前述物質，故可抑制高溫烘烤時之膜的劣化，而可形成對於氧電漿蝕刻等耐蝕刻性優異的下層膜。此外，本實施形態之下層膜形成材料，與阻劑層之密著性亦優異，故可製得優異的阻劑圖型。又，本實施形態之下層膜形成材料，只要無損本發明效果的範圍內，也可含有已知之微影用下層膜形成材料等。

[0458]

[溶劑]

本實施形態之下層膜形成材料，也可含有溶劑。本實施形態之下層膜形成材料所使用的溶劑，只要是至少可溶解上述物質者時，可適宜使用習知者。

[0459] 溶劑之具體例，無特別限定，可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑；丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等之溶纖素系溶劑；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羥基異丁酸甲酯等之酯系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇系溶劑；甲苯、二甲苯、苯甲醚等之芳香族系烴等。此等之

溶劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0460] 前述溶劑之中，從安全性的觀點，特佳為環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、羥基異丁酸甲酯、苯甲醚。

[0461] 溶劑之含量，無特別限定，從溶解性及製膜上的觀點，相對於前述下層膜形成材料 100 質量份，較佳為 100～10,000 質量份，更佳為 200～5,000 質量份，又更佳為 200～1,000 質量份。

[0462]

[交聯劑]

本實施形態之下層膜形成材料，從抑制互混等的觀點，必要時也可含有交聯劑。本實施形態可使用的交聯劑無特別限定，例如可使用國際公開第 2013/024779 號所記載者。

[0463] 本實施形態之下層膜形成材料中，交聯劑的含量，無特別限定，相對於下層膜形成材料 100 質量份，較佳為 5～50 質量份，更佳為 10～40 質量份。藉由設定為上述較佳的範圍，有抑制與阻劑層之混合現象發生的傾向，又，提高抗反射效果，提高交聯後之膜形成性的傾向。

[0464]

[酸產生劑]

本實施形態之下層膜形成材料，從進一步促進熱交聯反應等的觀點，必要時，可含有酸產生劑。酸產生劑已知

有藉由熱分解產生酸者，以及藉由光照射產生酸者等，然而可使用其中任一者。例如可使用國際公開第2013/024779號所記載者。

[0465] 本實施形態之下層膜形成材料中，酸產生劑之含量，無特別限定，相對於下層膜形成材料100質量份，較佳為0.1～50質量份，更佳為0.5～40質量份。藉由設為上述較佳的範圍，有酸產生量變多，提高交聯反應的傾向，又，有抑制與阻劑層之混合現象發生的傾向。

[0466]

[鹼性化合物]

此外，本實施形態之下層膜形成材料，從提高保存安定性等之觀點，也可含有鹼性化合物。

[0467] 鹼性化合物係具有為了防止因酸產生劑微量產生之酸使進行交聯反應，即對酸之淬滅劑的功用。此種鹼性化合物，無特別限定，可列舉例如國際公開第2013/024779號所記載者。

[0468] 本實施形態中之下層膜形成材料中，鹼性化合物之含量，無特別限定，相對於下層膜形成材料100質量份，較佳為0.001～2質量份，更佳為0.01～1質量份。藉由設為上述較佳的範圍，可不過度損及交聯反應，而有提高保存安定性的傾向。

[0469]

[其他的添加劑]

又，本實施形態中之下層膜形成材料，為了賦予熱硬

化性或控制吸光度，也可含有其他的樹脂及/或化合物。這種其他的樹脂及/或化合物，可列舉萘酚樹脂、二甲苯樹脂萘酚改質樹脂、萘樹脂之酚改質樹脂、聚羥基苯乙烯、二環戊二烯樹脂、(甲基)丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸酯、包含乙烯基萘、聚苊烯等之萘環、菲醌、茚等之聯苯環、噻吩、茚等之具有雜原子之雜環的樹脂或不含芳香族環的樹脂；松香系樹脂、環糊精、金剛烷(聚)醇、三環癸烷(聚)醇及彼等之衍生物等之含有脂環結構的樹脂或化合物等，但是不特別限定於此等。此外，本實施形態中之下層膜形成材料，也可含有習知的添加劑。前述習知的添加劑，不限定於以下者，可列舉例如紫外線吸收劑、界面活性劑、著色劑、非離子系界面活性劑等。

[0470]

[微影用下層膜及多層阻劑圖型之形成方法]

本實施形態中之微影用下層膜係由前述下層膜形成材料所形成。

[0471] 又，本實施形態之圖型之形成方法係包含以下的步驟：

於基板上使用本實施形態之下層膜形成材料形成下層膜的步驟(A-1)；於前述下層膜上形成至少一層光阻層的步驟(A-2)；及前述第 2 形成步驟後，對前述光阻層之特定區域照射輻射線進行顯影的步驟(A-3)。

[0472] 此外，本實施形態之其他的圖型之形成方法

係具有：於基板上使用本實施形態之下層膜形成材料形成下層膜的步驟(B-1)；於前述下層膜上使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料，形成中間層膜的步驟(B-2)；於前述中間層膜上形成至少一層光阻層的步驟(B-3)；前述步驟(B-3)後，對前述光阻層之特定區域照射輻射線並進行顯影形成阻劑圖型的步驟(B-4)；及前述步驟(B-4)後，藉由將前述阻劑圖型作為遮罩，蝕刻前述中間層膜，將所得之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻前述下層膜，將所得之下層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻基板，在基板上形成圖型的步驟(B-5)。

[0473] 本實施形態中之微影用下層膜，只要係由本實施形態之下層膜形成材料形成者時，其形成方法並無特別限定，可適用習知的手法。例如，將本實施形態之下層膜材料，以旋轉塗佈或網版印刷等之習知塗佈法或印刷法等賦予基板上後，藉由使有機溶劑揮發等而除去，可形成下層膜。

[0474] 於下層膜形成時，為了抑制與上層阻劑之混合現象發生並促進交聯反應，進行烘烤為佳。此時，烘烤溫度並無特別限定，較佳為 80～450℃之範圍內，較佳為200～400℃。又，烘烤時間亦並無特別限定，但以 10～300 秒之範圍內為佳。又，下層膜之厚度可因應所要求性能適宜選擇，並無特別限定，通常以 30～20,000nm 左右為佳，更佳為 50～15,000nm。

[0475] 製作下層膜後，2 層製程的情形時，於其上製

作含矽之阻劑層、或由通常之烴所構成的單層阻劑，在 3 層製程的情形時，於其上製作含矽中間層，更於其上製作不含矽之單層阻劑層為佳。此時，形成此阻劑層用之光阻材料，可使用習知者。

[0476] 於基板上製作下層膜後，2 層製程的情形時，於其下層膜上可製作含矽之阻劑層或由通常之烴所構成的單層阻劑。在 3 層製程的情形，可於其下層膜上製作含矽中間層，更於含矽中間層上製作不含矽的單層阻劑層。此等情況下，形成阻劑層用之光阻材料，可從習知者中適宜選擇使用，並未受到特別限定。

[0477] 2 層製程用之含矽阻劑材料，從氧氣體蝕刻耐性的觀點，作為基質聚合物以使用聚倍半矽氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等之含矽原子的聚合物，此外，較佳為使用包含有機溶劑、酸產生劑、必要時之鹼性化合物等之正型的光阻材料。在此。含矽原子的聚合物，可使用此種阻劑材料所使用之習知的聚合物。

[0478] 3 層製程用之含矽中間層，較佳為使用聚倍半矽氧烷基質的中間層。藉由使中間層具有作為抗反射膜的效果，可有效果地抑制反射的傾向。例如在 193nm 曝光用製程中，作為下層膜使用含有許多芳香族基，且基板蝕刻耐性高的材料時，有 k 值變高，基板反射變高的傾向，但是藉由以中間層抑制反射，可將基板反射設為 0.5%以下。具有這種反射防止效果的中間層，不特別限定為以下，作為 193nm 曝光用，較佳為使用導入有苯基或具有

矽-矽鍵結之吸光基之以酸或熱進行交聯的聚倍半矽氧烷。

[0479] 又，亦能使用以化學氣相沉積(Chemical Vapour Deposition(CVD))法所形成的中間層。以 CVD 法製作之作為抗反射膜之效果高的中間層非限定於以下者，已知例如 SiON 膜。一般而言，相較於 CVD 法，藉由旋轉塗佈法或網版印刷等之濕式製程形成中間層，具有較為簡便且成本上的優點。又，在 3 層製程之上層阻劑，可為正型亦可為負型之任一者，又，亦可使用與通常使用之單層阻劑相同者。

[0480] 此外，本實施形態之下層膜亦能作為通常之單層阻劑用之抗反射膜或抑制圖型倒塌用之基底材料使用。本實施形態之下層膜由於基底加工用之蝕刻耐性優異，故亦能期待作為基底加工用之硬遮罩的功能。

