(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 29 日(29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/111165 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 8/02 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C07C 39/14 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088737

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 26 日(26.12.2016)

(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 2015-254433 2015 年 12 月 25 日(25.12.2015) 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: 樋田　匠(**TOIDA, Takumi**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤　隆(**SATO, Takashi**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社　平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後　雅敏(**ECHIGO, Masatoshi**); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号　三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

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

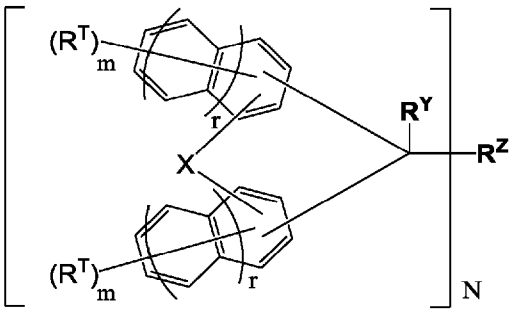
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: COMPOUND, RESIN, COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR FORMING CIRCUIT PATTERN

(54) 発明の名称 : 化合物、樹脂、組成物、レジストパターン形成方法、及び、回路パターン形成方法



(0)

(57) **Abstract**: The present invention employs a compound represented by formula (0). (In formula (0), R^Y represents a linear, branched, or cyclic alkyl group having 1-30 carbon atoms, or an aryl group having 6-30 carbon atoms, R^Z represents an N-valent group having 1-60 carbon atoms, or a single bond, each R^T independently represents an optionally substituted alkyl group having 1-30 carbon atoms, an optionally substituted aryl group having 6-40 carbon atoms, an optionally substituted alkenyl group having 2-30 carbon atoms, an optionally substituted alkoxy group having 1-30 carbon atoms, a halogen atom, a nitro group, an amino group, a cyano group, a thiol group, a hydroxy group, or a group obtained by substituting a hydrogen atom of a hydroxy group with an acid-dissociable group, wherein the alkyl group, the alkenyl group, and the aryl group may contain an ether bond, a ketone bond, or an ester bond, where at least one R^T represents a hydroxy group or a group obtained by substituting a hydrogen atom of a hydroxy group with an acid-dissociable group, X represents an oxygen atom, a sulfur atom, or being not crosslinked, each m independently represents an integer of 0-9, wherein at least one m is an integer of 1-9, N represents an integer of 1-4, wherein when N is an integer of 2 or more, structural formulae in N pairs of square brackets may be the same as or different from each other, and each r independently represents an integer of 0-2.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/111165 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

下記式（０）で表される化合物を用いる。（式（０）中、R^Yは、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基であり、 R^Zは、炭素数１～６０のＮ価の基又は単結合であり、 R^Tは、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～３０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、ここで、R^Tの少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、 Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、ｍは、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍの少なくとも１つは１～９の整数であり、 Ｎは、１～４の整数であり、ここで、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いてもよく、 ｒは、各々独立して０～２の整数である。）

明　細　書

発明の名称 ：

化合物、樹脂、組成物、レジストパターン形成方法、及び、回路パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有する化合物、樹脂及びこれらを含有する組成物に関する。また、該組成物を用いるパターン形成方法（レジストパターン形成方法、及び、回路パターン形成方法）に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトレジスト材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、ＬＳＩの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。また、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おり、極端紫外光（ＥＵＶ、１３．５ｎｍ）の導入も見込まれている。

[0003] しかしながら、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィーでは、その分子量が１万～１０万程度と大きく、分子量分布も広いため、パターン表面にラフネスが生じパターン寸法の制御が困難となり、微細化に限界がある。

そこで、これまでに、より解像性の高いレジストパターンを与えるために、種々の低分子量レジスト材料が提案されている。低分子量レジスト材料は分子サイズが小さいことから、解像性が高く、ラフネスが小さいレジストパターンを与えることが期待される。

[0004] 現在、このような低分子系レジスト材料として、様々なものが知られている。例えば、低分子量多核ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（例えば、特許文献１及び特許文献２

参照）が提案されており、高耐熱性を有する低分子量レジスト材料の候補として、低分子量環状ポリフェノール化合物を主成分として用いるアルカリ現像型のネガ型感放射線性組成物（例えば、特許文献３及び非特許文献１参照）も提案されている。また、レジスト材料のベース化合物として、ポリフェノール化合物が、低分子量ながら高耐熱性を付与でき、レジストパターンの解像性やラフネスの改善に有用であることが知られている（例えば、非特許文献２参照）。

[0005] 本発明者らは、エッチング耐性に優れるとともに、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構造の化合物及び有機溶媒を含有するレジスト組成物（特許文献４を参照。）を提案している。

[0006] また、レジストパターンの微細化が進むと、解像度の問題若しくは現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれるようになる。ところが、単にレジストの薄膜化を行うと、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。

[0007] 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実現するものとして、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（特許文献５参照）。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を実現するものとして、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（特許文献６参照）。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を実現する

ものとして、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（特許文献７参照）。

[0008] 一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたＣＶＤによって形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。しかしながら、プロセス上の観点から、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスでレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜材料が求められている。

[0009] また、本発明者らは、エッチング耐性に優れるとともに、耐熱性が高く、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構造の化合物及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物（特許文献８を参照。）を提案している。

[0010] 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（特許文献９参照）や、シリコン窒化膜のＣＶＤ形成方法（特許文献１０参照）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（特許文献１１及び１２参照。）。

[0011] さらに光学部品形成組成物として、様々なものが提案されている。例えば、アクリル系樹脂が挙げられる（特許文献１３～１４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２００５－３２６８３８号公報

特許文献2：特開２００８－１４５５３９号公報

特許文献3：特開２００９－１７３６２３号公報

特許文献4：国際公開第２０１３／０２４７７８号

特許文献5：特開２００４－１７７６６８号公報

特許文献6：特開２００４－２７１８３８号公報

特許文献7：特開２００５－２５０４３４号公報

特許文献8：国際公開第２０１３／０２４７７９号

特許文献9：特開２００２－３３４８６９号公報

特許文献10：国際公開第２００４／０６６３７７号

特許文献11：特開２００７－２２６１７０号公報

特許文献12：特開２００７－２２６２０４号公報

特許文献13：特開２０１０－１３８３９３号公報

特許文献14：特開２０１５－１７４８７７号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：Ｔ．Ｎａｋａｙａｍａ，Ｍ．Ｎｏｍｕｒａ，Ｋ．Ｈａｇａ，Ｍ．Ｕｅｄａ：Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，７１，２９７９（１９９８）

非特許文献2：岡崎信次、他２２名「フォトレジスト材料開発の新展開」株式会社シーエムシー出版、２００９年９月、ｐ．２１１－２５９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上述したように、従来数多くのレジスト用途向けリソグラフィー用膜形成組成物及び下層膜用途向けリソグラフィー用膜形成組成物が提案されているが、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが適用可能な高い溶媒溶解性を有するのみならず、耐熱性及びエッチング耐性を高い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。

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。

[0015] 本発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性、溶解性及びエッチング耐性に優れるフォトレジスト及びフォトレジスト用下層膜を形成するために有用な、化合

物、樹脂、組成物（例えば、リソグラフィー用膜形成又は光学部品形成に用いられる組成物）及び該組成物を用いたパターン形成方法（レジストパターン形成方法、及び、回路パターン形成方法）を提供することにある。

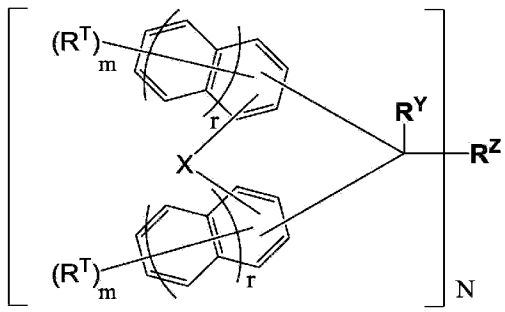
課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する化合物又は樹脂を用いることにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明は、次のとおりである。

［１］下記式（０）で表される、化合物。

[化1]



（０）

（式（０）中、R^Yは、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基であり、

R^Zは、炭素数１～６０のＮ価の基又は単結合であり、

R^Tは、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～３０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、ここで、R^Tの少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

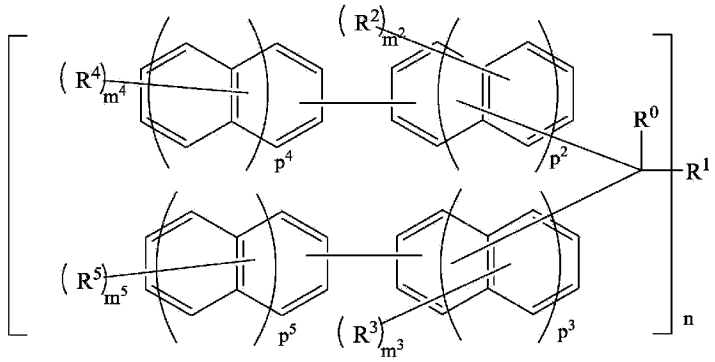
ｍは、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍの少なくとも１つは１～９の整数であり、

Ｎは、１～４の整数であり、ここで、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いてもよく、

ｒは、各々独立して０～２の整数である。）

［２］前記式（０）で表される化合物が下記式（１）で表される化合物である、前記［１］に記載の化合物。

[化2]



（１）

（式（１）中、Ｒ^{0}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、

Ｒ^{1}は、炭素数１～６０のｎ価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ｍ^{2}及びｍ^{3}は、各々独立して、０～８の整数であり、

ｍ^{4}及びｍ^{5}は、各々独立して、０～９の整数であり、

但し、ｍ^{2}、ｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は同時に０となることはなく、

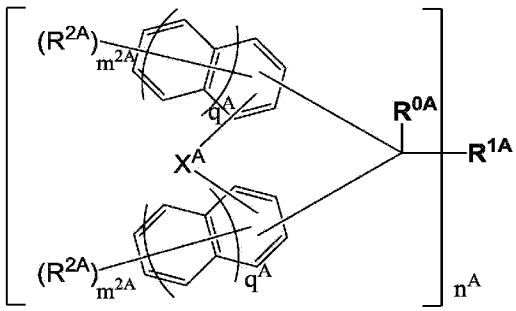
ｎは前記Ｎと同義であり、ここで、ｎが２以上の整数の場合、ｎ個の［　］

内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

p^2～p^5は、前記ｒと同義である。）

［３］前記式（０）で表される化合物が下記式（２）で表される化合物である、前記［１］に記載の化合物。

[化3]



（２）

（式（２）中、R^{0A}は、前記R^Yと同義であり、

R^{1A}は、炭素数１～６０のn^A価の基又は単結合であり、

R^{2A}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、R^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

n^Aは、前記Ｎと同義であり、ここで、n^Aが２以上の整数の場合、n^A個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

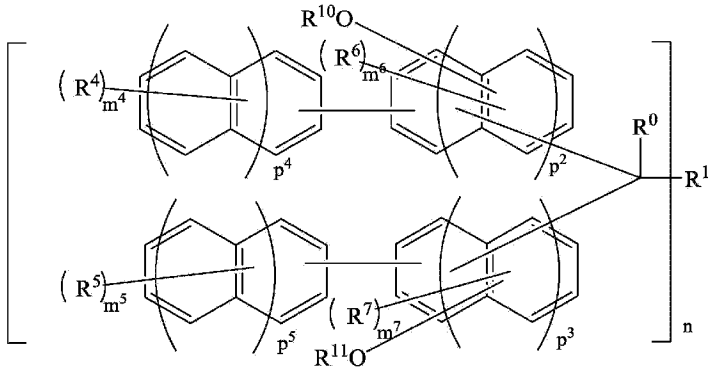
X^Aは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

m^{2A}は、各々独立して、０～７の整数であり、但し、少なくとも１つのm^{2A}は１～７の整数であり、

q^Aは、各々独立して、０又は１である。）

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

[化4]



（１－１）

（式（１－１）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は、前記と同義であり、

Ｒ^{6}～Ｒ^{7}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、

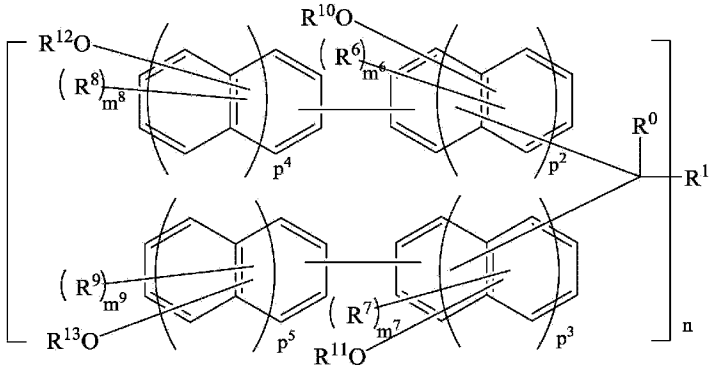
Ｒ^{10}～Ｒ^{11}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

ｍ^{6}及びｍ^{7}は、各々独立して、０～７の整数であり、

但し、ｍ^{4}、ｍ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は同時に０となることはない。）

［５］前記式（１－１）で表される化合物が下記式（１－２）で表される化合物である、前記［４］に記載の化合物。

[化5]



（１－２）

（式（１－２）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は、前記と同義であり、

R^{8}～R^{9}は、前記R^{6}～R^{7}と同義であり、

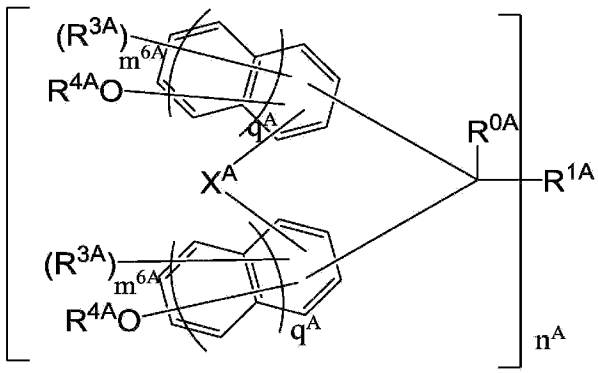
R^{12}～R^{13}は、前記R^{10}～R^{11}と同義であり、

m^{8}及びm^{9}は、各々独立して、０～８の整数であり、

但し、m^{6}、m^{7}、m^{8}及びm^{9}は同時に０となることはない。）

［６］前記式（２）で表される化合物が下記式（２－１）で表される化合物である、前記［３］に記載の化合物。

[化6]



（２－１）

（式（２－１）中、R^{0A}、R^{1A}、n^{A}、q^{A}及びX^{A}、は、前記式（２）で説明したものと同義である。

R^{3A}は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基であり、

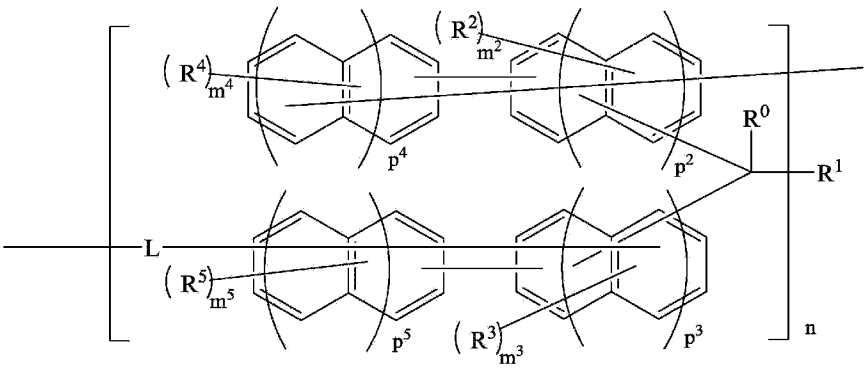
R^{4A}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

m^{6A}は、各々独立して、０～５の整数である。）

［７］前記［１］に記載の化合物をモノマーとして得られる、樹脂。

［８］下記式（３）で表される構造を有する、前記［７］に記載の樹脂。

[化7]



（３）

（式（３）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合であり、

Ｒ^{0}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、

Ｒ^{1}は、炭素数１～６０のｎ価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ｍ^{2}及びｍ^{3}は、各々独立して、０～８の整数であり、

ｍ^{4}及びｍ^{5}は、各々独立して、０～９の整数であり、

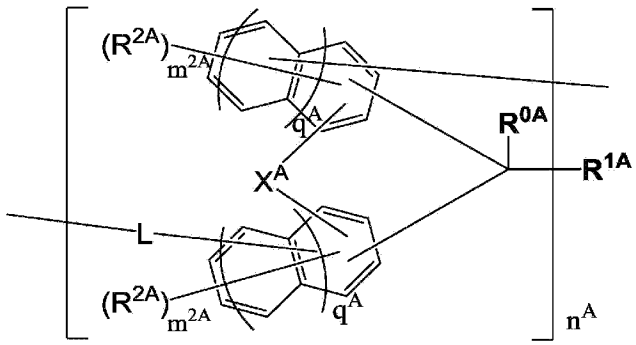
但し、ｍ^{2}、ｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は同時に０となることはなく、

ｎは前記Ｎと同義であり、ここで、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いてもよく、

ｐ^{2}～ｐ^{5}は、前記ｒと同義である。）

［９］下記式（４）で表される構造を有する、前記［７］に記載の樹脂。

[化8]



（４）

（式（４）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合であり、

R^{0A}は、前記R^{Y}と同義であり、

R^{1A}は、炭素数１～６０のn^{A}価の基又は単結合であり、

R^{2A}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、R^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

n^{A}は、前記Ｎと同義であり、ここで、n^{A}が２以上の整数の場合、n^{A}個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

X^{A}は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

m^{2A}は、各々独立して、０～７の整数であり、但し、少なくとも１つのm^{2A}は１～６の整数であり、

q^{A}は、各々独立して、０又は１である。）

［１０］前記［１］～前記［６］のいずれかに記載の化合物及び前記［７］～前記［９］のいずれかに記載の樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有する、組成物。

［１１］溶媒をさらに含有する、前記［１０］に記載の組成物。

［１２］酸発生剤をさらに含有する、前記［１０］又は前記［１１］に記載の組成物。

［１３］酸架橋剤をさらに含有する、前記［１０］～前記［１２］のいずれかに記載の組成物。

［１４］リソグラフィー用膜形成に用いられる、前記［１０］～前記［１３］のいずれかに記載の組成物。

［１５］光学部品形成に用いられる、前記［１０］～前記［１３］のいずれかに記載の組成物。

［１６］基板上に、前記［１４］に記載の組成物を用いてフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程を含む、レジストパターン形成方法。

［１７］基板上に、前記［１４］に記載の組成物を用いて下層膜を形成し、前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程を含む、レジストパターン形成方法。

［１８］基板上に、前記［１４］に記載の組成物を用いて下層膜を形成し、前記下層膜上に、レジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成し、前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成し、その後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることにより基板にパターンを形成する工程を含む、回路パターン形成方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性、溶解性及びエッチング耐性に優れるフォトレジスト及びフォトレジスト用下層膜を形成するために有用な、化合物、樹脂、組成物（例えば、リソグラフィー用膜形成又は光学部品形成に用いられる組成物）及び該組成物を用いたパターン形成方法（レジストパターン形成方法、及び、回路パターン形成方法）を提供す

ることができる。

発明を実施するための形態

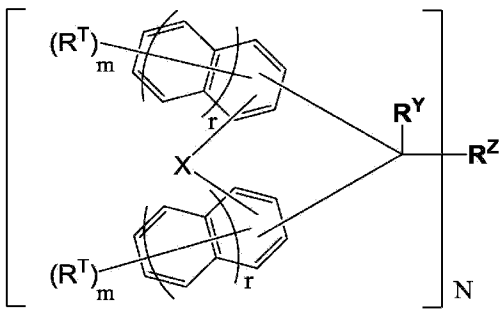
[0018] 後述するように、本実施形態の化合物及び樹脂は、安全溶媒に対する溶解性が高く、耐熱性及びエッチング耐性が良好であり、本実施形態のレジスト組成物は良好なレジストパターン形状を与える。

また、本実施形態の化合物及び樹脂は湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れるフォトレジスト下層膜を形成するために有用な化合物、樹脂及びリソグラフィー用膜形成組成物を実現することができる。そして、このリソグラフィー用膜形成組成物は、耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い、特定構造を有する化合物又は樹脂を用いているため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れたレジスト及び下層膜を形成することができる。加えて、下層膜を形成した場合、レジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを形成することができる。さらには、屈折率が高く、また低温から高温までの広範囲の熱処理によって着色が抑制されることから、各種光学形成組成物としても有用である。

[0019] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

本実施形態の化合物は、下記式（０）で表される。

[化9]



（０）

（式（０）中、Ｒ^{Y}は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアル

キル基又は炭素数６～３０のアリール基であり、

R^Zは、炭素数１～６０のＮ価の基又は単結合であり、

R^Tは、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～３０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、ここで、R^Tの少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

ｍは、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍの少なくとも１つは１～９の整数であり、

Ｎは、１～４の整数であり、ここで、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いてもよく、

ｒは、各々独立して０～２の整数である。）

[0020] 前記「置換基を有していてもよい炭素数６～３０のアルキル基」は、特に限定されるものではないが、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、シクロプロピル基、シクロブチル基等であってもよいし、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基等の置換基を有するメチル基、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、シクロプロピル基、シクロブチル基等であってもよい。

前記「置換基を有していてもよい炭素数６～４０のアリール基」は、特に限定されるものではないが、無置換のフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基等であってもよいし、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、チオール基

、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基等の置換基を有するフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基等であってもよい。

前記「置換基を有していてもよい炭素数２～３０のアルケニル基」は、特に限定されるものではないが、無置換のプロペニル基、ブテニル基等であってもよいし、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基等の置換基を有するプロペニル基、ブテニル基等であってもよい。

前記「置換基を有していてもよい炭素数１～３０のアルコキシ基」は、特に限定されるものではないが、無置換のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、フェノキシ基、ナフタレンオキシ基ビフェニル基等であってもよいし、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基等の置換基を有するメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、フェノキシ基、ナフタレンオキシ基等であってもよい。

なお、後述するように「酸解離性基」とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の溶解性を変化させる官能基を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。

[0021] また、式（０）で表される化合物は特に限定されるものではないが、着色性や化合物の分解性の抑制の観点から、下記（ａ）～（ｅ）の各々、又はこれらの組み合わせが好ましい。

（ａ）：式（０）中、［　］内の構造式における ｒ が同じであること、即ち、［　］内の構造式における２つのアリール構造で示される部位が同じ構造であることが好ましい。

（ｂ）：式（０）中、［　］内の構造式において各アリール構造で示される部位に結合されるＲ^{T}は、同一のものであることが好ましく、各アリール構造で示される部位における結合部位が同一であることが更に好ましい。

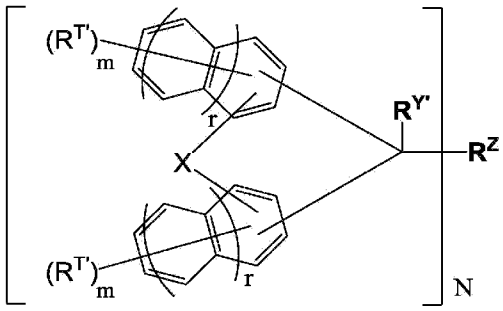
（ｃ）：式（０）において、Ｎが１～２であることが好ましく、１であることが更に好ましい。

（ｄ）：式（０）において、R^{Y}は、炭素数１～３０の直鎖状のアルキル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はフェニル基であることが更に好ましい。

（ｅ）：式（０）において、R^{Z}は、炭素数１～６０のＮ価の基であることが好ましい。

[0022] 前記式（０）で表される化合物は、架橋のし易さと有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（０－１）で表される化合物が好ましい。

[化10]



（０－１）

（式（０－１）中、$R^{Y'}$は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基であり、

R^{Z}は、炭素数１～６０のＮ価の基又は単結合であり、

$R^{T'}$は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ここで、$R^{T'}$の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

ｍは、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍの少なくとも１つは１

～９の整数であり、

Ｎは、１～４の整数であり、ここで、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いてもよく、

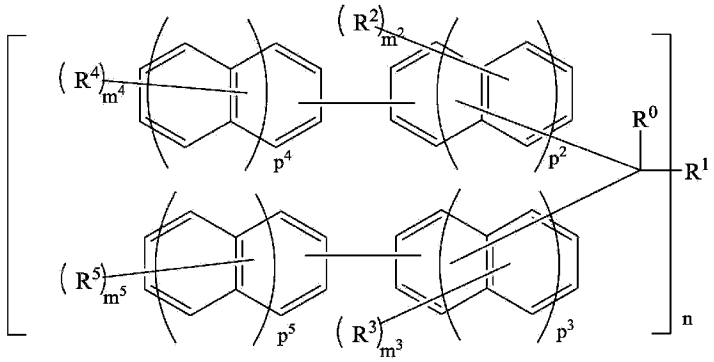
ｒは、各々独立して０～２の整数である。）

[0023] 以下、式（１）で表される化合物及び式（２）で表される化合物を中心として式（０）で表される化合物及び式（０－１）で表される化合物について説明する。但し、式（０）で表される化合物及び式（０－１）で表される化合物は下記説明に限定されるものではない。

[0024] ［式（１）で表される化合物］

本実施形態の化合物は、下記式（１）で表されることが好ましい。本実施形態の化合物は、下記構造を有するため、さらに耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い。

[0025] [化11]



（１）

[0026] 前記（１）式中、R^0は、前記R^Yと同義であり、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基である。R^0が、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基であることから、本化合物の酸化分解を抑制し着色を抑え、耐熱性が高く、溶媒溶解性を向上させることができる。

R^1は炭素数１～６０のｎ価の基又は単結合であり、このR^1を介して各々の芳香環が結合している。

R^2～R^5は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環

状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基である。但し、式（１）中、R^2～R^5の少なくとも１つは、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基である。

m^2及びm^3は、各々独立して、０～８の整数であり、m^4及びm^5は、各々独立して、０～９の整数である。但し、m^2、m^3、m^4及びm^5は同時に０となることはない。

ｎは１～４の整数である。

p^2～p^5は各々独立して０～２の整数である。なお、p^2～p^5が０の場合には式（１）でナフタレン構造で示される部位は、ベンゼン構造を示し、p^2～p^5が１の場合にはナフタレン構造を示し、p^2～p^5が２の場合にはアントラセン又はフェナントレン等の三環構造を示す。

ｎは前記Ｎと同義であり、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いてもよい。

[0027] なお、前記ｎ価の基とは、ｎ＝１のときには、炭素数１～６０のアルキル基、ｎ＝２のときには、炭素数１～６０のアルキレン基、ｎ＝３のときには、炭素数２～６０のアルカンプロパイル基、ｎ＝４のときには、炭素数３～６０のアルカンテトライル基のことを示す。前記ｎ価の基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有するもの等が挙げられる。ここで、前記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。また、前記ｎ価の基は、炭素数６～６０の芳香族基を有していてもよい。

[0028] また、前記ｎ価の炭化水素基は、脂環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子もしくは炭素数６～６０の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

[0029] 前記式（１）で表される化合物は、比較的に低分子量ながらも、その構造の剛直さにより高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能であ

る。また、分子中に４級炭素を有しており、結晶性が抑制され、リソグラフィー用膜製造に使用できるリソグラフィー用膜形成組成物として好適に使用される。

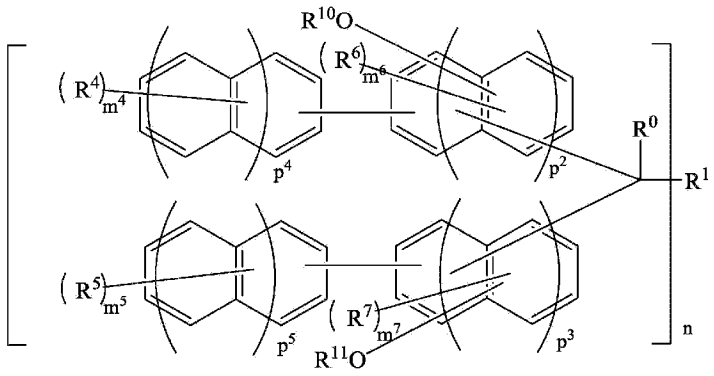
[0030] また、安全溶媒に対する溶解性が高く、耐熱性及びエッチング耐性が良好であり、本実施形態のリソグラフィー用レジスト形成組成物は良好なレジストパターン形状を与える。

[0031] さらに、式（１）で表される化合物は、比較的に低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、その段差の隅々まで均一に充填させつつ、膜の平坦性を高めることが容易であり、その結果、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成組成物は埋め込み及び平坦化特性が比較的に有利に高められ得る。また、比較的に高い炭素濃度を有する化合物であることから、高いエッチング耐性をも付与される。

[0032] 式（１）で表される化合物は、屈折率が高く、また低温から高温までの広範囲の熱処理によって着色が抑制されることから、各種光学部品形成組成物としても有用である。光学部品は、フィルム状、シート状で使われるほか、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、感光性光導波路として有用である。

[0033] 前記式（１）で表される化合物は、架橋のし易さと有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１－１）で表される化合物が好ましい。

[化12]



（１－１）

[0034] 式（１－１）中、

Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は、前記と同義であり、

Ｒ^{6}～Ｒ^{7}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、

Ｒ^{10}～Ｒ^{11}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

ｍ^{6}及びｍ^{7}は、各々独立して０～７の整数であり、

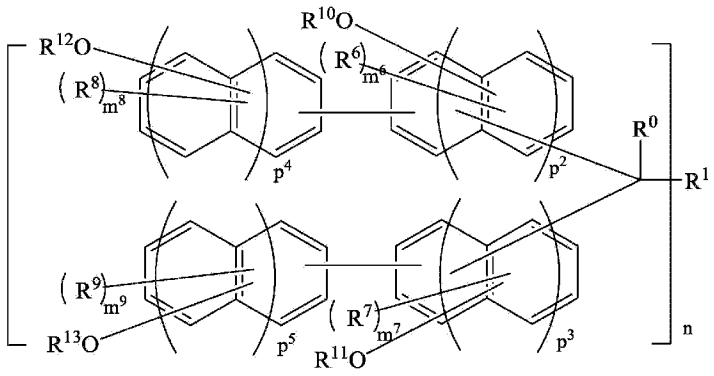
但し、ｍ^{4}、ｍ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は同時に０となることはない。

[0035] 式（１－１）の化合物をアルカリ現像ポジ型レジスト用又は有機現像ネガ型レジスト用リソグラフィー用膜形成組成物として使用する際は、Ｒ^{10}～Ｒ^{11}の少なくとも１つは酸解離性基である。一方、式（１－１）の化合物をアルカリ現像ネガ型レジスト用リソグラフィー用膜形成組成物、下層膜用リソグラフィー用膜形成組成物又は光学部品形成組成物として使用する際は、Ｒ^{10}～Ｒ^{11}の少なくとも１つは水素原子である。

[0036] また、前記式（１－１）で表される化合物は、更なる架橋のし易さと有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１－２）で表される化合物が好ましい。

[0037]

[化13]



（１－２）

[0038] 式（１－２）中、

Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は、前記と同義であり、

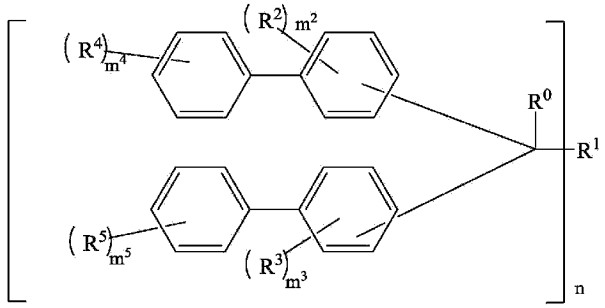
Ｒ^{8}～Ｒ^{9}は、前記Ｒ^{6}～Ｒ^{7}と同義であり、

Ｒ^{12}～Ｒ^{13}は、前記Ｒ^{10}～Ｒ^{11}と同義であり、

ｍ^{8}及びｍ^{9}は、各々独立して、０～８の整数である。但し、ｍ^{6}、ｍ^{7}、ｍ^{8}及びｍ^{9}は同時に０となることはない。

[0039] また、原料の供給性の観点から、下記式（１ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[0040] [化14]

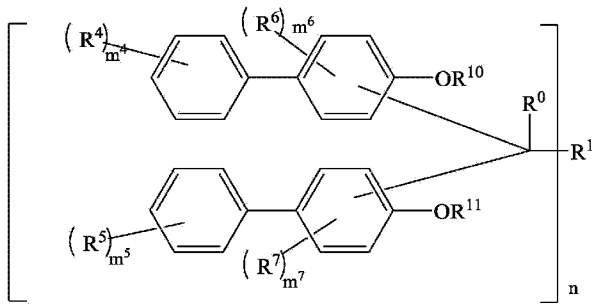


（１ａ）

[0041] 前記式（１ａ）中、Ｒ^{0}～Ｒ^{5}、ｍ^{2}～ｍ^{5}及びｎは、前記式（１）で説明したものと同義である。

[0042] 前記式（１ａ）で表される化合物は、有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１ｂ）で表される化合物であることがより好ましい。

[0043] [化15]

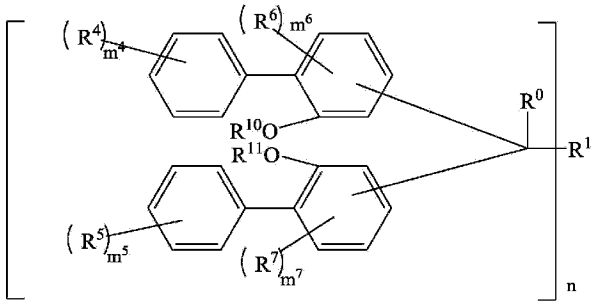


（１ｂ）

[0044] 前記式（１ｂ）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、ｍ^{4}、ｍ^{5}、ｎは前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}ｍ^{6}、ｍ^{7}は前記式（１－１）で説明したものと同義である。

[0045] 前記式（ａ）で表される化合物は、反応性の観点から、下記式（１ｂ’）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[化16]



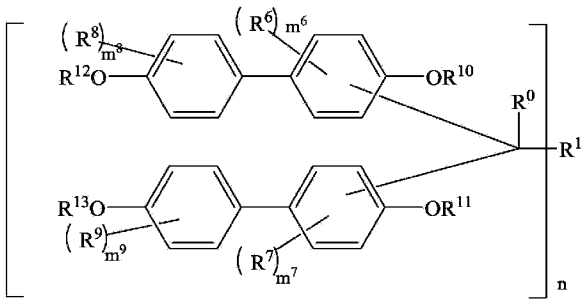
（１ｂ’）

[0046] 前記式（１ｂ）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、ｍ^{4}、ｍ^{5}、ｎは前記式（１）で説明したものと同義であり、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、ｍ^{6}、ｍ^{7}は前記式（１－１）で説明したものと同義である。

[0047] 前記式（１ｂ）で表される化合物は、有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１ｃ）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0048]

[化17]

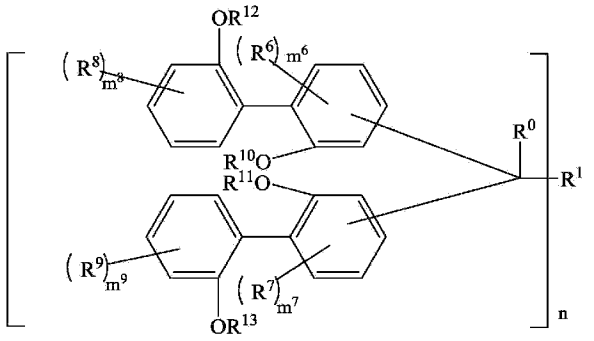


（１ｃ）

[0049] 前記式（１ｃ）中、Ｒ⁰、Ｒ¹、Ｒ⁶～Ｒ¹³、ｍ⁶～ｍ⁹、ｎは前記式（１－２）で説明したものと同義である。

[0050] 前記式（１ｂ’）で表される化合物は、反応性の観点から、下記式（１ｃ’）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0051] [化18]

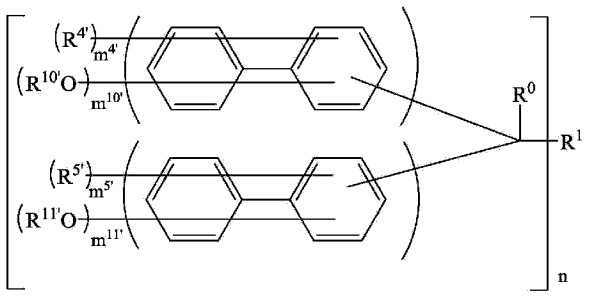


（１ｃ’）

[0052] 前記式（１ｃ’）中、Ｒ⁰、Ｒ¹、Ｒ⁶～Ｒ¹³、ｍ⁶～ｍ⁹、ｎは前記式（１－２）で説明したものと同義である。

[0053] 前記式（１）で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（１ｄ－１）～（１ｄ－２）で表される化合物であることが特に好ましい。

[化19]



（１ｄ－１）

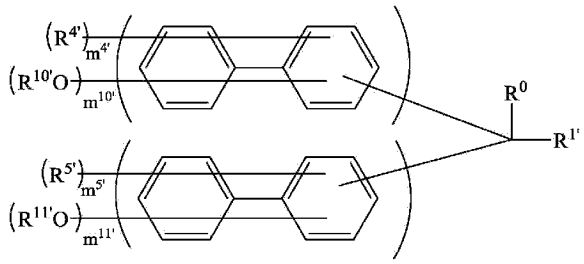
[0054] 前記式（１ｄ－１）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、ｎは前記と同義であり、Ｒ$^{4'}$及びＲ$^{5'}$は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、Ｒ$^{10'}$及びＲ$^{11'}$は水素原子又は酸解離性基である。ｍ$^{4'}$及びｍ$^{5'}$は、０～８の整数であり、ｍ$^{10'}$及びｍ$^{11'}$は１～９の整数であり、ｍ$^{4'}$＋ｍ$^{10'}$及びｍ$^{4'}$＋ｍ$^{11'}$は各々独立して１～９の整数である。

Ｒ^{0}は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基が挙げられる。

Ｒ$^{4'}$及びＲ$^{5'}$は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

前記Ｒ^{0}、Ｒ$^{4'}$、Ｒ$^{5'}$の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

[0055] [化20]



