

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014684 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 61/02 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026669

(22) 国際出願日: 2021年7月15日(15.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

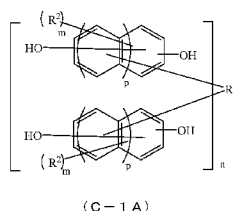
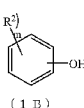
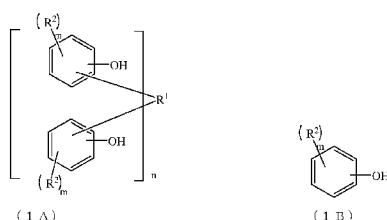
特願 2020-121288 2020年7月15日(15.07.2020) JP
特願 2020-121595 2020年7月15日(15.07.2020) JP
特願 2020-121615 2020年7月15日(15.07.2020) JP

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

(72) 発明者: 松浦 耕大 (MATSUURA, Kodai); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 堀内 淳矢 (HORIUCHI, Junya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 牧野嶋 高史 (MAKINOSHIMA, Takashi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏 (ECHIGO, Masatoshi); 〒1008324 東

(54) Title: POLYCYCLIC POLYPHENOL RESIN, COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING POLYCYCLIC POLYPHENOL RESIN, COMPOSITION FOR FORMING FILM, RESIST COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, COMPOSITION FOR FORMING UNDER LAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, METHOD FOR PRODUCING UNDER LAYER FILM FOR LITHOGRAPHY, METHOD FOR FORMING CIRCUIT PATTERN, AND COMPOSITION FOR FORMING OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 多環ポリフェノール樹脂、組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び光学部材形成用組成物



(57) Abstract: Provided is: a polycyclic polyphenol resin having repeating units derived from at least one type of monomer selected from the group consisting of aromatic hydroxy compounds represented by formula (1A) and formula (1B); or a polycyclic polyphenol resin comprising repeating units derived from an aromatic hydroxy compound represented by formula (C-1A), wherein the repeating units are linked to each other by a direct bond between the aromatic rings. (In formula (1A): R¹ is a C1-60 2n-valent group or a single bond; each R² is independently a C1-40 alkyl group that may have a substituent group, a C6-40 aryl group that may have a substituent group, a C2-40 alkenyl group that may have a substituent group, a C2-40 alkynyl group that may have a substituent group, a C1-40 alkoxy group that may have a substituent group, a halogen atom, a thiol group, an amino group, a nitro group, a cyano group, a nitro group, a heterocyclic group, a carboxyl group, or a hydroxyl group; and each m is independently an integer of 0-3. n is an integer of 1-4. In formula (1B), R² and m have the same definitions as those described for formula (1A).) (In formula (C-1A): R¹ is a C1-60 2n-valent group or a single bond; each R² is independently a C1-40 alkyl group that may have a substituent group, a C6-40 aryl group that may



京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱
瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木6-10-1
六本木ヒルズ森タワー23階 T M I
総合法律事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

have a substituent group, a C2-40 alkenyl group that may have a substituent group, a C2-40 alkynyl group that may have a substituent group, a C1-40 alkoxy group that may have a substituent group, a halogen atom, a thiol group, an amino group, a nitro group, a cyano group, a nitro group, a heterocyclic group, a carboxyl group, or a hydroxyl group; and each m is independently an integer of 0-9. n is an integer of 1-4, and each p is independently an integer of 0-3.)

(57) 要約: 式 (1 A) 及び式 (1 B) で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂、又は、下記式 (C-1 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。(式 (1 A) 中、 R^1 は炭素数 1~60 の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1~40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6~40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2~40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2~40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1~40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、m は各々独立して 0~3 の整数である。n は 1~4 の整数である。また、式 (1 B) 中、 R^2 及び m は前記式 (1 A) において説明したものと同義である。) (式 (C-1 A) 中、 R^1 は炭素数 1~60 の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1~40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6~40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2~40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2~40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1~40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、m は各々独立して 0~9 の整数である。n は 1~4 の整数であり、p は各々独立して 0~3 の整数である。)

明 細 書

発明の名称：

多環ポリフェノール樹脂、組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び光学部材形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多環ポリフェノール樹脂、組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び光学部材形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体用の封止剤、コーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として、ヒドロキシ置換芳香族化合物等に由来する繰り返し単位を有するポリフェノール系樹脂が知られている。例えば、特許文献1～2には、特定の骨格を有するポリフェノール化合物又は樹脂を使用することが提案されている。

[0003] 一方、ポリフェノール系樹脂の製造方法としては、酸やアルカリ触媒によりフェノール類とホルマリンとを付加縮合させて、ノボラック樹脂やレゾール樹脂を製造する方法などが知られている。しかしながら、このフェノール樹脂の製造方法では、近年、人の健康を損なう危険性があることなどが指摘されているホルムアルデヒドを、前記フェノール樹脂の原材料として使用することから、安全性の点からホルムアルデヒドの代替りの物質を用いた他の方法が種々研究されている。この問題を解決するポリフェノール系樹脂の製造方法として、水や有機溶媒などの溶媒中において、ペルオキシターゼなどのペルオキシターゼ活性を有する酵素と過酸化水素などの過酸化物を用い

て、フェノール類を酸化重合させてフェノール重合体を製造する方法などが提案されている。また、2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合させて、ポリフェニレンオキシド（PPO）を製造する方法が知られている（非特許文献1参照）。

[0004] 半導体デバイスの製造において、フォトリソグラフィ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。

[0005] 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ている。このような要望に対して、単にレジストの薄膜化を行うのみでは、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、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。

[0006] 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3参照。）。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4参照。）。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5参照。）。また特定のビスナフトール体の酸化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6参照。）。

[0007] 一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いた化学蒸着薄膜成膜法（Chemical Vapour Deposition、以下「CVD」とも記す。）により形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。しかしながら、プロセス上の観点から、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0008] また最近では複雑な形状の被加工層に対し、リソグラフィー用レジスト下層膜を形成する要求があり、埋め込み性や膜表面の平坦化性に優れた下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0009] 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7参照。）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（例えば、特許文献8参照。）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9参照。）。

[0010] 本発明者らは、特定の化合物又は樹脂を含むリソグラフィー用下層膜形成用組成物を提案している（例えば、特許文献10参照。）。

[0011] 光学部品形成用組成物としても様々なものが提案されており、例えば、アクリル系樹脂（例えば、特許文献11～12参照。）や、アリル基で誘導された特定の構造を有するポリフェノール（例えば、特許文献13参照。）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：国際公開2013/024778号
特許文献2：国際公開2013/024779号
特許文献3：特開2004-177668号公報
特許文献4：特開2004-271838号公報
特許文献5：特開2005-250434号公報
特許文献6：特開2020-027302号公報
特許文献7：特開2002-334869号公報
特許文献8：国際公開第2004/066377号
特許文献9：特開2007-226204号公報
特許文献10：国際公開第2013/024779号
特許文献11：特開2010-138393号公報
特許文献12：特開2015-174877号公報
特許文献13：国際公開第2014/123005号

非特許文献

[0013] 非特許文献1：東村秀之、小林四郎、化学と工業、53, 501（2000）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 特許文献1, 2に記載の材料は、耐熱性、耐エッチング性などの性能において未だ改善の余地があり、これらの物性においてさらに優れる新たな材料の開発が求められている。

また、非特許文献1の方法に基づいて得られるポリフェノール系樹脂は、

通常、モノマーである一方のフェノール類の芳香環上の炭素原子と他方のフェノール類のフェノール性水酸基との間で結合が生じて得られたオキシフェノールユニット、及びモノマーであるフェノール類がその芳香環上の炭素原子間で結合し、その結果できた分子中にフェノール性水酸基を有するユニットとの両方を構成単位とするものである。かかるポリフェノール系樹脂は、芳香環同士が酸素原子を介して結合しているため、柔軟性を有する重合体となるが、架橋性及び耐熱性の観点からはフェノール性水酸基が消失するため好ましくない。

[0015] その他、上述したように、従来数多くのリソグラフィー用膜形成材料が提案されているが、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。

[0016] また、従来、数多くの光学部材向け組成物が提案されているが、耐熱性、透明性及び屈折率を高い次元で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。

[0017] 本発明は、前記問題点を解決すべく、耐熱性、耐エッチング性に優れる多環ポリフェノール樹脂、及び、当該多環ポリフェノール樹脂の製造方法、並びに、当該多環ポリフェノール樹脂を用いた、組成物、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び、光学部材形成用組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、前記事情に鑑みて、本発明者は鋭意研究を行なったところ、特定の構造を有する多環ポリフェノール樹脂により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0019] すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

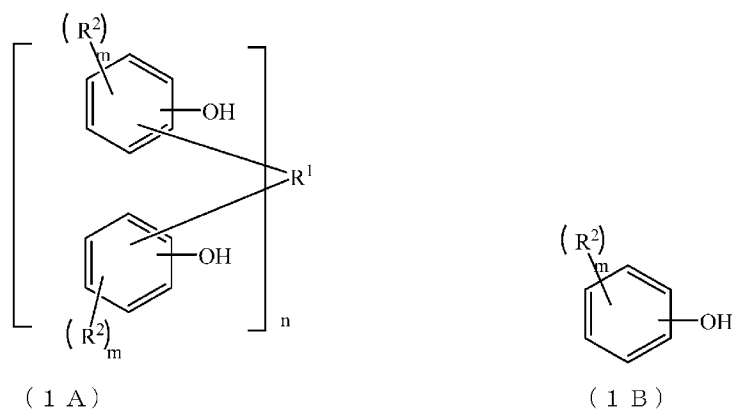
[1]

式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多

環ポリフェノール樹脂、又は、下記式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂であって、

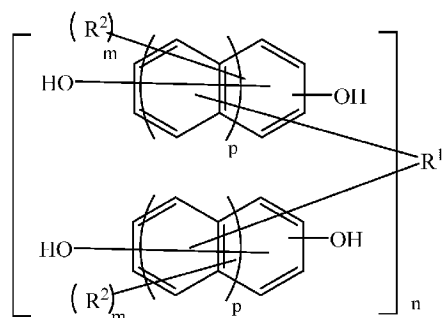
前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。

[化1]



（式（1A）中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～3の整数である。 n は1～4の整数である。また、式（1B）中、 R^2 及び m は前記式（1A）において説明したものと同義である。）

[化2]



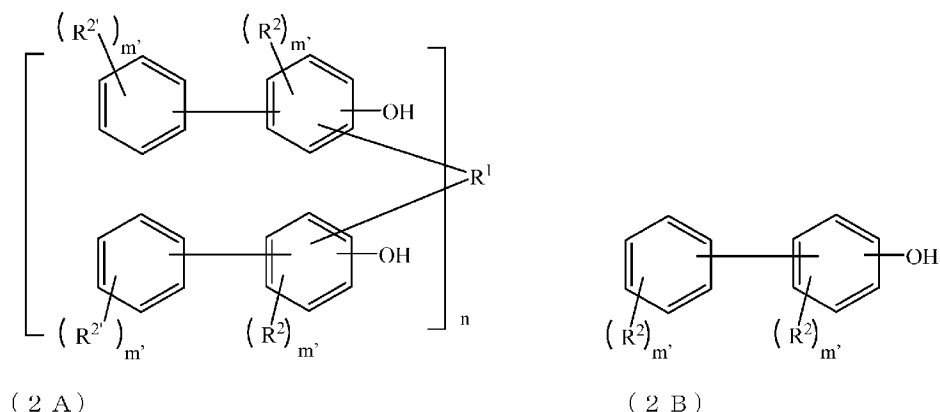
(C-1 A)

(式 (C-1 A) 中、 R^1 は炭素数 1～60 の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基であり、 m は各々独立して 0～9 の整数である。 n は 1～4 の整数であり、 p は各々独立して 0～3 の整数である。)

[2]

前記式 (1 A) 及び式 (1 B) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、それぞれ、式 (2 A) 及び式 (2 B) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記 [1] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化3]

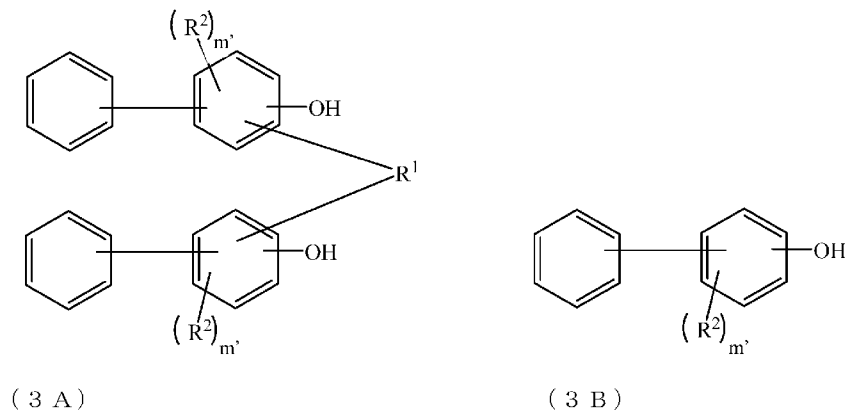


(式(2A)中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシル基であり、 m' は各々独立して0～3の整数であり、 R^1 、 R^2 及び n は前記式(1A)において説明したものと同義である。式(2B)中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシル基であり、 R^2 、 m 及び m' は前記式(1B)において説明したものと同義である。)

[3]

前記式(2A)及び式(2B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、それぞれ、式(3A)及び式(3B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記[2]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化4]



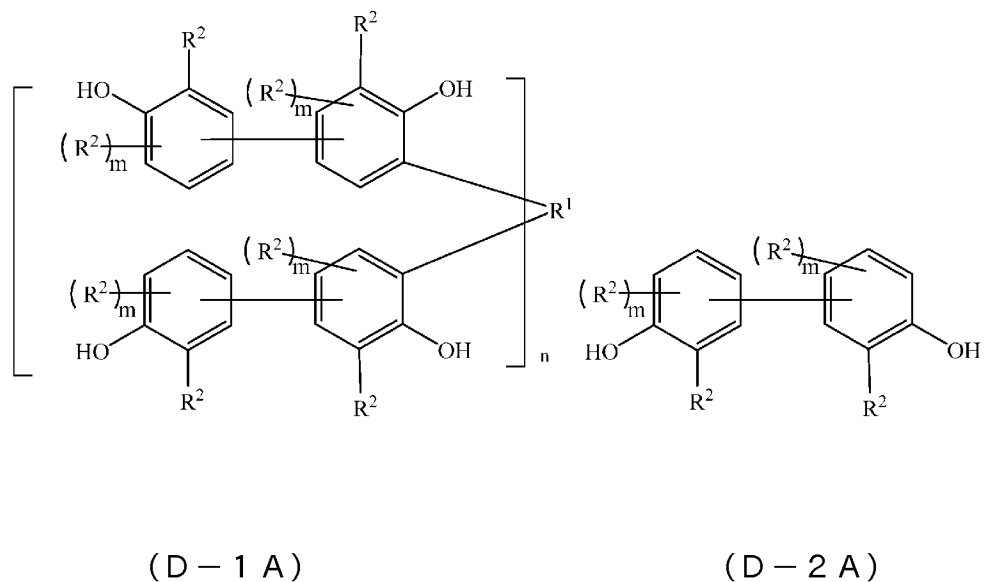
(式(3A)中、 R^1 、 R^2 及び m' は前記式(2A)において説明したものと同義である。式(3B)中、 R^2 及び m' は前記式(2B)において説明したものと同義である。)

[4]

下記式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、

前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、
前記[1]に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化5]

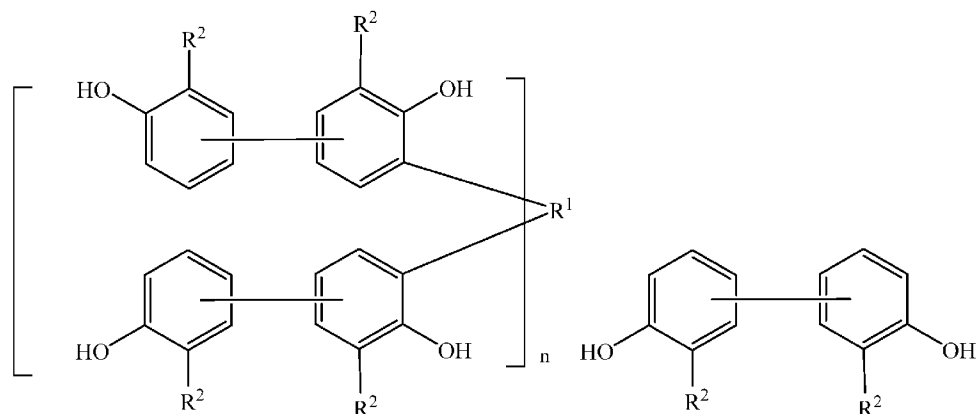


(式 (D-1 A) 中、 R^1 は炭素数 1～60 の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して 0～3 の整数であり、 n は 1～4 の整数である。式 (D-2 A) 中、 R^2 及び m は前記式 (D-1 A) において説明したものと同義である。)

[5]

前記式 (D-1 A) 及び式 (D-2 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、各々式 (D-1) 及び式 (D-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記 [4] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化6]



(D-1)

(D-2)

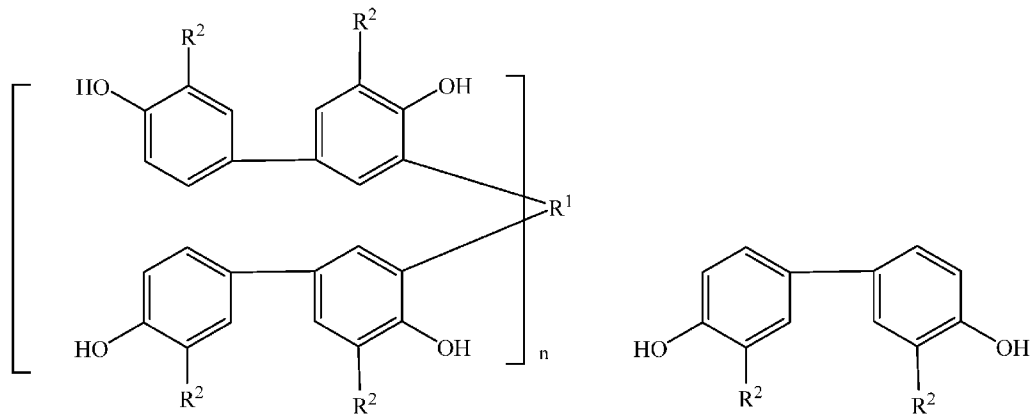
(式 (D-1) 中、 R^1 、 R^2 及び n は前記式 (D-1 A) において説明したものと同義である。式 (D-2) 中、 R^2 は前記式 (D-2 A) において説明したものと同義である。)

[6]

前記式 (D-1) 及び式 (D-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が

、下記式（D-1-1）及び式（D-2-1）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記〔5〕に記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔化7〕



（D-1-1）

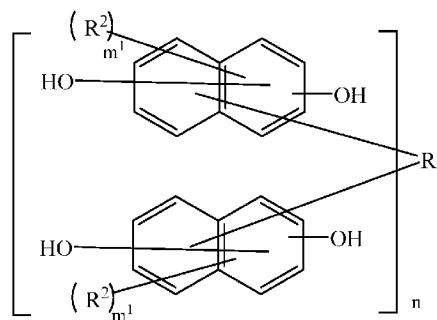
（D-2-1）

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

〔7〕

前記式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式（C-1）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記〔1〕に記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔化8〕



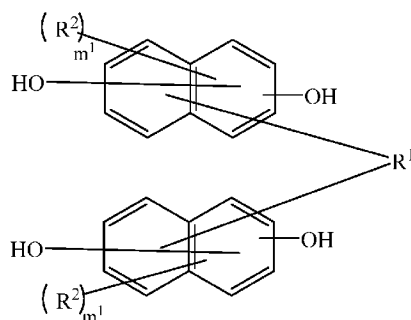
（C-1）

(式 (C-1) 中、 R^1 、 R^2 、及び n は前記式 (C-1A) において説明したものと同義である。 m^1 は各々独立して 0～5 の整数である。)

[8]

前記式 (C-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (C-1-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、前記 [7] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化9]



(C-1-1)

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

[9]

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

[10]

他の繰り返し単位として、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を含む、前記 [1] ～前記 [9] のいずれか 1 つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

[11]

前記エーテル結合の樹脂全体に対する割合が 0.01～99 モル%である、前記 [10] に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[12]

異なる二種以上の、芳香族ヒドロキシ化合物由来の繰り返し単位を含む前記〔１〕～前記〔１１〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔１３〕

重量平均分子量が４００～１０００００である、前記〔１〕～前記〔１２〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔１４〕

１－メトキシ－２－プロパノール及び／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に対する溶解度が１質量％以上である、前記〔１〕～前記〔１３〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔１５〕

プロピレングリコールモノメチルエーテル、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に対する溶解度が１質量％以上である、前記〔１〕～前記〔１３〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔１６〕

前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が６～４０のアリール基である、前記〔１〕～前記〔１５〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂。

〔１７〕

前記〔１〕～前記〔１６〕のいずれか１つに記載の多環ポリフェノール樹脂を含む、組成物。

〔１８〕

溶媒をさらに含む、前記〔１７〕に記載の組成物。

〔１９〕

前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルで構成される群から選ばれる

1 種以上を含む、前記 [1 8] に記載の組成物。

[2 0]

不純物金属の含有量が金属種毎に 5 0 0 p p b 未満である、前記 [1 7]
～前記 [1 9] のいずれか 1 つに記載の組成物。

[2 1]

前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、
ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選択される少なく
とも 1 種を含有する、前記 [2 0] に記載の組成物。

[2 2]

前記不純物金属の含有量が、 1 p p b 以下である、前記 [2 0] 又は前記
[2 1] に記載の組成物。

[2 3]

前記 [1] ～前記 [1 6] のいずれか 1 つに記載の多環ポリフェノール樹
脂を製造するための方法であって、

1 種又は 2 種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合
させる工程を含む、多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

[2 4]

前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッ
ケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選択される少なくと
も 1 種を含有する金属塩類又は金属錯体である、前記 [2 3] に記載の多環
ポリフェノール樹脂の製造方法。

[2 5]

前記 [1] ～前記 [1 6] のいずれか 1 つに記載の多環ポリフェノール樹
脂を含む、膜形成用組成物。

[2 6]

前記 [2 5] に記載の膜形成用組成物からなる、レジスト組成物。

[2 7]

溶媒、酸発生剤及び酸拡散制御剤で構成される群から選択される少なくと

も1つをさらに含有する、前記〔26〕に記載のレジスト組成物。

〔28〕

前記〔26〕又は前記〔27〕に記載のレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含む、レジストパターン形成方法。

〔29〕

前記〔25〕に記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、

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

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

〔30〕

前記〔29〕に記載の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、

露光した前記レジスト膜を現像して、レジストパターンを形成する工程を含む、レジストパターン形成方法。

〔31〕

前記〔25〕に記載の膜形成用組成物からなる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

〔32〕

溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、前記〔31〕に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

〔33〕

前記〔3 1〕又は前記〔3 2〕に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む、リソグラフィー用下層膜の製造方法。

〔3 4〕

前記〔3 1〕又は前記〔3 2〕に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程と、

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

を有する、レジストパターン形成方法。

〔3 5〕

前記〔3 1〕又は前記〔3 2〕に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、

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

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程と、

、

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

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

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

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

を有する、回路パターン形成方法。

〔3 6〕

前記〔2 6〕に記載の膜形成用組成物からなる、光学部材形成用組成物。

[3 7]

溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、前記[3 6]に記載の光学部材形成用組成物。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐熱性、耐エッチング性に優れる多環ポリフェノール樹脂、及び、当該多環ポリフェノール樹脂の製造方法、並びに、当該多環ポリフェノール樹脂を用いた、組成物、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び、光学部材形成用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

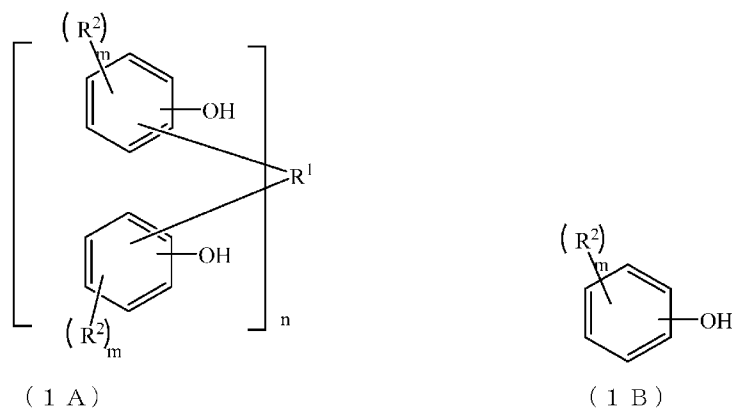
[0021] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0022] [多環ポリフェノール樹脂]

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、式（1 A）及び式（1 B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂、又は、下記式（C-1 A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂であって、

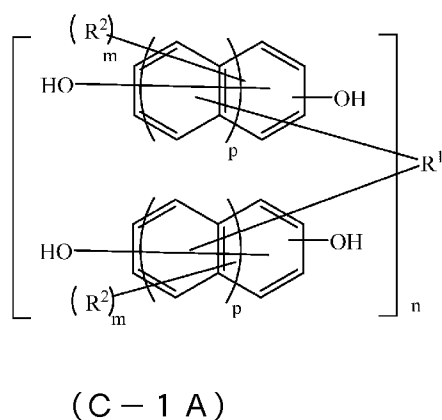
前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂である。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、このように構成されていることから、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する。

[化10]



(式 (1 A) 中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～3の整数である。 n は1～4の整数である。また、式 (1 B) 中、 R^2 及び m は前記式 (1 A) において説明したものと同義である。)

[化11]



(式 (C - 1 A) 中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素

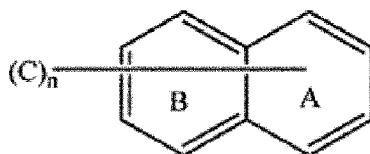
数 2 ～ 40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基であり、 m は各々独立して 0 ～ 9 の整数である。 n は 1 ～ 4 の整数であり、 p は各々独立して 0 ～ 3 の整数である。)

[0023] 本明細書中において「置換」とは別段定義がない限り、官能基中の一つ以上の水素原子が、置換基で置換されることを意味する。「置換基」としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、チオール基、複素環基、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 30 のアルキニル基、炭素数 1 ～ 30 のアシル基、炭素数 0 ～ 30 のアミノ基、が挙げられる。

また、「アルキル基」とは、別段定義がない限り、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、及び環状脂肪族炭化水素基を包含する。

[0024] なお、本明細書に記載の構造式に関して、例えば、下記式のように、或る基 C との結合を示す線が環 A 及び環 B と接触している場合には、 C が環 A 及び環 B のいずれと結合していてもよいことを意味する。すなわち、下記式における n 個の基 C は、各々独立して、環 A 及び環 B のいずれと結合していてもよい。

[0025] [化12]



[0026] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、以下に限定されないが、典型的には、下記 (1) ～ (4) の特性を有する。

(1) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、有機溶媒（特に安全溶媒）に対する優れた溶解性を有する。このため、例えば、本実施形態の多環ポリ

フェノール樹脂をリソグラフィー用膜形成材料として用いると、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによりリソグラフィー用膜を形成できる。

(2) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂では、炭素濃度が比較的高く、酸素濃度が比較的低い。また、分子中にフェノール性水酸基を有するため、硬化剤との反応による硬化物の形成に有用であるが、単独でも高温ベーク時にフェノール性水酸基が架橋反応することにより硬化物を形成できる。これらに起因して、本実施形態のポリフェノール樹脂は、高い耐熱性を発現でき、リソグラフィー用膜形成材料として用いると、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性に優れたリソグラフィー用膜を形成できる。

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

(4) 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、芳香環密度が高いため高屈折率であり、加熱処理しても着色が抑制され、透明性に優れる。このため、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、各種光学部材形成用組成物としても有用である。

[0027] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、かかる特性によりリソグラフィー用膜形成材料として好ましく適用でき、したがって本実施形態の組成物、膜形成用組成物、レジスト組成物、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、光学部材形成用組成物（以下、これら組成物を総称して単に「本実施形態の組成物」と称することがある。）に上述した所望とする特性が付与されるものと考えられる。特に、2価の有機基や酸素原子等で架橋された樹脂に比べて芳香環密度が高く、直接芳香環の炭素－炭素同士が直

接結合で連結されているため、比較的低分子量であっても、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有するものと考えられる。さらに、これら本実施形態の組成物を用いた、レジストパターン形成方法、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法によれば、パターンの耐熱性及びエッチング耐性に加えて、レジストパターンの電子線照射に対する反応性；下層膜の埋め込み性；解像性、感度、現像後のレジストパターン形状；屈折率、消衰係数、及び透明性等の光学特性；膜の欠陥数の低減などを優れたレジストパターン形成性を発揮することができる。

[0028] <式（1 A）及び式（1 B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂>

以下、前述の式（1 A）及び式（1 B）について詳細に説明する。

[0029] 式（1 A）中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合である。

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

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

また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数6～59のアリール基を有していてもよい。なお、 R^1 はフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいて

もよい。

[0030] 本実施形態において、該 2 n 価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数 6 ~ 40 のアリール基を含んでいてもよい。さらに、該 2 n 価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0031] 本実施形態において 2 n 価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、2 n 価の基が炭素数 6 ~ 60 のアリール基を有することが特に好ましい。

[0032] 2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

ロデカンテトライル基、アダマンタンテトライル基等が挙げられる。

[0033] R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

[0034] 炭素数1～40のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

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

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

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

ハロゲン原子としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

複素環基としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又は又はこれらのベンゾ縮環体等が挙げられる。

[0035] mは各々独立して0～3の整数である。溶解性の観点から、1～3が好ましく、1～2がさらに好ましく、原料入手性の観点から、1が好ましい。

[0036] 式(1B)中、 R^2 及びmは前記式(1A)において説明したものと同義である。

[0037] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物は、前記式（１Ａ）又は前記式（１Ｂ）で表されるものを、単独で用いることもでき、また２種以上を共に用いることもできる。本実施形態において、耐熱性の観点から、前記式（１Ａ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。また溶解性の観点から、前記式（１Ｂ）で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。

[0038] 本実施形態において、耐熱性と溶解性との兼備、製造のし易さの観点から、前記式（１Ａ）及び（１Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、それぞれ、下記式（２Ａ）及び式（２Ｂ）で表される化合物が好ましい。

「0039」 「11,13」

(2A)

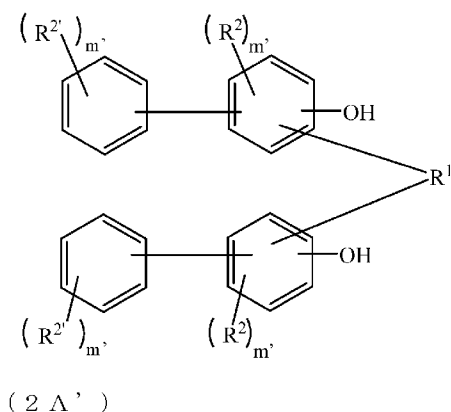
(2B)

(式(2A)中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシル基であり、 m' は各々独立して0～3の整数であり、 R^1 、 R^2 及び n は前記式(1A)において

説明したものと同義である。式（２Ｂ）中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数２～４０のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～４０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシル基であり、 R^2 、 m 及び m' は前記式（１Ｂ）において説明したものと同義である。）

[0040] 本実施形態において、前記式（２Ａ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式（２Ａ'）で表される化合物が好ましい。

[化14]

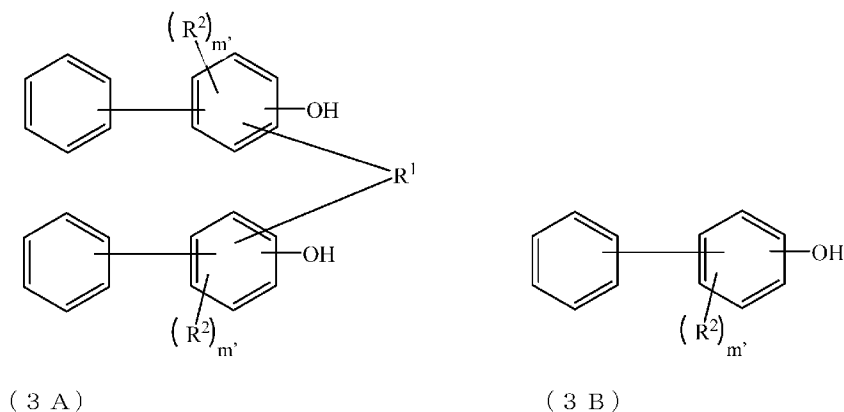


（式（２Ａ'）中、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 及び m' は前記式（２Ａ）において説明したものと同義である。）

[0041] 本実施形態において、製造のし易さの観点から、前記式（２Ａ）又は式（２Ｂ）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、それぞれ、下記式（３Ａ）又は式（３Ｂ）で表される化合物が好ましい。

[0042]

[化15]



(式(3A)中、 R^1 、 R^2 及び m' は前記式(2A)において説明したものと同義である。式(3B)中、 R^2 及び m' は前記式(2B)において説明したものと同義である。)

[0043] 前記式(1A)、式(2A)、式(2A')及び式(3A)において、耐熱性及び耐エッチング性の観点から、 m' は0であることがとりわけ好ましい。

[0044] 前記式(1A)、式(2A)、式(2A')及び式(3A)において、高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R^1 が、置換基を有していてもよい炭素数が6～40のアリール基を含むことが好ましい。本実施形態において、炭素数が6～40のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン、オバレン等の種々公知の縮合環であってもよい。また、前記 R^1 は、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する基であってもよい。本実施形態において、前記 R^1 が、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン、オバレン、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等の種々の縮合環に由来する基であることが耐熱性の観点から好ましい。また、 R^1 が、ナフタレン、アントラセンであることが、ArF露光で使用する波長193nmにおけ

る n 値、 k 値が低く、パターンの転写性に優れる傾向にあることから好ましい。また、前記 R^1 は、前記した芳香族炭化水素環の他、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又はこれらのベンゾ縮環体などのヘテロ環が挙げられる。本実施形態において、前記 R^1 は、芳香族炭化水素環、ヘテロ環であることが好ましく、より好ましくは芳香族炭化水素環である。

[0045] 前記式 (1 A)、式 (2 A)、式 (2 A') 及び式 (3 A) において、更なる高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が 6 ~ 40 のアリール基であることがより好ましい。さらに、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基以外のアリール基であってもよい。このように、 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であると、メチン基を介することによって自由体積が増加するため、溶解性等が向上するものと推測される。

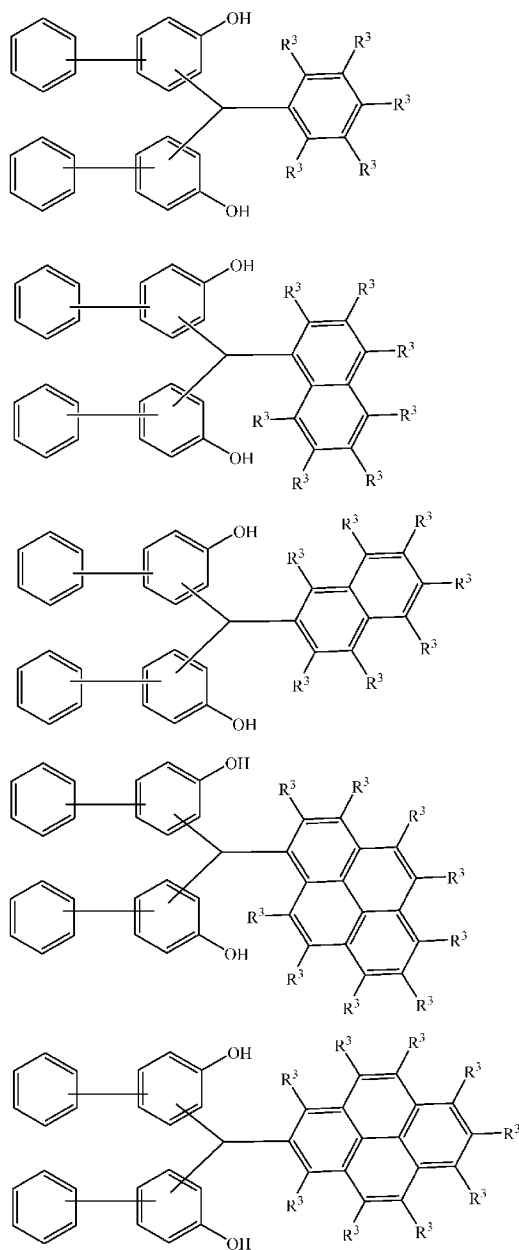
また、 R^B は、特に限定されるものではないが、溶解性の観点で、 R^B としては、ビアリール骨格が好ましく、ビフェニルがさらに好ましい。

また、特に限定されるものではないが、耐熱性の観点では、 R^B としては、多環芳香族が好ましく、ピレンがさらに好ましい。

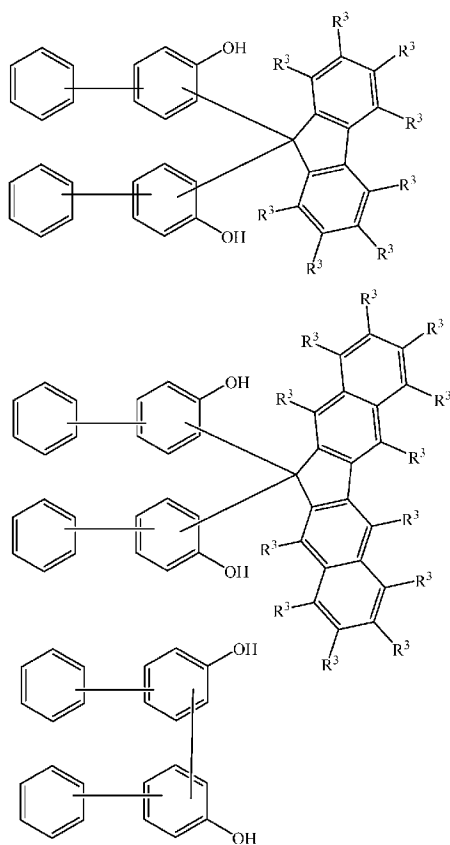
[0046] 前記式 (1 A)、式 (2 A)、式 (2 A') 及び式 (3 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0047]

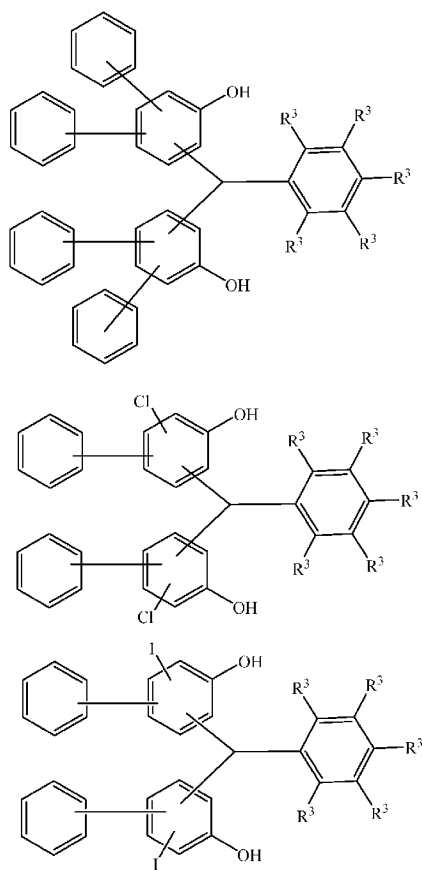
[化16]



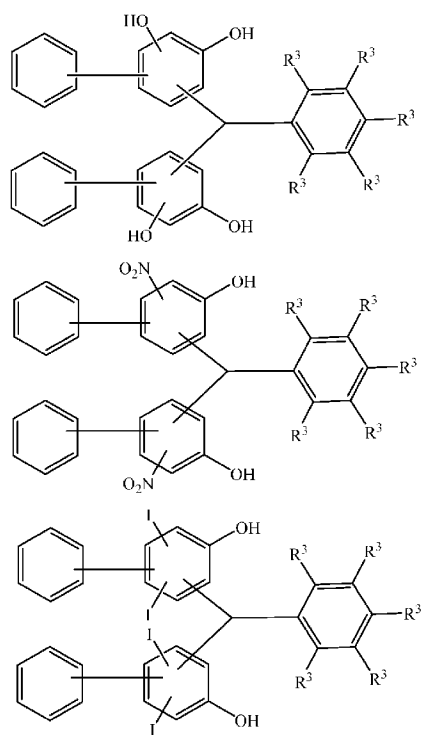
[化17]



[化18]



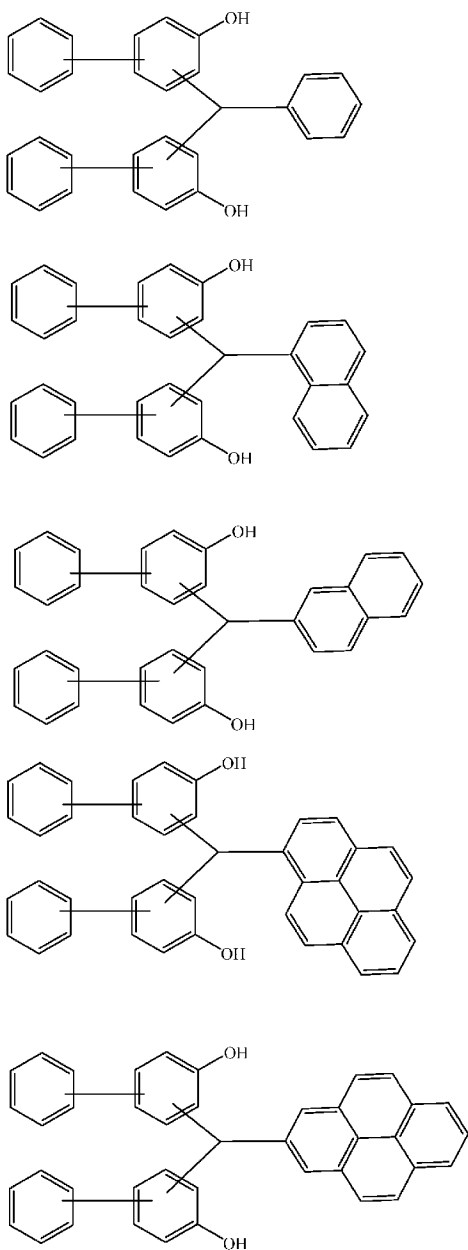
[化19]



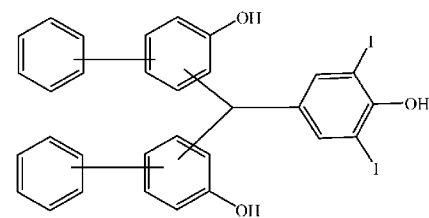
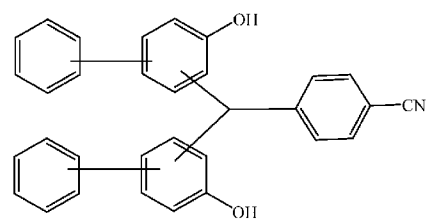
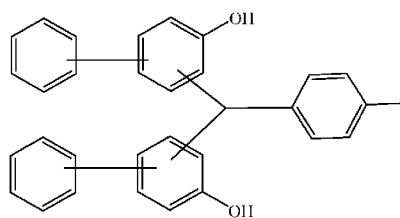
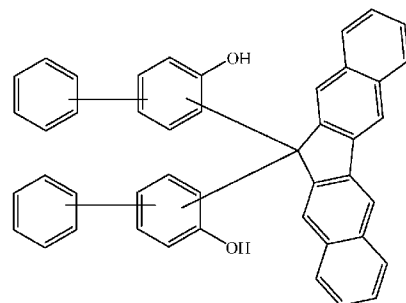
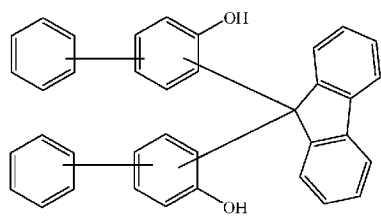
[0048] 前記各式中、 R^3 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

[0049] 前記式(1A)、式(2A)、式(2A')及び式(3A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物の更なる具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