[0481] 藉由前述光阻材料形成光阻層的情形時，與形成前述下層膜的情形相同，較佳為使用旋轉塗佈法或網版印刷等的濕式製程。又，以旋轉塗佈法等塗佈阻劑材料後，通常進行預烘烤，但是此預烘烤係在 80～180℃下，10～300 秒之範圍內進行為佳。然後，依循常法進行曝光，藉由曝光後烘烤(PEB)、顯影，而可得到阻劑圖型。此外，阻劑膜之厚度並無特別限定，一般而言，較佳為 30～500nm、更佳為 50～400nm。

[0482] 又，曝光光源可按照使用的光阻材料適宜選擇使用即可。一般而言，波長 300nm 以下之高能量線，

具體而言，可舉出如 248nm、193nm、157nm 之準分子雷射、3～20nm 之軟 X 光、電子束、X 射線等。

[0483] 藉由前述方法形成之阻劑圖型成為藉由本實施形態之下層膜抑制圖型倒塌者。因此，藉由使用本實施形態之下層膜，可得到更加微細的圖型，又，可降低得到該阻劑圖型所必要的曝光量。

[0484] 其次，以所得之阻劑圖型作為遮罩進行蝕刻。2 層製程中之下層膜之蝕刻，較佳為使用氣體蝕刻。氣體蝕刻較佳為使用氧氣之蝕刻。除了氧氣外，亦可加入 He、Ar 等之惰性氣體，或 CO、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2、H_2 氣體。又，也可不使用氧氣，而僅以 CO、CO_2、NH_3、N_2、NO_2、H_2 氣體進行氣體蝕刻。尤其，為了防止圖型側壁之底切用之側壁保護用，較佳為使用後者的氣體。

[0485] 另一方面，在 3 層製程中之中間層之蝕刻，亦較佳為使用氣體蝕刻。氣體蝕刻可適用與在上述 2 層製程中所說明者相同者。尤其，在 3 層製程中之中間層之加工係以使用氯氟烴系之氣體，且以阻劑圖型作為遮罩進行為佳。其後，如上述，藉由以中間層圖型作為遮罩，例如進行氧氣體蝕刻可進行下層膜之加工。

[0486] 在此，在形成無機硬遮罩中間層膜作為中間層的情形時，以 CVD 法或 ALD 法等形成矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜(SiON 膜)。氮化膜之形成方法，非限定於以下者，可使用例如日本特開 2002-334869 號公報

(專利文獻 6)、WO2004/066377(專利文獻 7)所記載的方法。可直接於此種中間層膜之上形成光阻膜，但可在中間層膜上以旋轉塗佈形成有機抗反射膜(BARC)，並於其上形成光阻膜。

[0487] 中間層亦較佳為使用聚倍半矽氧烷基底之中間層。藉由使阻劑中間層膜具有作為抗反射膜的效果，可有效果地抑制反射的傾向。聚倍半矽氧烷基底之中間層之具體材料非限定於以下者，可使用例如日本特開 2007-226170 號(專利文獻 8)、日本特開 2007-226204 號(專利文獻 9)中所記載者。

[0488] 又，以下的基板蝕刻亦可依循常法實施，例如基板若為 SiO_2、SiN 時，則可進行以氯氟烴系氣體為主體之蝕刻，若為 p-Si 或 Al、W 則可進行以氯系、溴系氣體為主體之蝕刻。在使用氯氟烴系氣體蝕刻基板的情形，2 層阻劑製程之含矽阻劑與 3 層製程之含矽中間層係與基板加工同時被剝離。另外，在使用氯系或溴系氣體蝕刻基板的情形時，含矽阻劑層或含矽中間層之剝離係另外進行，一般而言，在基板加工後藉由氯氟烴系氣體進行乾蝕刻剝離。

[0489] 本實施形態之下層膜，具有此等基板之蝕刻耐性優異的特徵。又，基板可從習知者中適宜選擇使用，並無特別限定，可舉出如 Si、α-Si、p-Si、SiO_2、SiN、SiON、W、TiN、Al 等。又，基板可為在基材(支撐體)上具有被加工膜(被加工基板)的層合體。此種被加工膜，可

舉出如 Si、SiO_2、SiON、SiN、p-Si、α-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si 等各種 Low-k 膜及其中止膜，通常使用與基材(支撐體)不同的材質者。又，成為加工對象的基板或被加工膜之厚度，並無特別限定，通常為 1,000,000nm 左右為佳，更佳為 75～500,000nm。

【實施方式】

[實施例]

[0490] 以下，藉由合成例及實施例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不限定於此等例者。

[0491]

(碳濃度及氧濃度)

藉由有機元素分析，測量碳濃度及氧濃度(質量%)。

裝置：CHN Corder MT-6(Yanaco 分析工業(股)製)

(分子量)

依 LC-MS 分析之設計，使用 Water 公司製 Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS 進行測量。

(溶解性)

在 23℃下，使化合物溶解於丙二醇單甲醚(PGME)中，成為 5 質量%的溶液，然後，於 5℃下，靜置 30 日，並依據以下基準評價其結果。

評價 A：以目視確認無析出物

評價 C：以目視確認有析出物

[0492]

(合成實施例 1)BiN-1 之合成

於具備有攪拌機、冷凝管及滴定管的內容積 300mL 的容器中，使 2-萘酚(Sigma-Aldrich 公司製試藥)10g(69.0mmol)於 120℃熔融後，投入硫酸 0.27g，再加入 4-乙醯基聯苯(Sigma-Aldrich 公司製試藥)2.7g(13.8mmol)，將內容物於 120℃下攪拌 6 小時進行反應，而製得反應液。其次，於反應液中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(關東化學股份有限公司製)100mL、純水 50mL 後，藉由乙酸乙酯進行萃取。其次，添加純水至中性為止，分液後進行濃縮而製得溶液。

將所得之溶液經由管柱色層分離後，製得下述式(BiN-1)表示之目的化合物(BiN-1)1.0g。

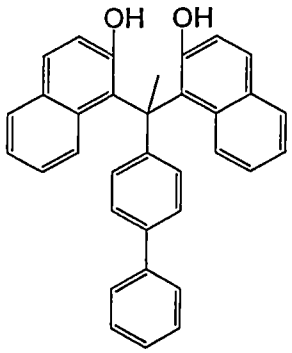
關於所得之化合物(BiN-1)，使用前述方法測量分子量的結果為 466。又，碳濃度為 87.5 質量%，氧濃度為 6.9 質量%。

關於所得之化合物(BiN-1)，依前述測量條件測量 NMR，發現以下的波峰，而確認具有下述式(BiN-1)之化學結構。

δ(ppm)9.69(2H，O-H)、7.01～7.67(21H，Ph-H)、2.28(3H，C-H)

[0493]

【化212】



(BiN-1)

[0494]

(合成實施例 2)BiP-1 之合成

於具備有攪拌機、冷凝管及滴定管之內容積 300mL 的容器中，將 o-苯基苯酚(Sigma-Aldrich 公司製試藥)12g(69.0 mmol)於 120℃熔融後，投入硫酸 0.27g，再添加 4-乙醯基聯苯(Sigma-Aldrich 公司製試藥)2.7g(13.8 mmol)，使內容物於 120℃攪拌 6 小時進行反應獲得反應液。其次，於反應液中添加 N-甲基-2-吡咯烷酮(關東化學股份有限公司製)100mL、純水 50mL 後，藉由乙酸乙酯萃取。其次，添加純水直至成為中性並進行分液後，進行濃縮獲得溶液。

將所得溶液藉由管柱層析分離後，獲得下述式(BiP-1)所示之目的化合物(BiP-1)5.0g。

針對所得化合物(BiP-1)藉由前述方法測量分子量的結果為 518。又，碳濃度為 88.0 質量%、氧濃度為 6.2 質量%。

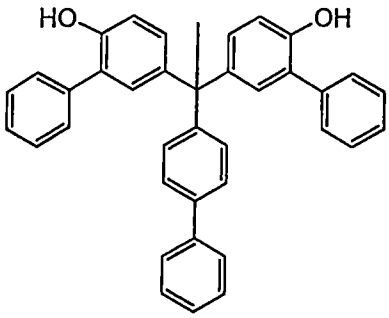
針對所得化合物(BiP-1)以前述測量條件進行 NMR 測

量，發現以下波峰，確認具有下述式(BiP-1)之化學結構。

δ(ppm)9.48(2H，O-H)、6.88～7.61(25H，Ph-H)、3.36(3H，C-H)

[0495]

【化213】



(BiP-1)

[0496]

(合成實施例 3～10)

除了將合成實施例 1 中，原料的 2-萘酚及 4-乙醯基聯苯變更為如下述表 1 外，與合成實施例 1 同樣，得到各目的物。

又，關於以合成實施例 3～10 所得之化合物，各自以 ^{1}H-NMR 鑑定。結果如表 2 所示。

[0497]

【表1】

合成實施例	原料1	原料2	產物
1	2-萘酚	4-乙醯基聯苯	BiN-1
2	o-苯基苯酚	4-乙醯基聯苯	BiP-1
3	2,6-二羥基萘	4-乙醯基聯苯	BiN-2
4	2,7-二羥基萘	4-乙醯基聯苯	BiN-3
5	2,6-二羥基萘	4'-環己基苯乙酮	BiN-4
6	p-苯基苯酚	4-乙醯基聯苯	BiP-2
7	2,2'-二羥基聯苯	4-乙醯基聯苯	BiP-3
8	2,2'-二羥基聯苯	4'-環己基苯乙酮	BiP-4
9	苯酚	4-乙醯基聯苯	P-1
10	苯酚	4'-環己基苯乙酮	P-2