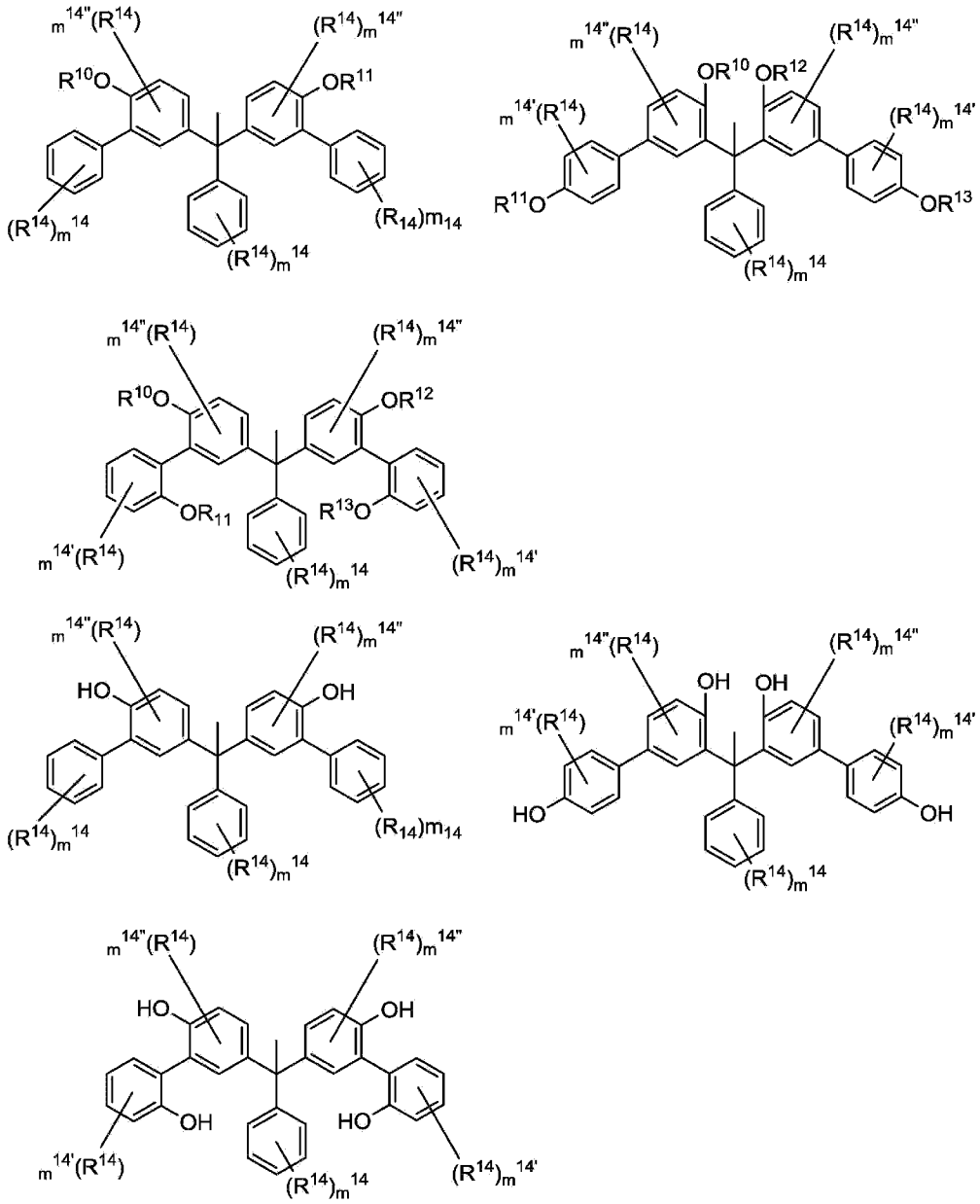
（１ｄ－２）

[0056] 前記式（１ｄ－２）中、Ｒ^{0}、ｎ、Ｒ$^{4'}$、Ｒ$^{5'}$、ｍ$^{4'}$、ｍ$^{5'}$、ｍ$^{10'}$、ｍ$^{11'}$は前記と同義であり、Ｒ$^{1'}$は、炭素数１～６０の基である。

[0057] 式（１）で表される化合物としては、以下の式で表される化合物を用いることができる。

[0058]

[化21]



[0059] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ１４は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、ｍ１４は０～５の整数であり、ｍ１４’は０～４の整数であり、ｍ１４’’は０～３の整数である。

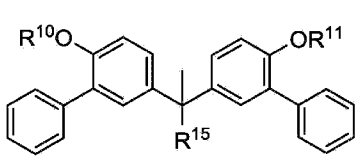
Ｒ１４は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル

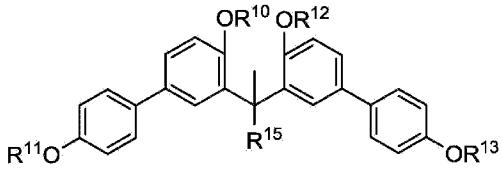
基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

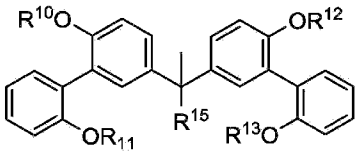
前記R^{14}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

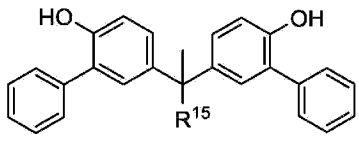
[0060] 式（１）で表される化合物としては、更に以下の式で表される化合物を用いることができる。

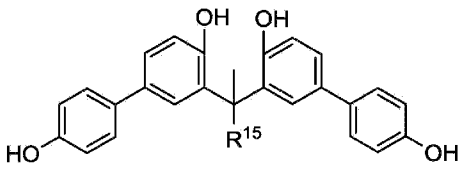
[0061] [化22]

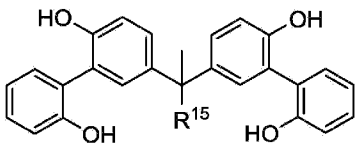




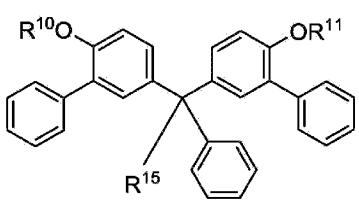
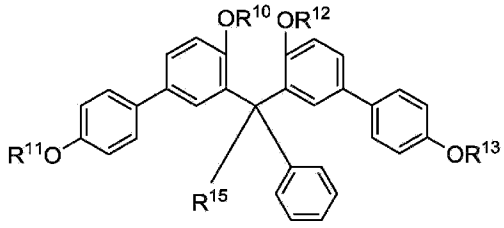
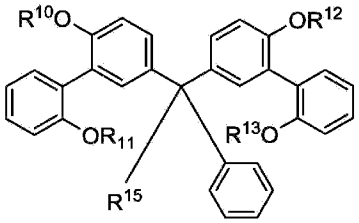
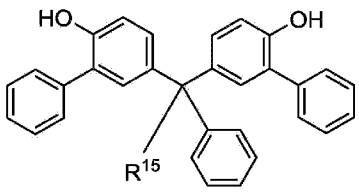
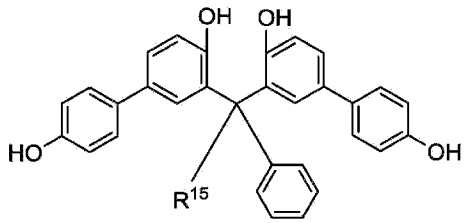
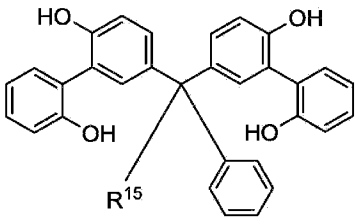








[0062] [化23]

[0063] 前記化学式中、R^{10}～R^{13}は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、R^{15}は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基である。

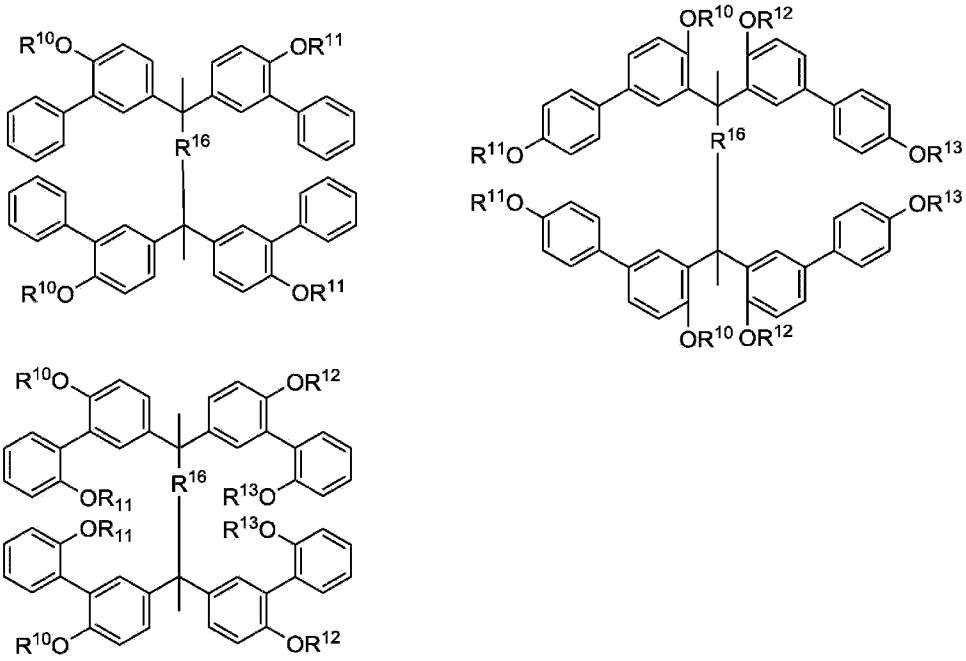
R^{15}は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタ

セン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

前記R^{15}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

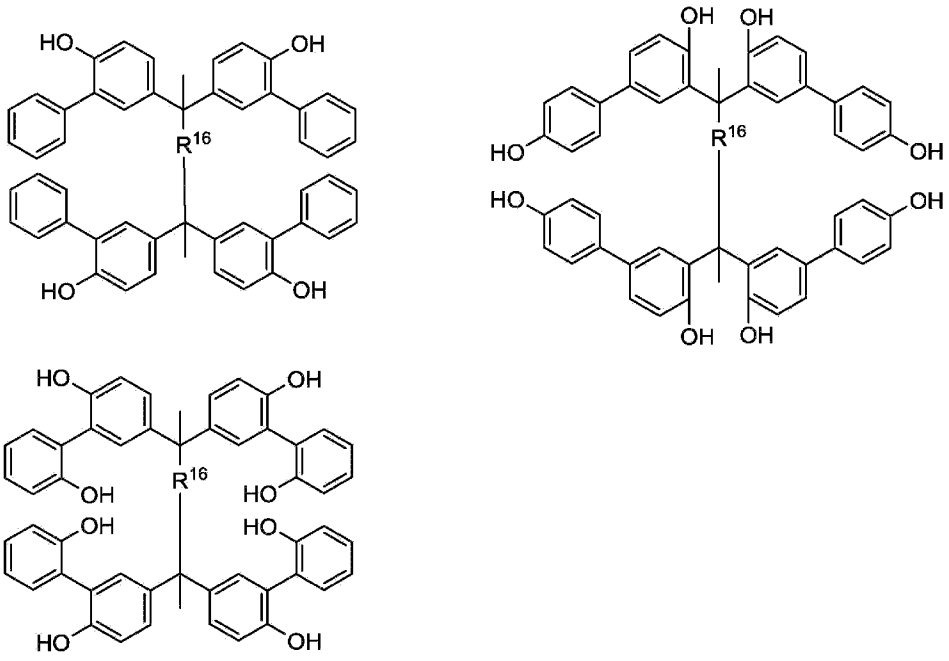
[0064] 式（１）で表される化合物としては、更に以下の式で表される化合物を用いることができる。

[0065] [化24]



[0066]

[化25]



[0067] 前記化合物中、Ｒ^{10}～Ｒ^{13}は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ^{16}は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、炭素数６～３０の２価のアリール基、又は炭素数２～３０の２価のアルケニル基である。

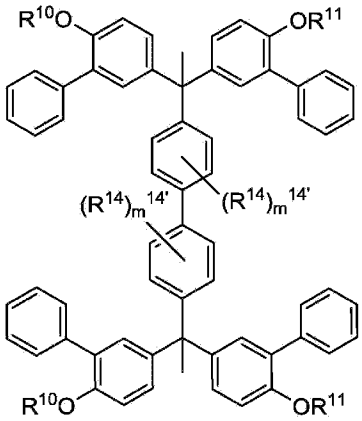
Ｒ^{16}は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロペン基、ブテン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ウンデセン基、ドデセン基、トリアコンテン基、シクロプロペン基、シクロブテン基、シクロペンテン基、シクロヘキセン基、シクロヘプテン基、シクロオクテン基、シクロノネン基、シクロデセン基、シクロウンデセン基、シクロドデセン基、シクロトリアコンテン基、２価のノルボルニル基、２価のアダマンチル基、２価のフェニル基、２価のナフチル基、２価のアントラセン基、２価のピレン基、２価のビフェニル基、２価のヘプタセン基、２価のビニル基、２価のアリル基、２価のトリアコンテニル基が挙げられる。

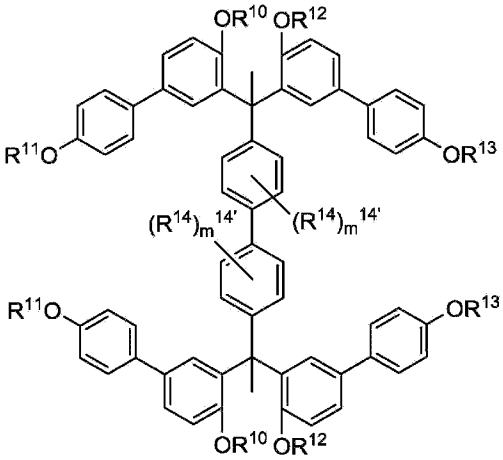
前記Ｒ^{16}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

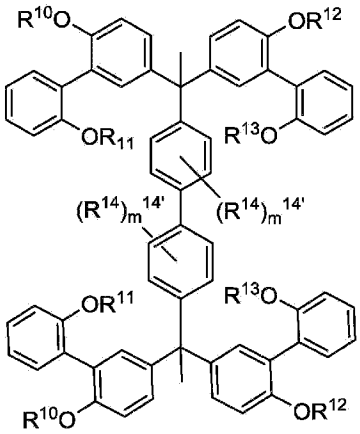
[0068] 式（１）で表される化合物としては、更に以下の式で表される化合物を用

いることができる。

[0069] [化26]

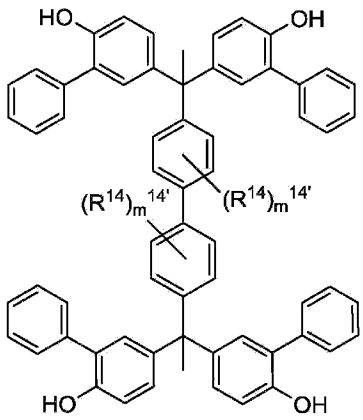


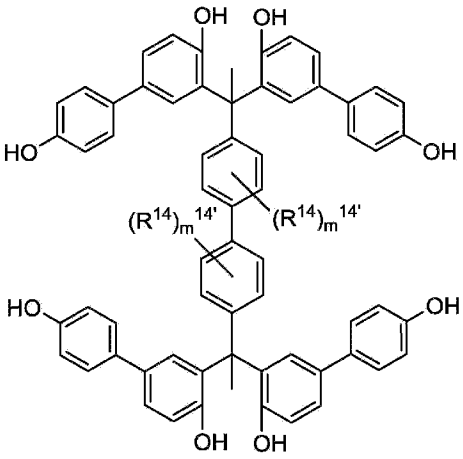


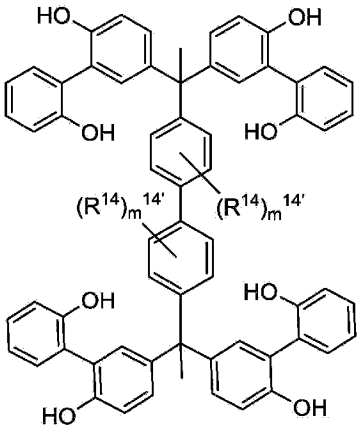


[0070]

[化27]

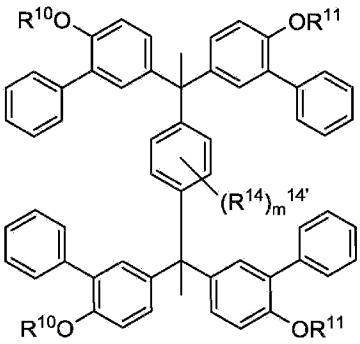

HO
OH
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
HO
OH

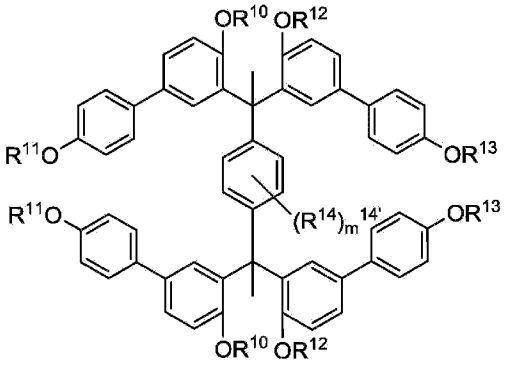

OH
OH
HO
OH
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
HO
OH
OH
OH

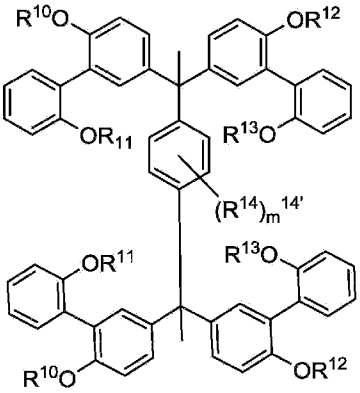

HO
OH
OH
HO
$(R^{14})_m{}^{14'}$
$(R^{14})_m{}^{14'}$
OH
HO
HO
OH

[0071]

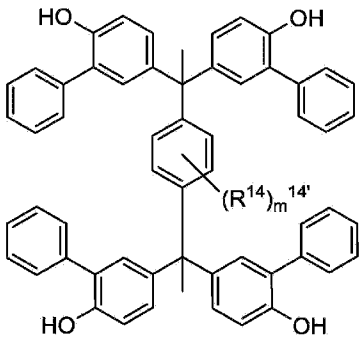
[化28]

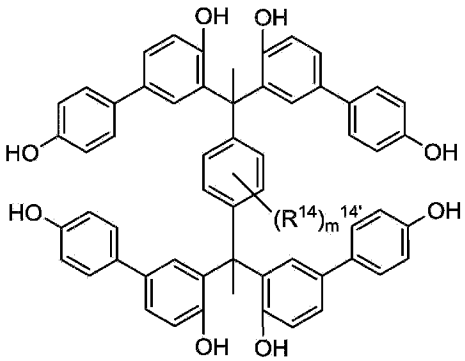


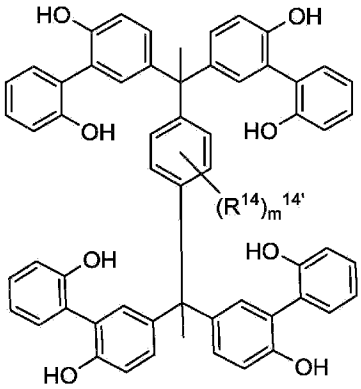




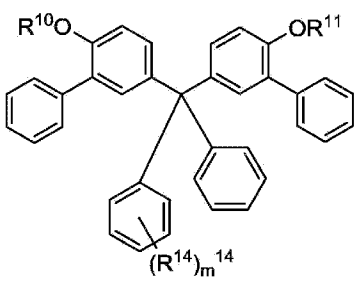
[0072] [化29]

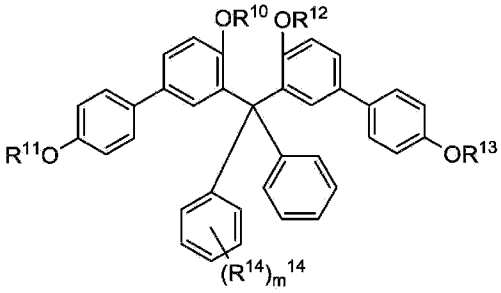


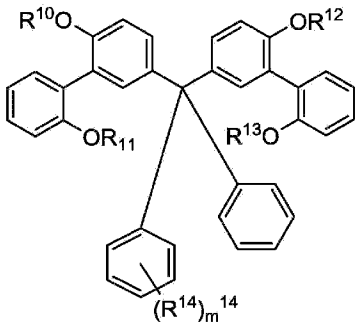




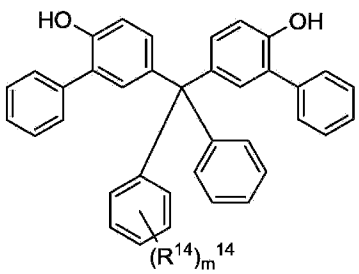
[0073] [化30]

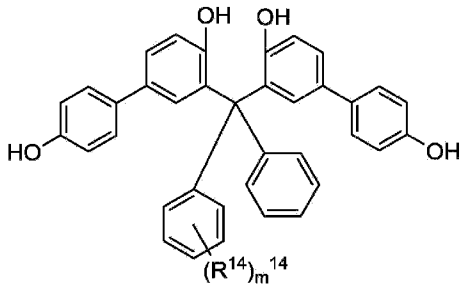


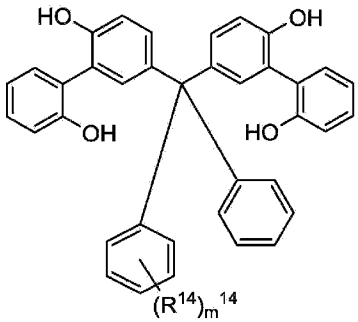




[0074] [化31]







[0075] 前記式化合物中、R^{10}～R^{13}は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、R^{14}は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、m^{14}は０～５の整数である。

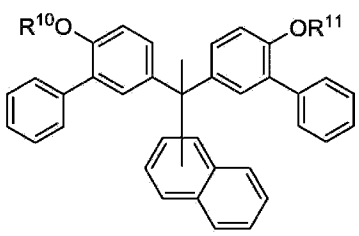
R^{14}は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル

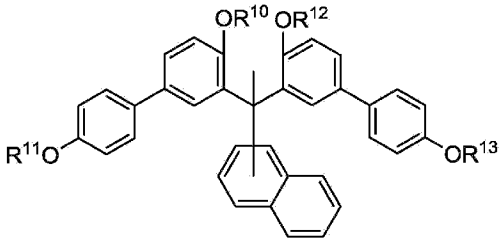
基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

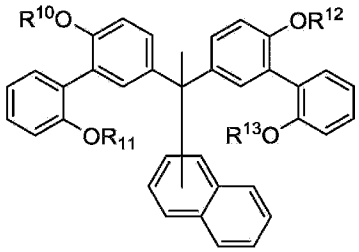
前記R^{14}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

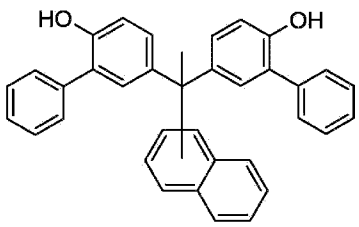
[0076]

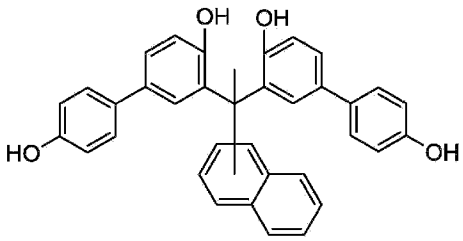
[化32]

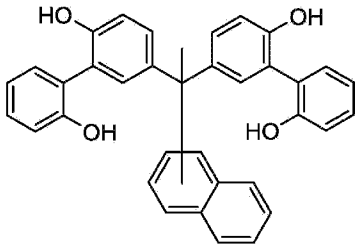

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

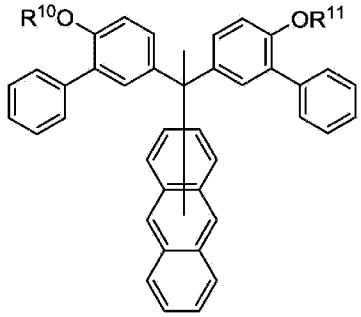

HO
OH

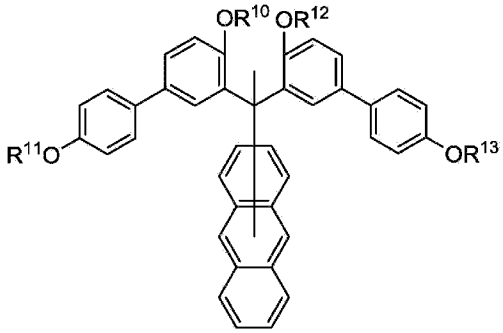

OH
OH
HO
OH

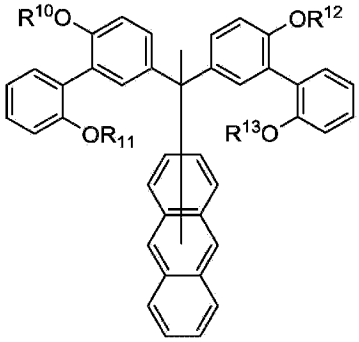

HO
OH
OH
HO

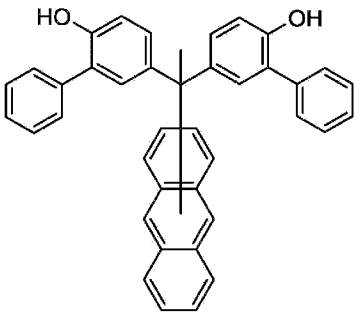
[0077]

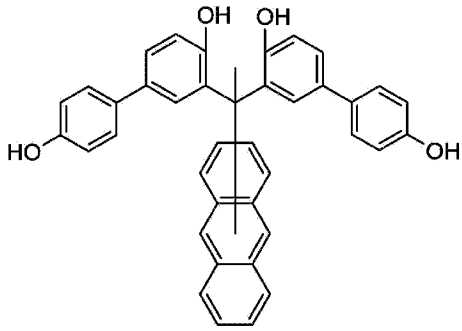
[化33]

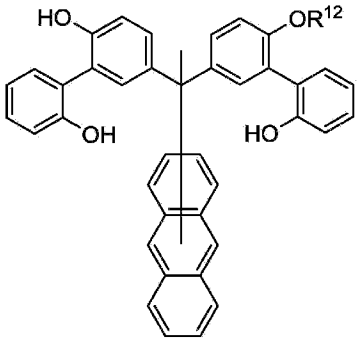

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

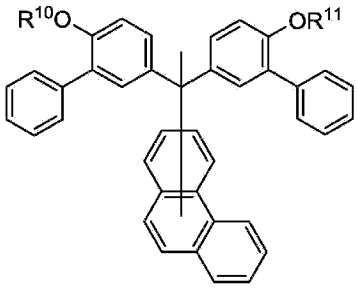

HO
OH

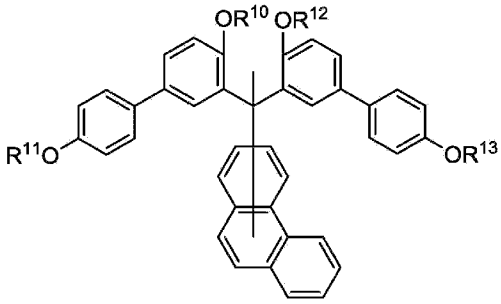

OH
OH
HO
OH

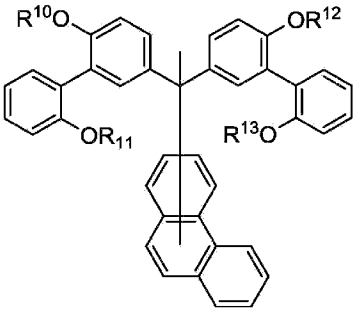

HO
OR12
OH
HO

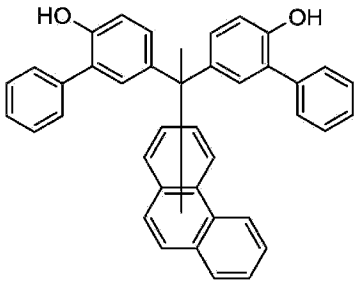
[0078]

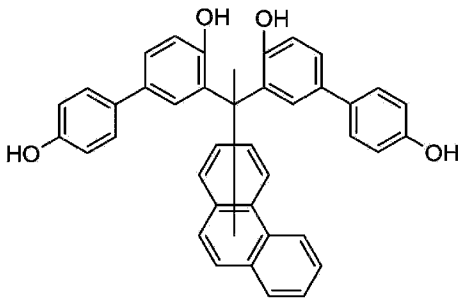
[化34]

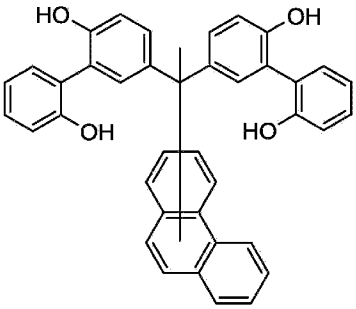

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

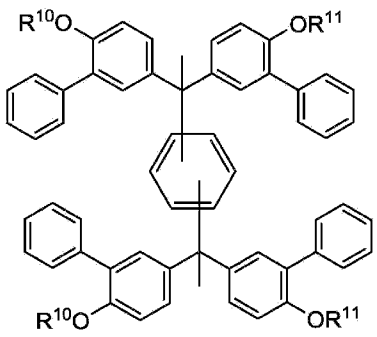

HO
OH

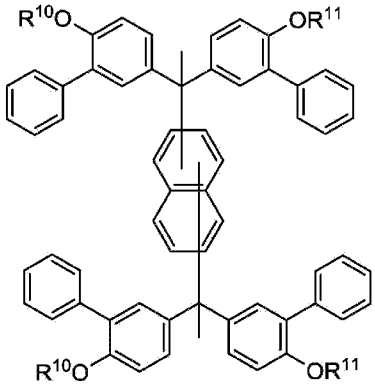

OH
OH
HO
OH

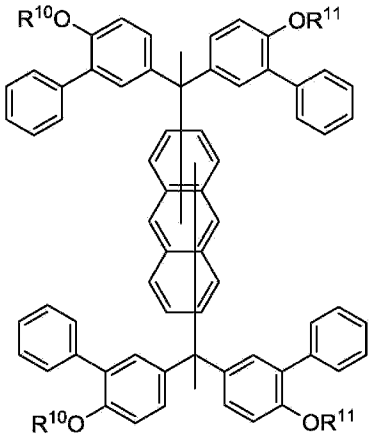

HO
OH
OH
HO

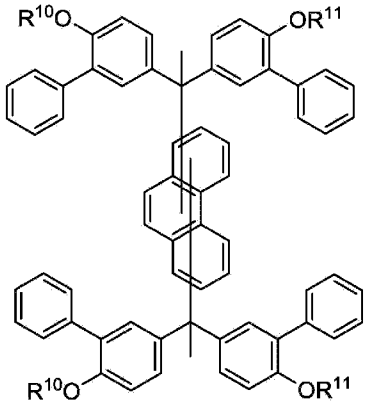
[0079]

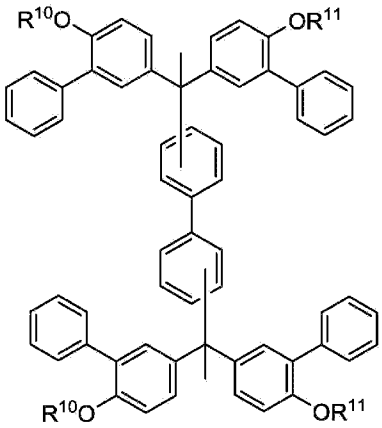
[化35]

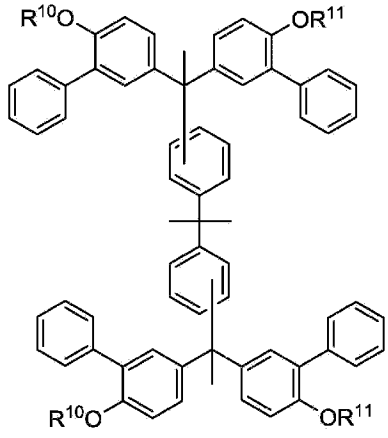

R10O
OR11
R10O
OR11


R10O
OR11
R10O
OR11


R10O
OR11
R10O
OR11

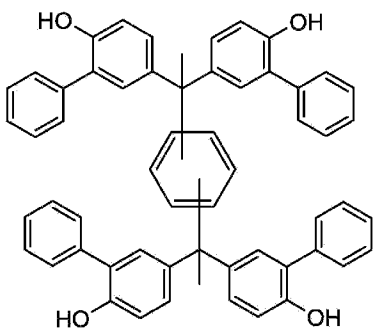

R10O
OR11
R10O
OR11

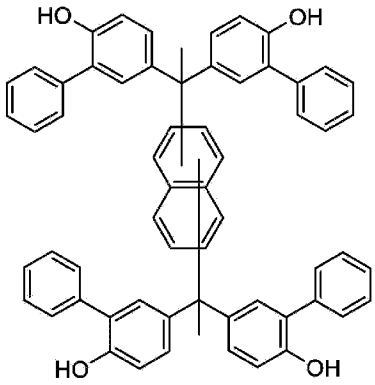

R10O
OR11
R10O
OR11

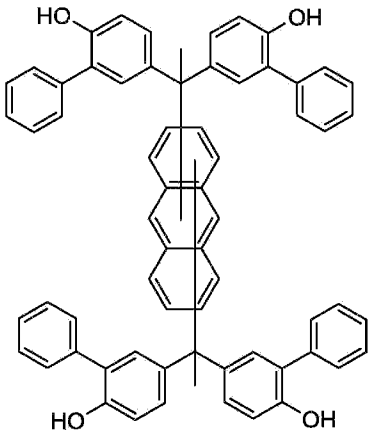

R10O
OR11
R10O
OR11

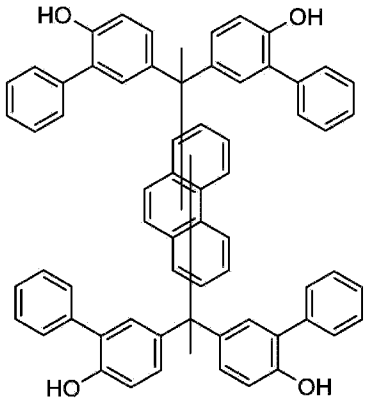
[0080]

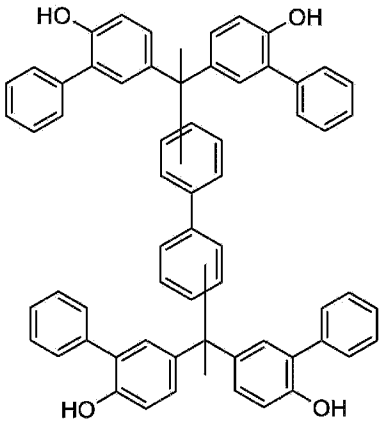
[化36]

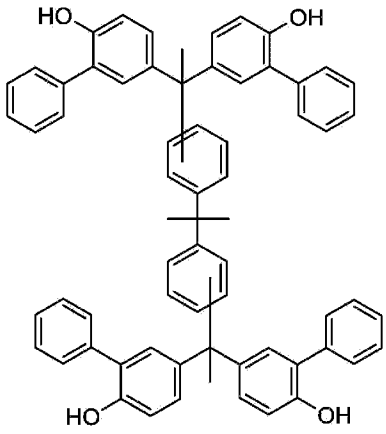






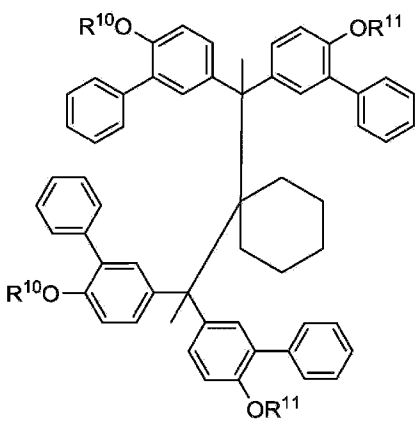


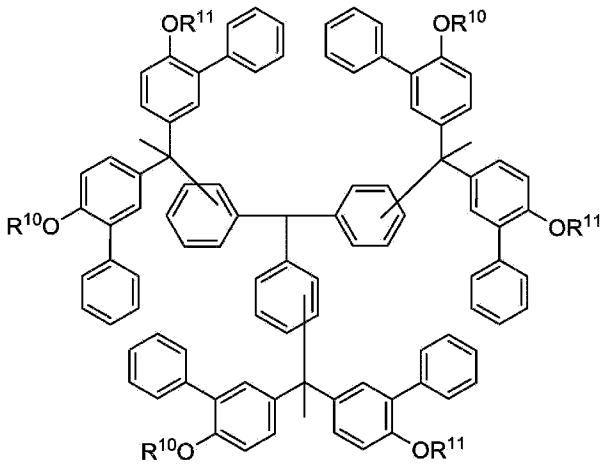


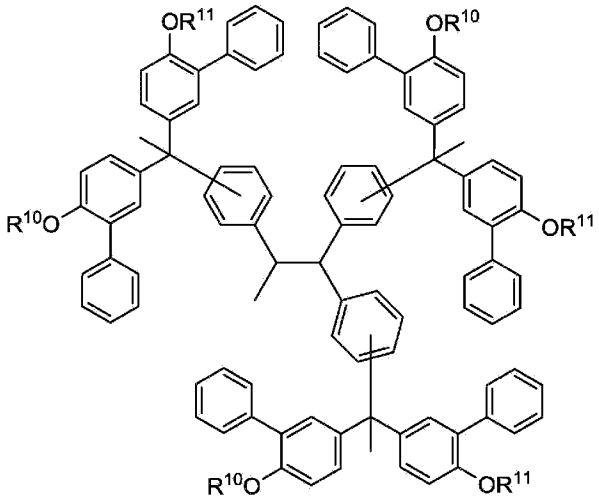


[0081]

[化37]

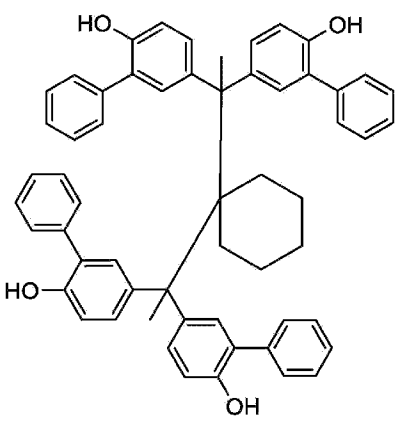

R10O
OR11
R10O
OR11

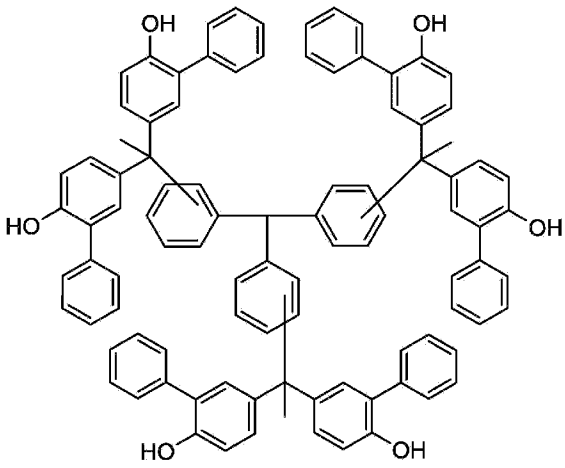

OR11
OR10
R10O
OR11
R10O
OR11

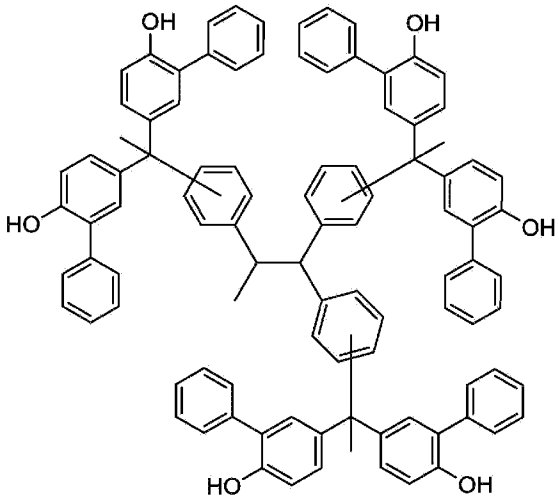

OR11
OR10
R10O
OR11
R10O
OR11

[0082]

[化38]