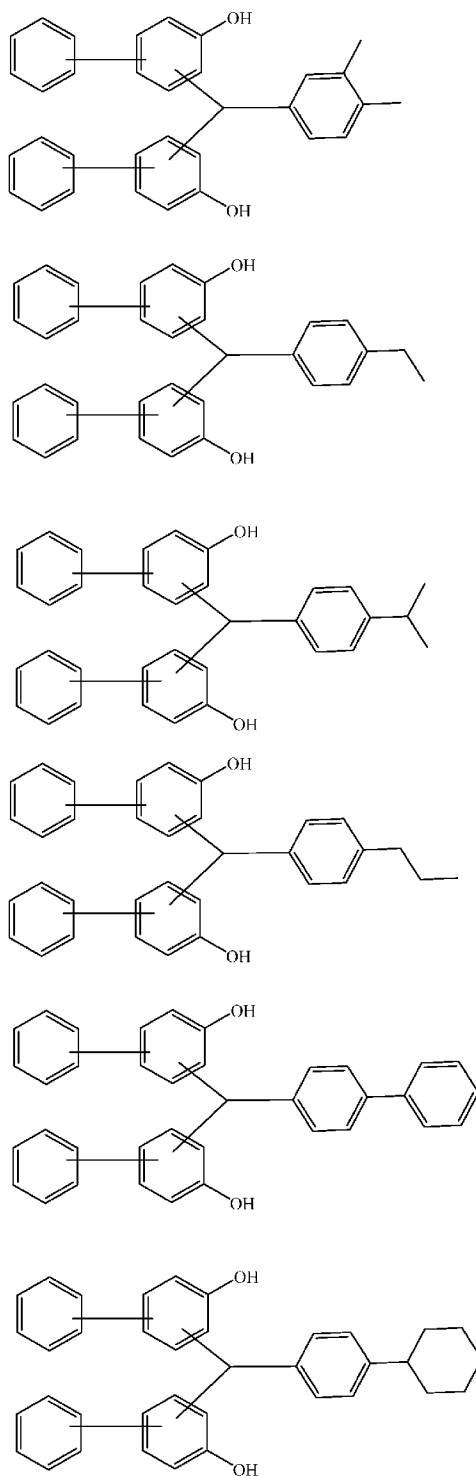
[化20]



[化21]



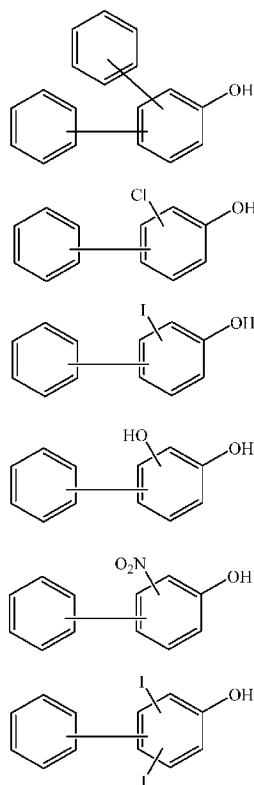
[化22]



[0050] 前記式（1 B）、式（2 B）、式（3 B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示すが、ここで列挙した限りではない。

[0051]

[化23]



[0052] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において、各繰返し単位の数と比は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整することが好ましい。

また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、繰返し単位（1 A）及び／又は（1 B）のみで構成することができるが、用途に応じた性能を損なわない範囲において、他の繰返し単位を含むものであってもよい。他の繰返し単位には、例えば、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰返し単位や、ケトン構造を有する繰返し単位等が含まれる。これら他の繰返し単位も、繰返し単位（1 A）及び／又は（1 B）と、芳香環同士で直接結合していてもよい。

例えば、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の総量（X）に対する繰返し単位（1 A）及び／又は（1 B）の総量（Y）のモル比〔Y／X〕は、0.01～1.00とすることができ、より好ましくは、0.45～1.00とすることができる。

なお、硬化性等の観点から、上述の他の繰返し単位（特にフェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰返し単位、ケトン構造を有する繰返し単位）を一定量含むことが好ましく、これらを含む態様については後述する。

[0053] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、400～100000の範囲であることが好ましく、500～15000であることがより好ましく、500～12000であることがさらに好ましい。

重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは3.0以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは1.05以上3.0以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして1.05以上2.0未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして1.05以上1.5未満のものが挙げられる。

[0054] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂が有する繰返し単位の、該樹脂中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式（1A）又は式（1B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来するひとつの単位のみが繰返し単位として2以上含まれるものであってもよいし、式（1A）又は式（1B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する複数の単位が、それぞれ1以上含まれるものであってもよい。その順序もブロック共重合或いはランダム共重合のいずれでもよい。

[0055] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂における繰返し単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、繰返し単位が前記一般式（1A）又は式（1B）で表されるものである場合には、フェノール性水酸基及び他の置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士の直接結合に関与する。

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において「繰返し単位同士が、芳

香環同士の直接結合によって連結している」とは、一例として、多環ポリフェノール樹脂中の繰り返し単位（１Ａ）同士が、一方の繰り返し単位（１Ａ）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰り返し単位（１Ａ）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香族上の炭素原子とが、単結合にて、即ち、炭素原子、酸素原子、硫黄原子など他の原子を介さずに、直接結合されている態様が挙げられる。

[0056] また、本実施形態には下記の態様を含んでもよい。

（１）一方の繰り返し単位（１Ａ）にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合（ R^1 がアリール基を有する２ｎ価の基である場合を含む）、当該アリール基の芳香環上の原子と、他方の繰り返し単位（１Ａ）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の原子とが、単結合にて直接結合している態様。

（２）一方及び他方の繰り返し単位（１Ａ）にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合（ R^1 がアリール基を有する２ｎ価の基である場合を含む）、一方及び他方の繰り返し単位（１Ａ）間において、 R^1 及び R^2 で示されるアリール基の芳香環上の原子同士が、単結合にて直接結合している態様。

なお、本実施形態においては、前記（１）及び（２）のいずれの態様であっても、耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。換言すると、一つの繰り返し単位（１Ａ）に対して２つの繰り返し単位（１Ａ）が結合する場合には、式（１Ａ）中の２つのアリール構造の各々において、他の繰り返し単位と結合している構造が好ましい。２つのアリール構造の各々において他の繰り返し単位（１Ａ）と結合している場合、各アリール構造において他の繰り返し単位と結合している炭素原子の位置は、各々異なってもよいし、対応する箇所（例えば、両アリール環の水酸基を有する炭素の *o*、*p* 位の位置に結合しているなど）であってもよい。また、耐熱性、エッチング耐性の観点で、樹脂の総量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上、特に好まし

くは85モル%以上が一方の繰り返し単位(1A)の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰り返し単位(1A)の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香族上の炭素原子とが、単結合にて、直接結合されている態様が好ましい。

[0057] 上述のように、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、用途に応じた性能を損なわない範囲において、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を含むように、異なる二種以上の、芳香族ヒドロキシ化合物由来の繰り返し単位を含むことができる。また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、ケトン構造を含んでいてもよい。例えば、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂としては、硬化性の点からエーテル結合を有する繰り返し単位や、ケトン構造を有する繰り返し単位の割合が80モル%以下の範囲のものが好ましく挙げられ、エーテル結合を有する繰り返し単位や、ケトン構造を有する繰り返し単位の割合が50モル%以下の範囲のものがより好ましい例として挙げられる。

さらに、具体的には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の総量(X)に対するフェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位及びケトン構造を有する繰り返し単位の総量(Z)の含有量は、例えば、0.01~99モル%が好ましく、0.01~80モル%がさらに好ましく、成膜後の膜密度と耐熱性の観点から一層好ましいものとして0.01モル%~20モル%のものが挙げられる。

耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。換言すると、一つの繰り返し単位(1A)に対して2つの繰り返し単位(1A)が結合する場合には、式(1A)中の2つのアリール構造の各々において、他の繰り返し単位と結合している構造が好ましい。2つのアリール構造の各々において他の繰り返し単位(1A)と結合している場合、各アリール構造において他の繰り返し単位と結合している炭素原子の位置は、各々異なってもよいし、対応する箇所(例えば、両ナフタレン環の7位の位置に結合している

など)であってもよい。

[0058] また、上述の他の繰り返し単位としては、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。“フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位”は、例えば、上述の単位(A1)又は単位(B1)同士がフェノール性水酸基に由来する酸素原子を介して結合された単位が挙げられる。多環ポリフェノール樹脂が、他の繰り返し単位として、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を有する場合等、溶解性、塗布性の観点から、前記エーテル結合の樹脂全体に対する割合が、0.01～99モル%が好ましく、0.01～80モル%がさらに好ましく、0.01～20モル%が特に好ましい。

[0059] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)及び/又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を溶媒とする場合、23℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、とりわけ好ましいのは30質量%以上である。ここで、PGME及び/又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷(樹脂の質量+溶媒の質量)×100(質量%)」と定義される。例えば、多環ポリフェノール樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、多環ポリフェノール樹脂のPGMEAに対する溶解度が「10質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10質量%未満」となる場合である。

[0060] 後述する組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィ用下層膜形成用組成物、リソグラフィ用下層膜の製造方法、回路パ

ターン形成方法、及び光学部材形成用組成物で構成される群から選択される少なくとも1つの用途への適用を想定し、耐熱性及びエッチング耐性をより高める観点から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、後述する第1の実施例に記載のB i s P - 1、B i s P - 2、B i s P - 3、B i s P - 4及びB i s P - 5で構成される群から選択される少なくとも一種であることがとりわけ好ましい。

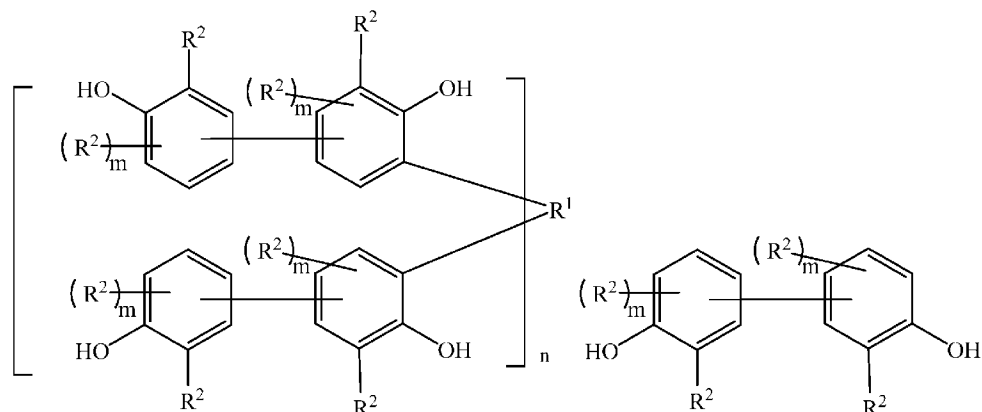
[0061] <式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂>

式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂は、下記式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であってもよい。

[0062] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、下記式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、このように構成されていることから、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する。

[0063]

[化24]



(D-1A)

(D-2A)

(式 (D-1A) 中、 R^1 は炭素数 1～60 の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して 0～3 の整数であり、 n は 1～4 の整数である。式 (D-2A) 中、 R^2 及び m は前記式 (D-1A) において説明したものと同義である。)

[0064] 以下、前述の式 (D-1A) 及び式 (D-2A) について詳細に説明する。

式 (D-1A) 中、 R^1 は炭素数 1～60 の $2n$ 価の基又は単結合である。

炭素数 1～60 の $2n$ 価の基とは、例えば、 $2n$ 価の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、置換基として、後述する種々の官能基を有するものであってもよい。また、 $2n$ 価の炭化水素基は、 $n=1$ のときには、炭素数 1～60 のアルキレン基、 $n=2$ のときには、炭素数 1～60 のアルカンテトラ

イル基、 $n = 3$ のときには、炭素数 $2 \sim 60$ のアルカンヘキサイル基、 $n = 4$ のときには、炭素数 $3 \sim 60$ のアルカンオクタイル基のことを示す。該 $2n$ 価の炭化水素基としては、例えば、 $2n + 1$ 価の炭化水素基と、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基とが結合した基等が挙げられる。ここで、脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

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

また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数 $6 \sim 59$ のアリール基を有していてもよい。なお、 R^1 はフルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでいてもよい。

[0065] 本実施形態において、該 $2n$ 価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数 $6 \sim 40$ のアリール基を含んでいてもよい。さらに、該 $2n$ 価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでいてもよい。

[0066] 本実施形態において $2n$ 価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、 $2n$ 価の基が炭素数 $6 \sim 60$ のアリール基を有することが特に好ましい。

[0067] $2n$ 価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

$2n$ 価の基に含まれ得る置換基であって、脂環式炭化水素基及び炭素数 $6 \sim 60$ の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラシル基、ピレニル基、シクロ

ヘキシル基、シクロドデシル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロドデカンジイル基、ジシクロペンタンジイル基、トリシクロデカンジイル基、アダマンタンジイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ビフェニルトリイル基、アントラセントリイル基、ピレントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロドデカントリイル基、ジシクロペンタントリイル基、トリシクロデカントリイル基、アダマンタントリイル基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ビフェニルテトライル基、アントラセンテトライル基、ピレンテトライル基、シクロヘキサントテトライル基、シクロドデカントテトライル基、ジシクロペンタントテトライル基、トリシクロデカントテトライル基、アダマンタントテトライル基等が挙げられる。

[0068] 式 (D-1A) において、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

[0069] 炭素数 1～40 のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

炭素数 2～40 のアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば

、エチニル基、プロペニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。

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

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

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

複素環基としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又はこれらのベンゾ縮環体等が挙げられる。

[0070] 式(D-1A)において、mは各々独立して0～3の整数である。mとしては、溶解性の観点から、0～1が好ましく、原料入手性の観点からは、0が好ましい。

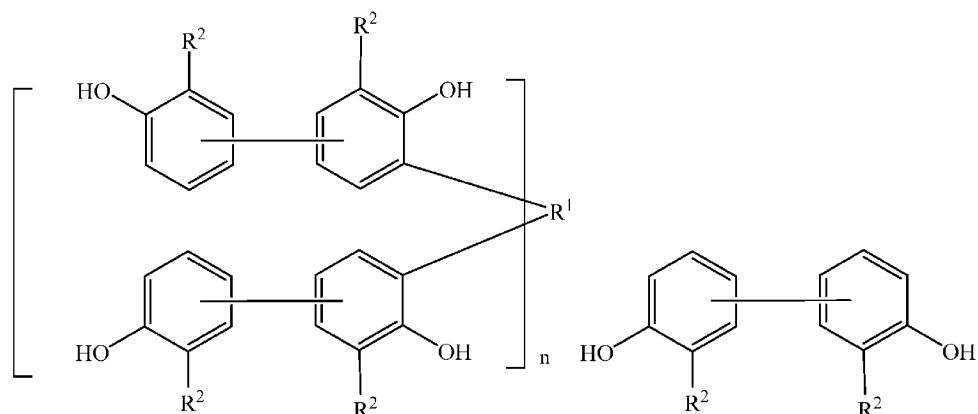
[0071] 式(D-1A)において、nは、1～4の整数であり、1～2が好ましい。なお、nが2以上の整数の場合、n個の[]内の構造式は同一であっても異なってもよい。

[0072] 式(D-2A)において、R²及びmは前記式(D-1A)において説明したものと同義である。

[0073] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物は、前記式(D-1A)又は前記式(D-2A)で表されるものを、単独で用いることもでき、また2種以上を共に用いることもできる。本実施形態において、耐熱性の観点から、前記式(D-1A)で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。また溶解性の観点から、前記式(D-2A)で表されるものを芳香族ヒドロキシ化合物として採用することが好ましい。

[0074] 本実施形態において、前記式(D-1A)及び(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、耐熱性と溶解性との兼備、製造のし易さの観点から下記式(D-1)及び(D-2)で表される化合物が好ましい。

[0075] [化25]



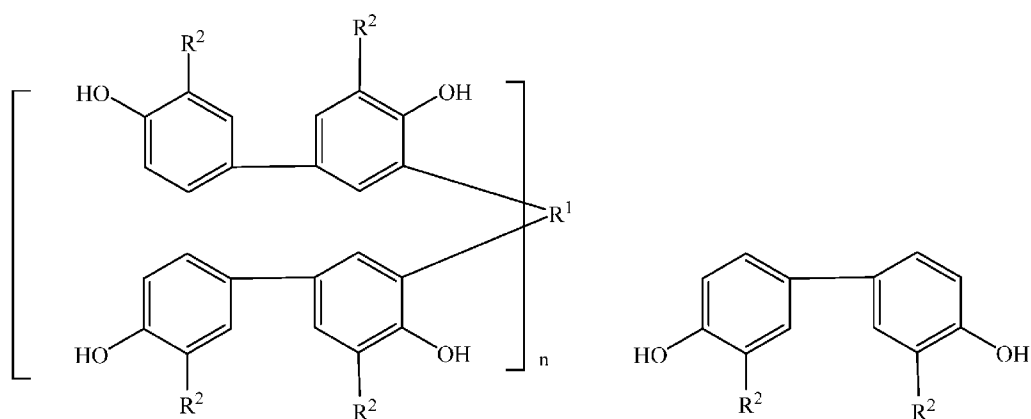
(D-1)

(D-2)

(式 (D-1) 中、R¹、R²及びnは前記式 (D-1 A) において説明したものと同義である。式 (D-2) 中、R²は前記式 (D-2 A) において説明したものと同義である。)

[0076] 本実施形態において、前記式 (D-1) 及び (D-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式 (D-1-1) 及び (D-2-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[化26]



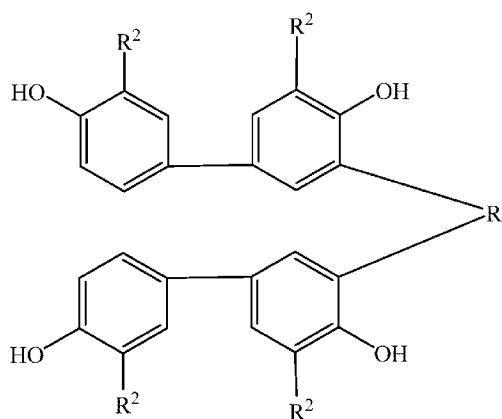
(D-1-1)

(D-2-1)

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

[0077] 本実施形態において、前記式(D-1-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式(D-1-2)で表される化合物が好ましい。

[化27]



(D-1-2)

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

[0078] 前記式(D-1A)、式(D-1)、式(D-1-1)、式(D-1-2)において、高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数が6~40のアリール基を含むことが好ましい。本実施形態において、炭素数が6~40のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン、オバレン、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施

形態において、前記 R^1 が、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニユレン、コロネン、オバレン、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等の種々の縮合環であることが耐熱性の観点から好ましい。また、 R^1 が、ナフタレン、アントラセンであることが、A r F 露光で使用する波長193 nmにおけるn値、k値が低く、パターンの転写性に優れる傾向にあることから好ましい。また、前記 R^1 は、前記した芳香族炭化水素環の他、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又はこれらのベンゾ縮環体などのヘテロ環が挙げられる。本実施形態において、前記 R^1 は、溶解性の観点から芳香族炭化水素環、ヘテロ環であることが好ましく、より好ましくは芳香族炭化水素環である。また、前記 R^1 は、溶解性の観点から、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基以外の芳香族炭化水素環であってもよい。

[0079] 前記式(D-1A)、式(D-1)、式(D-1-1)、式(D-1-2)において、更なる高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が6~40のアリール基であることがより好ましい。当該アリールとしては上述のアリール基が挙げられ、さらに、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基以外のアリール基であってもよい。このように、 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であると、メチン基を介することによって自由体積が増加するため、溶解性等が向上するものと推測される。

また、特に限定されるものではないが、溶解性の観点で、 R^B としては、ビアリール骨格が好ましく、ビフェニルがさらに好ましい。

また、特に限定されるものではないが、耐熱性の観点で、 R^B としては、多環芳香族が好ましく、ピレンがさらに好ましい。

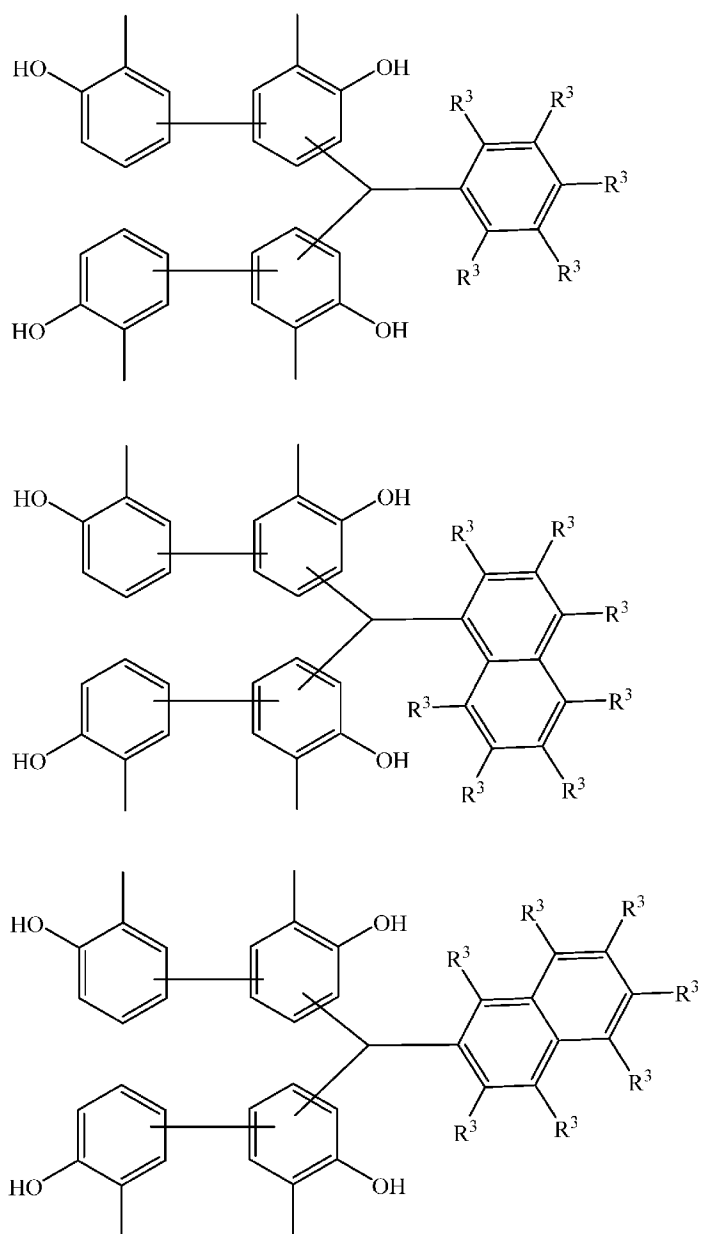
[0080] 前記式(D-1A)、式(D-1)、式(D-1-1)、式(D-1-2)

）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示す。ただし、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物は以下に列挙した化合物に限定されるものではない。

また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の具体例としては、例えば、下記で示される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰返し単位（D-1A）を含み、当該繰返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している多環ポリフェノール樹脂が挙げられる。例えば、後述する合成実施例で示される、RBisP-1、RBisP-2、RBisP-3、RBisP-4、及びRBisP-5が、多環ポリフェノール樹脂の例として挙げられる。また、後述する組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び光学部材形成用組成物等のあらゆる用途への適用を想定し、耐熱性及びエッチング耐性をより高める観点からも、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、後述する実施例に記載のRBisP-1、RBisP-2、RBisP-3、RBisP-4、及びRBisP-5で構成される群から選択される少なくとも一種とすることができる。

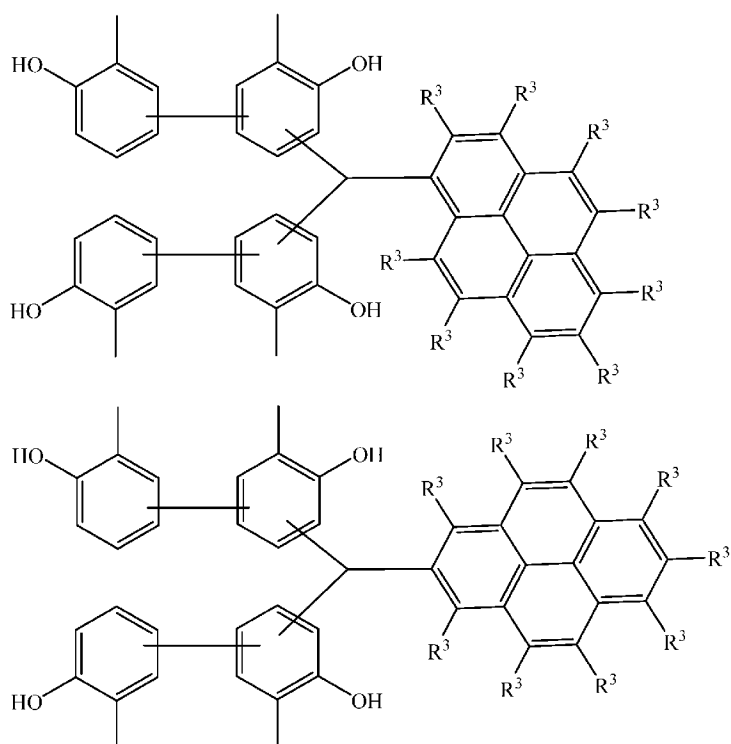
[0081]

[化28]



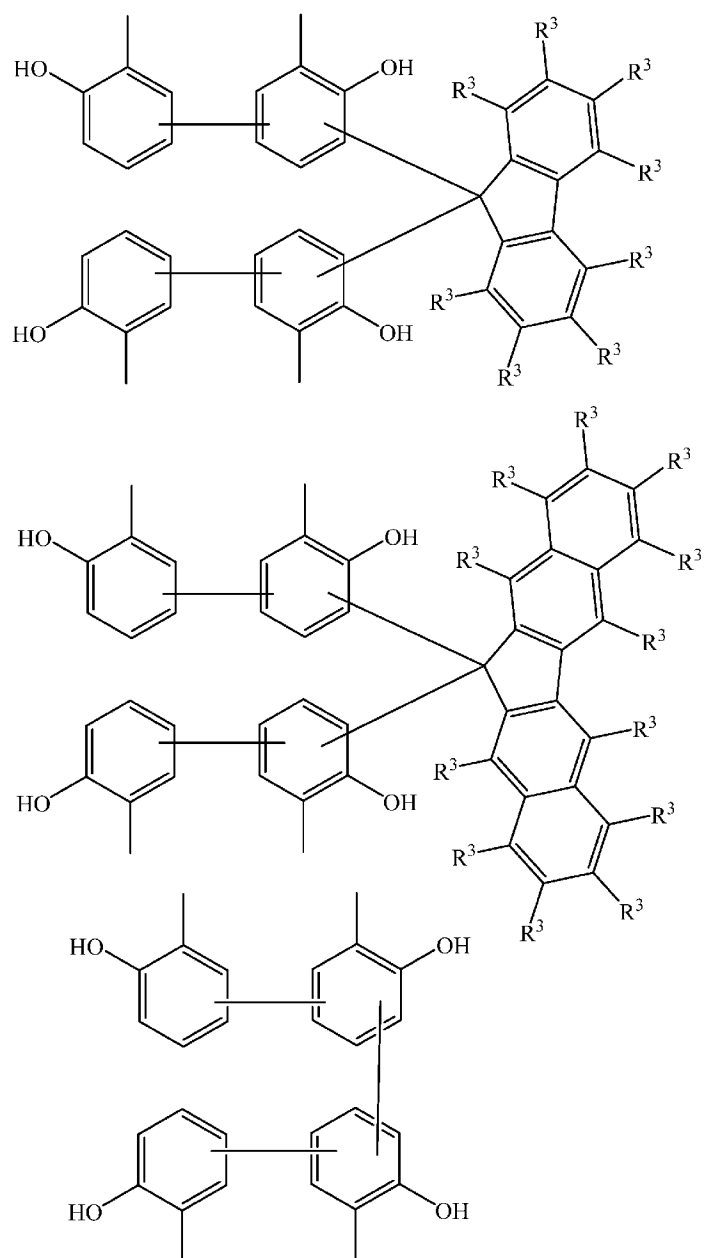
[0082]

[化29]



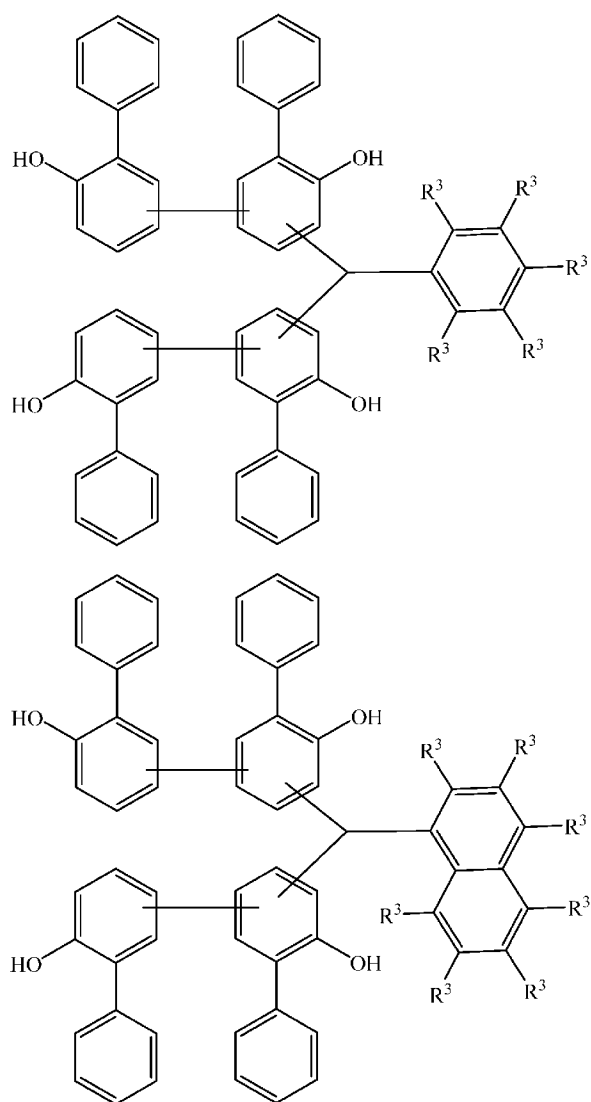
[0083]

[化30]



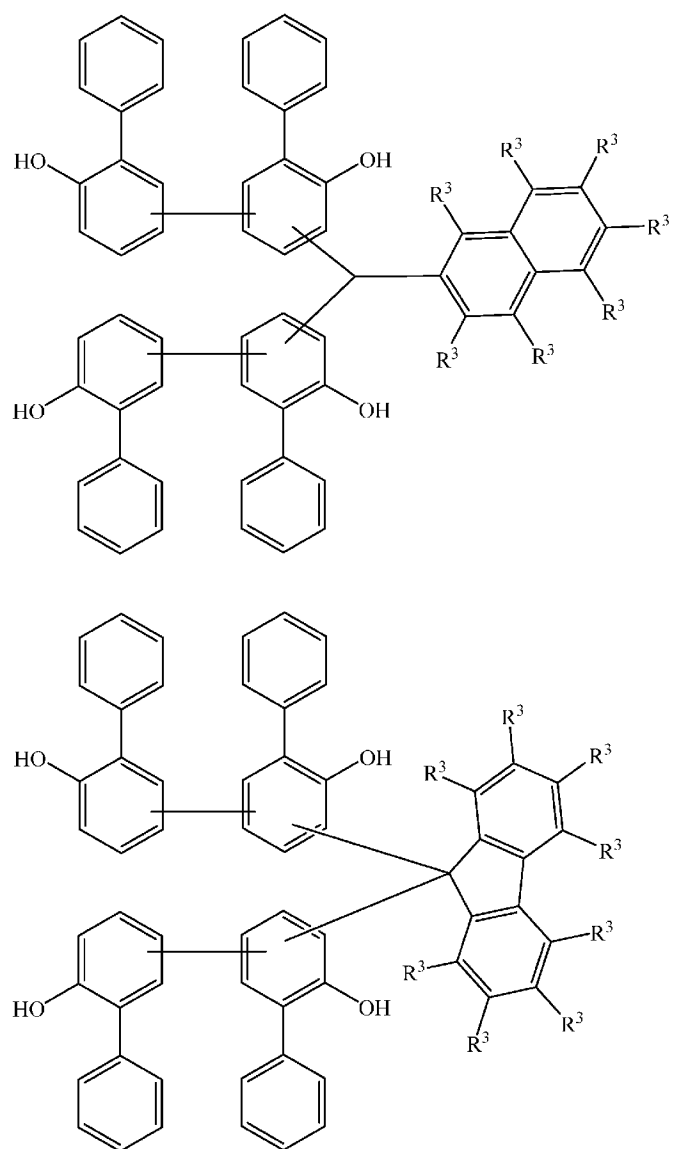
[0084]

[化31]



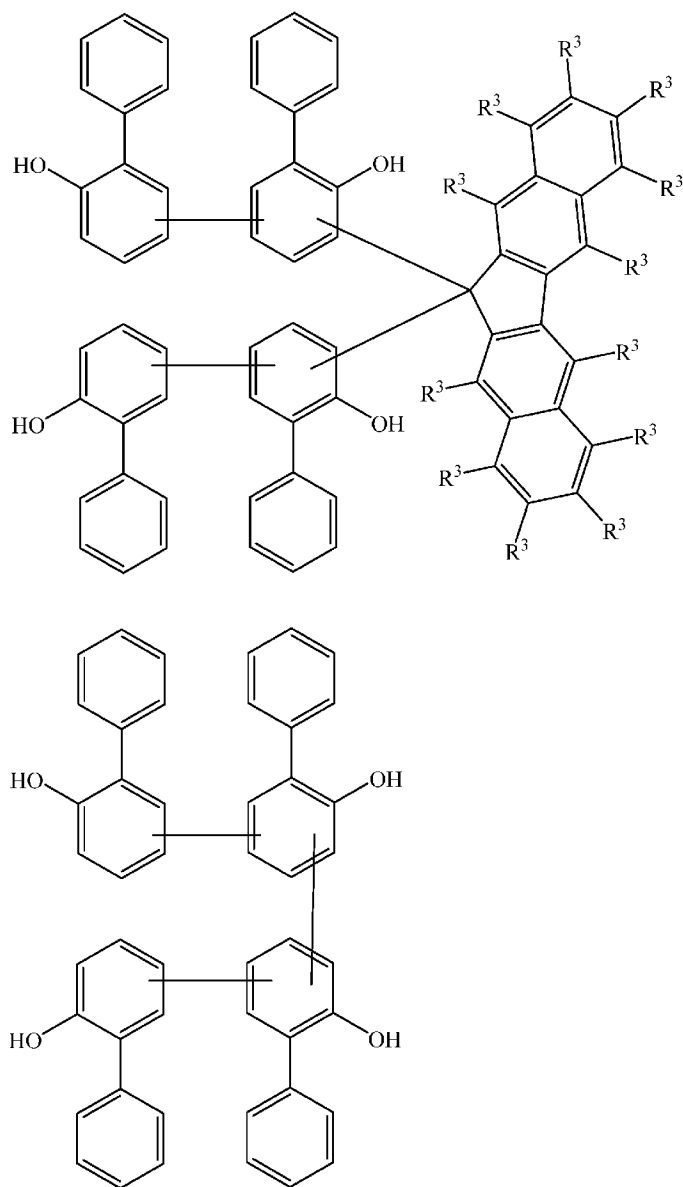
[0085]

[化32]



[0086]

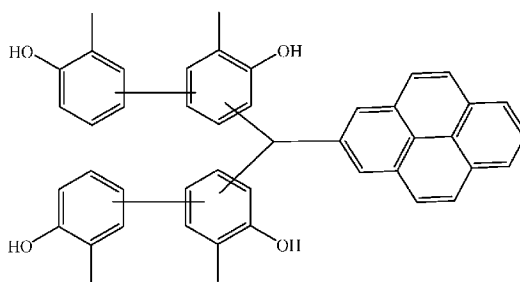
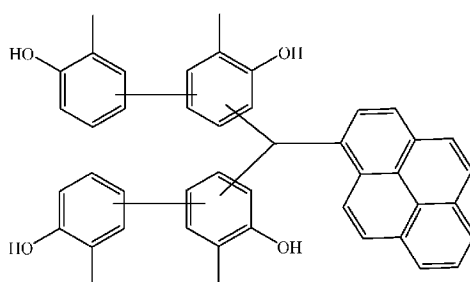
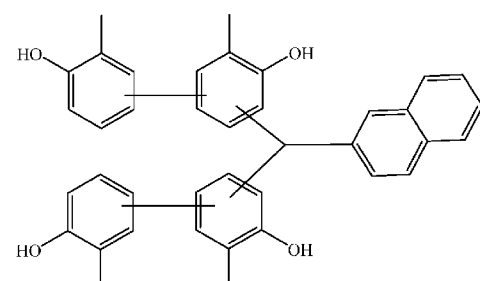
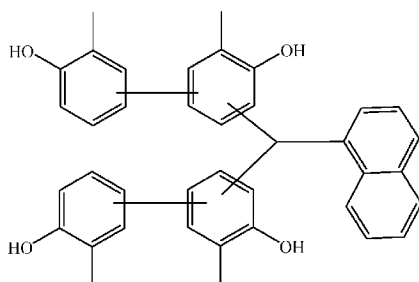
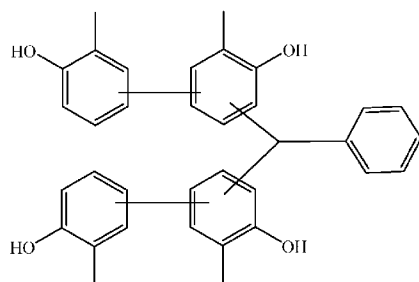
[化33]



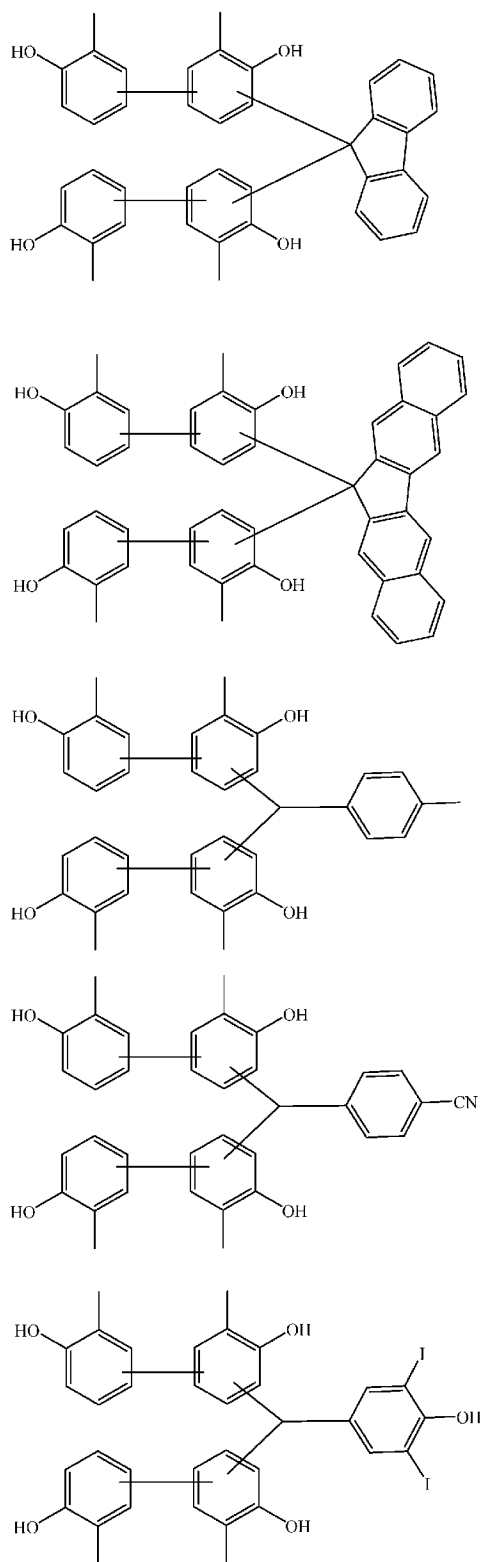
上述の式中、 R^3 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基である。また、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであつ

てもよい。

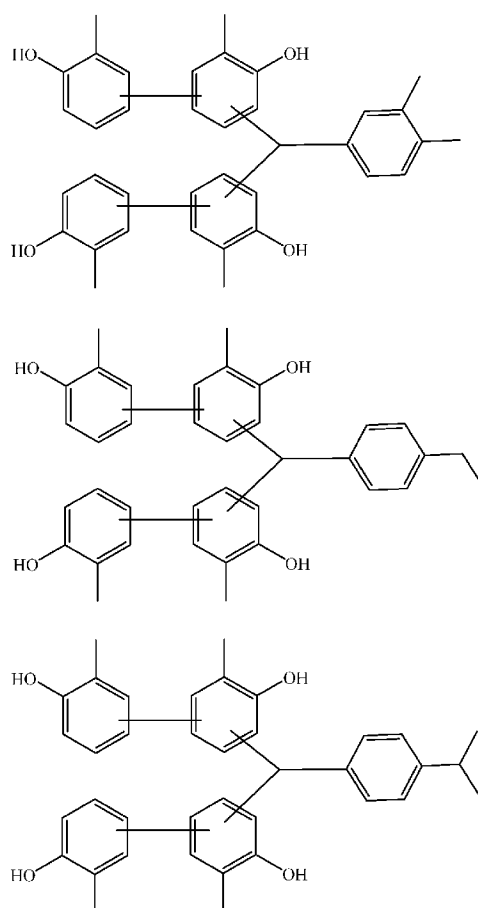
[0087] [化34]



[0088] [化35]

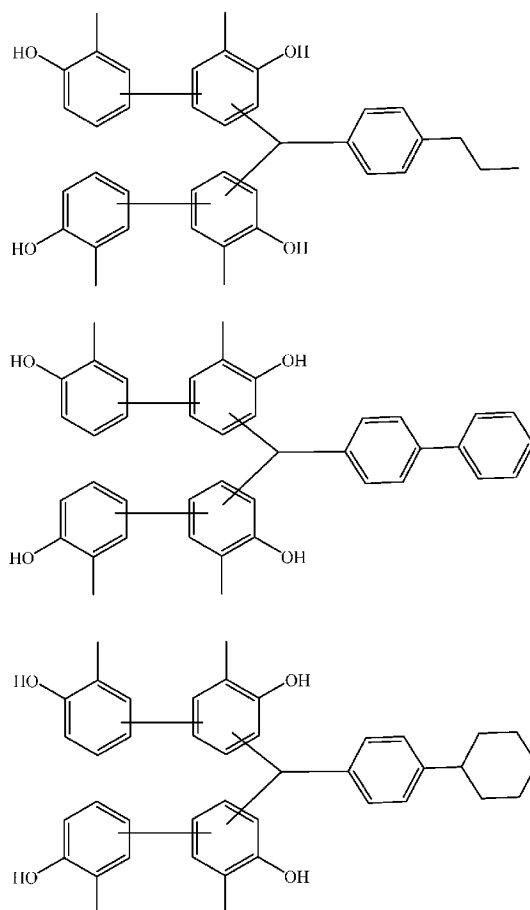


[0089] [化36]



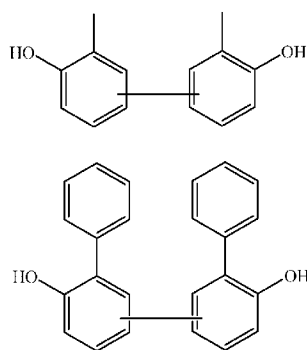
[0090]

[化37]



[0091] 前記式 (D-2A)、式 (D-2)、式 (D-2-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示す。ただし、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物は以下に列挙した化合物に限定されるものではない。

[0092] [化38]



[0093] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において、各繰り返し単位の数と比

は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整することが好ましい。また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、繰り返し単位 (D-1 A) 及び／又は (D-2 A) のみで構成することができるが、用途に応じた性能を損なわない範囲において、他の繰り返し単位を含むものであってもよい。他の繰り返し単位には、例えば、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位や、ケトン構造を有する繰り返し単位等が含まれる。これら他の繰り返し単位も、繰り返し単位 (D-1 A) 又は (D-2 A) と、芳香環同士で直接結合していてもよい。例えば、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の総量 [X] に対する構成単位 (D-1 A) 及び／又は (D-2 A) の総量 [Y] のモル比 [Y/X] は、0.05～1.00とすることができ、好ましくは、0.45～1.00とすることができる。