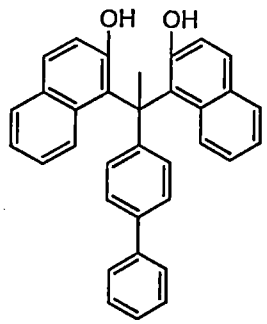
[0498]

【表2】

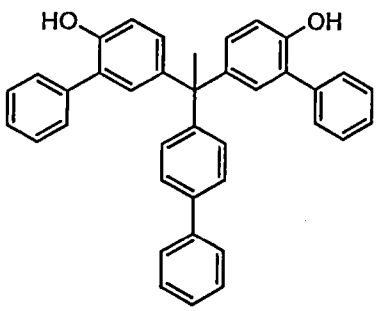
合成實施例	化合物名	1H-NMR
3	BiN-2	δ (ppm)9. 2~9. 7(4H, O-H)、6. 8~7. 9(19H, Ph-H)、2. 5(3H, C-H_3)
4	BiN-3	δ (ppm)9. 2~9. 7(4H, O-H)、6. 9~7. 8(19H, Ph-H)、2. 5(3H, C-H_3)
5	BiN-4	δ (ppm)9. 2~9. 7(4H, O-H)、6. 8~7. 8(14H, Ph-H)、2. 5(3H, C-H_3)、1. 4~1. 9(10H、C-H_2)、2. 7(1H, C-H)
6	BiP-2	δ (ppm)9. 7(4H, O-H)、6. 8~7. 8(23H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H_3)
7	BiP-3	δ (ppm)9. 0(4H, O-H)、7. 0~7. 8(23H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H_3)
8	BiP-4	δ (ppm)9. 0(4H, O-H)、7. 0~7. 8(18H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H_3)、1. 4~1. 9(10H、C-H_2)、2. 7(1H, C-H)
9	P-1	δ (ppm)9. 1(2H, O-H)、6. 6~7. 8(17H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H_3)
10	P-2	δ (ppm)9. 1(2H, O-H)、6. 6~7. 2(12H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H_3)、1. 4~1. 9(10H、C-H2)、2. 7(1H, C-H)

[0499]

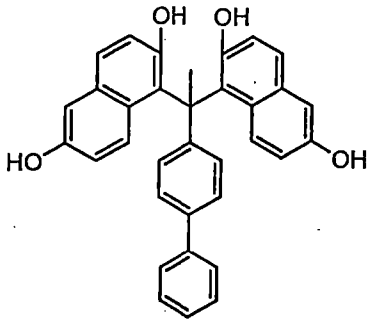
【化２１４】



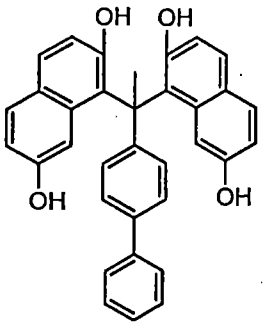
(ＢｉＮ－１)



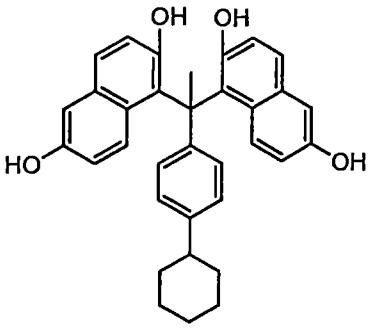
(ＢｉＰ－１)



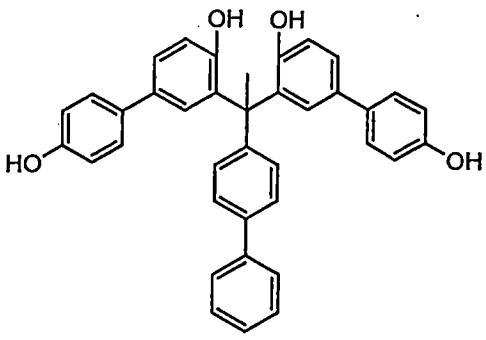
(ＢｉＮ－２)



(ＢｉＮ－３)



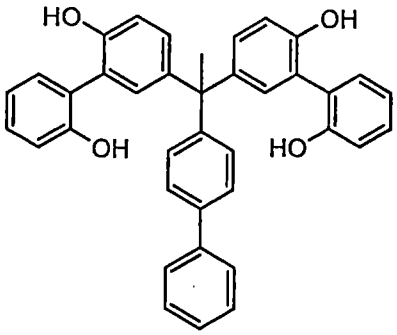
(ＢｉＮ－４)



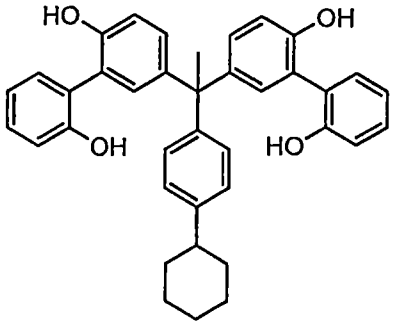
(ＢｉＰ－２)

[0500]

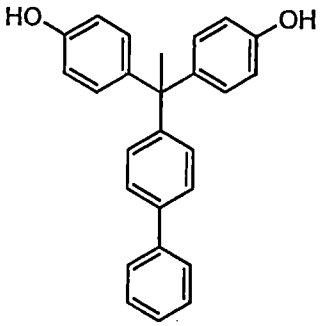
【化２１５】



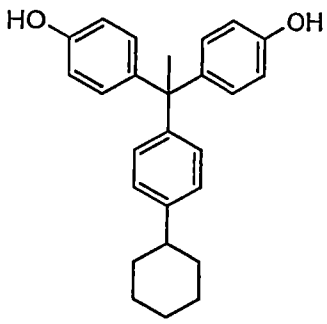
(ＢｉＰ－３)



(ＢｉＰ－４)



(Ｐ－１)



(P－2)

[0501]

(合成實施例 11)

[BisN-1 之合成]

在具備攪拌機、冷凝管及滴定管之內容積 100mL 的容器中，置入 2,6-二羥基萘(Sigma-Aldrich 公司製試藥)1.60g(10mmol)、4-聯苯甲醛(三菱瓦斯化學公司製)1.82g(10mmol)、及甲基異丁基酮 30mL，添加 95%之硫酸 5mL，將反應液在 100℃下攪拌 6 小時進行反應。其次，濃縮反應液，加入純水 50g 使反應產物析出，冷卻至室溫後，進行過濾使其分離。將取得之固體物過濾，使乾燥後，藉由管柱層析進行分離純化，而得到下述式所示之化合物(BisN-1)3.05g。

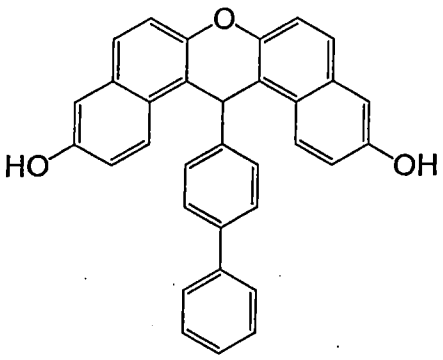
藉由 ^{1}H-NMR 發現以下的波峰，確認具有下述式之化學結構。

^{1}H-NMR：(d-DMSO、內部標準 TMS)

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

[0502]

【化216】



(BisN-1)

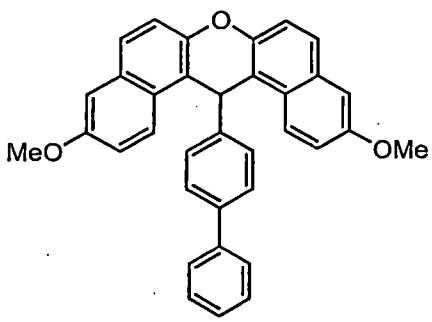
[0503]

[Me-BisN-1之合成]

於具備有攪拌機、冷凝管及滴定管之內容積200mL的容器中，投入BisN-1(10g(21.4mmol))、碳酸鉀(關東化學製)7.4g(53.5mmol)、N,N-二甲基甲醯胺(關東化學製)50mL，於5℃下以5分鐘添加碘甲烷(Methyl Iodide)(關東化學製)7.6g(53.5mmol)後，室溫下攪拌6小時進行反應。其次，反應液中加入純水200mL，使反應產物析出，進行過濾分離。將所得之固體成分洗淨、乾燥，得到下述式表示之化合物(Me-BisN-1)10g。

[0504]

【化217】



(Me-BisN-1)

[0505]

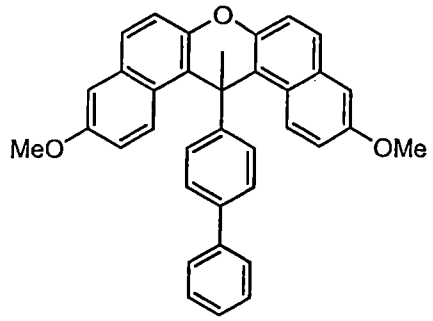
[Me-XBiN-1 之合成]

