(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6573217号
(P6573217)

(45)発行日　令和1年9月11日(2019.9.11)　(24)登録日　令和1年8月23日(2019.8.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 39/15	(2006.01)	C07C	39/15	CSP
C07C 37/72	(2006.01)	C07C	37/72	
C08G 8/20	(2006.01)	C08G	8/20	Z
C08G 8/04	(2006.01)	C08G	8/04	
G03F 7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503

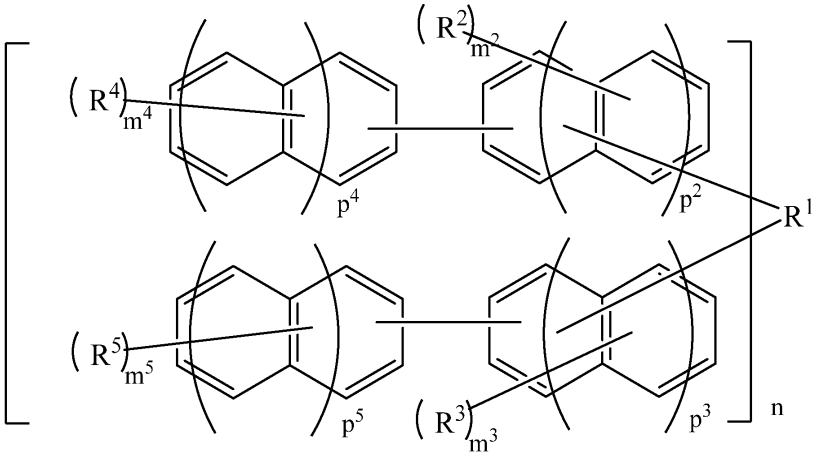
請求項の数 19　(全 69 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-507846(P2016-507846)
(86)(22)出願日　平成27年3月13日(2015.3.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2015/057471
(87)国際公開番号　WO2015/137486
(87)国際公開日　平成27年9月17日(2015.9.17)
審査請求日　平成30年1月12日(2018.1.12)
(31)優先権主張番号　特願2014-50768(P2014-50768)
(32)優先日　平成26年3月13日(2014.3.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦
(72)発明者　牧野嶋　高史
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内
(72)発明者　越後　雅敏
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】化合物、樹脂、リソグラフィー用下層膜形成材料、リソグラフィー用下層膜、パターン形成方法、及び化合物又は樹脂の精製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される、化合物。
【化１】



（１）

（式（１）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であって、かつ、R^A-R^Bで表される基であり、ここで、当該R^Aはメチン基であり、当該R^Bは炭素数が７以上のアリール基

であり、R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は水酸基であり、ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基であり、m^2及びm^3は、各々独立して０～６の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～７の整数であり、ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～７の整数であり、ｎは、１であり、p^2～p^5は各々独立して０～１の整数である。）

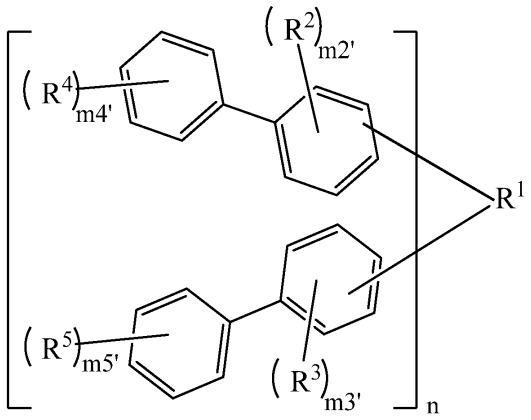
【請求項２】

R^2の少なくとも１つ及び／又はR^3の少なくとも１つが水酸基である、請求項１に記載の化合物。

【請求項３】

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

【化２】



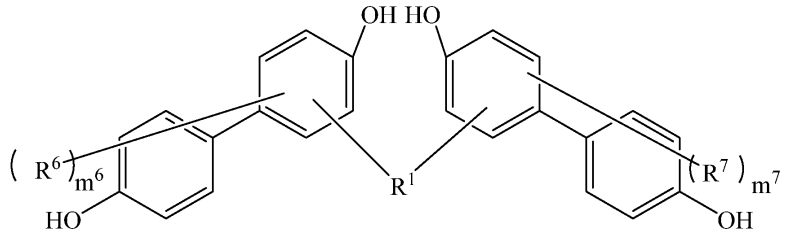
（１ａ）

（式（１ａ）中、R^1～R^5及びｎは、前記式（１）で説明したものと同義であり、$m^{2'}$及び$m^{3'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は各々独立して０～５の整数であり、ここで、$m^{4'}$及び$m^{5'}$の少なくとも１つは１～５の整数である。）

【請求項４】

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

【化３】



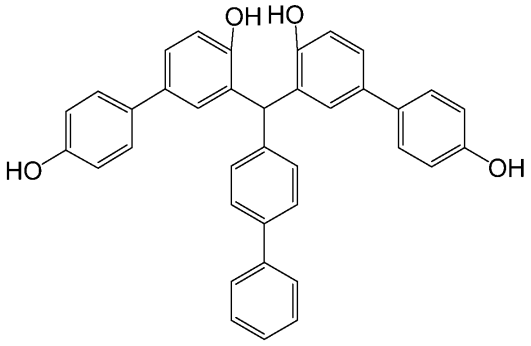
（１ｂ）

（式（１ｂ）中、R^1は前記式（１）で説明したものと同義であり、R^6及びR^7は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は水酸基であり、m^6及びm^7は、各々独立して０～７の整数である。）

【請求項５】

前記式（１ｂ）で表される化合物が、下記式（ＢｉＦ－１）で表される、請求項４に記載の化合物。

【化４】



（ＢｉＦ－１）

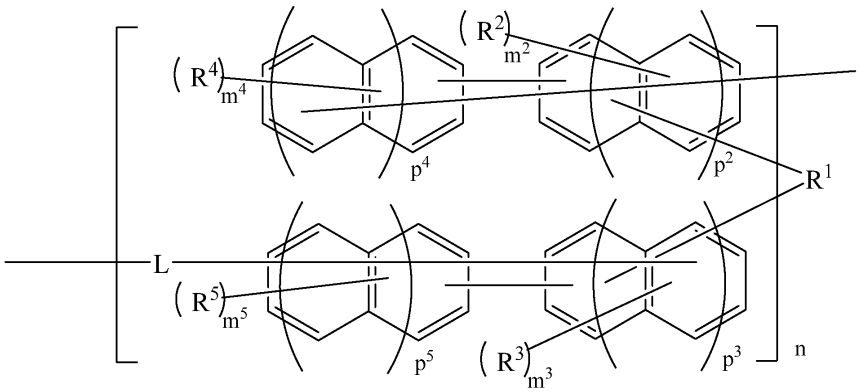
【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の化合物をモノマーとして得られる、樹脂。

【請求項７】

下記式（２）で表される構造を有する、樹脂。

【化５】



（２）

（式（２）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であって、かつ、R^A－R^Bで表される基であり、ここで、当該R^Aはメチン基であり、当該R^Bは炭素数が７以上のアリール基であり、R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は水酸基であり、ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基であり、Ｌは、単結合又は炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、m^2及びm^3は、各々独立して０～６の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～７の整数であり、ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～７の整数であり、p^2～p^5は各々独立して０～１の整数であり、ここで、前記ｎは１である。）

【請求項８】

請求項１～５のいずれか１項に記載の化合物を含有する、リソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項９】

請求項６又は７記載の樹脂を含有する、リソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項１０】

有機溶媒をさらに含有する、請求項８又は９に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項１１】

酸発生剤をさらに含有する、請求項８～１０のいずれか１項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

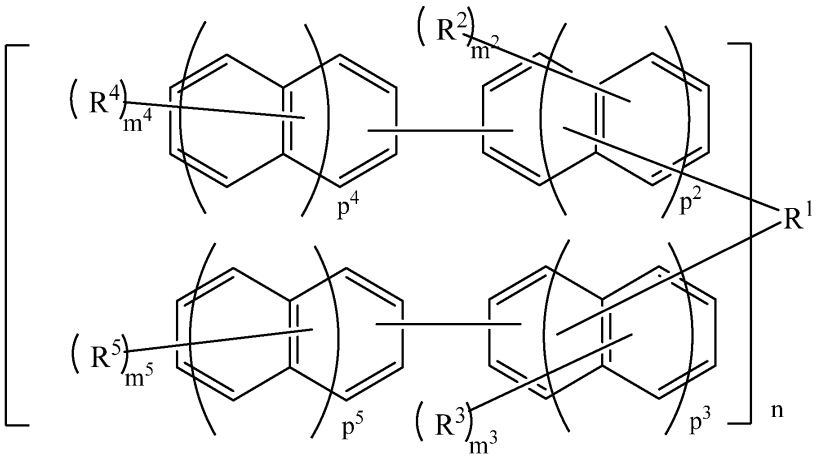
【請求項１２】

架橋剤をさらに含有する、請求項８～１１のいずれか１項に記載のリソグラフィー用下

層膜形成材料。
【請求項１３】
請求項８～１２のいずれか１項に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されるリソグラフィー用下層膜。
【請求項１４】
基板上に、請求項８～１２のいずれか１項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ａ－１）と、
前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ａ－２）と、
前記工程（Ａ－２）の後、該フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行う工程（Ａ－３）と、
を有する、レジストパターン形成方法。
【請求項１５】
基板上に、請求項８～１２のいずれか１項に記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ｂ－１）と、
前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（Ｂ－２）と、
前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ｂ－３）と、
前記工程（Ｂ－３）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成する工程（Ｂ－４）と、
前記工程（Ｂ－４）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（Ｂ－５）と、
を有する、回路パターン形成方法。
【請求項１６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の化合物、又は、請求項６又は７に記載の樹脂の精製方法であって、
水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む、精製方法。
【請求項１７】
前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸水溶液である、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液である、請求項１６に記載の精製方法。
【請求項１８】
前記水と任意に混和しない有機溶媒が、トルエン、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである、請求項１６又は１７に記載の精製方法。
【請求項１９】
前記溶液と酸性の水溶液とを接触させて抽出する工程の後、さらに水による抽出処理を行う工程を含む、請求項１６～１８のいずれか１項に記載の精製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、特定の構造を有する化合物又は樹脂に関する。また、該化合物又は樹脂を含有するリソグラフィー用下層膜形成材料、該材料から得られるリソグラフィー用下層膜及び該材料を用いるパターン形成方法に関する。さらに、該化合物又は樹脂の精製方法に関する。
【背景技術】

【０００２】
半導体デバイスの製造において、フォトレジスト材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、ＬＳＩの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。現在の汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。
【０００３】
レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源は、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）からＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）へと短波長化されている。しかしながら、レジストパターンの微細化が進むにつれ、解像度の問題又は現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれるようになる。このような要望に対して、単にレジストの薄膜化を行うと、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってくる。
【０００４】
現在、このようなプロセス用のレジスト下層膜として、種々のものが知られている。例えば、従来のエッチング速度の速いレジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有する多層レジストプロセス用下層膜形成材料が提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜も挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、特定の繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献２参照）。さらに、半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜も挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献３参照）。
【０００５】
一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたＣＶＤによって形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。しかしながら、プロセス上の観点から、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。
【０００６】
また、本発明者らは、光学特性及びエッチング耐性に優れるとともに、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構成単位を含むナフタレンホルムアルデヒド重合体及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物を提案している（例えば、特許文献４及び５を参照）。
【０００７】
なお、３層プロセスにおけるレジスト下層膜の形成において用いられる中間層の形成方法に関しては、例えば、シリコン窒化膜の形成方法（例えば、特許文献６参照）や、シリコン窒化膜のＣＶＤ形成方法（例えば、特許文献７参照）が知られている。また、３層プロセス用の中間層材料としては、シルセスキオキサンベースの珪素化合物を含む材料が知られている（例えば、特許文献８及び９参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００８】
【特許文献１】特開２００４－１７７６６８号公報
【特許文献２】特開２００４－２７１８３８号公報
【特許文献３】特開２００５－２５０４３４号公報
【特許文献４】国際公開第２００９／０７２４６５
【特許文献５】国際公開第２０１１／０３４０６２
【特許文献６】特開２００２－３３４８６９号公報
【特許文献７】国際公開第２００４／０６６３７７
【特許文献８】特開２００７－２２６１７０号公報
【特許文献９】特開２００７－２２６２０４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
上述したように、従来数多くのリソグラフィー用下層膜形成材料が提案されているが、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが適用可能な高い溶媒溶解性を有するのみならず、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。
【００１０】
本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、フォトレジスト下層膜を形成する際に、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる、化合物、樹脂、リソグラフィー用下層膜形成材料、リソグラフィー用下層膜を提供することを目的とする。また、本発明は、パターン形成方法、当該化合物又は樹脂の精製方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する化合物又は樹脂を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。
【００１２】
すなわち、本発明は、次のとおりである。
［１］
下記式（１）で表される、化合物。
【化１】



（１）

（式（１）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であり、R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^4の

少なくとも１つ及び／又はＲ^{5}の少なくとも１つは水酸基及び／又はチオール基であり、ｍ^{2}及びｍ^{3}は、各々独立して０～８の整数であり、ｍ^{4}及びｍ^{5}は、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍ^{4}及びｍ^{5}の少なくとも１つは１～９の整数であり、ｎは、１～４の整数であり、ｐ^{2}～ｐ^{5}は各々独立して０～２の整数である。）

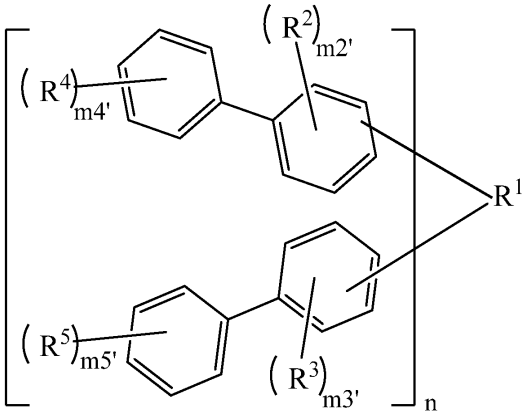
［２］

Ｒ^{2}の少なくとも１つ及び／又はＲ^{3}の少なくとも１つが水酸基及び／又はチオール基である、［１］に記載の化合物。

［３］

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

【化２】



（１ａ）

（式（１ａ）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}及びｎは、前記式（１）で説明したものと同義であり、ｍ^{2}'及びｍ^{3}'は各々独立して０～４の整数であり、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'は各々独立して０～５の整数であり、ここで、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'の少なくとも１つは１～５の整数である。）

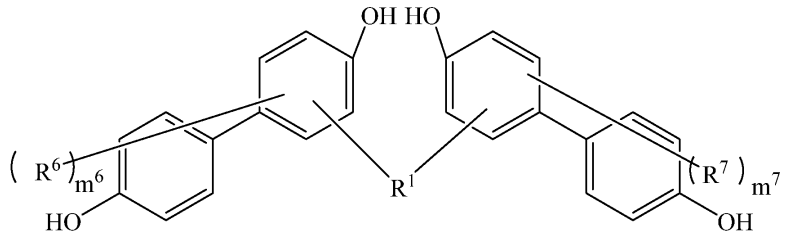
［４］

前記ｎが１であり、前記Ｒ^{1}が、Ｒ^{A}－Ｒ^{B}で表される基であり、ここで、当該Ｒ^{A}はメチン基であり、当該Ｒ^{B}は炭素数が７以上のアリール基である、［１］～［３］のいずれかに記載の化合物。

［５］

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

【化３】



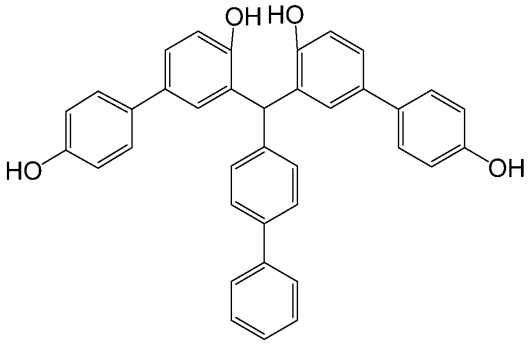
（１ｂ）

（式（１ｂ）中、Ｒ^{1}は前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ｍ^{6}及びｍ^{7}は、各々独立して０～７の整数である。）

［６］

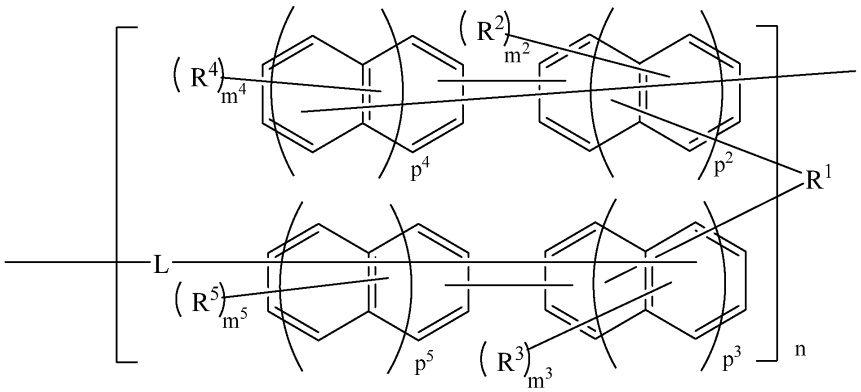
前記式（１ｂ）で表される化合物が、下記式（ＢｉＦ－１）で表される、［５］に記載の化合物。