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、耐熱性及び溶解性兼備の点で、400～100000の範囲であることが好ましく、500～15000であることがより好ましく、3200～12000であることがさらに好ましい。

重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは3.0以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは1.05以上3.0以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして1.05以上2.0未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして1.05以上1.5未満のものが挙げられる。

[0094] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂が有する繰り返し単位の、該樹脂中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式 (D-1 A) 又は式 (D-2 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来するひとつの単位のみが繰り返し単位として2以上含まれるものであってもよいし、式 (D-1 A) 又は式 (D-2 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する複数の

単位が、それぞれ1以上含まれるものであってもよい。その順序もブロック共重合或いはランダム共重合のいずれでも良い。

[0095] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において「繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している」とは、一例として、多環ポリフェノール樹脂中の繰り返し単位 ($D-1A$) 同士 (又は、繰り返し単位 ($D-2A$) 同士、若しくは繰り返し単位 ($D-1A$) と繰り返し単位 ($D-2A$) ; 以下、これらを総称して単に「繰り返し単位 ($D-A$) 」ということがある。) が、一方の繰り返し単位 ($D-A$) の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰り返し単位 ($D-A$) の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香族上の炭素原子とが単結合にて、即ち、炭素原子、酸素原子、硫黄原子など他の原子を介さずに、直接結合されている態様が挙げられる。

また、本実施形態には下記の態様を含んでもよい。

(1) 一方の繰り返し単位 ($D-A$) にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合 (例えば、上述のように R^1 が R^A-R^B で表される基である場合等、 R^1 がアリール基を有する $2n+1$ 価の基である場合を含む)、当該アリール基の芳香環上の原子と、他方の繰り返し単位 ($D-A$) の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子とが、単結合にて直接結合している態様

(2) 一方及び他方の繰り返し単位 ($D-A$) にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合 (例えば、上述のように R^1 が R^A-R^B で表される基である場合等、 R^1 がアリール基を有する $2n+1$ 価の基である場合を含む)、一方及び他方の繰り返し単位 ($D-A$) 間において、 R^1 及び R^2 で示されるアリール基の芳香環上の原子同士が、単結合にて直接結合している態様

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂における繰り返し単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、繰り返し単位が前記一般式 ($D-1A$) 又は式 ($D-2A$) で表されるものである場合には、フェノール性水酸基及び他の置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士

の直接結合に関与する。

耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。換言すると、一つの繰返し単位（D-1 A）に対して2つの繰返し単位（D-1 A）が結合する場合には、式（D-1 A）中の2つのアリール構造の各々において、他の繰返し単位と結合している構造が好ましい。2つのアリール構造の各々において他の繰返し単位（D-1 A）と結合している場合、各アリール構造において他の繰返し単位と結合している炭素原子の位置は、各々異なってもよいし、対応する箇所（例えば、水酸基に対してo位又はp位に結合しているなど）であってもよい。

また、耐熱性、エッチング耐性の観点で、樹脂の総量に対して、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上更に好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上が一方の繰返し単位（D-1 A）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰返し単位（D-1 A）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香族上の炭素原子とが、単結合にて、直接結合されている態様が好ましい。

[0096] また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂においては、全ての繰返し単位（D-1 A）が芳香環同士の直接結合によって結合されていることが好ましいが、酸素や炭素など他原子等を介して他の繰返し単位と結合している繰返し単位（D-1 A）が含まれていてもよい。特に限定されるものではないが、耐熱性及びエッチング耐性などの本発明の効果を十分に発揮する観点からは、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂中の全繰返し単位（D-1 A）のうち、結合基準で、好ましくは50%以上、さらに好ましくは90%以上の繰返し単位（D-1 A）が芳香環同士の直接結合によって他の繰返し単位（D-1 A）と結合していることが好ましい。

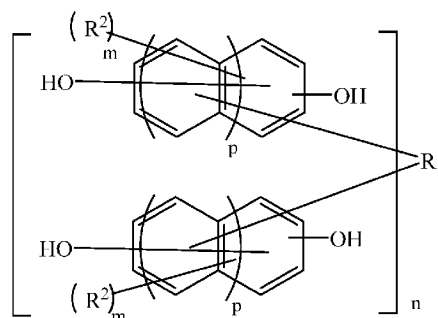
[0097] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、プロピレング

リコールモノメチルエーテル（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、PGME、及び／又は、PGMEAに対する溶解度が1質量%以上であることが好ましい。具体的には、23℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、とりわけ好ましいのは30質量%以上である。ここで、PGME及び／又はPGMEAに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×100（質量%）」と定義される。例えば、多環ポリフェノール樹脂10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、多環ポリフェノール樹脂のPGMEAに対する溶解度が「10質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10質量%未満」となる場合である。

[0098] <式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂>

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、下記式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位（以下、単に「繰り返し単位（C-1A）」と称することがある。また、当該繰り返し単位を“モノマー由来の繰り返し単位”と称することがある。）を含む多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、このように構成されていることから、耐熱性、耐エッチング性などの性能において、より優れた性能を有する。

[0099] [化39]



(C-1A)

(式 (C-1A) 中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～9の整数である。 n は1～4の整数であり、 p は各々独立して0～3の整数である。)

[0100] 以下、前述の式 (C-1A) について詳細に説明する。

式 (C-1A) 中、 R^1 及び R^2 については上述の式 (1A) の説明と同義である。 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合である。

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

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

また、前記 $2n$ 価の炭化水素基は、二重結合、ヘテロ原子及び／又は炭素数6～59のアリール基を有していてもよい。なお、 R^1 はフルオレンやベン

ゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基を含んでもよい。

[0101] 本実施形態において、該 2 n 価の基はハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、チオール基又は炭素数 6 ~ 40 のアリール基を含んでもよい。さらに、該 2 n 価の基はエーテル結合、ケトン結合、エステル結合又は二重結合を含んでもよい。

[0102] 本実施形態において 2 n 価の基は耐熱性の観点から直鎖状炭化水素基よりも分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含むことが好ましく、脂環式炭化水素基を含むことがより好ましい。また、本実施形態においては、2 n 価の基が炭素数 6 ~ 60 のアリール基を有することが特に好ましい。

[0103] 2 n 価の基に含まれ得る置換基であって、直鎖状の炭化水素基及び分岐状炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、無置換のメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

、シクロドデカントテトライル基、ジシクロペンタントテトライル基、トリシクロドデカントテトライル基、アダマンタントテトライル基等が挙げられる。

[0104] 式 (C-1A) において、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～40 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～40 のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基である。ここで、前記アルキル基等は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

[0105] 炭素数 1～40 のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、バレル基等が挙げられる。

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

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

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

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

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

複素環基としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又は又はこれらのベンゾ縮環体等が挙げら

れる。

[0106] 式 (C-1 A) において、 m は各々独立して 0～9 の整数である。 m としては、溶解性の観点から、0～3 が好ましく、0～1 がより好ましく、原料入手性の観点からは、0 が更に好ましい。

[0107] 式 (C-1 A) において、 n は、1～4 の整数であり、1～2 が好ましい。なお、 n が 2 以上の整数の場合、 n 個の [] 内の構造式は同一であってもよいし異なってもよい。

式 (C-1 A) において、 p は各々独立して 0～3 の整数である。 $p = 0$ の場合、括弧内で示される環状構造はベンゼン環であり、 $p = 1$ の場合、括弧内で示される環状構造はナフタレン環となる。 $p = 2$ の場合、括弧内で示される環状構造は、アントラセン環、フェナントレン環等の三環構造の芳香環となり、 $p = 3$ の場合、括弧内で示される環状構造は、テトラセン、ピレン、クリセン等の四環構造の芳香環となる。

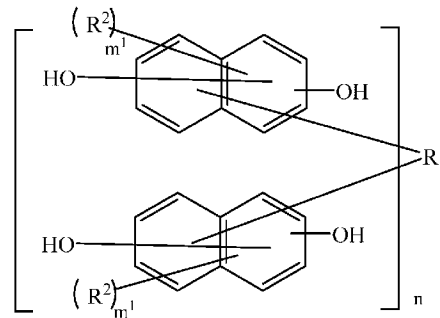
また式 (C-1 A) 中、括弧内の二つのアリール構造は同一であってもよいし異なってもよいが、製造の観点で、同一であることが好ましい。

[0108] 本実施形態において、多環ポリフェノール樹脂は、前記式 (C-1 A) で表されるものを、単独で用いることもでき、また 2 種以上を共に用いることもできる。

[0109] 本実施形態において、前記式 (C-1 A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式 (C-1) で表される化合物が好ましい。例えば、式 (C-1) で示される構造は一つのアリール構造上に水酸基を 2 以上するため、水酸基を一つのみ有する場合に比して、溶媒に対する高い溶解性を発揮することができる。

[0110]

[化40]

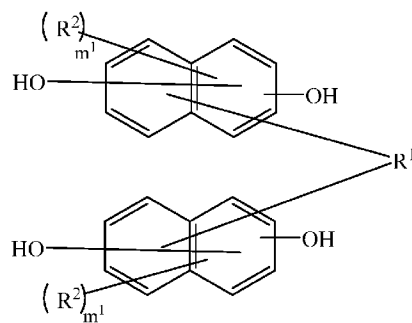


(C-1)

(式 (C-1) 中、 R^1 、 R^2 、及び n は前記式 (C-1A) において説明したものと同義である。 m^1 は各々独立して 1～5 の整数である。)

[0111] 本実施形態において、前記式 (C-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式 (C-1) で表される化合物が好ましい。

[0112] [化41]

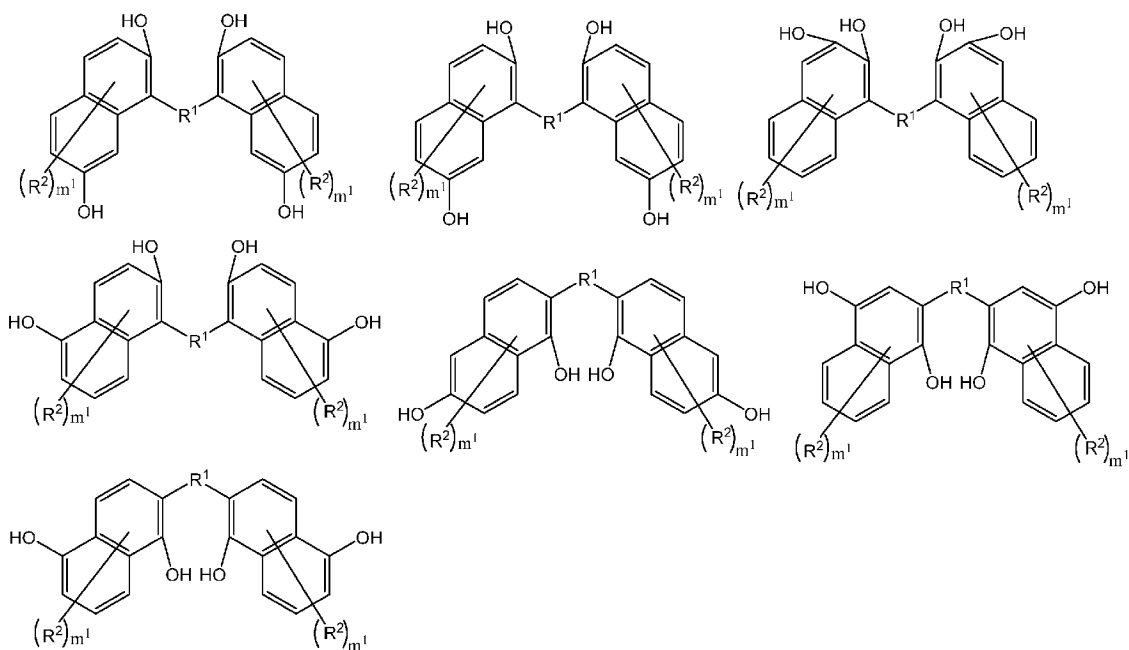


(C-1-1)

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

[0113] 本実施形態において、前記式 (C-1-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式 (C-1-2) で表される化合物が好ましい。

[0114] [化42]



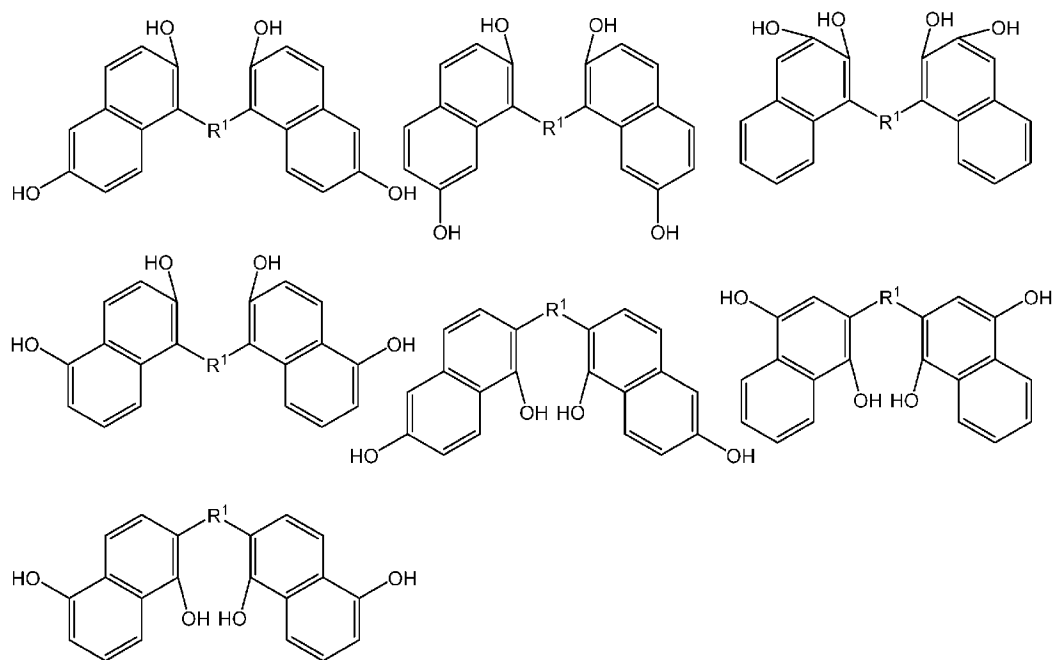
(C-1-2)

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

[0115] 本実施形態において、前記式 (C-1-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、製造のし易さの観点から下記式 (C-1-3) で表される化合物が好ましい。

[0116]

[化43]



(C-1-3)

(式 (C-1-3) 中、 R^1 は前記式 (C-1-2) において説明したものと同義である。)

[0117] 前記式 (C-1A)、式 (C-1)、式 (C-1-1)、式 (C-1-2)、式 (C-1-3) において、高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数が 6～40 のアリール基を含むことが好ましい。本実施形態において、炭素数が 6～40 のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン環であってもよいし、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン、オバレン、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等の種々公知の縮合環であってもよい。本実施形態において、前記 R^1 が、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、コランニュレン、コロネン、オバレン、フルオレン、ベンゾフルオレン及びジベンゾフルオレン等の種々の縮合環であることが耐熱性の観点から好ましい。また、 R^1 が、ナフタレン、アントラセンであることが、ArF 露光

で使用する波長 193 nm における n 値、k 値が低く、パターンの転写性に優れる傾向にあることから好ましい。また、前記 R¹ は、上述の芳香族炭化水素環の他、ピリジン、ピロール、ピリダジン、チオフェン、イミダゾール、フラン、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、チアゾール又はこれらのベンゾ縮環体などのヘテロ環が挙げられる。本実施形態において、前記 R¹ は、芳香族炭化水素環、ヘテロ環であることが好ましく、より好ましくは芳香族炭化水素環である。また、前記 R¹ は、溶解性の観点から、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基以外の芳香族炭化水素環であってもよい。

[0118] 前記式 (C-1A)、式 (C-1)、式 (C-1-1)、式 (C-1-2)、式 (C-1-3) において、更なる高い耐熱性と溶解性との兼備の観点から、前記 R¹ が、R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が 6~40 のアリール基であることがより好ましい。当該アリールとしては上述のアリール基が挙げられ、さらに、フルオレンやベンゾフルオレン等のフルオレン骨格を有する化合物に由来する基以外のアリール基であってもよい。このように、R¹ が、R^A-R^B で表される基であると、メチン基を介することによって自由体積が増加するため、溶解性等が向上するものと推測される。

[0119] また、特に限定されるものではないが、溶解性の観点で、R^B としては、ビアリール骨格が好ましく、ビフェニルがさらに好ましい。

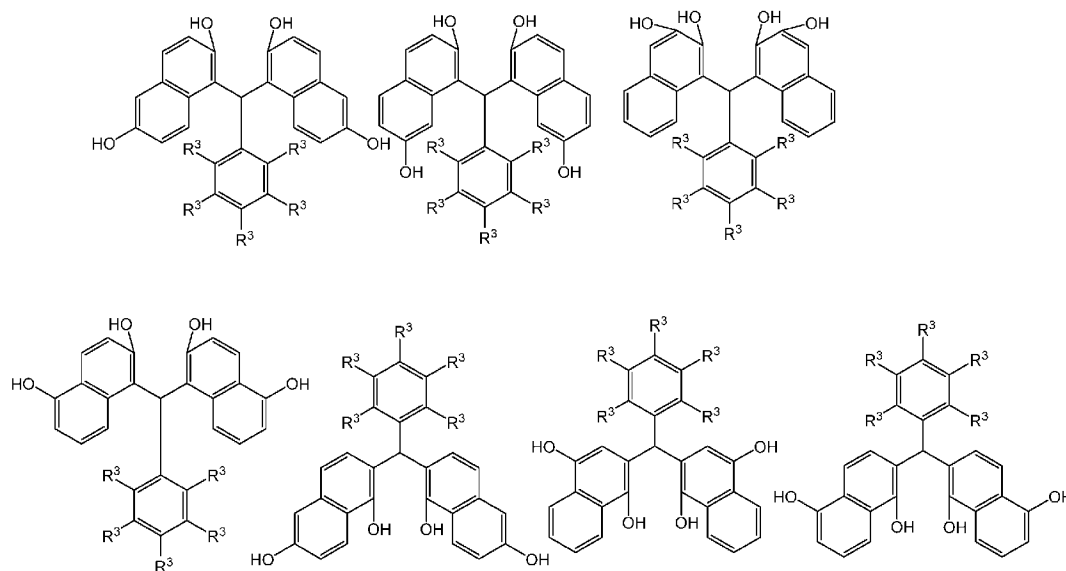
また、特に限定されるものではないが、耐熱性の観点で、R^B としては、多環芳香族が好ましく、ピレンがさらに好ましい。

前記式 (C-1A)、式 (C-1)、式 (C-1-1)、式 (C-1-2)、式 (C-1-3) で表される芳香族ヒドロキシ化合物の具体例を、以下に示す。ただし、本実施形態における芳香族ヒドロキシ化合物は以下に列挙した化合物に限定されるものではない。

また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の具体例としては、例えば、下記で示される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位 (C-1A

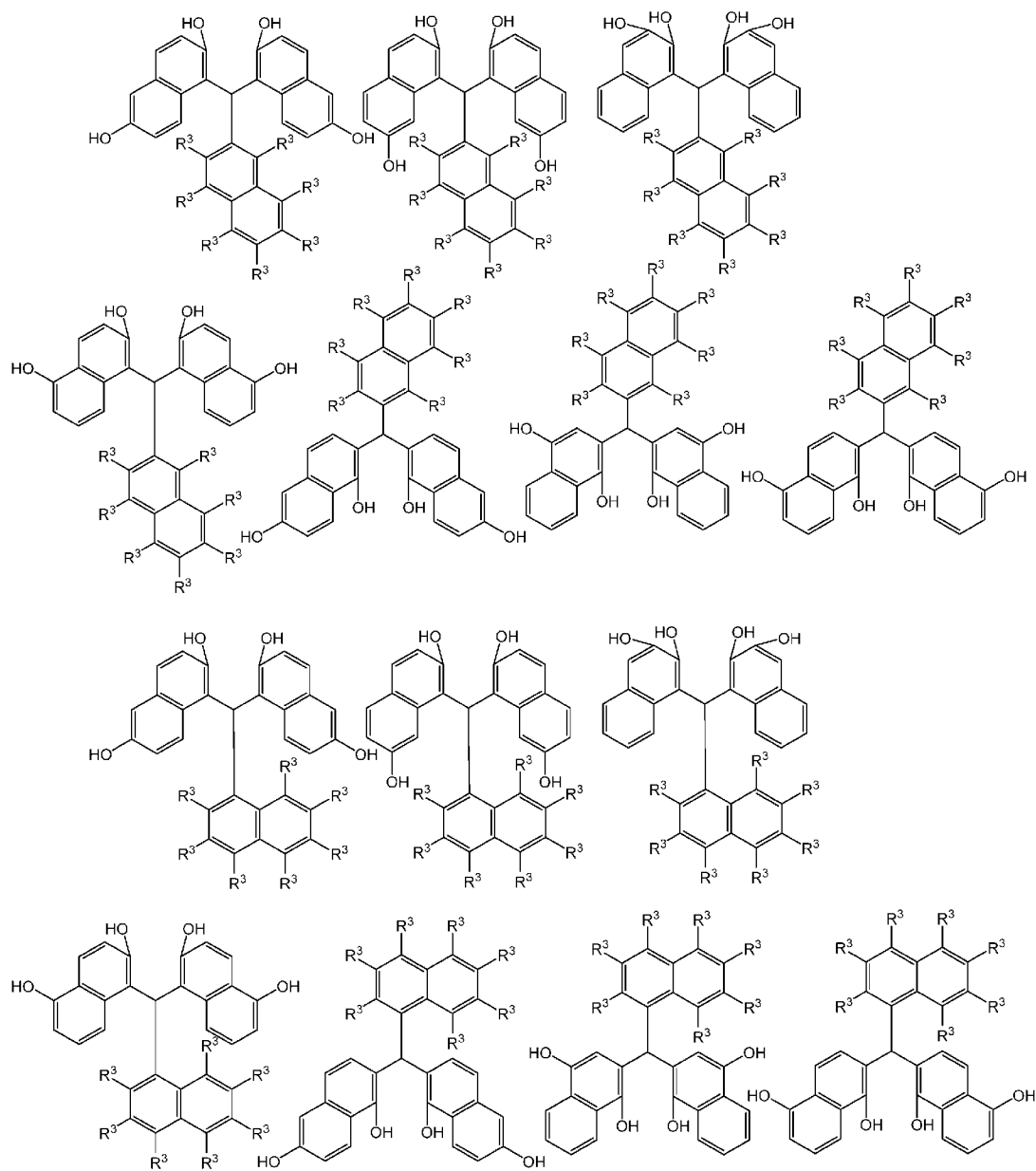
）を含み、当該繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している多環ポリフェノール樹脂が挙げられる。例えば、後述する合成実施例で示される、R B i s N-1、R B i s N-2、R B i s N-3、R B i s N-4、R B i s N-5 及び R B i s N-6 が、多環ポリフェノール樹脂の例として挙げられる。また、後述する組成物、多環ポリフェノール樹脂の製造方法、膜形成用組成物、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、感放射線性組成物、リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜の製造方法、回路パターン形成方法、及び光学部材形成用組成物等のあらゆる用途への適用を想定し、耐熱性及びエッチング耐性をより高める観点からも、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、後述する実施例に記載の R B i s N-1、R B i s N-2、R B i s N-3、R B i s N-4、R B i s N-5 及び R B i s N-6 で構成される群から選択される少なくとも一種とすることができる。

[0120] [化44]

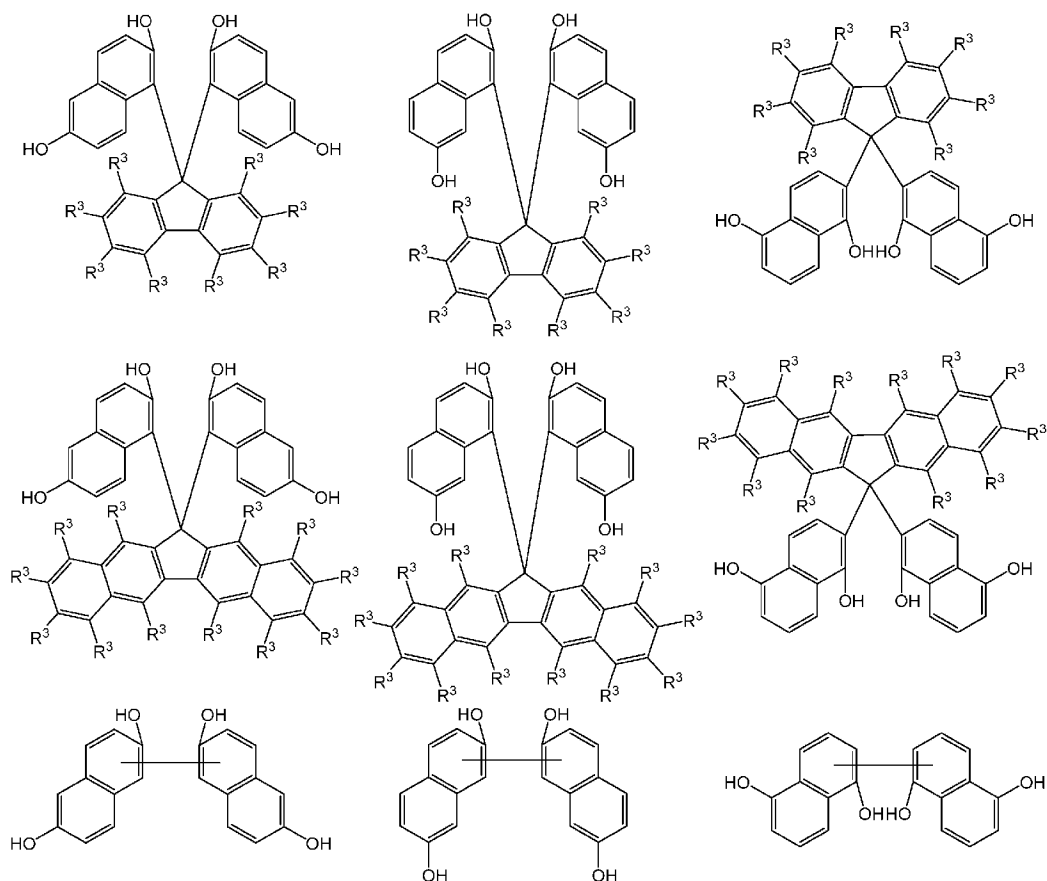


[0121]

[化45]



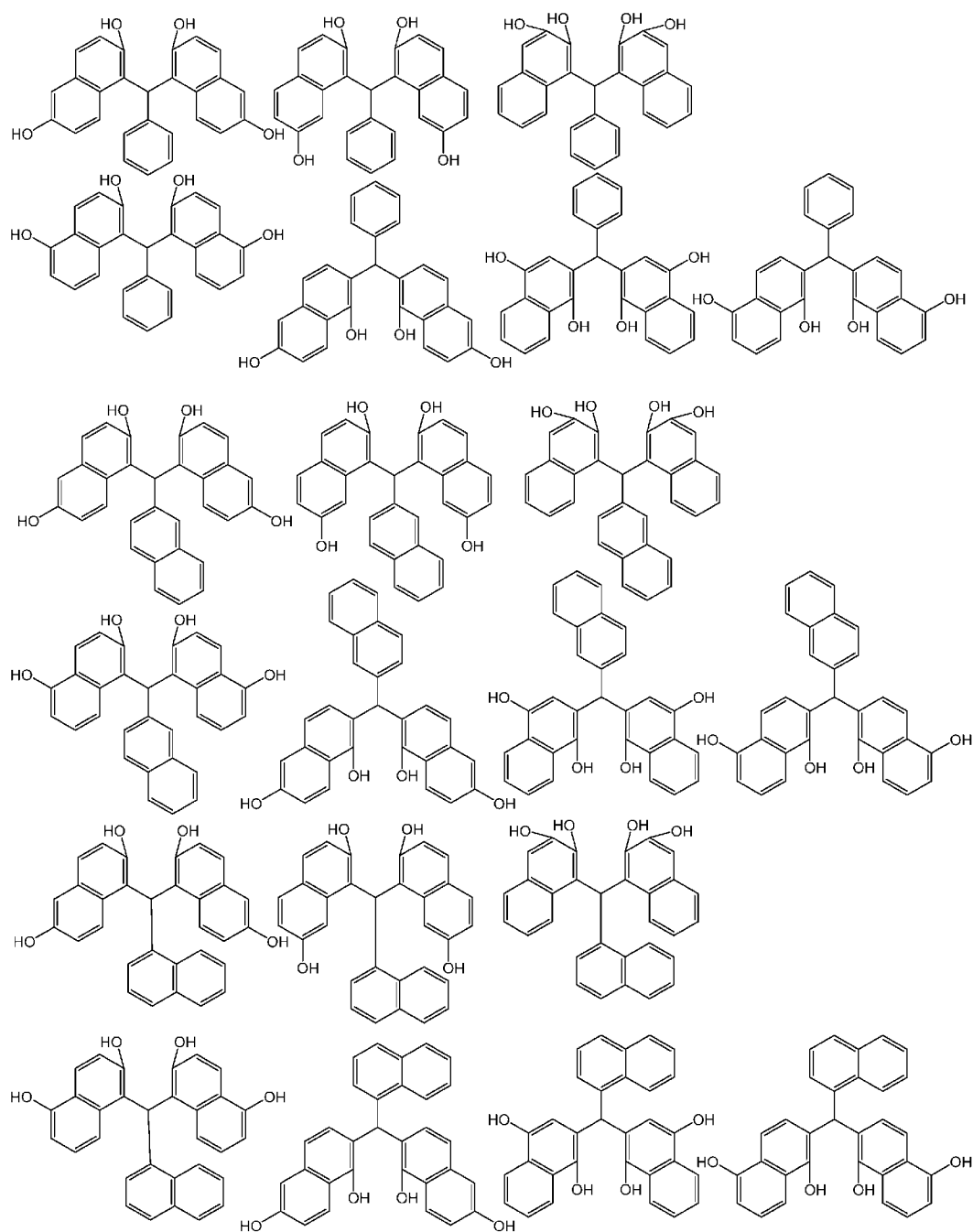
[化46]



[0123] 上述の式中、 R^3 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基である。また、前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

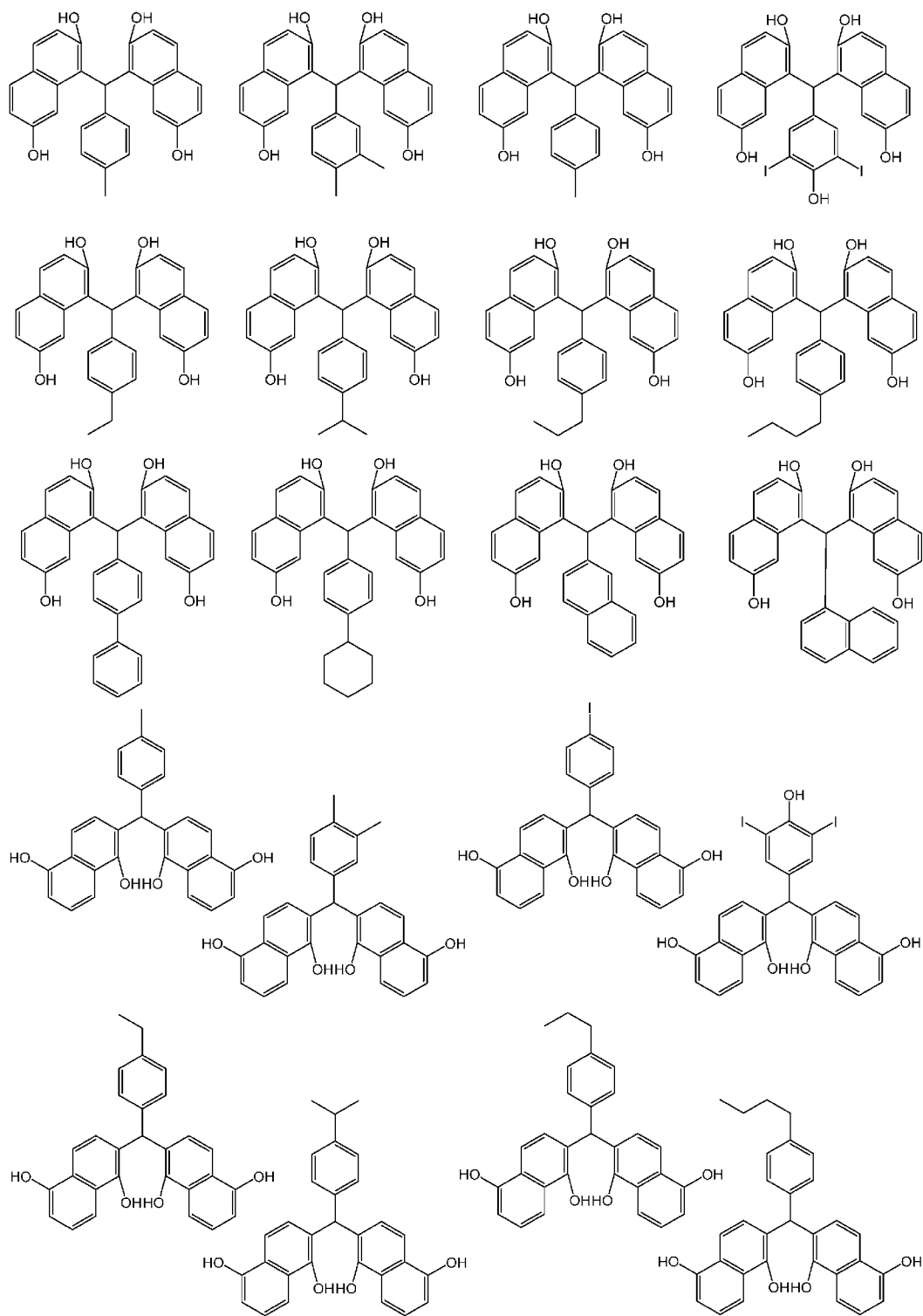
[0124]

[化47]



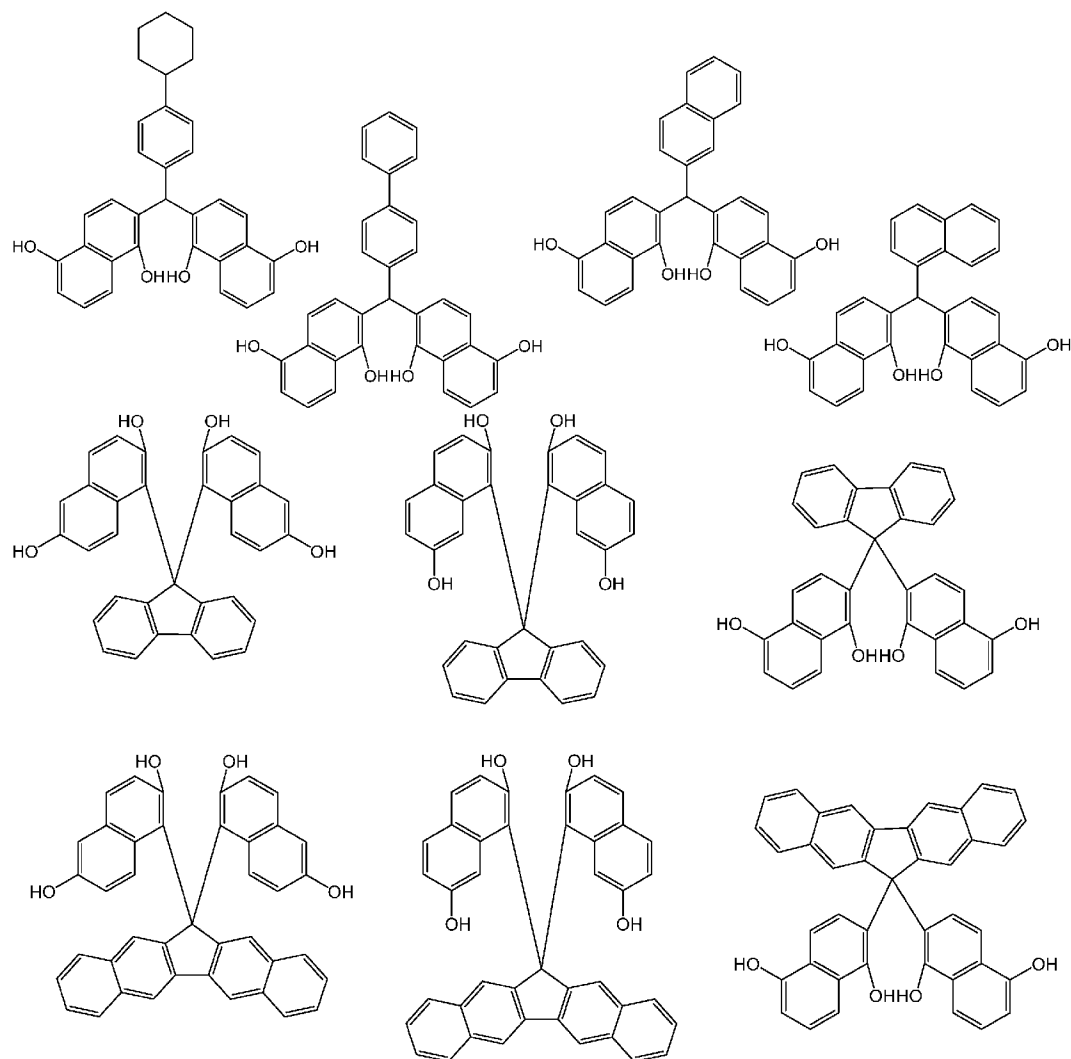
[0125]

[化48]



[0126]

[化49]



[0127] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において、各繰り返し単位の数と比は、特に限定されないが、用途や下記の分子量の値を考慮して適宜調整することが好ましい。また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、繰り返し単位（C-1A）のみで構成することができるが、用途に応じた性能を損なわない範囲において、他の繰り返し単位を含むものであってもよい。他の繰り返し単位には、例えば、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位や、ケトン構造を有する繰り返し単位等が含まれる。これら他の繰り返し単位も、繰り返し単位（C-1A）と、芳香環同士で直接結合していてもよい。例えば、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の総量〔X〕に対する繰り返し単位（C-1A）の総量〔Y〕

のモル比〔Y/X〕は、0.05～1.00とすることができ、好ましくは、0.45～1.00とすることができる。

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、耐熱性及び溶解性兼備の点で、400～100000の範囲であることが好ましく、500～15000であることがより好ましく、1000～12000であることがさらに好ましい。

重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）との比（M_w/M_n）は、その用途に応じて求められる比も異なることから、特にその範囲が限定されるものではないが、より均質な分子量を有するものとして、例えば、好ましいものは3.0以下の範囲のものが挙げられ、より好ましいものは1.05以上3.0以下の範囲のものが挙げられ、特に好ましいものとして1.05以上2.0未満のものが挙げられ、耐熱性の観点から一層好ましいものとして1.05以上1.5未満のものが挙げられる。

[0128] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂が有する繰り返し単位の、該樹脂中における結合順序は、特に限定されない。例えば、式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来するひとつの単位のみが繰り返し単位として2以上含まれるものであってもよいし、式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する複数の単位が、それぞれ1以上含まれるものであってもよい。その順序もブロック共重合或いはランダム共重合のいずれでも良い。

[0129] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂において「繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している」とは、一例として、多環ポリフェノール樹脂中の繰り返し単位（C-1A）同士が、一方の繰り返し単位（C-1A）の式中の括弧内にてアリアル構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰り返し単位（C-1A）の式中の括弧内にてアリアル構造で示される芳香族上の炭素原子とが、単結合にて、即ち、炭素原子、酸素原子、硫黄原子など他の原子を介さずに、直接結合されている態様が挙げられる。

また、本実施形態には下記の態様を含んでもよい。

(1) 一方の繰返し単位 ($C-1A$) にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合 (例えば、上述のように R^1 が R^A-R^B で表される基である場合等、 R^1 がアリール基を有する $2n+1$ 価の基である場合を含む)、当該アリール基の芳香環上の原子と、他方の繰返し単位 ($C-1A$) の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子とが、単結合にて直接結合している態様

(2) 一方及び他方の繰返し単位 ($C-1A$) にて、 R^1 及び R^2 のいずれかがアリール基の場合 (例えば、上述のように R^1 が R^A-R^B で表される基である場合等、 R^1 がアリール基を有する $2n+1$ 価の基である場合を含む)、一方及び他方の繰返し単位 ($C-1A$) 間において、 R^1 及び R^2 で示されるアリール基の芳香環上の原子同士が、単結合にて直接結合している態様

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂における繰返し単位同士が直接結合する位置としては、特に限定されず、フェノール性水酸基及び他の置換基が結合していないいずれか一つの炭素原子がモノマー同士の直接結合に関与する。

耐熱性の観点から、フェノール性水酸基を有する芳香環のいずれか一つの炭素原子が芳香環同士の直接結合に関与することが好ましい。換言すると、一つの繰返し単位 ($C-1A$) に対して2つの繰返し単位 ($C-1A$) が結合する場合には、式 ($C-1A$) 中の2つのアリール構造の各々において、他の繰返し単位と結合している構造が好ましい。2つのアリール構造の各々において他の繰返し単位 ($C-1A$) と結合している場合、各アリール構造において他の繰返し単位と結合している炭素原子の位置は、各々異なってもよいし、対応する箇所 (例えば、両ナフタレン環の7位の位置に結合しているなど) であってもよい。

また、耐熱性、エッチング耐性の観点で、樹脂の総量に対して、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上更に好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が一方の繰返し単位 ($1A$) の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香環上の炭素原子と、他方の繰

返し単位（１Ａ）の式中の括弧内にてアリール構造で示される芳香族上の炭素原子とが、単結合にて、直接結合されている態様が好ましい。

[0130] また、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂においては、全ての繰り返し単位（Ｃ－１Ａ）が芳香環同士の直接結合によって結合されていることが好ましいが、酸素や炭素など他原子等を介して他の繰り返し単位と結合している繰り返し単位（Ｃ－１Ａ）が含まれていてもよい。特に限定されるものではないが、耐熱性及びエッチング耐性などの本発明の効果を十分に発揮する観点からは、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂中の全繰り返し単位（Ｃ－１Ａ）のうち、モル基準で、好ましくは５０％以上、さらに好ましくは９０％以上の繰り返し単位（Ｃ－１Ａ）が芳香環同士の直接結合によって他の繰り返し単位（Ｃ－１Ａ）と結合していることが好ましい。

[0131] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、プロピレングリコールモノメチルエーテル（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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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に対する溶解度が１質量％以上であることが好ましい。具体的には、２３℃の温度下で当該溶媒に対する溶解度が１質量％以上であることが好ましく、より好ましくは５質量％以上であり、さらに好ましくは１０質量％以上、特に好ましくは２０質量％以上、とりわけ好ましいのは３０質量％以上である。ここで、ＰＧＭＥ及び／又はＰＧＭＥＡに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×１００（質量％）」と定義される。例えば、多環ポリフェノール樹脂１０ｇがＰＧＭＥＡ９０ｇに対して溶解すると評価されるのは、多環ポリフェノール樹脂のＰＧＭＥＡに対する溶解度が「１０質量％以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「１０質量％未満」となる場合である。

[0132] [多環ポリフェノールの製造方法]

本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の製造方法としては、以下に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含むものとすることができる。なお、以下において一般式(1A)等を例に本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の製造方法等について説明する場合があるが、後述する説明は上述の全ての多環ポリフェノール樹脂に適用可能である。

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

本実施形態における酸化剤としては、酸化カップリング反応を生ずるものであれば特に限定されないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀、及びパラジウムなどを含有する金属塩類、過酸化水素又は過塩素酸類などの過酸化物、有機過酸化物が用いられる。これらの中でも、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選ばれる少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体が好ましく、更には、銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体を好ましく用いることができる。

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

例えば、一般式(1A)で示される芳香族ヒドロキシ化合物を有機溶媒に溶解させ、さらに銅、マンガン又はコバルトを含有する金属塩類を添加し、

例えば酸素又は酸素含有気体と反応させて酸化重合することにより、所望の多環ポリフェノール樹脂を得ることができる。

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

[0133] 金属塩類としては、銅、マンガン、コバルト、ルテニウム、クロム、パラジウムなどのハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩若しくはリン酸塩を用いることができる。