於具備有攪拌機、冷凝管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，投入 Me-BisN-1(2.5g(5.1mmol))、二甲基亞碸 50mL(關東化學製)50mL，添加 2.6mol/L 之 n-丁基鋰(關東化學製)n-己烷溶液 2.2mL(n-丁基鋰為 5.61mmol)，在室溫下攪拌 30 分鐘後，室溫下添加碘甲烷(關東化學製)2.1g(14.5mmol)，室溫下攪拌 30 分鐘進行反應。其次，反應液中加入純水 200mL，使反應產物析出，進行過濾分離。將所得之固體成分洗淨、乾燥，得到下述式表示之化合物(Me-XBiN-1)2.2g。

[0506]

【0506】

【化218】



(Me－XBiN－1)

[0507]

[XBiN-1 之合成]

於具備有攪拌機、冷凝管及滴定管之內容積 500mL 的容器中，加入 Me-XBiN-1(15g(29mmol))、吡啶鹽酸鹽(關東化學製)80g，於 190℃熔融後，攪拌 2 小時進行反應

。反應終了後，冷卻至 90℃，添加 90℃之純水 160mL，使結晶析出。將結晶以乙酸乙酯/純水=250mL/100mL 洗淨，其次，溶解於乙酸乙酯 100mL 後，添加乙酸乙酯/己烷=150mL/150mL，得到結晶。將所得之結晶分離、乾燥，得到下述式表示之化合物(XbiN-1)13g。

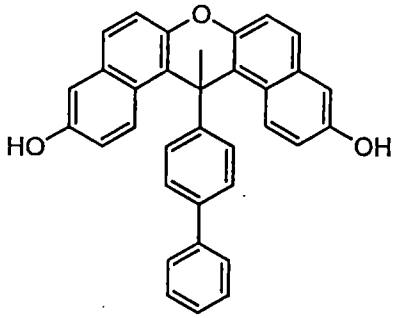
關於所得之化合物(XbiN-1)，藉由前述方法測量分子量的結果為 480。又，碳濃度為 85.0 質量%、氧濃度為 10.0 質量%。

以前述測量條件進行 NMR 測量，發現以下波峰，確認具有下述式(XBiN-1)的化學結構。

δ(ppm)9.2(2H，O-H)、6.8～7.9(19H，Ph-H)、2.5(3H，C-H)

[0508]

【化219】



(XBiN-1)

[0509]

(合成實施例 12～13)

除了將合成實施例 11 中，原料的 2,6-二羥基萘及 4-聯苯甲醛變更為如下述表 3 外，與合成實施例 11 同樣得

到各目的物。

又，關於以合成實施例 12～13 所得之化合物，各自以 ^{1}H-NMR 鑑定。結果如表 4 所示。

[0510]

【表3】

合成實施例	原料1	原料2	產物
11	2,6-二羥基萘	4-聯苯甲醛	XBiN-1
12	2,7-二羥基萘	4-聯苯甲醛	XBiN-2
13	2,6-二羥基萘	4-環己基苯甲醛	XBiN-3

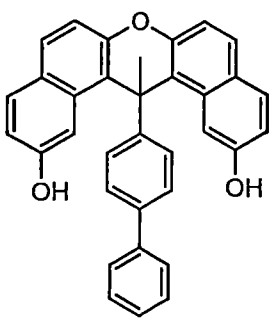
[0511]

【表4】

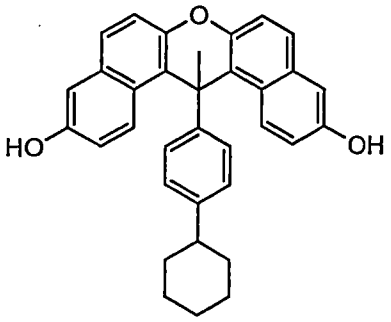
合成實施例	化合物名	1H -NMR
12	XBiN-2	δ(ppm) 9. 2(2H, O-H)、6. 9～7. 9(19H, Ph—H)、2. 5(3H, C—H)
13	XBiN-3	δ(ppm) 9. 2(2H, O-H)、6. 8～7. 9(14H, Ph—H)、2. 5(3H, C—H) 1. 4～1. 9(10H, C-H2)、2. 7(1H, C—H)

[0512]

【化220】



(XBiN－2)



(XBiN－3)

[0513]

(合成實施例 14～15)

除了將合成實施例 1 中，原料的 2-萘酚及 4-乙醯基聯苯變更為如下述表 5，添加水 1.5mL、十二烷基硫醇 73mg(0.35mmol)、37%鹽酸 2.3g(22mmol)，反應溫度變更為 55℃外，與合成實施例 1 同樣得到各目的物。

又，關於合成實施例 14～15 所得之化合物，各自以 ^{1}H-NMR 鑑定。結果如表 6 所示。

[0514]

【表5】

合成實施例	原料1	原料2	產物
1	2-萘酚	4-乙醯基聯苯	BiN-1
14	間苯二酚	4-乙醯基聯苯	P-3
15	間苯二酚	4'-環己基苯乙酮	P-4

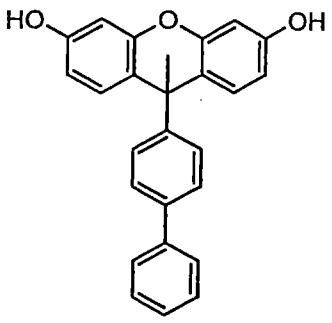
[0515]

【表6】

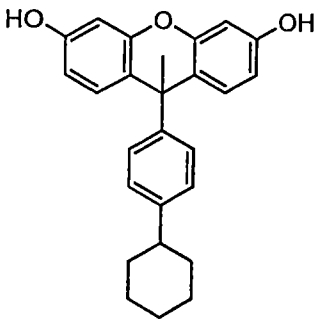
合成實施例	化合物名	1H-NMR
14	P-3	δ (ppm)9. 9(2H, O-H)、6. 4~7. 8(15H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H)
15	P-4	δ (ppm)9. 2(2H, O-H)、6. 4~7. 2(10H, Ph-H)、2. 3(3H, C-H)、1. 4~1. 9(10H、C-H2)、2. 7(1H, C-H)

[0516]

【化２２１】



(P－3)



(P－4)

[0517]

(合成例 1)

準備具備有 Dimroth 冷凝管、溫度計及攪拌葉片之可從底部排出之內容積 10L 的四口燒瓶。在此四口燒瓶中，氮氣流下，投入 1,5-二甲基萘 1.09kg(7mol、三菱氣體化學(股)製)、40 質量%福馬林水溶液 2.1kg(甲醛為 28mol、三菱氣體化學(股)製)及 98 質量%硫酸(關東化學(股)製)0.97mL，常壓下在 100℃下使迴流，同時反應 7 小時。然後，將作為稀釋溶劑之乙基苯(和光純藥工業(股)製試劑特級)1.8kg 添加於反應液中，靜置後，除去下相的水相。此外，進行中和及水洗，在減壓下，餾除乙基苯及未反應之 1,5-二甲基萘，得到淡褐色固體的二甲基萘甲醛樹脂 1.25kg。

所得之二甲基萘甲醛的分子量為 Mn：562。

[0518] 接著，準備具備有 Dimroth 冷凝管、溫度計及攪拌葉片之內容積 0.5L 之四口燒瓶。此四口燒瓶中，氮氣流下，投入上述所得之二甲基萘甲醛樹脂

100g(0.51mol)與對甲苯磺酸 0.05g，昇溫至 190℃，加熱 2 小時後，進行攪拌。然後，進一步添加 1-萘酚 52.0g (0.36mol)，再昇溫至 220℃，使反應 2 小時。溶劑稀釋後，進行中和及水洗，藉由在減壓下除去溶劑，得到黑褐色固體之改質樹脂(CR-1)126.1g。

所得之樹脂(CR-1)為 Mn：885、Mw：2220、Mw/Mn：4.17。又，碳濃度為 89.1 質量%、氧濃度為 4.5 質量%。

[0519]

[實施例 1～15、比較例 1]

關於前述 BiN-1、BiP-1、BiN-2、BiN-3、BiN-4、BiP-2、BiP-3、BiP-4、P-1、P-2、XBiN-1、XBiN-2、XBiN-3、P-3、P-4、CR-1，進行溶解度試驗。結果如第 1 表所示。

又，各自調製表 1 所示之組成的微影用下層膜形成材料。其次，將此等之微影用下層膜形成材料旋轉塗佈於矽基板上，然後，240℃下烘烤 60 秒鐘、進一步於 400℃下烘烤 120 秒，各自製作膜厚 200nm 的下層膜。關於酸產生劑、交聯劑及有機溶劑係使用以下者。

酸產生劑：綠化學公司製 二第三丁基二苯基鎓九氟甲烷磺酸鹽(DTDPI)

交聯劑：三和化學公司製 Nikalac MX270(Nikalac)