【化４】



（ＢｉＦ－１）

［７］
［１］～［６］のいずれかに記載の化合物をモノマーとして得られる、樹脂。
［８］
下記式（２）で表される構造を有する、樹脂。
【化５】



（２）

（式（２）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であり、R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基であり、ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基及び／又はチオール基であり、Ｌは、単結合又は炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、m^2及びm^3は、各々独立して０～８の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～９の整数であり、ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～９の整数であり、ｎは、１～４の整数であり、p^2～p^5は各々独立して０～２の整数である。）
［９］
［１］～［６］のいずれかに記載の化合物を含有する、リソグラフィー用下層膜形成材料。
［１０］
［７］又は［８］記載の樹脂を含有する、リソグラフィー用下層膜形成材料。
［１１］
有機溶媒をさらに含有する、［９］又は［１０］に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。
［１２］
酸発生剤をさらに含有する、［９］～［１１］のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。
［１３］
架橋剤をさらに含有する、［９］～［１２］のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

［１４］
［９］～［１３］のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されるリソグラフィー用下層膜。
［１５］
基板上に、［９］～［１３］のいずれかに記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ａ－１）と、
前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ａ－２）と、
前記工程（Ａ－２）の後、該フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行う工程（Ａ－３）と、
を有する、レジストパターン形成方法。
［１６］
基板上に、［９］～［１３］のいずれかに記載の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ｂ－１）と、
前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（Ｂ－２）と、
前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ｂ－３）と、
前記工程（Ｂ－３）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成する工程（Ｂ－４）と、
前記工程（Ｂ－４）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（Ｂ－５）と、
を有する、回路パターン形成方法。
［１７］
［１］～［６］のいずれかに記載の化合物、又は、請求項７又は８に記載の樹脂の精製方法であって、
水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む、精製方法。
［１８］
前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸水溶液である、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液である、［１７］に記載の精製方法。
［１９］
前記水と任意に混和しない有機溶媒が、トルエン、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである、［１７］又は［１８］に記載の精製方法。
［２０］
前記溶液と酸性の水溶液とを接触させて抽出する工程の後、さらに水による抽出処理を行う工程を含む、［１７］～［１９］のいずれかに記載の精製方法。
【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れるフォトレジスト下層膜を形成するために有用なリソグラフィー用下層膜形成材料を実現することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という）について説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定され

ない。

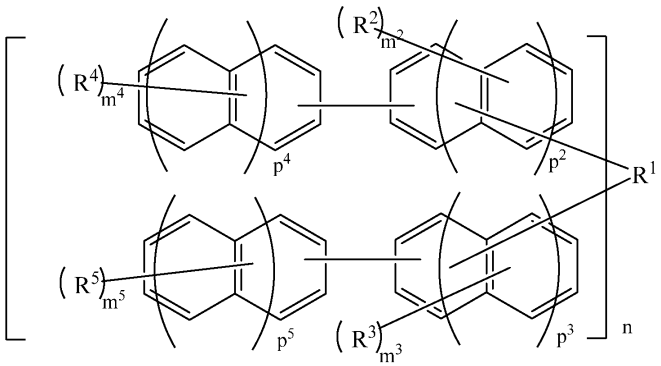
【００１５】

［化合物］

本実施形態の化合物は、下記式（１）で表される。本実施形態の化合物は、このように構成されているため、フォトレジスト下層膜を形成する際に、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。また、本実施形態の化合物は特定の構造を有するため、耐熱性が高く、炭素濃度が比較的に高く、酸素濃度が比較的に低く、溶媒溶解性も高い。そのため、本実施形態の化合物を用いることで、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらには、レジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを形成することができる。

【００１６】

【化６】



（１）

【００１７】

上記（１）式中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基である。本実施形態の化合物は、このR^1を介して各々の芳香環が結合した構成を有する。

R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基及び水酸基からなる群より選択される１価の基である。ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基及び／又はチオール基である。

m^2及びm^3は、各々独立して０～８の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～９の整数である。ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～９の整数である。すなわち、m^4及びm^5は、同時に０とはならない。

ｎは、１～４の整数である。

p^2～p^5は各々独立して０～２の整数である。

【００１８】

なお、前記２ｎ価の基とは、ｎ＝１のときには、炭素数１～３０のアルキレン基、ｎ＝２のときには、炭素数１～３０のアルカンテトライル基、ｎ＝３のときには、炭素数２～３０のアルカンヘキサイル基、ｎ＝４のときには、炭素数３～３０のアルカンオクタイル基のことを示す。前記２ｎ価の基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は環式炭化水素基を有するもの等が挙げられる。ここで、前記環式炭化水素基については、有橋環式炭化水素基も含まれる。また、前記２ｎ価の基は、炭素数６～３０の芳香族基を有していてもよい。

【００１９】

また、前記２ｎ価の基は、二重結合を有していてもよい。また、該基はヘテロ原子を有していてもよい。

【００２０】

本実施形態において、原料の入手性と耐熱性付与の観点から、前記ｎが１であり、前記R^1が、R^A-R^Bで表される基であり、ここで、当該R^Aはメチン基であり、当該R^B

は炭素数が７以上のアリール基であることが好ましい。炭素数が７以上のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フルオレン、トリフェニルメタン等が挙げられる。

一方、本実施形態において、昇華性の抑制と耐熱性の向上の観点からは、前記ｎが２～４の整数であることが好ましい。

【００２１】

上記式（１）で表される化合物は、比較的に低分子量ながらも、その構造の剛直さにより高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能である。また、比較的に低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、その段差の隅々まで均一に充填させることが容易である。その結果、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性が比較的に有利に高められうる。また、比較的に高い炭素濃度を有する化合物であることから、高いエッチング耐性をも付与される。ここで、本実施形態の化合物の分子量としては、５０００以下であることが好ましく、４０００以下がより好ましく、３０００以下がさらに好ましい。なお、上記分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【００２２】

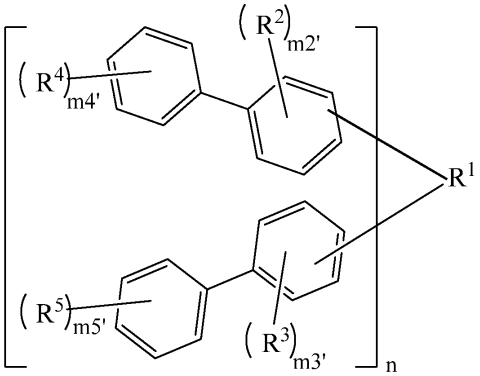
上記式（１）で表される化合物は、架橋のし易さと有機溶媒への溶解性の観点から、R^2の少なくとも１つ及び／又はR^3の少なくとも１つが水酸基及び／又はチオール基であることが好ましい。

【００２３】

また、上記式（１）で表される化合物は、原料の供給性の観点から、下記式（１ａ）で表される化合物であることがより好ましい。

【００２４】

【化７】



（１ａ）

【００２５】

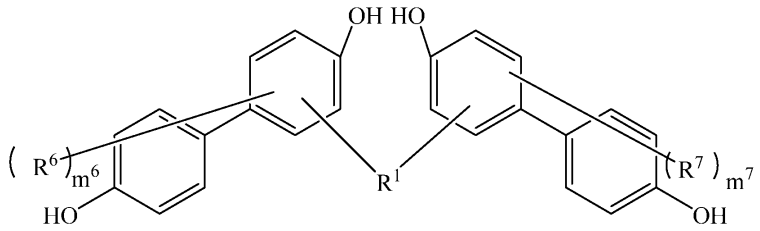
上記式（１ａ）中、R^1～R^5及びｎは、上記式（１）で説明したものと同義である。$m^{2'}$及び$m^{3'}$は各々独立して０～４の整数であり、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は各々独立して０～５の整数である。ここで、$m^{4'}$及び$m^{5'}$の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、$m^{4'}$及び$m^{5'}$は、同時に０とはならない。

【００２６】

上記式（１ａ）で表される化合物は、有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１ｂ）で表される化合物であることがさらに好ましい。

【００２７】

【化８】



（１ｂ）

【００２８】

上記式（１ｂ）中、Ｒ^{1}は、上記式（１）で説明したものと同義である。

Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基である。

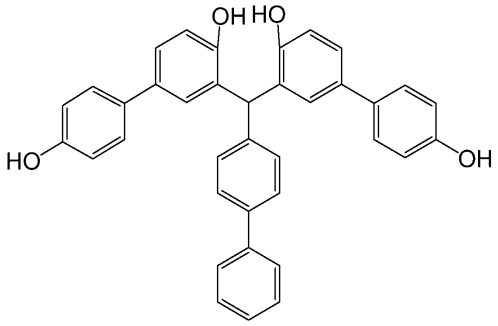
ｍ^{6}及びｍ^{7}は、各々独立して０～７の整数である。

【００２９】

上記式（１ｂ）で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（ＢｉＦ－１）で表される化合物であることがよりさらに好ましい。