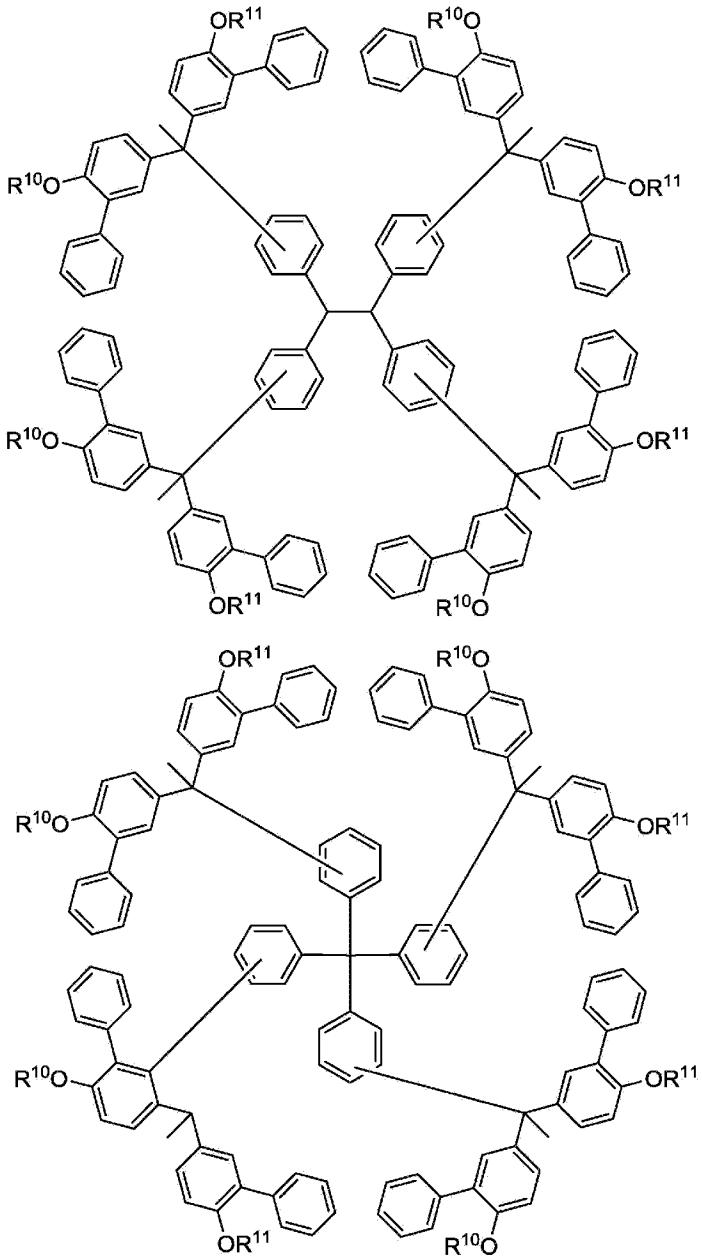






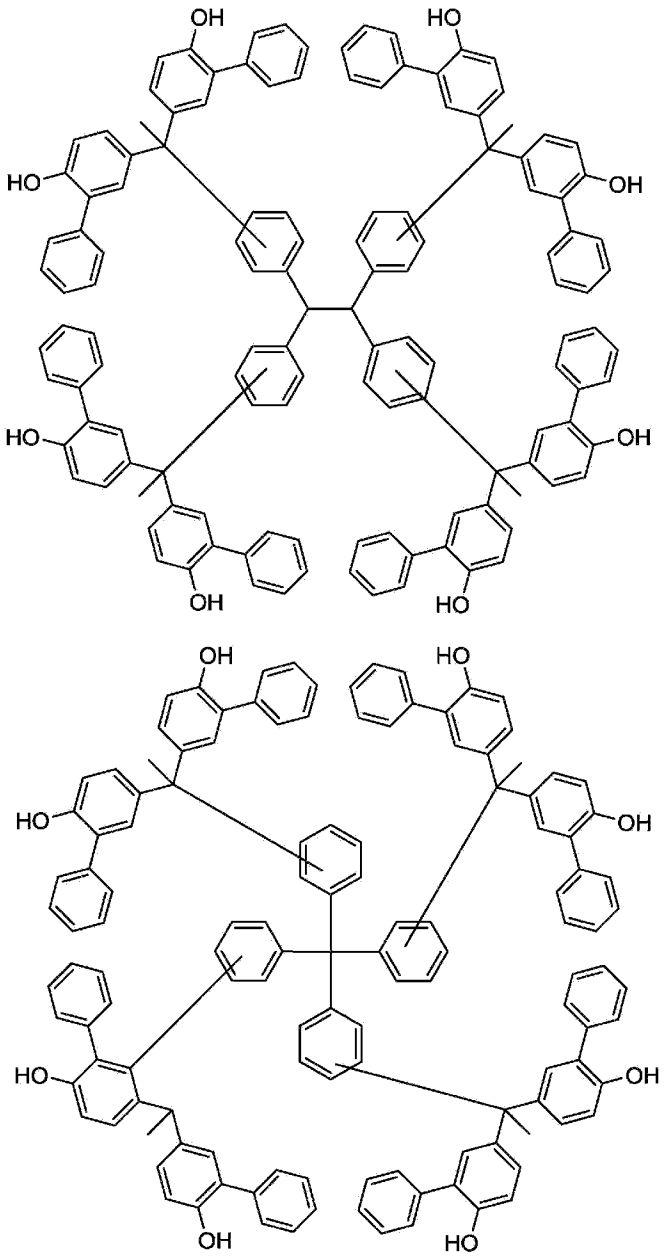
[0083]

[化39]


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

[0084]

[化40]

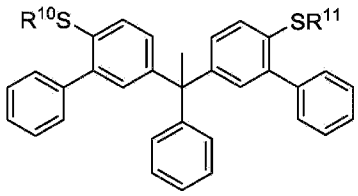


[0085] 前記式化合物中、R^{10}～R^{13}は前記式（１－２）で説明したものと同義である。

[0086] 式（１）で表される化合物としては、更に以下の式で表される化合物を用いることができる。

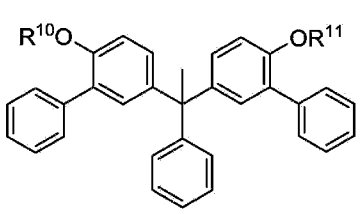
[0087]

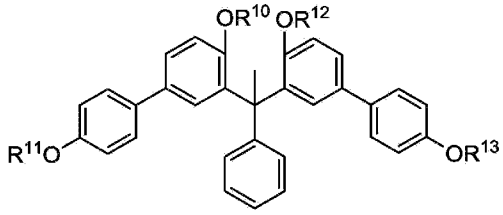
[化41]

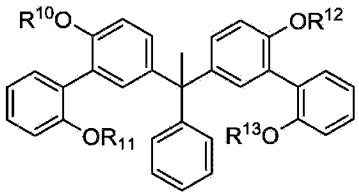


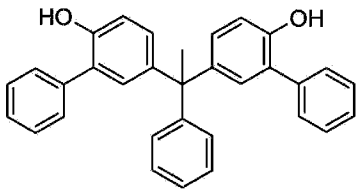
[0088] 原料の入手性の観点から、更に好ましくは以下に表される化合物である。

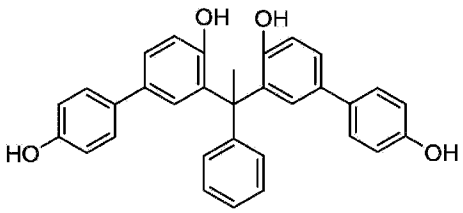
[0089] [化42]

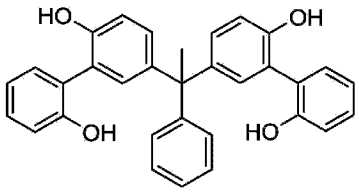






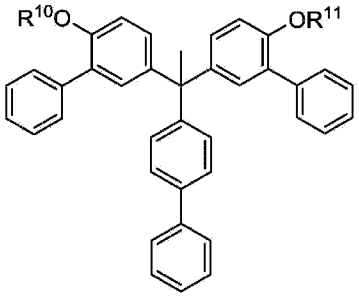


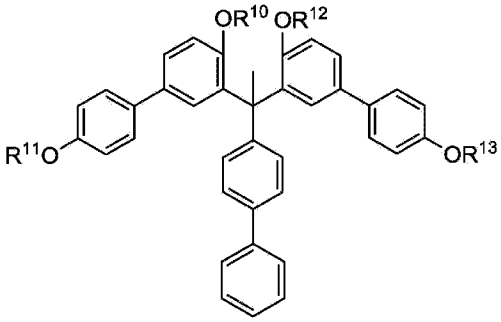


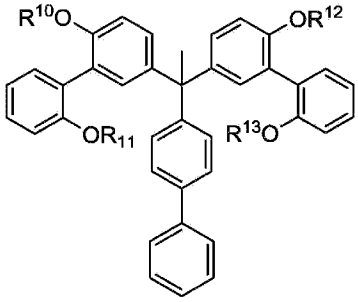


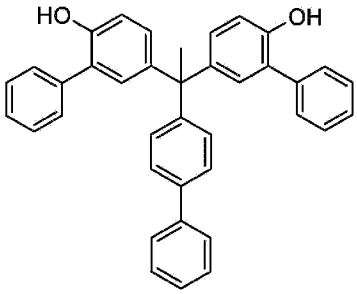
[0090]

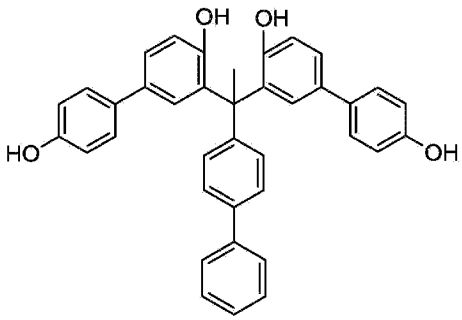
[化43]

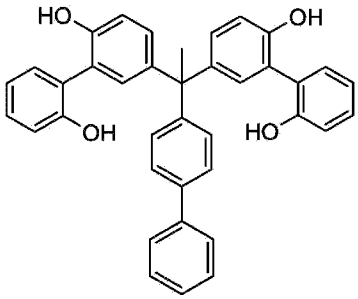

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

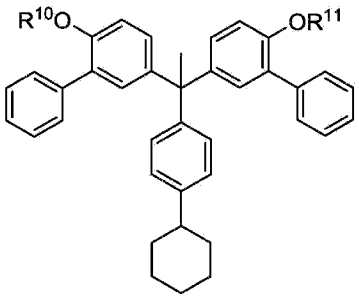

HO
OH

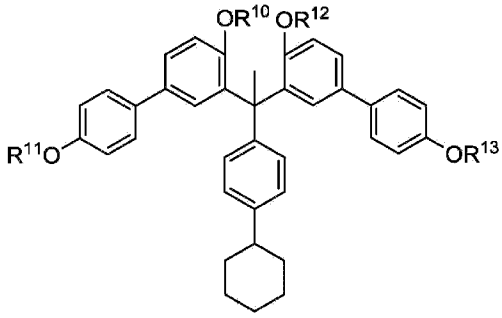

OH
OH
HO
OH

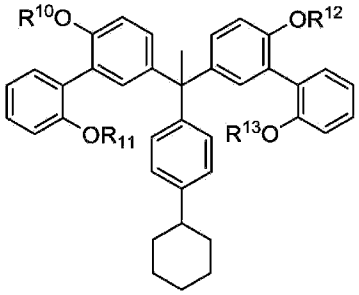

HO
OH
OH
HO

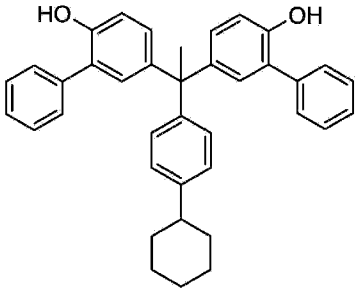
[0091]

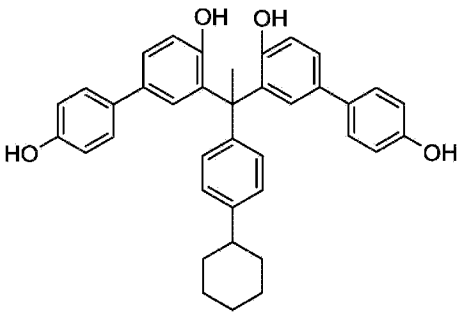
[化44]

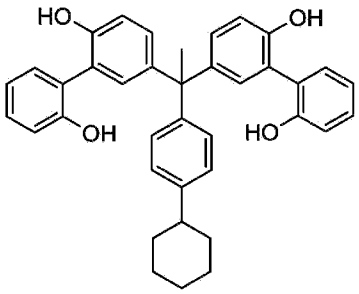

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

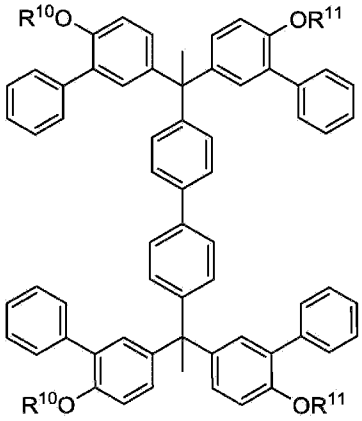

HO
OH

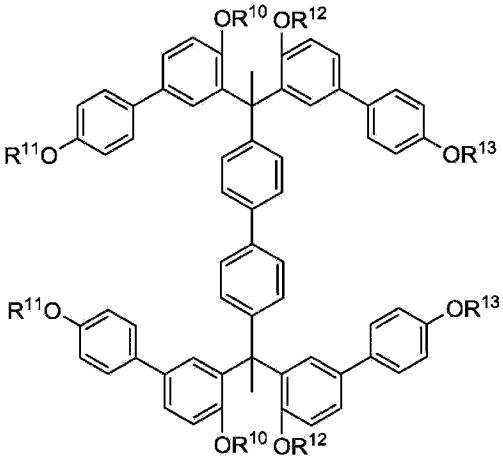

OH
OH
HO
OH

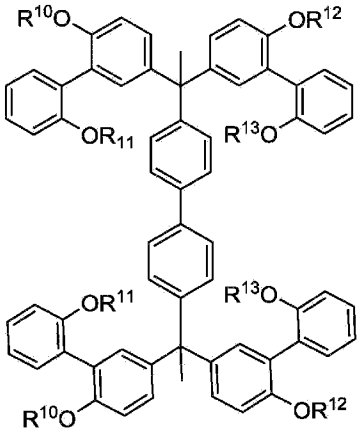

HO
OH
OH
HO

[0092]

[化45]

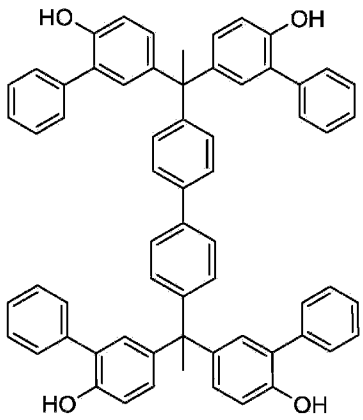


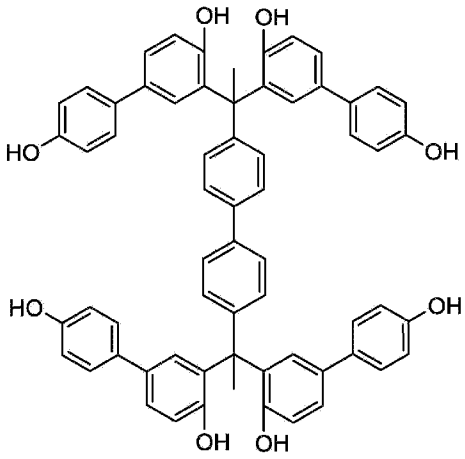


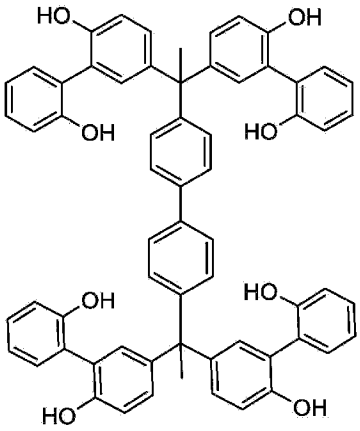


[0093]

[化46]

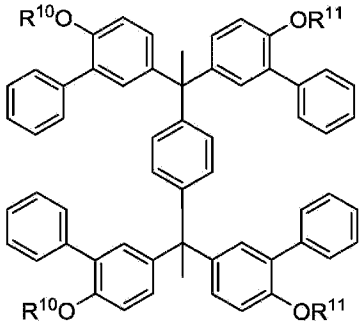


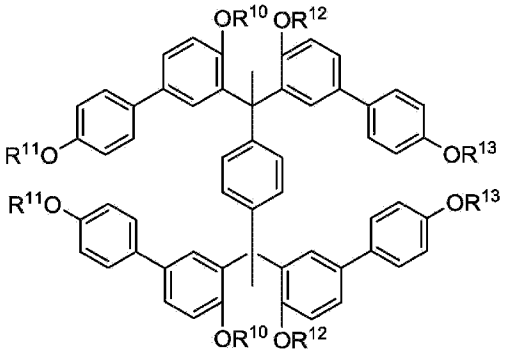


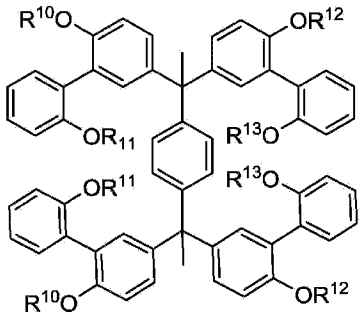


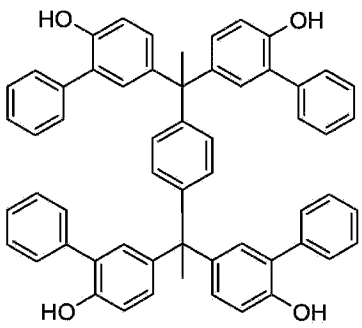
[0094]

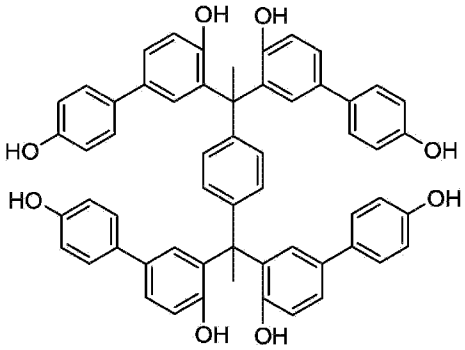
[化47]

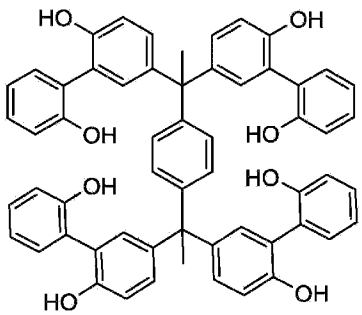






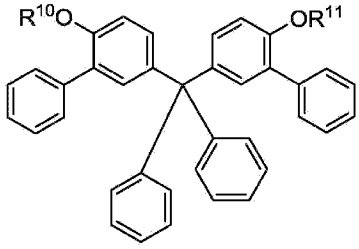


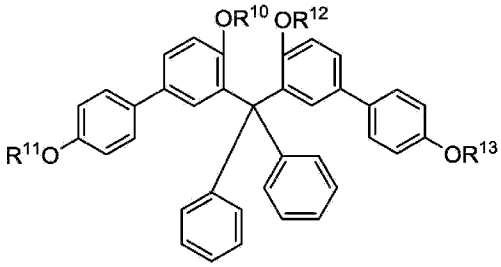


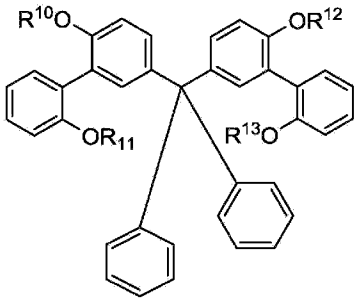


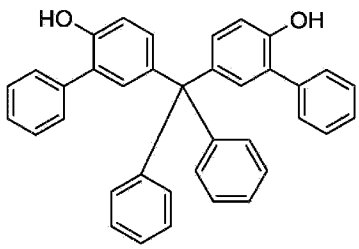
[0095]

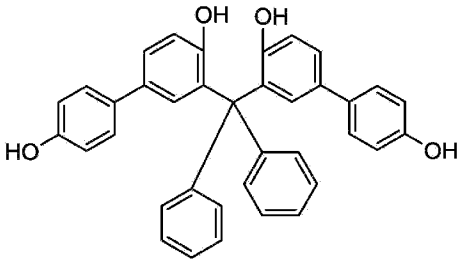
[化48]

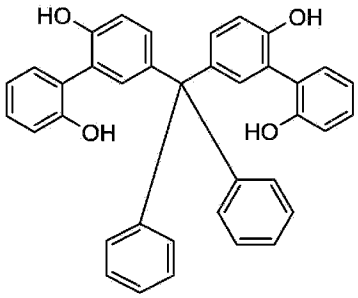

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13


R10O
OR12
OR11
R13O

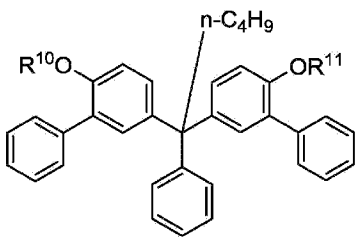

HO
OH

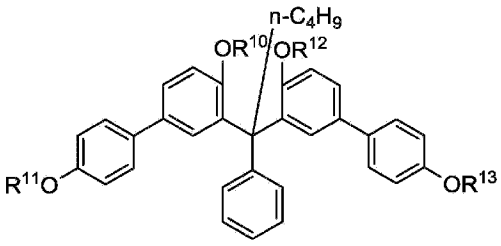

OH
OH
HO
OH

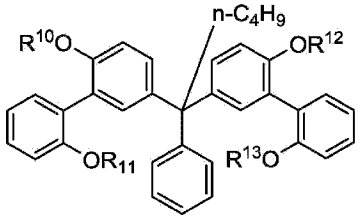

HO
OH
OH
HO

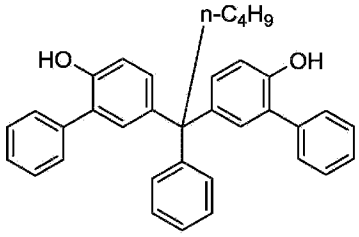
[0096]

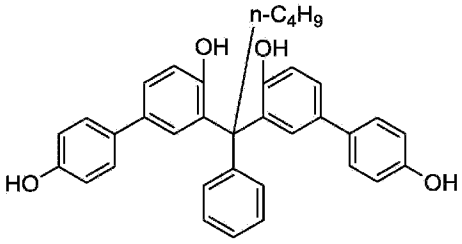
[化49]

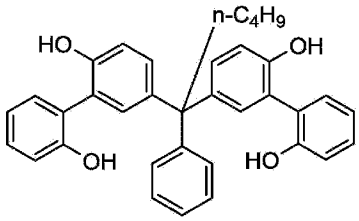

n-C4H9
R10O
OR11


n-C4H9
OR10
OR12
R11O
OR13

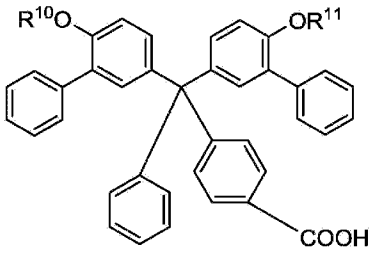

n-C4H9
R10O
OR12
OR11
R13O

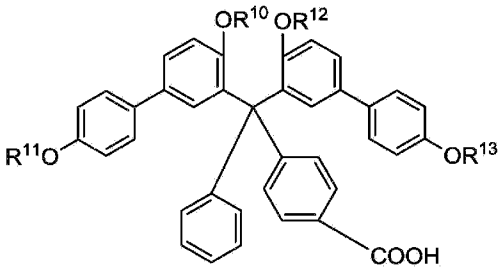

n-C4H9
HO
OH

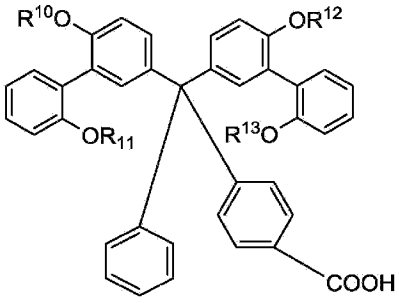

n-C4H9
OH
OH
HO
OH


n-C4H9
HO
OH
OH
HO

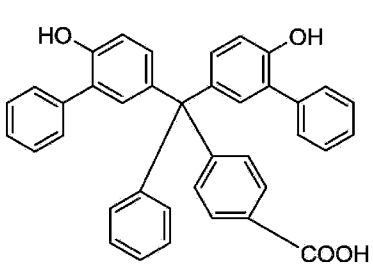
[0097] [化50]

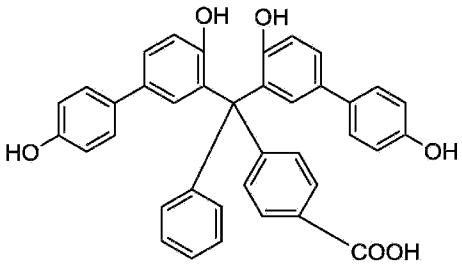

R10O
OR11
COOH

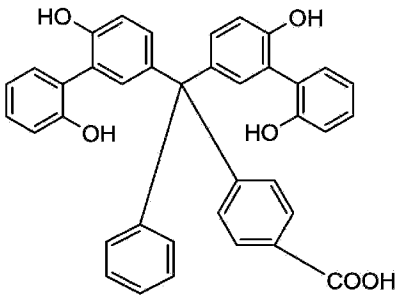

OR10
OR12
R11O
OR13
COOH


R10O
OR12
OR11
R13O
COOH

[0098] [化51]

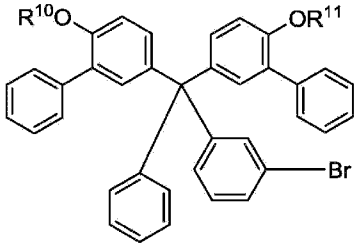


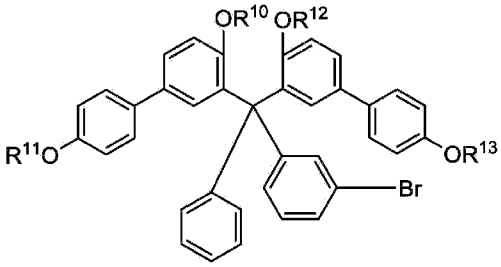


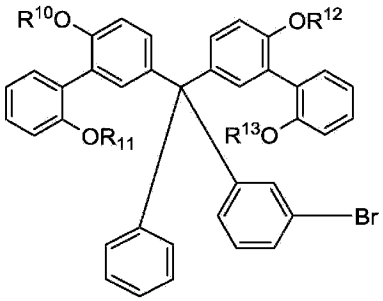


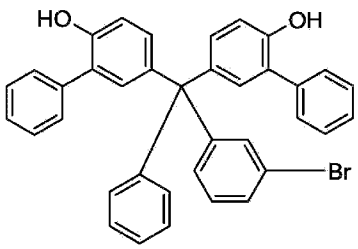
[0099]

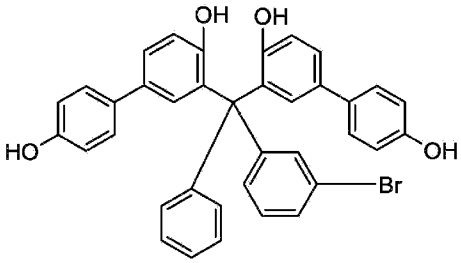
[化52]

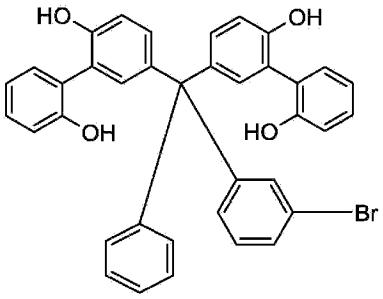

R10O
OR11
Br


OR10
OR12
R11O
OR13
Br


R10O
OR12
OR11
R13O
Br

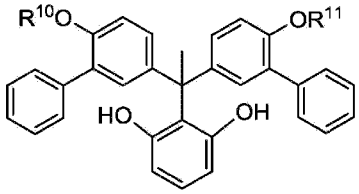

HO
OH
Br

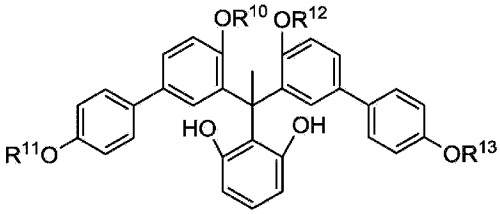

OH
OH
HO
OH
Br

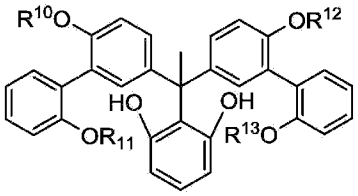

HO
OH
OH
HO
Br

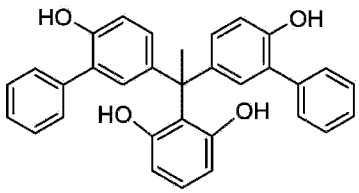
[0100]

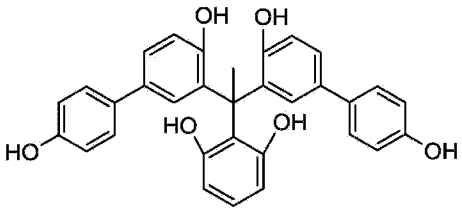
[化53]

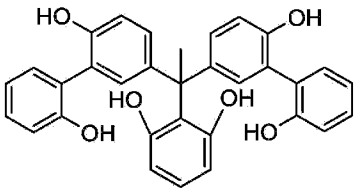




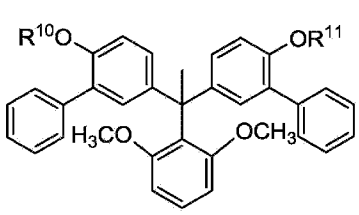


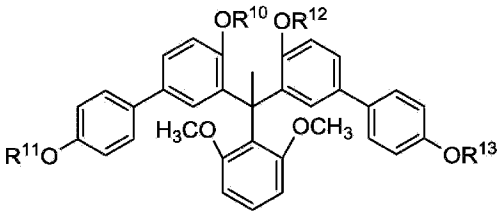


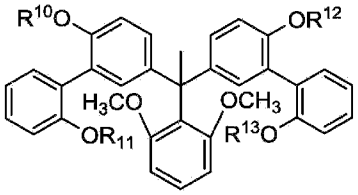




[0101] [化54]

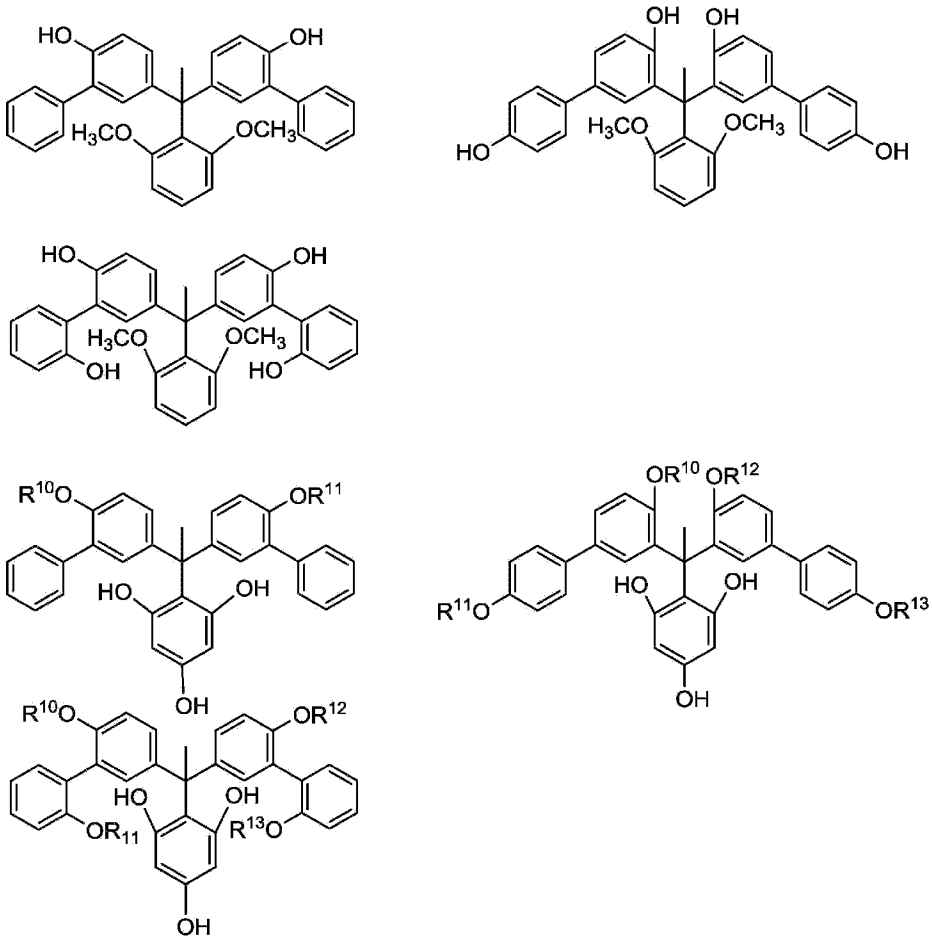




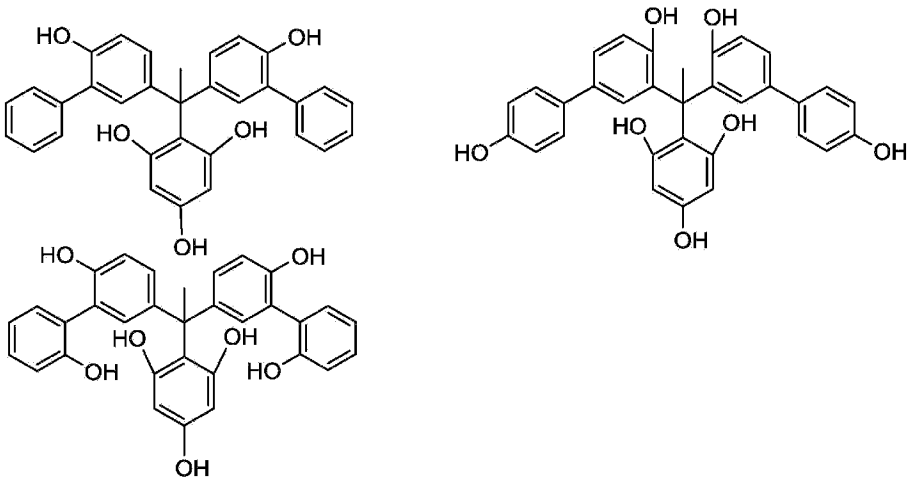


[0102]

[化55]

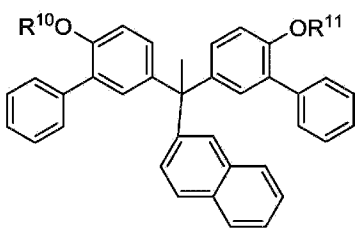


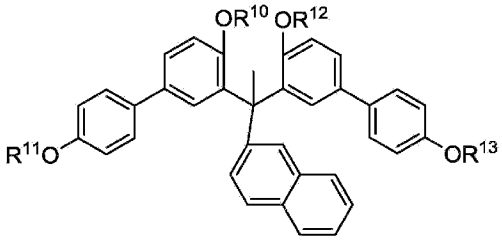
[0103] [化56]

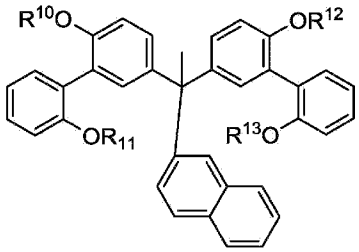


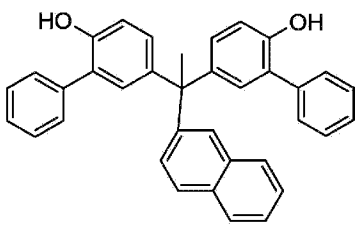
[0104]

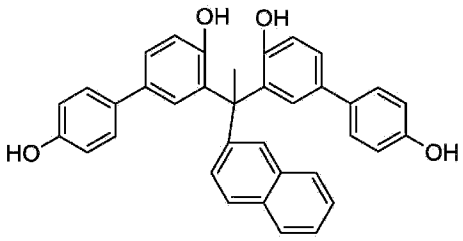
[化57]

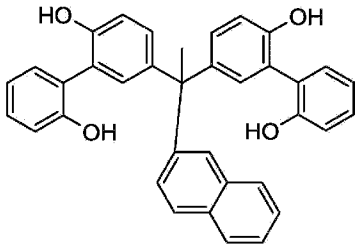




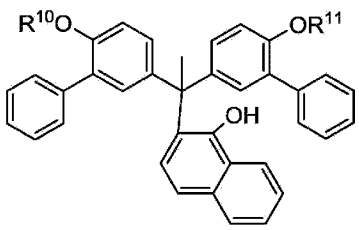


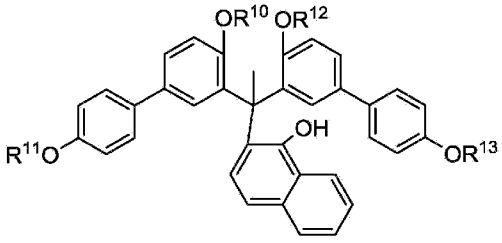


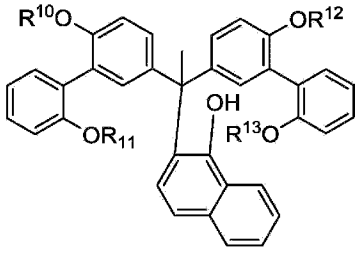




[0105] [化58]

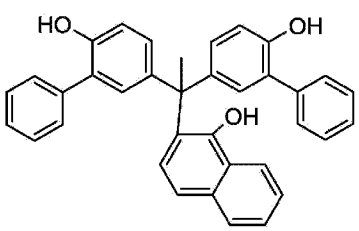


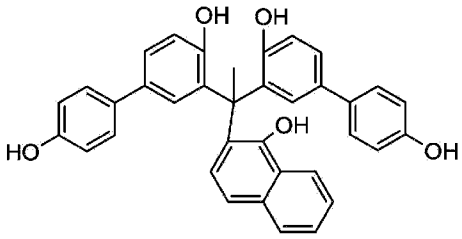


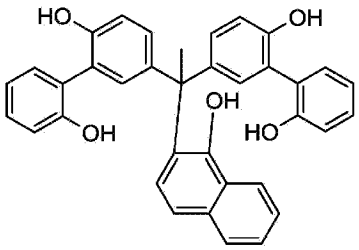


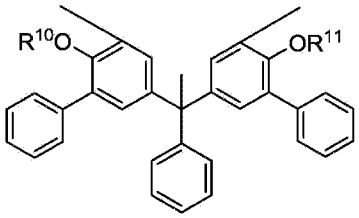
[0106]

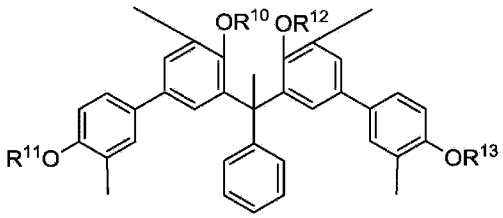
[化59]