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

[0134] 有機過酸化物の例としては、以下に限定されないが、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。

[0135] 前記酸化剤は、単独で又は混合して用いることができる。これらの使用量は特に限定されないが、芳香族ヒドロキシ化合物1モルに対して0.002モルから10モルであることが好ましく、より好ましくは0.003モルから3モルであり、さらに好ましくは0.005モルから0.3モルである。すなわち、本実施形態における酸化剤は、モノマーに対して低濃度で利用できる。

[0136] 本実施形態においては、酸化重合する工程で用いられる酸化剤の他に塩基

を使用することが好ましい。塩基としては、特に限定されず、公知のものを
用いることができ、その具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカ
リ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキサイドなどの無機塩基や、
1級～3級モノアミン化合物、ジアミンなどの有機塩基であってもよい。そ
れぞれ単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0137] 酸化の方法については、特に限定されず、直接酸素ガス或いは空気を使用
する方法があるが、安全性及びコスト面からは空気酸化が好ましい。大気圧
下で空気を用いて酸化する場合、酸化重合の速度向上及び樹脂の高分子量化
の観点から反応溶媒中において、液中へのバブリングによって空気を導入す
る方法が好ましい。

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

[0138] 本実施形態において、芳香族ヒドロキシ化合物の酸化反応は反応溶媒の不
存在下においても行うことができるが、一般には溶媒の存在下に反応を行う
ことが好ましい。溶媒は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を得る上で
支障が無い限り、触媒をある程度溶解するものであれば種々公知の溶媒が使用
できる。一般的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール
などアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン又はエチレングリコ
ールジメチルエーテルなどのエーテル類；アミド類又はニトリル類などの溶
媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキ
サノン、シクロペンタノンなどのケトン類；又はそれらと水とを混合して用
いられる。また、水と混ざらないベンゼン、トルエンもしくはヘキサンなど
の炭化水素類又はそれらと水との2相系で反応を行うことができる。

[0139] また、反応条件は、基質濃度、酸化剤の種類及び濃度に応じて適宜調整す
ればよいが、反応温度は比較的低温に設定することができ、 $5 \sim 150^\circ\text{C}$ と
することが好ましく、 $20 \sim 120^\circ\text{C}$ とすることがより好ましい。反応時間
は30分～72時間が好ましく、1時間～48時間がより好ましい。また、

反応時の攪拌方法は特に限定されず、振盪、回転子又は攪拌翼を用いた攪拌のいずれでもよい。本工程は、前記の条件を満たす攪拌条件であれば、溶媒中又は気流中のいずれでもよい。

[0140] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、前記した酸化反応によって粗体として得た後、さらに精製を実施することにより、残留する酸化剤を除去することが好ましい。すなわち、経時的な樹脂の変質の防止及び保存安定性の観点から、酸化剤に由来する金属酸化剤として主に使用される銅、マンガン、鉄若しくはコバルトを含有する金属塩類又は金属錯体などの残留を避けることが好ましい。

[0141] 前記酸化剤由来の金属残留量としては、金属種毎に、10 ppm未満であることが好ましく、1 ppm未満であることがより好ましく、500 ppb未満であることがさらに好ましい。10 ppm未満であると、樹脂の変質に起因する、溶液中における樹脂の溶解度の低下を防止できる傾向にあり、溶液の濁度（ヘーズ）の増加も防止できる傾向にある。一方、500 ppb未満であることにより、溶液形態においても、保存安定性が損なわれることなく使用できる傾向にある。このため、本実施形態においては、例えば、後述のように多環ポリフェノール樹脂を組成物に用いる場合、不純物金属の含有量が金属種毎に500 ppb未満であることがとりわけ好ましく、1 ppb以下であることがさらに好ましい。また、前記不純物金属としては、特に限定はないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0142] 精製方法としては、特に限定はされないが、多環ポリフェノール樹脂を、溶媒に溶解させて溶液（S）を得る工程と、得られた溶液（S）と酸性の水溶液とを接触させて、前記樹脂中の不純物を抽出する工程（第一抽出工程）とを含み、前記溶液（S）を得る工程で用いる溶媒が、水と任意に混和しない有機溶媒を含む精製方法が挙げられる。

前記精製方法によれば、樹脂に不純物として含まれ得る種々の金属の含有

量を低減することができる。

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

[0143] 前記精製方法で使用される水と任意に混和しない溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましく、具体的には、室温下における水への溶解度が30%未満である有機溶媒であり、より好ましくは20%未満であり、特に好ましくは10%未満である有機溶媒が好ましい。当該有機溶媒の使用量は、使用する樹脂の合計量に対して、1～100質量倍であることが好ましい。

[0144] 水と任意に混和しない溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルがよりさらに好ましい。メチ

ルイソブチルケトン、酢酸エチル等は、多環ポリフェノール樹脂の飽和溶解度が比較的高く、沸点が比較的低いことから、工業的に溶媒を留去する場合や乾燥により除去する工程での負荷を低減することが可能となる。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0145] 前記精製方法で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機系化合物若しくは無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせ用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸で構成される群から選ばれる1種以上の鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸で構成される群から選ばれる1種以上の有機酸水溶液であることが好ましく、硫酸、硝酸、及び酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液がより好ましく、硫酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蔞酸の水溶液がよりさらに好ましい。蔞酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態における精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0146] 前記精製方法で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、前記樹脂への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、pH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

- [0147] 前記精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。前記観点から、酸性の水溶液の使用量は、前記溶液（S）100質量%に対して、好ましくは10～200質量%であり、より好ましくは20～100質量%である。
- [0148] 前記精製方法においては、前記酸性の水溶液と、前記溶液（S）とを接触させることにより、溶液（S）中の前記樹脂から金属分を抽出することができる。
- [0149] 前記精製方法においては、前記溶液（S）が、さらに水と任意に混和する有機溶媒を含むこともできる。水と任意に混和する有機溶媒を含む場合、前記樹脂の仕込み量を増加させることができ、また、分液性が向上し、高い釜効率で精製を行うことができる傾向にある。水と任意に混和する有機溶媒を加える方法は特に限定されない。例えば、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法、予め水又は酸性の水溶液に加える方法、有機溶媒を含む溶液と水又は酸性の水溶液とを接触させた後に加える方法のいずれでもよい。これらの中でも、予め有機溶媒を含む溶液に加える方法が操作の作業性や仕込み量の管理のし易さの点で好ましい。
- [0150] 前記精製方法で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒の使用量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する樹脂の合計量に対して、0.1～100質量倍であることが好ましく、0.1～50質量倍であることがより好ましく、0.1～20質量倍であることがさらに好ましい。
- [0151] 前記精製方法において使用される水と任意に混和する有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、N-メチルピロリドン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。これらの中でも、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0152] 抽出処理を行う際の温度は通常、20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、溶液（S）中に含まれていた金属分が水相に移行する。また、本操作により、溶液の酸性度が低下し、前記樹脂の変質を抑制することができる。

[0153] 前記混合溶液は静置により、樹脂と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により、溶液相を回収する。静置する時間は特に限定されないが、溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分間以上であり、好ましくは10分間以上であり、より好ましくは30分間以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0154] 前記精製方法において、第一抽出工程後、前記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記樹脂中の不純物を抽出する工程（第二抽出工程）を含むことが好ましい。具体的には、例えば、酸性の水溶液を用いて前記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された樹脂と溶媒を含む溶液相を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。前記の水による抽出処理は、特に限定されないが、例えば、前記溶液相と水とを、攪拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を、静置することにより行うことができる。当該静置後の混合溶液は、前記樹脂と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するのでデカンテーション等により、溶液相を回収することができる。

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

[0155] こうして得られた樹脂と溶媒とを含む溶液に混入しうる水分については、減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により前記溶液に溶媒を加え、樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0156] 本実施形態に係る多環ポリフェノール樹脂の精製方法は、前記樹脂を溶媒に溶解させた溶液をフィルターに通液することにより精製することもできる。

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

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

[0157] [フィルター精製工程（通液工程）]

本実施形態におけるフィルター通液工程において、前記樹脂と溶媒とを含む溶液中の金属分の除去に用いられるフィルターは、通常、液体ろ過用として市販されているものを使用することができる。フィルターの濾過精度は特に限定されないが、フィルターの公称孔径は $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 未満であり、一層好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下である。また、フィルターの公称孔径の下限值は、特に

限定されないが、通常、 $0.005\mu\text{m}$ である。ここでいう公称孔径とは、フィルターの分離性能を示す名目上の孔径であり、例えば、バブルポイント試験、水銀圧入法試験、標準粒子補足試験など、フィルターの製造元により決められた試験法により決定される孔径である。市販品を用いた場合、製造元のカタログデータに記載の値である。公称孔径を $0.2\mu\text{m}$ 以下にすることで、溶液を1回フィルターに通液させた後の金属分の含有量を効果的に低減することができる。本実施形態においては、溶液の各金属分の含有量をより低減させるために、フィルター通液工程を2回以上行ってもよい。

[0158] フィルターの形態としては、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター、プリーツ膜フィルター、並びに不織布、セルロース、及びケイソウ土などの濾材を充填したフィルターなどを用いることができる。前記した中でも、フィルターが、中空糸膜フィルター、メンブレンフィルター及びプリーツ膜フィルターで構成される群から選ばれる1種以上であることが好ましい。また、特に高精細な濾過精度と他の形態と比較した濾過面積の高さから、中空糸膜フィルターを用いることが特に好ましい。

[0159] 前記フィルターの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、グラフト重合によるイオン交換能を有する官能基を施したポリエチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリルなどの極性基含有樹脂、フッ化ポリエチレン（PTFE）などのフッ素含有樹脂を挙げることができる。前記した中でも、フィルターの濾材が、ポリアミド製、ポレオレフィン樹脂製及びフッ素樹脂製で構成される群から選ばれる1種以上であることが好ましい。また、クロム等の重金属の低減効果の観点からポリアミドが特に好ましい。なお、濾材からの金属溶出を避ける観点から、焼結金属材質以外のフィルターを用いることが好ましい。

[0160] ポリアミド系フィルターとしては（以下、登録商標）、以下に限定されないが、例えば、キッツマイクロフィルター（株）製のポリフィックスナイロンシリーズ、日本ポール（株）製のウルチプリーツP-ナイロン66、ウルチポアN66、スリーエム（株）製のライフアシュアPSNシリーズ、ライ

フアシュアEFシリーズなどを挙げることができる。

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

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

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

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

これらのフィルターはそれぞれ単独で用いても2種類以上を組み合わせてもよい。

[0161] また、前記フィルターには陽イオン交換樹脂などのイオン交換体や、濾過される有機溶媒溶液にゼータ電位を生じさせるカチオン電荷調節剤などが含まれていてもよい。

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

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

[0162] 得られた樹脂と溶媒とを含む溶液から、樹脂を単離する方法は、特に限定

されず、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理を行うことができる。

[0163] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有していてもよい。すなわち、前述した構造を有する本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、架橋反応性のある化合物との反応によって得られる変性部分を有していてもよい。このような（変性）多環ポリフェノール樹脂も、耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。

[0164] 架橋反応性のある化合物としては、以下に限定されないが、例えば、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸ハライド類、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート化合物、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるし適宜複数を併用することもできる。

[0165] 本実施形態において、架橋反応性のある化合物は、アルデヒド類又はケトン類であることが好ましい。より詳細には、前述した構造を有する本実施形態の多環ポリフェノール樹脂に対して、アルデヒド類又はケトン類とを、触媒の存在下で重縮合反応させることによって得られる多環ポリフェノール樹脂であることが好ましい。例えば、常圧下、必要に応じて加圧下において、所望とする構造に対応するアルデヒド類又はケトン類とを触媒下にてさらに重縮合反応させることによって、多環ポリフェノール樹脂を得ることができる。

[0166] 前記アルデヒド類としては、例えば、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、フロロメチルベンズアルデヒド等が挙げられ

るが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、メチルベンズアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ペンタベンズアルデヒド、ブチルメチルベンズアルデヒド等を用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0167] 前記ケトン類としては、例えば、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼン、アセチルヒドロキシベンゼン、アセチルジヒドロキシベンゼン、アセチルフロロメチルベンゼン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、アセチルメチルベンゼン、アセチルジメチルベンゼン、アセチルトリメチルベンゼン、アセチルエチルベンゼン、アセチルプロピルベンゼン、アセチルブチルベンゼン、アセチルペンタベンゼン、アセチルブチルメチルベンゼンを用いることが、高い耐熱性を与える観点から好ましい。

[0168] 前記反応に用いる触媒については、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。触媒としては、酸触媒や塩基触媒が好適に使用される。目的物を選択的に高収率で得るためには塩基触媒が好ましい。

このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られている。前記酸触媒の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸；シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸；塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸；ケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデ

ン酸、リンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。

このような塩基触媒としては、アミン含有触媒の例は、ピリジン及びエチレンジアミンであり、非アミンの塩基性触媒の例は金属塩及び特にカリウム塩又は酢酸塩が好ましく、適している触媒としては、限定されないが、酢酸カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム及び酸化マグネシウムが挙げられる。

本実施形態における非アミンの塩基触媒はすべて、例えば、EMサイエンス社（E M S c i e n c e）又はアルドリッチ社（A l d r i c h）から市販されている。

なお、触媒については、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、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、0.001～100質量部であることが好ましい。

[0169] 前記反応の際には、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるアルデヒド類或いはケトン類と多環ポリフェノール樹脂との反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する酸触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定できる。前記溶媒の使用量としては、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して0～2000質量部の範囲であることが好ましい。さらに、前記反応におけ

る反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができる。前記反応温度としては、特に限定されないが、通常10～200℃の範囲であることが好ましい。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂、アルデヒド類或いはケトン類、酸触媒を一括で仕込む方法や、アルデヒド類或いはケトン類を酸触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や酸触媒等を除去するために、反応釜の温度を130～230℃にまで上昇させ、1～50 mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

[0170] [組成物]

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

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

[0171] 前記溶媒の中で、安全性の点から、プロピレングリコールモノメチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシソ酪酸メチルが特に好ましい。

[0172] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～5,000質量部であることがより好ましく、200～1,000質量部であることがさらに好ましい。

[0173] また、上述のように、本実施形態の組成物は、不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満であることが好ましく、1ppb以下であることがさらに好ましい。また、前記不純物金属としては、特に限定はないが、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムからなる群で構成されるより選択される群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0174] [膜形成用組成物]

本実施形態の膜形成用組成物は、多環ポリフェノール樹脂を含有する。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂は、前述した芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している。本実施形態の膜形成用組成物は、このように構成されていることから、優れた耐熱性及びエッチング耐性を発揮できる。

[0175] 本明細書における「膜」とは、例えば、リソグラフィー用膜や光学部品等（ただし、これらに限定されるものではない。）に適用されうるものを意味し、そのサイズや形状は特に限定されず、典型的には、リソグラフィー用膜や光学部品として一般的な形態を有するものである。すなわち、「膜形成用組成物」とは、このような膜の前駆体であり、その形態及び／又は組成において、当該「膜」とは明確に区別されるものである。また、「リソグラフィー用膜」とは、例えば、レジスト用永久膜、リソグラフィー用下層膜等のリ

ソグラフィ用用途の膜を広く包含する概念である。

[0176] [膜形成用組成物の用途]

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

[0177] [レジスト組成物]

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

[0178] (溶媒)

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

[0179] 本実施形態で使用される溶媒は、安全溶媒であることが好ましく、より好ましくは、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、CHN（シクロヘキサノン）、CPN（シクロペンタノン）、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル及び乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはPGMEA、PGME及びCHNから選ばれる少なくとも一種である。

[0180] 本実施形態において固形成分（本実施形態のレジスト組成物において溶媒以外の成分）の量と溶媒との量は、特に限定されないが、固形成分の量と溶

媒との合計質量 100 質量%に対して、固形成分 1～80 質量%及び溶媒 20～99 質量%であることが好ましく、より好ましくは固形成分 1～50 質量%及び溶媒 50～99 質量%、さらに好ましくは固形成分 2～40 質量%及び溶媒 60～98 質量%であり、特に好ましくは固形成分 2～10 質量%及び溶媒 90～98 質量%である。

[0181] (酸発生剤 (C))

本実施形態のレジスト組成物において、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線 (EUV)、X線及びイオンビームから選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤 (C) を一種以上含むことが好ましい。酸発生剤 (C) は、特に限定されないが、例えば、国際公開第 2013/024778 号に記載のものを用いることができる。酸発生剤 (C) は、単独で又は 2 種以上を使用することができる。

[0182] 酸発生剤 (C) の使用量は、固形成分全質量の 0.001～49 質量%が好ましく、1～40 質量%がより好ましく、3～30 質量%がさらに好ましく、10～25 質量%が特に好ましい。前記範囲内で使用することにより、高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる。本実施形態では、系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定されない。g 線、i 線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、X線、イオンビームを使用すればさらに微細加工が可能である。

[0183] (酸架橋剤 (G))

本実施形態においてレジスト組成物は、酸架橋剤 (G) を一種以上含むことができる。酸架橋剤 (G) とは、酸発生剤 (C) から発生した酸の存在下で、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂 (以下、成分 (A) と称することがある) を分子内又は分子間架橋し得る化合物である。このような酸架橋剤 (G) としては、例えば成分 (A) を架橋し得る 1 種以上の基 (以下、「架橋性基」という。) を有する化合物を挙げることができる。

[0184] このような架橋性基としては、特に限定されないが、例えば (i) ヒドロキシ (C 1 - C 6 アルキル基)、C 1 - C 6 アルコキシ (C 1 - C 6 アルキル基)、アセトキシ (C 1 - C 6 アルキル基) 等のヒドロキシアルキル基又はそれらから誘導される基； (ii) ホルミル基、カルボキシ (C 1 - C 6 アルキル基) 等のカルボニル基又はそれらから誘導される基； (iii) ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有基； (iv) グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアルミノ基等のグリシジル基含有基； (v) ベンジルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基等の、C 1 - C 6 アリルオキシ (C 1 - C 6 アルキル基)、C 1 - C 6 アラルキルオキシ (C 1 - C 6 アルキル基) 等の芳香族基から誘導される基； (vi) ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有基等を挙げることができる。本実施形態における酸架橋剤 (G) の架橋性基としては、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

[0185] 前記架橋性基を有する酸架橋剤 (G) としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 7 7 8 号に記載のものをを用いることができる。酸架橋剤 (G) は単独で又は 2 種以上を使用することができる。

[0186] 本実施形態において酸架橋剤 (G) の使用量は、固形成分全質量の 0. 5 ~ 4 9 質量% が好ましく、0. 5 ~ 4 0 質量% がより好ましく、1 ~ 3 0 質量% がさらに好ましく、2 ~ 2 0 質量% が特に好ましい。前記酸架橋剤 (G) の配合割合を 0. 5 質量% 以上とすると、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果を向上させ、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行が生じたりするのを抑制することができるので好ましく、一方、5 0 質量% 以下とすると、レジストとしての耐熱性の低下を抑制できることから好ましい。

[0187] (酸拡散制御剤 (E))

本実施形態においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジス

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

[0188] 前記酸拡散制御剤（E）としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものをを用いることができる。酸拡散制御剤（E）は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0189] 酸拡散制御剤（E）の配合量は、固形成分全質量の0.001～49質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.01～5質量%がさらに好ましく、0.01～3質量%が特に好ましい。前記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止することができる。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状が劣化することがない。また、配合量が10質量%以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防ぐことができる。またこのような酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

[0190] （その他の成分（F））

本実施形態のレジスト組成物には、その他の成分（F）として、必要に応じて、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等の各種添加剤を1種又は2種以上添加することができる。

[0191] (溶解促進剤)

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

[0192] 溶解促進剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0193] (溶解制御剤)

溶解制御剤は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

[0194] 溶解制御剤としては、特に限定されないが、例えば、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

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

[0195] (増感剤)

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを

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

[0196] 増感剤の配合量は使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0197] （界面活性剤）

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

[0198] 界面活性剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0199] （有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体）

感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的

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

[0200] 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体は、単独で又は2種以上を使用することができる。有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0201] (上述した添加剤(溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等)以外のその他添加剤)

さらに、本実施形態のレジスト組成物には、必要に応じて、前記溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体以外の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。さらに、他の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、ハレーション防止剤、保存

安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

[0202] 本実施形態のレジスト組成物において、任意成分（F）の合計量は、固形成分全質量の0～99質量%であり、0～49質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%がさらに好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0203] [レジスト組成物における各成分の配合割合]

本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂（成分（A））の含有量は、特に限定されないが、固形成分の全質量（多環ポリフェノール樹脂（A）、酸発生剤（C）、酸架橋剤（G）、酸拡散制御剤（E）及びその他の成分（F）（「任意成分（F）」とも記す。）などの任意に使用される成分を含む固形成分の総和、以下レジスト組成物について同様。）の50～99.4質量%であることが好ましく、より好ましくは55～90質量%、さらに好ましくは60～80質量%、特に好ましくは60～70質量%である。前記含有量の場合、解像度が一層向上し、ラインエッジラフネス（LER）が一層小さくなる傾向にある。

[0204] 本実施形態のレジスト組成物において、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂（成分（A））、酸発生剤（C）、酸架橋剤（G）、酸拡散制御剤（E）、任意成分（F）の含有量比（成分（A）／酸発生剤（C）／酸架橋剤（G）／酸拡散制御剤（E）／任意成分（F））は、レジスト組成物の固形成分100質量%に対して、好ましくは50～99.4質量%／0.001～49質量%／0.5～49質量%／0.001～49質量%／0～49質量%であり、より好ましくは55～90質量%／1～40質量%／0.5～40質量%／0.01～10質量%／0～5質量%であり、さらに好ましくは60～80質量%／3～30質量%／1～30質量%／0.01～5質量%／0～1質量%であり、特に好ましくは60～70質量%／10～25質量%／2～20質量%／0.01～3質量%／0質量%、である。成分の配合割合は、その総和が100質量%になるように各範囲から選ばれる。前記配合

にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる傾向にある。なお、「固形分」とは、溶媒を除いた成分をいい、「固形分100質量%」とは、溶媒を除いた成分を100質量%とすることをいう。

[0205] 本実施形態のレジスト組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0206] 本実施形態のレジスト組成物は、必要に応じて、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂以外の他の樹脂を含むことができる。当該他の樹脂は、特に限定されず、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体或いはこれらの誘導体などが挙げられる。前記他の樹脂の含有量は、特に限定されず、使用する成分(A)の種類に応じて適宜調節されるが、成分(A)100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、特に好ましくは0質量部である。

[0207] [レジスト組成物の物性等]

本実施形態のレジスト組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。また、一般的な半導体製造プロセスに適用することができる。用いる現像液の種類によって、ポジ型レジストパターン及びネガ型レジストパターンのいずれかを作り分けることができる。

[0208] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以下が好ましく、0.05~5 $\text{\AA}/\text{sec}$ がより好ましく、0.0005~5 $\text{\AA}/\text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、0.0005 $\text{\AA}/\text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解

する露光部と、現像液に溶解しない未露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。また、LERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0209] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0210] 前記溶解速度は、23℃にて、アモルファス膜を所定時間現像液に浸漬させ、その浸漬前後の膜厚を、目視、エリプソメーター又は走査型電子顕微鏡による断面観察等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0211] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により露光した部分の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分(A)のミクロの表面部位が溶解し、LERを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0212] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のKrFエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により露光した部分の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向

上する場合もある。これは、成分（Ａ）の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する未露光部と、現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またＬＥＲの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0213] 「感放射線性組成物」

本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（Ｂ）と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、前記溶媒の含有量が、前記感放射線性組成物の総量１００質量部に対して、２０～９９質量部であり、前記溶媒以外の成分の含有量が、前記感放射線性組成物の総量１００質量部に対して、１～８０質量部である。すなわち、本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（Ｂ）と、溶媒とを必須成分として含有するものであり、感放射線性であることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。

[0214] 本実施形態の感放射線性組成物には、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂（成分（Ａ））が含まれており、ジアゾナフトキノン光活性化化合物（Ｂ）と併用されるため、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線を照射することにより、現像液に易溶な化合物となるポジ型レジスト用基材として有用である。ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線により、成分（Ａ）の性質は大きくは変化しないが、現像液に難溶なジアゾナフトキノン光活性化化合物（Ｂ）が易溶な化合物に変化することで、現像工程によってレジストパターンを作り得る。

[0215] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）は、前述のとおり、比較的分子量の化合物であることから、得られたレジストパターンのラフネスは非常に小さい。

[0216] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）のガラス転移温度は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、さらに好まし

くは140℃以上、特に好ましくは150℃以上である。成分(A)のガラス転移温度の上限値は、特に限定されないが、例えば、600℃であり、400℃であってもよい。成分(A)のガラス転移温度が前記範囲内であることにより、半導体リソグラフィプロセスにおいて、パターン形状を維持する耐熱性を有し、高解像度などの性能が向上する傾向にある。

[0217] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分(A)のガラス転移温度の示差走査熱量分析により求めた結晶化発熱量は20 J/g未満であるのが好ましい。また、(結晶化温度) - (ガラス転移温度)は好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、さらに好ましくは100℃以上、特に好ましくは130℃以上である。結晶化発熱量が20 J/g未満、又は(結晶化温度) - (ガラス転移温度)が前記範囲内であると、感放射線性組成物をスピコートすることにより、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性が向上する傾向にある。

[0218] 本実施形態において、前記結晶化発熱量、結晶化温度及びガラス転移温度は、島津製作所製DSC/TA-50WSを用いた示差走査熱量分析により求めることができる。試料約10 mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中(50 mL/分)昇温速度20℃/分で融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中(30 mL/分)昇温速度20℃/分で融点以上まで昇温する。さらに急冷後、再び窒素ガス気流中(30 mL/分)昇温速度20℃/分で400℃まで昇温する。ステップ状に変化したベースラインの段差の midpoint (比熱が半分に変化したところ)の温度をガラス転移温度(T_g)、その後に現れる発熱ピークの温度を結晶化温度とする。発熱ピークとベースラインに囲まれた領域の面積から発熱量を求め、結晶化発熱量とする。

[0219] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分(A)は、常圧下、100以下、好ましくは120℃以下、より好ましくは130℃以下、さらに好ましくは140℃以下、特に好ましくは150℃以下において、昇華性が低いことが好ましい。昇華性が低いとは、熱重量分析において、所定温度で1

0分保持した際の重量減少が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.1%以下であることを示す。昇華性が低いことにより、露光時のアウトガスによる露光装置の汚染を防止することができる。また低ラフネスで良好なパターン形状を得ることができる。

[0220] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分(A)は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、シクロヘキサノン(CHN)、シクロペンタノン(CPN)、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル及び乳酸エチルから選ばれ、かつ、成分(A)に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23℃で、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上溶解し、よりさらに好ましくは、PGMEA、PGME、CHNから選ばれ、かつ、成分(A)に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、23℃で、20質量%以上溶解し、特に好ましくはPGMEAに対して、23℃で、20質量%以上溶解する。前記条件を満たしていることにより、実生産における半導体製造工程での使用が可能となる。

[0221] (ジアゾナフトキノ光活性化合物(B))

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

[0222] このような感光剤としては、ナフトキノジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノジアジドスルホン酸クロライド等と、これら酸クロライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物又は高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましいものである。ここで、酸クロライドと縮合可能な官能基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、ア

ミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む酸クロライドと縮合可能な化合物としては、特に限定されないが、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシー-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4,4',2'',3'',4''-ペンタヒドロキシー-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類などを挙げるができる。

[0223] また、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロライドなどの酸クロライドとしては、例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロライドなどが好ましいものとして挙げられる。

[0224] 本実施形態の感放射線性組成物は、例えば、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製されることが好ましい。

[0225] (溶媒)

本実施形態の感放射線性組成物に用いることのできる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、及び乳酸エチルが挙げられる。このなかでもプロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンが好ましい、溶媒は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0226] 溶媒の含有量は、感放射線性組成物の総量100質量部に対して、20～99質量部であり、好ましくは50～99質量部であり、より好ましくは60～98質量部であり、特に好ましくは90～98質量部である。

[0227] また、溶媒以外の成分（固形成分）の含有量は、感放射線性組成物の総量100質量部に対して、1～80質量部であり、好ましくは1～50質量部であり、より好ましくは2～40質量部であり、特に好ましくは2～10質量部である。

[0228] [感放射線性組成物の特性]

本実施形態の感放射線性組成物は、スピンコートによりアモルファス膜を形成することができる。また、一般的な半導体製造プロセスに適用することができる。用いる現像液の種類によって、ポジ型レジストパターン及びネガ型レジストパターンのいずれかを作り分けることができる。

[0229] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{sec}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂（成分（A））の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する露光部と、現像液に溶解しない未露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またLERの低減、ディフェクトの低減効果がある。

[0230] ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の23℃における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} /$

s e c 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）のミクロの表面部位が溶解し、L E Rを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

[0231] 前記溶解速度は、 23°C にて、アモルファス膜を所定時間現像液に浸漬させ、その浸漬前後の膜厚を、目視、エリプソメーター又はQ C M法等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0232] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のK r Fエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により照射した後、又は、 $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で加熱した後の露光した部分の、 23°C における現像液に対する溶解速度は、 $10 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以上が好ましく、 $10 \sim 10000 \text{ \AA} / \text{s e c}$ がより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ \AA} / \text{s e c}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $10 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、 $10000 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）のミクロの表面部位が溶解し、L E Rを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピコートして形成したアモルファス膜のK r Fエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はX線等の放射線により照射した後、又は、 $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で加熱した後の露光した部分の、 23°C における現像液に対する溶解速度は、 $5 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ \AA} / \text{s e c}$ がより好ましく、 $0.0005 \sim 5 \text{ \AA} / \text{s e c}$ がさらに好ましい。当該溶解速度が $5 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、 $0.0005 \text{ \AA} / \text{s e c}$ 以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、成分（A）のミクロの表面部位の露光前後の溶解性の変化により、現像液に溶解する未露光部と、現像液に溶解しない露光部との界面のコントラストが大きくなるからと推測される。またL E Rの低減、ディフェクトの

低減効果がある。

[0233] (感放射線性組成物における各成分の配合割合)

本実施形態の感放射線性組成物において、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂(成分(A))の含有量は、固形成分全質量(本実施形態の多環ポリフェノール樹脂全質量、ジアゾナフトキノン光活性化合物(B)及びその他の成分(D)などの任意に使用される固形成分の総和、感放射線性組成物について以下同様。)に対して、好ましくは1~99質量%であり、より好ましくは5~95質量%、さらに好ましくは10~90質量%、特に好ましくは25~75質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の含有量が前記範囲内であると、高感度でラフネスの小さなパターンを得ることができる。

[0234] 本実施形態の感放射線性組成物において、ジアゾナフトキノン光活性化合物(B)の含有量は、固形成分全質量に対して、好ましくは1~99質量%であり、より好ましくは5~95質量%、さらに好ましくは10~90質量%、特に好ましくは25~75質量%である。本実施形態の感放射線性組成物は、ジアゾナフトキノン光活性化合物(B)の含有量が前記範囲内であると、高感度でラフネスの小さなパターンを得ることができる。

[0235] (その他の成分(D))

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

[0236] 成分(A)と、ジアゾナフトキノン光活性化合物(B)と、任意成分(D)と、の含有量比((A)/(B)/(D))は、感放射線性組成物の固形成分100質量%に対して、好ましくは1~99質量%/99~1質量%/0~98質量%であり、より好ましくは5~95質量%/95~5質量%/0

～49質量%であり、さらに好ましくは10～90質量%/90～10質量%/0～10質量%であり、特に好ましくは20～80質量%/80～20質量%/0～5質量%であり、最も好ましくは25～75質量%/75～25質量%/0質量%である。

[0237] 各成分の配合割合は、その総和が100質量%になるように各範囲から選ばれる。本実施形態の感放射線性組成物は、各成分の配合割合を前記範囲にすると、ラフネスに加え、感度、解像度等の性能に優れる。

[0238] 本実施形態の感放射線性組成物は本実施形態の多環ポリフェノール樹脂本実施形態の多環ポリフェノール樹脂以外の他の樹脂を含んでもよい。このような他の樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレンー無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体或いはこれらの誘導体などが挙げられる。他の樹脂の配合量は、使用する本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、特に好ましくは0質量部である。

[0239] [アモルファス膜の製造方法]

本実施形態のアモルファス膜の製造方法は、前記感放射線性組成物を用いて、基板上にアモルファス膜を形成する工程を含む。

[0240] [レジストパターン形成方法]

本実施形態において、レジストパターンは、本実施形態のレジスト組成物を用いるか、或いは、本実施形態の感放射線性組成物を用いることにより、形成することができる。また、後述するが、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いてレジストパターンを形成することもできる。

[0241] [レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法]

本実施形態のレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法は、上述した本実施形態のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する

工程と、形成されたレジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備える。本実施形態におけるレジストパターンは多層プロセスにおける上層レジストとして形成することもできる。

[0242] 「感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法」

本実施形態の感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法は、前記感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、を含む。なお、詳細には以下の、レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法と同様の操作とすることができる。

[0243] 以下、本実施形態のレジスト組成物を用いる場合と本実施形態の感放射線性組成物を用いる場合とで共通しうるレジストパターン形成方法の実施条件に関して説明する。

レジストパターンを形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、従来公知の基板上に前記本実施形態のレジスト組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって塗布することによりレジスト膜を形成する。従来公知の基板とは、特に限定されず、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例表することができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、シリコンウエハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。また必要に応じて、前述基板上に無機系及び／又は有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、特に限定されないが、例えば、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。ヘキサメチレンジシラザン等による表面処理を行ってもよい。

[0244] 次に、必要に応じて、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、レジスト組成物の配合組成等により変わるが、20～250℃が好ましく、より好ましくは20～150℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があります。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（EUV）、X線、及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線により、レジスト膜を所望のパターンに露光する。露光条件等は、レジスト組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本実施形態においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、放射線照射後に加熱するのが好ましい。

[0245] 次いで、露光されたレジスト膜を現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記現像液としては、使用する成分（A）に対して溶解度パラメーター（SP値）の近い溶剤を選択することが好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤又は炭化水素系溶剤、或いはアルカリ水溶液を用いることができる。前記溶剤及びアルカリ水溶液としては、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものが挙げられる。

[0246] 前記の溶剤は、複数混合してもよいし、性能を有する範囲内で、前記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。ここで、本実施形態の所望の効果をより高める観点から、現像液全体としての含水率が70質量%未満であり、50質量%未満であることが好ましく、30質量%未満であることがより好ましく、10質量%未満であることがさらに好ましく、実質的に水分を含有しないことが特に好ましい。すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、30質量%以上100質量%以下であり、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが特に好ましい。

[0247] 特に、現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ア

ミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を含有する現像液が、レジストパターンの解像性やラフネス等のレジスト性能を改善するため好ましい。

[0248] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば、特開昭６２－３６６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることがさらに好ましい。

[0249] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、さらに好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0250] 現像方法としては、特に限定されないが、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に制限はないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

- [0251] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。
- [0252] 現像の後には、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。
- [0253] 現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、架橋により硬化したレジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液又は水を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤で構成される群から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。特に好ましくは、現像の後に、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。パターンのリンスを行なう時間は特に限定されないが、好ましくは10秒～90秒である。
- [0254] ここで、現像後のリンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号に記載のものが挙げられる。特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。
- [0255] 前記各成分は、複数混合してもよいし、前記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。
- [0256] リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下に

することで、より良好な現像特性を得ることができる。

[0257] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0258] リンス工程においては、現像を行ったウエハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0259] レジストパターンを形成した後、エッチングすることによりパターン配線基板が得られる。エッチングの方法はプラズマガスを使用するドライエッチング及びアルカリ溶液、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液等によるウェットエッチングなど公知の方法で行うことが出来る。

[0260] レジストパターンを形成した後、めっきを行うこともできる。前記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。

[0261] エッチング後の残存レジストパターンは有機溶剤で剥離することが出来る。前記有機溶剤として、特に限定されないが、例えば、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、EL（乳酸エチル）等が挙げられる。前記剥離方法としては、特に限定されないが、例えば、浸漬方法、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0262] 本実施形態において得られる配線基板は、レジストパターン形成後、金属を真空中で蒸着し、その後レジストパターンを溶液で溶かす方法、すなわちリフトオフ法により形成することもできる。

[0263] [リソグラフィー用下層膜形成材料]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、膜形成用組成物からなるものである。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を必須成分として含有するものであり、リソグラフィー用下層膜形成材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有することが好ましい。

[0264] 本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の含有量としては、塗布性及び品質安定性の点から、リソグラフィー用下層膜形成用組成物中、全固形分に対して、1～100質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましく、50～100質量%であることがさらに好ましく、100質量%であることが特に好ましい。

[0265] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物が溶媒を含む場合、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂の含有量は、特に限定されないが、溶媒を含む総量100質量部に対して、1～33質量部であることが好ましく、より好ましくは2～25質量部、さらに好ましくは3～20質量部である。

[0266] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、湿式プロセスへの適用が可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含むため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物はレジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。なお、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、本実施形態の所望の効果が損なわれない範囲において、既に知られているリソグラフィー用下層膜形成材料等を含んでいてもよい。

[0267] (溶媒)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において用いられる溶媒としては、上述した成分（A）が少なくとも溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。

[0268] 溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0269] 前記溶媒の中で、安全性の点からシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが特に好ましい。

[0270] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、200～5,000質量部であることがより好ましく、200～1,000質量部であることがさらに好ましい。

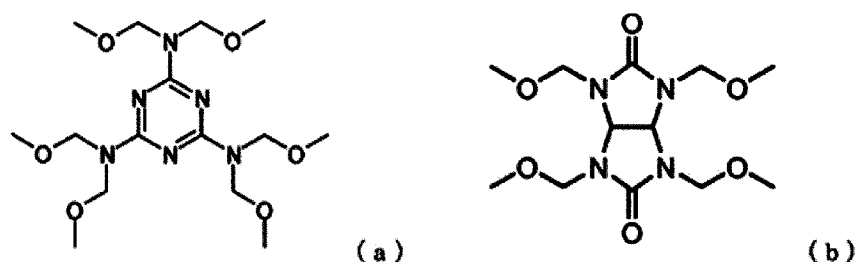
[0271] （架橋剤）

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、インターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。本実施形態で使用可能な架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024778号、国際公開第2013/024779号や国際公開第2018/016614号に記載のものをを用いることができる。なお、本実施形態において、架橋剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

[0272] 本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、例えば、フェノール化合物（本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を除く）、エポキシ化合物、シアネート化合物、アミノ化合物、ベンゾオキサジン化合物、アクリレート化合物、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でもベンゾオキサジン化合物

、エポキシ化合物又はシアネート化合物が好ましく、エッチング耐性向上の観点から、ベンゾオキサジン化合物がより好ましい。また良好な反応性を有する点から、メラミン化合物、及びウレア化合物がより好ましい。メラミン化合物としては、例えば、式（a）で表される化合物（ニカラックMW-100LM（商品名）、（株）三和ケミカル製）、及び式（b）で表される化合物（ニカラックMX270（商品名）、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[化50]



[0273] 前記フェノール化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、耐熱性及び溶解性の点から、アラルキル型フェノール樹脂が好ましい。

[0274] 前記エポキシ化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、好ましくは、耐熱性と溶解性という点から、フェノールアラルキル樹脂類、ビフェニルアラルキル樹脂類から得られるエポキシ樹脂等の常温で固体状エポキシ樹脂である。

[0275] 前記シアネート化合物としては、1分子中に2個以上のシアネート基を有する化合物であれば特に制限なく、公知のものを使用することができる。本実施形態において、好ましいシアネート化合物としては、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基をシアネート基に置換した構造のものが挙げられる。また、シアネート化合物は、芳香族基を有するものが好ましく、シアネート基が芳香族基に直結した構造のものを好適に使用することができる。このようなシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ビスフェノール

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

[0276] 前記アミノ化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが耐熱性と原料入手性の観点から好ましい。

[0277] 前記ベンゾオキサジン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、二官能性ジアミン類と単官能フェノール類から得られるP-d型ベンゾオキサジンが耐熱性の観点から好ましい。

[0278] 前記メラミン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物が原料入手性の観点から好ましい。

[0279] 前記グアナミン化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物が耐熱性の観点から好ましい。

[0280] 前記グリコールウリル化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリルが耐熱性及びエッチング耐性の観点から好ましい。

[0281] 前記ウレア化合物としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、テトラメチルウレア、テトラメトキシメチルウレアが耐熱性の観点から好ましい。

[0282] また、本実施形態において、架橋性向上の観点から、少なくとも1つのアシル基を有する架橋剤を用いてもよい。中でも、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のアリルフェノール類が好ましい。

[0283] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、5～50質量部であることが好ましく、より好ましくは10～40質量部である。前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。

[0284] (架橋促進剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物には、必要に応じて架橋、硬化反応を促進させるための架橋促進剤を用いることができる。

[0285] 前記架橋促進剤としては、架橋、硬化反応を促進させるものであれば、特に限定されないが、例えば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等が挙げられる。これらの架橋促進剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でもイミダゾール類又は有機ホスフィン類が好ましく、架橋温度の低温化の観点から、イミダゾール類がより好ましい。

[0286] 前記架橋促進剤としては、公知のものが使用でき、特に限定されないが、例えば、国際公開2018/016614号に記載のものが挙げられる。耐熱性及び硬化促進の観点から、特に2-メチルイミダゾール、2-フェニル

イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましい。

[0287] 架橋促進剤の含有量としては、通常、組成物の合計質量100質量部とした場合に、好ましくは0.1～10質量部であり、より好ましくは、制御のし易さ及び経済性の観点から0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である

[0288] (ラジカル重合開始剤)

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物には、必要に応じてラジカル重合開始剤を配合することができる。ラジカル重合開始剤としては、光によりラジカル重合を開始させる光重合開始剤であってもよいし、熱によりラジカル重合を開始させる熱重合開始剤であってもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、ケトン系光重合開始剤、有機過氧化物系重合開始剤及びアゾ系重合開始剤で構成される群から選ばれる少なくとも1種とすることができる。

[0289] このようなラジカル重合開始剤としては、特に制限されず、従来用いられているものを適宜採用することができる。例えば、国際公開2018/016614号に記載のものが挙げられる。これらの中でも特に好ましくは、原料入手性及び保存安定性の観点からジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイドである。

[0290] 本実施形態に用いるラジカル重合開始剤としては、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、他の公知の重合開始剤をさらに組み合わせ用いてもよい。

[0291] (酸発生剤)

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

[0292] 酸発生剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものをを用いることができる。なお、本実施形態において、酸発生剤は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0293] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～40質量部である。前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。

[0294] (塩基性化合物)

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

[0295] 塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0296] 本実施形態において用いられる塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2013/024779号に記載のものをを用いることができる。なお、本実施形態において、塩基性化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0297] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂100質量部に対して、0.001～2質量部であることが好ましく、より

好ましくは0.01～1質量部である。前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。

[0298] (その他の添加剤)

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

[0299] [リソグラフィー用下層膜の形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜の形成方法は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む。

[0300] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いたレジストパターン形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いたレジストパターン形成方法は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程(A-1)と、前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリジスト層を形成する工程(A-2)と、を含む。また、

当該レジストパターン形成方法は、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（A-3）を含んでいてもよい。

[0301] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いた回路パターン形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いた回路パターン形成方法は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程（B-1）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングして、中間層膜パターンを形成する工程（B-5）と、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングして、下層膜パターンを形成する工程（B-6）と、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-7）と、を有する。

[0302] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物をスピンコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法などで基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させるなどして除去することで、下層膜を形成することができる。

[0303] 下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～450℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒の範囲内であることが好ましい。

。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、30～20,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは50～15,000nmとすることが好ましい。

[0304] 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。

[0305] 基板上に下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有レジスト層又は通常の炭化水素からなる単層レジストを作製することができる。3層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有中間層、さらにその珪素含有中間層上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することができる。これらの場合において、レジスト層を形成するためのフォトレジスト材料は、公知のものから適宜選択して使用することができ、特に限定されない。