【００３０】

【化９】



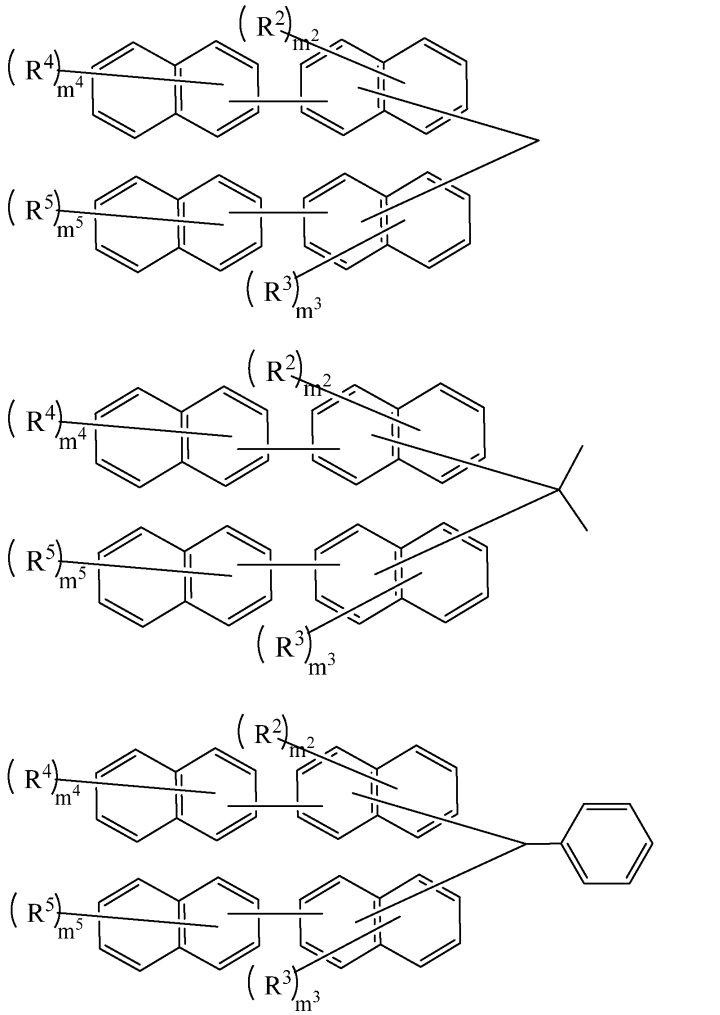
（ＢｉＦ－１）

【００３１】

以下に、上記式（１）で表される化合物の具体例を示すが、ここで列挙した限りではない。

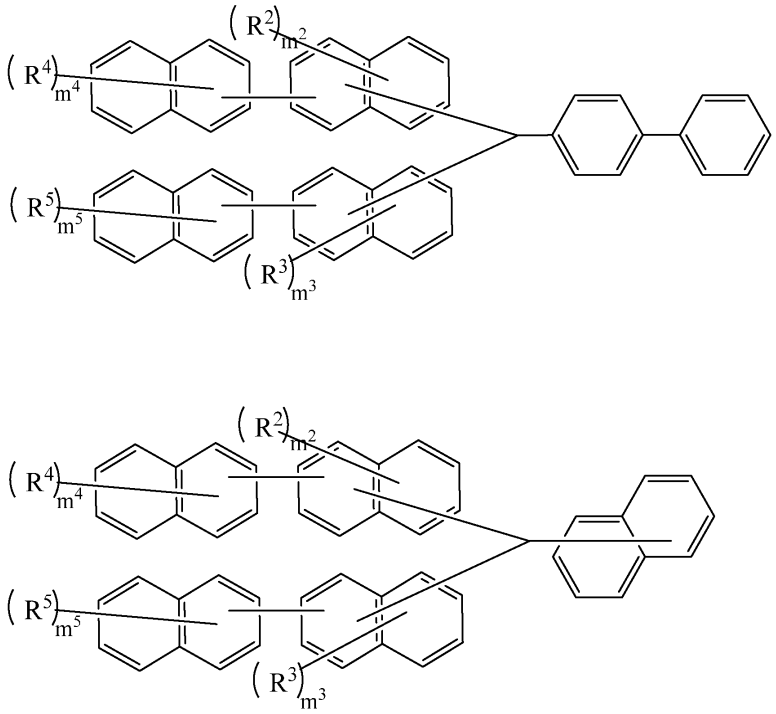
【００３２】

【化１０】



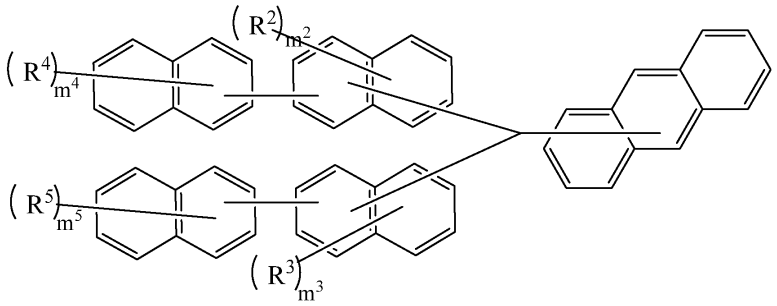
【００３３】

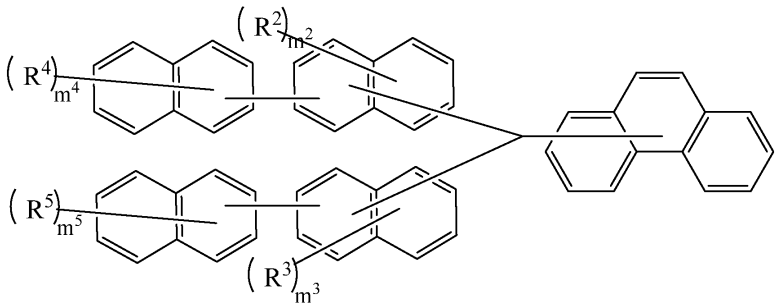
【化１１】

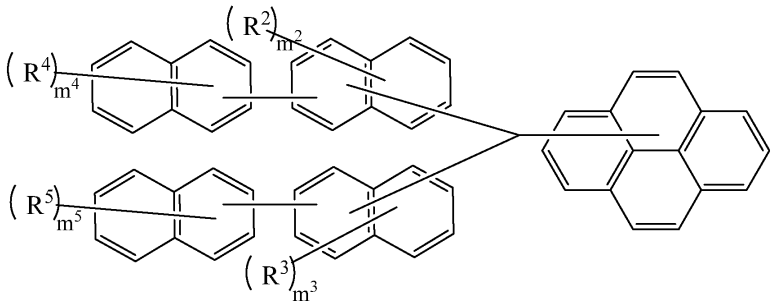


【００３４】

【化１２】

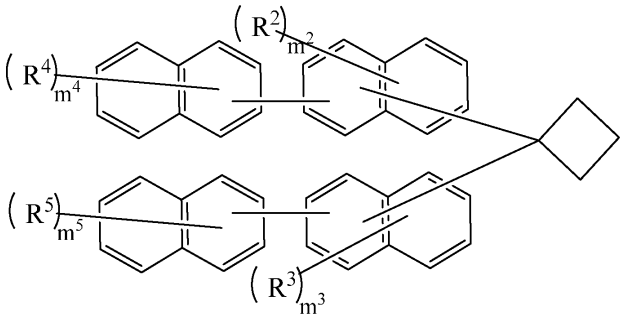


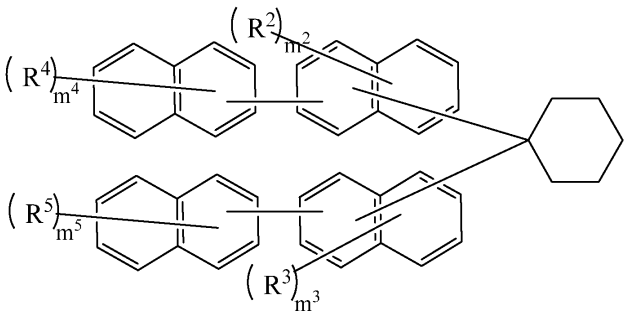




【００３５】

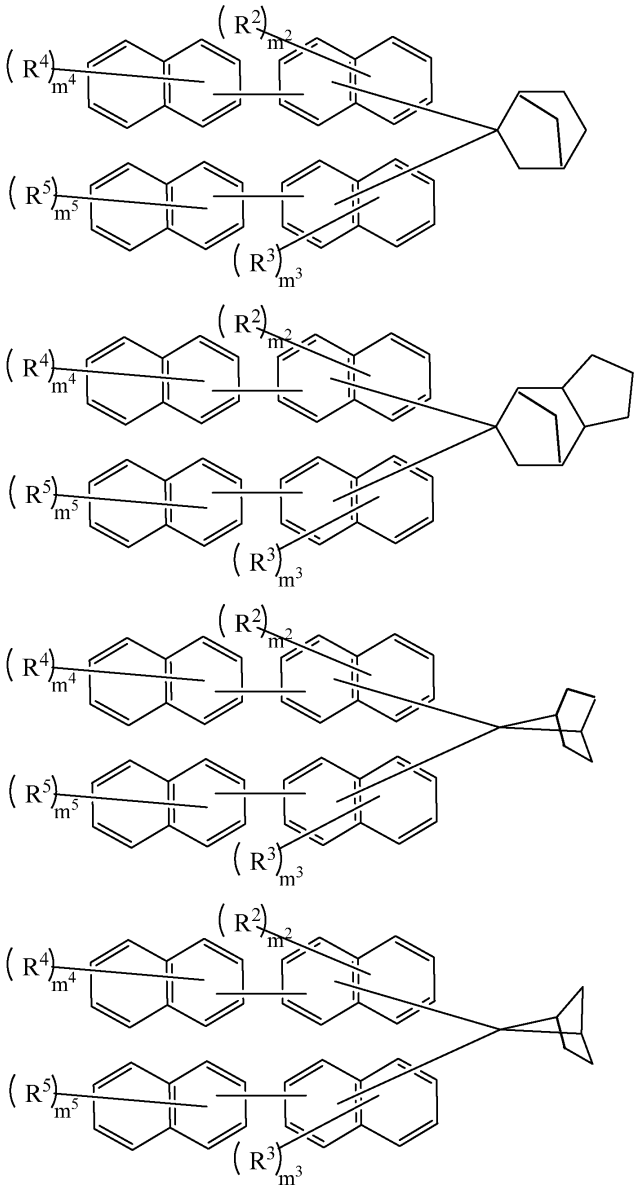
【化１３】





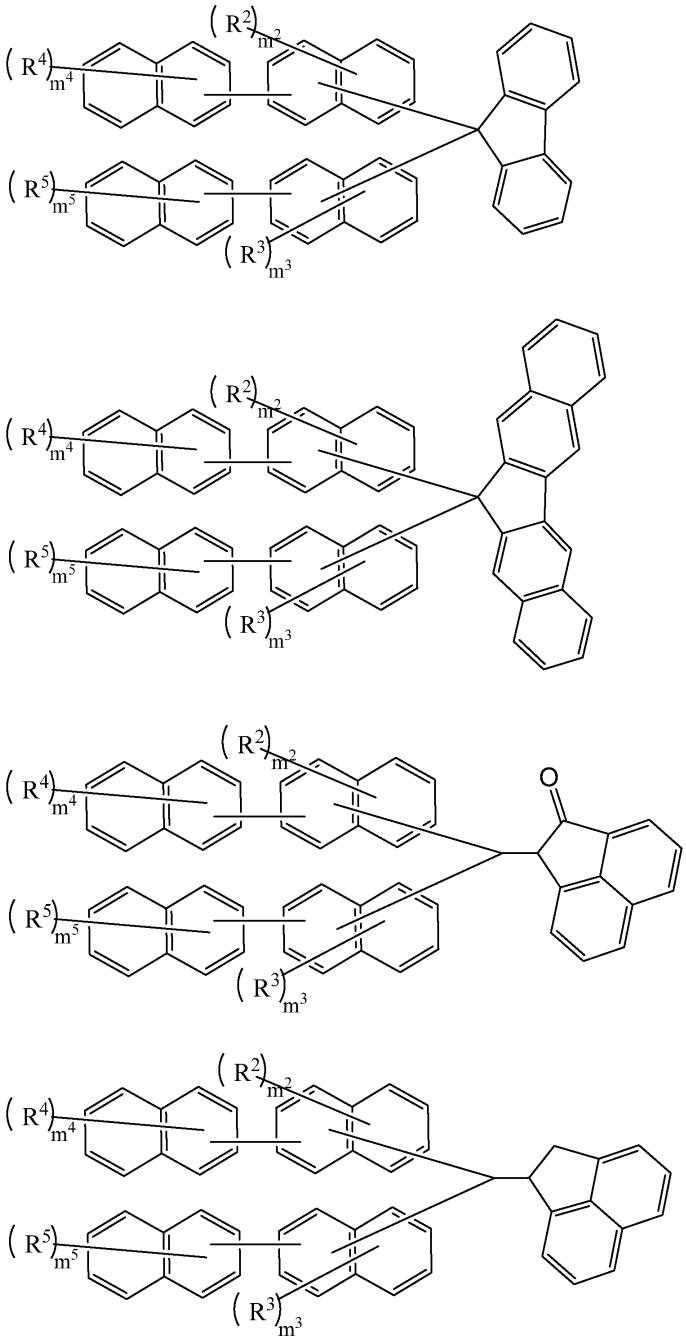
【００３６】

【化１４】



【００３７】

【化１５】

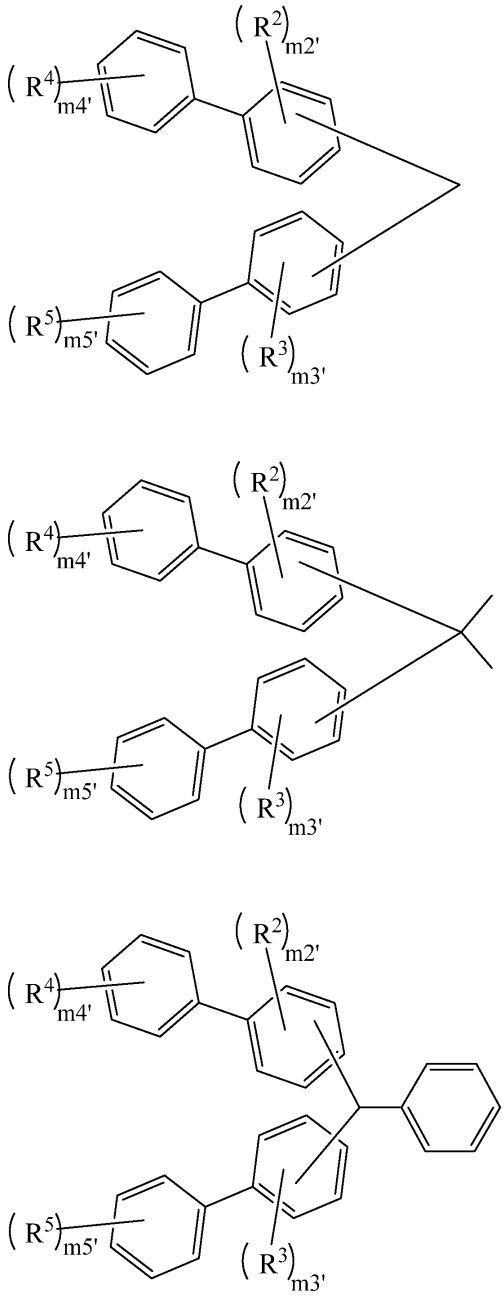


【００３８】

上記化合物中、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}、ｍ^{2}～ｍ^{5}は、上記式（１）で説明したものと同義である。

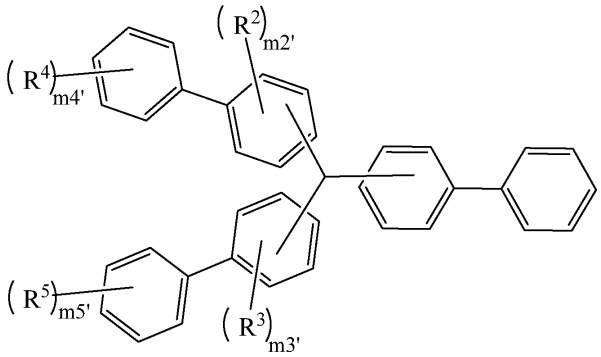
【００３９】

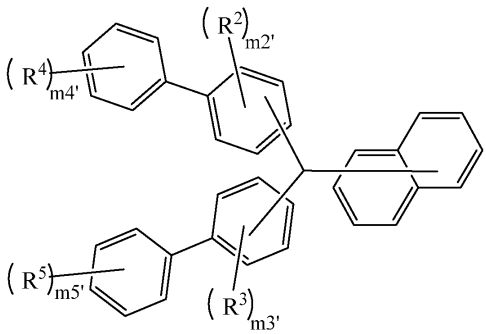
【化１６】

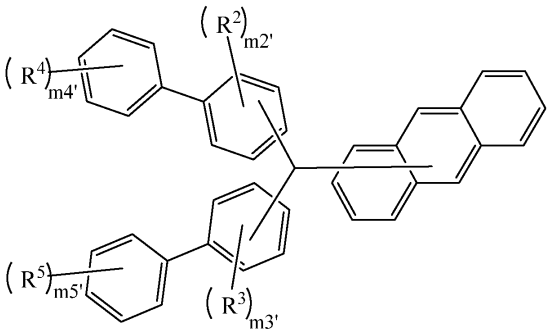


【００４０】

【化１７】

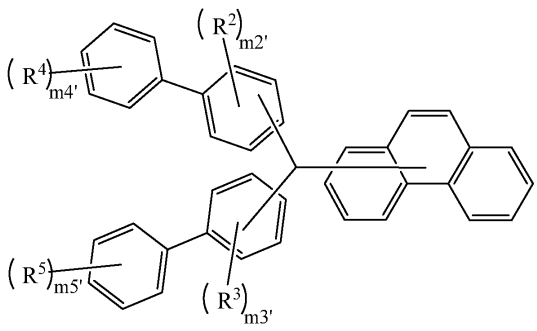


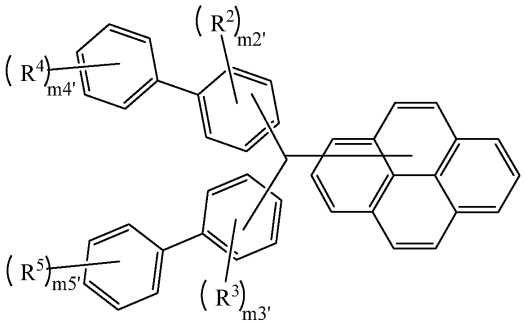


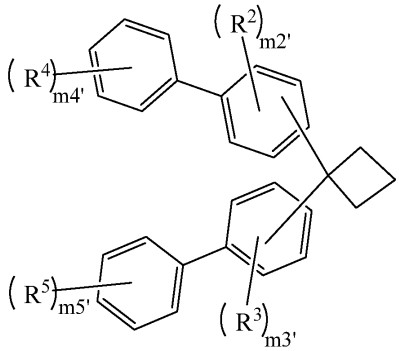


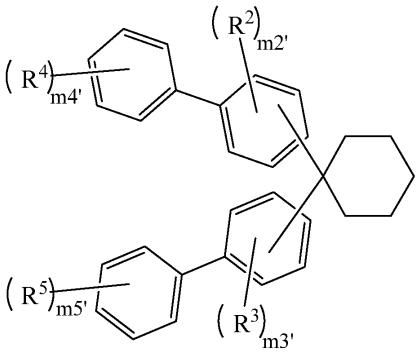
【００４１】

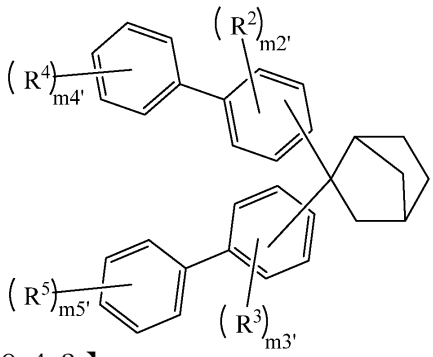
【化１８】

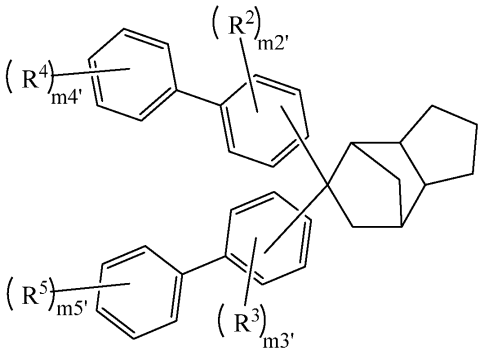






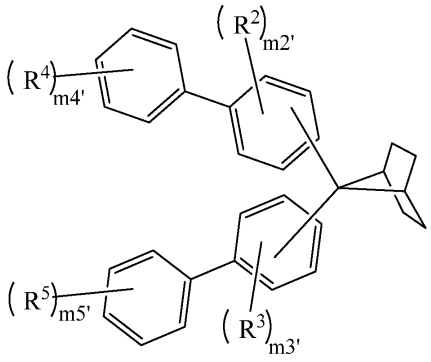
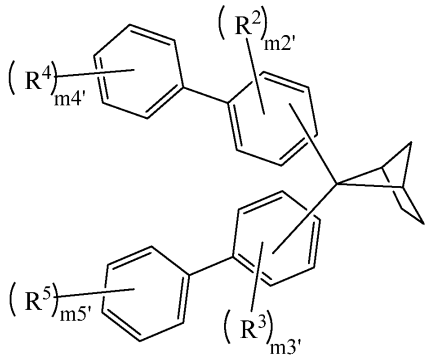
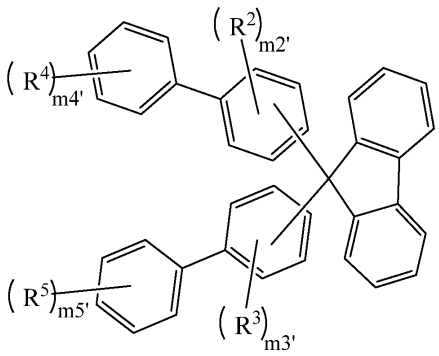
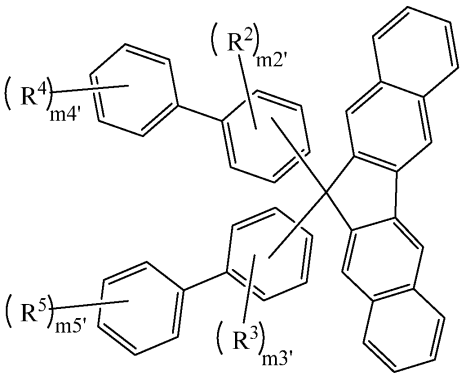
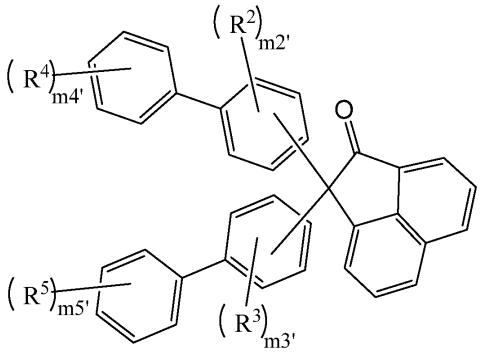
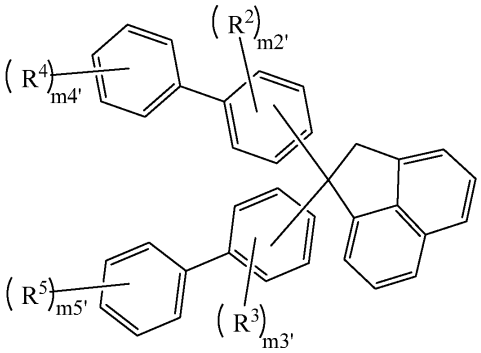






【００４２】

【化１９】

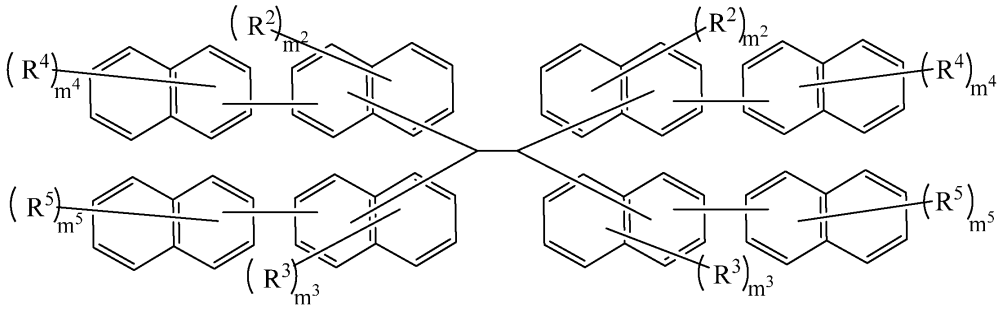
【００４３】

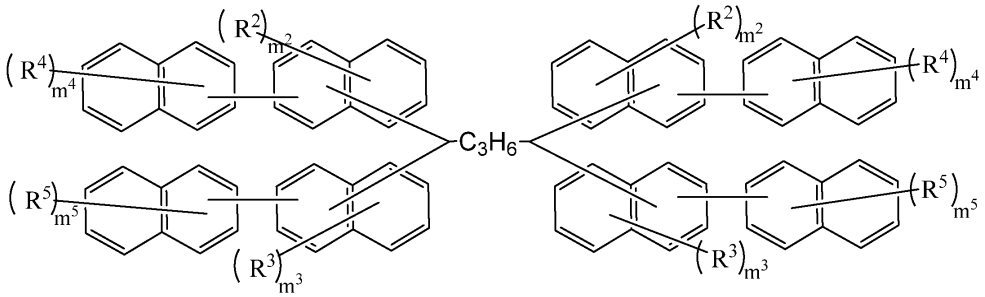
上記化合物中、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、上記式（１）で説明したものと同義である。

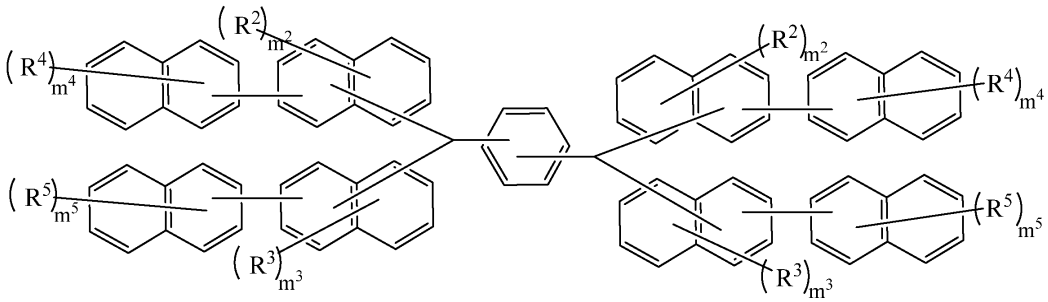
ｍ^{2}'及びｍ^{3}'は各々独立して０～４の整数であり、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'は各々独立して０～５の整数である。ここで、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'は、同時に０とはならない。