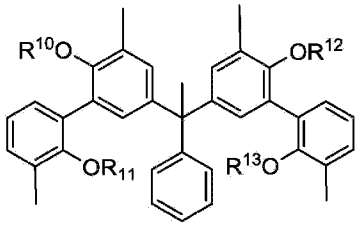

HO
OH
OH


OH
OH
OH
HO
OH


HO
OH
OH
OH
HO

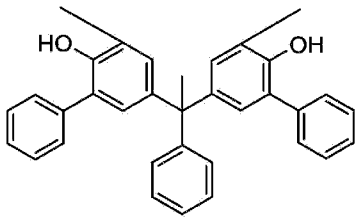

R10O
OR11

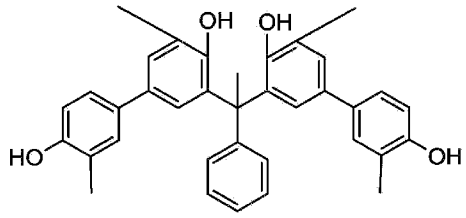

OR10
OR12
R11O
OR13

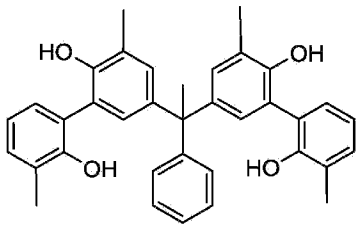

R10O
OR12
OR11
R13O

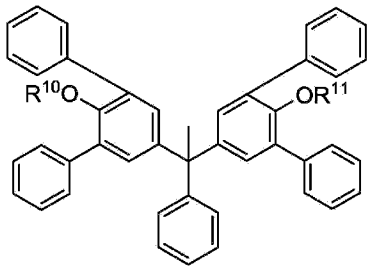
[0107]

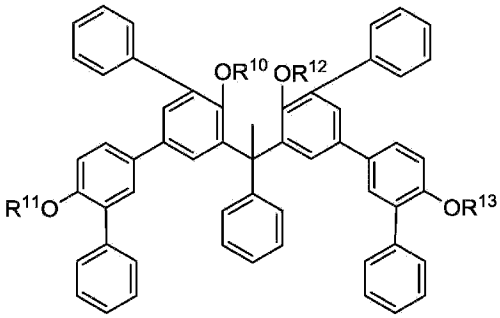
[化60]

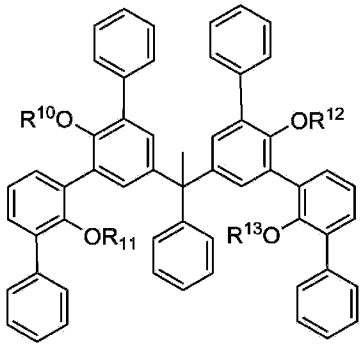

HO
OH


OH
OH
HO
OH


HO
OH
OH
HO

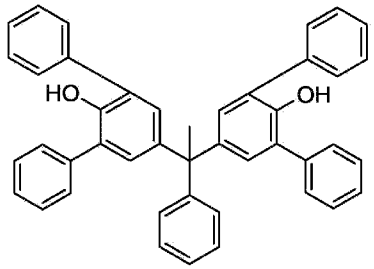
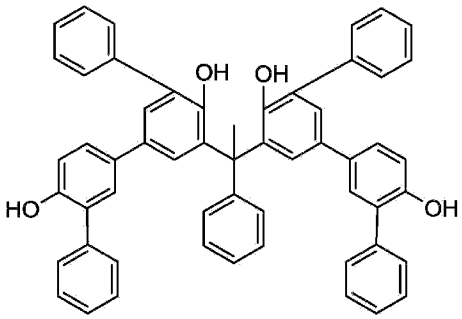
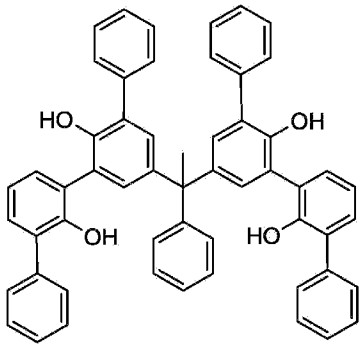
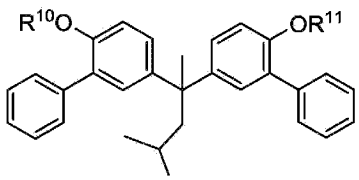
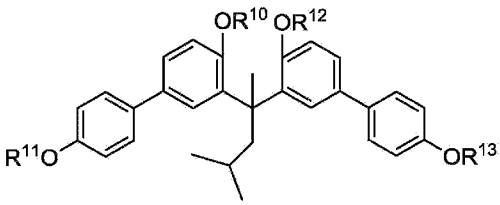
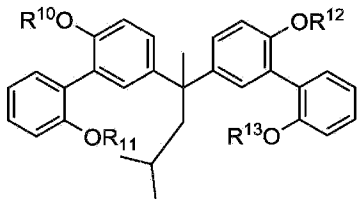

R10O
OR11


OR10
OR12
R11O
OR13

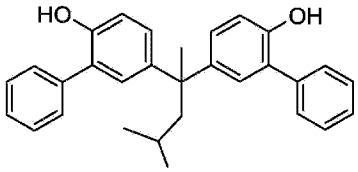
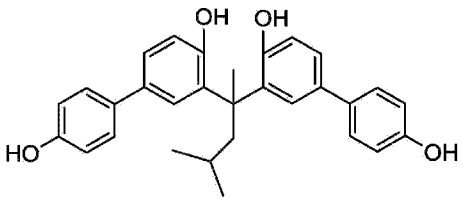
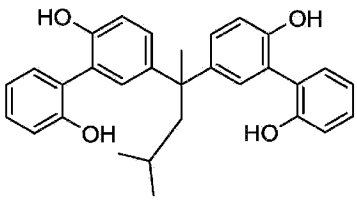

R10O
OR12
OR11
R13O

[0108]

[化61]

[0109] [化62]

[0110] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であ

る。

[0111] ［式（１）で表される化合物の製造方法］

本実施形態で使用される式（１）で表される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、（ｉ）ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法、（ii）ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下にて重縮合し、得られたトリアリールメタン、又はキサンテン類のメチン部位を置換する方法がある。

[0112] また（ｉ）ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては（ａ）有機溶媒中で行う方法、（ｂ）水溶媒中で行う方法、（ｃ）無溶媒で行う方法などがある。

[0113] （ｉ）（ａ）有機溶媒中で、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては、常圧下、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、前記式（１）で表される化合物を得ることができる。また、その化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。

[0114] （ｉ）（ｂ）水溶媒中、又は（ｃ）無溶媒で、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸及びメルカプト触媒下にて重縮合反応させることによって、前記式（１）で表される化合物を得ることができる。また、その化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。また、本反応は、減圧下、常圧、加圧下で行うことができる。

[0115] 前記ビフェノール類としては、例えば、ビフェノール、メチルビフェノール、メトキシビフェノール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビフェノールを用いることが原料の安定供給性の点でより好ましい。

[0116] 前記ビナフトール類としては、例えば、ビナフトール、メチルビナフトール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0117] 前記ビアントラセンオール類としては、例えば、ビアントラセンオール、メチルビアントラセンオール、メトキシビアントラセンオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビアントラセンオールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0118] 前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェ

ニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニルを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましく、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニルを用いることが、エッチング耐性が高く、より好ましい。

ケトン類として、芳香環を有するケトンを用いることが、高い耐熱性及び高いエッチング耐性を兼備し好ましい。

[0119] 前記反応に用いる酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。なお、酸触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

[0120] 前記反応に用いるメルカプト触媒については、公知のものから適宜選択し

て用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、アルキルチオール類やメルカプトカルボン酸類が広く知られており、例えばアルキルチオールとしては炭素数１～１２のアルキルメルカプタン、好ましくはｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンが挙げられ、メルカプトカルボン酸としては２－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸が上げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、製造上の観点から、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンが好ましい。なお、メルカプト触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、メルカプト触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

[0121] 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、用いるケトン類と、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンジオールとの反応が進行するものであれば、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、１種を単独で或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0122] また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲であることが好ましい。さらに、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、特に限定されないが、通常１０～２００℃の範囲である。

[0123] 本実施形態の式（１）で表される化合物を得るためには、反応温度は高い方が好ましく、具体的には６０～２００℃の範囲が好ましい。なお、反応方

法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンジオール、ケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンジオールやケトン類を触媒存在下で滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃ にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物である化合物を得ることができる。

[0124] 好ましい反応条件としては、ケトン類１モルに対し、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンジオールを１．０モル～過剰量、及び酸触媒を０．００１～１モル使用し、常圧で、５０～１５０℃で２０分～１００時間程度反応させることにより進行する。

[0125] 反応終了後、公知の方法により目的物を単離することができる。例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離させ、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的物である前記式（１）で表される化合物を得ることができる。

[0126] （ii）ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下にて重縮合し、得られたトリアリールメタン、又はキサンテン類のメチン部位を置換する方法としては、ビフェノール類、ビナフトール類又はビアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、前記式（１）で表される化合物のR^Yを水素原子に置換した化合物（Ａ）を得る。保護基導入剤によって化合物（Ａ）の水酸基を保護基に置換した化合物（Ｂ）としたのち、前記式（１）で表される化合物のR^Y部分に相当する水素原子を、塩基触媒下にてアルキル化剤と反応させることによって、前記式（１）で表される化合物のR^Y部分に相当するアルキル基を導入する。更にそののちに、前記化合物（Ｂ）

で水酸基を置換した保護基を脱保護することによって前記式（１）が得られる。また、その化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。前記アルキル化剤としては、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。例えば、塩化アルキル、臭化アルキル、ヨウ化アルキルなどが挙げられる。

[0127] 前記製造方法において、化合物（Ｂ）の前記式（１）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当する水素原子を、前記式（１）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当するアルキル基を導入する方法としては、前記製造方法の塩基触媒下にてアルキル化剤と反応させる方法にかえて、化合物（Ｂ）にハロゲン化剤を反応させて、前記式（１）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当する水素原子をハロゲン原子に置換したのちに、アルキル化剤と反応させることにより、前記式（１）を得ることもできる。アルキル化剤としては、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。例えば、グリニャール試薬、アルキルリチウムなどが挙げられる。

[0128] 前記ビフェノール類としては、例えば、ビフェノール、メチルビフェノール、メトキシビフェノール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビフェノールを用いることが原料の安定供給性の点でより好ましい。

[0129] 前記ビナフトール類としては、例えば、ビナフトール、メチルビナフトール、メトキシビナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0130] 前記ビアントラセンオール類としては、例えば、ビアントラセンオール、メチルビアントラセンオール、メトキシビアントラセンオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を

組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ビアントラセンオールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0131] 前記アルデヒド類としては、例えば、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0132] ポリフェノール化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に酸解離性基を導入する方法は公知である。例えば、以下のようにして、前記化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に酸解離性基を導入することができる。酸解離性基を導入するための化合物は、公知の方法で合成もしくは容易に入手でき、例えば、酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物、アルキルハライド、ビニルアルキルエーテル、ジヒドロピラン、ハロカルボン酸アルキルエステルなどが挙げられるが特に限定はされない。

[0133] 例えば、アセトン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の非プロトン性溶媒に前記化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル又はジヒドロピランを加え、ピリジニウム ｐ－トルエンスルホナート等の酸触媒の存在下、常圧で、２０～６０℃、６～７２時間反応させる。反応液をアルカリ化合物で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより、水酸基の水素原子が酸解離性基に置換された化合物を得ることができる。

[0134] また、例えば、アセトン、ＴＨＦ、プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセテート等の非プロトン性溶媒に、水酸基を有する前記化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルクロロメチルエーテル等のアルキルハライド又はブロモ酢酸メチルアダマンチル等のハロカルボン酸アルキルエステルを加え、炭酸カリウム等のアルカリ触媒の存在下、常圧で、２０～１１０℃、６～７２時間反応させる。反応液を塩酸等の酸で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより、水酸基の水素原子が酸解離性基に置換された化合物を得ることができる。

なお、酸解離性基を導入するタイミングについては、ビナフトール類とケトン類との縮合反応後のみならず、縮合反応の前段階でもよい。また、後述する樹脂の製造を行ったのちに行ってもよい。

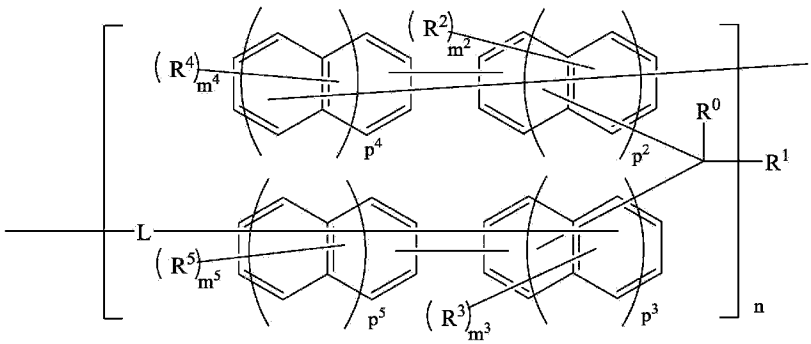
[0135] 本実施形態において、酸解離性基とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の溶解性を変化させる官能基を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。前記酸解離性基は、更に高感度・高解像度なパターン形成を可能にするために、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす性質を有することが好ましい。

[0136] ［式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂］

前記式（１）で表される化合物は、リソグラフィー用膜形成組成物として、そのまま使用することができる。また、前記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂としても使用することができる。例えば、前記式（１）で表される化合物と架橋反応性のある化合物とを反応させて得られる樹脂としても使用することができる。

前記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂としては、例えば、以下の式（３）に表される構造を有するものが挙げられる。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物は、下記式（３）に表される構造を有する樹脂を含有するものであってもよい。

[0137] [化63]



（３）

[0138] 式（３）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合である。Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}、ｍ^{2}及びｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｎは前記式（１）におけるものと同義であり、但し、ｍ^{2}、ｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は同時に０となることはなく、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基である。

[0139] ［式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂の製造方法］

本実施形態の樹脂は、前記式（１）で表される化合物を架橋反応性のある化合物と反応させることにより得られる。架橋反応性のある化合物としては、前記式（１）で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものである限り、公知のものを特に制限なく使用することができる。その具体例としては、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0140] 前記式（１）で表される構造を有する樹脂の具体例としては、例えば、前記式（１）で表される化合物を架橋反応性のある化合物であるアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

[0141] ここで、前記式（１）で表される化合物をノボラック化する際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、

フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、ホルムアルデヒドがより好ましい。なお、これらのアルデヒド及び／又はケトン類は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、前記アルデヒド及び／又はケトン類の使用量は、特に限定されないが、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．２～５モルが好ましく、より好ましくは０．５～２モルである。

[0142] 前記式（１）で表される化合物とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻

酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。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、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0143] また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。但し、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、５－ビニルノルボルナ－２－エン、α－ピネン、β－ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

[0144] 前記式（１）で表される化合物とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、１種を単独で或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0145] また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原

料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲であることが好ましい。さらに、反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常１０～２００℃の範囲である。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、前記式（１）で表される化合物、アルデヒド及び／又はケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、前記式（１）で表される化合物やアルデヒド及び／又はケトン類を触媒存在下で滴下していく方法がある。

[0146] 重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃ にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0147] ここで、前記式（３）で表される構造を有する樹脂は、前記式（１）で表される化合物の単独重合体であってもよいが、他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げるが、これらに特に限定されない。

[0148] また、前記式（３）で表される構造を有する樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。かかる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに特に限定されない

。なお、前記式（２）で表される構造を有する樹脂は、前記式（１）で表される化合物と上述したフェノール類との２元以上の（例えば、２～４元系）共重合体であっても、前記式（１）で表される化合物と上述した共重合モノマーとの２元以上（例えば、２～４元系）共重合体であっても、前記式（１）で表される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの３元以上の（例えば、３～４元系）共重合体であっても構わない。

[0149] なお、前記式（３）で表される構造を有する樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～３０，０００であることが好ましく、より好ましくは７５０～２０，０００である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、前記式（３）で表される構造を有する樹脂は、分散度（重量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ）が１．２～７の範囲内のものが好ましい。なお、前記Ｍｎは、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

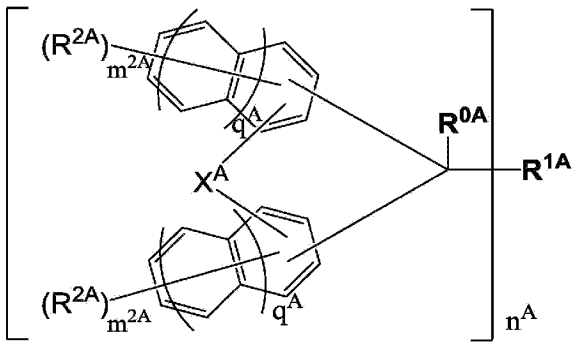
[0150] 前記式（３）で表される構造を有する樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、これら化合物及び／又は樹脂は、１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）を溶媒とする場合、当該溶媒に対する溶解度が１０質量％以上であることが好ましい。ここで、ＰＧＭＥ及び／又はＰＧＭＥＡに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×１００（質量％）」と定義される。例えば、前記樹脂１０ｇがＰＧＭＥＡ９０ｇに対して溶解する場合は、前記樹脂のＰＧＭＥＡに対する溶解度は、「１０質量％以上」となり、溶解しない場合は、「１０質量％未満」となる。

[0151] ［式（２）で表される化合物］

本実施形態の化合物は、下記式（２）で表されることが好ましい。本実施形態の化合物は、下記構造を有するため、さらに耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い。

[0152]

[化64]



（２）

[0153] 式（２）中、Ｒ^{0A}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基である。

Ｒ^{1A}は、炭素数１～６０のｎ^{A}価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2A}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、同一のナフタレン環又はベンゼン環において同一であっても異なっていてもよい。但し、式（２）中、Ｒ^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基である。

ｎ^{A}は１～４の整数であり、ここで、式（２）中、ｎ^{A}が２以上の整数の場合、ｎ^{A}個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよい。

Ｘ^{A}は、各々独立して、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表す。ここで、Ｘ^{A}が酸素原子又は硫黄原子である場合、高い耐熱性を発現する傾向にあるため好ましく、酸素原子であることがより好ましい。Ｘ^{A}は、溶解性の観点からは、無架橋であることが好ましい。

ｍ^{2A}は、各々独立して、０～６の整数である。但し、少なくとも１つのｍ^{2A}は１～６の整数である。

ｑ^{A}は、各々独立して、０又は１である。なお、ｑ^{A}が０の場合には式（２）でナフタレン構造で示される部位は、ベンゼン構造を示し、ｑ^{A}が１の場合にはナフタレン構造を示す。

[0154] なお、前記ｎ^{A}価の基とは、ｎ^{A}＝１のときには、炭素数１～６０のアルキ

ル基、ｎ^{A}＝２のときには、炭素数１～３０のアルキレン基、ｎ^{A}＝３のときには、炭素数２～６０のアルカンプロパイル基、ｎ^{A}＝４のときには、炭素数３～６０のアルカンテトライル基のことを示す。前記ｎ^{A}価の基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を有するもの等が挙げられる。ここで、前記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。また、前記ｎ^{A}価の基は、炭素数６～６０の芳香族基を有していてもよい。

[0155] また、前記ｎ^{A}価の炭化水素基は、脂環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子もしくは炭素数６～６０の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

[0156] また、前記ｎ^{A}価の炭化水素基は、脂環式炭化水素基、二重結合、ヘテロ原子もしくは炭素数６～３０の芳香族基を有していてもよい。ここで、前記脂環式炭化水素基については、有橋脂環式炭化水素基も含まれる。

[0157] 前記式（２）で表される化合物は、比較的に低分子量ながらも、その構造の剛直さにより高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能である。また、分子中に４級炭素を有しており、結晶性が抑制され、リソグラフィー用膜製造に使用できるリソグラフィー用膜形成組成物として好適に使用される。

[0158] また、安全溶媒に対する溶解性が高く、耐熱性及びエッチング耐性が良好であり、本実施形態のリソグラフィー用レジスト形成組成物は良好なレジストパターン形状を与える。

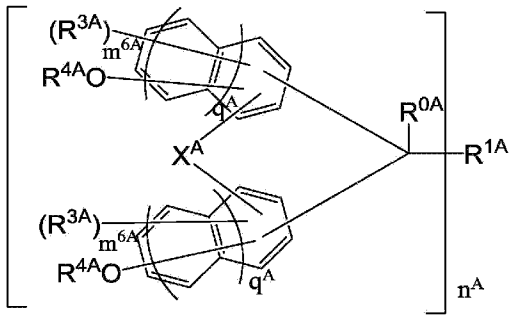
[0159] さらに、比較的に低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、その段差の隅々まで均一に充填させつつ、膜の平坦性を高めることが容易であり、その結果、これを用いたリソグラフィー用下層膜形成組成物は埋め込み及び平坦化特性が比較的に有利に高められ得る。また、比較的に高い炭素濃度を有する化合物であることから、高いエッチング耐性をも付与される。

[0160] 屈折率が高く、また低温から高温までの広範囲の熱処理によって着色が抑

制されることから、各種光学形成組成物としても有用である。光学部品は、フィルム状、シート状で使われるほか、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、感光性光導波路として有用である。

[0161] 前記式（２）で表される化合物は、架橋のし易さと有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（２－１）で表される化合物が好ましい。

[化65]



（２－１）

[0162] 式（２－１）中、R^{0A}、R^{1A}、n^A及びq^A及びX^Aは、前記式（２）で説明したものと同義である。

R^{3A}は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基であり、同一のナフタレン環又はベンゼン環において同一であっても異なっていてもよい。

R^{4A}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基である。

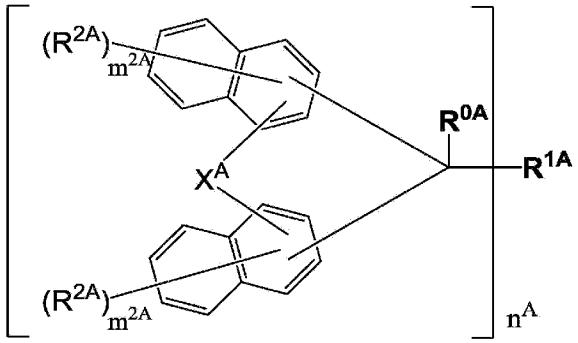
m^{6A}は、各々独立して、０～５の整数である。

[0163] 前記式（２－１）で表される化合物をアルカリ現像ポジ型レジスト用又は有機現像ネガ型レジスト用リソグラフィー用膜形成組成物として使用する際は、R^{4A}の少なくとも１つは酸解離性基である。一方、式（２－１）で表される化合物をアルカリ現像ネガ型レジスト用リソグラフィー用膜形成組成物

、下層膜用リソグラフィー用膜形成組成物又は光学部品形成組成物として使用する際は、R^{4A}の少なくとも１つは水素原子である。

[0164] また、原料の供給性の観点から、下記式（２ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[0165] [化66]

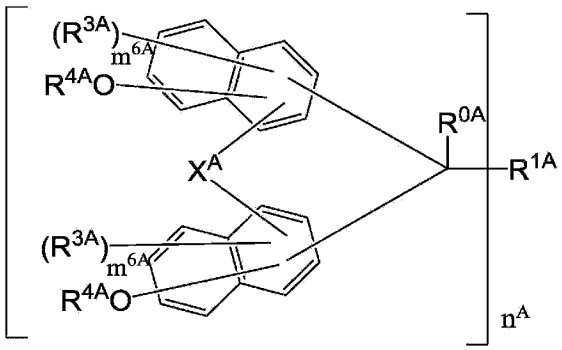


（２ａ）

[0166] 前記式（２ａ）中、X^A、R^{0A}～R^{2A}、m^{2A}及びn^Aは、前記式（２）で説明したものと同義である。

[0167] また、有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（２ｂ）で表される化合物であることがより好ましい。

[0168] [化67]



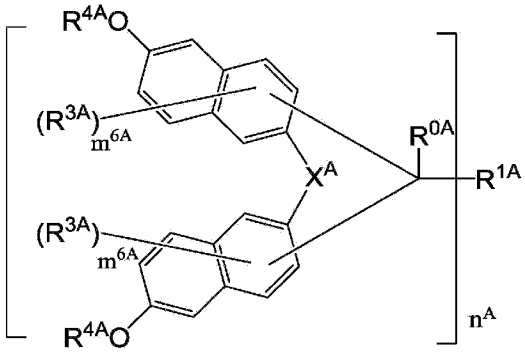
（２ｂ）

[0169] 前記式（２ｂ）中、X^A、R^{0A}、R^{1A}、R^{3A}、R^{4A}、m^{6A}及びn^Aは、前記式（２－１）で説明したものと同義である。

[0170] また、有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（２ｃ）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0171]

[化68]

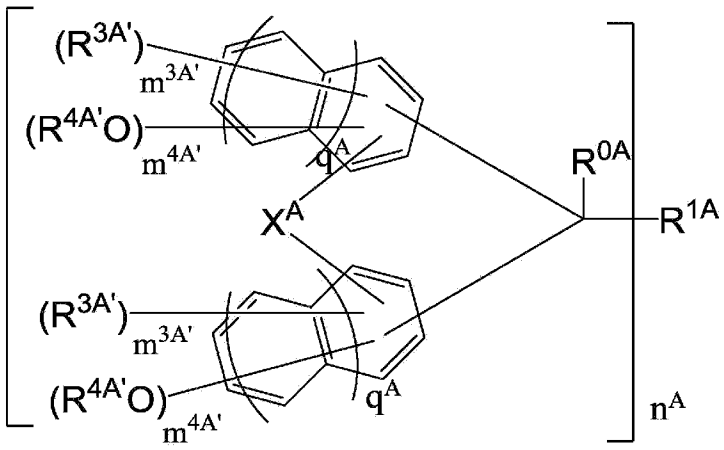


（２ｃ）

[0172] 前記式（２ｃ）中、X^A、R^{0A}、R^{1A}、R^{3A}、R^{4A}、m^{6A}及びn^Aは、前記式（２－１）で説明したものと同義である。

[0173] 前記式（２）で表される化合物は、さらなる有機溶媒への溶解性の観点から、下記式（２ｄ－１）～（２ｄ－２）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0174] [化69]



（２ｄ－１）

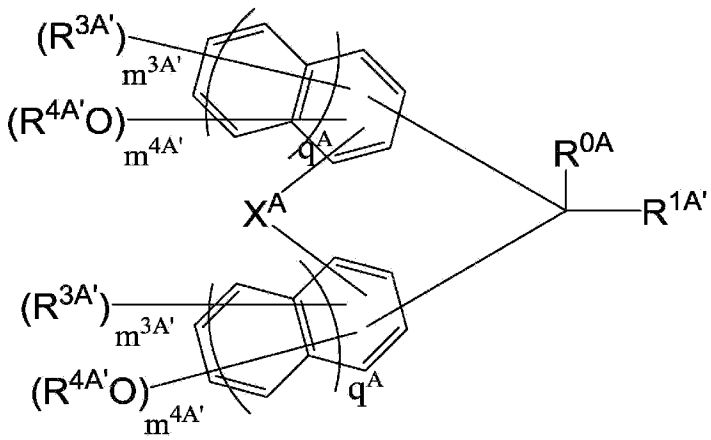
[0175] 前記式（２ｄ－１）中、R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A、X^Aは前記と同義であり、$R^{3A'}$は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、$R^{4A'}$は水素原子又は酸解離性基である。$m^{3A'}$は、０～６の整数であり、$m^{4A'}$は１～７の整数であり、$m^{3A'}+m^{4A'}$は各々独立して１～７の整数である。

R^{0A}は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基が挙げられる。

$R^{3A'}$は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレニル基、ビフェニル基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

前記R^{0A}、$R^{3A'}$の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

[0176] [化70]

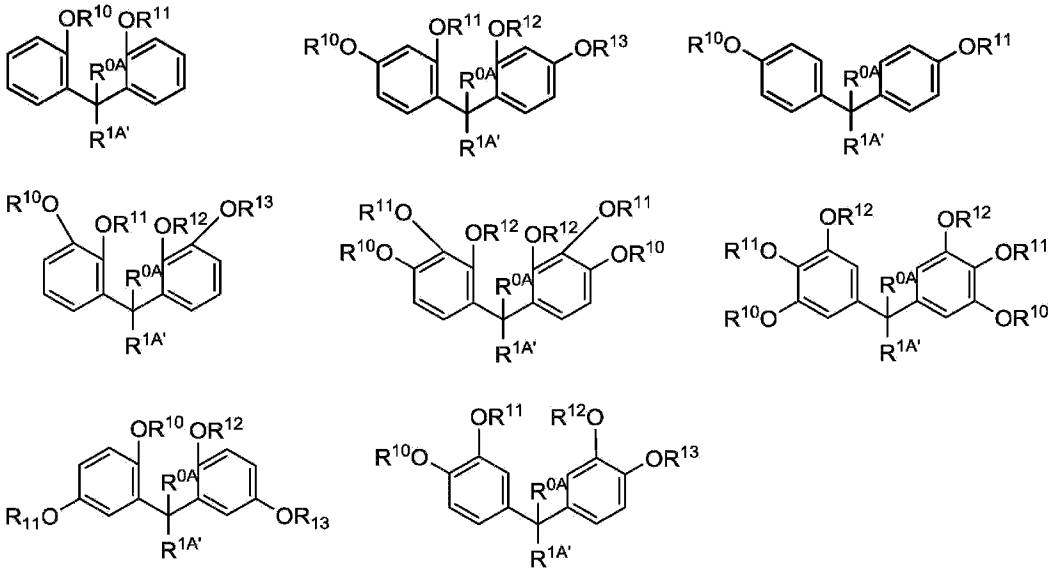


（２ｄ－２）

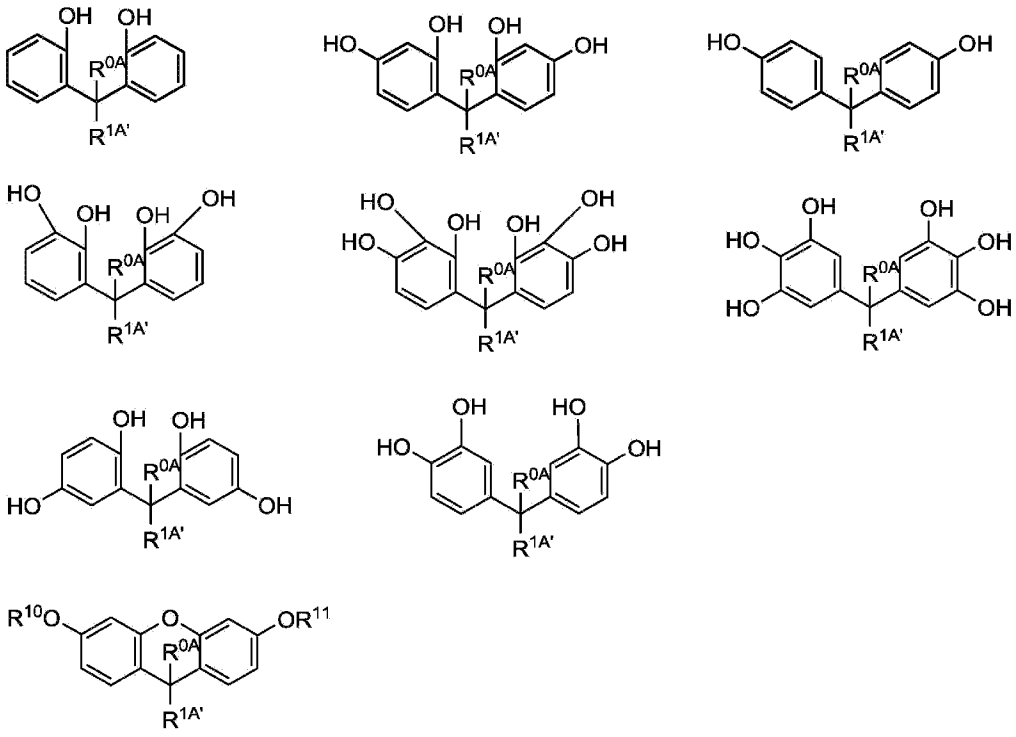
[0177] 前記式（２ｄ－２）中、R^{0A}、$R^{3A'}$、$R^{4A'}$、$m^{3A'}$、$m^{4A'}$、q^{A}、X^{A}は前記と同義であり、$R^{1A'}$は、炭素数１～６０の基である。

[0178] 前記式（２）で表される化合物は、原料入手性の観点から以下の構造が好ましい。

[0179] [化71]

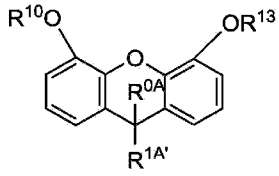
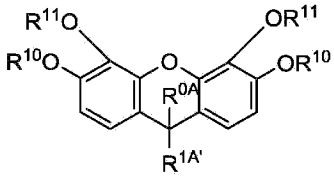
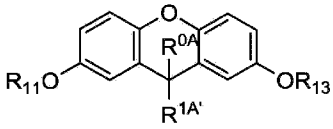
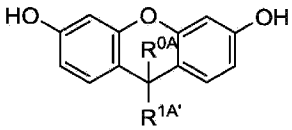
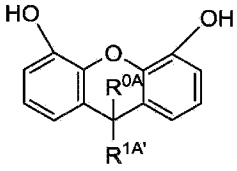
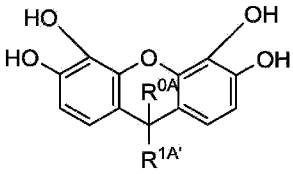
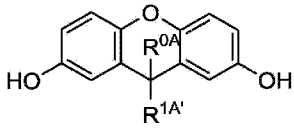


[0180] [化72]



[0181]

[化73]

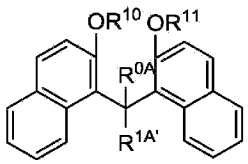
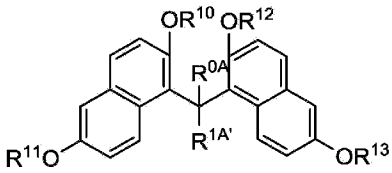
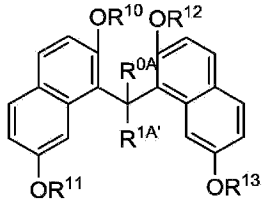
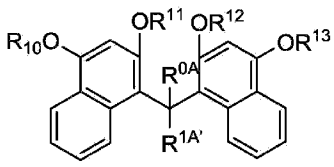
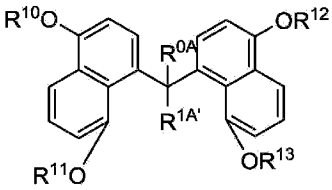
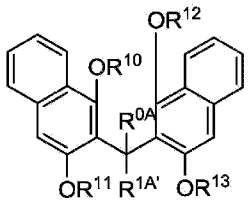
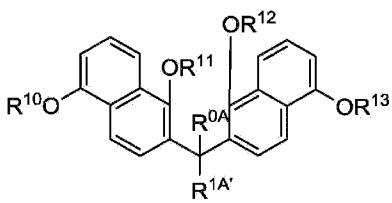
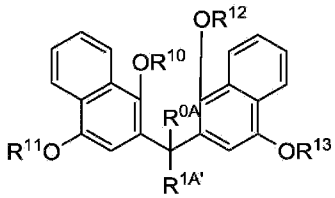
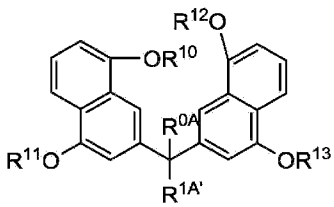








[0182] 前記化合物中、R^{0A}、$R^{1A'}$ R^{10}～R^{13}は前記と同義である。

前記化合物は、キサンテン骨格を有する方が耐熱性の観点から好ましい。

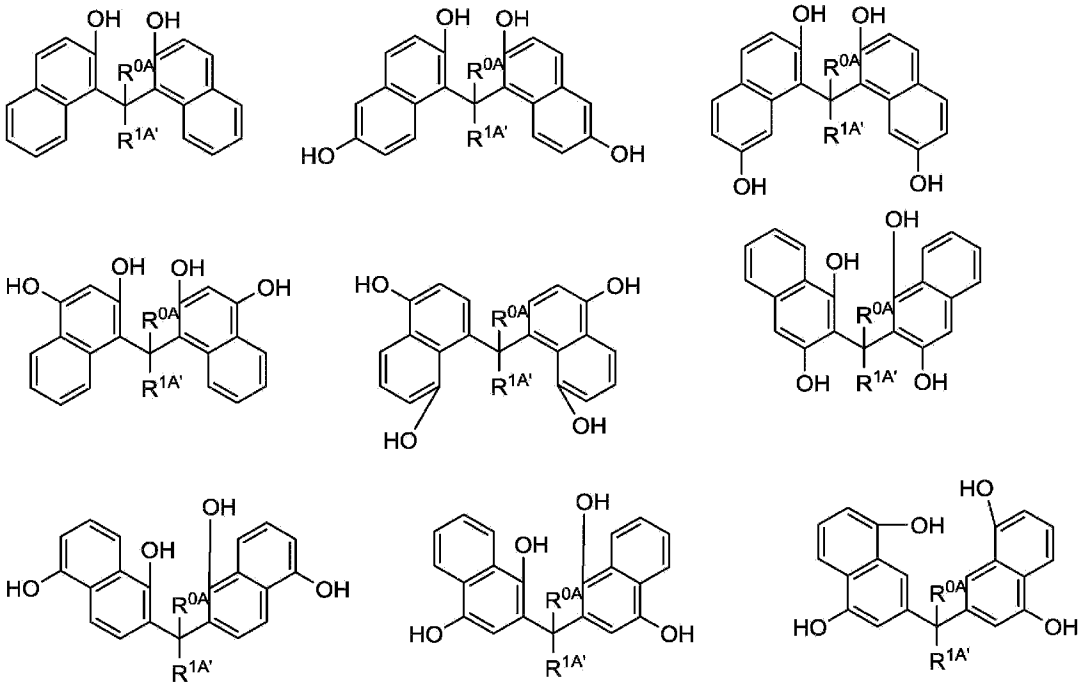
[0183] 式（２）で表される化合物としては、エッチング耐性の観点から以下の構造が好ましい。

[0184] [化74]

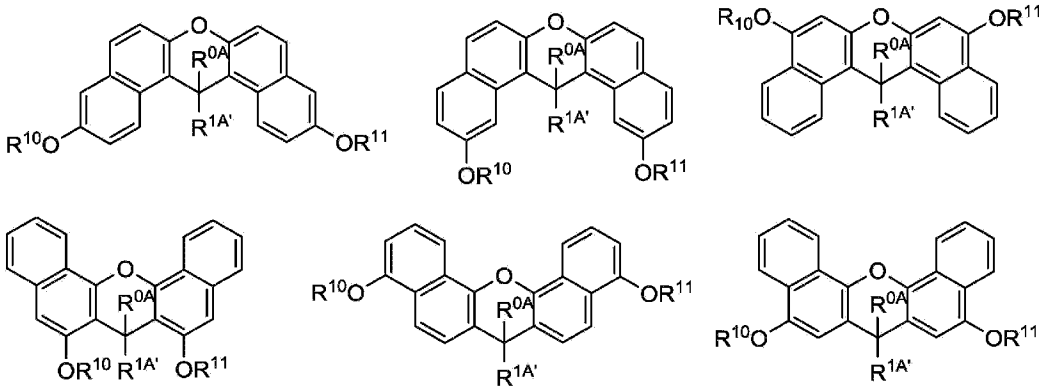










[0185]

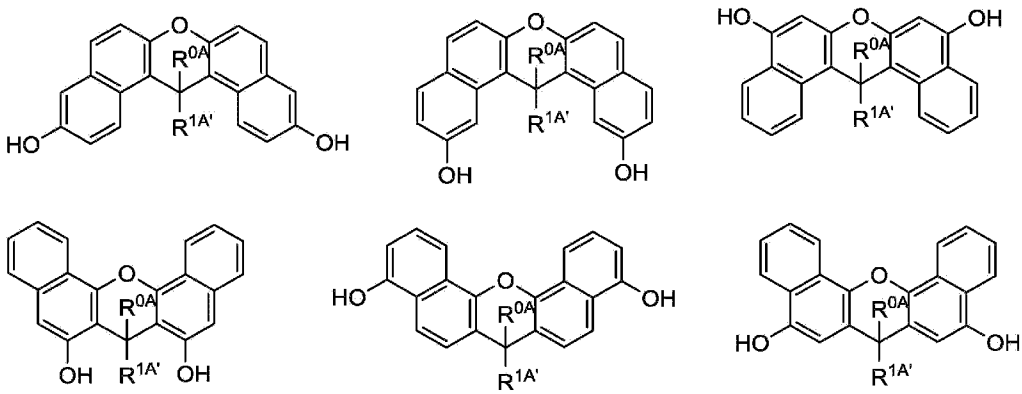
[化75]