[0306] 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。

[0307] 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。

[0308] 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。

[0309] さらに、本実施形態における下層膜は、通常の単層レジスト用の反射防止膜或いはパターン倒れ抑制のための下地材として用いることもできる。本実施形態の下層膜は、下地加工のためのエッチング耐性に優れるため、下地加工のためのハードマスクとしての機能も期待できる。

[0310] 前記フォトリソ材料によりレジスト層を形成する場合においては、前記下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピンコート法などで塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、80～180℃で10～300秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク（PEB）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、30～500nmが好ましく、より好ましくは50～400nmである。

[0311] また、露光光は、使用するフォトリソ材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

[0312] 前記の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態における下

層膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態における下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。

[0313] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0314] 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、前記の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。

[0315] ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法や原子層堆積(ALD)法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜(SiON膜)が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2002-334869号公報(特許文献4)、国際公開第2004/066377号(特許文献5)に記載された方法を用いることができる。このような中間層膜の上に直接フォトリソ膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜(BARC)をスピコートで形成して、その上にフォトリソ膜を形成してもよい。

[0316] 中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、

効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号公報特許文献6）、特開2007-226204号公報（特許文献7）に記載されたものを用いることができる。

[0317] 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。

[0318] 本実施形態における下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、50～1,000,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは75～500,000nmである。

[0319] [レジスト永久膜]

なお、本実施形態の膜形成用組成物を用いてレジスト永久膜を作製することもできる、本実施形態の膜形成用組成物を基材等に塗布してなるレジスト永久膜は、必要に応じてレジストパターンを形成した後、最終製品にも残存する永久膜として好適である。永久膜の具体例としては、特に限定されない

が、例えば、半導体デバイス関係では、ソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層、薄型ディスプレイ関連では、薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルター保護膜、ブラックマトリクス、スペーサーなどが挙げられる。特に、本実施形態の膜形成用組成物からなる永久膜は、耐熱性や耐湿性に優れている上に昇華成分による汚染性が少ないという非常に優れた利点も有する。特に表示材料において、重要な汚染による画質劣化の少ない高感度、高耐熱、吸湿信頼性を兼ね備えた材料となる。

[0320] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用途に用いる場合には、硬化剤の他、更に必要に応じてその他の樹脂、界面活性剤や染料、充填剤、架橋剤、溶解促進剤などの各種添加剤を加え、有機溶剤に溶解することにより、レジスト永久膜用組成物とすることができる。

[0321] 本実施形態の膜形成用組成物をレジスト永久膜用とする場合、前記各成分を配合し、攪拌機等を用いて混合することによりレジスト永久膜用組成物を調製できる。また、本実施形態の膜形成用組成物が充填剤や顔料を含有する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散装置を用いて分散或いは混合してレジスト永久膜用組成物を調製することができる。

[0322] [光学部品形成用組成物]

本実施形態の膜形成用組成物は、光学部品形成用として使用することもできる。すなわち、本実施形態の光学部品形成用組成物は、本実施形態の膜形成用組成物を含有するものである。換言すると、本実施形態の光学部品形成用組成物は、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を必須成分として含有するものである。ここで、「光学部品」とは、フィルム状、シート状の部品の他、プラスチックレンズ（プリズムレンズ、レンチキュラーレンズ、マイクロレンズ、フレネルレンズ、視野角制御レンズ、コントラスト向上レンズ等）、位相差フィルム、電磁波シールド用フィルム、プリズム、光ファイバー、フレキシブルプリント配線用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プ

リント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路をいう。本実施形態の多環ポリフェノール樹脂はこれら光学部品形成用途に有用である。本実施形態の光学部品形成用組成物は、光学部品形成材料として用いられることを考慮し、種々の任意成分をさらに含有することができる。具体的には、本実施形態の光学部品形成用組成物は、溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有することが好ましい。溶媒、酸発生剤及び架橋剤として使用し得る具体例としては、前述した本実施形態のリソグラフィ用下層膜形成用組成物に含まれ得る各成分と同様とすることができ、その配合比としても、具体的な用途を考慮して適宜設定することができる。

実施例

[0323] 以下、実施例及び比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の実施例では式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂に関する化合物群(以下「化合物群1」)に係る実施例を「実施例群1」、その中でも式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂に関する化合物群(以下「化合物群2」)に係る実施例を「実施例群2」、式(C-1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂に関する化合物群(以下、「化合物群3」)に係る実施例を「実施例群3」とし、以下の各実施例に付与された実施例番号は、各実施例群についての個別の実施例番号であるとする。すなわち、例えば、化合物群1に係る実施例(実施例群1)の実施例1は、化合物群2に係る実施例(実施例群2)の実施例1とは異なるものとして区別されるものとする。

[0324] ¹H-NMR測定については、Bruker社製「Advance 600 1 spectrometer」を用いて、次の条件にて行った。

周波数：400MHz

溶媒：d6-DMSO

内部標準：TMS

測定温度：23℃

[0325] (分子量)

LC-MS分析については、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℃

[0326] IR測定については、Perkin Elmer社製「Spectrum 100 FT-IR spectrometer」を用いて次の条件にて行った。

・測定方法：ATR法

・測定温度：23℃

[0327] 《実施例群1》

(実施例群1：合成例1) BisP-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、o-フェニルフェノール (シグマアルドリッチ社製試薬) 34.0g (200mmol) と、4-ビフェニルアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 18.2g (100mmol) と、1,4-ジオキサン200mLとを仕込み、95%の硫酸10mLを加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水100gを加えて

反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（B i s N－1）25.5 gを得た。

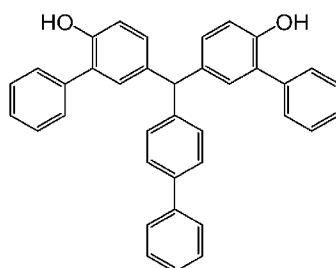
なお、400 MHz ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^1H -NMR：（d-DMSO、内部標準TMS）

δ （ppm）9.1（2H，O-H）、7.2～8.5（25H，Ph-H）、5.6（1H，C-H）

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の504であることが確認された。

[0328] [化51]



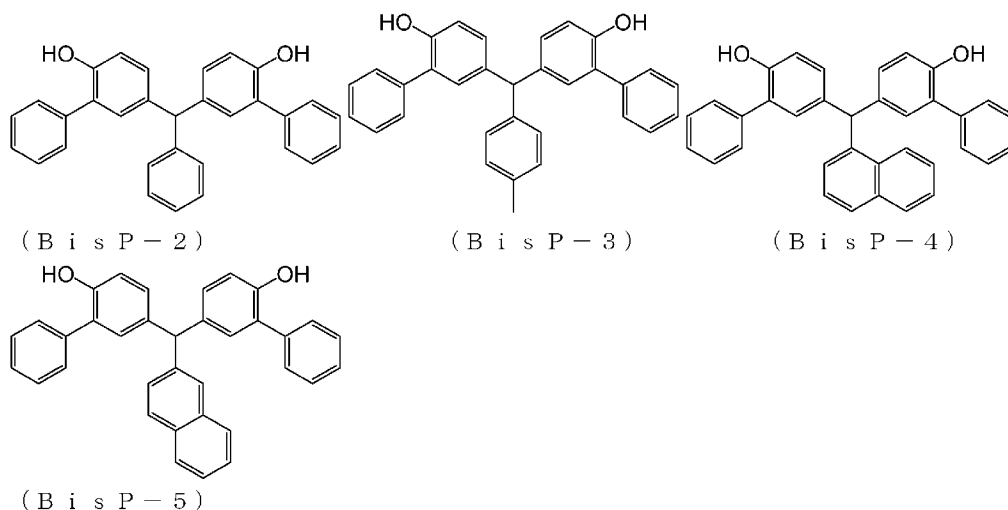
（B i s P－1）

[0329] （実施例群1：合成例2～5）B i s P－2～B i s P－5の合成

4-ビフェニルアルデヒドの代わりに、それぞれ、ベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド及び2-ナフトアルデヒドを用いたこと以外は合成例1と同様に行ない、下記式で表される目的化合物（B i s N－2）、（B i s N－3）、（B i s N－4）、（B i s N－5）を得た。

[0330]

[化52]



[0331] (実施例群 1 : 合成実施例 1) R B i s P - 1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 500 mL の容器に、B i s P - 1 を 50 g (105 mmol) とフタル酸モノブチル銅を 10.1 g (20 mmol) 仕込み、溶媒として 1-ブタノールを 100 mL 加えて、反応液を 100℃で 6 時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル 100 mL に溶解させた。次に塩酸 5 mL を加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール 200 mL を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂 (R B i s P - 1) 38.0 g を得た。

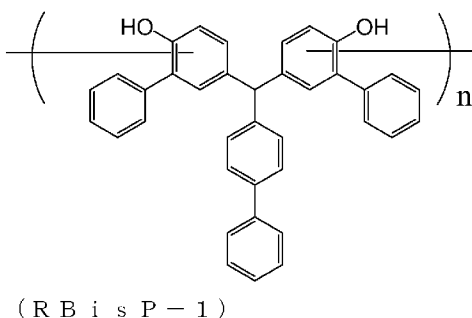
得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 602$ 、 $M_w : 752$ 、 $M_w/M_n : 1.25$ であった。

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

δ (ppm) 9.1 (2H, O-H)、7.2~8.5 (23H, Ph-H)、5.6 (1H, C-H)

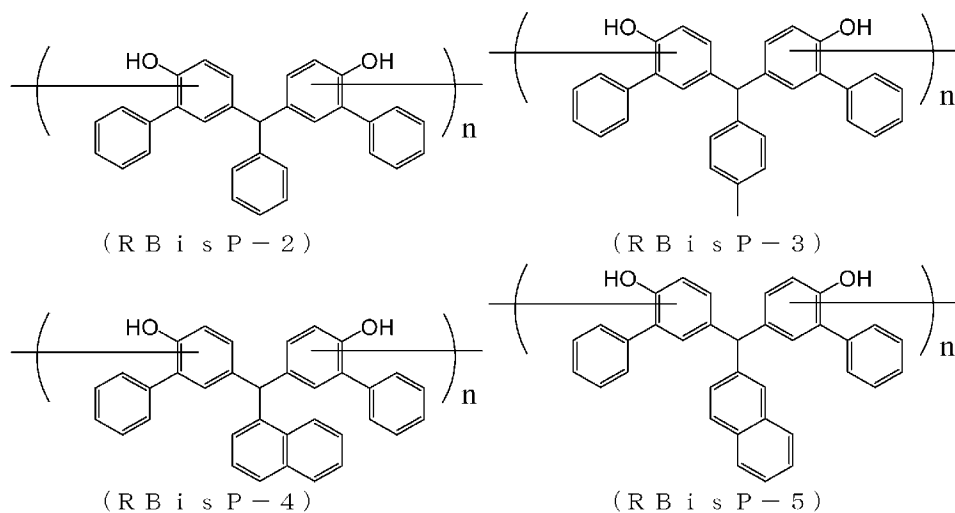
[0332]

[化53]



[0333] (実施例群1：合成実施例2～5) RBisP-2～RBisP-5の合成
 BisN-1の代わりに、BisP-2、BisP-3、BisP-4、
 BisP-5を用いて、それ以外は合成実施例1と同様に行ない、それぞれ
 、下記式で表される目的化合物(RBisP-2)、(RBisP-3)、
 (RBisP-4)、(RBisP-5)を得た。

[0334] [化54]



[0335] 合成実施例2～5で得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン
 換算分子量を測定した結果を以下に示す。

(RBisP-2) Mn : 610、Mw : 732、Mw/Mn : 1.20

(RBisP-3) Mn : 624、Mw : 770、Mw/Mn : 1.23

(RBisP-4) Mn : 720、Mw : 802、Mw/Mn : 1.11

(RBisP-5) Mn : 718、Mw : 824、Mw/Mn : 1.15

[0336] 合成実施例2～5で得られた樹脂について、前記測定条件でNMR測定を

行ったところ、以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

R B i s P - 2 : δ (p p m) 9 . 0 (2 H , O - H) 、 7 . 2 \sim 8 . 5 (19 H , P h - H) 、 5 . 5 (1 H , C - H)

R B i s P - 3 : δ (p p m) 9 . 0 (2 H , O - H) 、 7 . 2 \sim 8 . 5 (18 H , P h - H) 、 5 . 6 (1 H , C - H) 、 2 . 2 (3 H , - C H _ 3)

R B i s P - 4 : δ (p p m) 9 . 1 (2 H , O - H) 、 7 . 2 \sim 8 . 5 (21 H , P h - H) 、 5 . 6 (1 H , C - H)

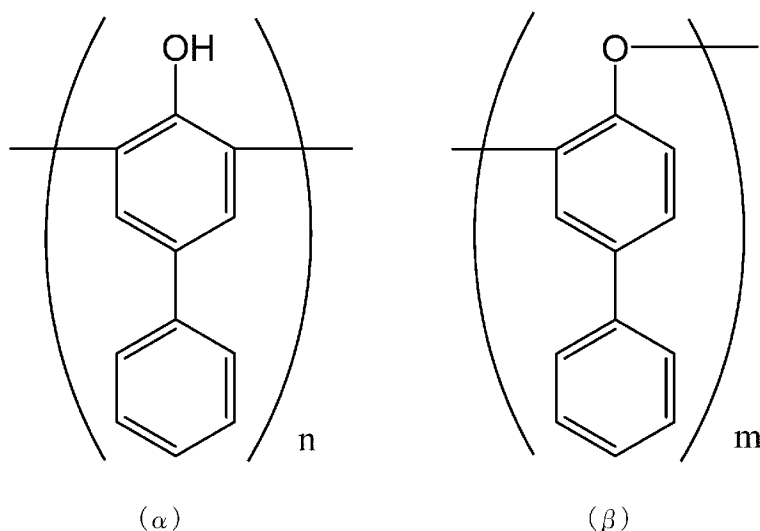
R B i s P - 5 : δ (p p m) 9 . 1 (2 H , O - H) 、 7 . 2 \sim 8 . 5 (21 H , P h - H) 、 5 . 6 (1 H , C - H)

[0337] (実施例群1：合成実施例P1) R-P P-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積300mLの容器に、4-フェニルフェノールを17.0g(100mmol)と塩化銅(I)を2.0g(20mmol)とピリジンを12.6g(80mmol)、溶媒として1-ブタノールを200mL加えて、反応液を90℃で9時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸ブチル600mLに溶解させた。次に硫酸300mLを加え、洗浄した後、水洗を二回行った。酢酸ブチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を分散させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R-P P-1；単位(α)及び(β)をn:m=4:1で含む樹脂)6gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n :767、 M_w :938、 M_w/M_n :1.22であった。

[化55]



[0338] 得られた樹脂のうちメイン成分について単離し、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、樹脂（R-P P-1）は、前記式中、単位（ α ）のみを有し且つ $n=3$ である構造を有する化合物を含むことを確認した（当該化合物は、芳香環同士が直接炭素結合で結合した構造を有していた）。

δ (ppm) 9.00 (3H, O-H)、7.70 (2H, Ph-H)、7.66 (4H, Ph-H)、7.60 (2H, Ph-H)、7.55 (2H, Ph-H)、7.54 (2H, Ph-H)、7.52 (2H, Ph-H)、7.42 (6H, Ph-H)、7.30 (3H, Ph-H)、7.07 (2H, Ph-H)

[0339] また、NMR測定により得られたピークとGPCより得られたMnを用いて樹脂（R-P P-1）の芳香環同士の結合の割合を計算したところ、80モル%の芳香環同士が直接炭素結合で結合しており、20モル%の芳香環同士がエーテル結合で結合していたことを確認した。

[0340] さらに、IR測定を行うことで、以下の特徴的なピークが見いだされ、樹脂（R-P P-1）は、上述の式の化学構造（単位（ α ）及び（ β ））を有していることを確認した。

ν (cm⁻¹) 3420-3450 (Ph-OH)、1219 (Ph-O-

Ph)

[0341] (実施例群1：合成実施例P2) R-PP-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の容器に、4-フェニルフェノールを17.0g(100mmol)と塩化銅(I)を2.0g(20mmol)とピリジンを12.6g(80mmol)、溶媒として1-ブタノールを200mL加えて、反応液を90℃で40時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸ブチル600mLに溶解させた。次に硫酸300mLを加え、洗浄した後、水洗を二回行った。酢酸ブチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を分散させ、室温で、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、上述の式で表される構造を有する目的樹脂(R-PP-2；単位(α)及び(β)をn:m=85:15で含む樹脂)9gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n :1162、 M_w :1512、 M_w/M_n :1.30であった。

[0342] 得られた樹脂を、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、上記化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (1H, O-H)、8.0~7.0 (7H, Ph-H)

[0343] NMR測定により得られたピークとGPCより得られた M_n とを用いて芳香環同士の結合の割合を計算したところ、85モル%の芳香環同士が直接炭素結合で結合しており、15モル%の芳香環同士がエーテル結合で結合していたことを確認した。

[0344] (実施例群1：合成実施例P3) R-PP-3の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積300mLの容器に、4-フェニルフェノールを17.0g(100mmol)とフタル酸モノブチル銅を10.1g(20mmol)、溶媒として1-ブタノールを200mL加えて、反応液を90℃で9時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸ブチル600mLに溶解させた。次に硫酸3

00 mLを加え、洗浄した後、水洗を二回行った。酢酸ブチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を分散させ、室温で、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、上述の式で表される構造を有する目的樹脂(R-PP-3; 単位(α)のみで構成される樹脂) 7 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 784、 M_w : 1058、 M_w/M_n : 1.35であった。

[0345] 得られた樹脂を、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、上記化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (1H, O-H)、8.0~7.0 (7H, Ph-H)

[0346] (実施例群1: 合成実施例P4) R-PP-4の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積300 mLの容器に、4-フェニルフェノールを 13.0 g (100 mmol) と塩化銅(I)を 2.0 g (20 mmol) とジブチルアミンを 12.6 g (80 mmol)、溶媒として1-ブタノールを200 mL加えて、反応液を90℃で9時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸ブチル600 mLに溶解させた。次に硫酸300 mLを加え、洗浄した後、水洗を二回行った。酢酸ブチル溶液を濃縮し、メタノール200 mLを加えて反応生成物を分散させ、室温で、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R-PP-4; 単位(α)及び(β)を含む樹脂。ただし、 $m \gg n$ (NMRによる水酸基観測量はほぼ0)であった。) 9 gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1284、 M_w : 1612、 M_w/M_n : 1.26であった。

[0347] 得られた樹脂を、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見出され、上記式の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) 9.0 (0.1H, O-H)、8.0~7.0 (7H, Ph-H)

H)

[0348] (実施例群 1 : 比較合成例 1)

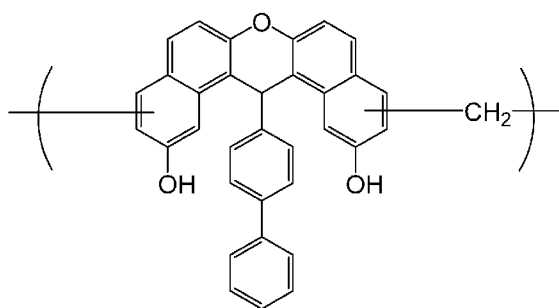
攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 100 mL の容器に、Bis N-2 10 g (21 mmol) と、パラホルムアルデヒド 0.7 g (42 mmol)、氷酢酸 50 mL と PGME 50 mL とを仕込み、95%の硫酸 8 mL を加えて、反応液を 100℃で 6 時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール 1000 mL を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (NBis N-1) 7.2 g を得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1278、 M_w : 1993、 M_w/M_n : 1.56 であった。

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

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[化56]



(NBis N-1)

[0349] (実施例群 1 : 比較合成例 2)

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積 10 L の四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、1,5-ジメチルナフタレン 1.09 kg (7 mol、三菱ガス化学(株)製

）、40質量%ホルマリン水溶液2.1kg（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。

[0350] 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、前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。

[0351] [実施例群1：実施例1～5]

合成実施例1～合成実施例5、及び、比較合成例1で得られた樹脂を用いて、以下に示す評価方法によって、耐熱性を評価した結果を表1に示す。

[0352] <熱分解温度の測定>

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

評価A：熱分解温度が410℃以上

評価B：熱分解温度が320℃以上

評価C：熱分解温度が320℃未満

[0353] [表1]

	樹脂		耐熱性評価
実施例 1	合成実施例 1	R B i s P-1	A
実施例 2	合成実施例 2	R B i s P-2	A
実施例 3	合成実施例 3	R B i s P-3	A
実施例 4	合成実施例 4	R B i s P-4	A
実施例 P 1	合成実施例 P 1	R-P P-1	B
実施例 P 2	合成実施例 P 2	R-P P-2	A
実施例 P 3	合成実施例 P 3	R-P P-3	A
実施例 P 4	合成実施例 P 4	R-P P-4	B
実施例 5	合成実施例 5	R B i s P-5	A
比較例 1	比較合成例 1	N B i s N-1	C

[0354] 表 1 から明らかなように、実施例 1 ～実施例 5 で用いた樹脂は、耐熱性が良好であるが、比較例 1 で用いた樹脂は、耐熱性が劣ることが確認できた。

[0355] 下記表に記載のように、以下の溶解性評価をおこなった。

[溶解性評価]

23℃にて、本実施形態における樹脂（オリゴマー）を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）に対して溶解させ、PGMEAに対する溶解性を以下の基準にて評価した。

評価S：30質量%となるように溶解した後、目視にて析出物がないことを確認した。

評価A：PGMEA中の樹脂の含有量が10質量%となるように溶解した後、目視にて析出物がないことを確認した。

評価C：PGMEA中の樹脂の含有量が10質量%となるように溶解した後、目視にて析出物があることを確認した。

[0356]

[表2]

	樹脂		溶解性評価
実施例 1'	合成実施例 1	R B i s P-1	A
実施例 2'	合成実施例 2	R B i s P-2	A
実施例 3'	合成実施例 3	R B i s P-3	A
実施例 4'	合成実施例 4	R B i s P-4	A
実施例 P 1'	合成実施例 P 1	R-P P-1	S
実施例 P 2'	合成実施例 P 2	R-P P-2	S
実施例 P 3'	合成実施例 P 3	R-P P-3	A
実施例 P 4'	合成実施例 P 4	R-P P-4	A
実施例 5'	合成実施例 5	R B i s P-5	A
比較例 1'	比較合成例 1	N B i s N-1	A

[0357] 表 2 から明らかなように、実施例 1' ～実施例 5' で用いた樹脂は、溶解性が良好であった。実施例 P 1' , P 2' では特に溶解性が良好であった。また、実施例 P 1 ～P 2 は特に優れた結果であった。

[0358] [実施例群 1 : 実施例 6 ～10、比較例 2]

(リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製)

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用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。

[0359] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0360] [エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 R I E-10NR

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

A r ガス流量：C F₄ ガス流量：O₂ ガス流量＝50：5：5 (s c c m

)

[0361] (エッチング耐性の評価)

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製 P S M 4 3 5 7）を用いること以外は、前記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、前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。

[0362] 次に、実施例 6～実施例 10 と比較例 2 の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、前記エッチング試験を同様に言い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。

[評価基準]

S：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－30%未満

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%～0%

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0363]

[表3]

	樹脂 (質量部)		溶媒 (質量部)	エッチング評価
実施例 6	合成実施例 1	R B i s P-1 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	A
実施例 7	合成実施例 2	R B i s P-2 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	A
実施例 8	合成実施例 3	R B i s P-3 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	A
実施例 9	合成実施例 4	R B i s P-4 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	A
実施例 P 1 A	合成実施例 P 1	R-P P-1 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	S
実施例 P 2 A	合成実施例 P 2	R-P P-2 (10)	PGMEA/PGME (64/16)	S
実施例 P 3 A	合成実施例 P 3	R-P P-3 (10)	PGMEA/PGME (64/16)	A
実施例 P 4 A	合成実施例 P 4	R-P P-4 (10)	PGMEA/シクロヘキサノン (64/16)	B
実施例 10	合成実施例 5	R B i s P-5 (10)	PGMEA/PGME (64/16)	A
比較例 2	比較合成例 1	N B i s N-1 (10)	シクロヘキサノン (90)	B

[0364] 実施例 6～実施例 10 では、ノボラックの下層膜及び比較例 2 の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例 2 の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等であることがわかった。また、実施例 P 1 A～P 2 A は特に優れた結果であった。

[0365] 多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製前後の金属含有量と溶液の保存安定性を以下の方法で評価を行った。

（各種金属含有量測定）

ICP-MS を用いて以下の測定条件にて、以下の実施例、比較例によって得られた各種樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(P G M E A) 溶液中の金属含有量を測定した。

装置：アジレント社製 A G 8 9 0 0

温度：2 5 °C

環境：クラス 1 0 0 クリーンルーム

[0366] (保存安定性評価)

以下の実施例、比較例によって得られた P G M E A 溶液を 2 3 °C にて 2 4 0 時間保持した後の溶液の濁度 (H A Z E) を色差・濁度計を用いて測定し、以下の基準にて溶液の保存安定性を評価した。

装置：色差・濁度計 C O H 4 0 0 (日本電色 (株) 製)

光路長：1 c m

石英セル使用

[評価基準]

$0 \leq H A Z E \leq 1.0$: 良好

$1.0 < H A Z E \leq 2.0$: 可

$2.0 < H A Z E$: 不良

[0367] (実施例群 1 : 実施例 7) R B i s P - 1 の酸による精製

1 0 0 0 m L 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、合成実施例 1 で得られた R B i s N - 1 を P G M E A に溶解させた溶液 (1 0 質量%) を 1 5 0 g 仕込み、攪拌しながら 8 0 °C まで加熱した。次いで、稀酸水溶液 (p H 1 . 3) 3 7 . 5 g を加え、5 分間攪拌後、3 0 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 3 7 . 5 g を仕込み、5 分間攪拌後、3 0 分静置し、水相を除去した。この操作を 3 回繰り返した後、8 0 °C に加熱しながらフラスコ内を 2 0 0 h P a 以下に減圧することで、残留水分及び P G M E A を濃縮留去した。その後、E L グレードの P G M E A (関東化学社製試薬) で希釈し、1 0 質量% に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された R B i s P - 1 の P G M E A 溶液を得た。

[0368] (実施例群 1 : 参考例 1) R B i s P - 1 の超純水による精製

蔞酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 7 と同様に実施し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、R B i s P - 1 の P G M E A 溶液を得た。

[0369] 処理前の R B i s P - 1 の 10 質量％ P G M E A 溶液、実施例 7 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 I C P - M S によって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0370] (実施例群 1 : 実施例 8) R B i s P - 2 の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 2 で得られた R B i s P - 2 を P G M E A に溶解させた溶液（10 質量％）を 140 g 仕込み、攪拌しながら 60℃ まで加熱した。次いで、蔞酸水溶液（p H 1 . 3）37.5 g を加え、5 分間攪拌後、30 分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を 1 回繰り返した後、得られた油相に、超純水 37.5 g を仕込み、5 分間攪拌後、30 分静置し、水相を除去した。この操作を 3 回繰り返した後、80℃ に加熱しながらフラスコ内を 200 h P a 以下に減圧することで、残留水分及び P G M E A を濃縮留去した。その後、E L グレードの P G M E A（関東化学社製試薬）で希釈し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された R B i s N - 2 の P G M E A 溶液を得た。

[0371] (実施例群 1 : 参考例 2) R B i s P - 2 の超純水による精製

蔞酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 8 と同様に実施し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、R B i s N - 2 の P G M E A 溶液を得た。

[0372] 処理前の R B i s P - 2 の 10 質量％ P G M E A 溶液、実施例 8 及び参考例 2 において得られた溶液について、各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0373] (実施例群 1 : 実施例 9) フィルター通液による精製

クラス 1000 のクリーンブース内にて、1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 1 で得られた樹脂（R B i s P - 1）を P

ロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）に溶解させた濃度10質量%の溶液を500g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを經由してダイヤフラムポンプで毎分100mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に通液した。得られたRBisP-1の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を下記表に示す。

[0374]（実施例群1：実施例10）

公称孔径が0.01μmのポリエチレン（PE）製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例9と同様に通液し、得られたRBisP-1の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0375]（実施例群1：実施例11）

公称孔径が0.04μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例9と同様に通液し、得られたRBisN-1の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0376]（実施例群1：実施例12）

公称孔径が0.2μmのゼータプラスフィルター40QSH（スリーエム（株）製、イオン交換能あり）を使用した以外は、実施例9と同様に通液し、得られたRBisN-1溶液各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0377]（実施例群1：実施例13）

公称孔径が0.2μmのゼータプラスフィルター020GN（スリーエム

(株)製、イオン交換能あり、ゼータプラスフィルター40QSHとはろ過面積及びろ材厚みが異なる)を使用した以外は、実施例9と同様に通液し、得られたRBisP-1溶液を下記条件にて分析した。測定結果を下記表に示す。

[0378] (実施例群1：実施例14)

実施例9における樹脂(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisN-2)を使用した以外は、実施例9と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0379] (実施例群1：実施例15)

実施例10における樹脂(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例10と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0380] (実施例群1：実施例16)

実施例11における化合物(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例11と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0381] (実施例群1：実施例17)

実施例12における化合物(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例12と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を下記表に示す。

[0382] (実施例群1：実施例18)

実施例13における化合物(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例13と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによ

って測定した。測定結果を下記表に示す。

[0383] (実施例群 1 : 実施例 19) 酸洗浄、フィルター通液併用 1

クラス 1000 のクリーンブース内にて、300 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例 7 によって得られた金属含有量の低減された RB i s P - 1 の 10 質量% PGMEA 溶液を 140 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1 % 未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 10 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のイオン交換フィルター（日本ポール社製、商品名：イオンクリーンシリーズ）に通液した。その後、回収された該溶液を前記 300 mL 容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径 1 nm の高密度 PE 製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られた RB i s P - 1 の溶液の各種金属含有量を ICP - MS によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM - 25 MF 10」により測定した（以下も同様）。測定結果を下記表に示す。

[0384] (実施例群 1 : 実施例 20) 酸洗浄、フィルター通液併用 2

クラス 1000 のクリーンブース内にて、300 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例 7 によって得られた金属含有量の低減された RB i s P - 1 の 10 質量% PGMEA 溶液を 140 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1 % 未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 10 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）に通液した。その後、回収された該溶液を前記 300 mL 容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公

称口径 1 n m の高密度 P E 製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られた R B i s P - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。測定結果を下記表に示す。

[0385] （実施例群 1：実施例 2 1）酸洗浄、フィルター通液併用 3

実施例 1 9 で使用した R B i s P - 1 の 1 0 質量% P G M E A 溶液を実施例 8 によって得られた R B i s P - 2 の 1 0 質量% P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 1 9 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s N - 2 の 1 0 質量% P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。測定結果を下記表に示す。

[0386] （実施例群 1：実施例 2 2）酸洗浄、フィルター通液併用 4

実施例 2 0 で使用した R B i s P - 1 の 1 0 質量% P G M E A 溶液を実施例 8 によって得られた R B i s P - 2 の 1 0 質量% P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 2 0 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s N - 2 の 1 0 質量% P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。測定結果を下記表に示す。

[0387]

[表4]

	精製方法	金属量 (p p b)				保存安定性
		C r	F e	C u	Z n	
処理前 R B i s N - 1	—	1 2 1	4 7 3	9 3 2	1 0 9	不良
実施例 7	酸洗浄	3 4	2 7	7 2	1 3	良好
実施例 9	中空糸ナイロン フィルター	3	1 1	2 2	1 3	良好
実施例 1 0	P E フィルター	8 9	1 1 1	2 6 7	9 5	可
実施例 1 1	中空糸ナイロン フィルター	1 3	1 2	3 2	1 0	良好
実施例 1 2	ゼータ電位 フィルター	1 4	1 2	2 5	7	良好
実施例 1 3	ゼータ電位 フィルター	1 1	1 8	3 0	1 2	良好
実施例 1 9	酸洗浄／ イオン交換フイ ルター／ P E フィルター 併用	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	良好
実施例 2 0	酸洗浄／ 中空糸ナイロン フィルター／ P E フィルター 併用	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	良好
参考例 1	水洗浄	1 0 2	3 1 0	6 4 1	9 5	不良
処理前 R B i s N - 2	—	1 0 8	3 6 2	8 5 0	2 0 2	不良
実施例 8	酸洗浄	2 2	2 0	5 2	1 2	良好
実施例 1 4	中空糸ナイロン フィルター	8	5	3 2	1 0	良好
実施例 1 5	P E フィルター	9 5	1 4 5	3 4 5	1 2 5	可
実施例 1 6	中空糸ナイロン フィルター	1 0	1 2	3 5	8	良好
実施例 1 7	ゼータ電位 フィルター	1 2	2 0	2 4	4	良好

[0388]

[表5]

実施例 1 8	ゼータ電位 フィルター	1 . 0	> 9 9	6	9 4	良好
実施例 2 1	酸洗浄/ イオン交換フイ ルター/ P E フィルター 併用	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	良好
実施例 2 2	酸洗浄/ 中空糸ナイロン フィルター/ P E フィルター 併用	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	< 0 . 1	良好
参考例 2	水洗浄	8 4	2 4 0	5 3 0	1 8 8	不良

[0389] 前記表に示すように、各種精製方法によって、酸化剤に由来する金属を低減することにより、本実施形態における樹脂溶液の保存安定性が良好となることが確認された。

特に酸洗浄方法とイオン交換フィルター或いはナイロンフィルターを使用することで、イオン性の金属を効果的に低減し、高精細な高密度ポリエチレン製の微粒子除去フィルターを併用することで、劇的な金属除去効果を得ることができる。

[0390] [実施例群 1 : 実施例 2 3 ~ 2 8、比較例 3]

(耐熱性及びレジスト性能)

合成実施例 1 ~ 合成実施例 5 及び比較合成例 1 で得られた樹脂を用いて、下記の耐熱性試験及びレジスト性能評価を行った結果を表 6 に示す。

[0391] (レジスト組成物の調製)

前記で合成した各樹脂を用いて、表 6 に示す配合でレジスト組成物を調製した。なお、表 6 中のレジスト組成物の各成分のうち、酸発生剤 (C)、酸拡散制御剤 (E) 及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤 (C)

P - 1 : トリフェニルベンゼンスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (みどり化学 (株))

酸架橋剤（G）

C-1：ニカラックMW-100LM（三和ケミカル（株））

酸拡散制御剤（E）

Q-1：トリオクチルアミン（東京化成工業（株））

溶媒

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業（株））

[0392]（レジスト組成物のレジスト性能の評価方法）

均一なレジスト組成物を清浄なシリコンウエハー上に回転塗布した後、110℃のオープン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ60nmのレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、電子線描画装置（ELS-7500、（株）エリオニクス社製）を用いて、5nm間隔の1：1のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。当該照射後に、レジスト膜を、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）2.38質量％アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンについて、ラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察し、レジスト組成物の電子線照射による反応性を評価した。

[0393]

[表6]

	樹脂	レジスト組成					レジスト性能評価
		樹脂 [g]	P-1 [g]	C-1 [g]	Q-1 [g]	S-1 [g]	
実施例23	RB i s P-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例24	RB i s P-2	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例25	RB i s P-3	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例26	RB i s P-4	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例27	RB i s P-5	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例P1B	合成実施例P1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例P2B	合成実施例P2	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例P3B	合成実施例P3	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例P4B	合成実施例P4	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例28	RB i s P-1	1.0	0.3	0.3	0	50.0	良好
比較例3	NB i s N-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	不良

[0394] レジストパターン評価については、実施例23～実施例28では50nm間隔の1:1のラインアンドスペース設定の電子線を照射することにより、良好なレジストパターンを得た。なお、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が50nm未満を良好とした。一方、比較例3では良好なレジストパターンを得ることはできなかった。

[0395] このように本実施形態の要件を満たす樹脂を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例3の樹脂（NB i s N-1）に比べて、耐熱性が高く、また良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した樹脂以外についても同様の効果を示す。

[0396] [実施例群1：実施例29～33、比較例4]

（感放射線性組成物の調製）

下記表に記載の成分を調合し、均一溶液としたのち、得られた均一溶液を、孔径0.1μmのテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、感放射線性組成物を調製した。調製した各々の感放射線性組成物について以下の評価を行った。

[0397] [表7]

	組成		
	成分 (A) [g]	光活性化合物 (B) [g]	溶媒 [g]
実施例 29	RB i s P-1 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 30	RB i s P-2 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 31	RB i s P-3 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 32	RB i s P-4 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 P 1 C	R-P P-1 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 P 2 C	R-P P-2 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 P 3 C	R-P P-3 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 P 4 C	R-P P-4 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
実施例 33	RB i s P-5 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]
比較例 4	PHS-1 [0. 5]	B-1 [1. 5]	S-1 [30. 0]

[0398] なお、比較例 4 におけるレジスト基材（成分（A））として、次のものを用いた。

PHS-1：ポリヒドロキシスチレン Mw=8000（シグマアルドリッチ社）

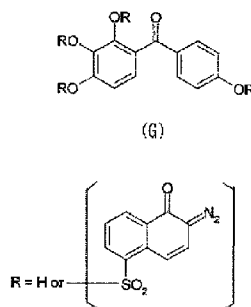
また、光活性化合物（B）として、次のものを用いた。

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

さらに、溶媒として、次のものを用いた。

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業（株））

[化57]



[0399] (感放射線性組成物のレジスト性能の評価)

前記で得られた感放射線性組成物を清浄なシリコンウエハー上に回転塗布した後、 110°C のオーブン中で露光前ベーク(PB)して、厚さ 200 nm のレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対して、紫外線露光装置(ミカサ製マスクアライナMA-10)を用いて紫外線を露光した。紫外線ランプは超高压水銀ランプ(相対強度比はg線:h線:i線:j線= $100:80:90:60$)を使用した。照射後に、レジスト膜を、 110°C で90秒間加熱し、TMAH 2.38質量%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄し、乾燥して、 $5\text{ }\mu\text{m}$ のポジ型のレジストパターンを形成した。

[0400] 形成されたレジストパターンにおいて、得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジー製S-4800)により観察した。ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が 5 nm 未満を良好とした。

[0401] 実施例29～実施例33における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度 $5\text{ }\mu\text{m}$ の良好なレジストパターンを得ることができた。また、そのパターンのラフネスも小さく良好であった。

[0402] 一方、比較例4における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度 $5\text{ }\mu\text{m}$ の良好なレジストパターンを得ることができた。しかしながら、そのパターンのラフネスは大きく不良であった。

[0403] 前記のように、実施例29～実施例33における感放射線性組成物は、比較例4における感放射線性組成物に比べて、ラフネスが小さく、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができることがわかった。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した以外の感放射線性組成物も同様の効果を示す。

[0404] なお、合成実施例1～合成実施例5で得られた樹脂は、比較的到低分子量で低粘度であることから、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性や膜表面の平坦性が比較的に有利に高められ得ると評価された。また、熱分解温度はいずれも150℃以上（評価A）であり、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用できると評価された。これらの点を確認するべく、下層膜用途を想定し、以下の評価を行った。

[0405] [実施例群1：実施例34～39、比較例5～6]

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表8に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

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

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：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（PGMEA）

ノボラック：群栄化学社製 PSM4357

[0406] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表8に示す。

[0407] [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：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0408]（エッチング耐性の評価）

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製 PSM4357）を用いること以外は、前記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、前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。

[0409] 次に、実施例34～39と比較例5～6の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、前記エッチング試験を同様にを行い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。

[評価基準]

S：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－30%未満

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%～0%

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋0%超

[0410]

[表8]

	樹脂 (質量部)	溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性
実施例34	RB i s P-1 (10)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (81/9)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例35	RB i s P-2 (10)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (81/9)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例36	RB i s P-3 (10)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (81/9)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例37	RB i s P-4 (10)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (81/9)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例38	RB i s P-5 (10)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (81/9)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例P1D	R-PP-1 (10)	PGMEA (90)	—	ニカラック (0.5)	S
実施例P2D	R-PP-2 (10)	PGMEA (90)	—	ニカラック (0.5)	S
実施例P3D	R-PP-3 (10)	PGMEA (90)	—	ニカラック (0.5)	A
実施例P4D	R-PP-4 (10)	PGMEA (90)	—	ニカラック (0.5)	B
実施例39	RB i s P-1 (10)	PGMEA (90)	—	ニカラック (0.5)	A
比較例5	CR-1 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	C
比較例6	NB i s N-1 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	B

[0411] 実施例34～39では、ノボラックの下層膜及び比較例5～6の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例5或いは比較例6の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等或いは劣ることがわかった。また、実施例P1D～P2Dは特に優れた結果であった。

[0412] [実施例群1：実施例40～45、比較例7]

次に、実施例 34～実施例 39，比較例 5 で用いたリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚 80 nm の 60 nm ラインアンドスペースの SiO₂ 基板上に塗布して、240℃で 60 秒間ベークすることにより 90 nm 下層膜を形成した。

[0413] (埋め込み性の評価)

埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。前記条件で得られた膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、埋め込み性を評価した。評価結果を表 9 に示す。

[0414] [評価基準]

A：60 nm ラインアンドスペースの SiO₂ 基板の凹凸部分に欠陥無く下層膜が埋め込まれている。

C：60 nm ラインアンドスペースの SiO₂ 基板の凹凸部分に欠陥があり下層膜が埋め込まれていない。

[0415] [表9]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	埋め込み性
実施例 40	実施例 34	A
実施例 41	実施例 35	A
実施例 42	実施例 36	A
実施例 43	実施例 37	A
実施例 44	実施例 38	A
実施例 P1E	実施例 P1D	A
実施例 P2E	実施例 P2D	A
実施例 P3E	実施例 P3D	A
実施例 P4E	実施例 P4D	A
実施例 45	実施例 39	A
比較例 7	比較例 5	C

[0416] 実施例 40～45 では、埋め込み性が良好であることがわかった。一方、比較例 7 では、SiO₂ 基板の凹凸部分に欠陥が見られ埋め込み性が劣ることがわかった。

[0417] [実施例群 1：実施例 46～51]

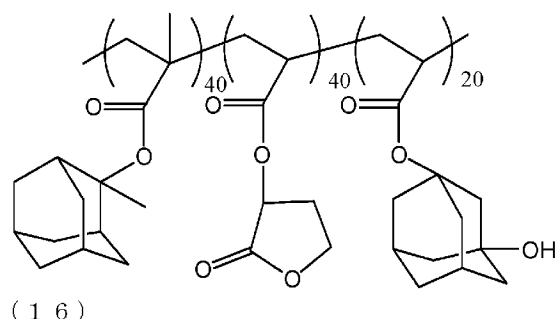
次に、実施例 34～39 で用いたリソグラフィー用下層膜形成用組成物を

膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚85nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140nmのフォトレジスト層を形成した。

[0418] なお、ArFレジスト溶液としては、下記式(16)の化合物：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものを用いた。

[0419] 下記式(16)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン3.00g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08g、アゾビスイソブチロニトリル0.38gを、テトラヒドロフラン80mLに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を400mLのn-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式(16)で表される化合物を得た。

[0420] [化58]



(式(16)中、40、40、20とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。)

[0421] 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(

P E B) し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 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。

[0422] [実施例群1：比較例8]

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例39と同様にしてフォトレジスト層をS i O₂基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0423] [評価]

実施例46～51及び比較例8のそれぞれについて、得られた45nmL／S(1：1)及び80nmL／S(1：1)のレジストパターンの形状を(株)日立製作所製電子顕微鏡(S-4800)を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを良好とし、そうでないものを不良として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れがなく、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を表10に示す。

[0424] [表10]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	解像性 (nmL／S)	感度 (μ C／cm ²)	現像後の レジスト パターン形状
実施例46	実施例40	45	10	良好
実施例47	実施例41	45	10	良好
実施例48	実施例42	45	10	良好
実施例49	実施例43	45	10	良好
実施例50	実施例44	45	10	良好
実施例P1F	実施例P1E	45	10	良好
実施例P2F	実施例P2E	45	10	良好
実施例P3F	実施例P3E	45	10	良好
実施例P4F	実施例P4E	45	10	良好
実施例51	実施例45	45	10	良好
比較例8	なし	81	25	不良

[0425] 表10から明らかなように、実施例46～51におけるレジストパターンは、比較例8に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例40～45におけるリソグラフィー用下層膜形成材料は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0426] [実施例群1：実施例52]