【００４４】

【化２０】

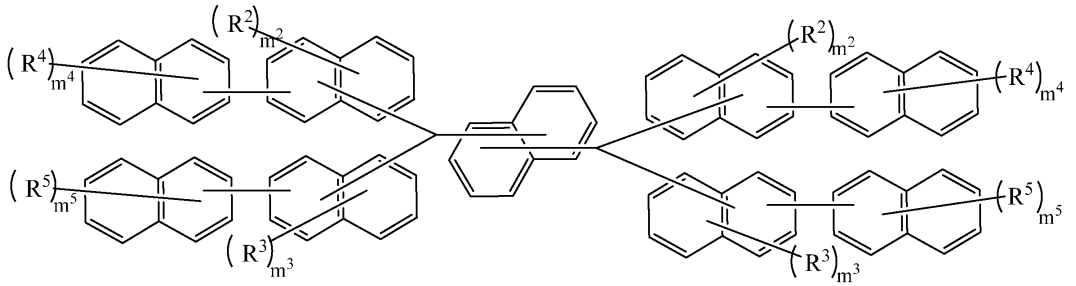


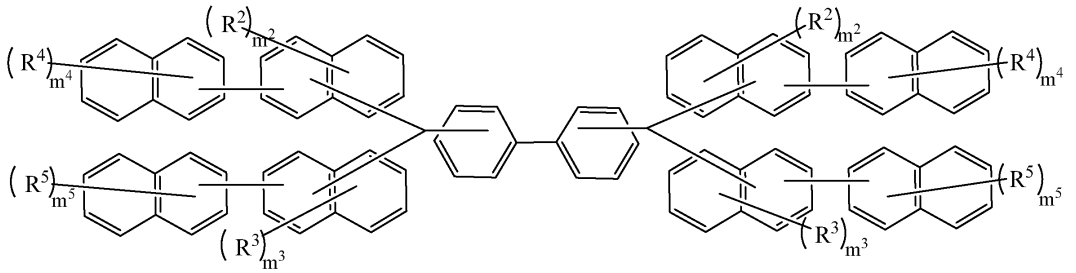


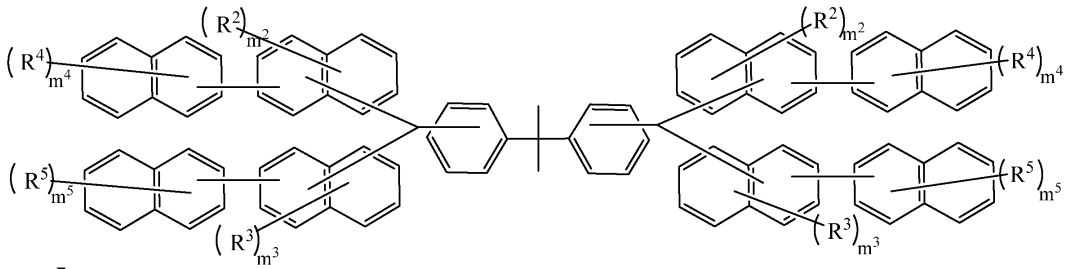


【００４５】

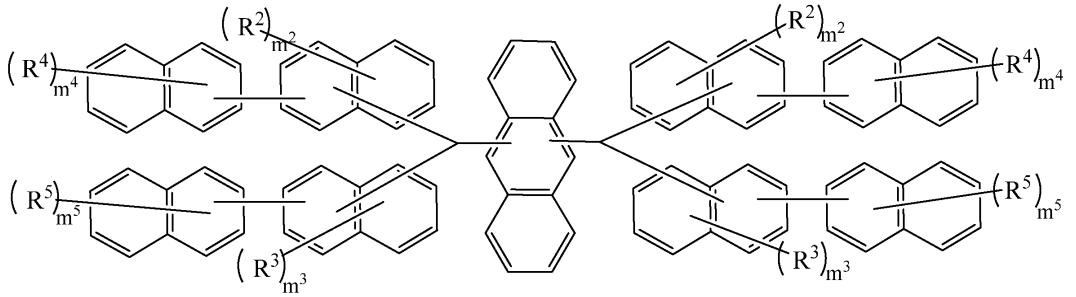
【化２１】

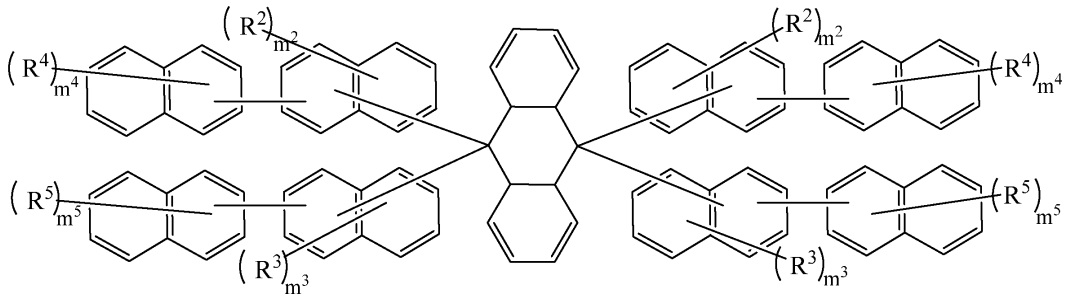






【化２２】



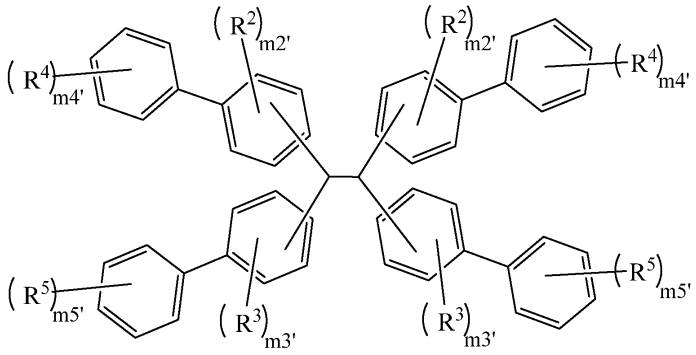


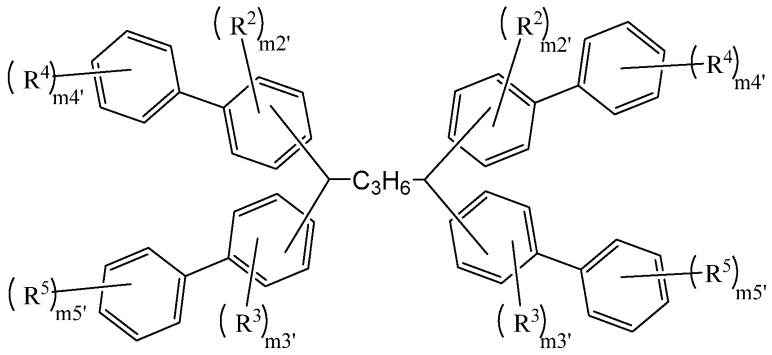
【００４６】

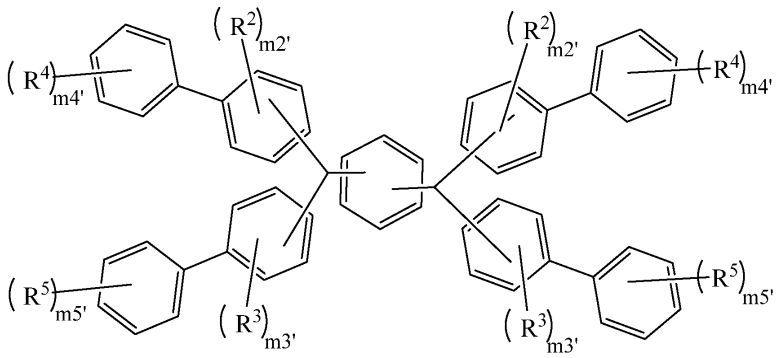
上記化合物中、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}、ｍ^{2}～ｍ^{5}は、上記式（１）で説明したものと同義である。

【００４７】

【化２３】

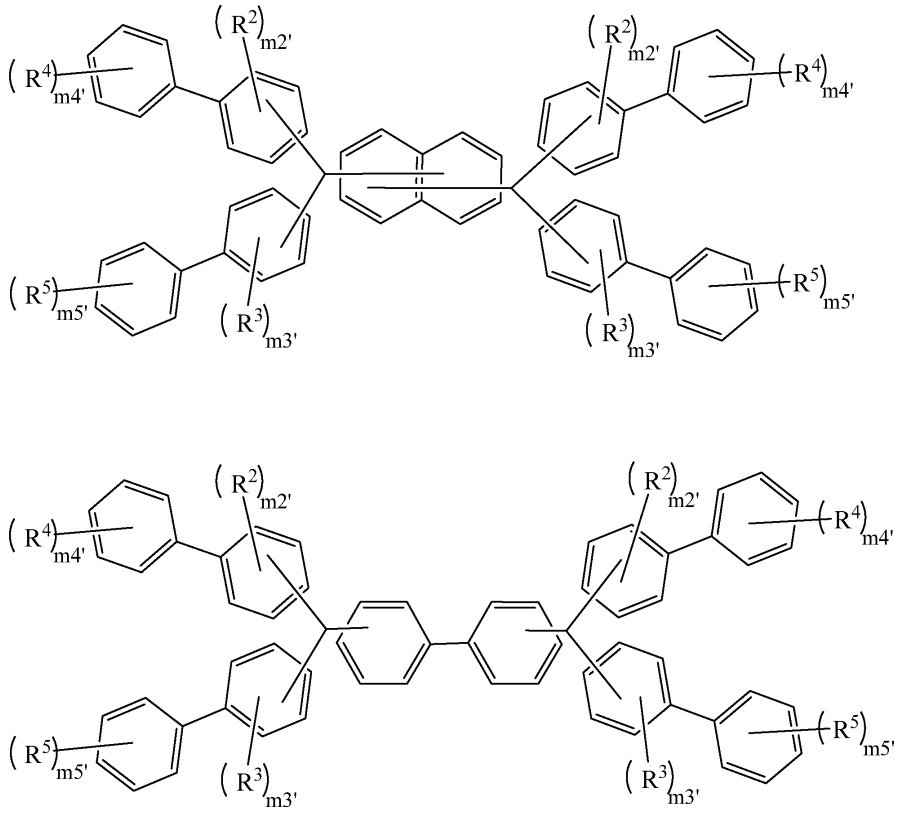






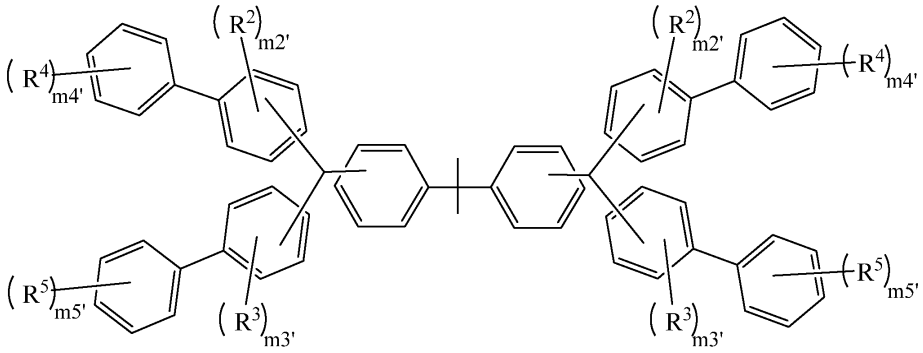
【００４８】

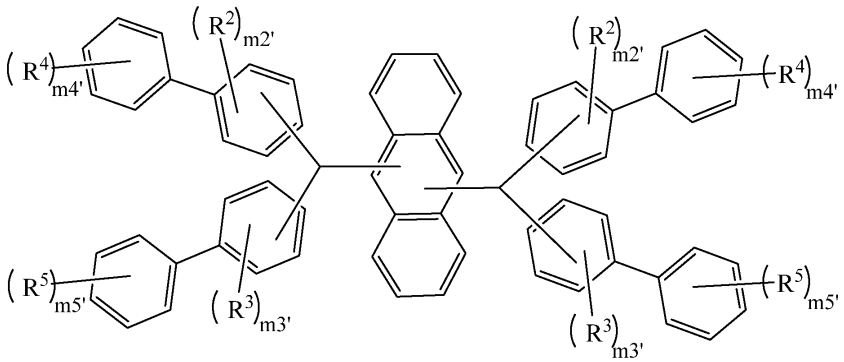
【化２４】

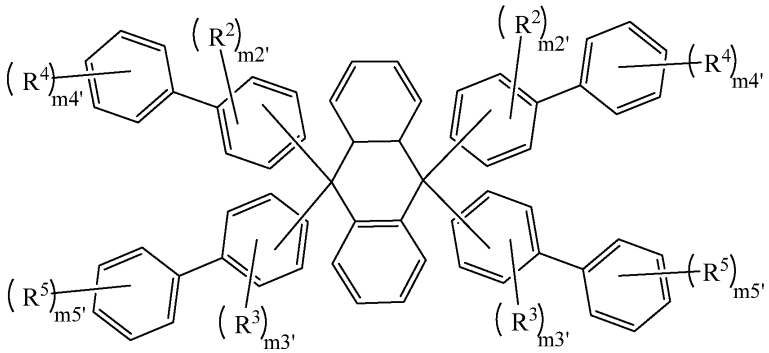


【００４９】

【化２５】







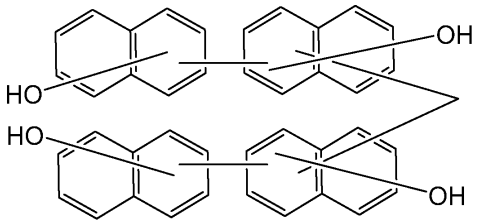
【００５０】

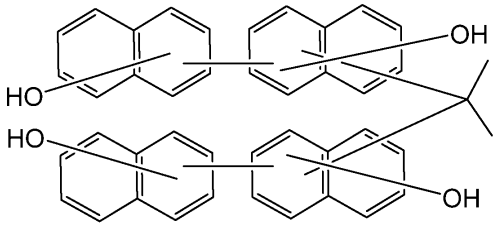
上記化合物中、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、上記式（１）で説明したものと同義である。

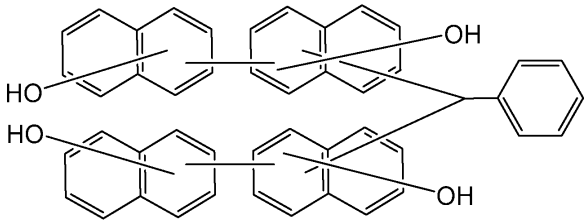
ｍ^{2}'及びｍ^{3}'は各々独立して０～４の整数であり、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'は各々独立して０～５の整数である。ここで、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'の少なくとも１つは１～５の整数である。すなわち、ｍ^{4}'及びｍ^{5}'は、同時に０とはならない。