[0186] [化76]



[0187] [化77]

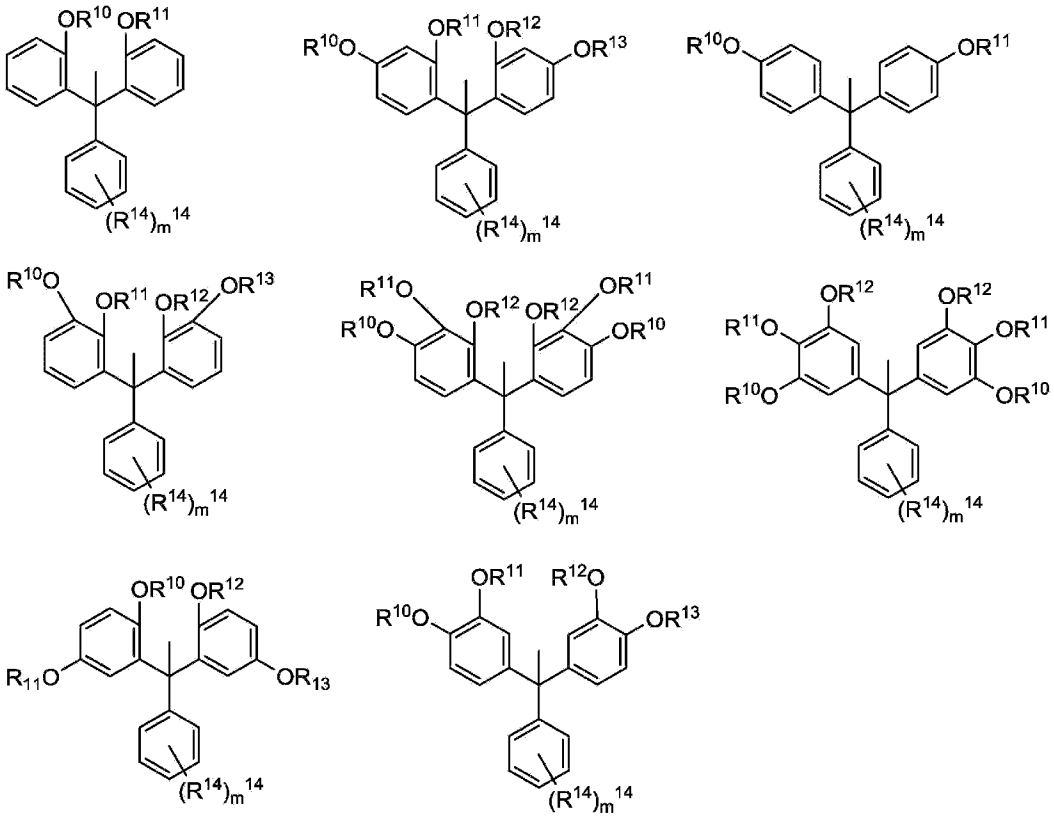


[0188] 前記化合物中、R^{0A}、$R^{1A'}$ R^{10}～R^{13}は前記と同義である。

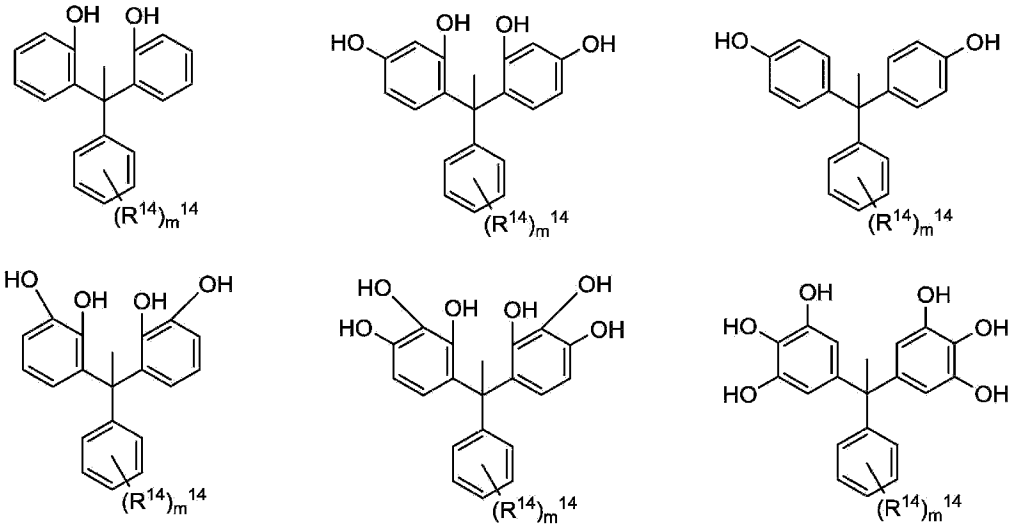
前記化合物は、ジベンゾキサンテン骨格を有する方が耐熱性の観点から好ましい。

[0189] 式（２）で表される化合物としては、例えば以下の構造が挙げられる。

[化78]

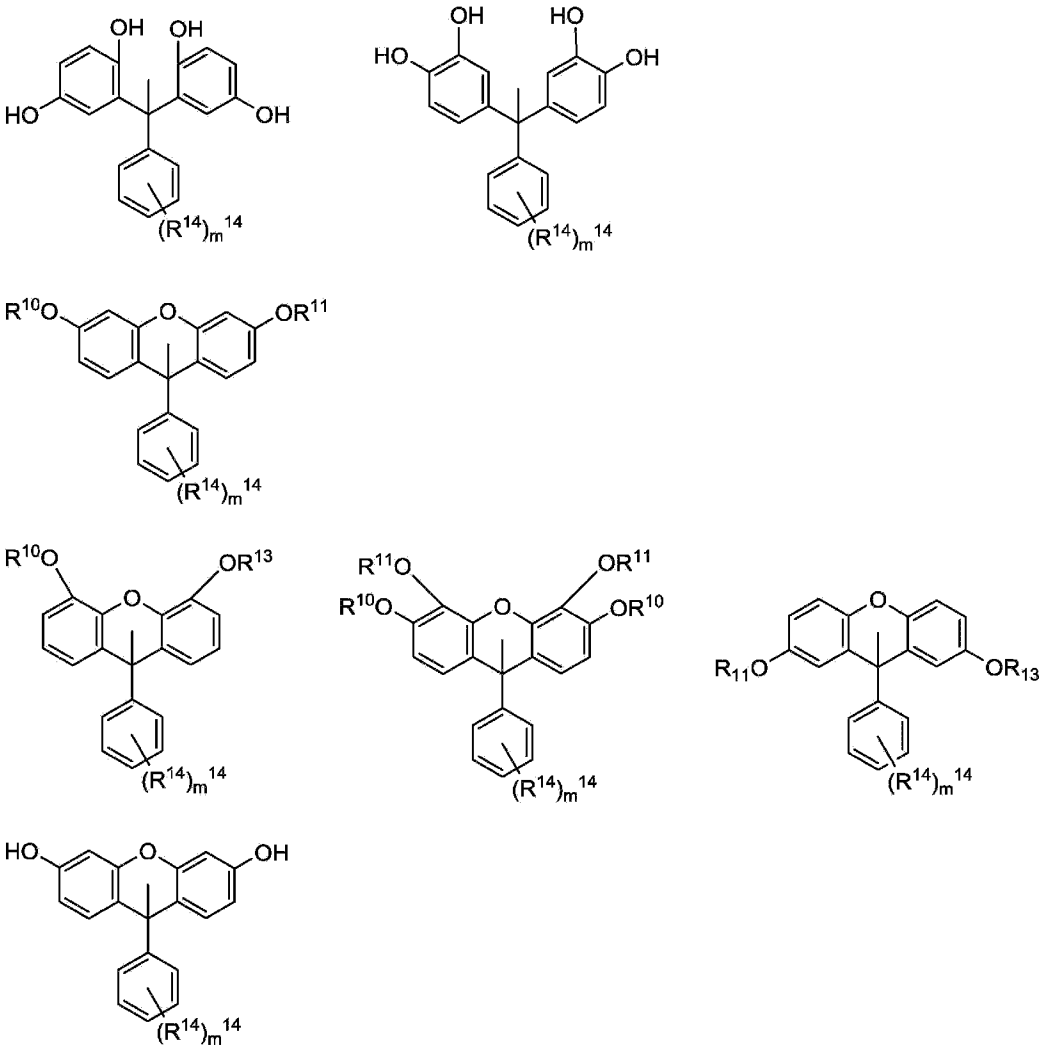


[0190] [化79]



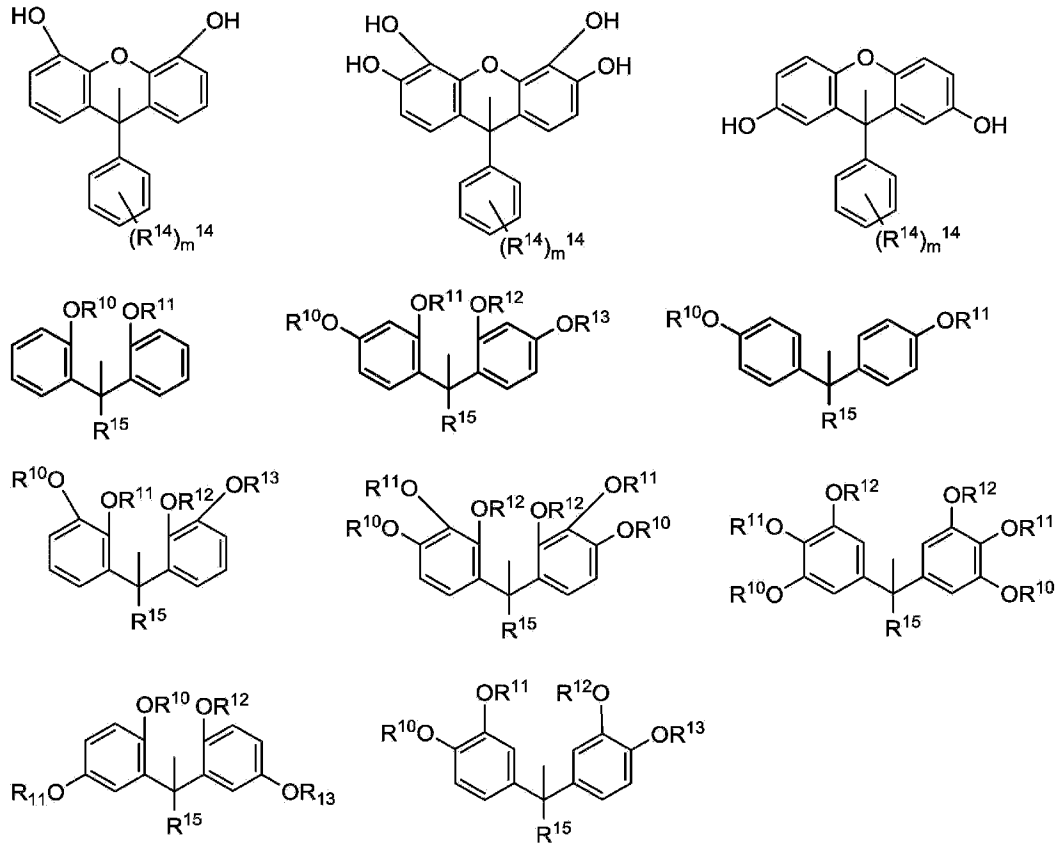
[0191]

[化80]

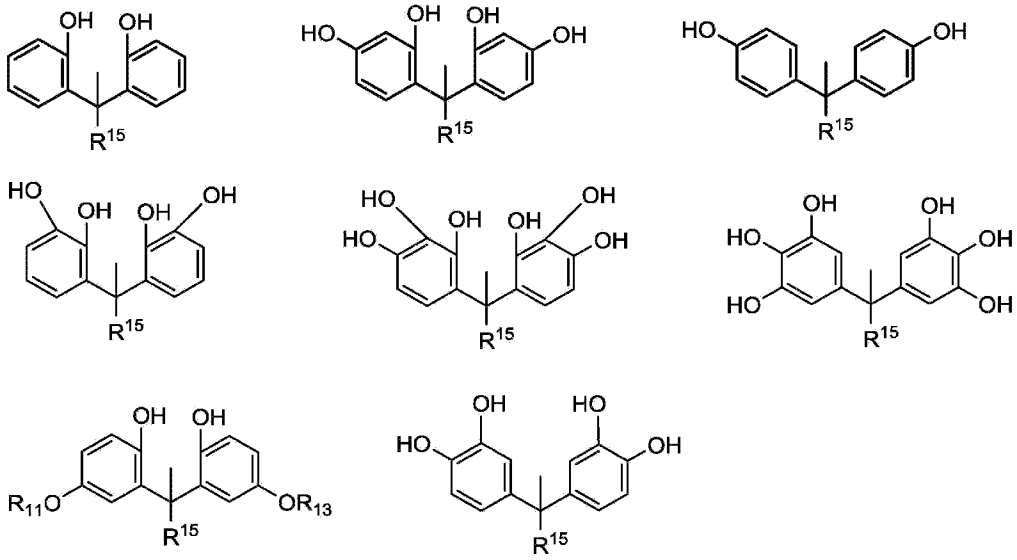


[0192]

[化81]

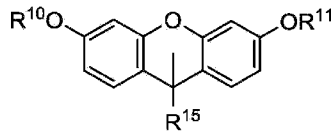


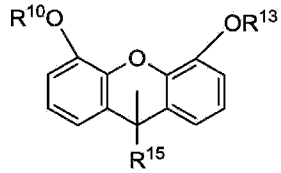
[0193] [化82]

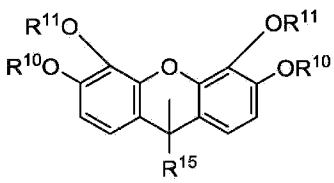


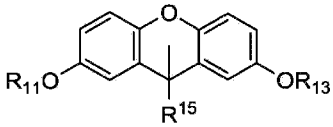
[0194]

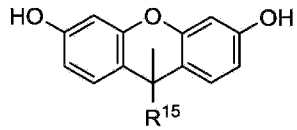
[化83]

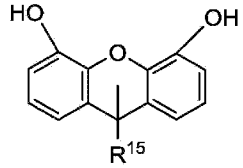


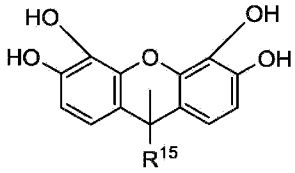


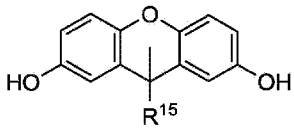




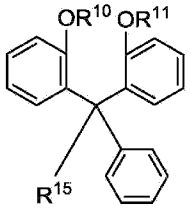


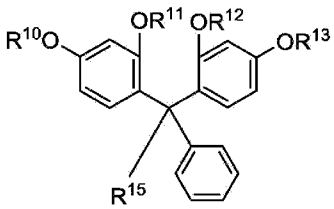


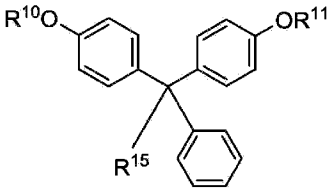


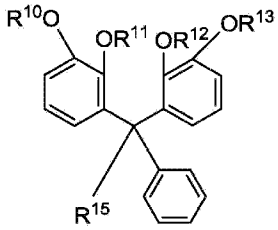


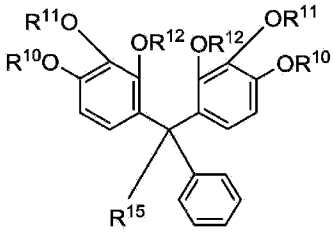
[0195] [化84]

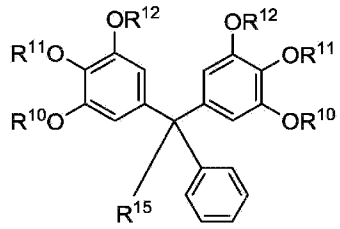


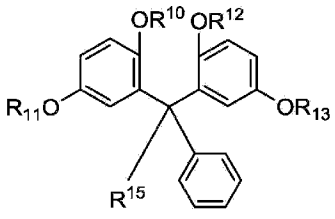


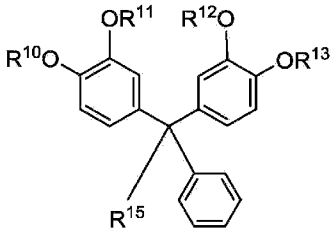






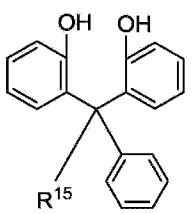
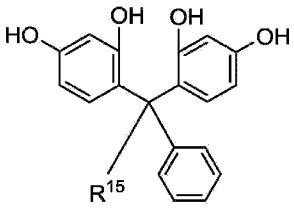
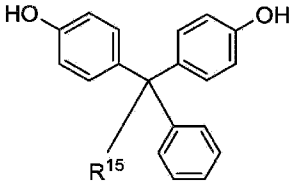
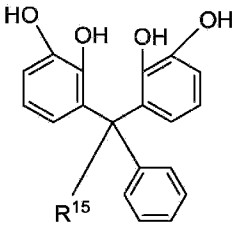
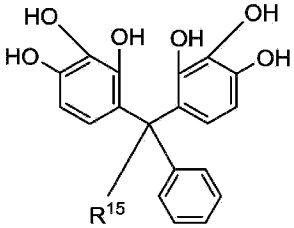
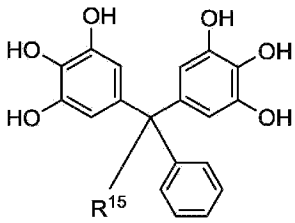
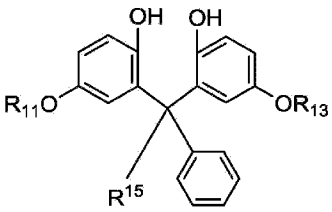
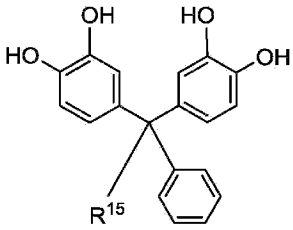




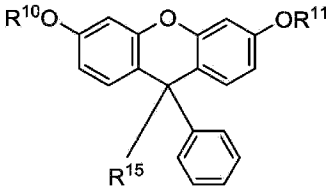
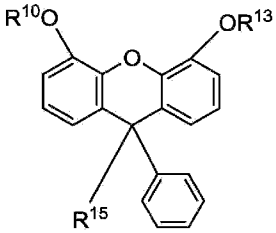
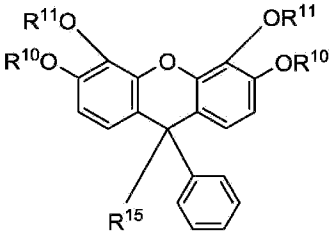
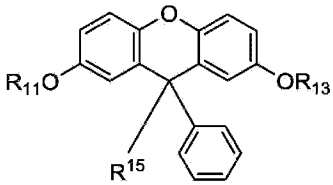
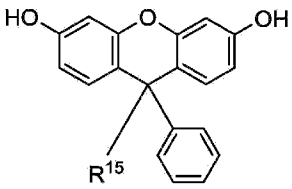
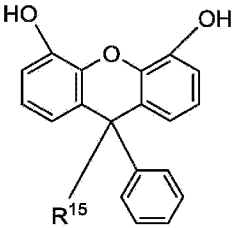
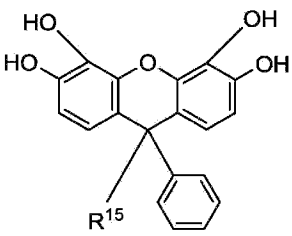
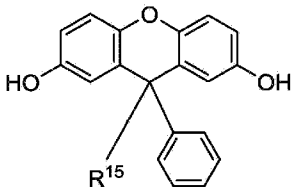


[0196]

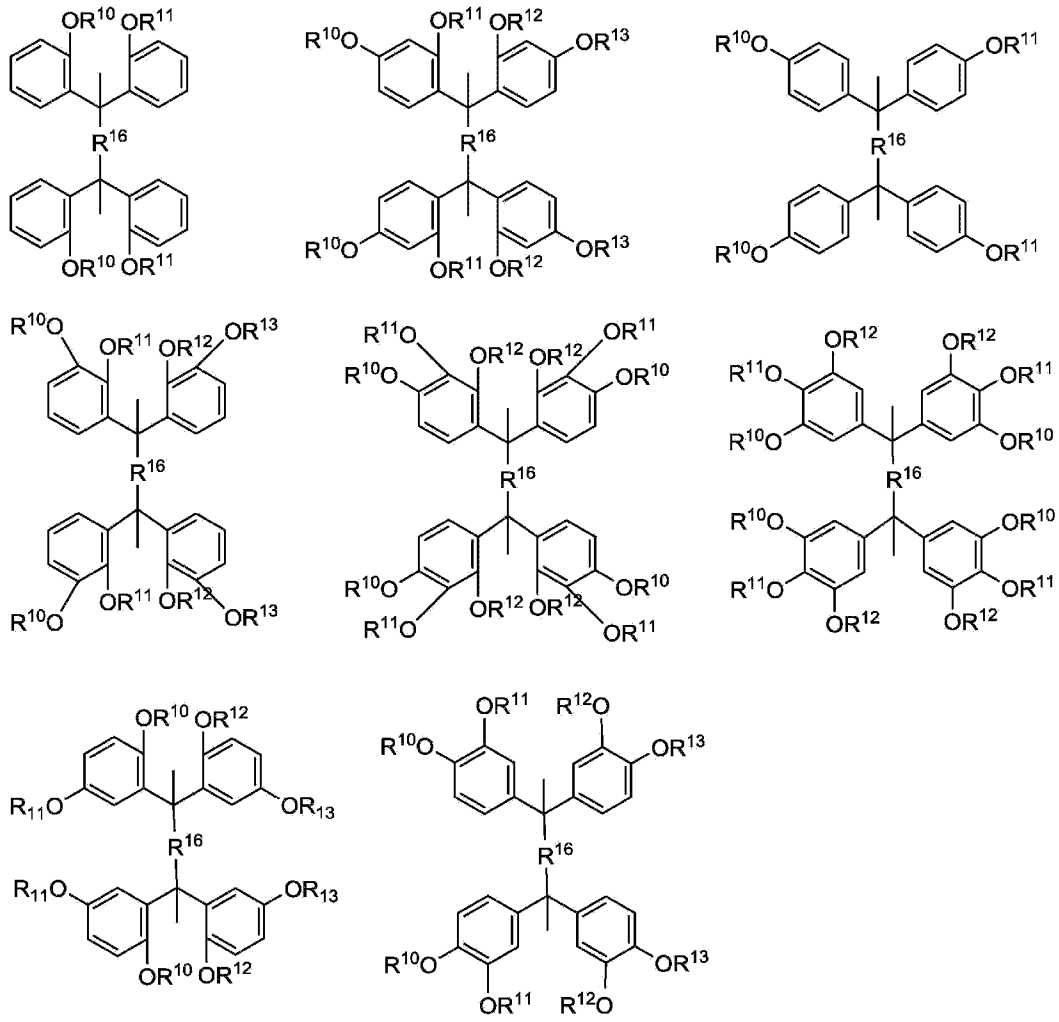
[化85]

[0197] [化86]

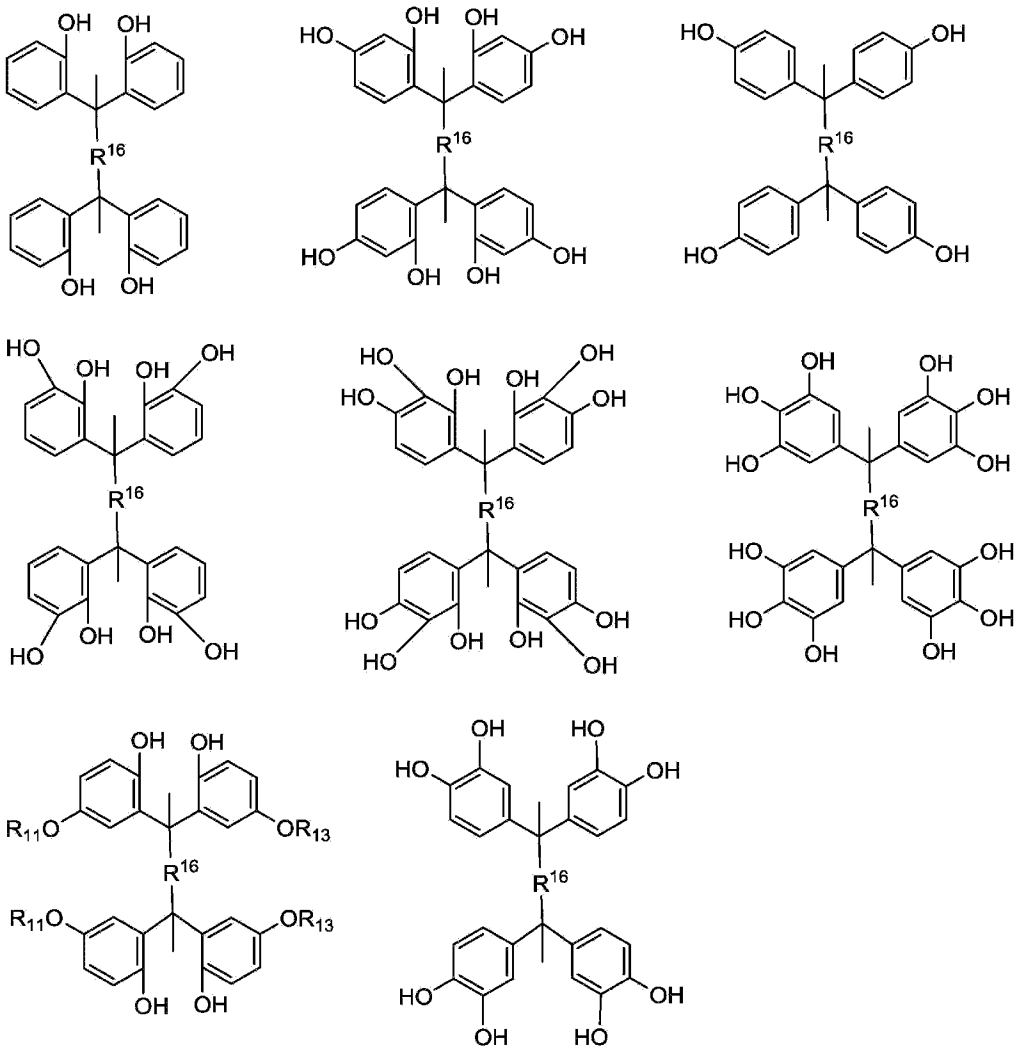









[0198] [化87]



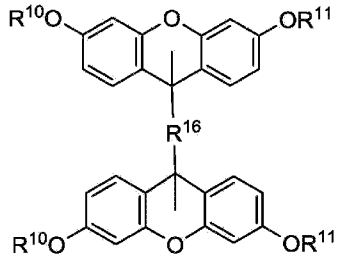
[0199]

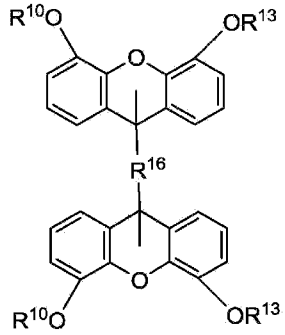
[化88]

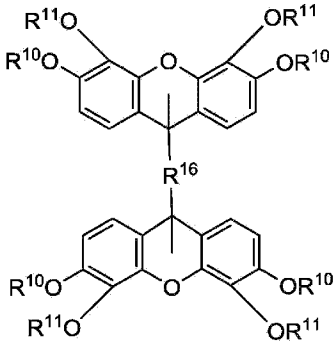


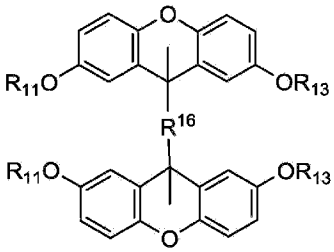
[0200]

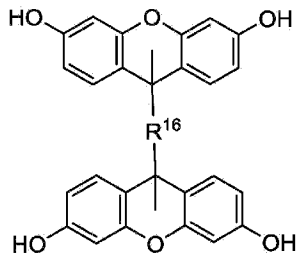
[化89]





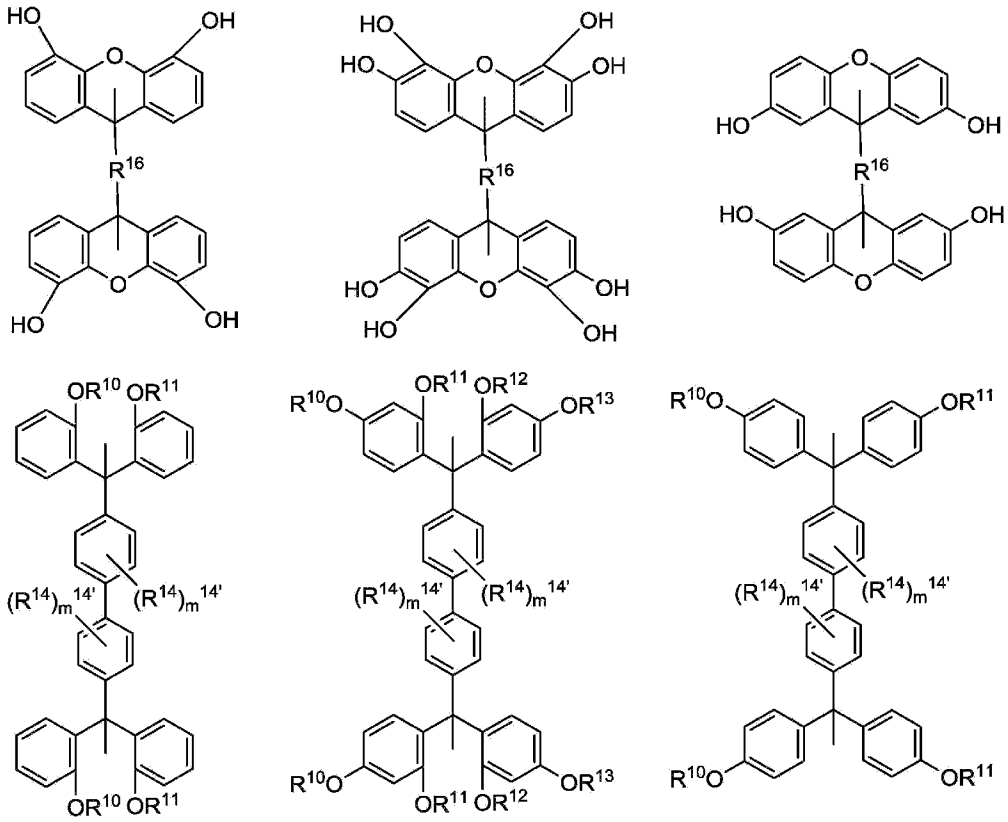






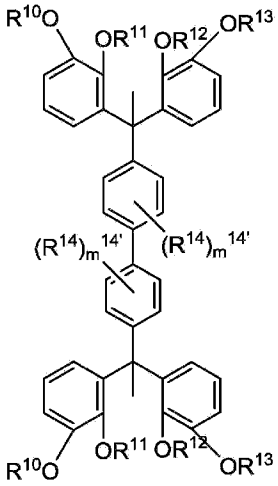
[0201]

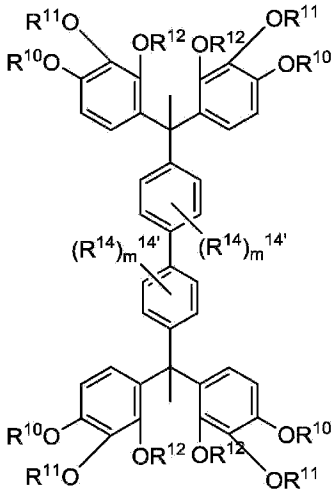
[化90]

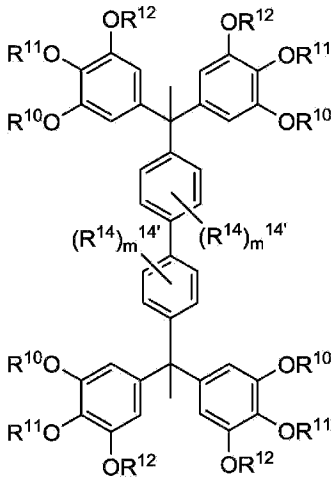


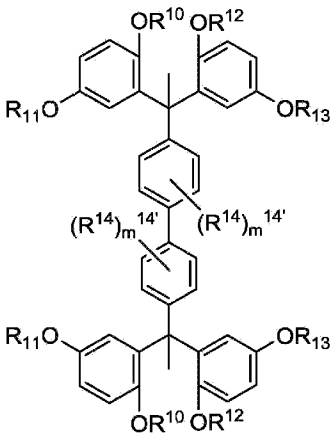
[0202]

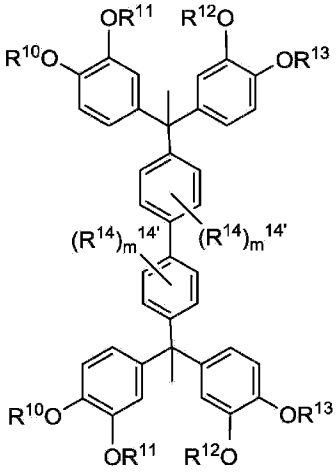
[化91]





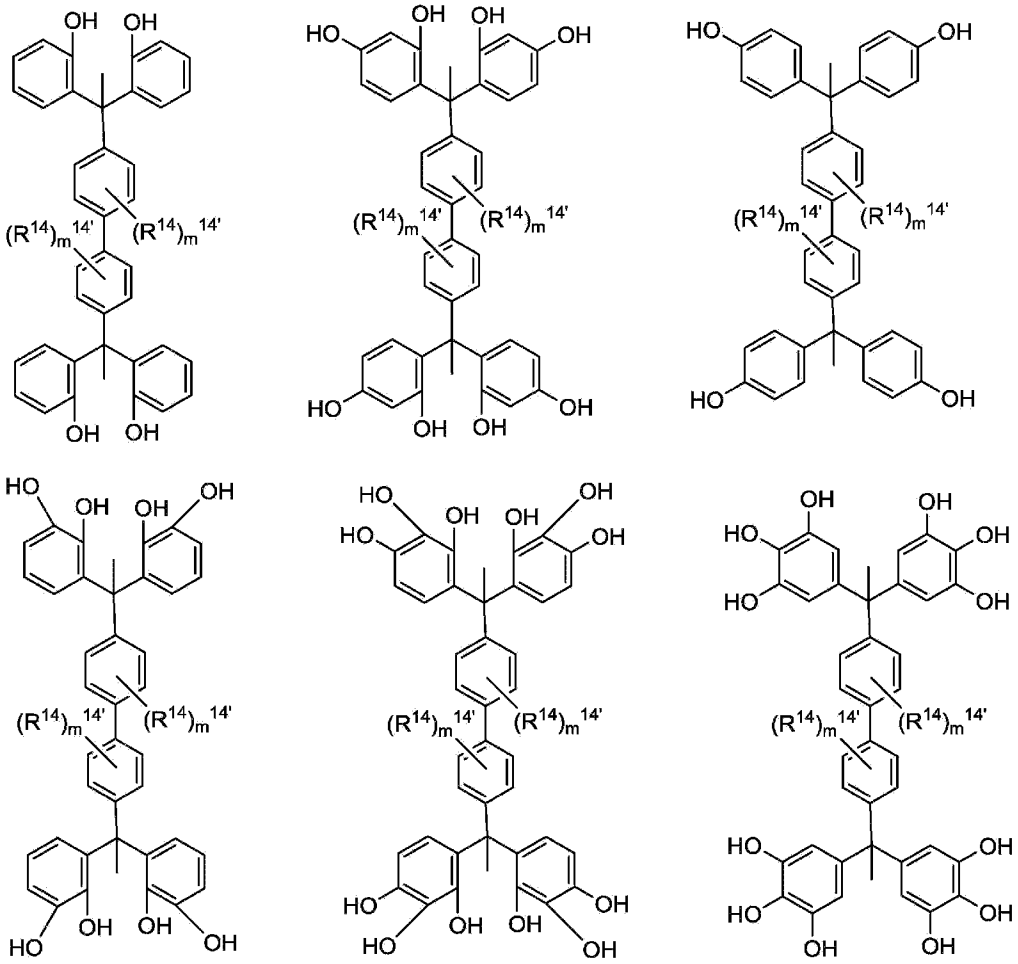






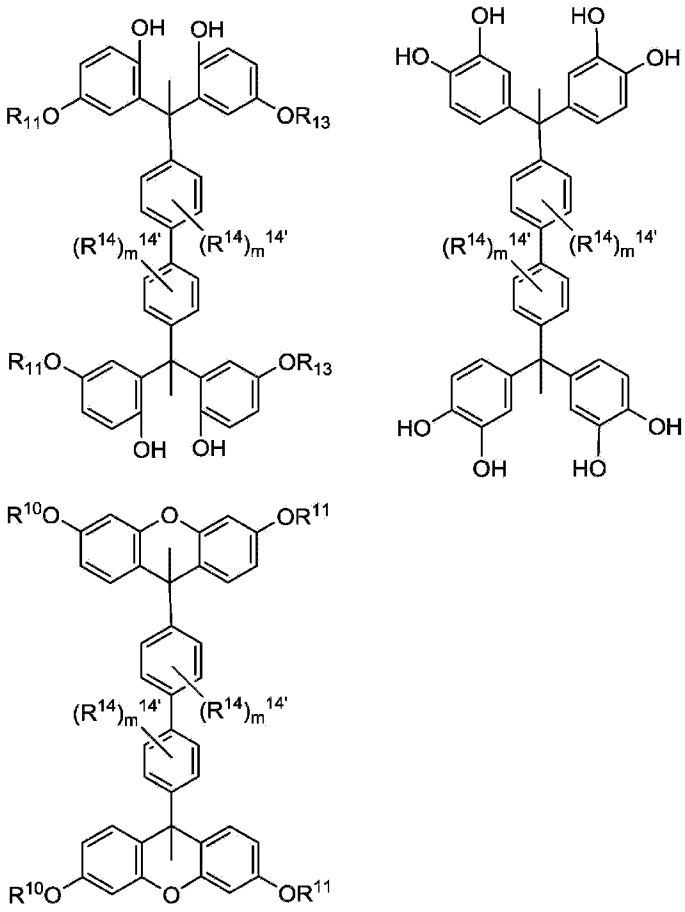
[0203]

[化92]