実施例40で用いたリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚90nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、200℃で60秒間ベークすることにより、膜厚35nmの中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、前記ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚150nmのフォトレジスト層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開2007-226170号公報＜合成例1＞に記載の珪素原子含有ポリマーを用いた。

[0427] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50keV）を用いて、フォトレジスト層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、45nmL/S（1：1）のポジ型のレジストパターンを得た。

[0428] その後、サムコインターナショナル社製RIE-10NRを用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜（SOG）のドライエッチング加工を行い、続いて、得られた珪素含有中間層膜パターンをマスクにした下層膜のドライエッチング加工と、得られた下層膜パターンをマスクにしたSiO₂膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0429] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：1min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：8：2（sccm）

レジスト中間膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：C₅F₁₂ガス流量：C₂F₆ガス流量：O₂ガス流量
＝50：4：3：1（sccm）

[0430] [評価]

前記のようにして得られた実施例52のパターン断面（エッチング後のSiO₂膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察したところ、本発明の下層膜を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO₂膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0431] <樹脂膜（樹脂単独膜）の特性評価>

<樹脂膜の作製>

(実施例群 1 : 実施例 A 0 1)

溶媒として P G M E A を用い、合成実施例 1 の樹脂 R B i s P - 1 を溶解して固形分濃度 1 0 質量%の樹脂溶液を作製した（実施例 A 0 1 の樹脂溶液）。

作製した樹脂溶液をスピンコーター L i t h i u s P r o（東京エレクトロン社製）を用いて 1 2 インチシリコンウエハ上に成膜し、2 0 0 n m の膜厚となるように回転数を調整しながら成膜後、ベーク温度を 2 5 0 ° C 1 分の条件でベーク処理して合成例 1 の樹脂からなる膜を積層した基板を作製した。作製した基板を更に高温処理可能なホットプレートを使用し、3 5 0 ° C 1 分の条件でベークすることで硬化した樹脂膜を得た。この際、得られた硬化した樹脂膜を P G M E A 槽に 1 分間浸漬する前後の膜厚変化が 3 % 以下であれば、硬化したと判断した。硬化が不十分と判断される場合は硬化温度を 5 0 ° C ずつ変更して硬化する温度を調査し、硬化する温度範囲の中で一番温度が低い条件で硬化するベーク処理を行った。

<光学特性値評価>

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

[0432]（実施例群 1 : 実施例 A 0 2 ~ 実施例 A 0 5 及び比較例 A 0 1）

使用した樹脂を R B i s P - 1 から表 1 1 に示す樹脂に変更したこと以外は実施例 A 0 1 と同様にして樹脂膜を作製し、光学特性値評価を実施した。

[評価基準] 屈折率 n

A : 1 . 4 以上

C : 1 . 4 未満

[評価基準] 消衰係数 k

A : 0 . 5 未満

C : 0 . 5 以上

[0433]

[表11]

	使用した樹脂	光学特性値	
		n	k
実施例A01	R B i s P-1	A	A
実施例A02	R B i s P-2	A	A
実施例A03	R B i s P-3	A	A
実施例A04	R B i s P-4	A	A
実施例AP01	R-P P-1	A	A
実施例AP02	R-P P-2	A	A
実施例AP03	R-P P-3	A	A
実施例AP04	R-P P-4	A	A
実施例A05	R B i s P-5	A	A
比較例A01	C R-1	C	C

[0434] 実施例A01～A05の結果から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物によりArF露光で使用する波長193nmにおけるn値が高くk値の低い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0435] <硬化膜の耐熱性評価>

(実施例群1：実施例B01)

実施例A01作製した樹脂膜について、ランプアニール炉を用いた耐熱性評価を行った。耐熱処理条件としては窒素雰囲気下450℃で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間4分及び10分の間の膜厚変化率を求めた。また、窒素雰囲気下550℃で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間4分及び550℃10分の間での膜厚変化率を求めた。これらの膜厚変化率を硬化膜耐熱性の指標として評価した。耐熱試験前後の膜厚は、干渉膜厚計で計測して膜厚の変動値を耐熱試験処理前の膜厚に対する比を膜厚変化率（百分率％）として求めた。

[評価基準]

A：膜厚変化率が、10％未満

B：膜厚変化率が、10％～15％

C：膜厚変化率が、15％超

[0436] (実施例群 1 : 実施例 B 0 2 ~ 実施例 B 0 5 及び比較例 B 0 1 ~ 比較例 B 0 2)

使用した樹脂を R B i s P - 1 から表 1 2 に示す樹脂に変更したこと以外は実施例 B 0 1 と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0437] [表12]

	使用した樹脂	硬化膜耐熱性	膜厚変化率%
		4 5 0℃	5 5 0℃
実施例 B 0 1	R B i s P - 1	A	A
実施例 B 0 2	R B i s P - 2	A	A
実施例 B 0 3	R B i s P - 3	A	A
実施例 B 0 4	R B i s P - 4	A	A
実施例 B P 0 1	R - P P - 1	A	B
実施例 B P 0 2	R - P P - 2	A	A
実施例 B P 0 3	R - P P - 3	A	A
実施例 B P 0 4	R - P P - 4	B	B
実施例 B 0 5	R B i s P - 5	A	A
比較例 B 0 1	C R - 1	C	C
比較例 B 0 2	N B i s N - 1	B	B

[0438] (実施例群 1 : 実施例 C 0 1)

< P E - C V D 成膜評価 >

1 2 インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板の上に、実施例 A 0 1 と同様の方法により、実施例 A 0 1 の樹脂溶液を用いて 1 0 0 n m の厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜上に、成膜装置 T E L I N D Y (東京エレクトロン社製)を用い、原料として T E O S (テトラエチルシロキサン)を使用し、基板温度 3 0 0℃にて膜厚 7 0 n m の酸化シリコン膜の成膜を行った。作製した酸化シリコン膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に K L A - T e n c o r S P - 5 を用いて欠陥検査を行い、2 1 n m 以上となる欠陥の個数を指標として、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

A 欠陥数 ≤ 2 0 個

B 2 0 個 < 欠陥数 ≤ 5 0 個

C 5 0 個 < 欠陥数 ≤ 1 0 0 個

D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個

E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個

F 5000個 < 欠陥数

[0439] <SiN膜>

前記と同様の方法により12インチシリコンウエハ上に100nmの厚みで熱酸化処理されたシリコン酸化膜を有する基板上に作製した硬化膜上に、成膜装置TELINDY（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてSiH₄（モノシラン）、アンモニアを使用し、基板温度350℃にて膜厚40nm、屈折率1.94、膜応力-54MPaのSiN膜の成膜を行った。作製したSiN膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更にKLA-Tencor SP-5を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

A 欠陥数 ≤ 20個

B 20個 < 欠陥数 ≤ 50個

C 50個 < 欠陥数 ≤ 100個

D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個

E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個

F 5000個 < 欠陥数

[0440]（実施例群1：実施例C02～実施例CP04及び比較例C01～比較例C02）

使用した樹脂をRBisP-1から表13に示す樹脂に変更したこと以外は実施例C01と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0441]

[表13]

	使用した樹脂	PE-CVD 欠陥評価	
		酸化膜	SiN
実施例C01	R B i s P-1	B	B
実施例C02	R B i s P-2	B	B
実施例C03	R B i s P-3	B	B
実施例C04	R B i s P-4	B	B
実施例C05	R B i s P-5	B	B
実施例CP01	R-P P-1	A	A
実施例CP02	R-P P-2	A	A
実施例CP03	R-P P-3	B	B
実施例CP04	R-P P-4	A	A
比較例C01	C R-1	F	F
比較例C02	N B i s N-2	E	E

[0442] 実施例C01～CP04の樹脂膜上に形成されたシリコン酸化膜或いはSiN膜は21nm以上となる欠陥の個数が50個以下（B評価以上）であり、比較例C01或いはC02の欠陥の個数に比べ、少なくなることが示された。

[0443] （実施例群1：実施例D01）

<高温処理後のエッチング評価>

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板の上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜に対して、更に窒素雰囲気下で高温処理可能なホットプレートにより600℃4分の条件で加熱によるアニーリング処理を行い、アニーリングされた樹脂膜が積層されたウエハを作製した。作製したアニーリングされた樹脂膜を削り出し、元素分析により炭素含有率を求めた。

更に、12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板の上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜について、更に窒素雰囲気下で600℃4分の条件で加熱によりアニーリングされた樹脂膜を形成したのち、該基板をエッチング装置TEL IUS（東京

エレクトロン社製)を用い、エッチングガスとして CF_4/Ar を用いた条件、及び Cl_2/Ar を用いた条件でエッチング処理を行い、エッチングレートの評価を行った。エッチングレートの評価はリファレンスとしてSU8(日本化薬社製)を 250°C 1分アニーリング処理して作製した 200 nm 膜厚の樹脂膜を用い、SU8に対するエッチングレートの速度比を相対値として求めて評価した。

[0444] (実施例群1: 実施例D02～実施例DP04及び比較例D01～比較例D02)

使用した樹脂をRBisN-1から表14に示す樹脂に変更したこと以外は実施例D01と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0445] [表14]

	使用した樹脂	炭素含有率 (%)	エッチングレート評価 (相対値)	
			CF_4/Ar	Cl_2/Ar
実施例D01	RBisP-1	A	A	A
実施例D02	RBisP-2	A	A	A
実施例D03	RBisP-3	A	A	A
実施例D04	RBisP-4	A	A	A
実施例D05	RBisP-5	A	A	A
実施例DP01	R-PP-1	B	A	A
実施例DP02	R-PP-2	B	S	S
実施例DP03	R-PP-3	A	S	S
実施例DP04	R-PP-4	B	B	B
比較例D01	CR-1	B	B	B
比較例D02	NBisN-1	B	B	B

[0446] <積層膜でのエッチング欠陥評価>

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

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

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

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

- A 欠陥数 ≤ 20個
- B 20個 < 欠陥数 ≤ 50個
- C 50個 < 欠陥数 ≤ 100個
- D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個
- E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個
- F 5000個 < 欠陥数

[0447]（実施例群1：実施例E01） RBisN-1の酸による精製

1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られたRBisP-1をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、蔞酸水溶液（pH1.3）37.5gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃

縮留去した。その後、E LグレードのP G M E A（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたR B i s P - 1のP G M E A溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3 n mのU P Eフィルターにより0.5 M P aの条件で濾過した溶液サンプルを作製した。

当該精製処理前後の各々の溶液サンプルについて、上述のようにウエハ上に樹脂膜を成膜し、樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0448]（実施例群1：実施例E 0 2） R B i s N - 2の酸による精製

1000 m L容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例2で得られたR B i s P - 2をP G M E Aに溶解させた溶液（10質量%）を140 g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（p H 1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200 h P a以下に減圧することで、残留水分及びP G M E Aを濃縮留去した。その後、E LグレードのP G M E A（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたR B i s P - 2のP G M E A溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3 n mのU P Eフィルターにより0.5 M P aの条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0449]（実施例群1：実施例E 0 3） フィルター通液による精製

クラス1000のクリーンブース内にて、1000 m L容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られた樹脂（R B i s P - 1）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）に溶解させた濃度10質量%の溶液を500 g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒

素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを經由してダイヤフラムポンプで毎分100mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に濾過圧が0.5MPaの条件となるように加圧濾過にて通液した。濾過後の樹脂溶液をELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-1のPGMEA溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUPFフィルターにより0.5MPaの条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。なお、酸素濃度はアズワン株式会社製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。

[0450]（実施例群1：実施例E04）

フィルターによる精製工程として、日本ポール社製のIONKLEEN、日本ポール社製のナイロンフィルター、更に日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUPFフィルターをこの順番に直列に接続し、フィルターラインとして構築した。0.1μmのナイロン製中空糸膜フィルターの代わりに、作製したフィルターラインを使用した以外は、実施例E03と同様にして濾過圧が0.5MPaの条件となるように加圧濾過により通液した。ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-1のPGMEA溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUPFフィルターにより濾過圧が0.5MPaの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0451]（実施例群1：実施例E05）

実施例E 0 1 で作製した溶液サンプルを、さらに実施例E 0 4 で作製したフィルターラインを使用して濾過圧が0. 5 M P a の条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0452] (実施例群 1 : 実施例E 0 6)

合成実施例2 で作製したR B i s P - 2 について、実施例E 0 5 と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0453] (実施例群 1 : 実施例E 0 7)

合成実施例3 で作製したR B i s P - 3 について、実施例E 0 5 と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[表15]

	使用した樹脂	P E - C V D 欠陥評価	
		精製処理前	精製処理後
実施例E 0 1	R B i s P - 1	Λ	Λ
実施例E 0 2	R B i s P - 2	A	A
実施例E 0 3	R B i s P - 1	A	A
実施例E 0 4	R B i s P - 1	A	A
実施例E 0 5	R B i s P - 1	A	A
実施例E 0 6	R B i s P - 2	Λ	Λ
実施例E 0 7	R B i s P - 3	A	A

[0454] [実施例群 1 : 実施例5 3 ~ 5 8]

前記の各実施例3 4 ~ 3 9 及び比較例5 で調製したリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液と同組成の光学部品形成用組成物を膜厚3 0 0 n m のS i O₂基板上に塗布して、2 6 0 °C で3 0 0 秒間ベークすることにより、膜厚1 0 0 n m の光学部品用の膜を形成した。次いで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製 真空紫外域多入射角分光エリプソメーター (V U V - V A S E) を用いて、6 3 3 n m の波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。評価結果を表1 6 に示す。

[0455] [屈折率の評価基準]

A：屈折率が1.65以上

C：屈折率が1.65未満

[0456] [透明性の評価基準]

A：吸光定数が0.03未満

C：吸光定数が0.03以上

[0457] [表16]

	光学部材形成組成物	屈折率	透明性
実施例53	実施例34と同組成	A	A
実施例54	実施例35と同組成	A	A
実施例55	実施例36と同組成	A	A
実施例56	実施例37と同組成	A	A
実施例57	実施例38と同組成	A	A
実施例5P1	実施例P1Dと同組成	A	A
実施例5P2	実施例P2Dと同組成	A	A
実施例5P3	実施例P3Dと同組成	A	A
実施例5P4	実施例P4Dと同組成	A	A
実施例58	実施例39と同組成	A	A
比較例9	比較例5と同組成	C	C

[0458] 実施例53～58の光学部品形成用組成物では、屈折率が高いのみならず、吸光係数が低く、透明性に優れることが分かった。一方で、比較例9の組成物は光学部材としての性能に劣ることが分かった。

[0459] 《実施例群2》

(実施例群2：合成例1) BisP-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジオール（本州化学工業社製）42.8g（200mmol）と、4-ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）18.2g（100mmol）と、1, 4-ジオキサン200mLとを仕込み、95%の硫酸10mLを加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水100gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って

分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（B i s P - 1）25.5 gを得た。

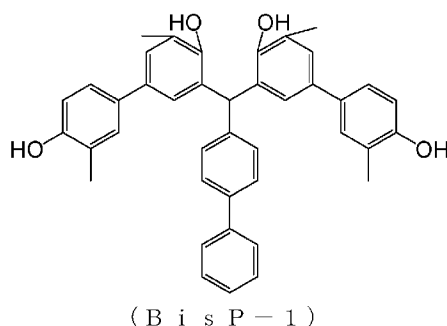
なお、400 MHz ^1H -NMRにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準TMS)

δ (ppm) 9.1 (4H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、5.6 (1H, C-H)、2.1 (12H, $-\text{CH}_3$)

また、LC-MS分析により、分子量が下記化学構造相当の592であることが確認された。

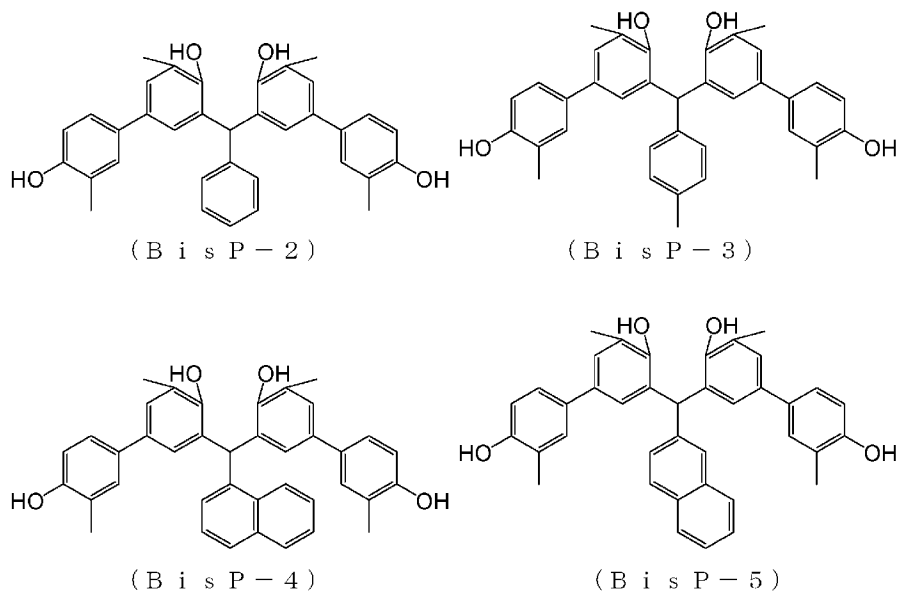
[0460] [化59]



[0461] (実施例群2：合成例2~5、5-1) B i s P - 2~B i s P - 5の合成
 ビフェニルアルデヒドの代わりに、ベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、及び2-ナフトアルデヒドを用いて、それ以外は合成例1と同様に行ない、それぞれ、下記式で表される目的化合物（B i s P - 2）、（B i s P - 3）、（B i s P - 4）、（B i s P - 5）を得た。

[0462]

[化60]



[0463] (実施例群2：合成実施例1) R B i s P - 1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、B i s P - 1を50g (105mmol)とフタル酸モノブチル銅を10.1g (20mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100mLに溶解させた。次に塩酸5mLを加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(R B i s P - 1)38.0gを得た。

得られた樹脂について、上記の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1096、 M_w : 1422、 M_w/M_n : 1.30であった。

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

δ (ppm) 9.1 (4H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-

δ (ppm) 9.4 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、5.6 (1H, C-H)、2.1 (12H, -CH₃)

[0470] RBisP-5

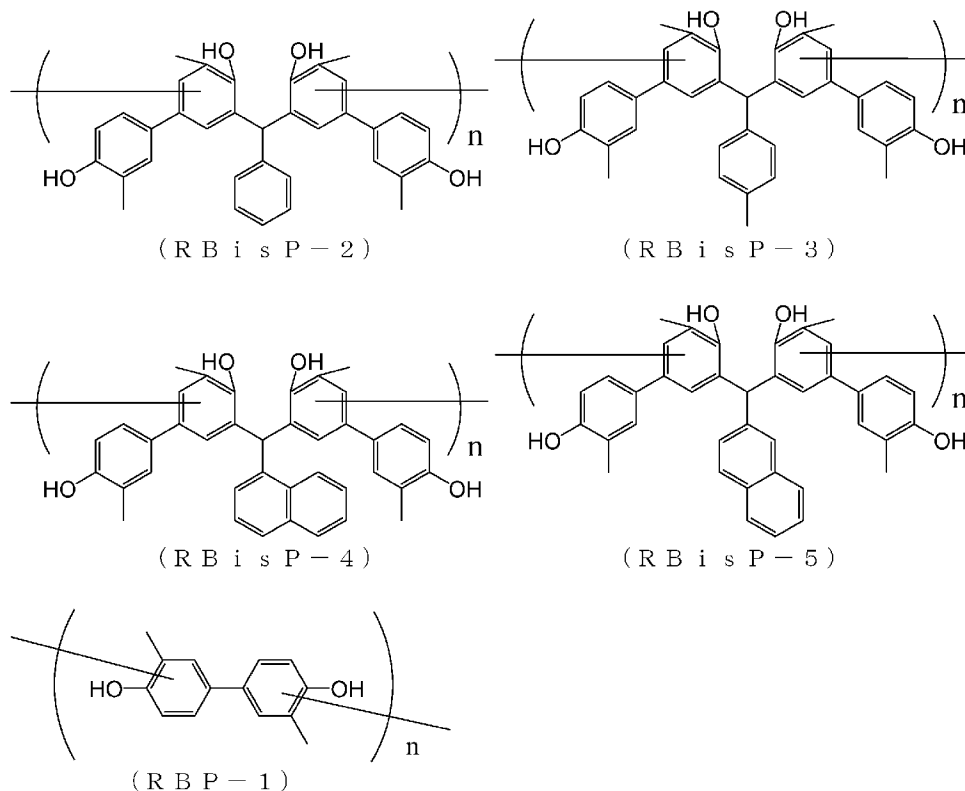
Mn: 1856、Mw: 2654、Mw/Mn: 1.43

δ (ppm) 9.4 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、5.6 (1H, C-H)、2.1 (12H, -CH₃)

[0471] RBP-1 Mn: 1322、Mw: 1688、Mw/Mn: 1.28

δ (ppm) 9.5 (2H, O-H)、6.9~7.6 (4H, Ph-H)、2.1 (6H, -CH₃)

[0472] [化62]



[0473] (実施例群2: 比較合成例1) NBisN-1の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500mLの容器に、2,7-ナフタレンジオール(シグマアルドリッチ社製試薬)32.0g(2

00 mmol) と、4-ビフェニルアルデヒド (三菱瓦斯化学社製) 18.2 g (100 mmol) と、1,4-ジオキサン 200 mL とを仕込み、95%の硫酸 10 mL を加えて、100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、24%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和し、純水 100 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物 (BisN-1) 25.5 g を得た。

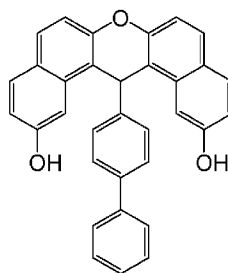
なお、400 MHz ^1H -NMR により以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。また、2,7-ジヒドロキシナフトールの置換位置が1位であることは、3位と4位のプロトンのシグナルがダブルットであることから確認した。

^1H -NMR : (d-DMSO、内部標準 TMS)

δ (ppm) 9.6 (2H, O-H)、7.2~8.5 (19H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)

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

[0474] [化63]



(BisN-1)

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 100 mL の容器に、BisN-1 を 10 g (21 mmol) と、パラホルムアルデヒドを 0.7 g (42 mmol) と、氷酢酸を 50 mL と、PGME 50 mL とを仕込み、95%の硫酸を 8 mL 加えて、反応液を 100℃で6時間攪拌して反応を行っ

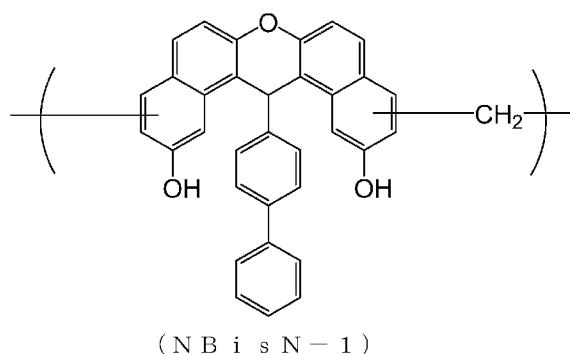
た。次に、反応液を濃縮し、メタノール 1000 mL を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂 (NBisN-1) を 7.2 g を得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 1278、 M_w : 1993、 M_w/M_n : 1.56 であった。

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

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[化64]



[0475] (実施例群 2 : 比較合成例 2)

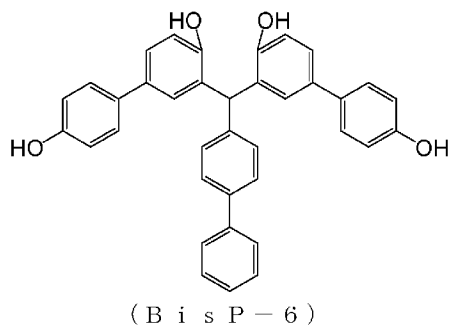
実施例群 1 の比較合成例 2 と同様の方法にて、黒褐色固体の変性樹脂 (CR-1) 126.1 g を得た。

[0476] (実施例群 2 : 比較合成例 3) RBisP-6 の合成

3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジオールの代わりに、4,4'-ビフェノールを用いて、それ以外は合成実施例 1 と同様に行ない、それぞれ、下記式で表される目的化合物 (BisP-6) を得た。

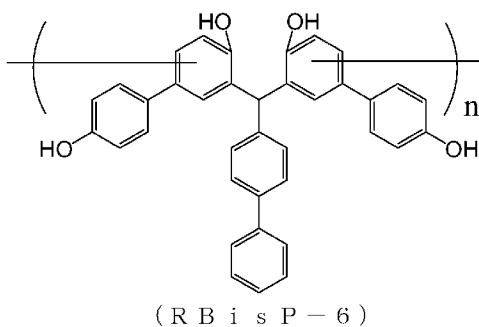
[0477]

[化65]



[0478] B i s P - 1 の代わりに、B i s P - 6 を用いて、それ以外は合成実施例 1 と同様に行ない、下記式で表される目的化合物 (R B i s P - 6) を得た。

[0479] [化66]



[0480] [実施例群 2 : 実施例 1 ~ 5 - 1]

合成例 1 ~ 合成例 5、及び比較合成例 1 で得られた樹脂を用いて、以下に示す評価方法によって、耐熱性を評価した結果を表 1 A に示す。

[0481] <熱分解温度の測定>

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6000 TG/DTA 装置を使用し、試料約 5 m g をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (3 0 m L / m i n) 気流中昇温速度 1 0 ° C / m i n で 7 0 0 ° C まで昇温した。その際、1 0 質量%の熱減量が観測される温度を熱分解温度 (T g) とし、以下の基準で耐熱性を評価した。

評価A：熱分解温度が430℃以上

評価B：熱分解温度が320℃以上

評価C：熱分解温度が320℃未満

[0482] [表1A]

	樹脂		耐熱性評価
実施例 1	合成実施例 1	R B i s P - 1	A
実施例 2	合成実施例 2	R B i s P - 2	A
実施例 3	合成実施例 3	R B i s P - 3	A
実施例 4	合成実施例 4	R B i s P - 4	A
実施例 5	合成実施例 5	R B i s P - 5	A
実施例 5 - 1	合成実施例 6	R B P - 1	A
比較例 1	比較合成例 1	N B i s N - 1	C

[0483] 表1Aから明らかなように、実施例1～実施例5-1で用いた樹脂は、耐熱性が良好であるが、比較例1で用いた樹脂は、耐熱性が劣ることが確認できた。

[0484] [実施例群2：実施例6～10、比較例2]

(リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製)

表2Aに示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間バークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。

[0485] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表2Aに示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0486] <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：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

)

[0487] (エッチング耐性の評価)

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製「P S M 4 3 5 7」）を用いること以外は、上記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

[0488] 次に、実施例 6～実施例 10-1 及び比較例 2 の下層膜について、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例のエッチング耐性を評価した。

[評価基準]

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、-20%以上0%以下

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0489] [表2A]

	樹脂（質量部）		溶媒 （質量部）	エッチング評価
実施例 6	合成実施例 1	R B i s P - 1 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 7	合成実施例 2	R B i s P - 2 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 8	合成実施例 3	R B i s P - 3 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 9	合成実施例 4	R B i s P - 4 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 10	合成実施例 5	R B i s P - 5 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 10-1	合成実施例 6	R B P - 1 (10)	P G M E A (90)	A
比較例 2	比較合成例 1	N B i s N - 1 (10)	シクロヘキサ ノン (90)	B

[0490] 実施例 6～実施例 10-1 では、ノボラックの下層膜及び比較例 2 の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較

例2の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等であることがわかった。

[0491] 《多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製》

多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製前後の金属含有量と溶液の保存安定性を以下の方法で評価を行った。

[0492] ＜各種金属含有量測定＞

ICP-MS（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）を用いて以下の測定条件にて、以下の実施例、比較例によって得られた各種樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液中の金属含有量を測定した。

装置：アジレント社製AG8900

温度：25℃

環境：クラス100クリーンルーム

[0493] ＜保存安定性評価＞

以下の実施例、比較例によって得られたPGMEA溶液を23℃にて240時間保持した後の溶液の濁度（HAZE）を色差・濁度計を用いて測定し、以下の基準にて溶液の保存安定性を評価した。

装置：色差・濁度計COH400（日本電色（株）製）

光路長：1cm

石英セル使用

[評価基準]

$0 \leq \text{HAZE} \leq 1.0$: 良好

$1.0 < \text{HAZE} \leq 2.0$: 可

$2.0 < \text{HAZE}$: 不良

[0494] （実施例群2：実施例11） RBisP-1の酸による精製

1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られたRBisP-1をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH1.

3) 37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-1のPGMEA溶液を得た。

[0495]（実施例群2：参考例1） RBisP-1の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例11と同様に実施し、10質量%に濃度調整を行うことにより、RBisP-1のPGMEA溶液を得た。

[0496] 処理前のRBisP-1の10質量%PGMEA溶液、実施例11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3Aに示す。

[0497]（実施例群2：実施例12） RBisP-2の酸による精製

1000 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例2で得られたRBisP-2をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を140 g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH 1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-2のPGMEA溶液を得た。

[0498]（実施例群2：参考例2） RBisP-2の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 1 2 と同様に実施し、10 質量%に濃度調整を行うことにより、R B i s P - 2 の P G M E A 溶液を得た。

[0499] 処理前の R B i s P - 2 の 10 質量% P G M E A 溶液、実施例 1 2 及び参考例 2 において得られた溶液について、各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0500] (実施例群 2 : 実施例 1 3) フィルター通液による精製

クラス 1 0 0 0 のクリーンブース内にて、1 0 0 0 m L 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 1 で得られた樹脂（R B i s P - 1）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）に溶解させた濃度 10 質量%の溶液を 5 0 0 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 1 0 0 m L で通気下、内部の酸素濃度を 1 % 未満に調整した後、攪拌しながら 3 0 ° C まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 1 0 0 m L の流量で公称孔径が 0. 0 1 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に通液した。得られた R B i s P - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 A に示す。

[0501] (実施例群 2 : 実施例 1 4)

公称孔径が 0. 0 1 μ m のポリエチレン（P E）製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例 1 3 と同様に通液し、得られた R B i s P - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0502] (実施例群 2 : 実施例 1 5)

公称孔径が 0. 0 4 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施

例 1 3 と同様に通液し、得られた R B i s P - 1 の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0503] (実施例群 2 : 実施例 1 6)

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータプラスフィルター 4 0 Q S H (スリーエム (株) 製、イオン交換能あり) を使用した以外は、実施例 1 3 と同様に通液し、得られた R B i s P - 1 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0504] (実施例群 2 : 実施例 1 7)

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータプラスフィルター 0 2 0 G N (スリーエム (株) 製、イオン交換能あり、ゼータプラスフィルター 4 0 Q S H とはろ過面積及びろ材厚みが異なる) を使用した以外は、実施例 1 3 と同様に通液し、得られた R B i s P - 1 溶液を下記条件にて分析した。測定結果を表 3 A に示す。

[0505] (実施例群 2 : 実施例 1 8)

実施例 1 3 における樹脂 (R B i s P - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s P - 2) を使用した以外は、実施例 1 3 と同様に通液し、得られた R B i s P - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0506] (実施例群 2 : 実施例 1 9)

実施例 1 4 における樹脂 (R B i s P - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s P - 2) を使用した以外は、実施例 1 4 と同様に通液し、得られた R B i s P - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0507] (実施例群 2 : 実施例 2 0)

実施例 1 5 における化合物 (R B i s P - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s P - 2) を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s P - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 A に示す。

[0508] (実施例群2：実施例21)

実施例16における化合物(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例16と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3Aに示す。

[0509] (実施例群2：実施例22)

実施例17における化合物(RBisP-1)の代わりに、合成実施例2で得られた樹脂(RBisP-2)を使用した以外は、実施例17と同様に通液し、得られたRBisP-2溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。測定結果を表3Aに示す。

[0510] (実施例群2：実施例23) 酸洗浄、フィルター通液併用1

クラス1000のクリーンブース内にて、300mL容量の四つ口フラスコ(底抜き型)に、実施例18によって得られた金属含有量の低減されたRBisP-1の10質量%PGMEA溶液を140g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分10mLの流量で公称孔径が0.01μmのイオン交換フィルター(日本ポール社製、商品名：イオンクリーンシリーズ)に通液した。その後、回収された該溶液を上記300mL容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径1nmの高密度PE製フィルター(日本インテグリス社製)に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られたRBisP-1の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン(株)製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した(以下も同様)。測定結果を表3Aに示す。

[0511] (実施例群2：実施例24) 酸洗浄、フィルター通液併用2

クラス1000のクリーンブース内にて、300mL容量の四つ口フラス

コ（底抜き型）に、実施例 18 によって得られた金属含有量の低減された R B i s P - 1 の 10 質量% P G M E A 溶液を 140 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1% 未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分 10 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）に通液した。その後、回収された該溶液を上記 300 mL 容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径 1 nm の高密度 P E 製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られた R B i s P - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 A に示す。

[0512] （実施例群 2：実施例 25）酸洗浄、フィルター通液併用 3

実施例 23 で使用した R B i s P - 1 の 10 質量% P G M E A 溶液を実施例 19 によって得られた R B i s P - 2 の 10 質量% P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 23 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s P - 2 の 10 質量% P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 A に示す。

[0513] （実施例群 2：実施例 26）酸洗浄、フィルター通液併用 4

実施例 24 で使用した R B i s P - 1 の 10 質量% P G M E A 溶液を実施例 19 によって得られた R B i s P - 2 の 10 質量% P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 24 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s P - 2 の 10 質量% P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸

素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3Aに示す。

[0514] [表3A]

	精製方法	金属量 (ppb)				保存安定性
		Cr	Fe	Cu	Zn	
処理前 RBisP-1	—	88	430	885	105	不良
実施例 11	酸洗浄	18	20	73	10	良好
実施例 13	中空糸ナイロン フィルター	4	8	22	12	良好
実施例 14	P E フィルター	50	102	222	93	可
実施例 15	中空糸ナイロン フィルター	7	11	26	10	良好
実施例 16	ゼータ電位 フィルター	6	13	23	6	良好
実施例 17	ゼータ電位 フィルター	4	18	30	10	良好
実施例 23	酸洗浄／ イオン交換フィルター／ P E フィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例 24	酸洗浄／ 中空糸ナイロンフィルター／ P E フィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例 1	水洗浄	68	310	612	92	不良
処理前 RBisP-2	—	92	334	855	225	不良
実施例 7	酸洗浄	22	20	55	16	良好
実施例 18	中空糸ナイロン フィルター	8	5	32	10	良好
実施例 19	P E フィルター	95	145	345	130	可
実施例 20	中空糸ナイロン フィルター	10	12	34	8	良好
実施例 21	ゼータ電位 フィルター	12	20	24	6	良好
実施例 22	ゼータ電位 フィルター	1.0	>99	2	88	良好
実施例 25	酸洗浄／ イオン交換フィルター／ P E フィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例 26	酸洗浄／ 中空糸ナイロンフィルター／ P E フィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例 2	水洗浄	75	214	503	133	不良

[0515] 表3 Aに示すように、各種精製方法によって、酸化剤に由来する金属を低減することにより、本実施形態における樹脂溶液の保存安定性が良好となることが確認された。

特に酸洗浄方法とイオン交換フィルター或いはナイロンフィルターを使用することで、イオン性の金属を効果的に低減し、高精細な高密度ポリエチレン製の微粒子除去フィルターを併用することで、劇的な金属除去効果を得ることができる。

[0516] [実施例群2：実施例27～32-1、比較例3]

<レジスト性能>

合成実施例1～合成実施例6及び比較合成例1で得られた樹脂を用いて、下記のレジスト性能評価を行った結果を表4 Aに示す。

[0517] (レジスト組成物の調製)

上記で合成した各樹脂を用いて、表4 Aに示す配合でレジスト組成物を調製した。なお、表4 A中のレジスト組成物の各成分のうち、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(E)及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤(C)

P-1：トリフェニルベンゼンスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート(みどり化学(株))

酸架橋剤(G)

C-1：ニカラックMW-100LM(三和ケミカル(株))

酸拡散制御剤(E)

Q-1：トリオクチルアミン(東京化成工業(株))

溶媒

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル(東京化成工業(株))

[0518] (レジスト組成物のレジスト性能の評価方法)

均一なレジスト組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110℃のオーブン中で露光前ベーク(PB)して、厚さ60nmのレジスト

膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、電子線描画装置（ELS-7500、（株）エリオニクス社製）を用いて、50nm間隔の1：1のラインアンドスペース設定の電子線を照射した。当該照射後に、レジスト膜を、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）2.38質量%のアルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンについて、ラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察し、レジスト組成物の電子線照射による反応性を評価した。

[0519] [表4A]

	樹脂	レジスト組成					レジスト 性能評価
		樹脂 [g]	P-1 [g]	C-1 [g]	Q-1 [g]	S-1 [g]	
実施例27	RBisP-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例28	RBisP-2	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例29	RBisP-3	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例30	RBisP-4	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例31	RBisP-5	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例32	RBisP-1	1.0	0.3	0.3	0	50.0	良好
実施例32-1	RBP-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
比較例3	NBisN-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	不良

[0520] レジストパターン評価については、実施例27～実施例32-1では50nm間隔の1：1のラインアンドスペース設定の電子線を照射することにより、良好なレジストパターンを得た。なお、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が5nm未満を良好とした。一方、比較例3では良好なレジストパターンを得ることはできなかった。

[0521] このように本実施形態の要件を満たす樹脂を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例3の樹脂（NBisN-1）に比べて、また良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した樹脂以外についても同様の効果を示す。

[0522] [実施例群2：実施例33～37-1、比較例4]

(感放射線性組成物の調製)

表 5 A 記載の配合で成分を調合し、均一溶液としたのち、得られた均一溶液を、孔径 0.1 μm のテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、感放射線性組成物を調製した。調製した各々の感放射線性組成物について以下の評価を行った。

[0523] [表5A]

	組 成		
	成分 (A) [g]	光活性化合物 (B) [g]	溶媒 [g]
実施例 3 3	R B i s P - 1 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
実施例 3 4	R B i s P - 2 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
実施例 3 5	R B i s P - 3 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
実施例 3 6	R B i s P - 4 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
実施例 3 7	R B i s P - 5 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
実施例 3 7 - 1	R B P - 1 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0
比較例 4	P H S - 1 0.5	B - 1 1.5	S - 1 30.0

[0524] なお、比較例 4 におけるレジスト基材（成分 (A)）として、次のものを用いた。

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

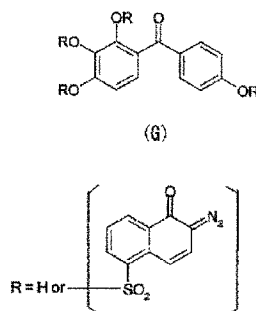
また、光活性化合物（B）として、次のものを用いた。

B - 1 : 下記化学構造式（D - G）のナフトキノンジアジド系感光剤（製品名「4 N T - 3 0 0」、東洋合成工業（株））

さらに、溶媒として、次のものを用いた。

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

[化67]



[0525] <感放射線性組成物のレジスト性能の評価>

上記で得られた感放射線性組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110℃のオープン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ200nmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対して、紫外線露光装置（ミカサ製マスクアライナMA-10）を用いて紫外線を露光した。紫外線ランプは超高压水銀ランプ（相対強度比はg線：h線：i線：j線＝100：80：90：60）を使用した。照射後に、レジスト膜を、110℃で90秒間加熱し、TMAH2.38質量%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄し、乾燥して、5μmのポジ型のレジストパターンを形成した。

[0526] 形成されたレジストパターンにおいて、得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察した。ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が5nm未満を良好とした。

[0527] 実施例33～実施例37における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5μmの良好なレジストパターンを得ることができた。また、そのパターンのラフネスも小さく良好であった。

[0528] 一方、比較例4における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5μmの良好なレジストパターンを得ることができた。しかしながら、そのパターンのラフネスは大きく不良であった。

[0529] 上記のように、実施例33～実施例37-1における感放射線性組成物は

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

[0530] なお、合成実施例 1 ～合成実施例 6 で得られた樹脂は、比較的到低分子量で低粘度であることから、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性や膜表面の平坦性が比較的に有利に高められ得ると評価された。また、熱分解温度はいずれも 150℃以上（評価 A）であり、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用できると評価された。これらの点を確認するべく、下層膜用途を想定し、以下の評価を行った。

[0531] [実施例群 2：実施例 38～43、比較例 5～6]

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表 6 A に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で 60 秒間、さらに 400℃で 120 秒間ベークして、膜厚 200 nm の下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

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

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラック MX 270（ニカラック）

有機溶媒：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（PGMEA）

ノボラック：群栄化学社製 PSM 4357

[0532] 次に、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表 6 A に示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0533] <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：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0534] ＜エッチング耐性の評価＞

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製「PSM4357」）を用いること以外は、上記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

[0535] 次に、実施例24～29と比較例5～6の下層膜を、ノボラックの下層膜と同様の条件で作製し、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例のエッチング耐性を評価した。

〔評価基準〕

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%以上0%以下

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋0%超

[0536]

[表6A]

	樹脂 (質量部)	溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性
実施例38	R B i s P - 1 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
実施例39	R B i s P - 2 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
実施例40	R B i s P - 3 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
実施例41	R B i s P - 4 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
実施例42	R B i s P - 5 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
実施例43	R B i s P - 1 (10)	シクロヘキサ ノン/PGMEA (81/9) (90)	—	ニガラク (0.5)	A
実施例43-1	R B P - 1 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	A
比較例5	C R - 1 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	C
比較例6	N B i s N - 1 (10)	P G M E A (90)	D T D P I (0.5)	ニガラク (0.5)	B

[0537] 実施例38～43-1では、ノボラックの下層膜及び比較例5～6の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例5或いは比較例6の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等或いは劣ることがわかった。

[0538] [実施例44～49、比較例7]

次に、実施例38～実施例43-1，比較例5で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚80nmの60nmラインアンドスペースのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間ベークすることにより90nmの下層膜を形成した。

[0539] (埋め込み性の評価)

埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。上記条件で得られた膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、埋め込み性を評価した。評価結果を表7Aに示す。

[0540] [評価基準]

A：60nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥無く

下層膜が埋め込まれている。

C : 60 nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥があり下層膜が埋め込まれていない。

[0541] [表7A]

	リソグラフィー用下層膜 形成用組成物	埋め込み性
実施例44	実施例38	A
実施例45	実施例39	A
実施例46	実施例40	A
実施例47	実施例41	A
実施例48	実施例42	A
実施例49	実施例43	A
実施例49-1	実施例43-1	A
比較例7	比較例5	C

[0542] 実施例44～49-1では、埋め込み性が良好であることがわかった。一方、比較例7では、SiO₂基板の凹凸部分に欠陥が見られ埋め込み性が劣ることがわかった。

[0543] [実施例群2：実施例50～55]

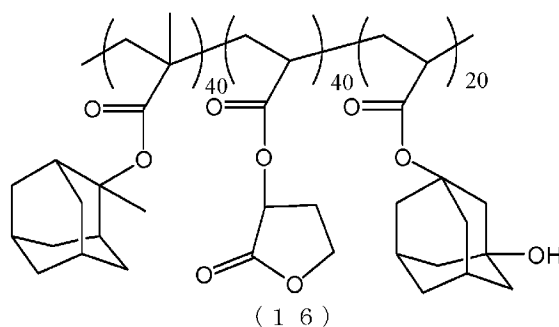
次に、実施例38～43-1で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚300 nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚85 nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140 nmのフォトリソレジスト層を形成した。

[0544] なお、ArFレジスト溶液としては、下記式(16)の化合物：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものを用いた。

[0545] 下記式(16)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15 g、メタクリロイルオキシγ-ブチロラクトン3.00 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08 g、アゾビスイソブチロニトリル0.38 gを、テ

トラヒドロフラン 80 mL に溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を 63℃ に保持して、22 時間重合させた後、反応溶液を 400 mL の n-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下 40℃ で一晩乾燥させて下記式 (16) で表される化合物を得た。

[0546] [化68]



(式 (16) 中、40、40、20 とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。)

[0547] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500, 50 keV）を用いて、フォトリソ層を露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0548] [実施例群2：比較例8]

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例50と同様にしてフォトリソ層をSiO₂基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0549] [評価]