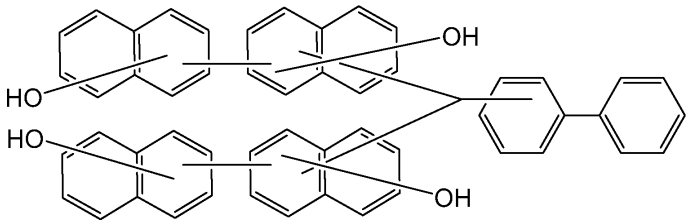
【００５１】

【化２６】



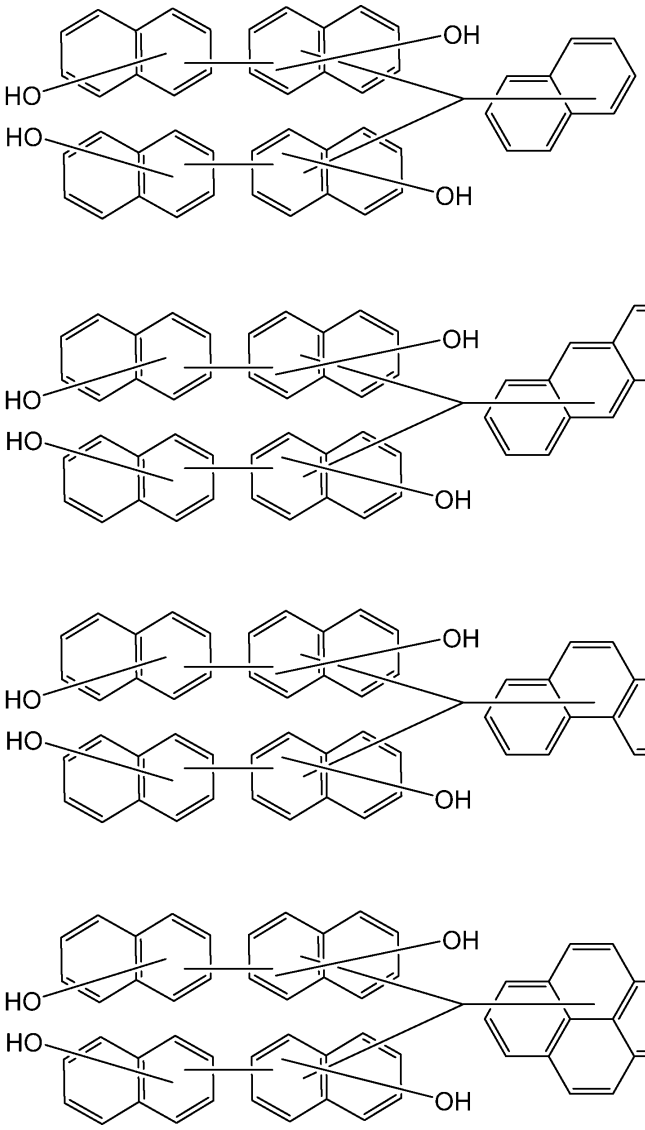






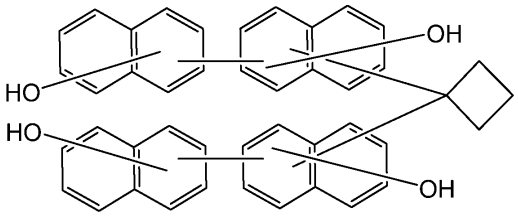
【００５２】

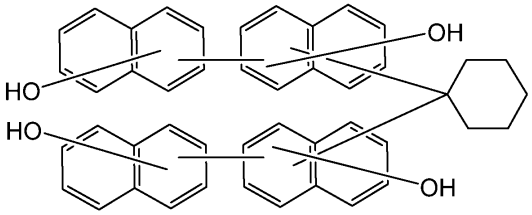
【化２７】

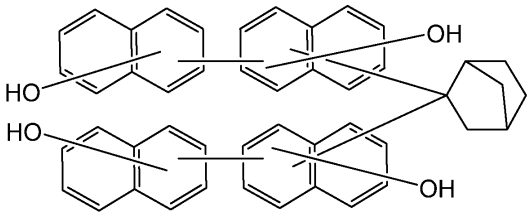


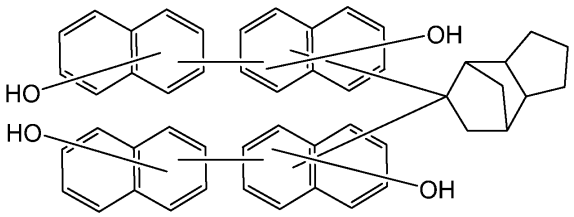
【００５３】

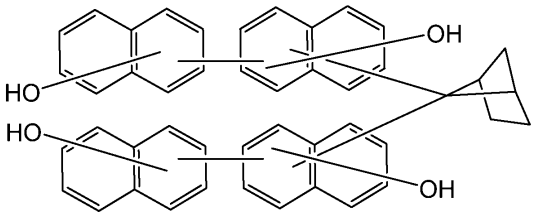
【化２８】





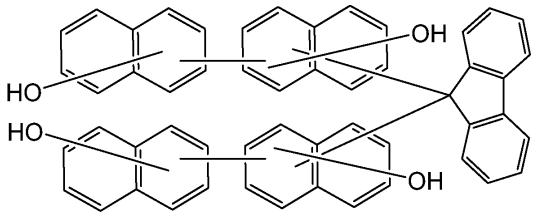


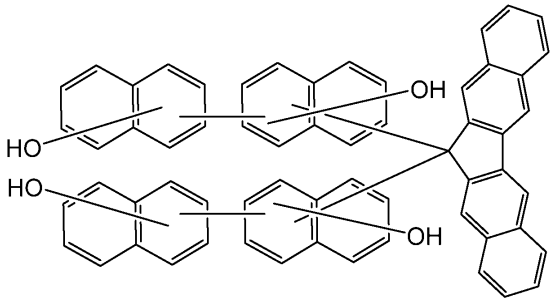


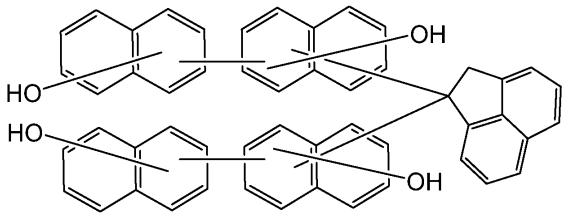


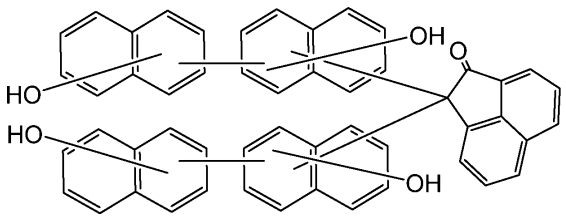
【００５４】

【化２９】



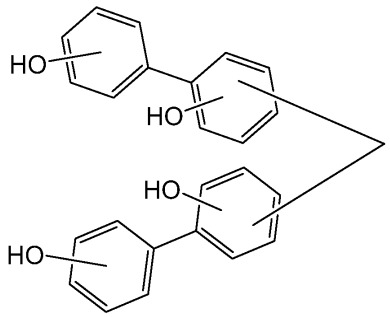


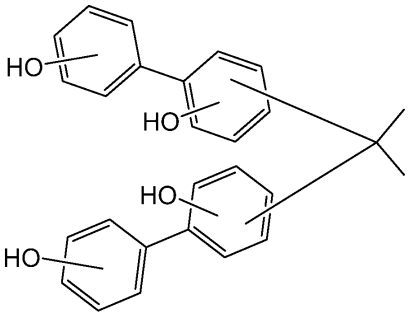


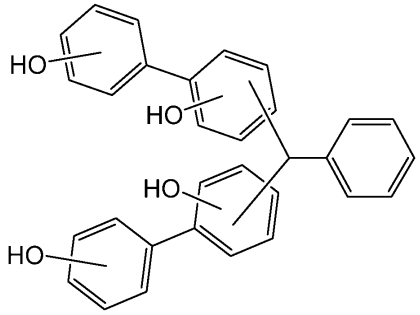


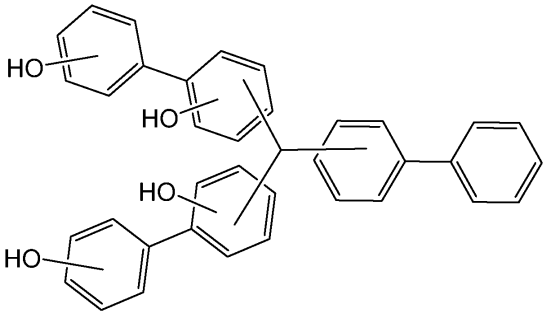
【００５５】

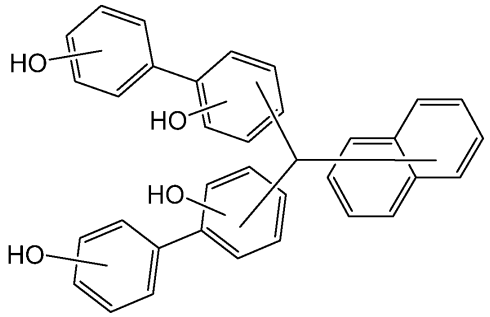
【化３０】

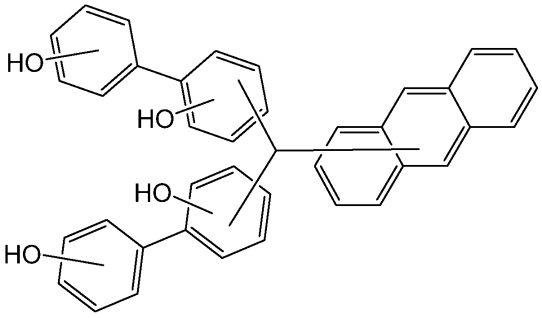






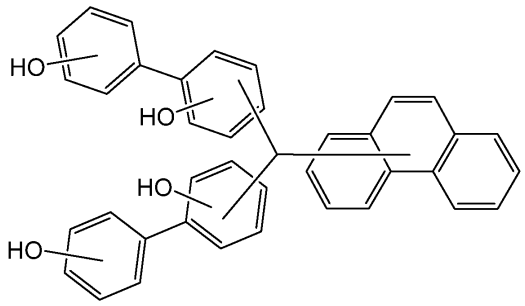


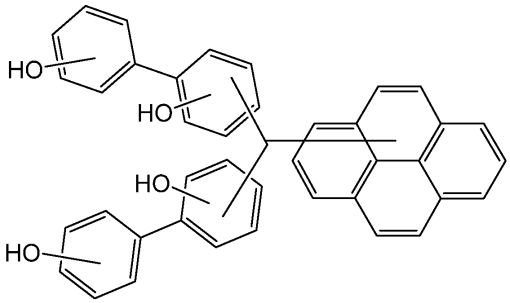


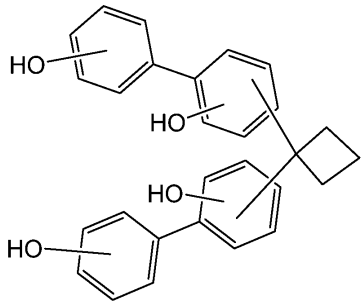


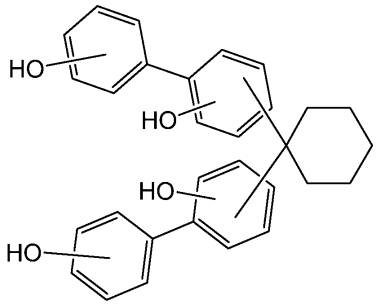
【００５６】

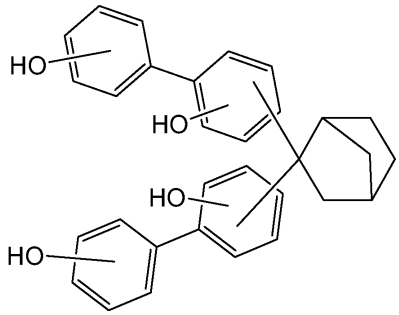
【化３１】

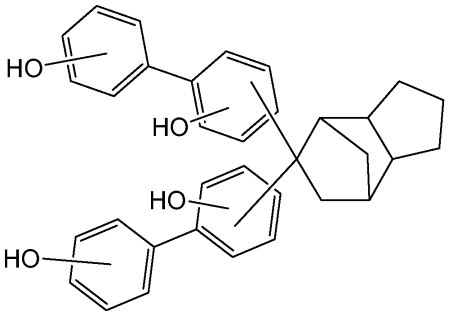






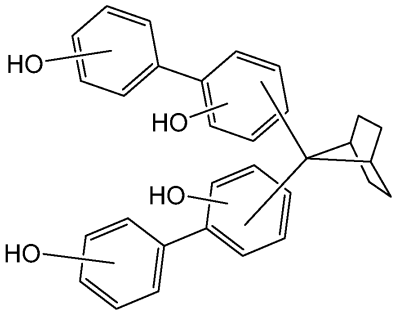


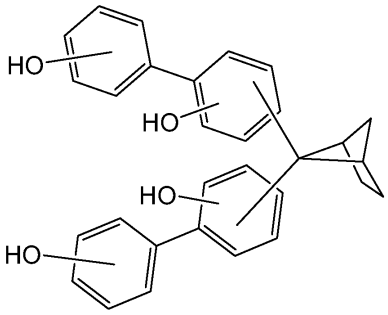


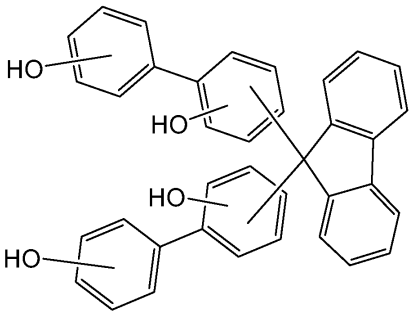


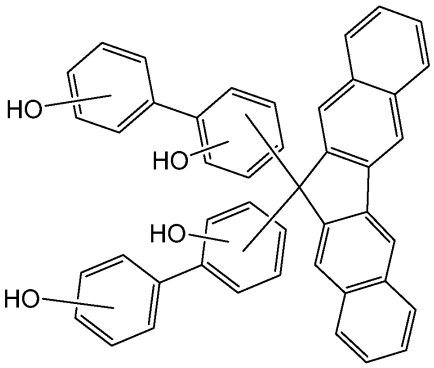
【００５７】

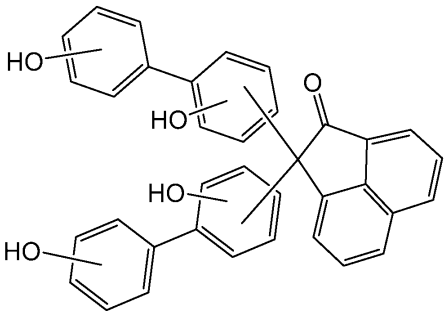
【化３２】

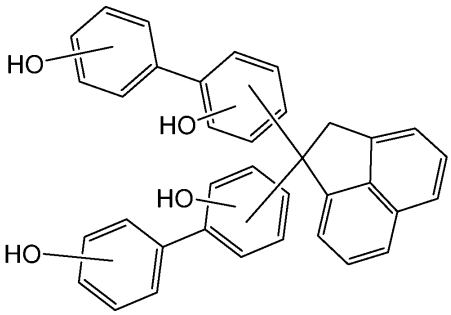






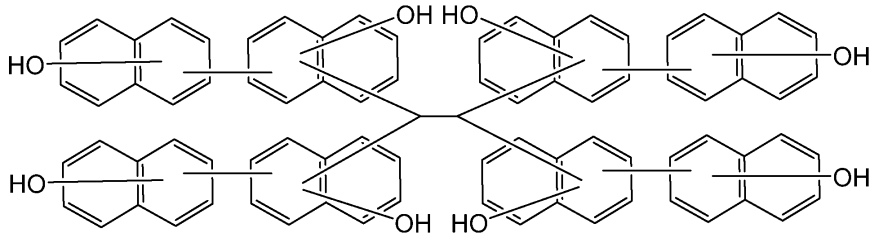


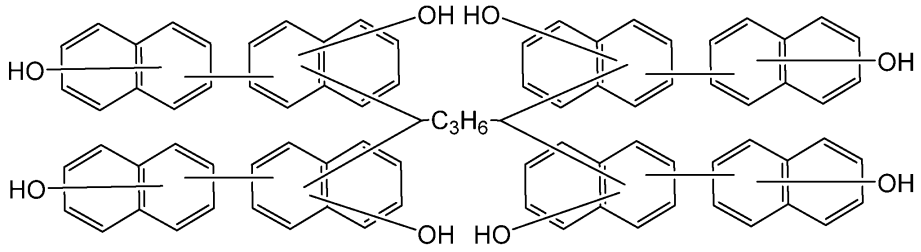


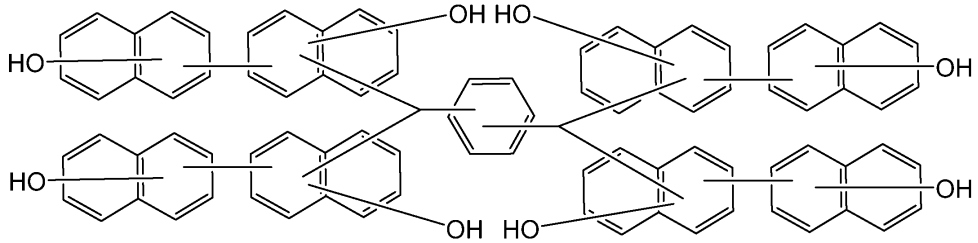


【００５８】

【化３３】

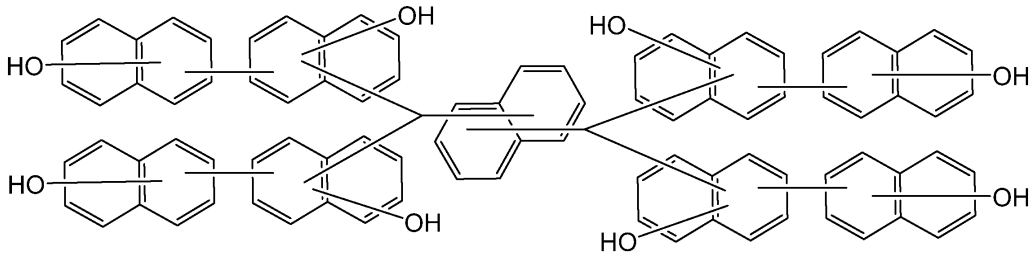


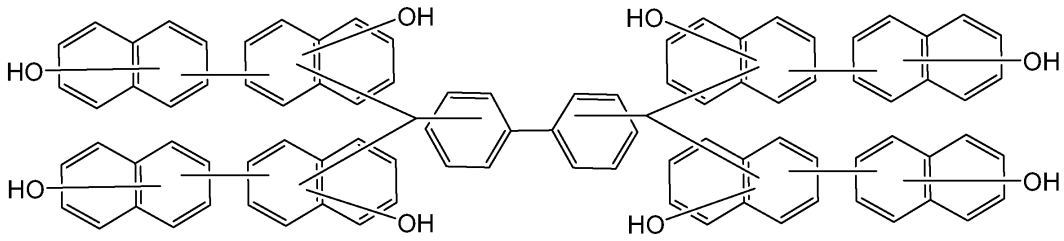


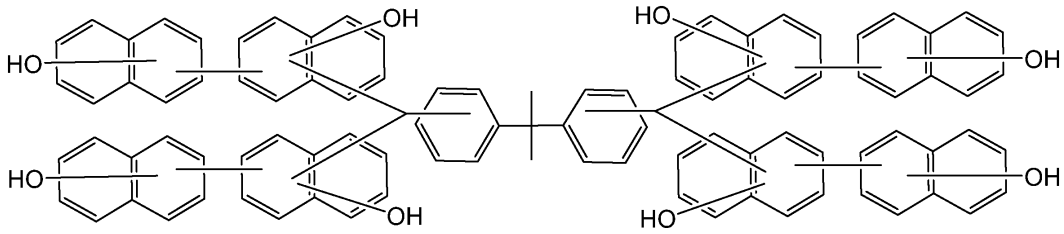


【００５９】

【化３４】

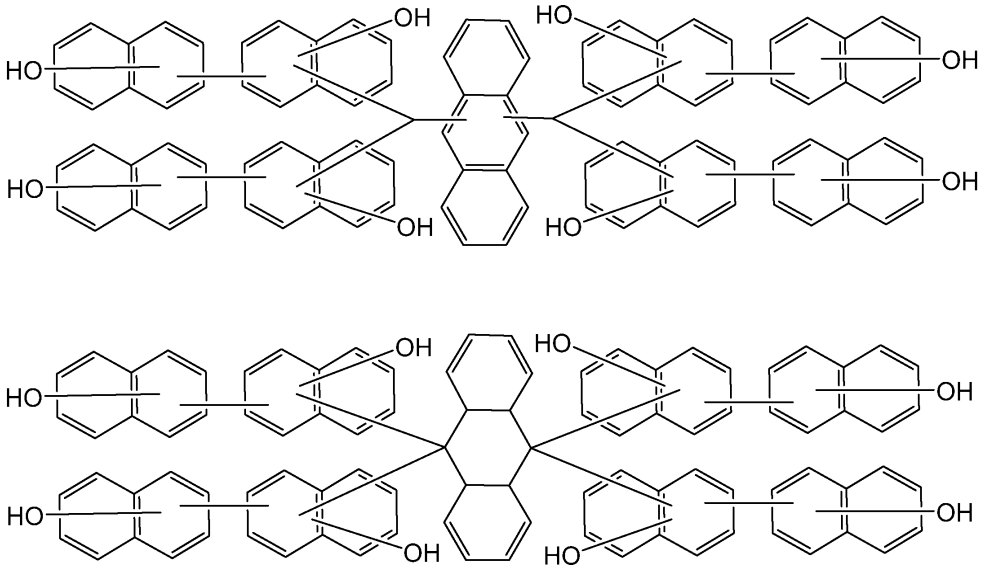






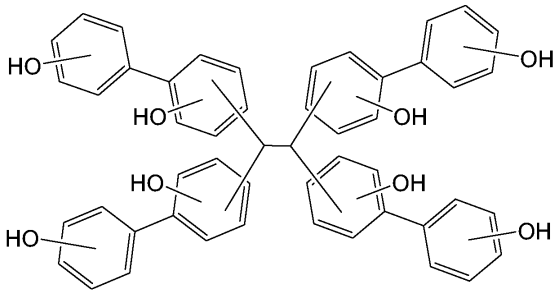
【００６０】

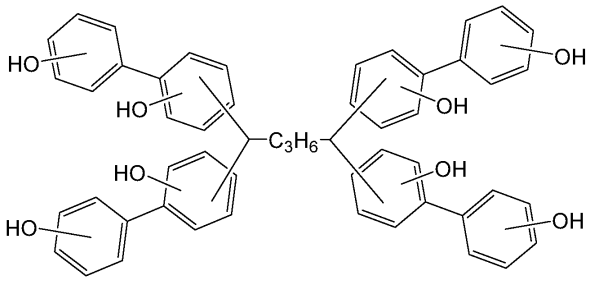
【化３５】

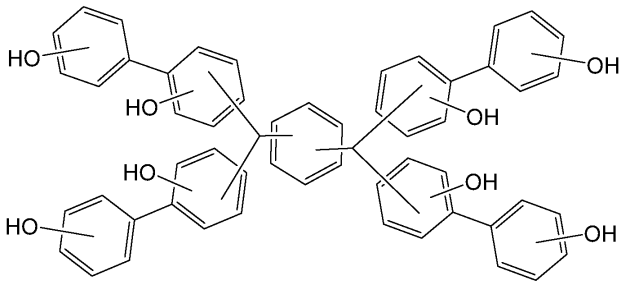


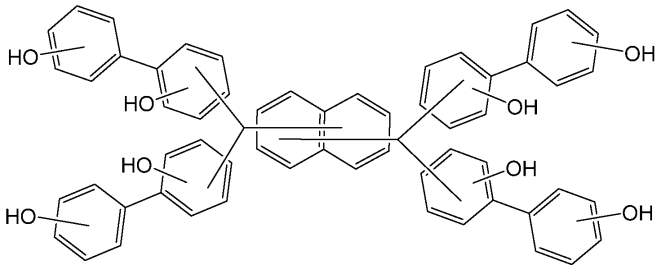
【００６１】

【化３６】



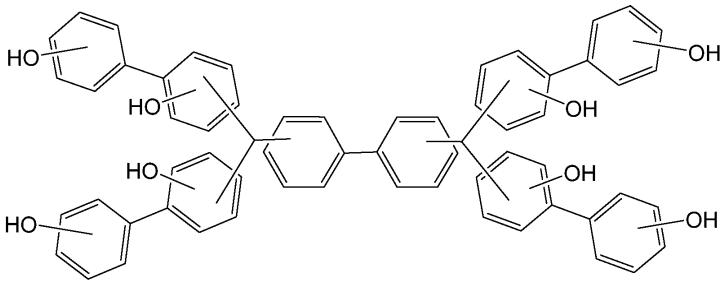


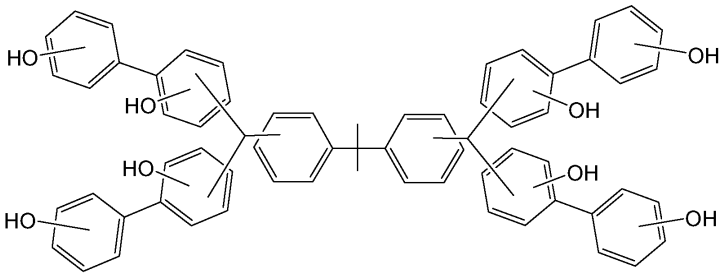


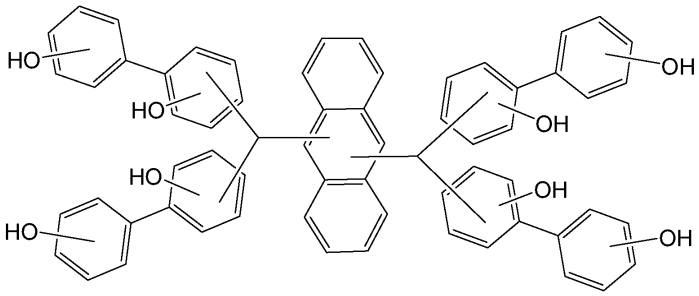


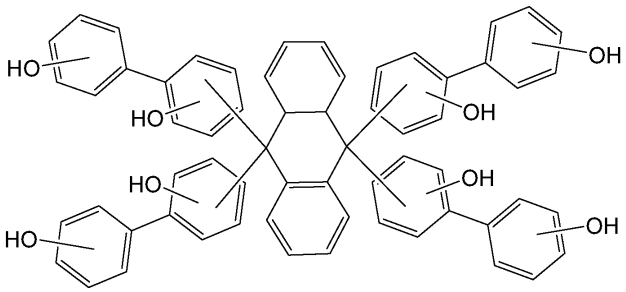
【００６２】

【化３７】









【００６３】

本実施形態において、式（１）で表される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、常圧下、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンオール類と、対応するアルデヒド類又はケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、上記式（１）で表される化合物を得ることができる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。

【００６４】

前記ビフェノール類としては、例えば、ビフェノール、メチルビフェノール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビフェノールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

【００６５】

前記ビチオフェノール類としては、例えば、ビチオフェノール、メチルビチオフェノー

ル、メトキシビチオフェノール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビチオフェノールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

【００６６】

前記ビナフトール類としては、例えば、ビナフトール、メチルビナフトール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

【００６７】

前記ビチオナフトール類としては、例えば、ビチオナフトール、メチルビチオナフトール、メトキシビチオナフトール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビチオナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

【００６８】

前記ビアントラセンオール類としては、例えば、ビアントラセンオール、メチルビアントラセンオール、メトキシビアントラセンオール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビアントラセンオールを用いることが原料の安定供給性の観点から好ましい。

【００６９】

前記アルデヒド類としては、特に限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボキシアルデヒド、フェナントレンカルボキシアルデヒド、ピレンカルボキシアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ナフタレンジカルボキシアルデヒド、ビフェニルジカルボキシアルデヒド、アントラセンジカルボキシアルデヒド、ビス（ジホルミルフェニル）メタン、ビス（ジホルミルフェニル）プロパン、ベンゼントリカルボキシアルデヒドを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

【００７０】

前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

【００７１】

上記反応に用いる酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、

特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸および固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることがより好ましい。なお、酸触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

【００７２】

上記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類又はケトン類と、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンジオール類との反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、１種を単独で或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００７３】

また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲であることが好ましい。さらに、上記反応における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常１０～２００℃の範囲である。

【００７４】

本実施形態の式（１）で表される化合物を得るためには、反応温度は高い方が好ましく、具体的には６０～２００℃の範囲が好ましい。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンジオール類と、アルデヒド類或いはケトン類と、触媒とを一括で仕込む方法や、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンジオール類や、アルデヒド類又はケトン類を触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

【００７５】

好ましい反応条件としては、アルデヒド類又はケトン類１モルに対し、ビフェノール類、ビチオフェノール類、ビナフトール類、ビチオナフトール類又はビアントラセンジオール類を１．０モル～過剰量、及び酸触媒を０．００１～１モル使用し、常圧で、５０～１５０℃で２０分～１００時間程度反応させることにより進行する。

【００７６】

反応終了後、公知の方法により目的物を単離することができる。例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離させ、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し

、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的物である上記式（１）で表される化合物を得ることができる。

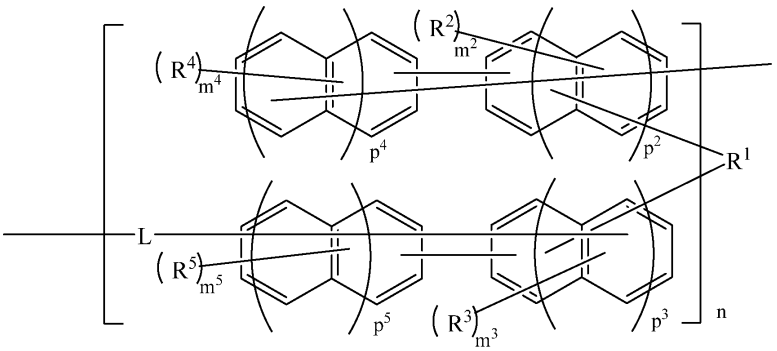
【００７７】

[樹脂]

本実施形態の樹脂は、上記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂である。また、本実施形態の樹脂は、式（２）で表される構造を有する。

【００７８】

【化３８】



（２）

【００７９】

式（２）中、R^1は、炭素数１～３０の２ｎ価の基であり、該基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は環式炭化水素基を有するもの等が挙げられる。ここで、前記環式炭化水素基については、有橋環式炭化水素基も含まれる。また、該２ｎ価の基は炭素数６～３０の芳香族基を有していてもよい。

前記２ｎ価の基は、二重結合を有していてもよい。また、該基はヘテロ原子を有していてもよい。

R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基、チオール基又は水酸基である。ここで、R^4の少なくとも１つ及び／又はR^5の少なくとも１つは水酸基及び／又はチオール基である。

Ｌは、単結合又は炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基である。

m^2及びm^3は、各々独立して０～８の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して０～９の整数である。ここで、m^4及びm^5の少なくとも１つは１～９の整数である。すなわち、m^4及びm^5は、同時に０とはならない。

ｎは、１～４の整数である。

p^2～p^5は各々独立して０～２の整数である。

【００８０】

本実施形態の樹脂において、原料の入手性と耐熱性付与の観点から、前記ｎが１であり、前記R^1が、R^A－R^Bで表される基であり、ここで、当該R^Aはメチン基であり、当該R^Bは炭素数が７以上のアリール基であることが好ましい。炭素数が７以上のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フルオレン、トリフェニルメタン等が挙げられる。

【００８１】

本実施形態の樹脂は、例えば、上記式（１）で表される化合物を架橋反応性のある化合物と反応させることにより得られる。

【００８２】

架橋反応性のある化合物としては、上記式（１）で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。その具体例としては、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物

等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００８３】