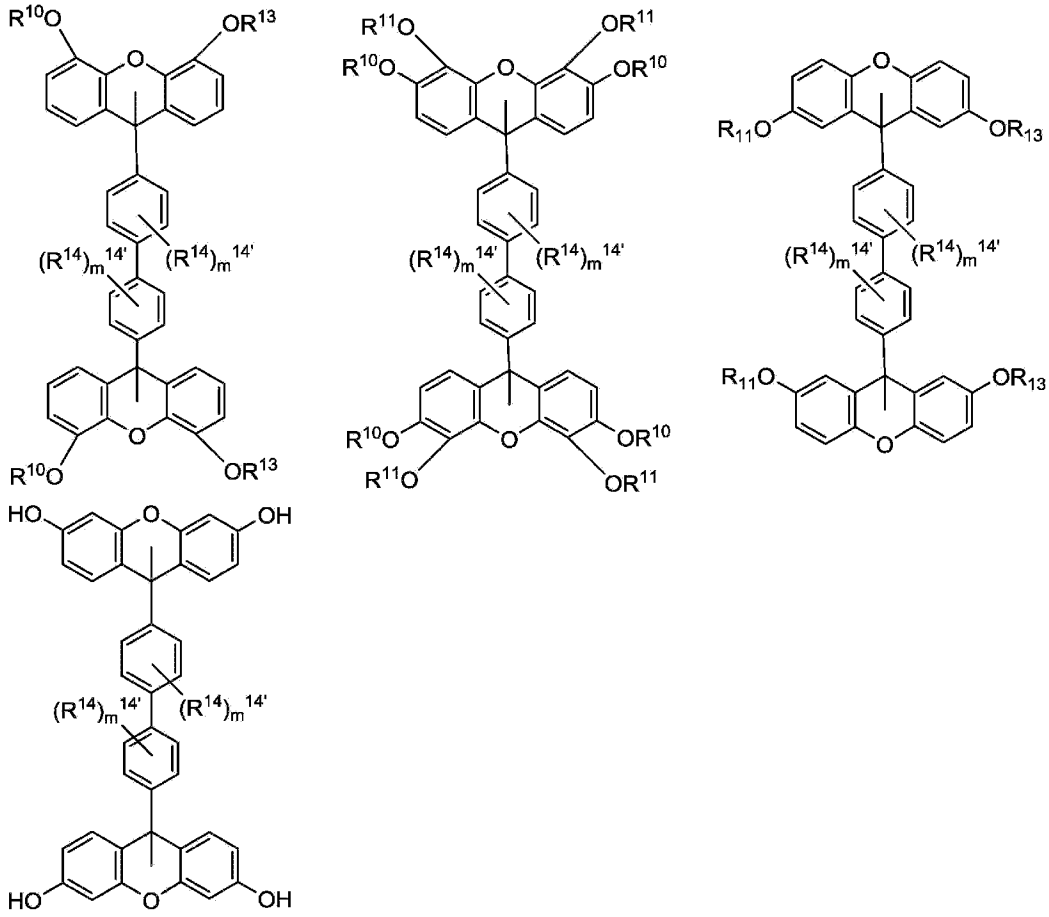
[0204]

[化93]



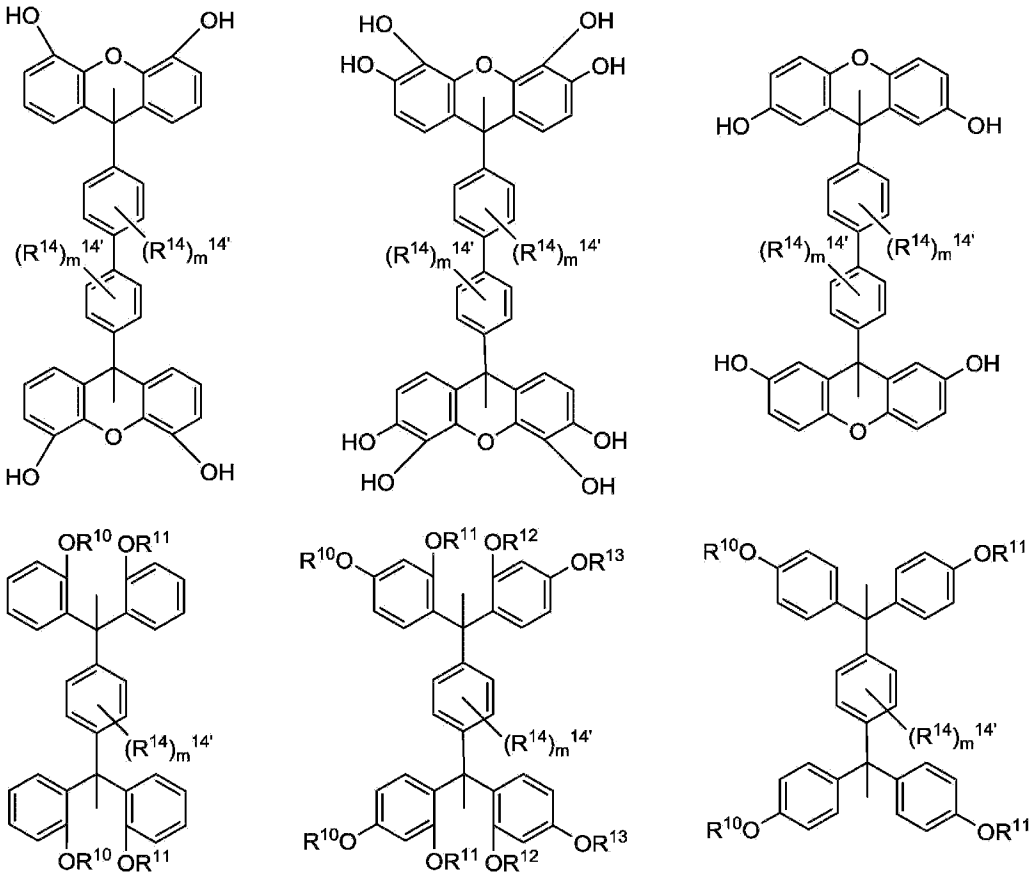
[0205]

[化94]



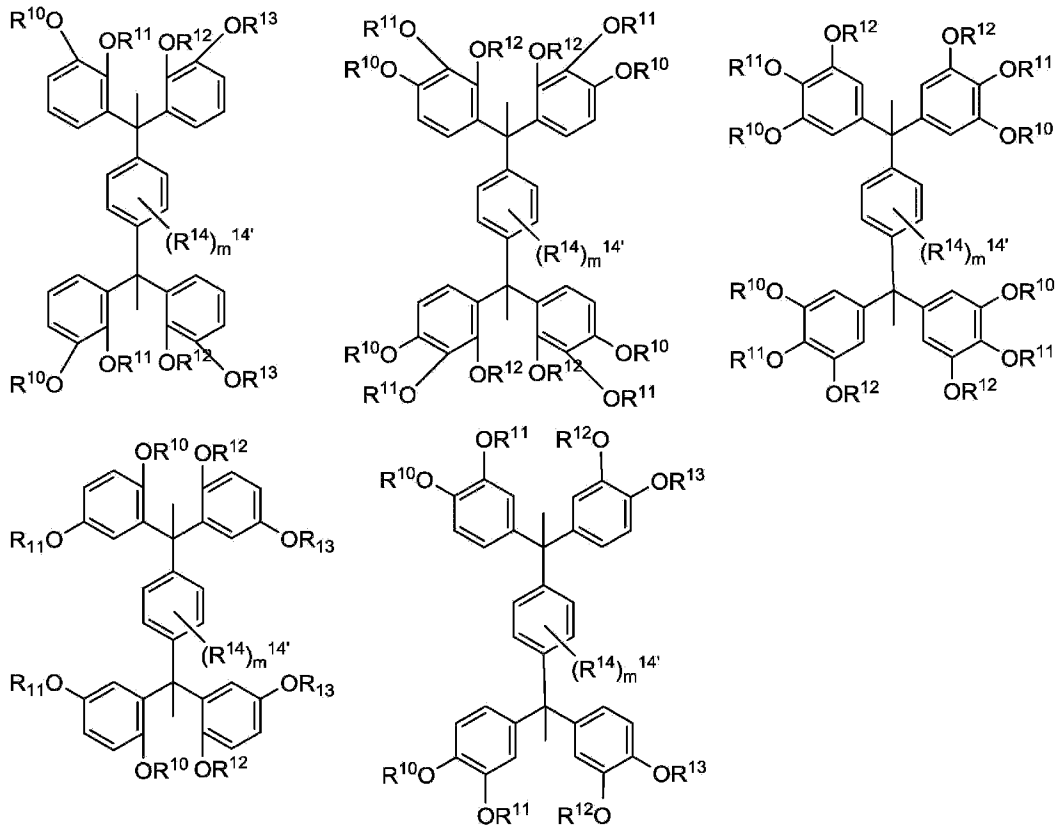
[0206]

[化95]

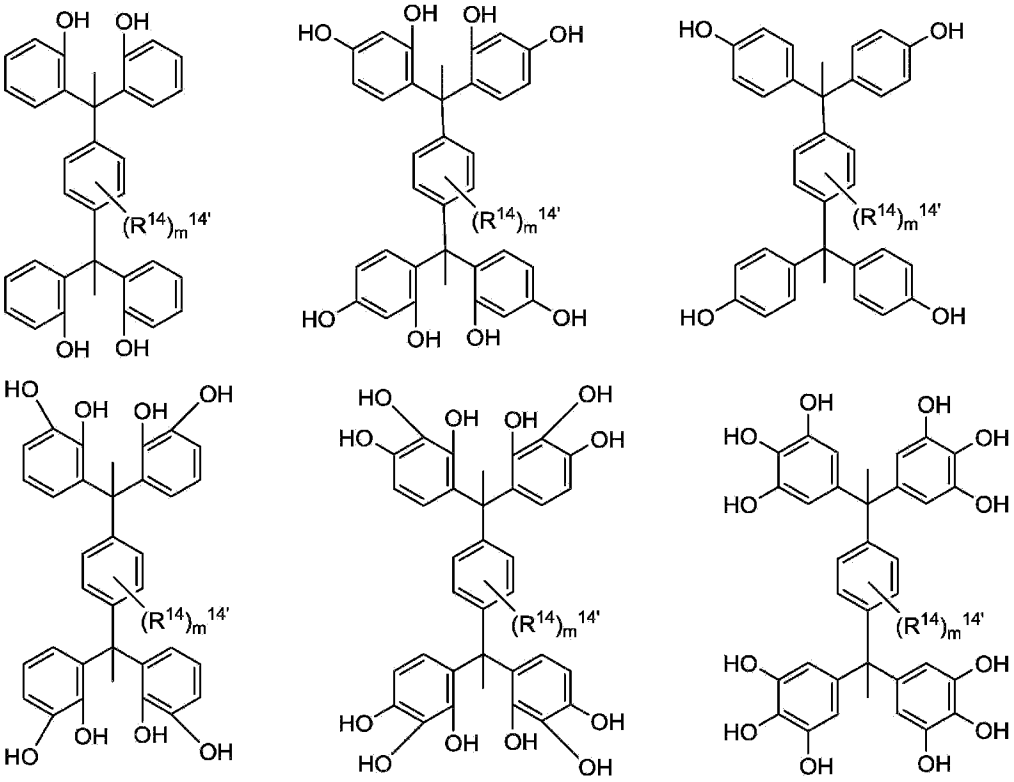


[0207]

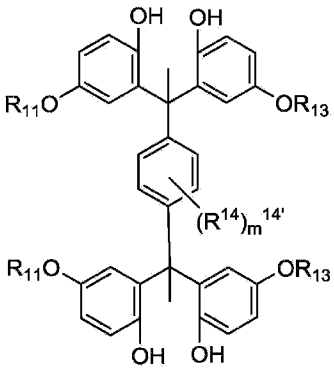
[化96]

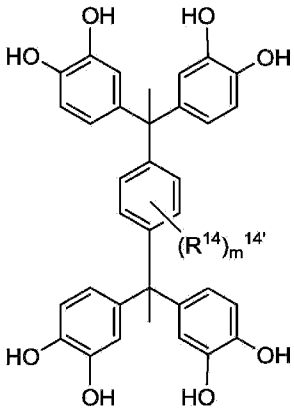


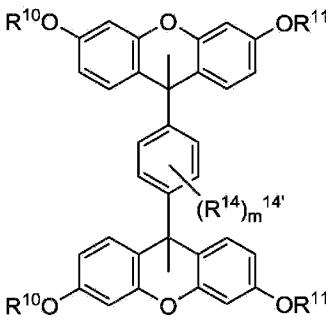
[0208] [化97]

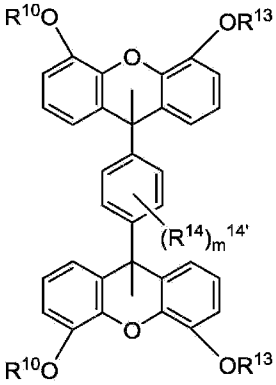


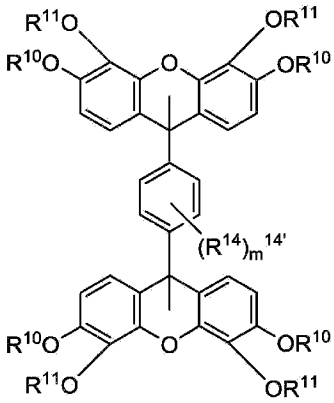
[0209] [化98]

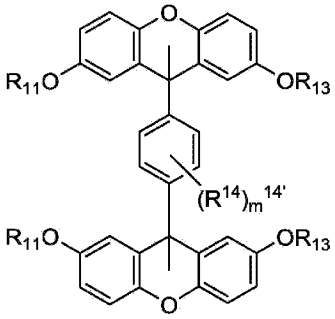






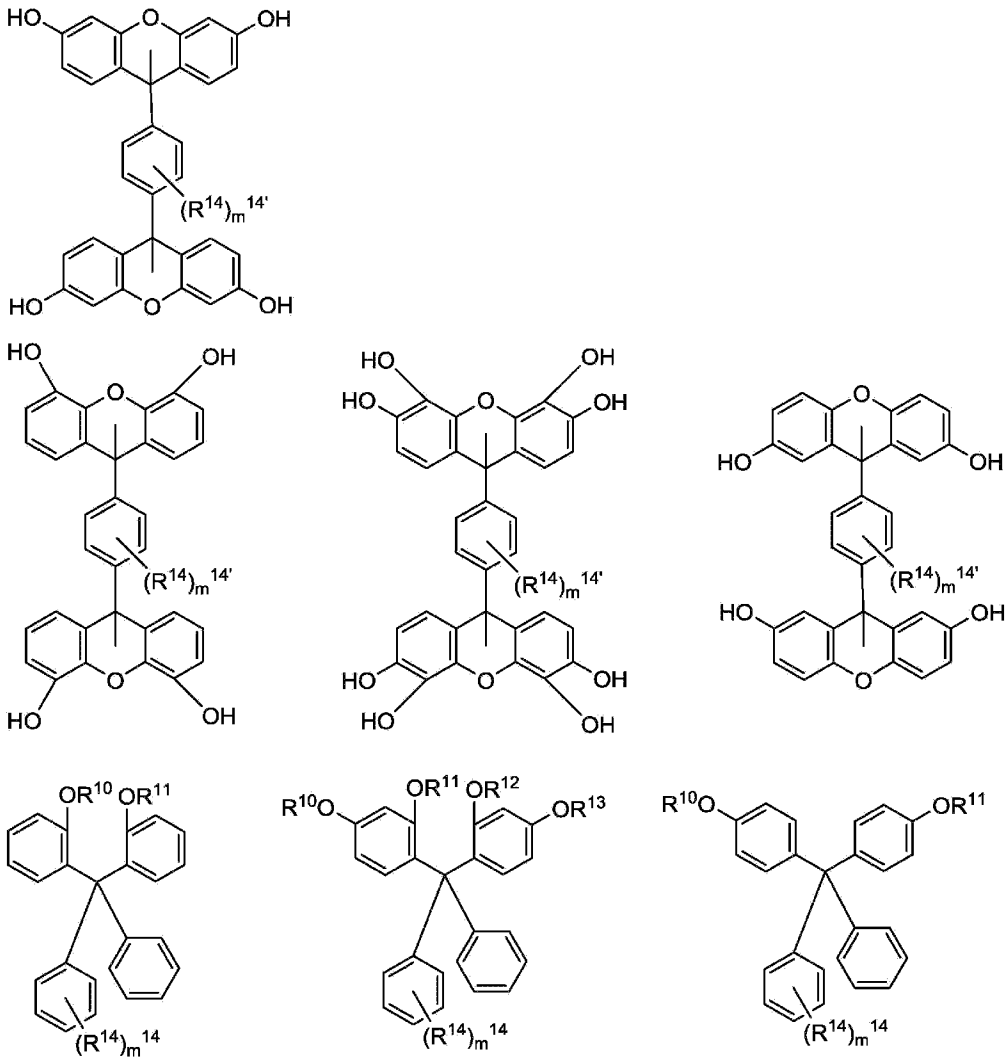






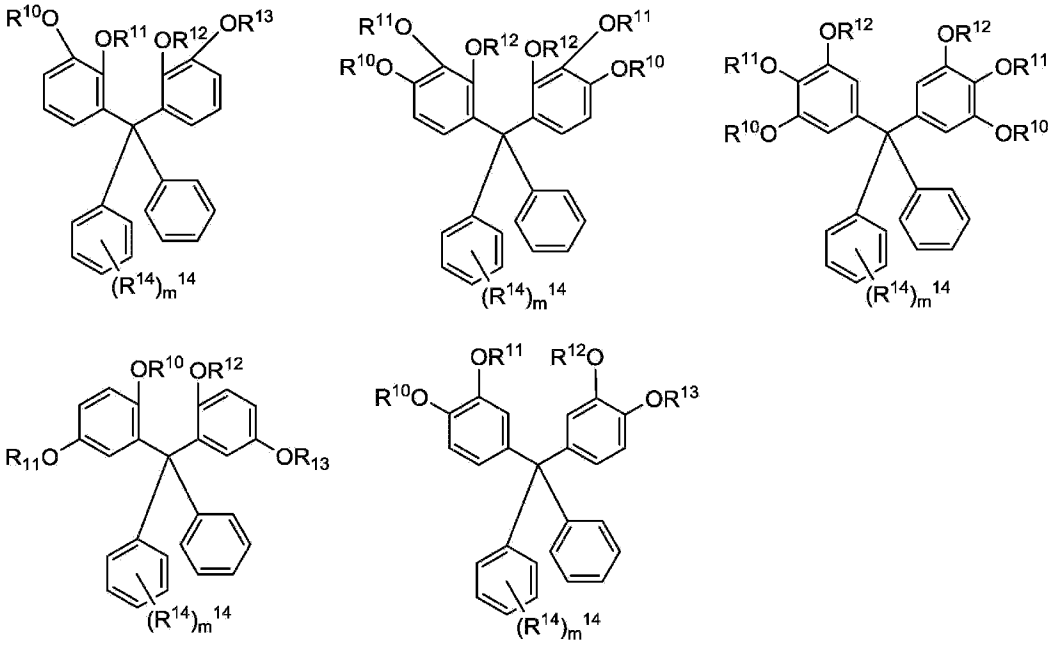
[0210]

[化99]

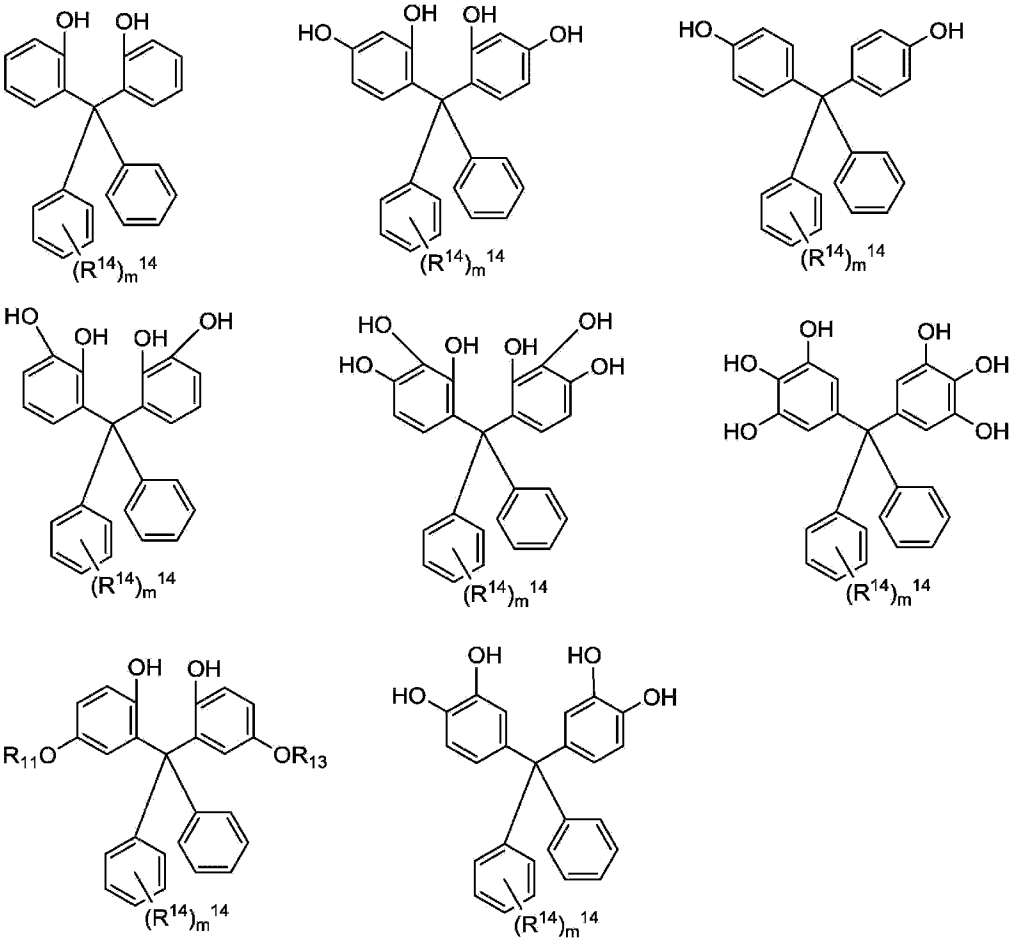


[0211]

[化100]

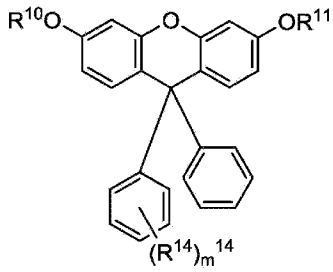


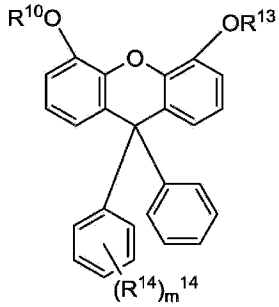
[0212] [化101]

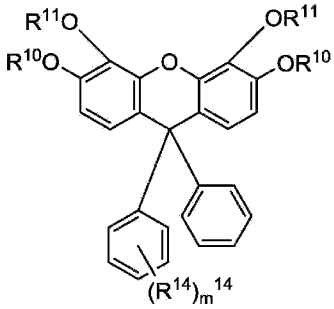


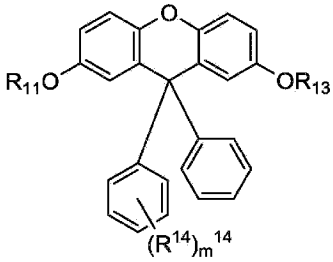
[0213]

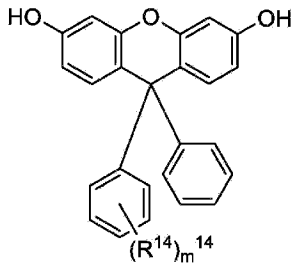
[化102]

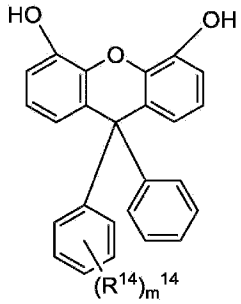


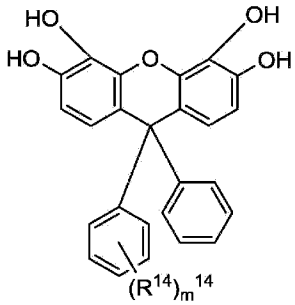


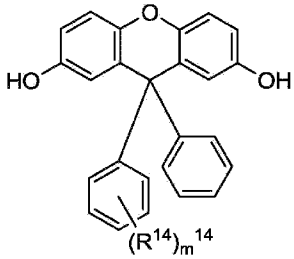






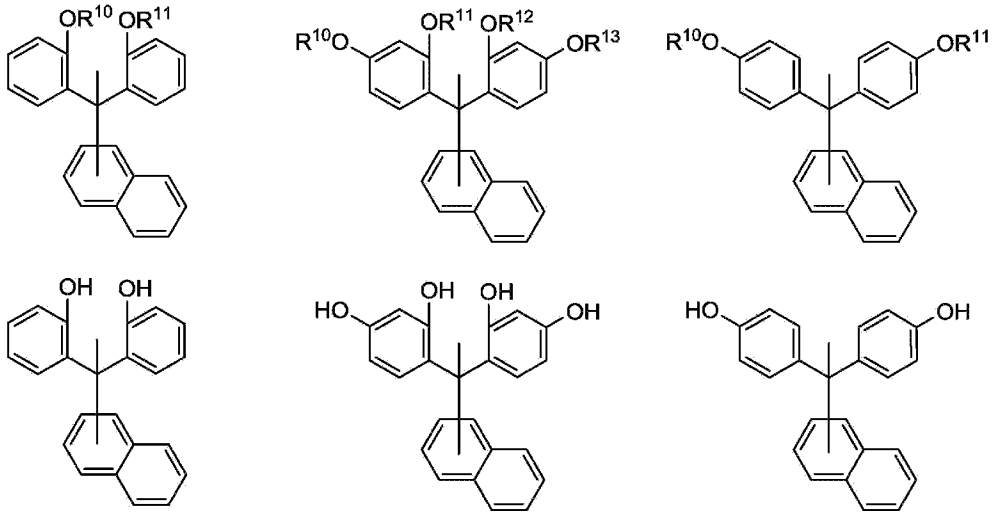




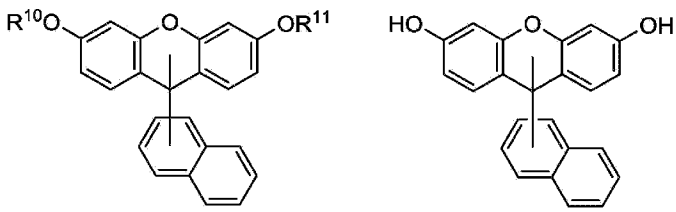


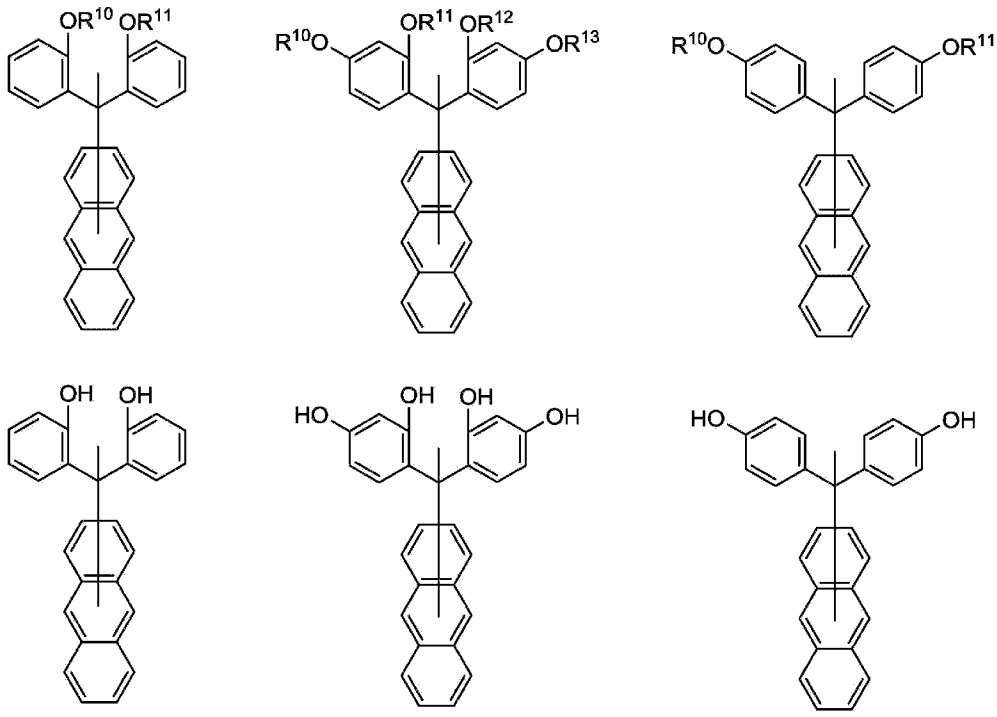
[0214]

[化103]



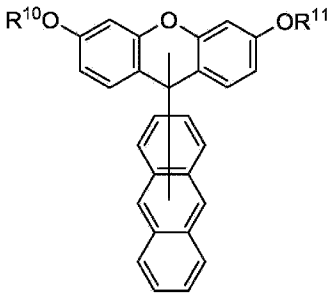
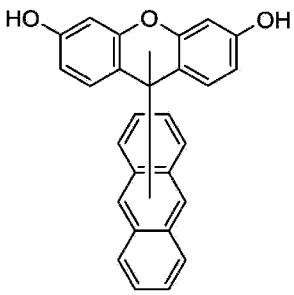
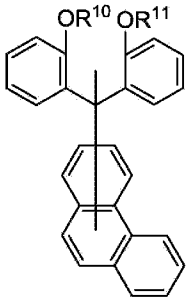
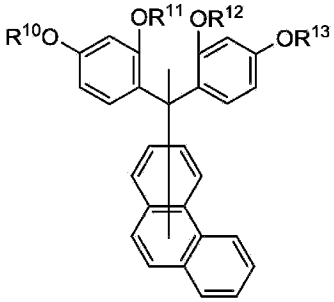
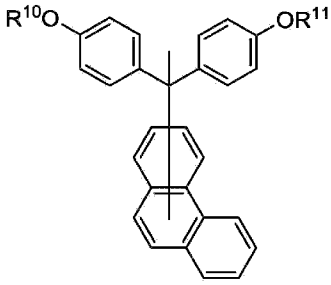
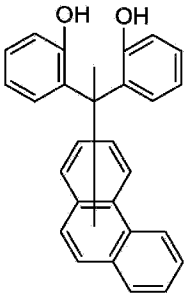
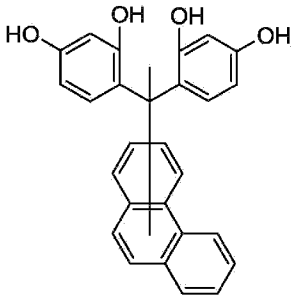
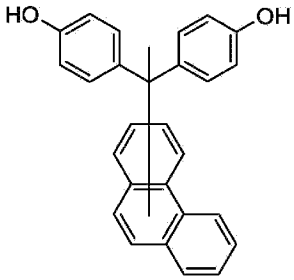
[0215] [化104]





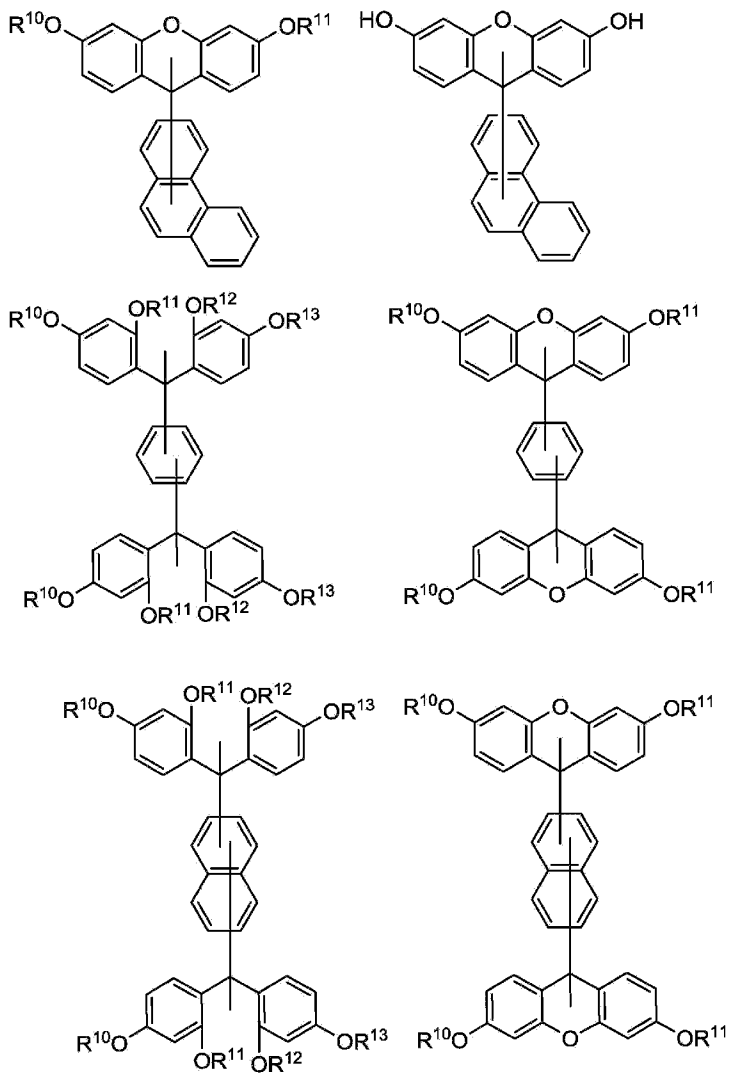
[0216]

[化105]

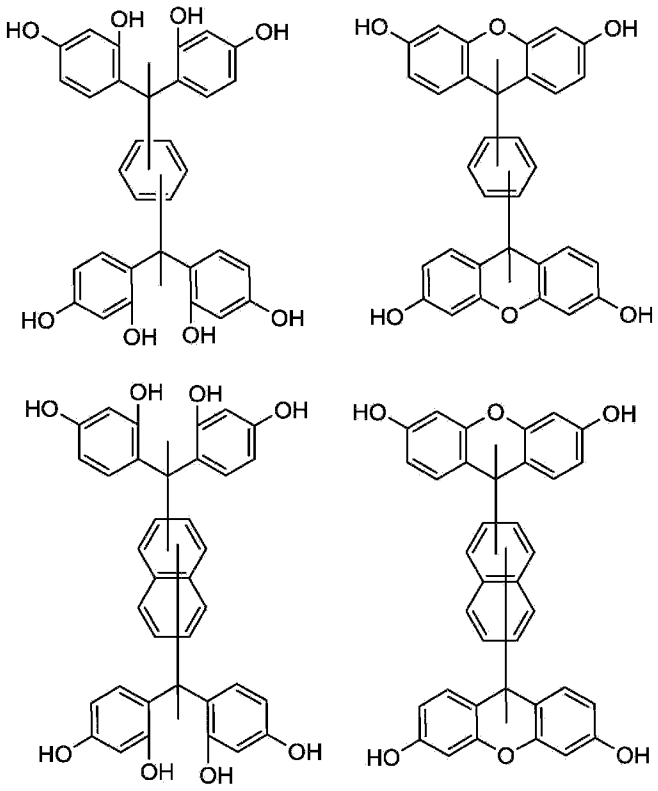
[0217]

[化106]



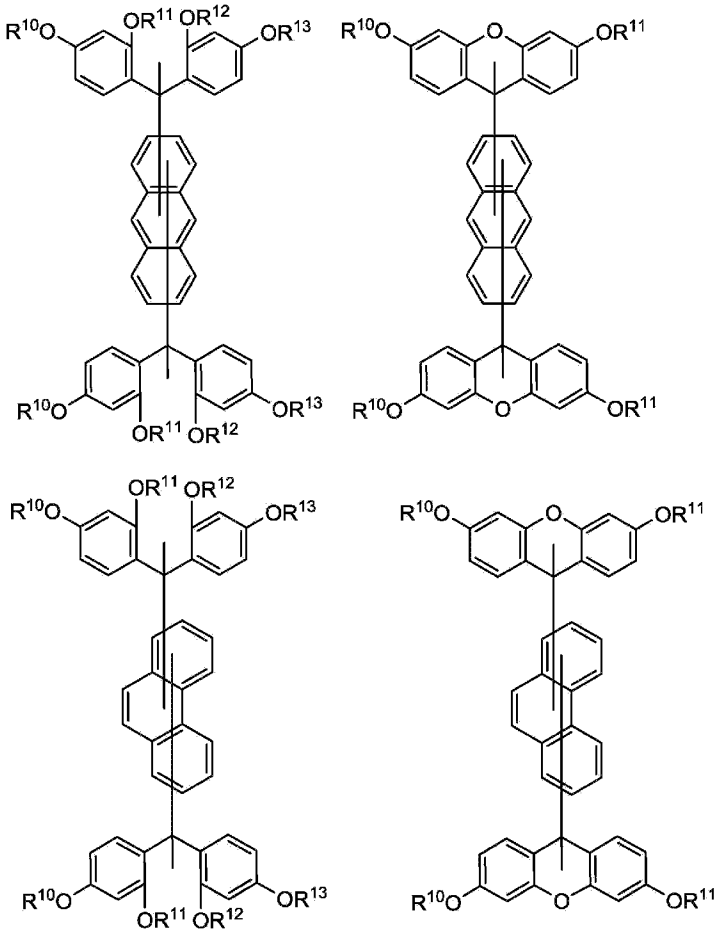
[0218]

[化107]



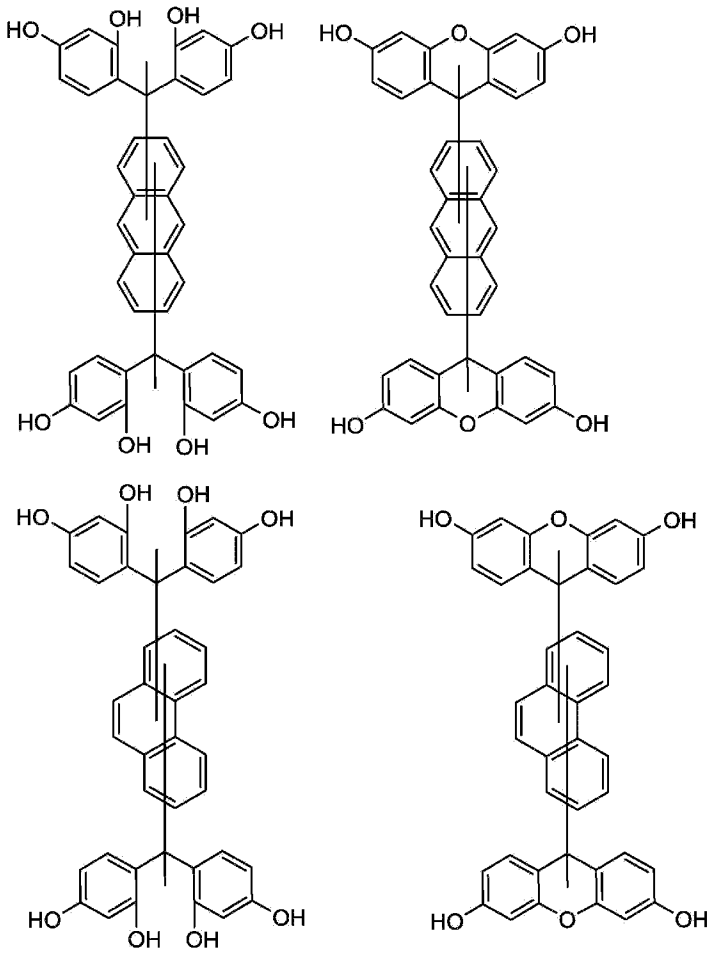
[0219]

[化108]