有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯乙酸酯(PGMEA)

酚醛清漆：群榮化學公司製 PSM4357

然後，以下述所示之條件進行蝕刻試驗，評價蝕刻耐性。評價結果如第 1 表所示。

[0520]

[蝕刻試驗]

蝕刻裝置：Samco International 公司製 RIE-10NR

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar 氣體流量:CF_4 氣體流量:O_2 氣體流量=50:5:5(sccm)

[蝕刻耐性之評價]

蝕刻耐性之評價係依以下步驟進行。

首先，除了使用酚醛清漆(群榮化學公司製 PSM4357)取代實施例 1 中使用的化合物(BiN-1)外，與實施例 1 同樣的條件製作酚醛清漆之下層膜。然後，以此酚醛清漆之下層膜為對象，進行上述蝕刻試驗，測量此時之蝕刻速度。

其次，以實施例 1 及比較例 1 之下層膜為對象，同樣進行前述蝕刻試驗，測量此時之蝕刻速度。

然後，以酚醛清漆之下層膜的蝕刻速度為基準，使用以下評價基準評價蝕刻耐性。

[評價基準]

S：相較於酚醛清漆之下層膜，蝕刻速度為未達-15%

A：相較於酚醛清漆之下層膜，蝕刻速度為-15%～未達-10%

B：相較於酚醛清漆之下層膜，蝕刻速度為-10%～+5%

C：相較於酚醛清漆之下層膜，蝕刻速度為超過+5%

[0521]

【表7】

	下層膜形成材料(質量份)	溶劑(質量份)	酸產生劑(質量份)	交聯劑(質量份)	溶解性評價	蝕刻耐性之評價
實施例1	BiN−1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例2	BiP−1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例3	BiN−2 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例4	BiN−3 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例5	BiN−4 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例6	BiP−2 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例7	BiP−3 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	S
實施例8	BiP−4 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	S
實施例9	P−1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例10	P−2 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	A
實施例11	XBiN−1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	S
實施例12	XBiN−2 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	S
實施例13	XBiN−3 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	S
實施例14	P−3 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	B
實施例15	P−4 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	B
比較例1	CR−1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0. 5)	Nikalac (0. 5)	A	C

[0522]

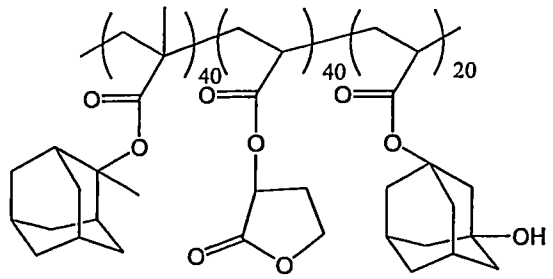
[實施例 16～30]

其次，將含有 BiN-1、BiP-1、BiN-2、BiN-3、BiN-4、BiP-2、BiP-3、BiP-4、P-1、P-2、XBiN-1、XBiN-2、XBiN-3、P-3 或、P-4 之微影用下層膜形成材料的各溶液塗佈於膜厚 300nm 之 SiO_2 基板上，藉由 240℃下烘烤 60 秒鐘、進一步於 400℃烘烤 120 秒鐘，形成膜厚 70nm 的下層膜。此下層膜上塗佈 ArF 用阻劑溶液，藉由 130℃下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 140nm 的光阻層。又，作為 ArF 阻劑溶液，使用調配有下述式(11)之化合物：5 質量份、三苯基銕九氟甲烷磺酸鹽：1 質量份、三丁基胺：2 質量份、及 PGMEA：92 質量份而調製者。

式(11)之化合物係將 2-甲基-2-甲基丙烯醯氧基金剛烷 4.15g、甲基丙烯醯氧基-γ-丁內酯 3.00g、3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯 2.08g、偶氮雙異丁腈 0.38g 溶解於四氫呋喃 80mL，作為反應溶液。將此反應溶液在氮環境下，使反應溫度保持於 63℃，使聚合 22 小時後，將反應溶液滴下至 400mL 之 n-己烷中。使如此所得之生成樹脂凝固純化，生成的白色粉末進行過濾，減壓下於 40℃乾燥一晚而得。

[0523]

【化222】



(11)

[0524] 前述式(11)中，40、40、20係表示各構成單位的比率者，並非表示嵌段共聚物者。

[0525] 其次，使用電子束描繪裝置(ELIONIX公司製；ELS-7500，50keV)，使光阻層曝光，於115℃烘烤90秒(PEB)，以2.38質量%氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液顯影60秒，獲得正型阻劑圖型。

[0526] 觀察製得之55nmL/S(1：1)及80nmL/S(1：1)之阻劑圖型之形狀及缺陷的結果如表8所示。

[0527]

[比較例2]

除未形成下層膜外，與實施例16同樣，於SiO_2基板上直接形成光阻層，獲得正型阻劑圖型。結果如表8所示。

[0528]

【表8】

	下層膜形成材料	解析性 (nmL／S)	感度 (μ C／cm^2)	解析後之阻劑圖型形狀
實施例16	實施例1記載者	55	10	良好
實施例17	實施例2記載者	55	10	良好
實施例18	實施例3記載者	55	10	良好
實施例19	實施例4記載者	55	10	良好
實施例20	實施例5記載者	55	10	良好
實施例21	實施例6記載者	55	10	良好
實施例22	實施例7記載者	55	10	良好
實施例23	實施例8記載者	55	10	良好
實施例24	實施例9記載者	55	10	良好
實施例25	實施例10記載者	55	10	良好
實施例26	實施例11記載者	55	10	良好
實施例27	實施例12記載者	55	10	良好
實施例28	實施例13記載者	55	10	良好
實施例29	實施例14記載者	55	10	良好
實施例30	實施例15記載者	55	10	良好
比較例2	無	80	26	不良

[0529] 由表 7 確認，使用本實施形態之化合物的 BiN-1、BiP-1、BiN-2、BiN-3、BiN-4、BiP-2、BiP-3、BiP-4、P-1、P-2、XBiN-1、XBiN-2、XBiN-3、P-3、P-4 的實施例 1～15，其溶解度及蝕刻耐性之任一方面均良好。然而，使用 CR-1(酚改質二甲基萘甲醛樹脂)的比較例 1，其蝕刻耐性不良。

又，實施例 16～30 中確認顯影後之阻劑圖型形狀良好，也未看見缺陷。相較於省略下層膜之形成的比較例 2 時，也確認解析性及感度更優異。

由顯影後之阻劑圖型形狀之差異顯示實施例 16～30 中使用的微影用下層膜形成材料與阻劑材料之密著性佳。

[0530]

[實施例 31～45]

將實施例 1～15 之微影用下層膜形成材料溶液塗佈於膜厚 300nm 之 SiO_2 基板上，藉由 240℃下烘烤 60 秒鐘、進一步於 400℃烘烤 120 秒鐘，形成膜厚 80nm 的下層膜。此下層膜上塗佈含矽中間層材料，藉由 200℃下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 35nm 之中間層膜。進一步，在此中間層膜上塗佈前述 ArF 用阻劑溶液，藉由於 130℃烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 150nm 的光阻層。又，作為含矽中間層材料，使用日本特開 2007-226170 號公報<合成例 1>所記載之含有矽原子的聚合物。

其次，使用電子束描繪裝置(ELIONIX 公司製；ELS-7500，50keV)，將光阻層進行遮罩曝光，於 115℃烘烤 90 秒(PEB)，以 2.38 質量%氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液顯影 60 秒，獲得 55nmL/S(1：1)之正型阻劑圖型。

然後，使用 Samco International 公司製 RIE-10NR，以所得之阻劑圖型作為遮罩，進行含矽中間層膜(SOG)之乾蝕刻加工，接著，依序進行以所得之含矽中間層膜圖型為遮罩之下層膜之乾蝕刻加工，及以所得之下層膜圖型為

遮罩之 SiO_2 膜之乾蝕刻加工。

[0531] 各自之蝕刻條件如下述所示。

對阻劑圖型之阻劑中間層膜的蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：1min

蝕刻氣體

Ar 氣體流量:CF_4 氣體流量:O_2 氣體流量=50:8:2(sccm)

對阻劑中間膜圖型之阻劑下層膜之蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar 氣體流量:CF_4 氣體流量:O_2 氣體流量=50:5:5(sccm)

對阻劑下層膜圖型之 SiO_2 膜之蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar氣體流量:C_5F_{12}氣體流量:C_2F_6氣體流量:O_2氣體流量

=50：4：3：1(sccm)

[0532]

[評價]

使用(股)日立製作所製電子顯微鏡(S-4800)觀察如上

述所得之圖型剖面(蝕刻後之 SiO_2 膜的形狀)時，確認使用本實施形態之下層膜的實施例，在多層阻劑加工之蝕刻後之 SiO_2 膜的形狀為矩形，也無缺陷，為良好狀態。

[0533]

[實施例 46～60]

將與實施例 1～15 之微影用下層膜形成材料同組成的光學元件形成組成物溶液塗佈於膜厚 300nm 之 SiO_2 基板上，藉由 260℃下烘烤 300 秒鐘，形成膜厚 100nm 的光學元件形成膜。