本実施形態の樹脂の具体例としては、以下に限定されないが、上記式（１）で表される化合物を架橋反応性のある化合物であるアルデヒドとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

【００８４】

ここで、上記式（１）で表される化合物をノボラック化する際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、これらのアルデヒド類は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記アルデヒド類の使用量は、特に限定されないが、上記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．２～５モルが好ましく、より好ましくは０．５～２モルである。

【００８５】

上記式（１）で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸および固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸がより好ましい。なお、酸触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。なお、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、５－ビニルノルボルナ－２－エン、α－ピネン、β－ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、アルデヒド類を用いなくてもよい。

【００８６】

上記式（１）で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が挙げられる。なお、溶媒は、１種を単独で或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８７】

また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲であることが好ましい。さらに、反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常１０～２００℃の範囲である。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されない

が、上記式（１）で表される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記式（１）で表される化合物やアルデヒド類を触媒存在下で滴下していく方法がある。

【００８８】

重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

【００８９】

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

【００９０】

また、本実施形態の樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、本実施形態の樹脂は、上記式（１）で表される化合物と上述したフェノール類との２元以上の（例えば、２～４元系）共重合体であってもよく、上記式（１）で表される化合物と上述した共重合モノマーとの２元以上（例えば、２～４元系）共重合体であってもよく、上記式（１）で表される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの３元以上の（例えば、３～４元系）共重合体であってもよい。

【００９１】

なお、本実施形態の樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～３０，０００であることが好ましく、より好ましくは７５０～２０，０００である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、本実施形態の樹脂は、分散度（重量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ）が１．２～７の範囲内のものが好ましい。なお、上記Ｍｎは、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

【００９２】

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

【００９３】

[リソグラフィー用下層膜形成材料]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、上述した式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂を含有する。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、本実施形態の上記化合物又は樹脂を少なくとも含有するものである。このような構成を有するため、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は上記化合物又は樹脂を用いているため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料はレジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。

【００９４】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、上述した式（１）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂以外に、必要に応じて、有機溶媒、架橋剤、酸発生剤、の他の成分を含んでいてもよい。以下、これらの任意成分について説明する。

【００９５】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、有機溶媒を含有していてもよい。有機溶媒としては、上述した式（１）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂が少なくとも溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。

【００９６】

有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの有機溶媒は、１種を単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００９７】

上記有機溶媒の中で、安全性の観点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが好ましい。

【００９８】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料が有機溶媒を含む場合、上述した式（１）で表される化合物の含有量及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂の含有量は、特に限定されないが、有機溶媒を含む総量１００質量部に対して、１～７０質量部であることが好ましく、より好ましくは２～５０質量部、さらに好ましくは５～４０質量部である。

【００９９】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、インターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの２重結合を含む化合物であって、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基を置換基（架橋性基）として有するものなどが挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの架橋剤は、１種を単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらは添加剤として用いてもよい。なお、上記架橋性基を式（１）で表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂におけるポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよ

い。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【０１００】

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

【０１０１】

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

【０１０２】

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

【０１０３】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、上述した式（１）に表される化合物及び該化合物をモノマーとして得られる樹脂１００質量に対して、５～５０質量部であることが好ましく、より好ましくは１０～４０質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋後の膜形成性が高められる傾向にある。

【０１０４】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、熱による架橋反応をさらに促進させるなどの観点から、必要に応じて酸発生剤を含有していてもよい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、光照射によって酸を発生するものなどが知られているが、いずれのものも使用することができる。

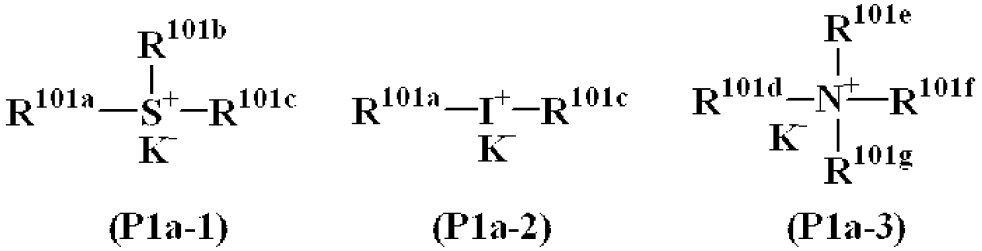
【０１０５】

酸発生剤としては、

１）下記一般式（Ｐ１ａ－１）、（Ｐ１ａ－２）、（Ｐ１ａ－３）又は（Ｐ１ｂ）のオニウム塩、

２）下記一般式（Ｐ２）のジアゾメタン誘導体、
３）下記一般式（Ｐ３）のグリオキシム誘導体、
４）下記一般式（Ｐ４）のビススルホン誘導体、
５）下記一般式（Ｐ５）のＮ－ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
６）β－ケトスルホン酸誘導体、
７）ジスルホン誘導体、
８）ニトロベンジルスルホネート誘導体、
９）スルホン酸エステル誘導体
等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、これらの酸発生剤は、１種を単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【０１０６】
【化３９】



(P1a-1)　(P1a-2)　(P1a-3)

【０１０７】
上記式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ独立して炭素数１～１２の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基；炭素数６～２０のアリール基；又は炭素数７～１２のアラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基を表し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R^{101b}とR^{101c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキレン基を表す。K^-は非求核性対向イオンを表す。R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}は、それぞれ独立してR^{101a}、R^{101b}、R^{101c}に水素原子を加えて表される。R^{101d}とR^{101e}、R^{101d}とR^{101e}とR^{101f}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101d}とR^{101e}及びR^{101d}とR^{101e}とR^{101f}は炭素数３～１０のアルキレン基を表し、又は、式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を表す。

【０１０８】
上記のR^{101a}、R^{101b}、R^{101c}、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}は互いに同一であっても異なっていてもよい。具体的には、アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、４－メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、２－オキソシクロペンチル基、２－オキソシクロヘキシル基等や、２－オキソプロピル基、２－シクロペンチル－２－オキソエチル基、２－シクロヘキシル－２－オキソエチル基、２－（４－メチルシクロヘキシル）－２－オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、２－オキソ－４－シクロヘキセニル基、２－オキソ－４－プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等や、ｐ－メトキシフェニル基、ｍ－メトキシフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基、ｍ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、エチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニ