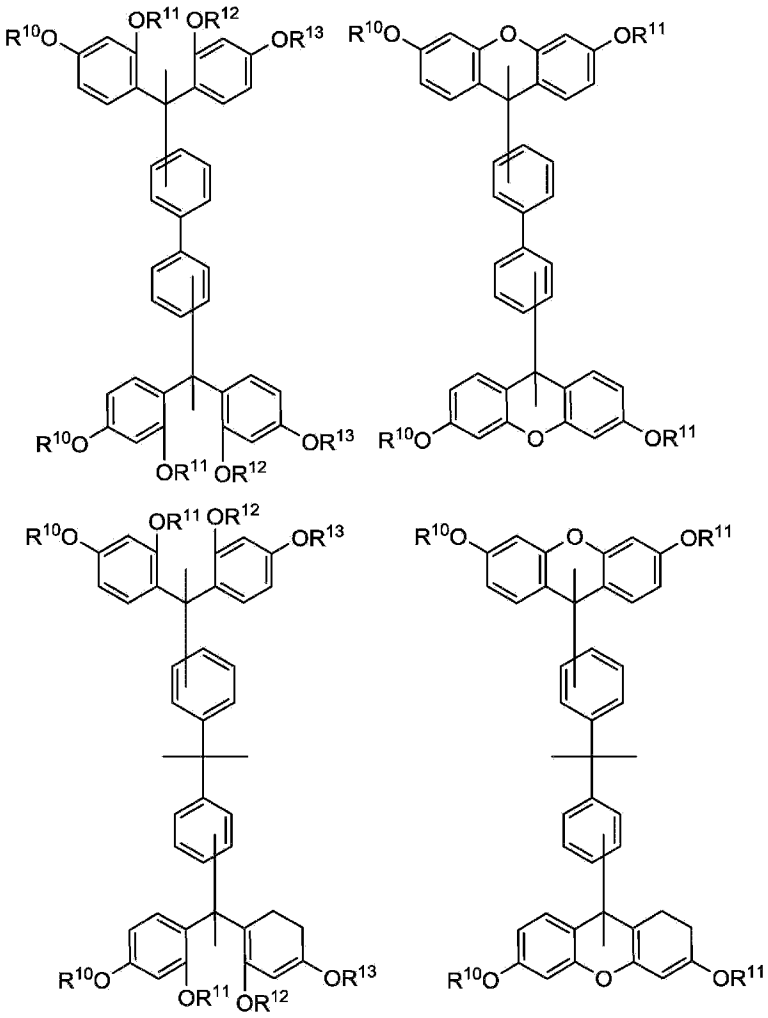
[0220]

[化109]



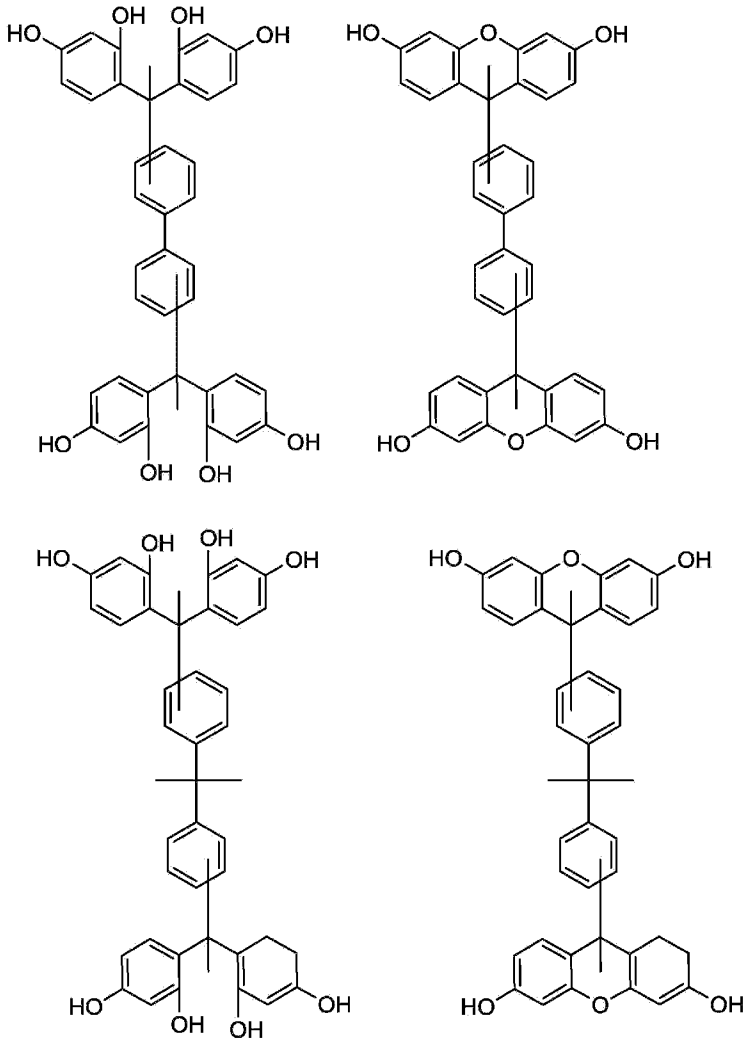
[0221]

[化110]



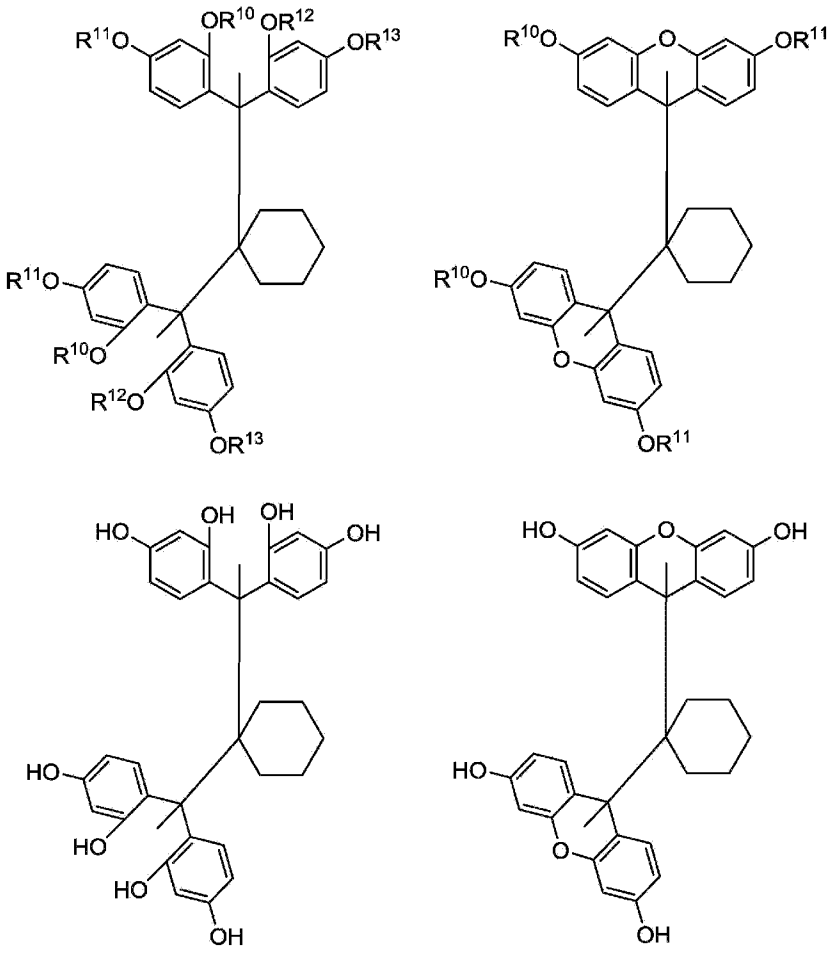
[0222]

[化111]



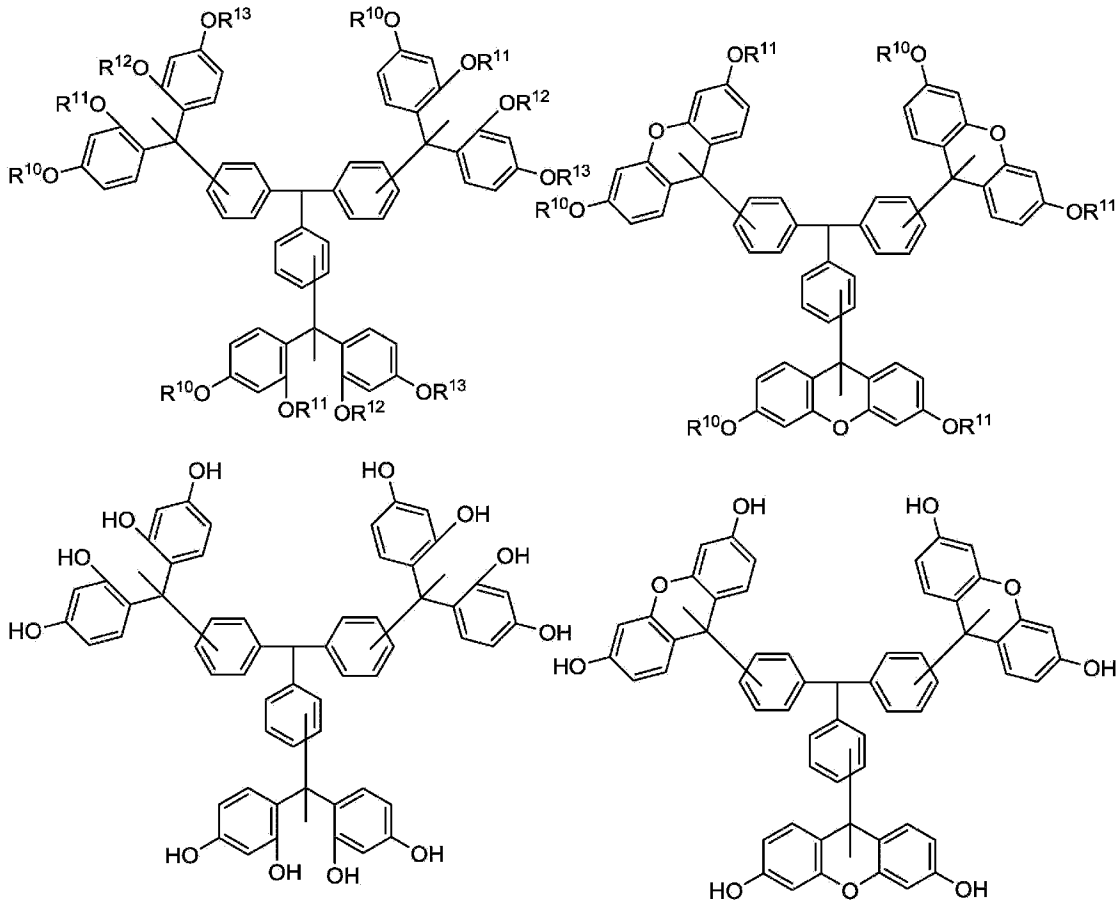
[0223]

[化112]


R11O
OR10
OR12
OR13
R11O
R10O
R12O
OR13
R10O
O
OR11
R10O
O
OR11
HO
OH
OH
OH
HO
HO
HO
OH
HO
O
OH
HO
O
OH

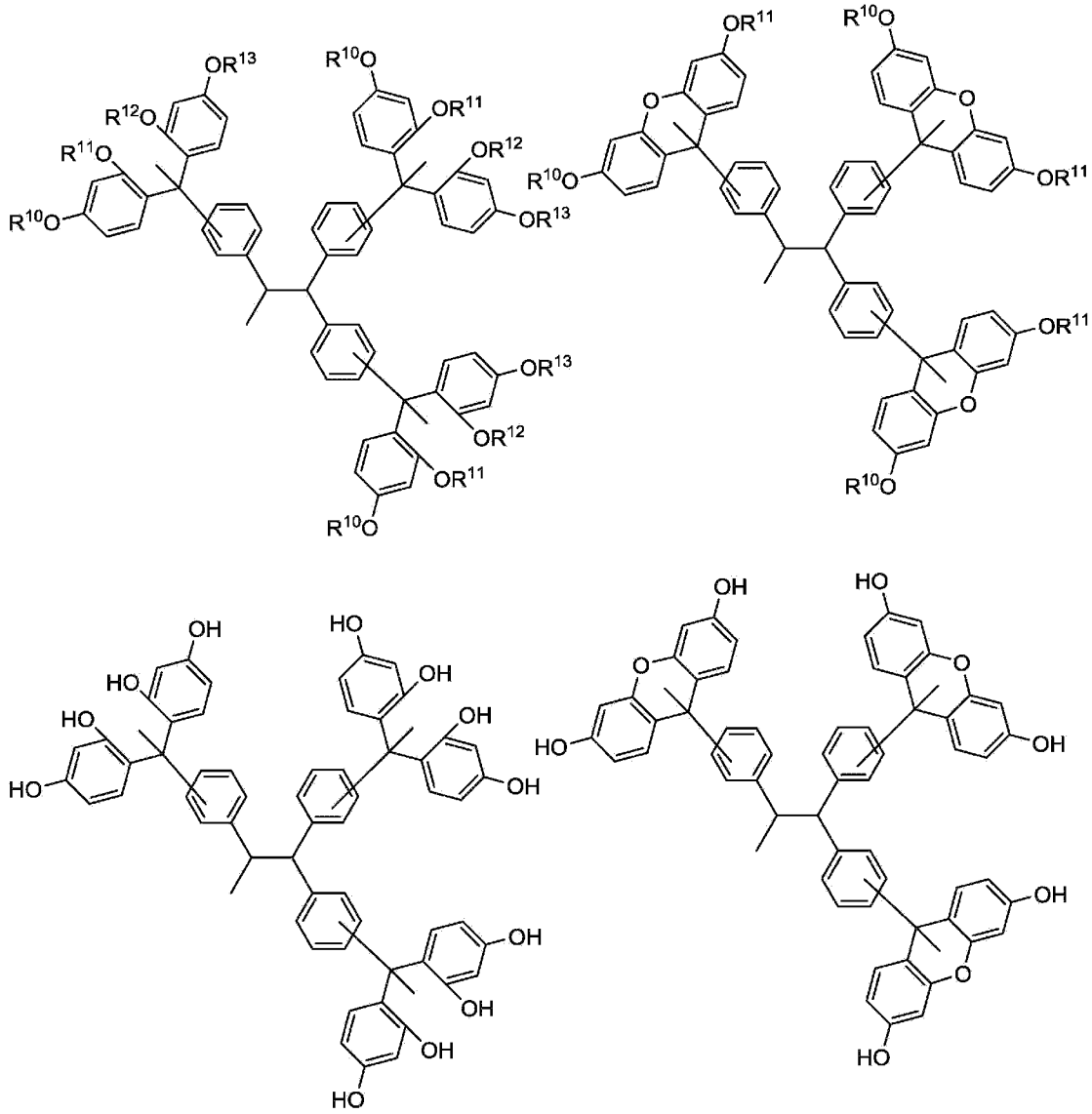
[0224]

[化113]



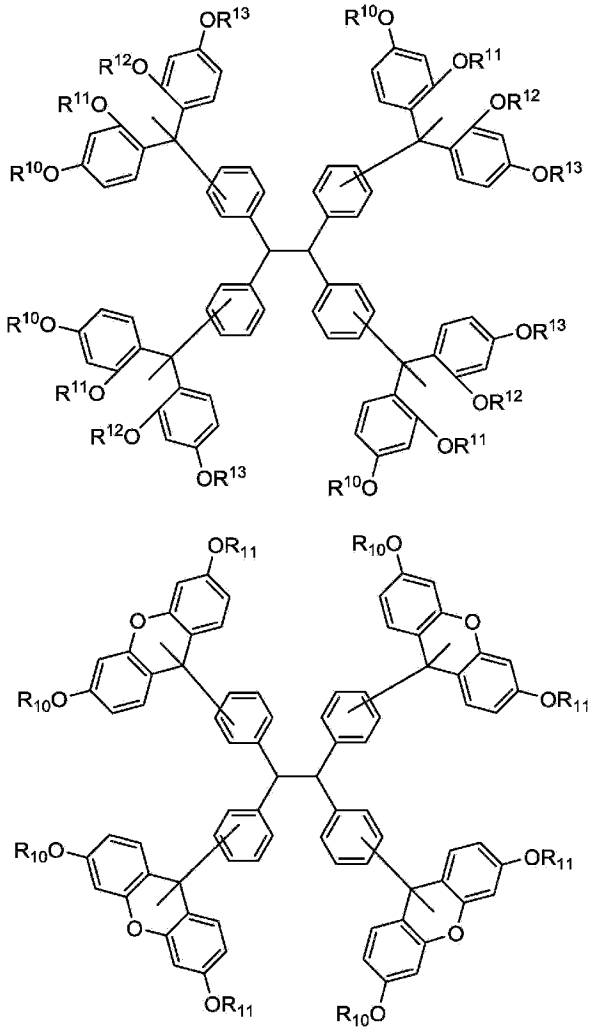
[0225]

[化114]



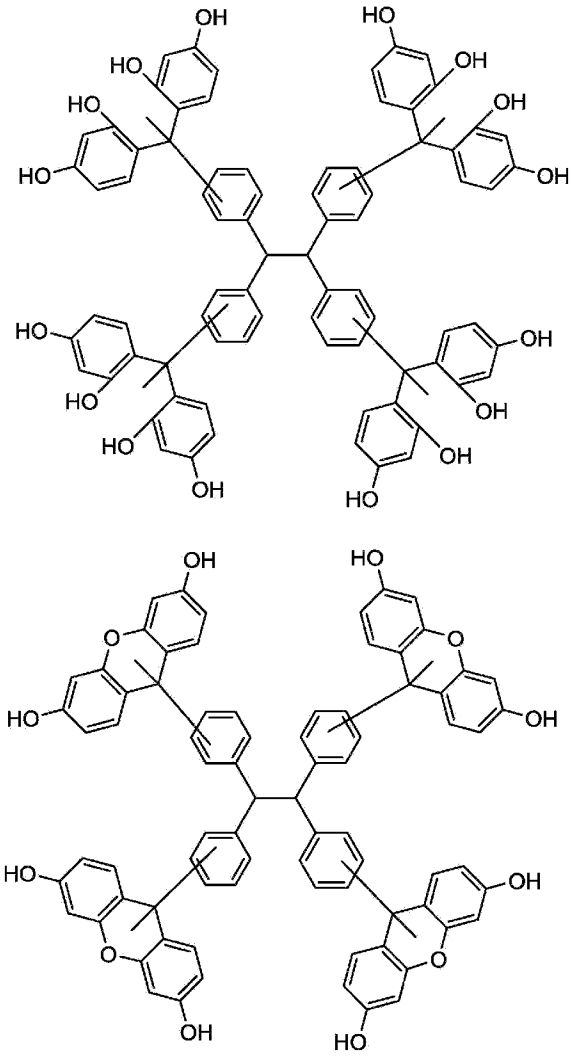
[0226]

[化115]



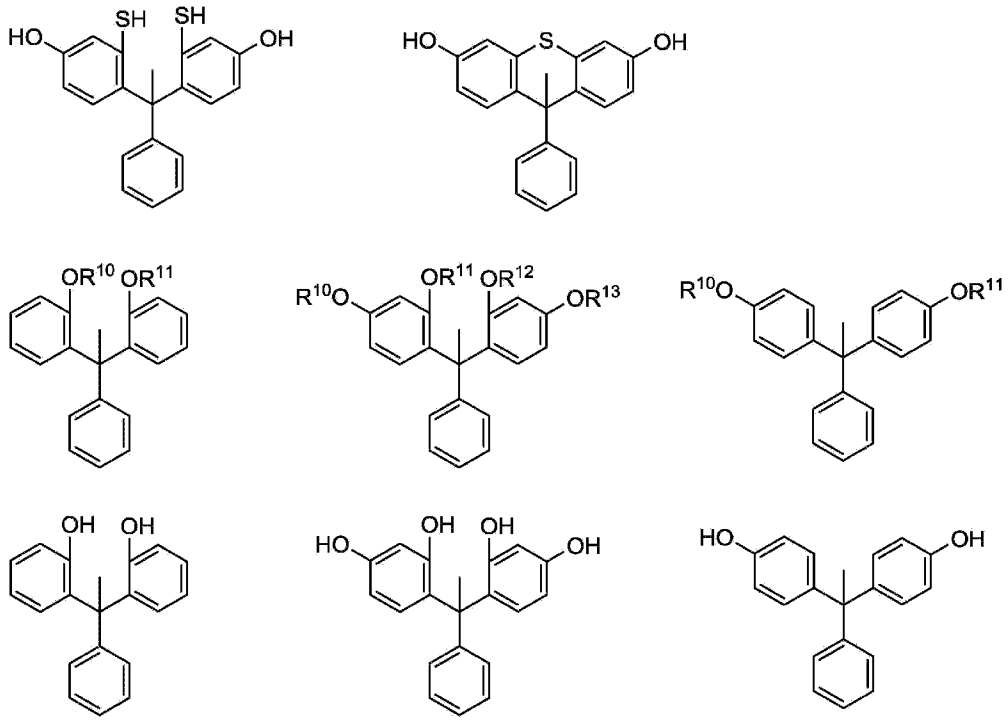
[0227]

[化116]

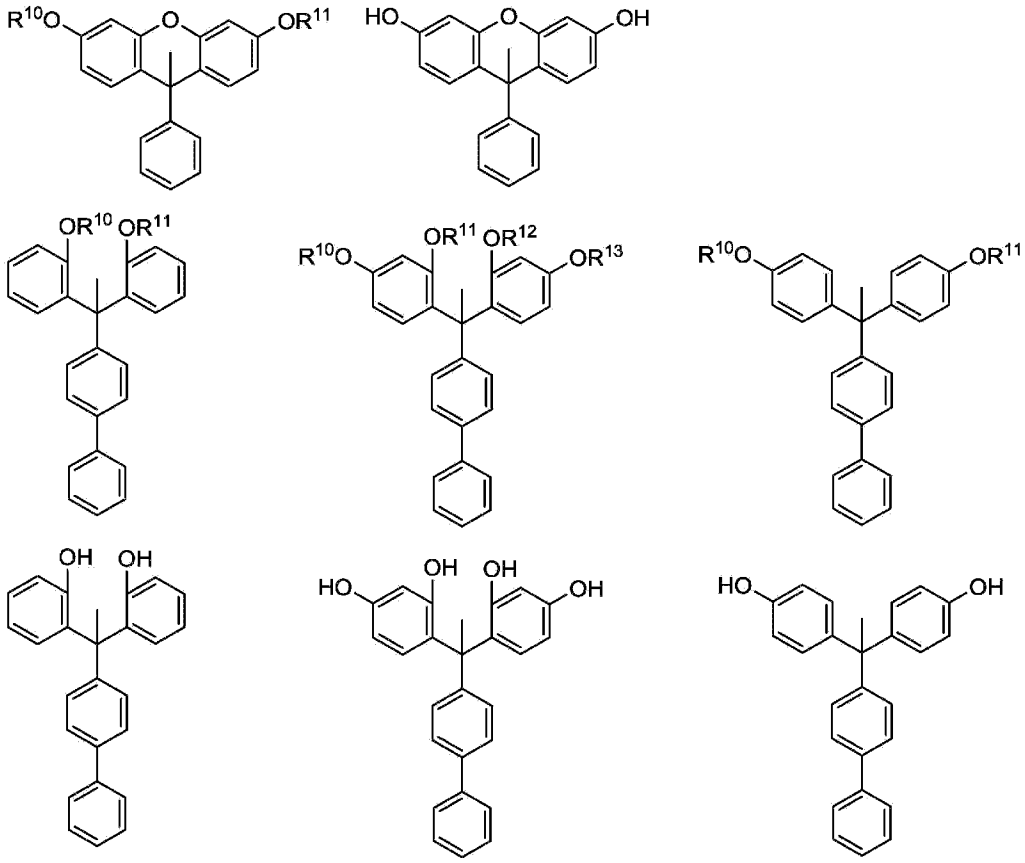


[0228]

[化117]

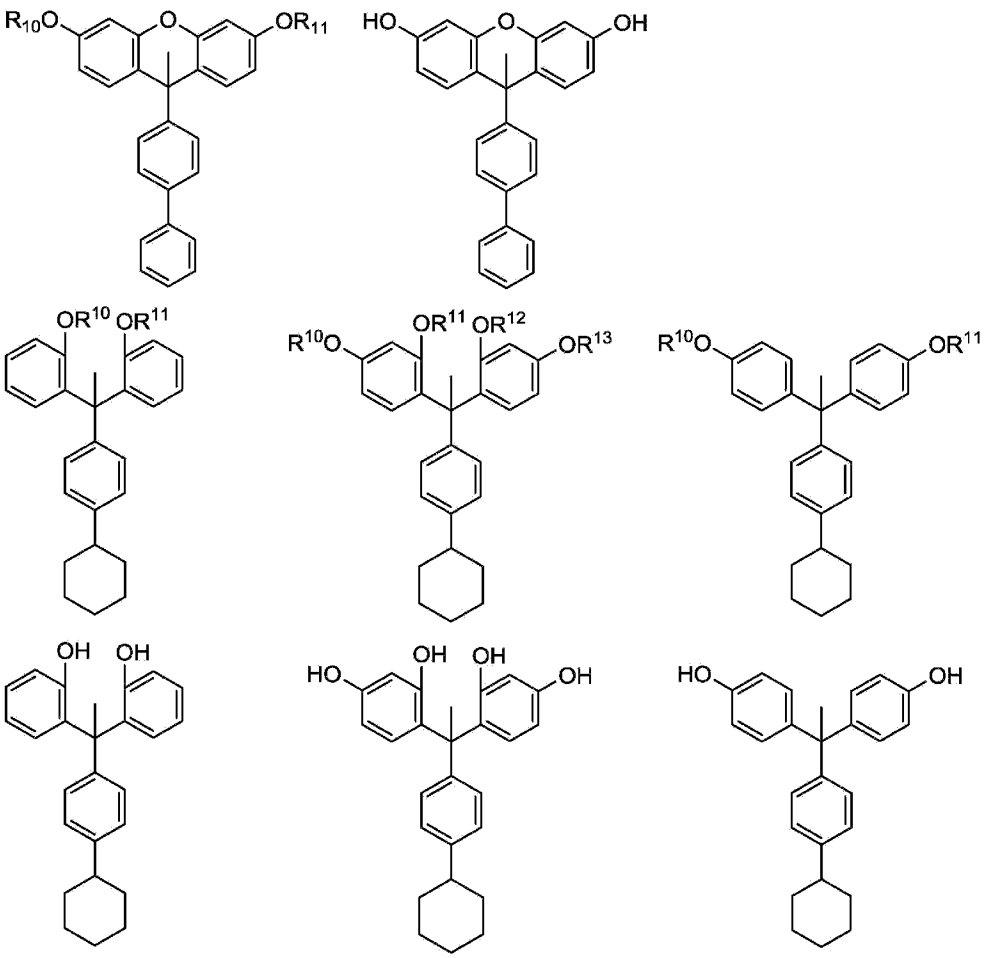


[0229] [化118]



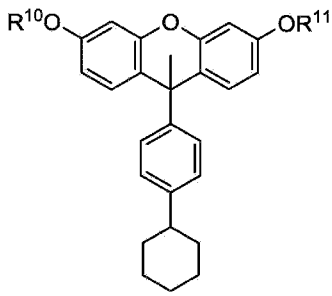
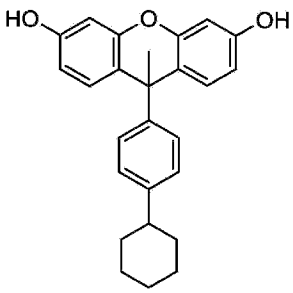
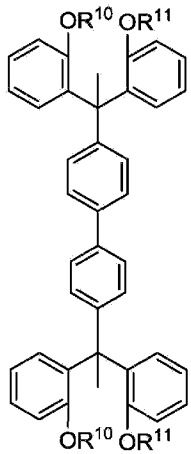
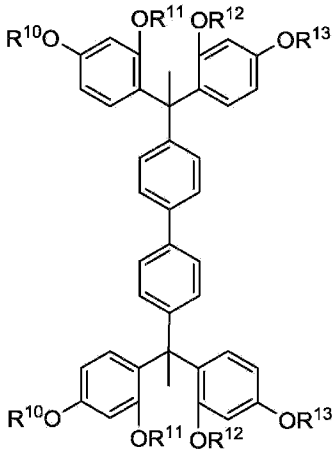
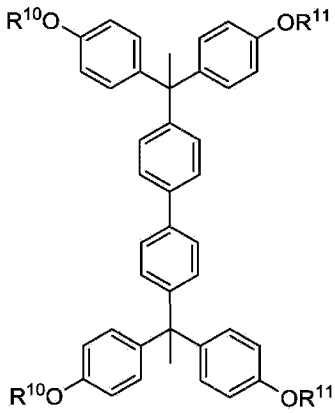
[0230]

[化119]

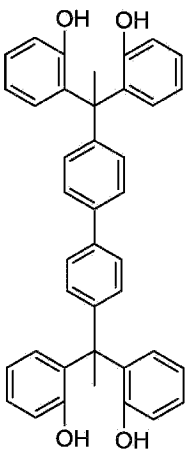
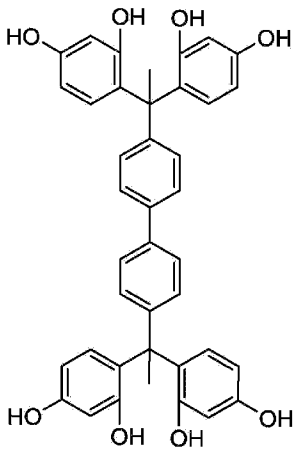
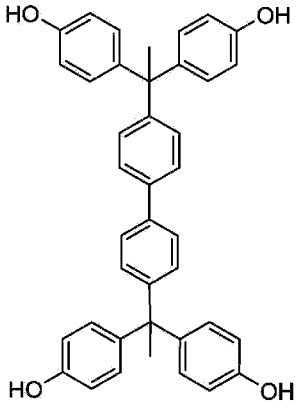
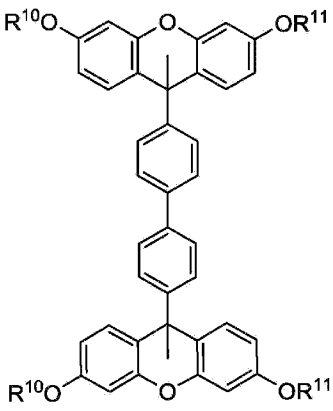
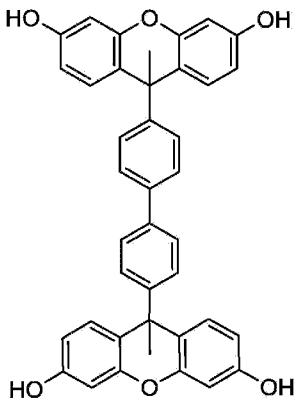

R10O
O
OR11
HO
O
OH
OR10 OR11
R10O
OR11 OR12
OR13
R10O
OR11
OH OH
HO
OH OH
OH
HO
OH

[0231]

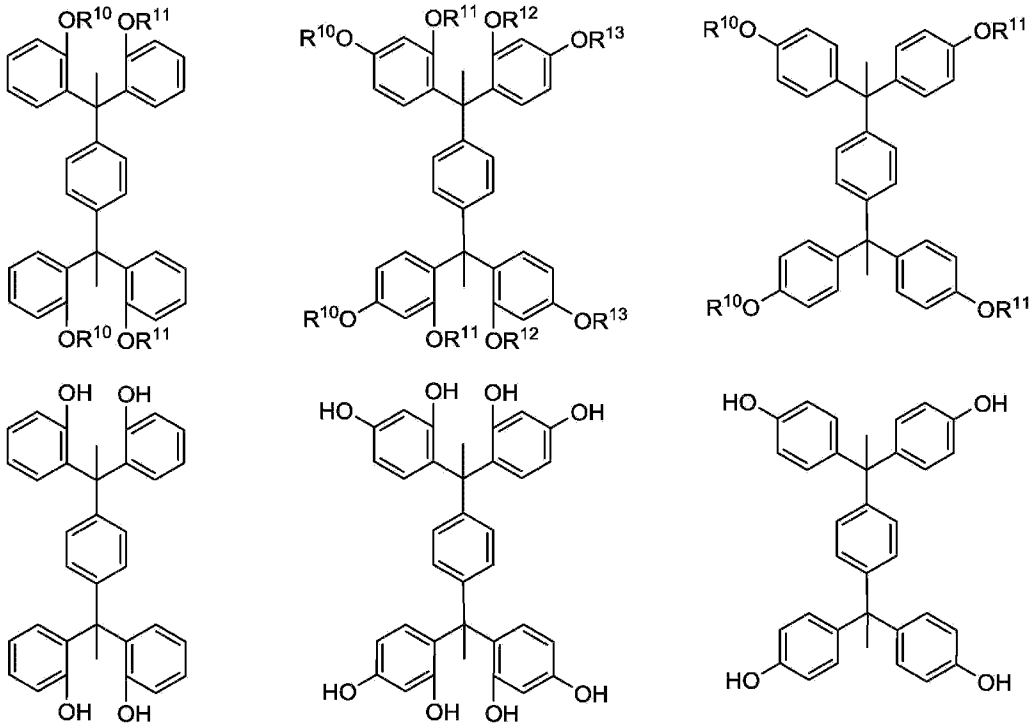
[化120]

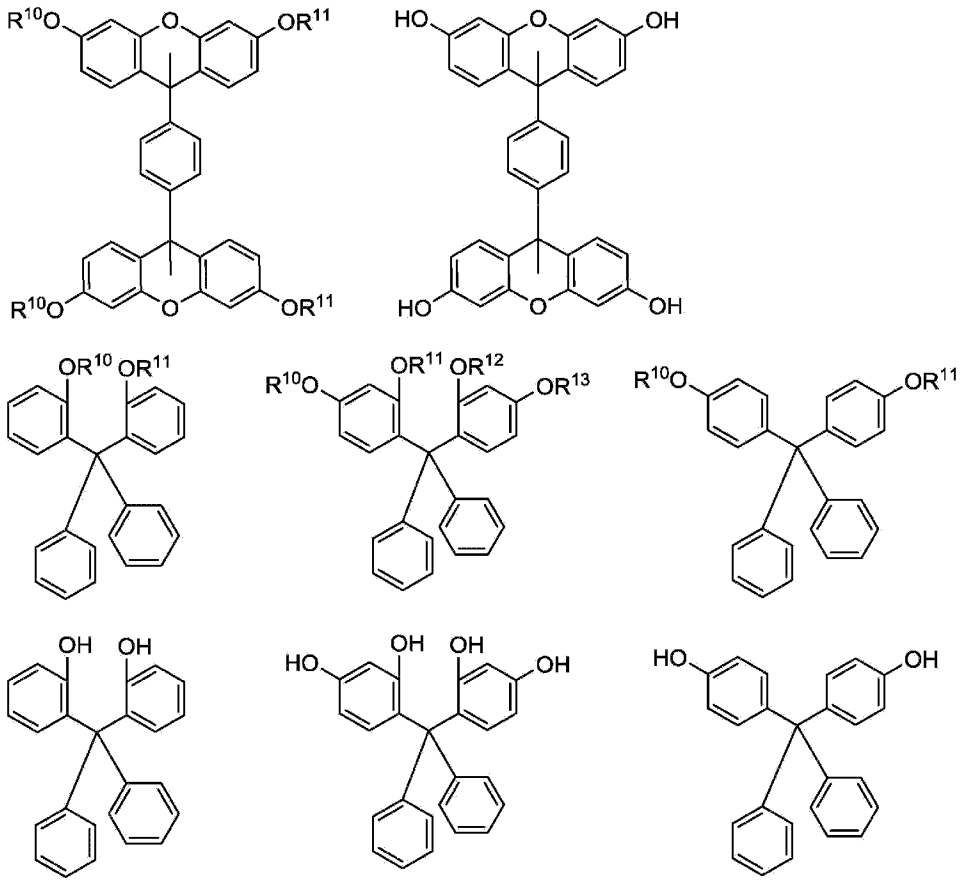
[0232] [化121]

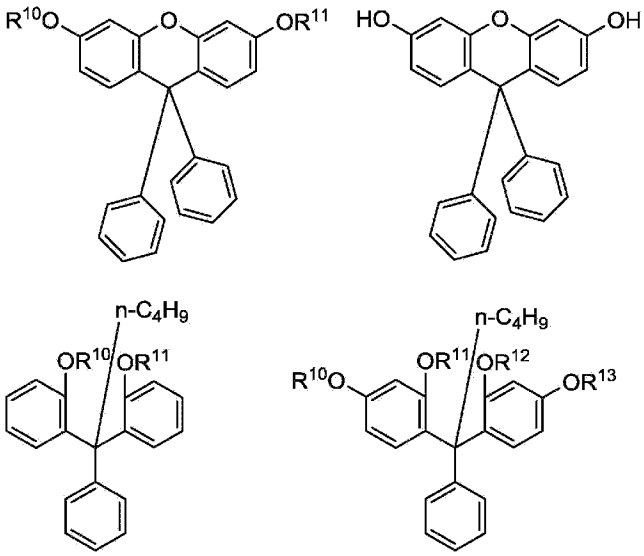
[0233] [化122]



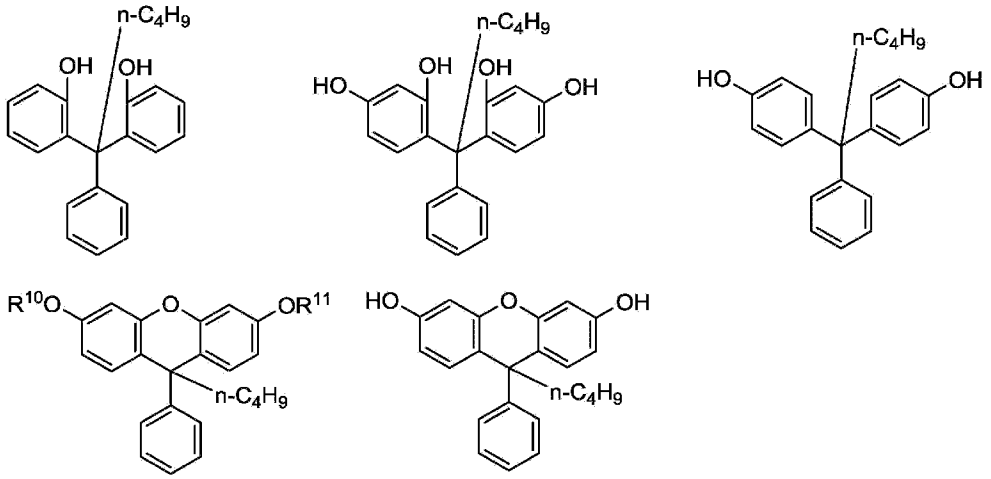
[0234] [化123]



[0235] [化124]