其次，使用 J.A. Woollam Japan 公司製 真空紫外域多入射角分光橢圓測厚儀(VUV-VASE)，進行 633nm 之波長中之折射率及透明性試驗，依據以下基準，評價折射率及透明性。

[折射率之評價基準]

A：折射率為 1.60 以上

C：折射率未達 1.60 未達

[透明性之評價基準]

A：吸光常數未達 0.03

C：吸光常數為 0.03 以上

其結果確認實施例 46～60 之任一，折射率為 A 的評價、透明性為 A 的評價，可作為光學元件形成組成物使用。

[0534] 如上述，本發明不限定於前述實施形態及實施例者，只要不超脫該重要技術特徵的範圍內，可施予適

宜變更。

[0535] 本實施形態之化合物及樹脂，對安全溶劑之溶解性高，且耐熱性及蝕刻耐性良好，本實施形態之阻劑組成物可提供良好的阻劑圖型形狀。

又，可適用濕式製程，可實現耐熱性及蝕刻耐性優異之光阻下層膜形成用的化合物、樹脂及微影用膜形成組成物。然後，此微影用膜形成組成物係因使用耐熱性高、溶劑溶解性也高，具有特定結構的化合物或樹脂，因此，可形成高溫烘烤時之膜的劣化被抑制，對於氧電漿蝕刻等之蝕刻耐性也優異的阻劑及下層膜。此外，形成下層膜的情形，與阻劑層之密著性也優異，故可形成優異的阻劑圖型。

此外，因折射率高、且藉由低溫～高溫處理，而抑制著色，故也可作為各種光學元件形成組成物使用。

因此，本發明例如可在電氣用絕緣材料、阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷電路板用接著劑、電氣機器·電子機器·產業機器等所搭載的電氣用層合板、電氣機器·電子機器·產業機器等所搭載之預浸體之基質樹脂、增層(build-up)層合板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種塗佈劑、接著劑、半導體用之塗佈劑、半導體用之阻劑用樹脂、下層膜形成用樹脂、薄膜狀、薄片狀使用外，也可廣泛有效地用於塑料透鏡(稜鏡透鏡、雙凸透鏡、微透鏡、菲涅耳透鏡、視角控制透鏡、對比提昇透鏡等)、相位差薄膜、電磁波遮蔽用

薄膜、稜鏡、光纖、可撓性的印刷配線用阻焊劑、抗電鍍劑、多層印刷電路板用層間絕緣膜、感光性光波導等之光學元件等。

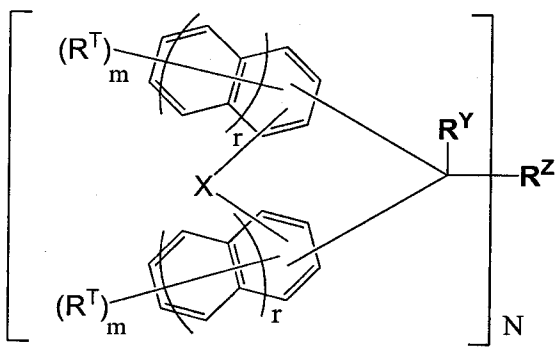
特別是本發明特別可有效地利用於微影用阻劑、微影用下層膜及多層阻劑用下層膜及光學元件之領域中。

[0536] 參照於 2015 年 12 月 25 日提出申請之日本國專利申請案 2015-254433 號所揭示的全部，被納入本說明書中。

又，說明書所記載之全部的文獻、專利申請及技術規格係參照各自文獻、專利申請及技術規格而納入者，具體上，與各自記載的情形同等程度，以參照納入本說明書中。

申請專利範圍

1.一種化合物，其係以下述式(0)表示，



(0)

(式(0)中，R^Y 為甲基或苯基，

R^Z 為聯苯基或環己基苯基，

R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

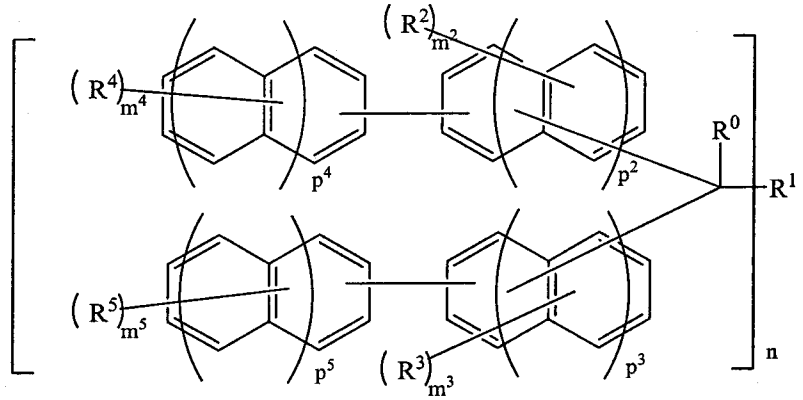
X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1 或 2 之整數，在此，N 為 2 之整數的情形，N 個[ ]內的結構式可相同或相異，

r 各自獨立為 1 之整數)。

2.一種下述式(1)表示之化合物，



(1)

(式(1)中，R^0為甲基或苯基，

R^1係聯苯基或環己基苯基，

R^2～R^5各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^2～R^5之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

m^2及 m^3各自獨立為 0～8 之整數，

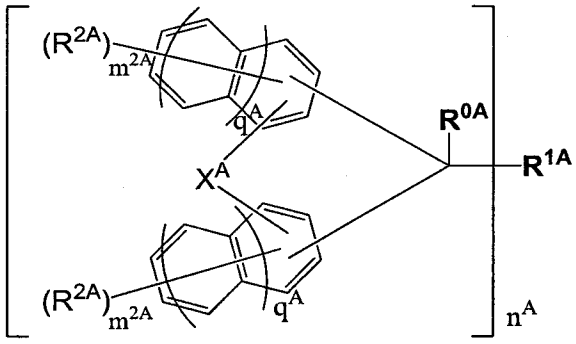
m^4及 m^5各自獨立為 0～9 之整數，

但是 m^2、m^3、m^4及 m^5係不同時為 0 者，

n 為 1 或 2 之整數，在此，n 為 2 之整數的情形，n 個[ ]內的結構式可相同或相異，

p^2～p^5各自獨立為 0)。

3.如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中以前述式(0)表示之化合物為下述式(2)表示之化合物，



(2)

(式(2)中，R^{0A}係甲基或苯基，

R^{1A}係聯苯基或環己基苯基，

R^{2A}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A}之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

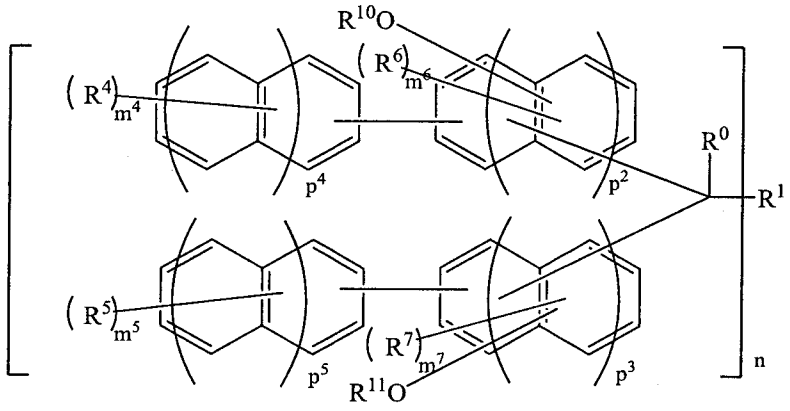
n^A係與前述 N 同義，在此，n^A為 2 之整數的情形，n^A個[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A}各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個的 m^{2A}係 1～7 之整數，

q^A各自獨立為 1)。

4.如申請專利範圍第 2 項之化合物，其中以前述式(1)表示之化合物為下述式(1-1)表示之化合物，



(1－1)

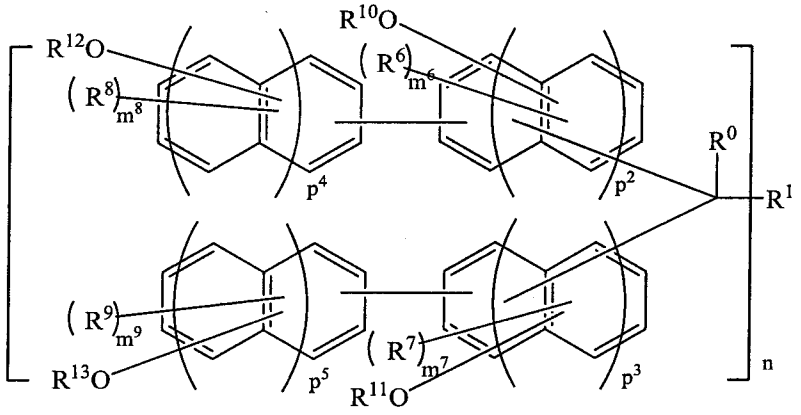
(式(1-1)中，R^0、R^1、R^4、R^5、n、p^2～p^5、m^4 及 m^5 係前述同義，