ル基、４－ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基；メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基；メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基；ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基；ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、２－フェニル－２－オキソエチル基、２－（１－ナフチル）－２－オキソエチル基、２－（２－ナフチル）－２－オキソエチル基等の２－アリール－２－オキソエチル基等が挙げられる。K^-の非求核性対向イオンとしては、以下に限定されないが、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレート、１，１，１－トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート；トシレート、ベンゼンスルホネート、４－フルオロベンゼンスルホネート、１，２，３，４，５－ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート；メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート等が挙げられる。

【０１０９】

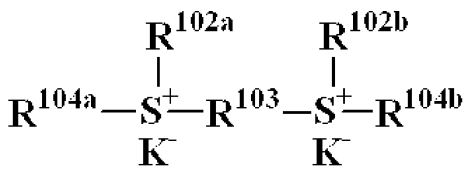
また、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環である場合、その複素芳香族環としては、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、２－メチル－１－ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、Ｎ－メチルピロリジン、ピロリジノン、Ｎ－メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、４－（１－ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、３－メチル－２－フェニルピリジン、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、１－メチル－２－ピリドン、４－ピロリジノピリジン、１－メチル－４－フェニルピリジン、２－（１－エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、１Ｈ－インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、３－キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、１，１０－フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【０１１０】

上記式（Ｐ１ａ－１）と式（Ｐ１ａ－２）のオニウム塩は、光酸発生剤及び熱酸発生剤としての機能を有する。上記式（Ｐ１ａ－３）のオニウム塩は、熱酸発生剤としての機能を有する。

【０１１１】

【化４０】



(P1b)

【０１１２】

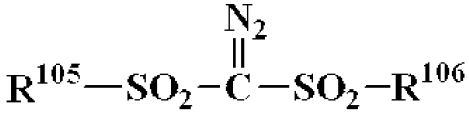
式（Ｐ１ｂ）中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ独立して炭素数１～８の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R^{103}は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ独立して炭素数３～７の２－オキソアルキル基を示す。K^-は非求核性対向イオンを表す。

【０１１３】

上記R^{102a}、R^{102b}の具体例としては、以下に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、４－メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R^{103}の具体例としては、以下に限定されないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、１，４－シクロヘキシレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロペンチレン基、１，４－シクロオクチレン基、１，４－シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}の具体例としては、以下に限定されないが、２－オキソプロピル基、２－オキソシクロペンチル基、２－オキソシクロヘキシル基、２－オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K^-は式（Ｐ１ａ－１）、（Ｐ１ａ－２）及び（Ｐ１ａ－３）で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【０１１４】

【化４１】



(P2)

【０１１５】

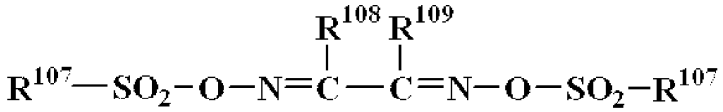
上記式（Ｐ２）中、R^{105}、R^{106}はそれぞれ独立して炭素数１～１２の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数７～１２のアラルキル基を表す。

【０１１６】

R^{105}、R^{106}のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、トリフルオロメチル基、１，１，１－トリフルオロエチル基、１，１，１－トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ｐ－メトキシフェニル基、ｍ－メトキシフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基、ｍ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、エチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、４－ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

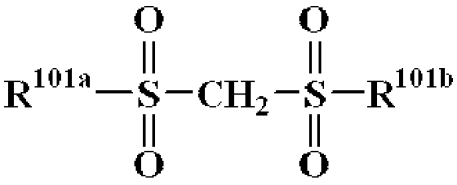
【０１１７】

【化４２】



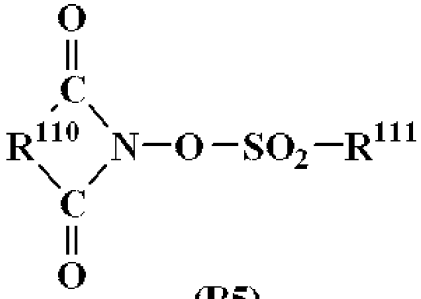
(P3)

【０１１８】
式（Ｐ３）中、R^{107}、R^{108}、R^{109}はそれぞれ独立して炭素数１～１２の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基；炭素数６～２０のアリール基若しくはハロゲン化アリール基；又は炭素数７～１２のアラルキル基を示す。R^{108}、R^{109}は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R^{108}、R^{109}はそれぞれ炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。
【０１１９】
R^{107}、R^{108}、R^{109}のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R^{105}、R^{106}で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R^{108}、R^{109}のアルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。
【０１２０】
【化４３】



(P4)

【０１２１】
上記式（Ｐ４）中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。
【０１２２】
【化４４】



(P5)

【０１２３】
上記式（Ｐ５）中、R^{110}は炭素数６～１０のアリーレン基、炭素数１～６のアルキレン基又は炭素数２～６のアルケニレン基を表す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R^{111}は炭素数１～８の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を表す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数１～４のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数３～５のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。
【０１２４】
ここで、R^{110}のアリーレン基としては、以下に限定されないが、例えば、１，２－フェニレン基、１，８－ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン－２，３－ジイル基等が挙げられる。アルケニレン基としては、以下に限定されないが、例えば、１，２－ビニレン基、１－フェニル－１，２－ビニレン基、５－ノルボルネン－２，３－ジイル基等が挙げられる。R^{111}のアルキル基

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

【０１２５】

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

【０１２６】

酸発生剤の具体例としては、以下に限定されないが、トリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラｎ－ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、ｐ－トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、ｐ－トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸トリス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、ｐ－トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（２－オキソシクロヘキシル

）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（２－ノルボニル）メチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス［メチル（２－オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート］、１，２'－ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩；ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｎ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｓｅｃ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｎ－プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｎ－アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｓｅｃ－アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔｅｒｔ－アミルスルホニル）ジアゾメタン、１－シクロヘキシルスルホニル－１－（ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン、１－シクロヘキシルスルホニル－１－（ｔｅｒｔ－アミルスルホニル）ジアゾメタン、１－ｔｅｒｔ－アミルスルホニル－１－（ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ビス－（ｐ－トルエンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ｐ－トルエスルホニル）－α－ジフェニルグリオキシム、ビス－（ｐ－トルエンスルホニル）－α－ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス－（ｐ－トルエンスルホニル）－２，３－ペンタンジオングリオキシム、ビス－（ｐ－トルエンスルホニル）－２－メチル－３，４－ペンタンジオングリオキシム、ビス－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジフェニルグリオキシム、ビス－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス－（ｎ－ブタンスルホニル）－２，３－ペンタンジオングリオキシム、ビス－（ｎ－ブタンスルホニル）－２－メチル－３，４－ペンタンジオングリオキシム、ビス－（メタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（トリフルオロメタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（１，１，１－トリフルオロエタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ｔｅｒｔ－ブタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（パーフルオロオクタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（シクロヘキサンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ベンゼンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ｐ－フルオロベンゼンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（キシレンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム、ビス－（カンファースルホニル）－α－ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体；ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス－ｐ－トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体；２－シクロヘキシルカルボニル－２－（ｐ－トルエンスルホニル）プロパン、２－イソプロピルカルボニル－２－（ｐ－トルエンスルホニル）プロパン等のβ－ケトスルホン誘導体；ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体、ｐ－トルエンスルホン酸２，６－ジニトロベンジル、ｐ－トルエンスルホン酸２，４－ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体；１，２，３－トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、１，２，３－トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、１，２，３－トリス（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体；Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミド１－プロパンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミド２－プロパンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミド１－ペンタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミド１－オクタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドｐ－トルエンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドｐ－メトキシベンゼンスル

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

【０１２７】

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

【０１２８】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、上述した式（１）に表される化合物及び／又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～４０質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、酸発生量が多くなって架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が

抑制される傾向にある。

【０１２９】

さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、保存安定性を向上させる等の観点から、塩基性化合物を含有していてもよい。

【０１３０】

塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１３１】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ペンチルアミン、ｔｅｒｔ－アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ－ｓｅｃ－ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。

【０１３２】

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

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

【０１３３】

さらに、カルボキシ基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、３－アミノピラジン－２－カルボン酸、メトキシアラニン）等が挙げられる。スルホニル基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、３－ピリジンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、２－ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、２，４－キノリンジオール、３－インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、２，２'－イミノジエタノール、２－アミノエタノール、３－アミノ－１－プロパノール、４－アミノ－１－ブタノール、４－（２－ヒドロキシエチル）モルホリン、２－（２－ヒドロキシエチル）ピリジン、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン、１－［２－（２－ヒドロキシエトキシ）エチル］ピペラジン、ピペリジンエタノール、１－（２－ヒドロキシエチル）ピロリジン、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－ピロリジノン、３－ピペリジノ－１，２－プロパンジオール、３－ピロリジノ－１，２－プロパンジオール、８－ヒドロキシユロリジン、３－クイヌクリジノール、３－トロパノール、１－メチル－２－ピロリジンエタノール、１－アジリジンエタノール、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）フタルイミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）イソニコチンアミド等が挙げられる。アミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が挙げられる。イミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、フタルイミド、スクシンイミド、マレイミド等が挙げられる。

【０１３４】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、上述した式（１）に表される化合物或いは該化合物をモノマーとして得られる樹脂１００質量部に対して、０．００１～２質量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、架橋反応を過度に損なうことなく保存安定性が高められる傾向にある。

【０１３５】

また、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、熱硬化性の付与や吸光度をコントロールする目的で、他の樹脂及び／又は化合物を含有していてもよい。このような他の樹脂及び／又は化合物としては、ナフトール樹脂、キシレン樹脂ナフトール変性樹脂、ナフタレン樹脂のフェノール変性樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、（メタ）アクリレート、ジメタクリレート、トリメタクリレート、テトラメタクリレート、ビニルナフタレン、ポリアセナフチレンなどのナフタレン環、フェナントレンキノン、フルオレンなどのビフェニル環、チオフェン、インデンなどのヘテロ原子を有する複素環を含む樹脂や芳香族環を含まない樹脂；ロジン系樹脂、シクロデキストリン、アダマンタン（ポリ）オール、トリシクロデカン（ポリ）オール及びそれらの誘導体等の脂環構造を含む樹脂又は化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料は、公知の添加剤を含有していてもよい。上記公知の添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、着色剤、ノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【０１３６】

［リソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法］

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成される。

【０１３７】

また、本実施形態のレジストパターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ａ－１）と、前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ａ－２）と、前記第２の形成工程の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像を行う工程（Ａ－３）と、を有する。

【０１３８】

さらに、本実施形態の回路パターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ｂ－１）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（Ｂ－２）と、前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ｂ－３）と、前記工程（Ｂ－３）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、アルカリ現像してレジストパターンを形成する工程（Ｂ－４）と、前記工程（Ｂ－４）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（Ｂ－５）と、を有する。

【０１３９】

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成材料をスピンコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法などで基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させるなどして除去することで、下層膜を形成することができる。

【０１４０】

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

【０１４１】

下層膜を作製した後、２層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、或いは通常

の炭化水素からなる単層レジスト、３層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、さらにその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトレジスト材料としては公知のものを使用することができる。

【０１４２】

基板上に下層膜を作製した後、２層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有レジスト層あるいは通常の炭化水素からなる単層レジストを作製することができる。３層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有中間層、さらにその珪素含有中間層上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することができる。これらの場合において、レジスト層を形成するためのフォトレジスト材料は、公知のものから適宜選択して使用することができ、特に限定されない。

【０１４３】

２層プロセス用の珪素含有レジスト材料としては、酸素ガスエッチング耐性の観点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、さらに有機溶媒、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトレジスト材料が好ましく用いられる。ここで珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト材料において用いられている公知のポリマーを使用することができる。

【０１４４】

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

【０１４５】

また、Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｕｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ（ＣＶＤ）法で形成した中間層を用いることもできる。ＣＶＤ法で作製した反射防止膜としての効果が高い中間層としては、以下に限定されないが、例えば、ＳｉＯＮ膜が知られている。一般的には、ＣＶＤ法よりスピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによる中間層の形成の方が、簡便でコスト的なメリットがある。なお、３層プロセスにおける上層レジストは、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、また、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。

【０１４６】

さらに、本実施形態の下層膜は、通常の単層レジスト用の反射防止膜或いはパターン倒れ抑制のための下地材として用いることもできる。本実施形態の下層膜は、下地加工のためのエッチング耐性に優れるため、下地加工のためのハードマスクとしての機能も期待できる。

【０１４７】

上記フォトレジスト材料によりレジスト層を形成する場合においては、上記下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピンコート法などで塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、８０～１８０℃で１０～３００秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポジュアーベーク（ＰＥＢ）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に限定されないが、一般的には、３０～５００ｎｍが好ましく、より好ましくは５０～４００ｎｍである。

【０１４８】

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

【０１４９】

上記の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態の下層膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態の下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。

【０１５０】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。２層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、Ｈｅ、Ａｒなどの不活性ガスや、ＣＯ、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2、H_2ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、ＣＯ、CO_2、NH_3、N_2、NO_2、H_2ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

【０１５１】

一方、３層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上記の２層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、３層プロセスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、下層膜の加工を行うことができる。

【０１５２】

ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、ＣＶＤ法やＡＬＤ法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（ＳｉＯＮ膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開２００２－３３４８６９号公報（特許文献６）、ＷＯ２００４／０６６３７７（特許文献７）に記載された方法を用いることができる。このような中間層膜の上に直接フォトレジスト膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜（ＢＡＲＣ）をスピンコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

【０１５３】

中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開２００７－２２６１７０号（特許文献８）、特開２００７－２２６２０４号（特許文献９）に記載されたものを用いることができる。

【０１５４】

また、次の基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば、基板がSiO_2、ＳｉＮであればフロン系ガスを主体としたエッチング、ｐ－ＳｉやＡｌ、Ｗでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行うことができる。基板をフロン系ガスでエッチングする場合、２層レジストプロセスの珪素含有レジストと３層プロセスの珪素含有中間層は、基板加工と同時に剥離される。一方、塩素系或いは臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト層又は珪素含有中間層の剥離が別途行われ、一般的には、基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離が行われる。

【０１５５】

本実施形態の下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、Ｓｉ、α－Ｓｉ、ｐ－Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、Ｗ、ＴｉＮ、Ａｌ等が挙げられる。また、

基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、Ｓｉ、ＳｉＯ$_2$、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ｐ－Ｓｉ、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｌ－Ｓｉ等種々のＬｏｗ－ｋ膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、５０～１０，０００ｎｍ程度であることが好ましく、より好ましくは７５～５，０００ｎｍである。

【０１５６】

[化合物又は樹脂の精製方法]

本実施形態の化合物又は樹脂の精製方法は、水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液（以下、「溶液（Ａ）」ともいう）と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む。より詳細には、本実施形態においては、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂を、水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させ、その溶液を酸性水溶液と接触させ抽出処理を行うことにより、該化合物又は該樹脂と有機溶媒を含む溶液（Ａ）に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相を分離して精製することができる。本実施形態の精製方法により、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂中の種々の金属の含有量を著しく低減させることができる。

【０１５７】

本実施形態において、水と任意に混和しない有機溶媒とは、室温下における水への溶解度が３０％未満である有機溶媒を意味する。なお、上記溶解度は２０％未満であることが好ましく、より好ましくは１０％未満である。水と任意に混和しない有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する有機溶媒の量は、使用する式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂に対して、通常１～１００質量倍程度使用される。

【０１５８】

使用される溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ｎ‐ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２‐ヘプタノン、２－ペンタノン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、ｎ‐ヘキサン、ｎ‐ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を混合して用いることもできる。

【０１５９】

本実施形態で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を組み合わせて用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、硫酸、硝酸、及び酢酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液が好ましく、硫酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がより好ましく、蓚酸の水溶液がさらに好ましい。蓚酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に

金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

【０１６０】

本実施形態で使用する酸性の水溶液のｐＨは特に限定されないが、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、ｐＨ範囲は０～５程度であり、好ましくはｐＨ０～３程度である。

【０１６１】

本実施形態で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。水溶液の使用量は、通常、有機溶媒に溶解した式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂の溶液に対して１０～２００質量％であり、好ましくは２０～１００質量％である。

【０１６２】

本実施形態では、上記のような酸性の水溶液と、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂及び水と任意に混和しない有機溶媒を含む溶液（Ａ）とを接触させることにより金属分を抽出することができる。

【０１６３】

抽出処理を行う際の温度は通常、２０～９０℃であり、好ましくは３０～８０℃の範囲である。抽出操作は、例えば、撹拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。また本操作により、溶液の酸性度が低下し、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂の変質を抑制することができる。

【０１６４】

得られる混合物は、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液相と水相に分離するのでデカンテーション等により式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液を回収する。静置する時間は特に限定されないが、有機溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は１分以上であり、好ましくは１０分以上であり、より好ましくは３０分以上である。また、抽出処理は１回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

【０１６５】

本実施形態において、溶液（Ａ）と酸性の水溶液とを接触させて抽出する工程の後、さらに水による抽出処理を行う工程を含むものとすることが好ましい。すなわち、酸性の水溶液を用いて上記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液（Ａ）を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上記の水による抽出処理は、例えば、撹拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。そして得られる溶液は、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液相と水相に分離するため、デカンテーション等により式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液相を回収する。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等であることが好ましい。抽出処理は１回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に限定されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

【０１６６】

こうして得られた式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により有機溶媒を加え、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

【０１６７】

得られた式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂と有機溶媒を含む溶液から、式（１）で表される化合物又は該化合物をモノマーとして得られる樹脂を単離する方法は、例えば、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