実施例44～49-1及び比較例8のそれぞれについて、得られた45 nmL/S（1：1）及び80 nmL/S（1：1）のレジストパターンの形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを「良好」とし、そうでないものを「不良」として評価した。ま

た、当該観察の結果、パターン倒れが無く、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 8 A に示す。

[0550] [表8A]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	現像後のレジストパターン形状
実施例 5 0	実施例 4 4	4 5	1 0	良好
実施例 5 1	実施例 4 5	4 5	1 0	良好
実施例 5 2	実施例 4 6	4 5	1 0	良好
実施例 5 3	実施例 4 7	4 5	1 0	良好
実施例 5 4	実施例 4 8	4 5	1 0	良好
実施例 5 5	実施例 4 9	4 5	1 0	良好
実施例 5 5-1	実施例 4 9-1	4 5	1 0	良好
比較例 8 A	実施例 4 4 の R B i s P - 1 を R B i s P - 6 としたもの	5 5	1 0	良好
比較例 8	なし	8 1	2 5	不良

[0551] 表 8 A から明らかなように、実施例 5 0 ～ 5 5 - 1 におけるレジストパターンは、比較例 8 に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例 4 4 ～ 4 9 - 1 におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0552] [実施例群 2 : 実施例 5 6]

実施例 4 4 で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚 3 0 0 nm の SiO_2 基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚 9 0 nm の下層膜を形成した。この下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、200℃で60秒間ベークすることにより、膜厚 3 5 nm の中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、前記 Ar F 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 1 5 0 nm のフォトリソレジスト層を形成した。なお、珪素含有中

間層材料としては、特開2007-226170号公報＜合成例1＞に記載の珪素原子含有ポリマー（ポリマー1）を用いた。

[0553] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500, 50 keV）を用いて、フォトリソ層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、45 nmL/S（1：1）のポジ型のレジストパターンを得た。

[0554] その後、サムコインターナショナル社製「RIE-10NR」を用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜（SOG）のドライエッチング加工を行った。続いて、得られた珪素含有中間層膜パターンをマスクにした下層膜のドライエッチング加工と、得られた下層膜パターンをマスクにしたSiO₂膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0555] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：1min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：8：2（sccm）

レジスト中間膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：C₅F₁₂ガス流量：C₂F₆ガス流量：O₂ガス流量
=50：4：3：1（sccm）

[0556] ＜パターン形状の評価＞

上記のようにして得られた実施例56のパターン断面（エッチング後のSiO₂膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察したところ、本発明の下層膜を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO₂膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0557] ＜樹脂膜（樹脂単独膜）の特性評価＞

＜樹脂膜の作製＞

（実施例群2：実施例A01）

溶媒としてPGMEAを用い、合成実施例1の樹脂RBisP-1を溶解して固形分濃度10質量%の樹脂溶液を調製した（実施例A01の樹脂溶液）。

調製した樹脂溶液をスピンコーターLithiusPro（東京エレクトロン社製）を用いて12インチシリコンウエハ上に成膜し、200nmの膜厚となるように回転数を調整しながら成膜後、ベーク温度を250℃1分の条件でベーク処理して合成例1の樹脂からなる膜を積層した基板を作製した。作製した基板を更に高温処理可能なホットプレートを使用し、350℃、1分の条件でベークすることで硬化した樹脂膜を得た。この際、得られた硬化した樹脂膜をPGMEA槽に1分間浸漬する前後の膜厚変化が3%以下であれば、硬化したと判断した。硬化が不十分と判断される場合は硬化温度を50℃づつ変更して硬化する温度を調査し、硬化する温度範囲の中で一番温度が低い条件で硬化するベーク処理を行った。

＜光学特性値評価＞

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

[0558]（実施例群2：実施例A02～実施例A06及び比較例A01）

使用した樹脂をRBisP-1から表9Aに示す樹脂に変更したこと以外は実施例A01と同様にして樹脂膜を作製し、光学特性値評価を実施した。

[評価基準]屈折率n

A：1.4以上

C：1.4未満

[評価基準]消衰係数k

A：0.5未満

C：0.5以上

[0559] [表9A]

	使用した樹脂	光学特性値	
		n	k
実施例A01	RBisP-1	A	A
実施例A02	RBisP-2	A	A
実施例A03	RBisP-3	A	A
実施例A04	RBisP-4	A	A
実施例A05	RBisP-5	A	A
実施例A06	RBisP-1	A	A
比較例A01	CR-1（比較合成例2）	C	C

[0560] 実施例A01～A06の結果から、本実施形態における多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物によりArF露光で使用する波長193nmにおけるn値が高くk値の低い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0561] ＜硬化膜の耐熱性評価＞

（実施例群2：実施例B01）

実施例A01で作製した樹脂膜について、ランプアニール炉を用いた耐熱性評価を行った。耐熱処理条件としては窒素雰囲気下450℃で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間4分間後及び10分間後の膜厚を比較した膜厚

変化率を求めた。また、窒素雰囲気下 550℃ で加熱を継続し、加熱開始からの経過時間 4 分間後及び 550℃ 10 分間後の膜厚を比較した膜厚変化率を求めた。これらの膜厚変化率を硬化膜耐熱性の指標として評価した。耐熱試験前後の膜厚は、干渉膜厚計で計測して膜厚の変動値を耐熱試験処理前の膜厚に対する比を膜厚変化率（百分率％）として求めた。

〔評価基準〕

A：膜厚変化率が、10％未満

B：膜厚変化率が、10％以上15％以下

C：膜厚変化率が、15％超

[0562]（実施例群 2：実施例 B02～実施例 B06、比較例 B01～比較例 B02）

使用した樹脂を RBisP-1 から表 10A に示す樹脂に変更したこと以外は実施例 B01 と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0563] [表10A]

	使用した樹脂	硬化膜耐熱性	膜厚変化率％
		450℃	550℃
実施例 B01	RBisP-1	A	A
実施例 B02	RBisP-2	A	A
実施例 B03	RBisP-3	A	A
実施例 B04	RBisP-4	A	A
実施例 B05	RBisP-5	A	A
実施例 B06	RBP-1	A	A
比較例 B01	CR-1	C	C
比較例 B02	NBisN-1	B	B

[0564] 実施例 B01～B06 の結果から、比較例 B01 及び B02 に比して、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物により 550℃ の温度においても膜厚変化が少ない耐熱性の高い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0565]（実施例群 2：実施例 C01）

＜PE-CVD 成膜評価＞

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

脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜上に、成膜装置TELINDY（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてTEOS（テトラエチルシロキサン）を使用し、基板温度300℃にて膜厚70nmの酸化シリコン膜の成膜を行った。作製した酸化シリコン膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-Tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記の基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

（基準）

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 100個
- D 100個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 1000個
- E 1000個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 5000個
- F 5000個 $<$ 欠陥数

[0566] <SiN膜評価>

上記と同様の方法により12インチシリコンウエハ上に100nmの厚みで熱酸化処理されたシリコン酸化膜を有する基板上に作製した硬化膜上に、成膜装置TELINDY（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてSiH₄（k）、アンモニアを使用し、基板温度350℃にて膜厚40nm、屈折率1.94、膜応力-54MPaのSiN膜の成膜を行った。作製したSiN膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

（基準）

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 100個

D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個

E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個

F 5000個 < 欠陥数

[0567] (実施例群2：実施例C02～実施例C06及び比較例C01～比較例C02)

使用した樹脂をRBisP-1から表11Aに示す樹脂に変更したこと以外は実施例C01と同様にして膜の欠陥評価を実施した。

[0568] [表11A]

	使用した樹脂	PE-CVD 欠陥評価	
		酸化膜	SiN膜
実施例C01	RBisP-1	B	B
実施例C02	RBisP-2	B	B
実施例C03	RBisP-3	B	B
実施例C04	RBisP-4	B	B
実施例C05	RBisP-5	B	B
実施例C06	RBP-1	B	B
比較例C01	CR-1 (比較合成例2)	F	F
比較例C02	NBisN-1	E	E

[0569] 実施例C01～C06の樹脂膜上に形成されたシリコン酸化膜又はSiN膜は21nm以上となる欠陥の個数が50個以下（B評価以上）であり、比較例C01又はC02の欠陥の個数に比べ、少なくなることが示された。

[0570] (実施例群2：実施例D01)

<高温処理後のエッチング評価>

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜に対して、更に窒素雰囲気下で高温処理可能なホットプレートにより600℃4分の条件で加熱によるアニーリング処理を行い、アニーリングされた樹脂膜が積層されたウエハを作製した。作製したアニーリングされた樹脂膜を削り出し、元素分析により炭素含有率を求めた。

更に、12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコ

ン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜について、更に窒素雰囲気下で600℃4分間の条件で加熱によりアニーリングされた樹脂膜を形成したのち、該基板をエッチング装置「TELUS」（東京エレクトロン社製）を用い、エッチングガスとして CF_4/Ar を用いた条件、及び Cl_2/Ar を用いた条件でエッチング処理を行い、エッチングレートの評価を行った。エッチングレートの評価はリファレンスとして日本化薬社製のフォトレジスト「SU8 3000」を250℃1分間アニーリング処理して作製した200nm膜厚の樹脂膜を用い、SU8 3000に対するエッチングレートの速度比を相対値として求めて、下記評価基準に従って、評価した。

[評価基準]

A：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%未満

B：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%以上0%以下

C：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0571]（実施例群2：実施例D02～実施例D06、参考例D01及び比較例D01～比較例D02）

使用した樹脂をRBisN-1から表12Aに示す樹脂に変更したこと以外は実施例D01と同様にしてエッチングレート評価を実施した。

[0572] [表12A]

	使用した樹脂	炭素含有率 (%)	エッチングレート評価 (相対値)	
			CF_4/Ar	Cl_2/Ar
実施例D01	RBisP-1	A	A	A
実施例D02	RBisP-2	A	A	A
実施例D03	RBisP-3	A	A	A
実施例D04	RBisP-4	A	A	A
実施例D05	RBisP-5	A	A	A
実施例D06	RBP-1	A	A	A
比較例D01	CR-1（比較合成例2）	B	B	B
比較例D02	NBisN-1	B	B	B

[0573] 実施例D 0 1～D 0 6の結果から、比較例D 0 1及びD 0 2に比して、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む組成物を用いた場合、高温処理後のエッチング耐性に優れた樹脂膜を形成できることがわかった。

[0574] [精製処理前後の欠陥評価]

＜積層膜でのエッチング欠陥評価＞

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

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

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

作製したエッチングウエハを欠陥検査装置SP5（KLATENCOR社製）にて19nm以上の欠陥数を測定し、下記基準に従い、積層膜でのエッチング処理による欠陥評価として実施した。

（基準）

- A 欠陥数 ≤ 20個
- B 20個 < 欠陥数 ≤ 50個
- C 50個 < 欠陥数 ≤ 100個
- D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個
- E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個

F 5000個 < 欠陥数

[0575] (実施例群2：実施例E01) RBisP-1の酸による精製

1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られたRBisP-1をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-1のPGMEA溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUPFフィルターにより0.5MPaの条件で濾過した溶液サンプルを作製した。

当該精製処理前後の各々の溶液サンプルについて、上述のようにウエハ上に樹脂膜を成膜し、樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0576] (実施例群2：実施例E02) RBisP-2の酸による精製

1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例2で得られたRBisP-2をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を140g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5gを加え、5分間攪拌後、30分静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、水相を除去した。この操作を1回繰り返した後、得られた油相に、超純水37.5gを仕込み、5分間攪拌後、30分静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返した後、80℃に加熱しながらフラスコ内を200hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈

し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRB i s P-2のPGMEA溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUP Eフィルターにより0.5MP aの条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E 01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0577] (実施例群2：実施例E 03) フィルター通液による精製

クラス1000のクリーンブース内にて、1000mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られた樹脂（RB i s P-1）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）に溶解させた濃度10質量%の溶液を500g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから上記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分100mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に濾過圧が0.5MP aの条件となるように加圧濾過にて通液した。濾過後の樹脂溶液をE LグレードのPGME A（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRB i s P-1のPGME A溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUP Eフィルターにより0.5MP aの条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E 01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。

[0578] (実施例群2：実施例E 04)

フィルターによる精製工程として、日本ポール社製の「IONKLEEN」、日本ポール社製の「ナイロンフィルター」、更に日本インテグリス社製の公称孔径3nmのUP Eフィルターをこの順番に直列に接続し、フィルタ

ーラインとして構築した。0.1 μm のナイロン製中空糸膜フィルターの代わりに、作製したフィルターラインを使用した以外は、実施例E03と同様にして濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過により通液した。ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisP-1のPGMEA溶液を得た。作製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3 nmのUPFフィルターにより濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0579]（実施例群2：実施例E05）

実施例E01で作製した溶液サンプルを、さらに実施例E04で作製したフィルターラインを使用して濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0580]（実施例群2：実施例E06）

（合成実施例2）で作製したRBisP-2について、実施例E05と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0581]（実施例群2：実施例E06-1）

（合成実施例6）で作製したRBP-1について、実施例E05と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0582]（実施例群2：実施例E07）

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

[表13A]

	使用した樹脂	P E - C V D 欠陥評価	
		精製処理前	精製処理後
実施例 E 0 1	R B i s P - 1	B	A
実施例 E 0 2	R B i s P - 2	B	A
実施例 E 0 3	R B i s P - 1	B	A
実施例 E 0 4	R B i s P - 1	B	A
実施例 E 0 5	R B i s P - 1	B	A
実施例 E 0 6	R B i s P - 2	B	A
実施例 E 0 6 - 1	R B P - 1	B	A
実施例 E 0 7	R B i s P - 3	B	A

[0583] 実施例 E 0 1 ～ E 0 7 の結果から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む組成物を用いた場合、精製処理前の多環ポリフェノール樹脂を用いた場合に比して、さらに、得られる樹脂膜の品質が向上していることがわかった。

[0584] [実施例群 2 : 実施例 5 7 ～ 6 2]

上記の各実施例 3 8 ～ 4 3 - 1 及び比較例 5 で調製したリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液と同組成の光学部材形成用組成物を膜厚 3 0 0 n m の S i O₂ 基板上に塗布して、2 6 0 °C で 3 0 0 秒間ベークすることにより、膜厚 1 0 0 n m の光学部材用の膜を形成した。次いで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製 真空紫外域多入射角分光エリプソメーター「V U V - V A S E」を用いて、6 3 3 n m の波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。評価結果を表 1 4 A に示す。

[0585] [屈折率の評価基準]

A : 屈折率が 1 . 6 5 以上

C : 屈折率が 1 . 6 5 未満

[0586] [透明性の評価基準]

A : 吸光定数が 0 . 0 3 未満

C : 吸光定数が 0 . 0 3 以上

[0587]

[表14A]

	光学部材形成用組成物	屈折率	透明性
実施例 5 7	実施例 3 8 と同組成	A	A
実施例 5 8	実施例 3 9 と同組成	A	A
実施例 5 9	実施例 4 0 と同組成	A	A
実施例 6 0	実施例 4 1 と同組成	A	A
実施例 6 1	実施例 4 2 と同組成	A	A
実施例 6 2	実施例 4 3 と同組成	A	A
実施例 6 2 - 1	実施例 4 3 - 1 と同組成	A	A
比較例 9	比較例 5 と同組成	C	C

[0588] 実施例 5 7 ～ 6 2 - 1 の光学部材形成用組成物では、屈折率が高いのみならず、吸光係数が低く、透明性に優れることが分かった。一方で、比較例 9 の組成物は光学部材としての性能に劣ることが分かった。

[0589] 《実施例群 3》

[実施例群 3：合成例 1] B i s N - 1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 5 0 0 m L の容器に、2，6 - ナフタレンジオール（シグマ - アルドリッチ社製試薬）3 2 . 0 g （2 0 0 m m o l ）と、4 - ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学(株)製）1 8 . 2 g （1 0 0 m m o l ）と、1 - ブタノール 2 0 0 m L とを仕込み、カリウム - t - ブトキシド 3 4 . 0 g を加えて、1 0 0 °C で 6 時間攪拌して反応を行った。つぎに、純水 1 0 0 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される目的化合物（B i s N - 1）2 8 . 5 g を得た。

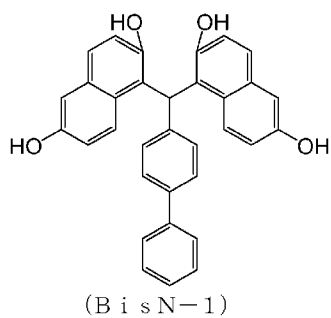
なお、4 0 0 M H z - ¹H - NMR により以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

¹H - NMR : (d - DMSO、内部標準 TMS)

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

また、LC - MS 分析により、分子量が下記化学構造相当の 4 8 4 であることが確認された。

[0590] [化69]

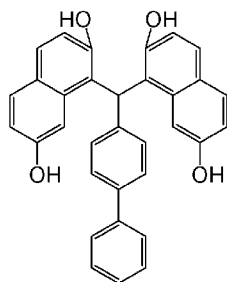


[0591] [実施例群3：合成例2～6] BisN-2～BisN-6の合成

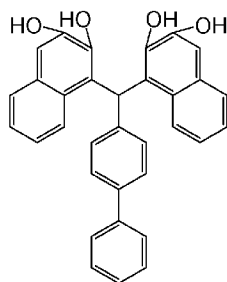
2, 6-ナフタレンジオール、2, 7-ナフタレンジオール、2, 3-ナフタレンジオール、1, 5-ナフタレンジオール、1, 6-ナフタレンジオール、1, 4-ナフタレンジオールを用いて、それ以外は合成例1と同様に行ない、それぞれ、下記式で表される目的化合物 (BisN-2) ～ (BisN-6) を得た。なお、(BisN-5) は3つの構造の混合物である。

[0592]

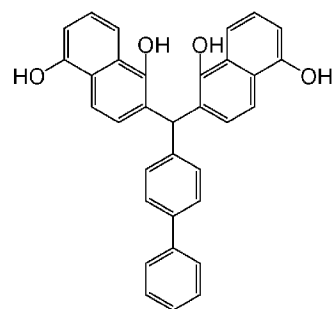
[化70]



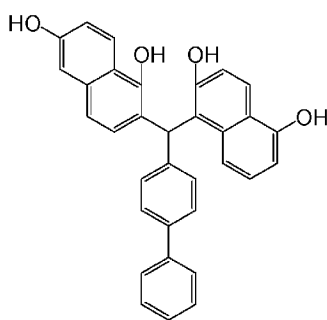
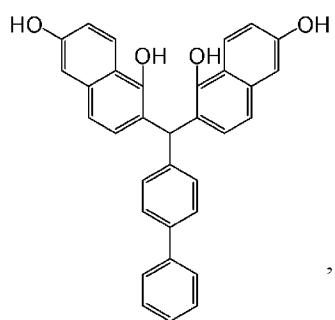
(B i s N-2)



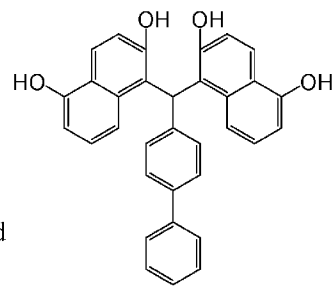
(B i s N-3)



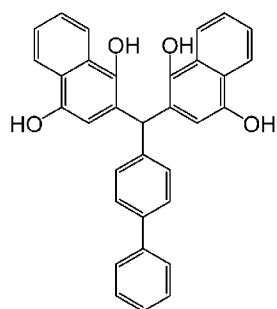
(B i s N-4)



and



(B i s N-5)



(B i s N-6)

[0593] [実施例群3：合成実施例1] R B i s N-1 の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積500 mLの容器に、B i s N-1を51 g (105 mmol)とフタル酸モノブチル銅を10.1 g (20 mmol)仕込み、溶媒として1-ブタノールを100 mL加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。冷却後に析出物を濾過し、得られた粗体を酢酸エチル100 mLに溶解させた。つぎに塩酸5 mLを

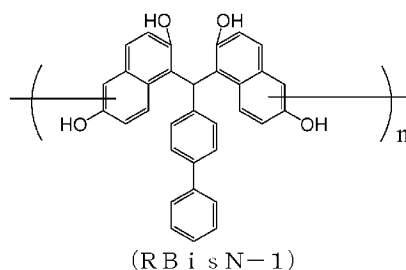
加え、室温で攪拌後、炭酸水素ナトリウムで中和処理を行った。酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール200mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を乾燥させることにより、下記式で表される構造を有する目的樹脂(RBisN-1)29.8gを得た。

得られた樹脂について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n: 2200$ 、 $M_w: 3100$ 、 $M_w/M_n: 1.41$ であった。

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

δ (ppm) 9.3~9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0594] [化71]



[0595] [実施例群3：合成実施例2~6]RBisN-2~RBisN-6の合成

BisN-1の代わりに、上述のBisN-2~BisN-6の各々を用いて、それ以外は合成実施例1と同様に行ない、それぞれ、下記式で表される目的化合物(RBisN-2)~(RBisN-6)を得た。

(RBisN-5)は、下記3つの構造を繰り返し単位として含む共重合体であった。

なお、下記RBisN-2~RBisN-6において、400MHz¹H-NMRにより以下のピークが見出され、各々下記式の化学構造を有することを確認した。さらに、得られた各樹脂について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果を併せて示す。

[0596] (RBisN-2)

Mn : 1610、Mw : 2188、Mw/Mn : 1.37

δ (ppm) 9.3~9.6 (4H, O-H)、7.2~8.6 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0597] (RBisN-3)

Mn : 1490、Mw : 2102、Mw/Mn : 1.41

δ (ppm) 9.2~9.4 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0598] (RBisN-4)

Mn : 1028、Mw : 1462、Mw/Mn : 1.42

δ (ppm) 9.0~9.2 (4H, O-H)、7.2~8.4 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0599] (RBisN-5)

Mn : 1702、Mw : 2162、Mw/Mn : 1.27

δ (ppm) 9.2~9.7 (4H, O-H)、7.2~8.5 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

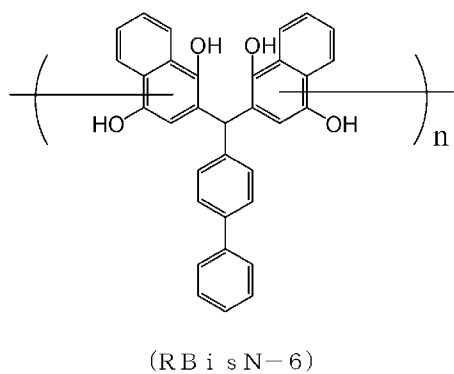
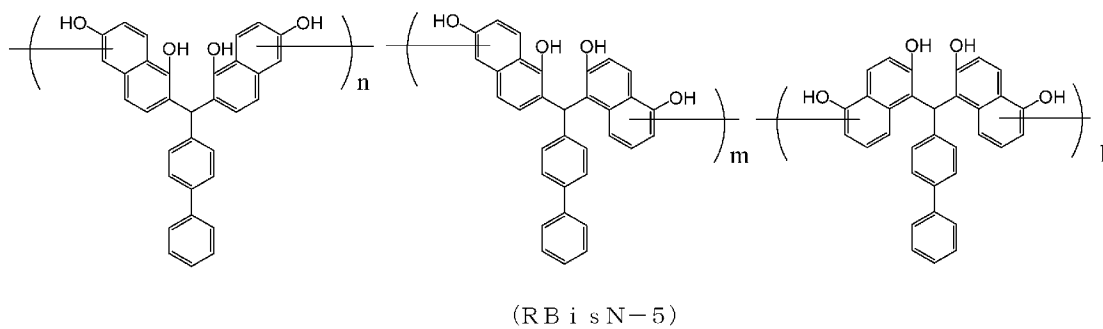
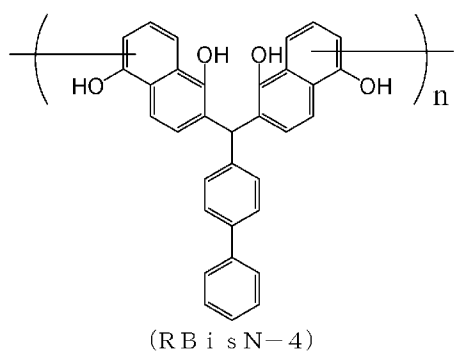
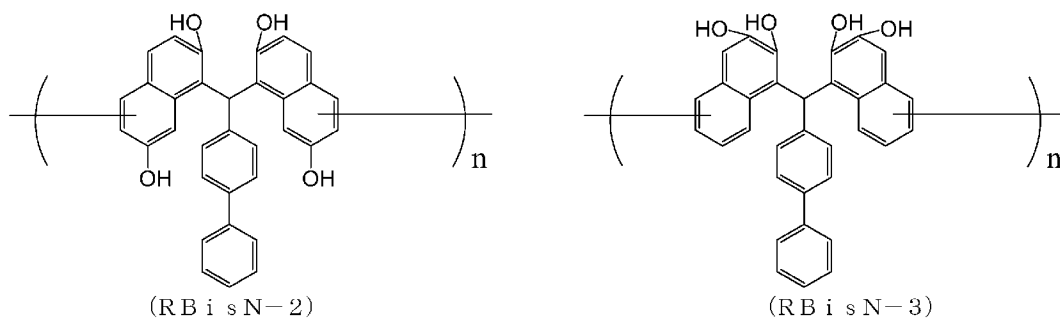
[0600] (RBisN-6)

Mn : 902、Mw : 1222、Mw/Mn : 1.35

δ (ppm) 9.0~9.5 (4H, O-H)、7.2~8.4 (15H, Ph-H)、6.7~6.9 (1H, C-H)

[0601]

[化72]



[0602] [実施例群3：比較合成例1]

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積100mlの容器に、B i s N-2 10g (21mmol) と、パラホルムアルデヒド0.7g (4

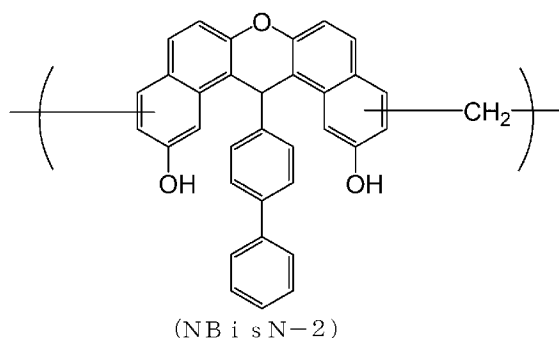
2 mmol)、氷酢酸50 mLとPGME 50 mLとを仕込み、95%の硫酸8 mLを加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。つぎに、反応液を濃縮し、メタノール1000 mLを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させることにより、下記式で示される構造を有する目的樹脂(NBisN-2) 7.2 gを得た。

得られた樹脂について、上述の方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 $M_n : 1278$ 、 $M_w : 1993$ 、 $M_w/M_n : 1.56$ であった。

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

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.2~8.5 (17H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[0603] [化,73]



[0604] [實施例群 3：比較合成例 2]

実施例群 1 の比較合成例 2 と同様の方法にて、黒褐色固体の変性樹脂 (C
R-1) 126.1 g を得た。

[0605] [实施例群3：实施例1～6]

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

[0606] <熱分解温度の測定>

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

評価A：熱分解温度が410℃以上

評価B：熱分解温度が320℃以上410℃未満

評価C：熱分解温度が320℃未満

[0607] [表1B]

	樹脂		耐熱性評価
実施例1	合成実施例1	RBisN-1	A
実施例2	合成実施例2	RBisN-2	A
実施例3	合成実施例3	RBisN-3	A
実施例4	合成実施例4	RBisN-4	A
実施例5	合成実施例5	RBisN-5	A
実施例6	合成実施例6	RBisN-6	A
比較例1	比較合成例1	NBisN-2	C

[0608] 表1Bから明らかなように、実施例1～実施例6で用いた樹脂は耐熱性が良好であるが、比較例1で用いた樹脂は、耐熱性が劣ることが確認できた。

[0609] [実施例群3：実施例7～12、比較例2]

(リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製)

表2Bに示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。つぎに、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、窒素雰囲気下において、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間バークして、膜厚200～250nmの下層膜を各々作製した。

[0610] つぎに、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表2Bに示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0611] <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：CF₄ガス流量：O₂ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0612]（エッチング耐性の評価）

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製「PSM4357」）を用いること以外は、前記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、前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。

[0613] つぎに、実施例7～実施例12及び比較例2の下層膜について、上記エッチング試験を同様に行い、エッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例のエッチング耐性を評価した。

〔評価基準〕

A：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%未満

B：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－20%以上0%以下

C：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋0%超

[0614]

[表2B]

	樹脂 (質量部)		溶媒 (質量部)	エッチング評価
実施例 7	合成実施例 1	R B i s N-1 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 8	合成実施例 2	R B i s N-2 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 9	合成実施例 3	R B i s N-3 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 10	合成実施例 4	R B i s N-4 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 11	合成実施例 5	R B i s N-5 (10)	P G M E A (90)	A
実施例 12	合成実施例 6	R B i s N-6 (10)	P G M E A (90)	A
比較例 2	比較合成例 1	N B i s N-2 (10)	シクロヘキサノン (90)	B

[0615] 実施例 7～実施例 12 では、ノボラックの下層膜及び比較例 2 の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例 2 の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等であることがわかった。

[0616] 《多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製》

多環ポリフェノール樹脂（を含む組成物）の精製前後の金属含有量と溶液の保存安定性とを以下の方法で評価を行った。

[0617] <各種金属含有量測定>

I C P-M S (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を用いて以下の測定条件にて、以下の実施例、比較例によって得られた各種樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 溶液中の金属含有量を測定した。

装置：アジレント社製 A G 8 9 0 0

温度：25℃

環境：クラス 100 クリーンルーム

[0618] <保存安定性評価>

以下の実施例、比較例によって得られた P G M E A 溶液を 23℃にて 240 時間保持した後の溶液の濁度 (H A Z E) を色差・濁度計を用いて測定し

、以下の基準にて溶液の保存安定性を評価した。

装置：色差・濁度計COH400（日本電色（株）製）

光路長：1 cm

石英セル使用

[評価基準]

$0 \leq \text{HAZE} \leq 1.0$: 良好

$1.0 < \text{HAZE} \leq 2.0$: 可

$2.0 < \text{HAZE}$: 不良

[0619] [実施例群3：実施例13] RBisN-1の酸による精製

1000 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られたRBisN-1をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150 g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。ついで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分間静置し、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200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisN-1のPGMEA溶液を得た。

[0620] [実施例群3：参考例1] RBisN-1の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例13と同様に実施し、10質量%に濃度調整を行うことにより、RBisN-1のPGMEA溶液を得た。

[0621] 処理前のRBisN-1の10質量%PGMEA溶液、実施例13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3Bに示す。

[0622] [実施例群3：実施例14] RBisN-2の酸による精製

1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 2 で得られた RB i s N - 2 を PGME A に溶解させた溶液（10 質量％）を 140 g 仕込み、攪拌しながら 60℃ まで加熱した。ついで、稀酸水溶液（pH 1.3）37.5 g を加え、5 分間攪拌後、30 分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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 37.5 g を仕込み、5 分間攪拌後、30 分間静置し、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 200 hPa 以下に減圧することで、残留水分及び PGME A を濃縮留去した。その後、EL グレードの PGME A（関東化学社製試薬）で希釈し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された RB i s N - 2 の PGME A 溶液を得た。

[0623] [実施例群 3：参考例 2] RB i s N - 2 の超純水による精製

稀酸水溶液の代わりに、超純水を用いる以外は実施例 14 と同様に実施し、10 質量％に濃度調整を行うことにより、RB i s N - 2 の PGME A 溶液を得た。

[0624] 処理前の RB i s N - 2 の 10 質量％ PGME A 溶液、実施例 14 及び参考例 2 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 B に示す。

[0625] [実施例群 3：実施例 15] フィルター通液による精製

クラス 1000 のクリーンブース内にて、1000 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 1 で得られた樹脂（RB i s N - 1）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）に溶解させた濃度 10 質量％の溶液を 500 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 100 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1％未満に調整した後、攪拌しながら 30℃ まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを經由してダイヤフラムポンプで毎分 100 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商

品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に通液した。得られた R B i s N - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 B に示す。

[0626] [実施例群 3：実施例 1 6]

公称孔径が 0. 0 1 μ m のポリエチレン（P E）製の中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s N - 1 の溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0627] [実施例群 3：実施例 1 7]

公称孔径が 0. 0 4 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s N - 1 の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0628] [実施例群 3：実施例 1 8]

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータプラスフィルター 4 0 Q S H（スリーエム（株）製、イオン交換能あり）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s N - 1 溶液各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0629] [実施例群 3：実施例 1 9]

公称孔径が 0. 2 μ m のゼータプラスフィルター 0 2 0 G N（スリーエム（株）製、イオン交換能あり、ゼータプラスフィルター 4 0 Q S H とはろ過面積及びろ材厚みが異なる）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通液し、得られた R B i s N - 1 溶液を下記条件にて分析した。測定結果を表 3 B に示す。

[0630] [実施例群 3：実施例 2 0]

実施例 1 5 における樹脂（R B i s N - 1）の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂（R B i s N - 2）を使用した以外は、実施例 1 5 と同様に通

液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0631] [実施例群 3 : 実施例 2 1]

実施例 1 6 における樹脂 (R B i s N - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s N - 2) を使用した以外は、実施例 1 6 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0632] [実施例群 3 : 実施例 2 2]

実施例 1 7 における化合物 (R B i s N - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s N - 2) を使用した以外は、実施例 1 7 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0633] [実施例群 3 : 実施例 2 3]

実施例 1 8 における化合物 (R B i s N - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s N - 2) を使用した以外は、実施例 1 8 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0634] [実施例群 3 : 実施例 2 4]

実施例 1 9 における化合物 (R B i s N - 1) の代わりに、合成実施例 2 で得られた樹脂 (R B i s N - 2) を使用した以外は、実施例 1 9 と同様に通液し、得られた R B i s N - 2 溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。測定結果を表 3 B に示す。

[0635] [実施例群 3 : 実施例 2 5] 酸洗浄、フィルター通液併用 1

クラス 1 0 0 0 のクリーンブース内にて、3 0 0 m L 容量の四つ口フラスコ (底抜き型) に、実施例 1 3 によって得られた金属含有量の低減された R B i s N - 1 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液を 1 4 0 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 1 0 0 m L で通気下、内部の酸素濃度を 1 % 未満に調整した後、攪拌し

ながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分10mLの流量で公称孔径が0.01μmのイオン交換フィルター（日本ポール社製、商品名：イオンクリーンシリーズ）に通液した。その後、回収された該溶液を前記300mL容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径1nmの高密度PE製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られたRBisN-1の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3Bに示す。

[0636] [実施例群3：実施例26] 酸洗浄、フィルター通液併用2

クラス1000のクリーンブース内にて、300mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、実施例13によって得られた金属含有量の低減されたRBisN-1の10質量%PGMEA溶液を140g仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分100mLで通気下、内部の酸素濃度を1%未満に調整した後、攪拌しながら30℃まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを経由してダイヤフラムポンプで毎分10mLの流量で公称孔径が0.01μmのナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックス）に通液した。その後、回収された該溶液を前記300mL容量の四つ口フラスコに戻し、フィルターを公称口径1nmの高密度PE製フィルター（日本インテグリス社製）に変え、同様にポンプ通液を実施した。得られたRBisN-1の溶液の各種金属含有量をICP-MSによって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表3Bに示す。

[0637] [実施例群3：実施例27] 酸洗浄、フィルター通液併用3

実施例25で使用したRBisN-1の10質量%PGMEA溶液を実施

例 1 4 によって得られた R B i s N - 2 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 2 5 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s N - 2 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 B に示す。

[0638] [実施例群 3：実施例 2 8] 酸洗浄、フィルター通液併用 4

実施例 2 6 で使用した R B i s N - 1 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液を実施例 1 4 によって得られた R B i s N - 2 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液に変えた以外は実施例 2 6 と同様の操作を行い、金属量の低減された R B i s N - 2 の 1 0 質量 % P G M E A 溶液を回収した。得られた溶液の各種金属含有量を I C P - M S によって測定した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「OM-25MF10」により測定した（以下も同様）。測定結果を表 3 B に示す。

[0639]

[表3B]

	精製方法	金属量(ppb)				保存安定性
		Cr	Fe	Cu	Zn	
処理前 RBisN-1	—	126	465	912	100	不良
実施例 13	酸洗浄	18	20	74	10	良好
実施例 15	中空糸膜ナイロン フィルター	8	8	18	14	良好
実施例 16	P E フィルター	112	102	270	90	可
実施例 17	中空糸膜ナイロン フィルター	13	12	24	10	良好
実施例 18	ゼータ電位 フィルター	15	11	24	6	良好
実施例 19	ゼータ電位 フィルター	13	18	30	12	良好
実施例 25	酸洗浄/ イオン交換フィルター/ P Eフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例 26	酸洗浄/ 中空糸膜ナイロンフィルター/ P Eフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例 1	水洗浄	101	310	641	94	不良
処理前 RBisN-2	—	109	365	865	195	不良
実施例 14	酸洗浄	24	24	52	18	良好
実施例 20	中空糸膜ナイロン フィルター	10	10	29	13	良好
実施例 21	P E フィルター	93	146	355	132	可
実施例 22	中空糸膜ナイロン フィルター	10	12	35	8	良好
実施例 23	ゼータ電位 フィルター	12	20	24	5	良好
実施例 24	ゼータ電位 フィルター	1.0	>99	3	97	良好
実施例 27	酸洗浄/ イオン交換フィルター/ P Eフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
実施例 28	酸洗浄/ 中空糸膜ナイロンフィルター/ P Eフィルター併用	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	良好
参考例 2	水洗浄	90	242	530	185	不良

[0640] 表 3 B に示すように、各種精製方法によって、酸化剤に由来する金属を低減することにより、本実施形態における樹脂溶液の保存安定性が良好となる

ことが確認された。

特に酸洗浄方法とイオン交換フィルター或いはナイロンフィルターを使用することで、イオン性の金属を効果的に低減し、高精細な高密度ポリエチレン製の微粒子除去フィルターを併用することで、劇的な金属除去効果を得ることができる。

[0641] [実施例群3：実施例29～35、比較例3]

＜耐熱性及びレジスト性能＞

合成実施例1～6及び比較合成例1で得られた樹脂を用いて、下記の耐熱性試験及びレジスト性能評価を行った結果を表4Bに示す。

[0642] (レジスト組成物の調製)

上述で合成した各樹脂を用いて、表4Bに示す配合でレジスト組成物を調製した。なお、表4B中のレジスト組成物の各成分のうち、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(E)及び溶媒については、以下のものを用いた。

酸発生剤(C)

P-1：トリフェニルベンゼンスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート(みどり化学(株))

酸架橋剤(G)

C-1：ニカラックMW-100LM(三和ケミカル(株))

酸拡散制御剤(E)

Q-1：トリオクチルアミン(東京化成工業(株))

溶媒

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル(東京化成工業(株))

[0643] (レジスト組成物のレジスト性能の評価方法)

均一なレジスト組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110℃のオーブン中で露光前ベーク(PB)して、厚さ60nmのレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、電子線描画装置(ELS-7500、(株)エリオニクス社製)を用いて、50nm間隔の1:1のライ

ンアンドスペース設定の電子線を照射した。当該照射後に、レジスト膜を、それぞれ所定の温度で、90秒間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）2.38質量%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンについて、ラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製S-4800）により観察し、レジスト組成物の電子線照射による反応性を評価した。

[0644] [表4B]

	樹脂	レジスト組成					レジスト性能評価
		樹脂 [g]	P-1 [g]	C-1 [g]	Q-1 [g]	S-1 [g]	
実施例29	RBisN-1	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例30	RBisN-2	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例31	RBisN-3	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例32	RBisN-4	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例33	RBisN-5	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例34	RBisN-6	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	良好
実施例35	RBisN-1	1.0	0.3	0.3	0	50.0	良好
比較例3	NBisN-2	1.0	0.3	0.3	0.03	50.0	不良

[0645] レジストパターン評価については、実施例29～実施例35では5nm間隔の1:1のラインアンドスペース設定の電子線を照射することにより、良好なレジストパターンを得た。なお、ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が5nm未満を良好とした。一方、比較例3では良好なレジストパターンを得ることはできなかった。

[0646] このように本実施形態の要件を満たす樹脂を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例3の樹脂（NBisN-2）に比べて、耐熱性が高く、また良好なレジストパターン形状を付与できる。上述の本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した樹脂以外についても同様の効果を示す。

[0647] [実施例群3：実施例36～41、比較例4]

（感放射線性組成物の調製）

下記表 5 B に記載の成分を調合し、均一溶液としたのち、得られた均一溶液を、孔径 0.1 μm のテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、感放射線性組成物を調製した。調製した各々の感放射線性組成物について以下の評価を行った。

[0648] [表5B]

	組成		
	成分 (A) [g]	光活性化化合物 (B) [g]	溶媒 [g]
実施例 36	RB i s N-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 37	RB i s N-2 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 38	RB i s N-3 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 39	RB i s N-4 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 40	RB i s N-5 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
実施例 41	RB i s N-6 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0
比較例 4	PHS-1 0.5	B-1 1.5	S-1 30.0

[0649] なお、比較例 4 におけるレジスト基材（成分 (A)）として、次のものを用いた。

PHS-1：ポリヒドロキシスチレン Mw=8000（シグマアルドリッチ社）

また、光活性化化合物（B）として、次のものを用いた。

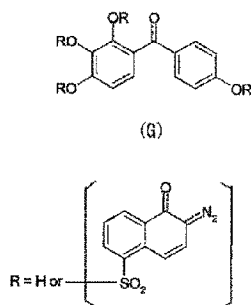
B-1：下記化学構造式（C-G）のナフトキノンジアジド系感光剤（製品名「4NT-300」、東洋合成工業（株））

さらに、溶媒として、次のものを用いた。

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成工業（株））

[0650]

[化74]



[0651] <感放射線性組成物のレジスト性能の評価>

上述で得られた感放射線性組成物を清浄なシリコンウェハー上に回転塗布した後、110℃のオーブン中で露光前ベーク（PB）して、厚さ200nmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対して、紫外線露光装置（ミカサ製マスクアライナMA-10）を用いて紫外線を露光した。紫外線ランプは超高圧水銀ランプ（相対強度比はg線：h線：i線：j線＝100：80：90：60）を使用した。照射後に、レジスト膜を、110℃で90秒間加熱し、TMAH2.38質量%アルカリ現像液に60秒間浸漬して現像を行った。その後、レジスト膜を、超純水で30秒間洗浄し、乾燥して、5μmのポジ型のレジストパターンを形成した。

[0652] 形成されたレジストパターンにおいて、得られたラインアンドスペースを走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製「S-4800」）により観察した。ラインエッジラフネスはパターンの凹凸が5nm未満を良好とした。

[0653] 実施例36～実施例41における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5μmの良好なレジストパターンを得ることができた。また、そのパターンのラフネスも小さく良好であった。

[0654] 一方、比較例4における感放射線性組成物を用いた場合は、解像度5μmの良好なレジストパターンを得ることができた。しかしながら、そのパターンのラフネスは大きく不良であった。

[0655] 上述のように、実施例36～実施例41における感放射線性組成物は、比較例4における感放射線性組成物に比べて、ラフネスが小さく、かつ良好な

形状のレジストパターンを形成することができることがわかった。上述の本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載した以外の感放射線性組成物も同様の効果を示す。

[0656] なお、合成実施例 1～合成実施例 6 で得られた樹脂は、比較的到低分子量で低粘度であることから、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成材料は埋め込み特性や膜表面の平坦性が比較的に有利に高められ得ると評価された。また、熱分解温度はいずれも 150℃以上（評価 A）であり、高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用できると評価された。これらの点を確認するべく、下層膜用途を想定し、以下の評価を行った。

[0657] [実施例群 3：実施例 42～48、比較例 5～6]

（リソグラフィー用下層膜形成用組成物の調製）

表 6 B に示す組成となるように、リソグラフィー用下層膜形成用組成物を調製した。つぎに、これらのリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で 60 秒間、さらに 400℃で 120 秒間ベークして、膜厚 200 nm の下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

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

架橋剤：三和ケミカル社製「ニカラック MX 270」（ニカラック）

有機溶媒：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（PGMEA）

[0658] つぎに、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表 6 B に示す。なお、評価方法の詳細は後述する。

[0659] <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

A r ガス流量 : C F 4 ガス流量 : O 2 ガス流量 = 5 0 : 5 : 5 (s c c m)