R^6～R^7 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、巰基，

R^{10}～R^{11} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^6 及 m^7 各自獨立為 0～7 之整數)。

5.如申請專利範圍第 4 項之化合物，其中以前述式(1-1)表示之化合物為下述式(1-2)表示之化合物，



(1－2)

(式(1-2)中，R^0、R^1、R^6、R^7、R^{10}、R^{11}、n、p^2～

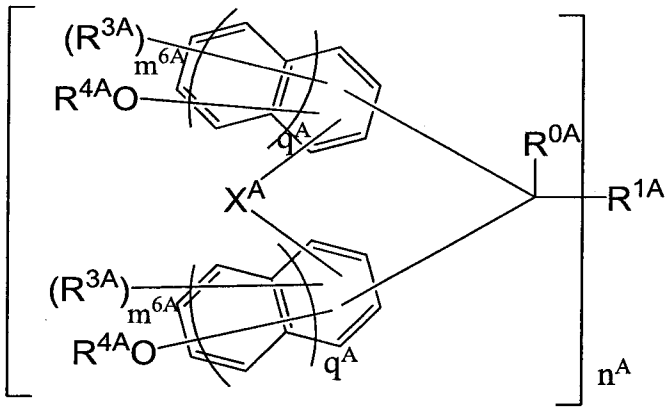
p^5、m^6 及 m^7 係與前述同義，

R^8～R^9 係與前述 R^6～R^7 同義，

R^{12}～R^{13} 係與前述 R^{10}～R^{11} 同義，

m^8 及 m^9 各自獨立為 0～8 之整數)。

6.如申請專利範圍第 3 項之化合物，其中前述式(2)表示之化合物為下述式(2-1)表示之化合物，



(2－1)

(式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A 及 X^A 係與在前述式(2)所說明者同義，

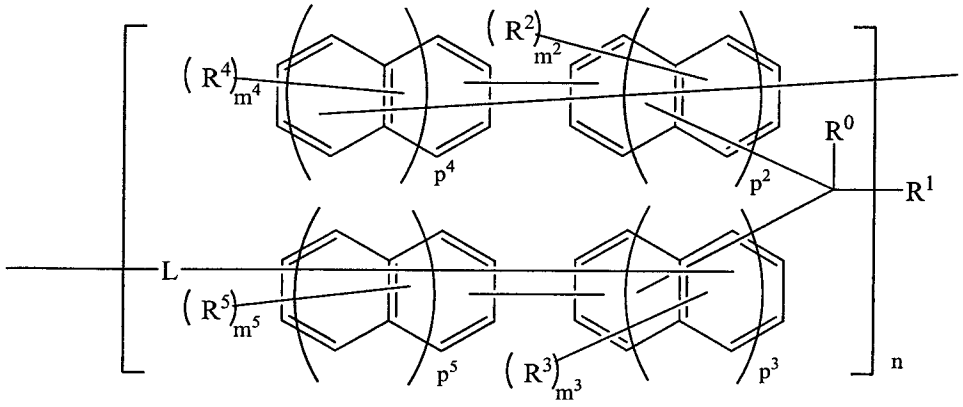
R^{3A} 各自獨立為鹵素原子、碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基，

R^{4A} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^{6A} 各自獨立為 0～5 之整數)。

7.一種樹脂，其係將如申請專利範圍第 1 項之化合物作為單體而得。

8.一種樹脂，其係具有下述式(3)表示之結構，



(3)

(式(3)中，L 係碳數 1～30 之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵，

R^0 為甲基或苯基，

R^1 係聯苯基或環己基苯基，

R^2～R^5 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^2～R^5 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

m^2 及 m^3 各自獨立為 0～8 之整數，

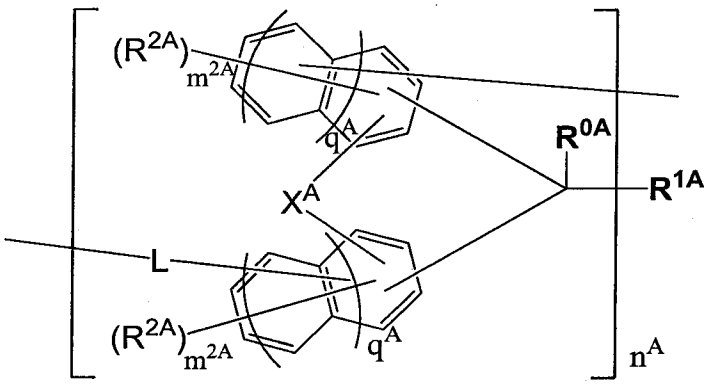
m^4 及 m^5 各自獨立為 0～9 之整數，

但是 m^2、m^3、m^4 及 m^5 係不同時為 0，

n 為 1 或 2 之整數，在此，n 為 2 之整數的情形，n 個[ ]內的結構式可相同或相異，

p^2～p^5 各自獨立為 0)。

9.一種樹脂，其係具有下述式(4)表示之結構，



(4)

(式(4)中，L 係碳數 1～30 之直鏈狀或分枝狀之伸烷基或單鍵，

R^{0A} 為甲基或苯基，

R^{1A} 係聯苯基或環己基苯基，

R^{2A} 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A} 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

n^A 為 1 或 2 之整數，在此，n^A 為 2 之整數的情形，n^A 個[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A} 各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個之 m^{2A} 係 1～6 之整數，

q^A 各自獨立為 1)。

10.一種組成物，其係含有選自由如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之化合物及如申請專利範圍第 7～9 項中

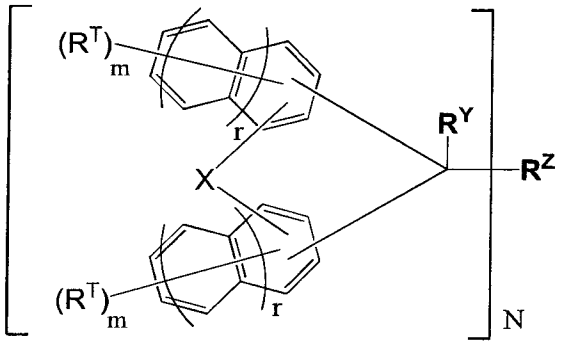
任一項之樹脂所成群之 1 種以上。

11.如申請專利範圍第 10 項之組成物，其係進一步含有溶劑。

12.如申請專利範圍第 10 項之組成物，其係進一步含有酸產生劑。

13.如申請專利範圍第 10 項之組成物，其係進一步含有酸交聯劑。

14.一種組成物之使用，其係用於形成下層膜，含有選自由下述式(0)、下述式(2)及下述式(2-1)之任一表示的化合物、如申請專利範圍第 2～5 項中任一項之化合物及以下述式(0)表示之化合物作為單體所得的樹脂，及如申請專利範圍第 8 及 9 項中任一項的樹脂所構成群之一種以上，



(0)

(式(0)中，R^Y 為甲基或苯基，

R^Z 為聯苯基或環己基苯基，

R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30

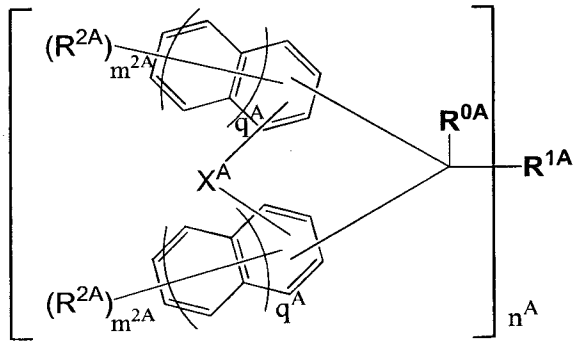
之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1 或 2 之整數，在此，N 為 2 之整數的情形，N 個[ ]內的結構式可相同或相異，

r 各自獨立為 1 之整數)



(2)

(式(2)中，R^{0A}係甲基或苯基，

R^{1A}係聯苯基或環己基苯基，

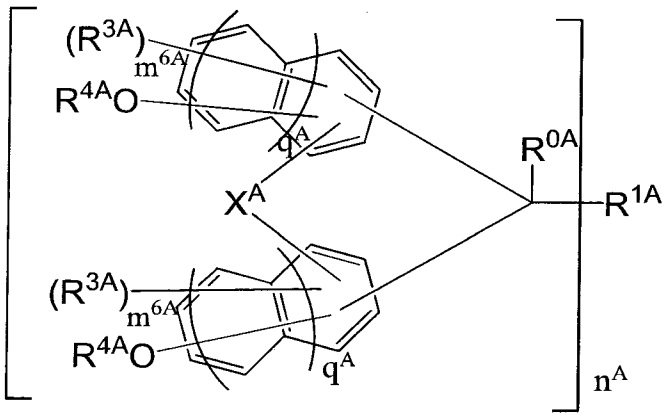
R^{2A}各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A}之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

n^A 係與前述 N 同義，在此，n^A 為 2 之整數的情形，n^A 個[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A} 各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個的 m^{2A} 係 1～7 之整數，

q^A 各自獨立為 1)