【実施例】

【０１６８】

以下、本実施形態を合成例及び実施例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【０１６９】

（炭素濃度及び酸素濃度）

有機元素分析により炭素濃度及び酸素濃度（質量％）を測定した。

装置：ＣＨＮコーダーＭＴ－６（ヤナコ分析工業(株)製）

（分子量）

ＬＣ－ＭＳ分析により、Ｗａｔｅｒ社製Ａｃｑｕｉｔｙ　ＵＰＬＣ／ＭＡＬＤＩ－Ｓｙｎａｐｔ　ＨＤＭＳを用いて測定した。

（ポリスチレン換算分子量）

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

装置：Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０１型（昭和電工(株)製）

カラム：ＫＦ－８０Ｍ×３

溶離液：ＴＨＦ　１ｍＬ／ｍｉｎ

温度：４０℃

（熱分解温度（Ｔｇ））

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製ＥＸＳＴＡＲ６０００ＤＳＣ装置を使用し、試料約５ｍｇをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス（３０ｍＬ／ｍｉｎ）気流中昇温速度１０℃／ｍｉｎで５００℃まで昇温した。その際、ベースラインに減少部分が現れる温度を熱分解温度（Ｔｇ）とした。

（溶解度）

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

評価Ａ：２０ｗｔ％以上

評価Ｂ：１０ｗｔ％以上２０ｗｔ％未満

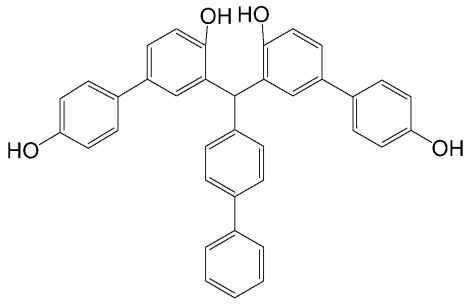
評価Ｃ：１０ｗｔ％未満

【０１７０】

（実施例１）　ＢｉＦ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積２００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１５ｇ（８２ｍｍｏｌ）と、酢酸ブチル１００ｍＬとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－１）５．８ｇを

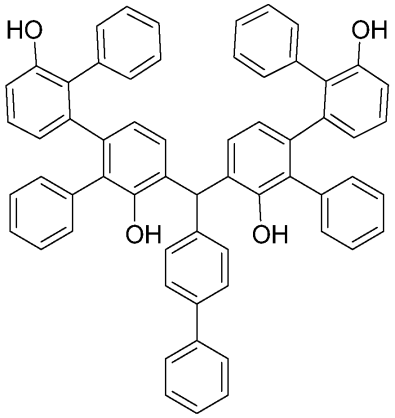
得た。
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）
δ（ｐｐｍ）９．４（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（２２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）
【０１７１】
【化４５】



（ＢｉＦ－１）

【０１７２】
有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－１）の炭素濃度は８２．９％、酸素濃度は１１．８％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＢｉＦ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。
得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、５３６であった。
熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－１）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。
ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＢｉＦ－１）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＢｉＦ－１）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。
【０１７３】
（実施例２）　ＢｉＦ－２の合成
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積３００ｍＬの容器を準備した。この容器に、ＯＰＰ－ＢＰ（本州化学社製）６０ｇ（１７８ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１６ｇ（８９ｍｍｏｌ）と、酢酸ブチル１００ｍＬとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で５時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン１００ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＢｉＦ－２）７．５ｇを得た。
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）
δ（ｐｐｍ）９．１（４Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～８．２（３９Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．５（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）
【０１７４】

【化４６】



（ＢｉＦ－２）

【０１７５】

有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－２）の炭素濃度は８７．１％、酸素濃度は７．６％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＢｉＦ－２）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、８４０であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＢｉＦ－２）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＢｉＦ－２）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＢｉＦ－２）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

【０１７６】

（実施例３）

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積１Ｌの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、実施例１で得られた化合物（ＢｉＦ－１）を３７６ｇ（０．７ｍｏｌ）、４０質量％ホルマリン水溶液２１０ｇ（ホルムアルデヒドとして２．８ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）及び９８質量％硫酸０．０１ｍＬを仕込み、常圧下、１００℃で還流させながら７時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）１８０ｇを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で留去することにより、淡褐色固体の樹脂（ＢｉＦＰ－１）３５４ｇを得た。

得られた樹脂（ＢｉＦＰ－１）のポリスチレン換算分子量を上記方法にて測定した結果、Ｍｎ：１２１１、Ｍｗ：２１６７、Ｍｗ／Ｍｎ：１．７９であった。

【０１７７】

有機元素分析の結果、得られた樹脂（ＢｉＦＰ－１）の炭素濃度は８１．２％、酸素濃度は７．６％であった。炭素含有率が高く、芳香環比率が高く、酸素含有率が低いことから、樹脂（ＢｉＦＰ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、樹脂（ＢｉＦＰ－１）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、樹脂（ＢｉＦＰ－１）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、樹脂（ＢｉＦＰ－１）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと

評価された。

【０１７８】

（実施例４）

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積１Ｌの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、実施例１で得られた化合物（ＢｉＦ－１）を１３４ｇ（０．２５ｍｏｌ）、４－ビフェニルアルデヒド１８２ｇ（１．０ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）及びパラトルエンスルホン酸０．５ｇを仕込み、溶媒としてエチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）１８０ｇを加え、常圧下、１２０℃で７時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）１８０ｇを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行った反応液を貧溶媒ｎ－ヘプタン（関東化学（株）製試薬特級）６００ｇ中に滴下し、固体を析出させた。溶剤を減圧下で乾燥することにより、淡褐色固体の樹脂（ＢｉＦＰ－２）２５４ｇを得た。

得られた樹脂（ＢｉＦＰ－２）のポリスチレン換算分子量を上記方法にて測定した結果、Ｍｎ：１３４５、Ｍｗ：２４６１、Ｍｗ／Ｍｎ：１．８３であった。

【０１７９】

有機元素分析の結果、得られた化合物（ＢｉＦＰ－２）の炭素濃度は８３．２％、酸素濃度は４．６％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＢｉＦＰ－２）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＢｉＦＰ－２）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＢｉＦＰ－２）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＢｉＦＰ－２）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

【０１８０】

（実施例５）　ＴｅＦ－１の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、４，４'－ビフェニルジカルボキシアルデヒド（東京化成社製試薬）８．５ｇ（４０ｍｍｏｌ）と、エチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）３００ｇとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＴｅＦ－１）４．０ｇを得た。

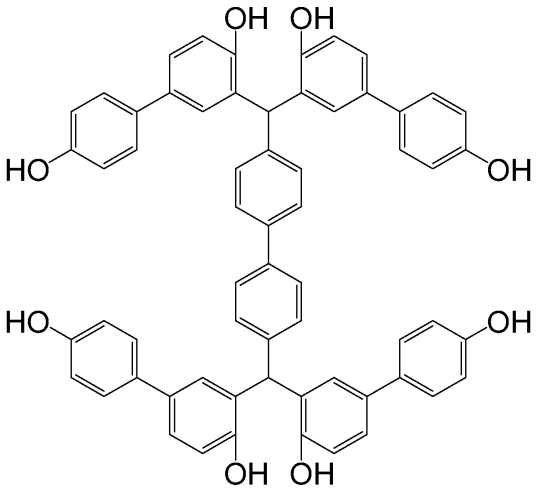
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（８Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（３６Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（２Ｈ，Ｃ－Ｈ）

【０１８１】

【化４７】



（ＴｅＦ－１）

【０１８２】

有機元素分析の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－１）の炭素濃度は８１．０３％、酸素濃度は１３．９３％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＴｅＦ－１）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、９１８であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－１）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＴｅＦ－１）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＴｅＦ－１）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

【０１８３】

（実施例６）　ＴｅＦ－２の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器を準備した。この容器に、４，４－ビフェノール（東京化成社製試薬）３０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）と、テレフタルアルデヒド（東京化成社製試薬）５．４ｇ（４０ｍｍｏｌ）と、エチルグライム（東京化成工業（株）製試薬特級）３００ｇとを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸（関東化学社製試薬）３．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）を加えて、反応液を調製した。この反応液を９０℃で３時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、ヘプタン５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。濾過により得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（ＴｅＦ－２）３．２ｇを得た。

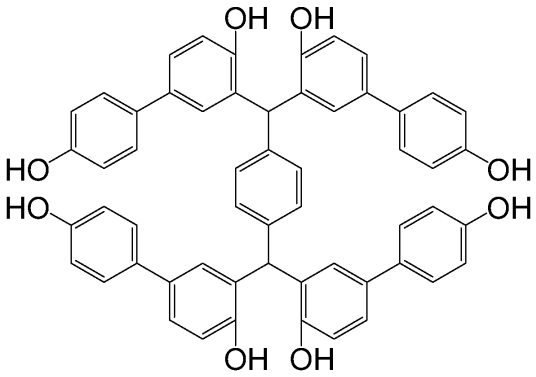
なお、４００ＭＨｚ－^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．４（８Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．８（３２Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、６．２（２Ｈ，Ｃ－Ｈ）

【０１８４】

【化４８】



（ＴｅＦ－２）

【０１８５】

有機元素分析の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－２）の炭素濃度は７９．７９％、酸素濃度は１５．１８％であった。炭素含有率が高く、酸素含有率が低いことから、化合物（ＴｅＦ－２）は高いエッチング耐性を有するものと評価された。

得られた化合物について、前記方法により分子量を測定した結果、８４２であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた化合物（ＴｅＦ－２）の１０％熱減量温度は４００℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、３０ｗｔ％以上（評価Ａ）であり、化合物（ＴｅＦ－２）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（ＴｅＦ－２）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

【０１８６】

（比較例１）

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

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒドの分子量は、Ｍｎ：５６２、Ｍｗ：１１６８、Ｍｗ／Ｍｎ：２．０８であった。また、炭素濃度は８４．２質量％、酸素濃度は８．３質量％であった。

【０１８７】

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

得られた樹脂（ＣＲ－１）は、Ｍｎ：８８５、Ｍｗ：２２２０、Ｍｗ／Ｍｎ:４．１７であった。また、炭素濃度は８９．１質量％、酸素濃度は４．５質量％であった。

熱重量測定（ＴＧ）の結果、得られた樹脂（ＣＲ－１）の１０％熱減量温度は３５０℃

未満であった。そのため、高いエッチング耐性及び耐熱性が必要とされる高温ベークへの適用が困難であるものと評価された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡへの溶解性を評価した結果、１０ｗｔ％以上２０ｗｔ％未満（評価Ｂ）であると評価された。

【０１８８】

（実施例７～１２、比較例２）

表１に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成材料を調製した。すなわち、下記の材料を使用した。

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

架橋剤：三和ケミカル社製　ニカラックＭＸ２７０（ニカラック）

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

ノボラック：群栄化学社製　ＰＳＭ４３５７

【０１８９】

次に、実施例７～１２、比較例２の下層膜形成材料をシリコン基板上に回転塗布し、その後、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で１２０秒間ベークして、膜厚２００ｎｍの下層膜を各々作製した。

そして、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表１に示す。

【０１９０】

［エッチング試験］

エッチング装置：サムコインターナショナル社製　ＲＩＥ－１０ＮＲ

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：２ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：CF_4ガス流量：O_2ガス流量＝５０：５：５（ｓｃｃｍ）

［エッチング耐性の評価］

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。

まず、実施例７～１２で用いた化合物に代えてノボラック（群栄化学社製　ＰＳＭ４３５７）を用いること以外は、実施例７～１２と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

次に、実施例７～１２及び比較例２の下層膜を対象として、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。

そして、ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。

[評価基準]

Ａ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－１０％未満

Ｂ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－１０％～＋５％

Ｃ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋５％超

【０１９１】

【表１】

	化合物又は樹脂（質量部）	有機溶媒（質量部）	酸発生剤（質量部）	架橋剤（質量部）	エッチング耐性の評価
実施例７	ＢｉＦ－１（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
実施例８	ＢｉＦ－２（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
実施例９	ＢｉＦＰ－１（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
実施例１０	ＢｉＦＰ－２（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
実施例１１	ＴｅＦ－１（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
実施例１２	ＴｅＦ－２（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ａ
比較例２	ＣＲ－１（１０）	ＰＧＭＥＡ（９０）	ＤＴＤＰＩ（０．５）	ニカラック（０．５）	Ｃ

【０１９２】

（実施例１３）

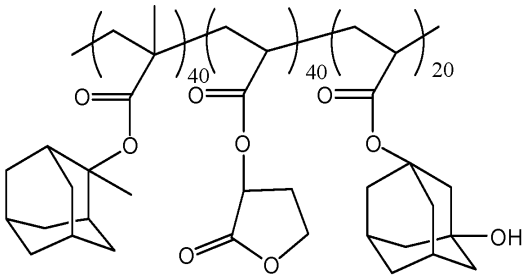
次に、実施例７のリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液を膜厚３００ｎｍのSiO_2基板上に塗布して、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で１２０秒間ベークすることにより、膜厚７０ｎｍの下層膜を形成した。この下層膜上に、ＡｒＦ用レジスト溶液を塗布し、１３０℃で６０秒間ベークすることにより、膜厚１４０ｎｍのフォトレジスト層を形成した。

なお、ＡｒＦレジスト溶液としては、下記式（１１）の化合物：５質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：１質量部、トリブチルアミン：２質量部、及びＰＧＭＥＡ：９２質量部を配合して調製したものを用いた。

式（１１）の化合物は、次のように調製した。すなわち、２－メチル－２－メタクリロイルオキシアダマンタン４．１５ｇ、メタクリルロイルオキシ－γ－ブチロラクトン３．００ｇ、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート２．０８ｇ、アゾビスイソブチロニトリル０．３８ｇを、テトラヒドロフラン８０ｍＬに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を６３℃に保持して、２２時間重合させた後、反応溶液を４００ｍＬのｎ－ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下４０℃で一晩乾燥させて下記式で表される化合物を得た。

【０１９３】

【化４９】



（１１）

【０１９４】

上記式（１１）中、４０、４０、２０とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。

【０１９５】

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

【０１９６】

（比較例３）

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例１３と同様にして、フォトレジスト層をSiO_2基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

【０１９７】

［評価］

実施例１３及び比較例３のそれぞれについて、得られた５５ｎｍＬ／Ｓ（１：１）及び８０ｎｍＬ／Ｓ（１：１）のレジストパターンの形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡（Ｓ－４８００）を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを良好とし、そうでないものを不良として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れが無く、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を、表２に示す。

【０１９８】

【表２】

	下層膜形成材料	解像性（ｎｍＬ／Ｓ）	感度（$\mu C/cm^2$）	現像後のレジストパターン形状
実施例１３	実施例７記載のもの	６０	１８	良好
比較例３	なし	９０	３８	不良

【０１９９】

表２から明らかなように、実施例７の下層膜は、比較例３に比して、解像性および感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例７のリソグラフィー用下層膜形成材料は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

【０２００】

（実施例１４）　ＢｉＦ－１の精製

１０００ｍＬ容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例１で得られたＢｉＦ－１を

ＰＧＭＥＡに溶解させた溶液（１０質量％）を１５０g仕込み、撹拌しながら８０℃まで加熱した。次いで、蓚酸水溶液（ｐＨ１．３）３７．５ｇを加え、５分間撹拌後、３０分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を１回繰り返した後、得られた油相に、超純水３７．５ｇを仕込み、５分間撹拌後、３０分静置し、水相を除去した。この操作を３回繰り返した後、８０℃に加熱しながらフラスコ内を２００ｈＰa以下に減圧することで、残留水分及びＰＧＭＥＡを濃縮留去した。その後、ＥＬグレードのＰＧＭＥＡ（関東化学社製試薬）を希釈し、１０質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたＢｉＦ－１のＰＧＭＥＡ溶液を得た。

【０２０１】

（参考例１）　イオン交換樹脂による精製方法

イオン交換樹脂（三菱化学ダイヤイオン：ＳＭＴ１００－ミックス樹脂）２５ｇをシクロヘキサノンで膨潤後、テフロン（登録商標）カラムに充填し、１，３－ジオキソランを５００ｍＬ通液することで溶媒置換した。次いで、実施例１で得られたＢｉＦ－１を１，３－ジオキソランに溶解させた溶液（１０質量％）５００ｇを通液することでＢｉＦ－１のジオキソラン溶液を得た。

【０２０２】

処理前のＢｉＦ－１の１０質量％ＰＧＭＥＡ溶液、実施例１４及び参考例１において得られた溶液について、各種金属含有量をＩＣＰ－ＭＳによって測定した。測定結果を表３に示す。

【０２０３】

【表３】

	金属含有量（ｐｐｂ）					
	Ｎａ	Ｍｇ	Ｋ	Ｆｅ	Ｃｕ	Ｚｎ
処理前 ＢｉＦ－１	＞９９	２３．２	＞９９	＞９９	２．７	１３．６
実施例１４	２．３	１．１	０．６	２．１	０．３	０．４
参考例１	０．３	０．５	１．０	＞９９	１．２	０．４

【０２０４】

本出願は、２０１４年３月１３日出願の日本特許出願（特願２０１４－０５０７６８号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【０２０５】

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

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/26

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１４／００６５５３３（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１３／１３４９９７（WO，Ａ１）
特開２００７－２０４５７４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６１３３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０６７７０１（ＪＰ，Ａ）
特公昭５４－０３７４９２（ＪＰ，Ｂ１）
特開２０１０－１１７６２９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０９８４３１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５２９４９９（ＪＰ，Ａ）
European Journal of Organic Chemistry, ２００３年, (15), p.2829-2839, 第２８３２頁のスキーム４の化合物１７
Angewandte Chemie, International Edition, ２０００年, 39(23), p.4266-4268, スキーム１の化合物１
Tetrahedron Letters, １９９８年, 39(43), p.7917-7920, 第７９１８－７９１９頁の化合物２，９

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ３９／００
Ｃ０７Ｃ ３７／００
Ｃ０８Ｇ ８／００
Ｇ０３Ｆ ７／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）