[0660] <エッチング耐性の評価>

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。まず、ノボラック（群栄化学社製「P S M 4 3 5 7」）を用いること以外は、前記条件と同様にしてノボラックの下層膜を作製した。このノボラックの下層膜を対象として、前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。

[0661] つぎに、実施例 4 2 ～ 4 8 と比較例 5 ～ 6 の下層膜について、前記エッチング試験を同様に行い、エッチングレートを測定した。ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準で各実施例及び比較例の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、- 2 0 % 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、- 2 0 % 以上 0 % 以下

C : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、+ 0 % 超

[0662]

[表6B]

	樹脂 (質量部)	溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性
実施例 4 2	RB i s N-1 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 3	RB i s N-2 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 4	RB i s N-3 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 5	RB i s N-4 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 6	RB i s N-5 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 7	RB i s N-6 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	A
実施例 4 8	RB i s N-1 (1 0)	シクロヘキサノ ン/PGMEA (8 1/9)	—	ニカラック (0. 5)	A
比較例 5	CR-1 (比較合成例 2) (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	C
比較例 6	NB i s N-2 (1 0)	PGMEA (9 0)	DTDP I (0. 5)	ニカラック (0. 5)	B

[0663] 実施例 4 2～4 8 では、ノボラックの下層膜及び比較例 5～6 の樹脂に比べて優れたエッチングレートが発揮されることがわかった。一方、比較例 5 或いは比較例 6 の樹脂では、ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが同等或いは劣ることがわかった。

[0664] [実施例群 3：実施例 4 9～5 5、比較例 7]

つぎに、実施例 4 2～実施例 4 8、比較例 5 で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚 8 0 n m の 6 0 n m ラインアンドスペースの S i O₂ 基板上に塗布して、2 4 0℃で 6 0 秒間ベークすることにより 9 0 n m 下層膜を形成した。

[0665] (埋め込み性の評価)

埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。前記条件で得られた膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、埋め込み性を評価した。評価結果を表 7 B に示す。

[0666] [評価基準]

A：6 0 n m ラインアンドスペースの S i O₂ 基板の凹凸部分に欠陥無く下層膜が埋め込まれている。

C : 60 nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥があり下層膜が埋め込まれていない。

[0667] [表7B]

	リソグラフィー用 下層膜形成用組成物	埋め込み性
実施例49	実施例42	A
実施例50	実施例43	Λ
実施例51	実施例44	A
実施例52	実施例45	A
実施例53	実施例46	A
実施例54	実施例47	Λ
実施例55	実施例48	Λ
比較例7	比較例5	C

[0668] 実施例49～55では、埋め込み性が良好であることがわかった。一方、比較例7では、SiO₂基板の凹凸部分に欠陥が見られ埋め込み性が劣ることがわかった。

[0669] [実施例群3：実施例56～62]

つぎに、実施例42～48で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚300 nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間バークすることにより、膜厚85 nmの下層膜を形成した。

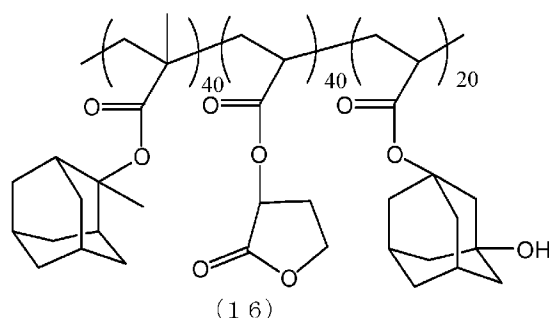
この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間バークすることにより、膜厚140 nmのフォトリソレジスト層を形成した。

[0670] なお、ArFレジスト溶液としては、下記式(16)の化合物：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものをを用いた。

[0671] 下記式(16)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15 g、メタクリロイルオキシγ-ブチロラクトン3.00 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08 g、アゾビスイソブチロニトリル0.38 gを、テ

トラヒドロフラン 80 mL に溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を 63℃ に保持して、22 時間重合させた後、反応溶液を 400 mL の n-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下 40℃ で一晩乾燥させて下記式 (16) で表される化合物を得た。

[0672] [化75]



(式 (16) 中、40、40、20 とあるのは、各繰り返し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。)

[0673] ついで、電子線描画装置 (エリオニクス社製; ELS-7500, 50 keV) を用いて、フォトリソスト層を露光し、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。

[0674] [実施例群 3 : 比較例 8]

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例 56 と同様にしてフォトリソスト層を SiO₂ 基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0675] <レジストパターンの評価>

実施例 56 ~ 62 及び比較例 8 のそれぞれについて、得られた 45 nmL / S (1 : 1) 及び 80 nmL / S (1 : 1) のレジストパターンの形状を (株) 日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを「良好」とし、そうでないものを「不良」として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れが無く、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 8 B に示す。

[0676] [表8B]

	リソグラフィー用下層膜形成用組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	現像後のレジストパターン形状
実施例 5 6	実施例 4 2	4 5	1 0	良好
実施例 5 7	実施例 4 3	4 5	1 0	良好
実施例 5 8	実施例 4 4	4 5	1 0	良好
実施例 5 9	実施例 4 5	4 5	1 0	良好
実施例 6 0	実施例 4 6	4 5	1 0	良好
実施例 6 1	実施例 4 7	4 5	1 0	良好
実施例 6 2	実施例 4 8	4 5	1 0	良好
比較例 8	なし	8 1	2 5	不良

[0677] 表 8 B から明らかなように、実施例 5 6 ～ 6 2 におけるレジストパターンは、比較例 8 に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例 4 2 ～ 4 8 におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0678] [実施例群 3：実施例 6 3]

実施例 4 2 で調製したリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚 3 0 0 nm の SiO_2 基板上に塗布して、2 4 0 °C で 6 0 秒間、さらに 4 0 0 °C で 1 2 0 秒間ベークすることにより、膜厚 9 0 nm の下層膜を形成した。この下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、2 0 0 °C で 6 0 秒間ベークすることにより、膜厚 3 5 nm の中間層膜を形成した。さらに、この中間層膜上に、前記 Ar F 用レジスト溶液を塗布し、1 3 0 °C で 6 0 秒間ベークすることにより、膜厚 1 5 0 nm のフォトリソレジスト層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開 2 0 0 7 - 2 2 6 1 7 0 号公報＜合成例 1＞に記載の珪素原子含有ポリマー（ポリマー 1）を用いた。

[0679] ついで、電子線描画装置（エリオニクス社製；「ELS-7500, 50

k e V」) を用いて、フォトリソスト層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク (P E B) し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 水溶液で60秒間現像することにより、45nmL/S (1:1) のポジ型のレジストパターンを得た。

[0680] その後、サムコインターナショナル社製「R I E - 1 0 N R」を用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜 (S O G) のドライエッチング加工を行い、続いて、得られた珪素含有中間層膜パターンをマスクにした下層膜のドライエッチング加工と、得られた下層膜パターンをマスクにしたS i O 2膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0681] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

・レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件

出力: 50W

圧力: 20Pa

時間: 1min

エッチングガス

A r ガス流量: C F 4 ガス流量: O 2 ガス流量=50:8:2 (s c c m)

・レジスト中間膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件

出力: 50W

圧力: 20Pa

時間: 2min

エッチングガス

A r ガス流量: C F 4 ガス流量: O 2 ガス流量=50:5:5 (s c c m)

・レジスト下層膜パターンのS i O 2膜へのエッチング条件

出力: 50W

圧力: 20Pa

時間: 2min

エッチングガス

A r ガス流量 : C 5 F 1 2 ガス流量 : C 2 F 6 ガス流量 : O 2 ガス流量

= 5 0 : 4 : 3 : 1 (s c c m)

[0682] <パターン形状の評価>

上述のようにして得られた実施例 6 3 のパターン断面（エッチング後の S i O 2 膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察したところ、本発明の下層膜を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後の S i O 2 膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0683] <樹脂膜（樹脂単独膜）の特性評価>

<樹脂膜の作製>

[実施例群 3 : 実施例 A 0 1]

溶媒として P G M E A を用い、合成実施例 1 の樹脂 R B i s N - 1 を溶解して固形分濃度 1 0 質量%の樹脂溶液を調製した（実施例 A 0 1 の樹脂溶液）。

調製した樹脂溶液を、スピncóuter L i t h i u s P r o（東京エレクトロン社製）を用いて 1 2 インチシリコンウエハ上に成膜し、2 0 0 n m の膜厚となるように回転数を調整しながら成膜後、ベーク温度を 2 5 0 ° C 1 分の条件でベーク処理して合成実施例 1 の樹脂からなる膜を積層した基板を作製した。作製した基板を更に高温処理可能なホットプレートを使用し、3 5 0 ° C 1 分間の条件でベークすることで硬化した樹脂膜を得た。この際、得られた硬化した樹脂膜を P G M E A 槽に 1 分間浸漬する前後の膜厚変化が 3 % 以下であれば、硬化したと判断した。硬化が不十分と判断される場合は硬化温度を 5 0 ° C ずつ変更して硬化する温度を調査し、硬化する温度範囲の中で一番温度が低い条件で硬化するベーク処理を行った。

[0684] <光学特性値評価>

作製した樹脂膜について、「分光エリプソメトリー V U V - V A S E」（

J. A. Woollam社製）を用いて光学特性値（光学定数として、屈折率 n と、消衰係数 k ）の評価を行った。

[0685] [実施例群3：実施例A02～A06及び比較例A01]

使用した樹脂をRBisN-1から表9Bに示す樹脂に変更したこと以外は実施例A01と同様にして樹脂膜を作製し、光学特性値評価を実施した。

[評価基準] 屈折率 n

A：1.4以上

C：1.4未満

[評価基準] 消衰係数 k

A：0.5未満

C：0.5以上

[0686] [表9B]

	使用した樹脂	光学特性値	
		n	k
実施例A01	RBisN-1	Δ	Δ
実施例A02	RBisN-2	Δ	Δ
実施例A03	RBisN-3	Δ	Δ
実施例A04	RBisN-4	Δ	Δ
実施例A05	RBisN-5	Δ	Δ
実施例A06	RBisN-6	Δ	Δ
比較例A01	CR-1（比較合成例2）	C	C

[0687] 実施例A01～A06の結果から、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物によりArF露光で使用する波長193nmにおける n 値が高く k 値の低い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0688] <硬化膜の耐熱性評価>

[実施例群3：実施例B01]

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

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

〔評価基準〕

A：膜厚変化率が、10％未満

B：膜厚変化率が、10％以上15％未満

C：膜厚変化率が、15％超

[0689] 〔実施例群3：実施例B02～実施例B06、比較例B01～比較例B02〕

使用した樹脂をRBisN-1から表10Bに示す樹脂に変更したこと以外は実施例B01と同様にして耐熱性評価を実施した。

[0690] [表10B]

	使用した樹脂	硬化膜耐熱性	膜厚変化率％
		450℃	550℃
実施例B01	RBisN-1	△	△
実施例B02	RBisN-2	△	△
実施例B03	RBisN-3	A	A
実施例B04	RBisN-4	△	△
実施例B05	RBisN-5	△	△
実施例B06	RBisN-6	△	△
比較例B01	CR-1（比較合成例2）	C	C
比較例B02	NBisN-2	B	B

[0691] 実施例B01～B06の結果から、比較例B01及びB02に比して、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む膜形成用組成物により550℃の温度においても膜厚変化が少ない耐熱性の高い樹脂膜を形成できることがわかった。

[0692] 〔実施例群3：実施例C01〕

＜PE-CVD成膜評価＞

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜上に、成膜装置「TELINDY」（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてT

EOS（テトラエチルシロキサン）を使用し、基板温度300℃にて膜厚70nmの酸化シリコン膜の成膜を行った。

作製した酸化シリコン膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

（基準）

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 100個
- D 100個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 1000個
- E 1000個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 5000個
- F 5000個 $<$ 欠陥数

[0693] <SiN膜評価>

前記と同様の方法により12インチシリコンウエハ上に100nmの厚みで熱酸化処理されたシリコン酸化膜を有する基板上に作製した硬化膜上に、成膜装置「TELINDY」（東京エレクトロン社製）を用い、原料としてSiH₄（モノシラン）、アンモニアを使用し、基板温度350℃にて膜厚40nm、屈折率1.94、膜応力-54MPaのSiN膜の成膜を行った。

作製したSiN膜を積層した硬化膜付きウエハについて、更に欠陥検査装置「SP5」（KLA-tencor社製）を用いて欠陥検査を行い、21nm以上となる欠陥の個数を指標として、下記基準に従い、成膜した酸化膜の欠陥数の評価を行った。

（基準）

- A 欠陥数 $\leq$ 20個
- B 20個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 50個
- C 50個 $<$ 欠陥数 $\leq$ 100個

D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個

E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個

F 5000個 < 欠陥数

[0694] [実施例群3：実施例C02～C6、比較例C01～比較例C02]

使用した樹脂をRBisN-1から表11Bに示す樹脂に変更したこと以外は実施例C01と同様にして膜の欠陥評価を実施した。

[0695] [表11B]

	使用した樹脂	PE-CVD 欠陥評価	
		酸化膜	SiN膜
実施例C01	RBisN-1	B	B
実施例C02	RBisN-2	B	B
実施例C03	RBisN-3	B	B
実施例C04	RBisN-4	B	B
実施例C05	RBisN-5	B	B
実施例C06	RBisN-6	B	B
比較例C01	CR-1（比較合成例2）	F	F
比較例C02	NBisN-2	E	E

[0696] 実施例C01～C06の樹脂膜上に形成されたシリコン酸化膜又はSiN膜は21nm以上となる欠陥の個数が50個以下（B評価以上）であり、比較例C01又はC02の欠陥の個数に比べ、少なくなることが示された。

[0697] [実施例群3：実施例D01]

<高温処理後のエッチング評価>

12インチシリコンウエハに熱酸化処理を実施し、得られたシリコン酸化膜を有する基板上に、実施例A01と同様の方法により、実施例A01の樹脂溶液を用いて100nmの厚みで樹脂膜を作製した。当該樹脂膜に対して、更に窒素雰囲気下で高温処理可能なホットプレートにより600℃4分間の条件で加熱によるアニーリング処理を行い、アニーリングされた樹脂膜が積層されたウエハを作製した。作製したアニーリングされた樹脂膜を削り出し、元素分析により炭素含有率を求めた。

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

ついて、更に窒素雰囲気下で600℃4分間の条件で加熱によりアニーリングされた樹脂膜を形成したのち、該基板をエッチング装置「TELUS」（東京エレクトロン社製）を用い、エッチングガスとしてCF₄/Arを用いた条件、及びCl₂/Arを用いた条件でエッチング処理を行い、エッチングレートの評価を行った。エッチングレートの評価はリファレンスとして日本化薬社製のフォトリソグ「SU8 3000」を250℃1分間アニーリング処理して作製した200nm膜厚の樹脂膜を用い、SU8に対するエッチングレートの速度比を相対値として求めて、下記評価基準に従って、評価した。

[評価基準]

A：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%未満

B：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、-20%以上0%以下

C：SU8 3000の樹脂膜に比べてエッチングレートが、+0%超

[0698] [実施例群3：実施例D02～D06、比較例D01～比較例D02]

使用した樹脂をRBisN-1から表12Bに示す樹脂に変更したこと以外は実施例D01と同様にしてエッチングレート評価を実施した。

[0699] [表12B]

	使用した樹脂	炭素含有率 (%)	エッチングレート評価 (相対値)	
			CF ₄ /Ar	Cl ₂ /Ar
実施例D01	RBisN-1	A	A	A
実施例D02	RBisN-2	A	A	A
実施例D03	RBisN-3	A	A	A
実施例D04	RBisN-4	A	A	A
実施例D05	RBisN-5	A	A	A
実施例D06	RBisN-6	A	A	A
比較例D01	CR-1 (比較合成例2)	B	B	B
比較例D02	NBisN-2	B	B	B

[0700] 実施例D01～D06の結果から、比較例D01及びD02に比して、本実施形態の多環ポリフェノール樹脂を含む組成物を用いた場合、高温処理後

のエッチング耐性に優れた樹脂膜を形成できることがわかった。

[0701] [精製処理前後の欠陥評価]

＜積層膜でのエッチング欠陥評価＞

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

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

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

作製したエッチングウエハを欠陥検査装置「SP5」（KLATENCOR社製）にて19nm以上の欠陥数を測定し、下記基準に従い、積層膜でのエッチング処理による欠陥評価として実施した。

（基準）

- A 欠陥数 ≤ 20個
- B 20個 < 欠陥数 ≤ 50個
- C 50個 < 欠陥数 ≤ 100個
- D 100個 < 欠陥数 ≤ 1000個
- E 1000個 < 欠陥数 ≤ 5000個
- F 5000個 < 欠陥数

[0702] [実施例群3：実施例E01] RBisN-1の酸による精製

1000 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例1で得られたRBisN-1をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を150 g仕込み、攪拌しながら80℃まで加熱した。ついで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分間静置し、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200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisN-1のPGMEA溶液を得た。調製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3 nmのUPFフィルターにより0.5 MPaの条件で濾過した溶液サンプルを作製した。

当該精製処理前後の各々の溶液サンプルについて、上述のようにウエハ上に樹脂膜を成膜し、樹脂膜をエッチングにより基板側に転写したのち、積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0703] [実施例群3：実施例E02] RBisN-2の酸による精製

1000 mL容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例2で得られたRBisN-2をPGMEAに溶解させた溶液（10質量%）を140 g仕込み、攪拌しながら60℃まで加熱した。ついで、稀酸水溶液（pH1.3）37.5 gを加え、5分間攪拌後、30分間静置した。これにより油相と水相とに分離したのち、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37.5 gを仕込み、5分間攪拌後、30分間静置し、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200 hPa以下に減圧することで、残留水分及びPGMEAを濃縮留去した。その後、ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisN-2のPGMEA溶液を得た。調製した多環ポリフェノール

樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径 3 nm の U P E フィルターにより 0.5 MPa の条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例 E 0 1 と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0704] [実施例群 3 : 実施例 E 0 3] フィルター通液による精製

クラス 1 0 0 0 のクリーンブース内にて、1 0 0 0 mL 容量の四つ口フラスコ（底抜き型）に、合成実施例 1 で得られた樹脂（R B i s N - 1）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）に溶解させた濃度 1 0 質量%の溶液を 5 0 0 g 仕込み、続いて釜内部の空気を減圧除去した後、窒素ガスを導入して大気圧まで戻し、窒素ガスを毎分 1 0 0 mL で通気下、内部の酸素濃度を 1 % 未満に調整した後、攪拌しながら 3 0 °C まで加熱した。底抜きバルブから前記溶液を抜き出し、フッ素樹脂製の耐圧チューブを經由してダイヤフラムポンプで毎分 1 0 0 mL の流量で公称孔径が 0.01 μ m のナイロン製中空糸膜フィルター（キッツマイクロフィルター（株）製、商品名：ポリフィックスナイロンシリーズ）に濾過圧が 0.5 MPa の条件となるように加圧濾過にて通液した。濾過後の樹脂溶液を E L グレードの P G M E A（関東化学社製試薬）で希釈し、1 0 質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減された R B i s N - 1 の P G M E A 溶液を得た。調製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径 3 nm の U P E フィルターにより 0.5 MPa の条件で濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例 E 0 1 と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。なお、酸素濃度はアズワン（株）製の酸素濃度計「O M - 2 5 M F 1 0」により測定した（以下も同様）。

[0705] [実施例群 3 : 実施例 E 0 4]

フィルターによる精製工程として、日本ポール社製の「I O N K L E E N」、日本ポール社製のナイロンフィルター、更に日本インテグリス社製の公称孔径 3 nm の U P E フィルターをこの順番に直列に接続し、フィルターラインとして構築した。0.1 μ m のナイロン製中空糸膜フィルターの代わりに、作製したフィルターラインを使用した以外は、実施例 E 0 3 と同様にし

て濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過により通液した。ELグレードのPGMEA（関東化学社製試薬）で希釈し、10質量%に濃度調整を行うことにより、金属含有量の低減されたRBisN-1のPGMEA溶液を得た。調製した多環ポリフェノール樹脂溶液を日本インテグリス社製の公称孔径3 nmのUPFフィルターにより濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0706] [実施例群3：実施例E05]

実施例E01で作製した溶液サンプルを、さらに実施例E04で作製したフィルターラインを使用して濾過圧が0.5 MPaの条件となるように加圧濾過した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0707] [実施例群3：実施例E06]

合成実施例2で合成したRBisN-2について、実施例E05と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[0708] [実施例群3：実施例E07]

合成実施例3で合成したRBisN-3について、実施例E05と同様の方法により精製した溶液サンプルを作製した後、実施例E01と同様に積層膜でのエッチング欠陥評価を実施した。

[表13B]

	使用した樹脂	PE-CVD 欠陥評価	
		精製処理前	精製処理後
実施例E01	RBisN-1	B	A
実施例E02	RBisN-2	B	Λ
実施例E03	RBisN-1	B	Λ
実施例E04	RBisN-1	B	A
実施例E05	RBisN-1	B	A
実施例E06	RBisN-2	B	Λ
実施例E07	RBisN-3	B	Λ

[0709] 実施例E01～E07の結果から、精製処理後の多環ポリフェノール樹脂

を用いた場合、精製処理前の多環ポリフェノール樹脂を用いた場合に比して、さらに、得られる樹脂膜の品質が向上していることがわかった。

[0710] [実施例群3：実施例64～70，比較例9]

前記の各実施例42～28及び比較例5で調製したリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液と同組成の光学部材形成用組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、260℃で300秒間ベークすることにより、膜厚100nmの光学部材用の膜を形成した。

ついで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製の真空紫外域多入射角分光エリプソメーター「VUV-VASE」を用いて、633nmの波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。評価結果を表14Bに示す。

[0711] [屈折率の評価基準]

A：屈折率が1.65以上

C：屈折率が1.65未満

[0712] [透明性の評価基準]

A：吸光定数が0.03未満

C：吸光定数が0.03以上

[0713] [表14B]

	光学部材形成用組成物	屈折率	透明性
実施例64	実施例42と同組成	A	A
実施例65	実施例43と同組成	A	A
実施例66	実施例44と同組成	A	A
実施例67	実施例45と同組成	A	A
実施例68	実施例46と同組成	A	A
実施例69	実施例47と同組成	A	A
実施例70	実施例48と同組成	A	A
比較例9	比較例5と同組成	C	C

[0714] 実施例64～70の光学部材形成用組成物では、屈折率が高いのみならず、吸光係数が低く、透明性に優れることが分かった。一方で、比較例9の組成物は光学部材としての性能に劣ることが分かった。

[0715] 各々2020年07月15日に出願された、日本国特許出願2020-121288号の開示、日本国特許出願2020-121595号の開示、及

び、日本国特許出願 2020-121615 の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

産業上の利用可能性

- [0716] 本発明は、特定の骨格を有する芳香族ヒドロキシ化合物同士が架橋基を介さずに連結してなる、すなわち、芳香環が直接結合によって連結してなる、新規な多環ポリフェノール樹脂を提供するものである。かかる多環ポリフェノール樹脂は耐熱性、耐エッチング性、熱フロー性、溶媒溶解性などに優れており、とりわけ耐熱性、耐エッチング性に優れており、半導体用のコーティング剤、レジスト用材料、半導体下層膜形成材料として使用可能である。
- [0717] また本発明は、光学部材、フォトレジストの成分や、電気・電子部品用材料の樹脂原料、光硬化性樹脂等の硬化性樹脂原料、構造用材料の樹脂原料、又は樹脂硬化剤等に用いることのできる組成物として、産業上の利用可能性を有する。

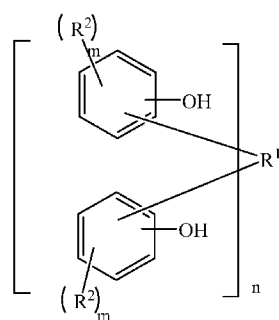
請求の範囲

[請求項1]

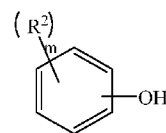
式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂、又は、下記式(C-1A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含む多環ポリフェノール樹脂であって、

前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、多環ポリフェノール樹脂。

[化1]



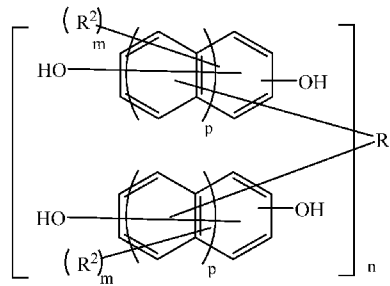
(1A)



(1B)

(式(1A)中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシル基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～3の整数である。 n は1～4の整数である。また、式(1B)中、 R^2 及び m は前記式(1A)において説明したものと同義である。)

[化2]



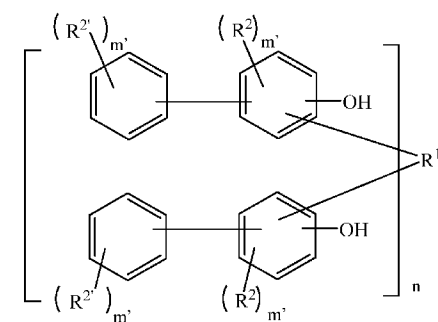
(C-1A)

(式(C-1A)中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～9の整数である。 n は1～4の整数であり、 p は各々独立して0～3の整数である。)

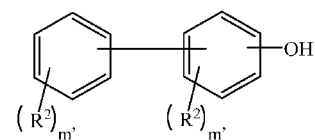
[請求項2]

前記式(1A)及び式(1B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、それぞれ、式(2A)及び式(2B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項1に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化3]



(2A)



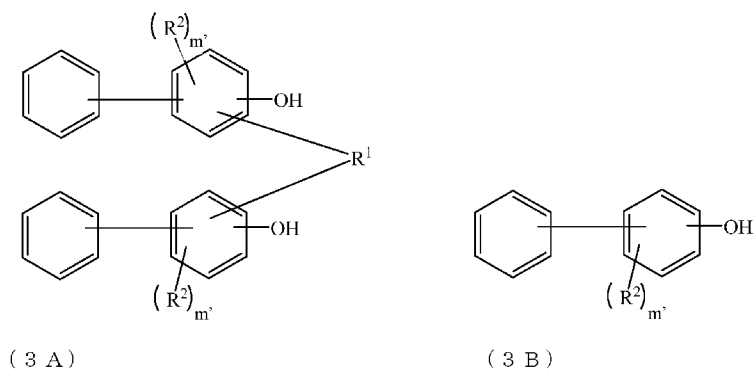
(2B)

(式(2A)中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシ基であり、 m' は各々独立して0～3の整数であり、 R^1 、 R^2 及び n は前記式(1A)において説明したものと同義である。式(2B)中、 $R^{2'}$ は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基又はカルボキシ基であり、 R^2 、 m 及び m' は前記式(1B)において説明したものと同義である。)

[請求項3]

前記式(2A)及び式(2B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、それぞれ、式(3A)及び式(3B)で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項2に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化4]



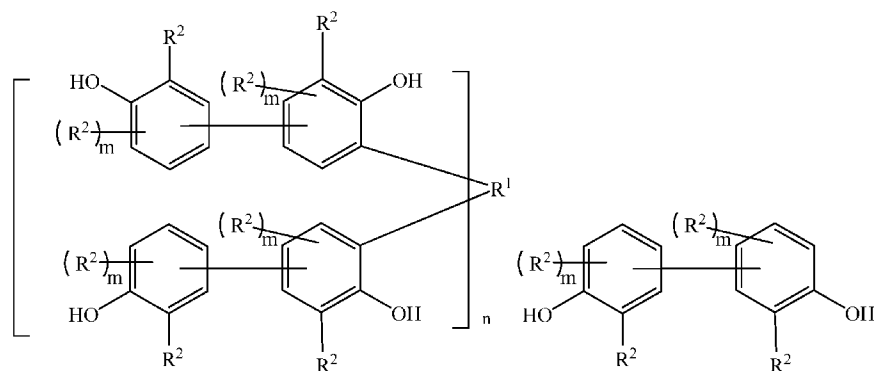
(式(3A)中、 R^1 、 R^2 及び m' は前記式(2A)において説明したものと同義である。式(3B)中、 R^2 及び m' は前記式(2B)において説明したものと同義である。)

[請求項4]

下記式(D-1A)及び式(D-2A)で表される芳香族ヒドロキシ化合物で構成される群から選ばれる少なくとも1種のモノマー由来の繰り返し単位を有する多環ポリフェノール樹脂であって、

前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結している、請求項1に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化5]



(D-1A)

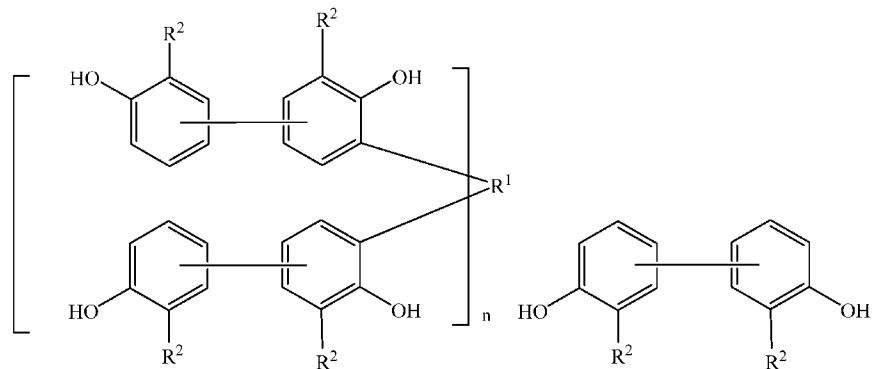
(D-2A)

(式(D-1A)中、 R^1 は炭素数1～60の $2n$ 価の基又は単結合であり、 R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～40のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～40のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ニトロ基、複素環基、カルボキシ基又は水酸基であり、 m は各々独立して0～3の整数であ

り、 n は 1 ～ 4 の整数である。式 (D-2A) 中、 R^2 及び m は前記式 (D-1A) において説明したものと同義である。)

[請求項5] 前記式 (D-1A) 及び式 (D-2A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、各々式 (D-1) 及び式 (D-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項4に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化6]



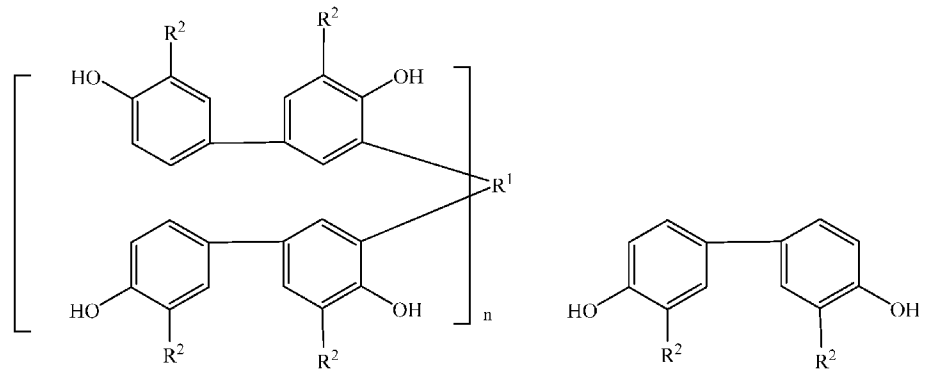
(D-1)

(D-2)

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

[請求項6] 前記式 (D-1) 及び式 (D-2) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (D-1-1) 及び式 (D-2-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項5に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化7]



(D-1-1)

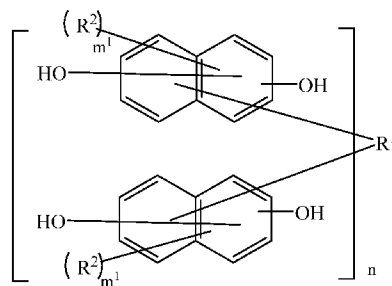
(D-2-1)

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

[請求項7]

前記式 (C-1A) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (C-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項 1 に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化8]



(C-1)

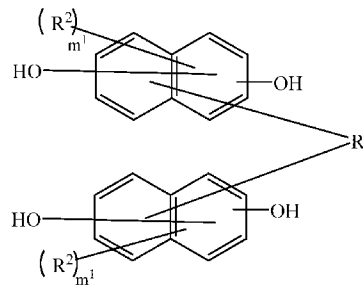
(式 (C-1) 中、 R^1 、 R^2 、及び n は前記式 (C-1A) において説明したものと同義である。 m^1 は各々独立して 0~5 の整数である。)

[請求項8]

前記式 (C-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物が、下記式 (

C-1-1) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項 7 に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[化9]



(C-1-1)

- [請求項9] 架橋反応性のある化合物に由来する変性部分をさらに有する、請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項10] 他の繰り返し単位として、フェノール性水酸基が縮合することにより形成されるエーテル結合を有する繰り返し単位を含む、請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項11] 前記エーテル結合の樹脂全体に対する割合が 0.01～99 モル%である、請求項 10 に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項12] 異なる二種以上の、芳香族ヒドロキシ化合物由来の繰り返し単位を含む請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項13] 重量平均分子量が 400～100000 である、請求項 1～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項14] 1-メトキシ-2-プロパノール及び／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に対する溶解度が 1 質量%以上である、請求項 1～請求項 13 のいずれか 1 項に記載の多環ポリフェノール樹脂。
- [請求項15] プロピレングリコールモノメチルエーテル、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に対する溶解度が 1 質量

%以上である、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項16] 前記 R^1 が、 R^A-R^B で表される基であり、ここで、当該 R^A はメチン基であり、当該 R^B は置換基を有していてもよい炭素数が6～40のアリール基である、請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂。

[請求項17] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂を含む、組成物。

[請求項18] 溶媒をさらに含む、請求項17に記載の組成物。

[請求項19] 前記溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル及びヒドロキシイソ酪酸メチルで構成される群から選ばれる1種以上を含む、請求項18に記載の組成物。

[請求項20] 不純物金属の含有量が金属種毎に500ppb未満である、請求項17～請求項19のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項21] 前記不純物金属が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項20に記載の組成物。

[請求項22] 前記不純物金属の含有量が、1ppb以下である、請求項20又は請求項21に記載の組成物。

[請求項23] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂を製造するための方法であって、

1種又は2種以上の前記芳香族ヒドロキシ化合物を酸化剤の存在下で重合させる工程を含む、多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

[請求項24] 前記酸化剤が、銅、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、クロム、ニッケル、スズ、鉛、銀及びパラジウムで構成される群から選択される少なくとも1種を含有する金属塩類又は金属錯体である、請求項23に記載の多環ポリフェノール樹脂の製造方法。

- [請求項25] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の多環ポリフェノール樹脂を含む、膜形成用組成物。
- [請求項26] 請求項25に記載の膜形成用組成物からなる、レジスト組成物。
- [請求項27] 溶媒、酸発生剤及び酸拡散制御剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、請求項26に記載のレジスト組成物。
- [請求項28] 請求項26又は請求項27に記載のレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、
形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、
露光した前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、
を含む、レジストパターン形成方法。
- [請求項29] 請求項25に記載の膜形成用組成物と、ジアゾナフトキノン光活性化化合物と、溶媒と、を含有する感放射線性組成物であって、
前記溶媒の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して20～99質量部であり、
前記溶媒以外の固形分の含有量が、前記感放射線性組成物の総量100質量部に対して1～80質量部である、感放射線性組成物。
- [請求項30] 請求項29に記載の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、
形成された前記レジスト膜の少なくとも一部を露光する工程と、
露光した前記レジスト膜を現像して、レジストパターンを形成する工程を含む、レジストパターン形成方法。
- [請求項31] 請求項25に記載の膜形成用組成物からなる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。
- [請求項32] 溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも1つをさらに含有する、請求項31に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

- [請求項33] 請求項3 1又は請求項3 2に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程を含む、リソグラフィー用下層膜の製造方法。
- [請求項34] 請求項3 1又は請求項3 2に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に、下層膜を形成する工程と、
前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程と、
前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程と、
を有する、レジストパターン形成方法。
- [請求項35] 請求項3 1又は請求項3 2に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて、基板上に下層膜を形成する工程と、
前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程と、
前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程と、
前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングして、中間層膜パターンを形成する工程と、
前記中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングして、下層膜パターンを形成する工程と、
前記下層膜パターンをエッチングマスクとして前記基板をエッチングして、前記基板にパターンを形成する工程と、
を有する、回路パターン形成方法。
- [請求項36] 請求項2 6に記載の膜形成用組成物からなる、光学部材形成用組成物。
- [請求項37] 溶媒、酸発生剤及び架橋剤で構成される群から選択される少なくとも

も 1 つをさらに含有する、請求項 3 6 に記載の光学部材形成用組成物
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/02(2006.01)i; **G03F 7/023**(2006.01)i; **G03F 7/038**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/11**(2006.01)i;
G03F 7/20(2006.01)i; **G03F 7/26**(2006.01)i

FI: C08G61/02; G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/038 601; G03F7/023 511; G03F7/26 511; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/023; G03F7/11; G03F7/039 601

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/02; G03F7/023; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-63499 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 29 February 2000 (2000-02-29) paragraphs [0052]-[0056], [0062]	1, 2, 7-23, 25, 36, 37
A		3-6, 24, 26-35
X	JP 2008-65081 A (JSR CORP.) 21 March 2008 (2008-03-21) paragraphs [0047], [0078]-[0080], [0082], [0100], [0101], [0116]-[0118], table 2, example 10, table 3, example 26	1-3, 7-37
A		4-6
A	WO 2013/024779 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 February 2013 (2013-02-21) claims 4-6, 8, 9	1-37

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1A) defined in claim 1

The inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1A) defined in claim 1 have the technical feature, wherein a polycyclic polyphenol resin has repetitive units derived from a monomer which is an aromatic hydroxy compound represented by formula (1A) defined in claim 1, and the repetitive units are linked by direct bonding of aromatic rings, and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1B) defined in claim 1

The inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1B) defined in claim 1 share the common technical feature, with the inventions classified as invention 1, wherein a polycyclic polyphenol resin has repetitive units derived from a monomer which is an aromatic hydroxy compound, and the repetitive units are linked by direct bonding of aromatic rings. However, the technical feature is well known (for example, see paragraph [0026] of JP 2009-114144 A, paragraph [0055] of JP 2000-63499 A and paragraph [0033] of JP 5-339347 A) and does not make a contribution over the prior art, and therefore the technical feature cannot be said to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Therefore, the inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1B) defined in claim 1 cannot be classified as invention 1.

The inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (1B) defined in claim 1 have the technical feature wherein a polycyclic polyphenol resin has repetitive units derived from a monomer which is an aromatic hydroxy compound represented by formula (1B) defined in claim 1, and the repetitive units are linked by direct bonding of aromatic rings, and thus are classified as invention 2.

(Invention 3) Inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (C-1A) defined in claim 1

The inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (C-1A) defined in claim 1 share the common technical feature, with the inventions classified as invention 1, wherein a polycyclic polyphenol resin has repetitive units derived from a monomer which is an aromatic hydroxy compound, and the repetitive units are linked by direct bonding of aromatic rings. However, the technical feature is well known (for example, see paragraph [0026] of JP 2009-114144 A, paragraph [0055] of JP 2000-63499 A and paragraph [0033] of JP 5-339347 A) and does not make a contribution over the prior art, and therefore the technical feature cannot be said to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Therefore, the inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (C-1A) defined in claim 1 cannot be classified as invention 1.

The inventions of the parts of claims 1-37 pertaining to formula (C-1A) defined in claim 1 have the technical feature wherein a polycyclic polyphenol resin contains repetitive units derived from an aromatic hydroxy compound represented by formula (C-1A) defined in claim 1, and the repetitive units are linked by direct bonding of aromatic rings, and thus are classified as invention 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026669**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026669

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2000-63499	A	29 February 2000	(Family: none)	
JP	2008-65081	A	21 March 2008	(Family: none)	
WO	2013/024779	A1	21 February 2013	US 2015/0090691	A1
				claims 4-6, 8, 9	
				EP 2743770	A1
				CN 103733136	A
				KR 10-2014-0066161	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/02(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i FI: C08G61/02; G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/038 601; G03F7/023 511; G03F7/26 511; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/023; G03F7/11; G03F7/039 601														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G61/02; G03F7/023; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2000-63499 A（アルプス電気株式会社）29.02.2000（2000-02-29） [0052] - [0056], [0062]</td> <td>1, 2, 7-23, 25, 36, 37 3-6, 24, 26-35</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2008-65081 A（JSR株式会社）21.03.2008（2008-03-21） [0047], [0078] - [0080], [0082], [0100], [0101], [0116] - [0118], [表2]の実施例10, [表3] の実施例26</td> <td>1-3, 7-37 4-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/024779 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.02.2013（2013-02-21） 請求項4-6, 8, 9</td> <td>1-37</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2000-63499 A（アルプス電気株式会社）29.02.2000（2000-02-29） [0052] - [0056], [0062]	1, 2, 7-23, 25, 36, 37 3-6, 24, 26-35	X A	JP 2008-65081 A（JSR株式会社）21.03.2008（2008-03-21） [0047], [0078] - [0080], [0082], [0100], [0101], [0116] - [0118], [表2]の実施例10, [表3] の実施例26	1-3, 7-37 4-6	A	WO 2013/024779 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.02.2013（2013-02-21） 請求項4-6, 8, 9	1-37
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X A	JP 2000-63499 A（アルプス電気株式会社）29.02.2000（2000-02-29） [0052] - [0056], [0062]	1, 2, 7-23, 25, 36, 37 3-6, 24, 26-35												
X A	JP 2008-65081 A（JSR株式会社）21.03.2008（2008-03-21） [0047], [0078] - [0080], [0082], [0100], [0101], [0116] - [0118], [表2]の実施例10, [表3] の実施例26	1-3, 7-37 4-6												
A	WO 2013/024779 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.02.2013（2013-02-21） 請求項4-6, 8, 9	1-37												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献														
国際調査を完了した日 13.09.2021		国際調査報告の発送日 28.09.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 西山 義之 4J 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

（発明1）請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1A）に関する部分に係る発明

請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1A）に関する部分に係る発明は、多環ポリフェノール樹脂が、請求項1において規定される式（1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であるモノマー由来の繰り返し単位を有し、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結しているという技術的特徴を有しているもので、発明1に区分する。

（発明2）請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1B）に関する部分に係る発明

請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1B）に関する部分に係る発明は、発明1に区分された発明と、多環ポリフェノール樹脂が、芳香族ヒドロキシ化合物であるモノマー由来の繰り返し単位を有し、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結しているという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は公知であり（例えば、JP 2009-114144 Aの[0026]、JP 2000-63499 Aの[0055]、JP 5-339347 Aの[0033]参照）、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1B）に関する部分に係る発明は発明1に区分できない。

そして、請求項1～37のうち請求項1において規定される式（1B）に関する部分に係る発明は、多環ポリフェノール樹脂が、請求項1において規定される式（1B）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であるモノマー由来の繰り返し単位を有し、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結しているという技術的特徴を有しているもので、発明2に区分する。

（発明3）請求項1～37のうち請求項1において規定される式（C-1A）に関する部分に係る発明

請求項1～37のうち請求項1において規定される式（C-1A）に関する部分に係る発明は、発明1に区分された発明と、多環ポリフェノール樹脂が、芳香族ヒドロキシ化合物であるモノマー由来の繰り返し単位を有し、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結しているという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は公知であり（例えば、JP 2009-114144 Aの[0026]、JP 2000-63499 Aの[0055]、JP 5-339347 Aの[0033]参照）、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、請求項1～37のうち請求項1において規定される式（C-1A）に関する部分に係る発明は発明1に区分できない。

そして、請求項1～37のうち請求項1において規定される式（C-1A）に関する部分に係る発明は、多環ポリフェノール樹脂が、請求項1において規定される式（C-1A）で表される芳香族ヒドロキシ化合物に由来する繰り返し単位を含み、前記繰り返し単位同士が、芳香環同士の直接結合によって連結しているという技術的特徴を有しているもので、発明3に区分する。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

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

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026669

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2000-63499	A	29.02.2000	(ファミリーなし)	
JP	2008-65081	A	21.03.2008	(ファミリーなし)	
WO	2013/024779	A1	21.02.2013	US 2015/0090691	A1
				請求項 4 - 6, 8, 9	
				EP 2743770	A1
				CN 103733136	A
				KR 10-2014-0066161	A