(2－1)

(式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A 及 X^A 係與在前述式(2)所說明者同義，

R^{3A} 各自獨立為鹵素原子、碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基，

R^{4A} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^{6A} 各自獨立為 0～5 之整數)。

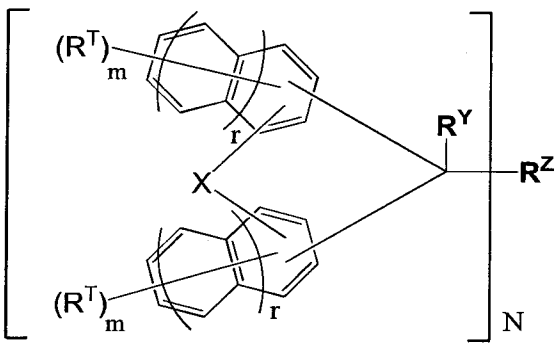
15.如申請專利範圍第 10～13 項中任一項之組成物，其係用於形成光學零件。

16.一種阻劑圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

於基板上使用如申請專利範圍第 10～13 項中任一項之組成物形成光阻層後，對於前述光阻層之特定區域照射輻射線，進行顯影的步驟。

17.一種阻劑圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

於基板上使用含有選自由下述式(0)、下述式(2)及下述式(2-1)之任一表示的化合物、如申請專利範圍第 2～5 項中任一項之化合物及以下述式(0)表示之化合物作為單體所得的樹脂，及如申請專利範圍第 8 及 9 項中任一項的樹脂所構成群之一種以上的組成物形成下層膜，在前述下層膜上形成至少 1 層的光阻層後，對於前述光阻層之特定區域照射輻射線，進行顯影的步驟，



(0)

(式(0)中，R^Y 為甲基或苯基，

R^Z 為聯苯基或環己基苯基，

R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或

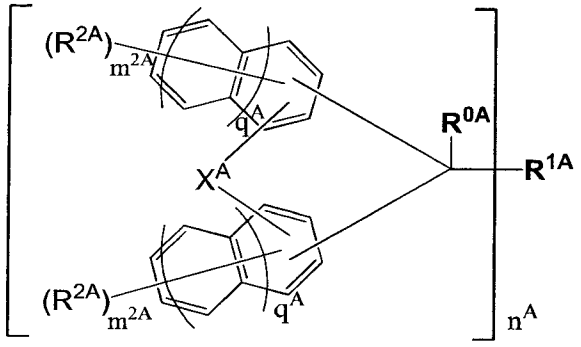
羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1 或 2 之整數，在此，N 為 2 之整數的情形，N 個[ ]內的結構式可相同或相異，

r 各自獨立為 1 之整數)



(2)

(式(2)中，R^{0A} 係甲基或苯基，

R^{1A} 係聯苯基或環己基苯基，

R^{2A} 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A} 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

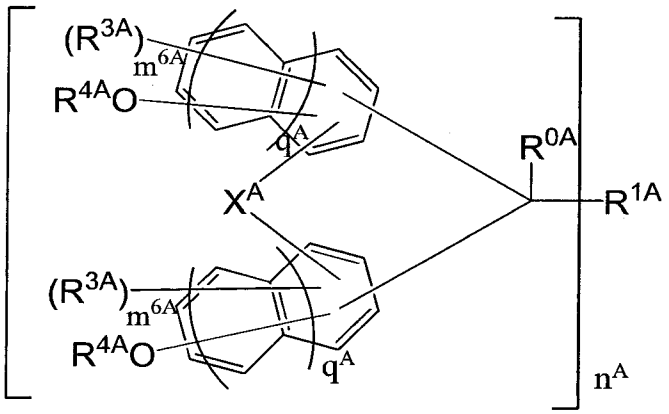
n^A 係與前述 N 同義，在此，n^A 為 2 之整數的情形，

n^A 個[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A} 各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個的 m^{2A} 係 1～7 之整數，

q^A 各自獨立為 1)



(2－1)

(式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A 及 X^A 係與在前述式(2)所說明者同義，

R^{3A} 各自獨立為鹵素原子、碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基，

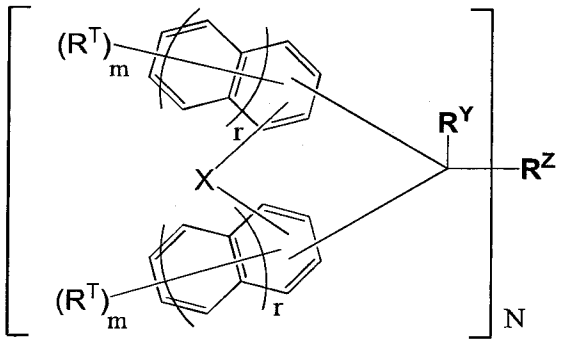
R^{4A} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^{6A} 各自獨立為 0～5 之整數)。

18.一種電路圖型之形成方法，其係包含以下的步驟：

其係於基板上使用含有選自由下述式(0)、下述式(2)及下述式(2-1)之任一表示的化合物、如申請專利範圍第 2～5 項中任一項之化合物、及以下述式(0)表示之化合物作

為單體所得的樹脂、及如申請專利範圍第 8 及 9 項中任一項的樹脂所構成群之一種以上的組成物形成下層膜，在前述下層膜上使用阻劑中間層膜材料，形成中間層膜，在前述中間層膜上形成至少 1 層之光阻層後，對於前述光阻層之特定區域照射輻射線，進行顯影形成阻劑圖型後，藉由以前述阻劑圖型作為遮罩，蝕刻前述中間層膜，以所得之中間層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻前述下層膜，以所得之下層膜圖型作為蝕刻遮罩，蝕刻基板，在基板上形成圖型的步驟，



(0)

(式(0)中，R^Y 為甲基或苯基，

R^Z 為聯苯基或環己基苯基，

R^T 各自獨立為可具有取代基之碳原子數 1～30 之烷基、可具有取代基之碳原子數 6～40 之芳基、可具有取代基之碳原子數 2～30 之烯基、可具有取代基之碳數 1～30 之烷氧基、鹵素原子、硝基、胺基、氰基、巰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，前述烷基、前述烯基及前述芳基可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵，在此，R^T 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之

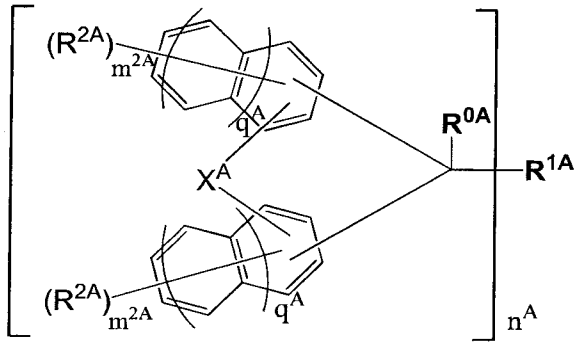
基，

X 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m 各自獨立為 0～9 之整數，在此，m 之至少 1 個為 1～9 之整數，

N 為 1 或 2 之整數，在此，N 為 2 之整數的情形，N 個[ ]內的結構式可相同或相異，

r 各自獨立為 1 之整數)



(2)

(式(2)中，R^{0A} 係甲基或苯基，

R^{1A} 係聯苯基或環己基苯基，

R^{2A} 各自獨立為碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、碳數 2～30 之烯基、鹵素原子、氰基、羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，在此，R^{2A} 之至少 1 個為羥基或羥基之氫原子經酸解離性基取代之基，

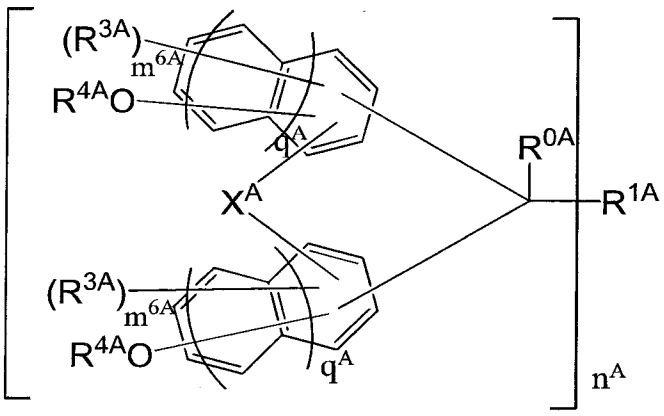
n^A 係與前述 N 同義，在此，n^A 為 2 之整數的情形，n^A 個[ ]內的結構式可相同或相異，

X^A 表示氧原子、硫原子或無交聯，

m^{2A} 各自獨立為 0～7 之整數，但是至少 1 個的 m^{2A}

係 1～7 之整數，

q^A 各自獨立為 1)



(2－1)

(式(2-1)中，R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A 及 X^A 係與在前述式(2)所說明者同義，

R^{3A} 各自獨立為鹵素原子、碳數 1～30 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基、碳數 6～30 之芳基、或碳數 2～30 之烯基，

R^{4A} 各自獨立為氫原子或酸解離性基，

m^{6A} 各自獨立為 0～5 之整數)。