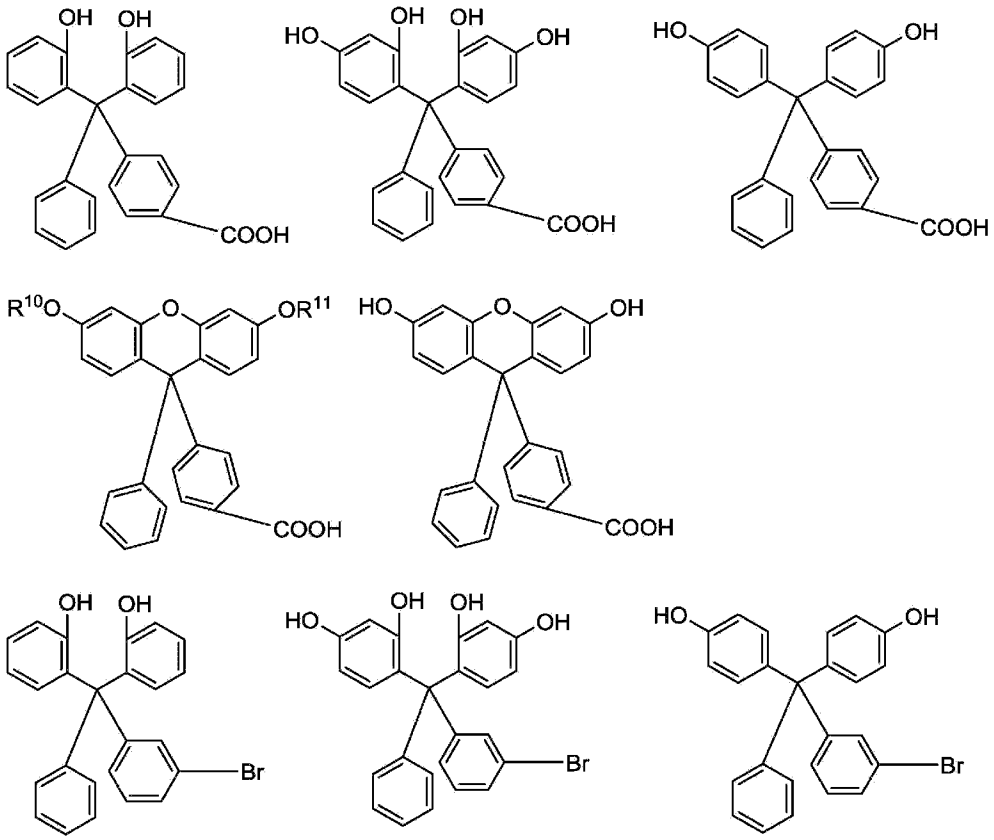


[0236] [化125]

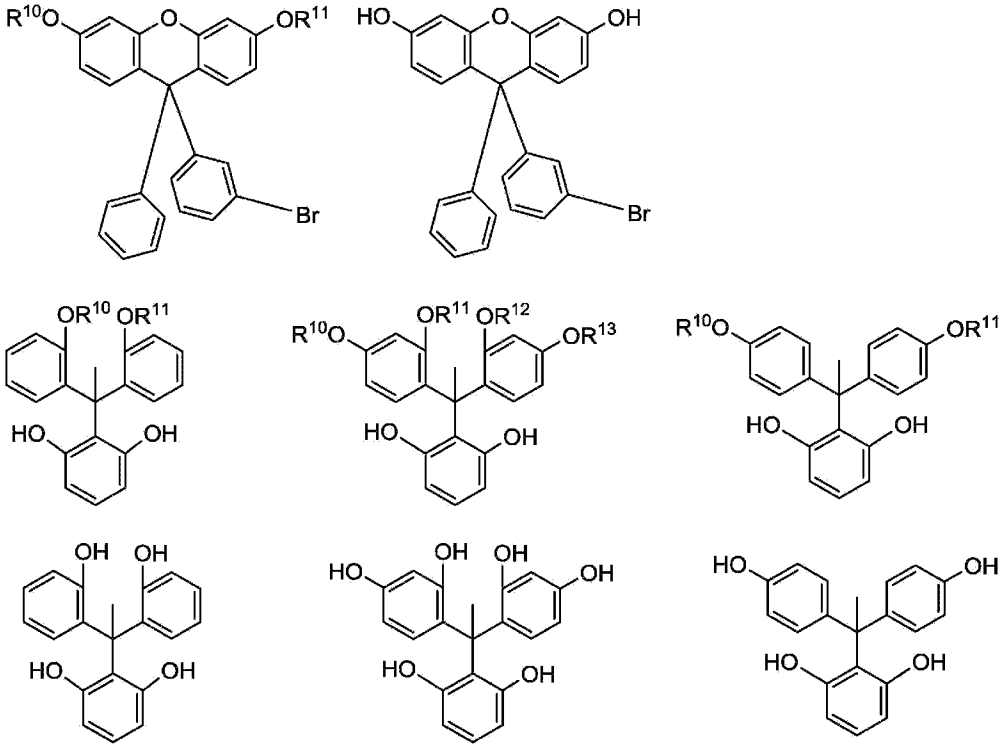


[0237]

[化126]

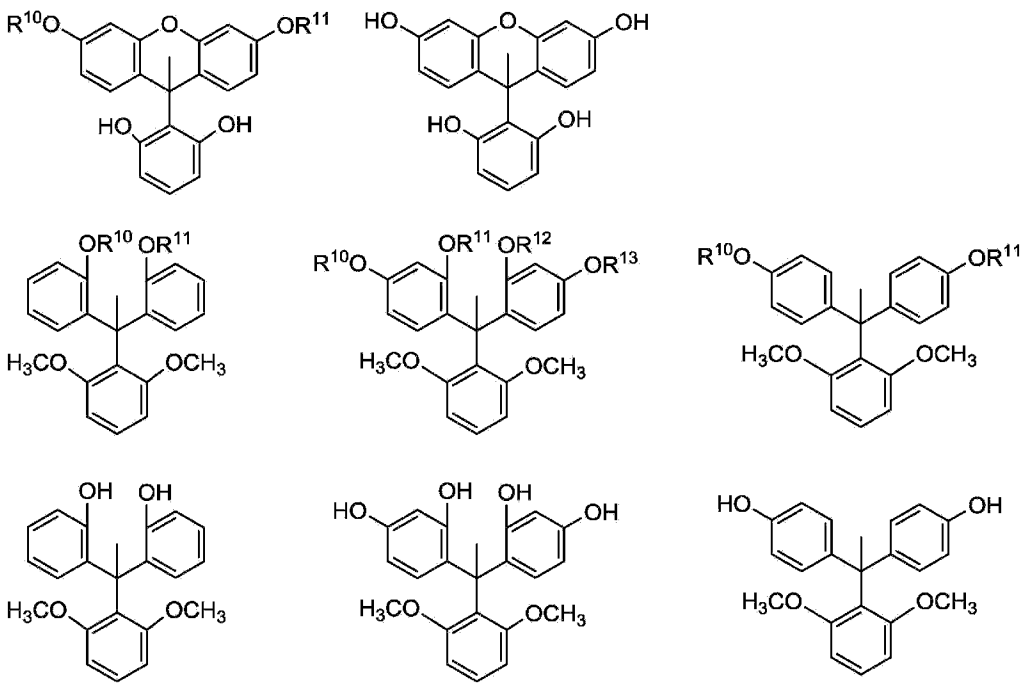


[0238] [化127]

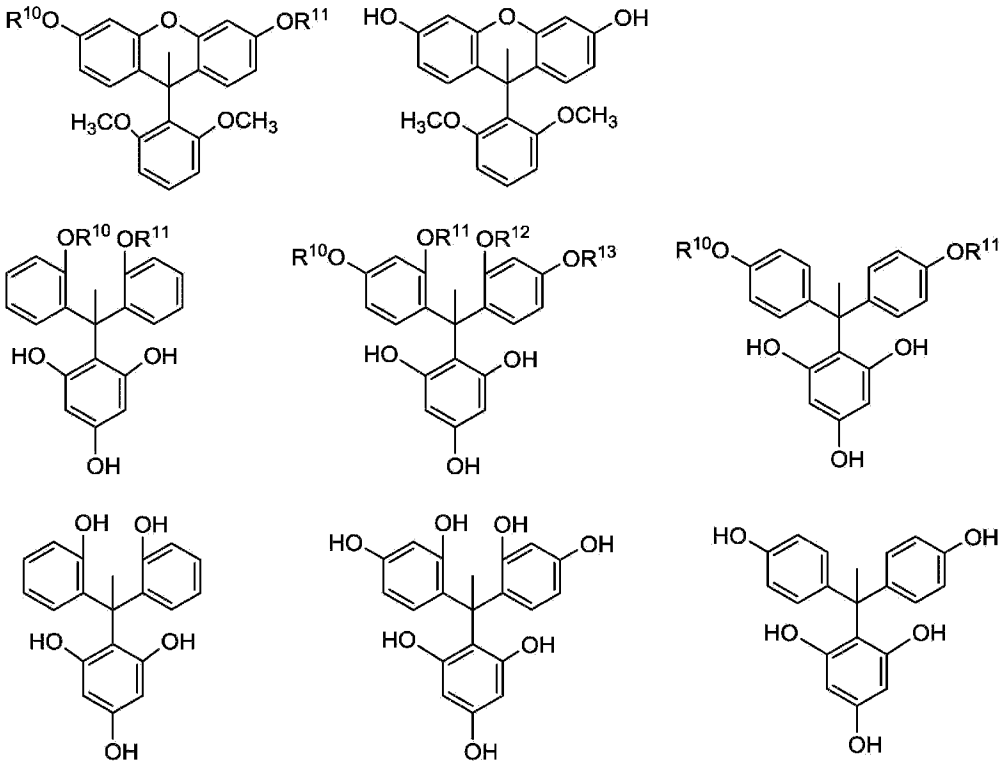


[0239]

[化128]

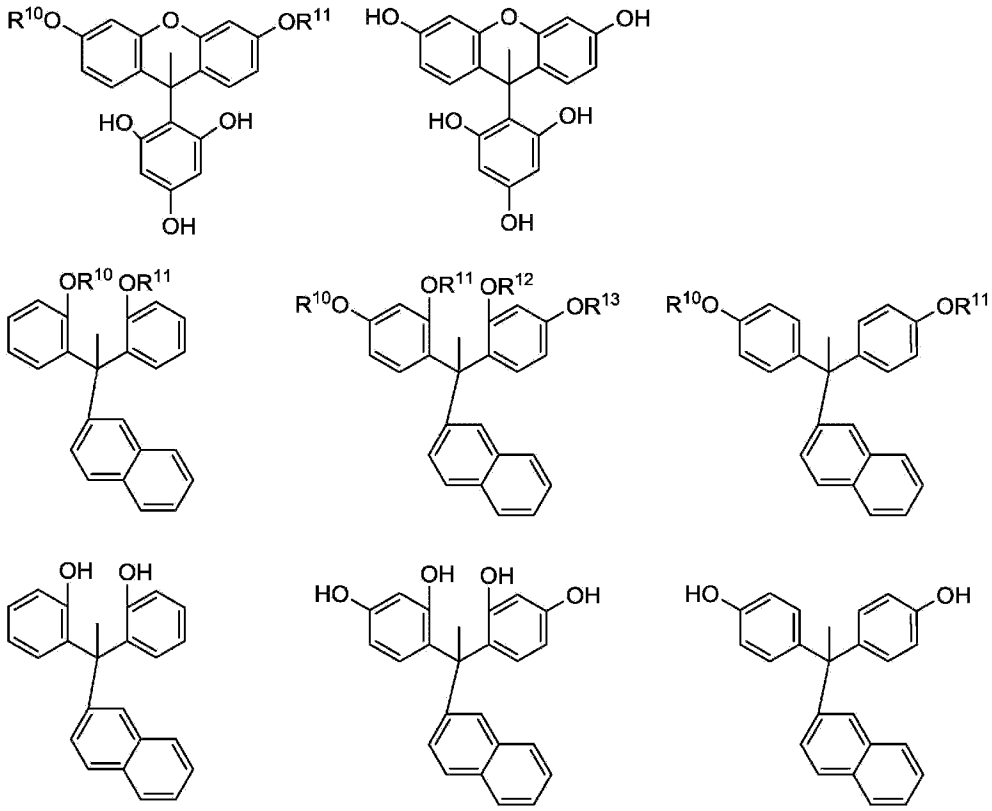


[0240] [化129]

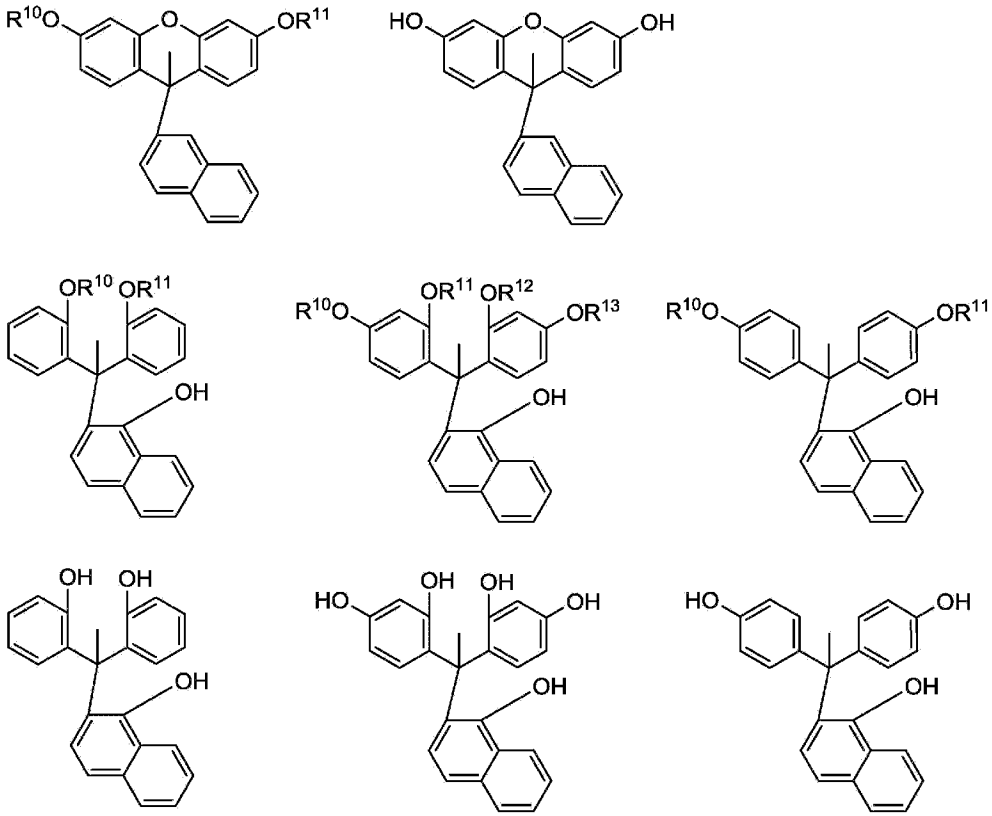


[0241]

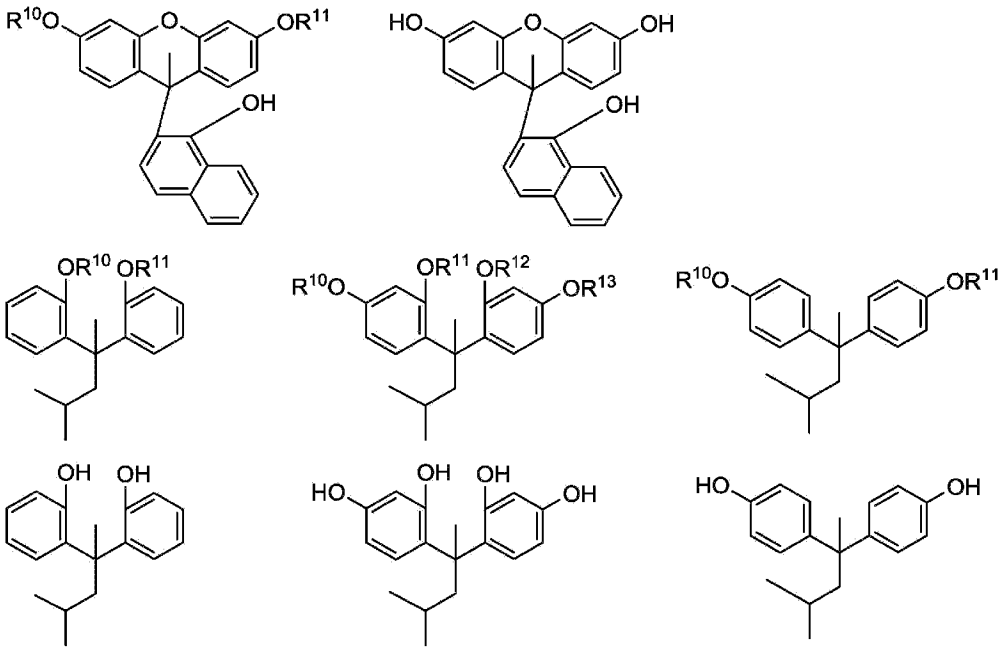
[化130]



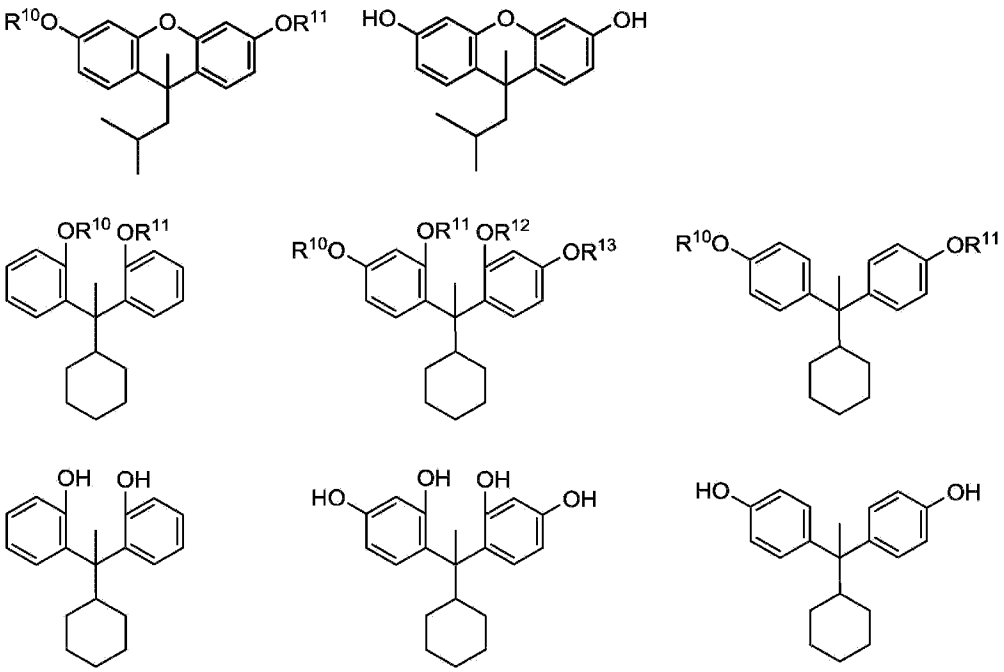
[0242] [化131]



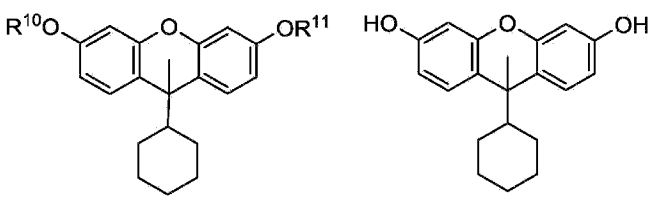
[0243] [化132]



[0244] [化133]



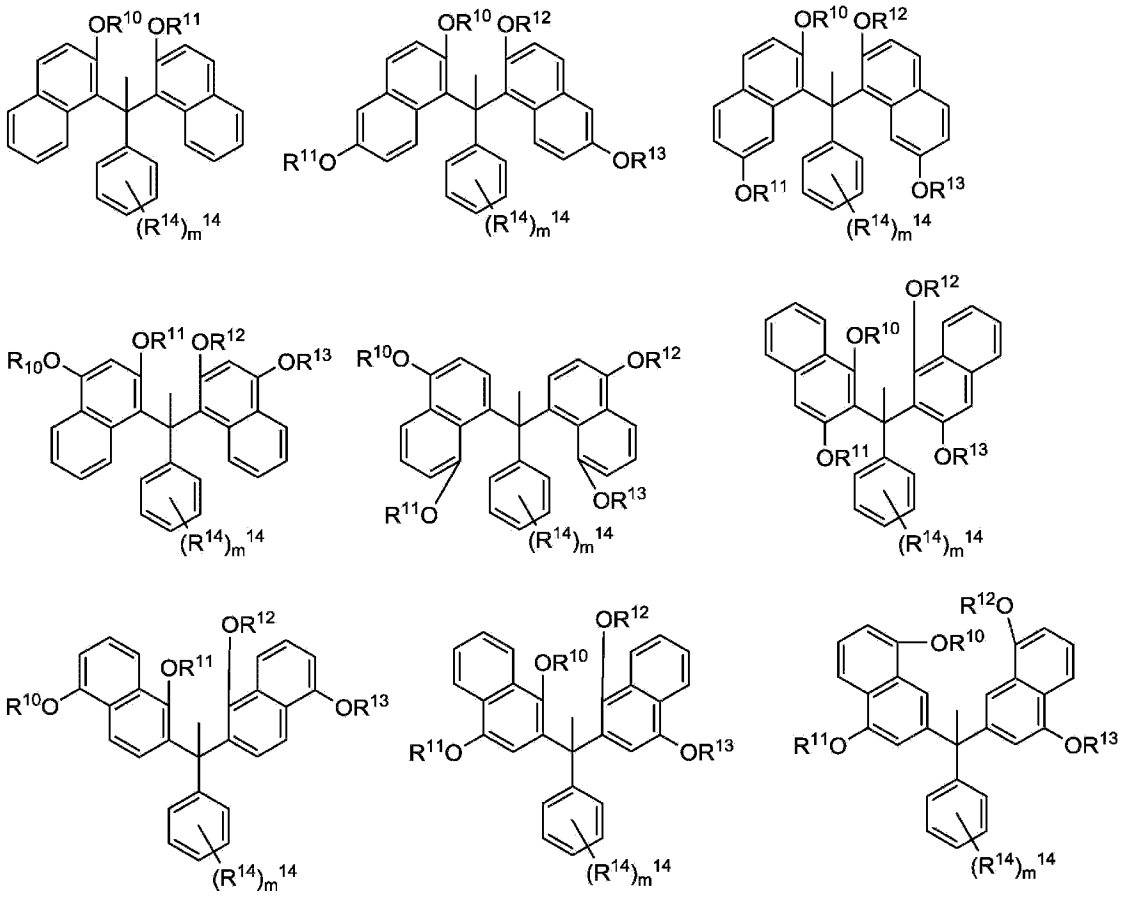
[0245] [化134]



[0246] 前記化合物は、キサンテン骨格を有する方が耐熱性の観点から好ましい。

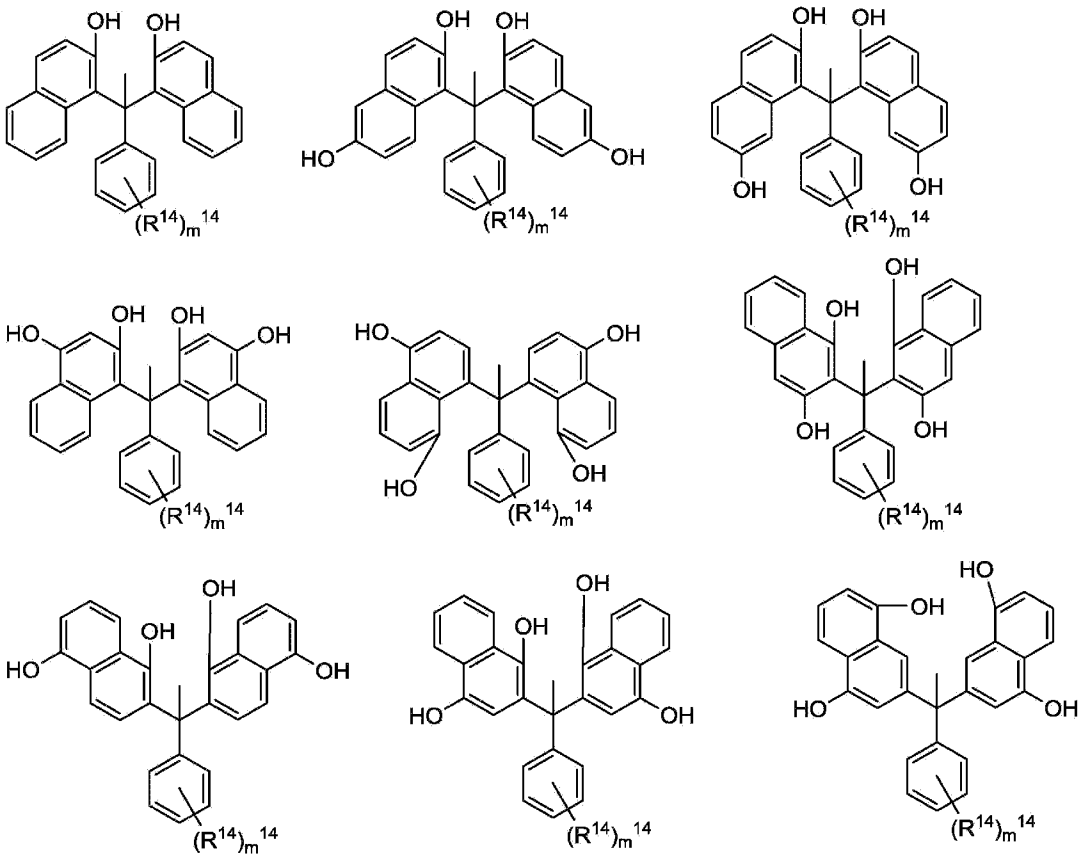
[0247] さらに式（２）で表される化合物は、エッチング耐性の観点から以下の構造が好ましい。

[0248] [化135]



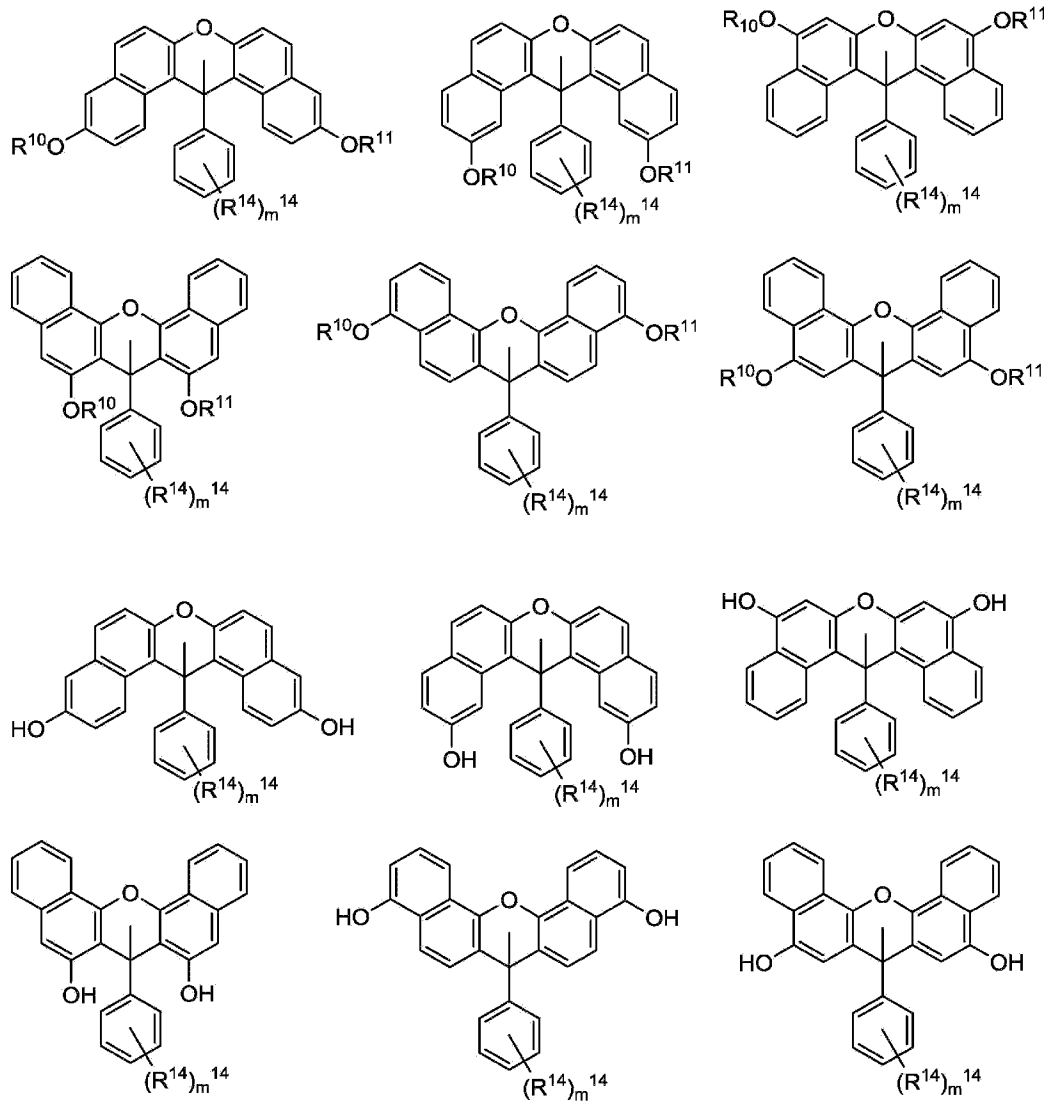
[0249]

[化136]



[0250]

[化137]



[0251] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ１４は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、ｍ１４’は０～４の整数である。

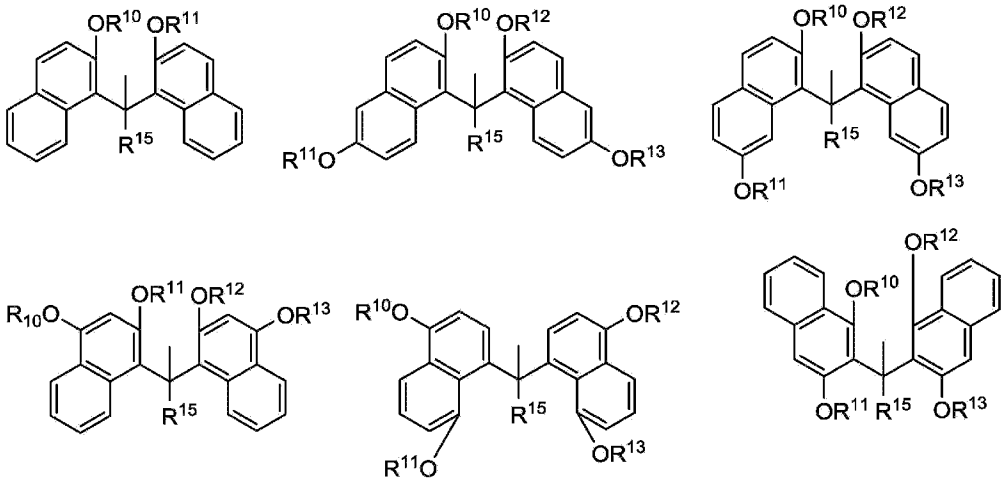
Ｒ１４は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデ

シル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

前記R^{14}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

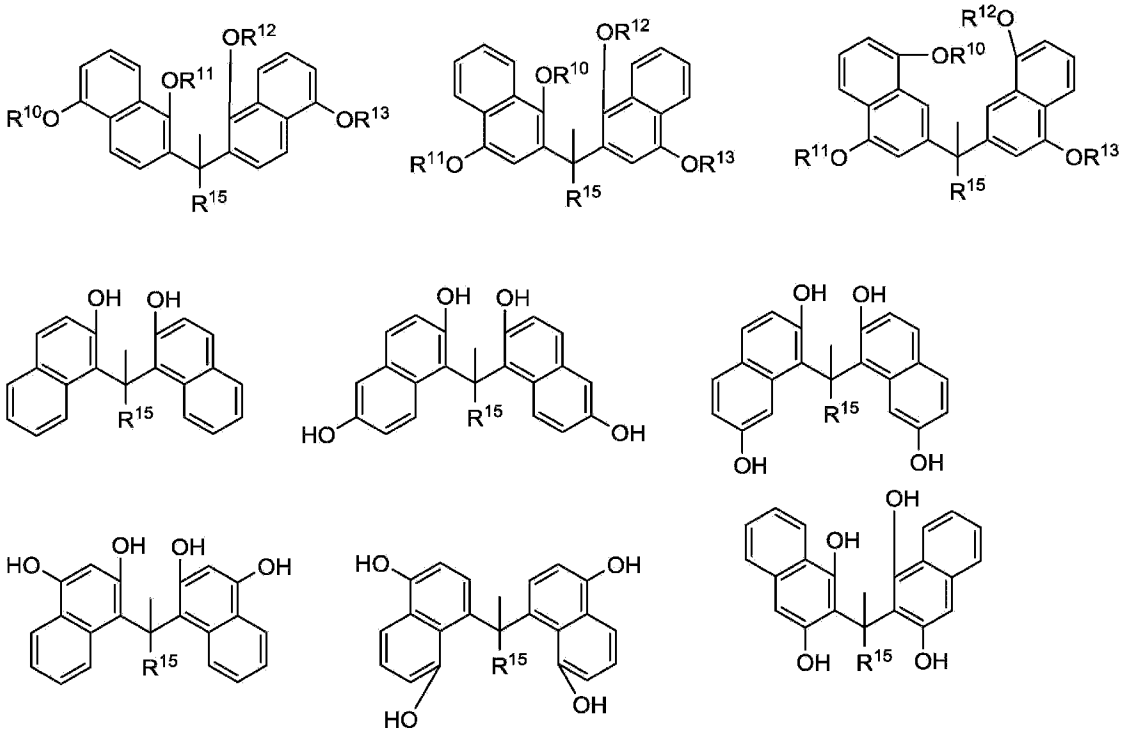
[0252] 式（２）で表される化合物としては、更に以下の構造が挙げられる。

[0253] [化138]

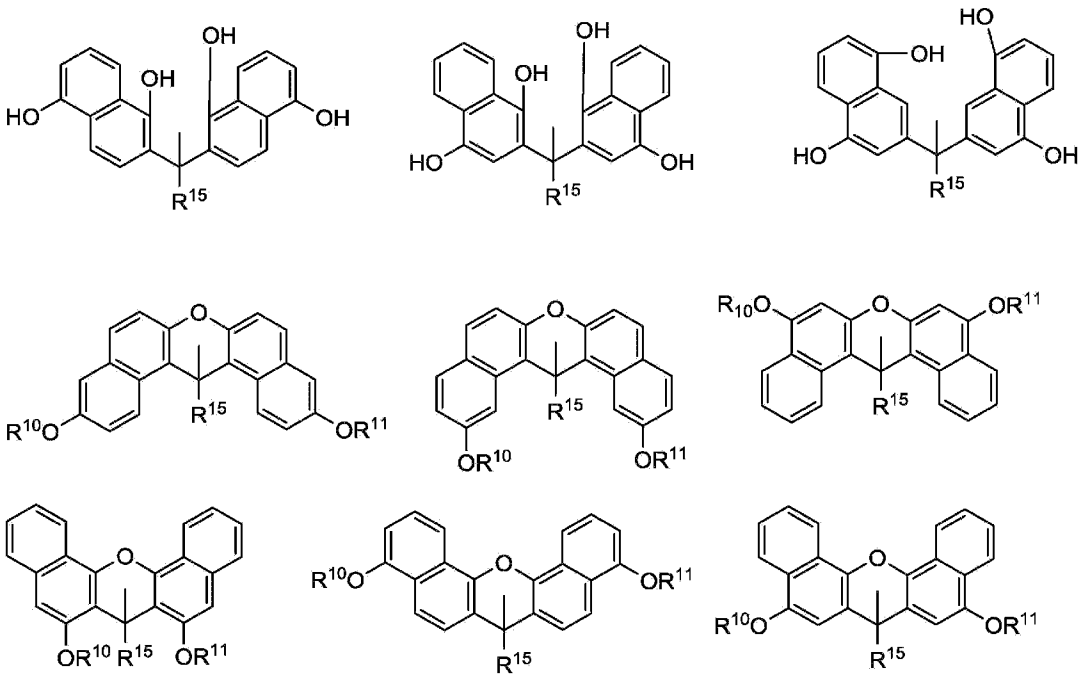


[0254]

[化139]

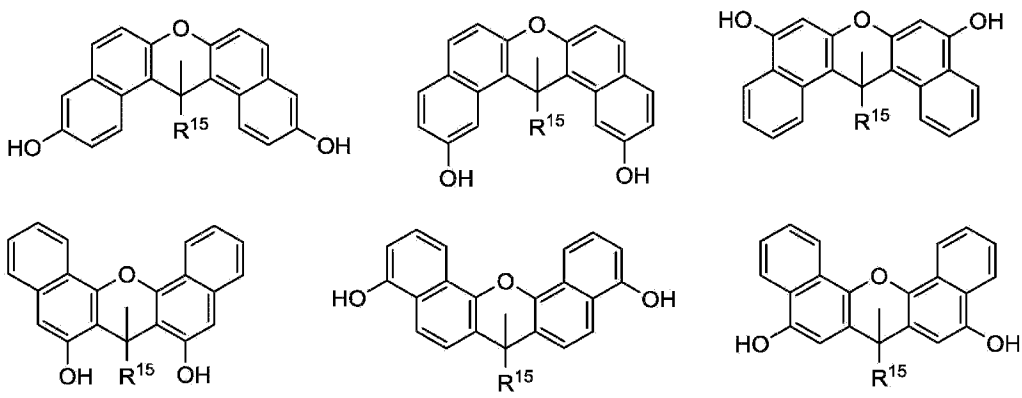


[0255] [化140]

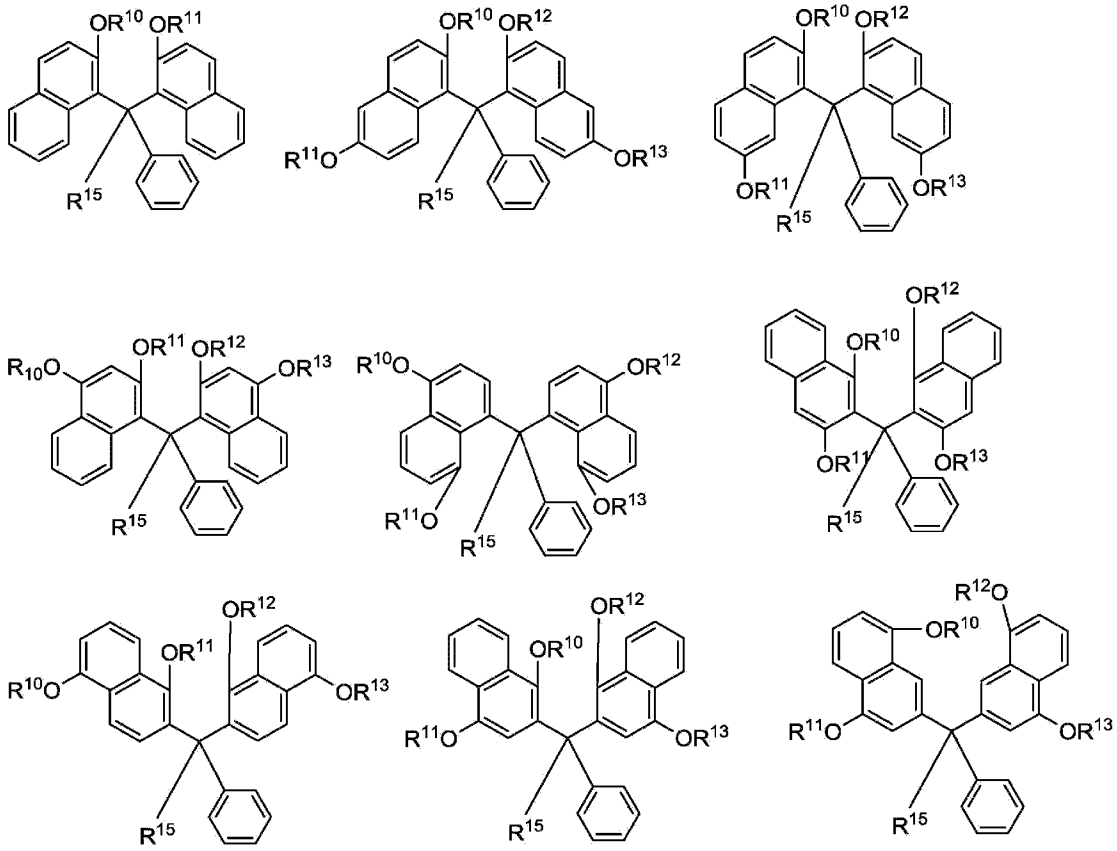


[0256]

[化141]

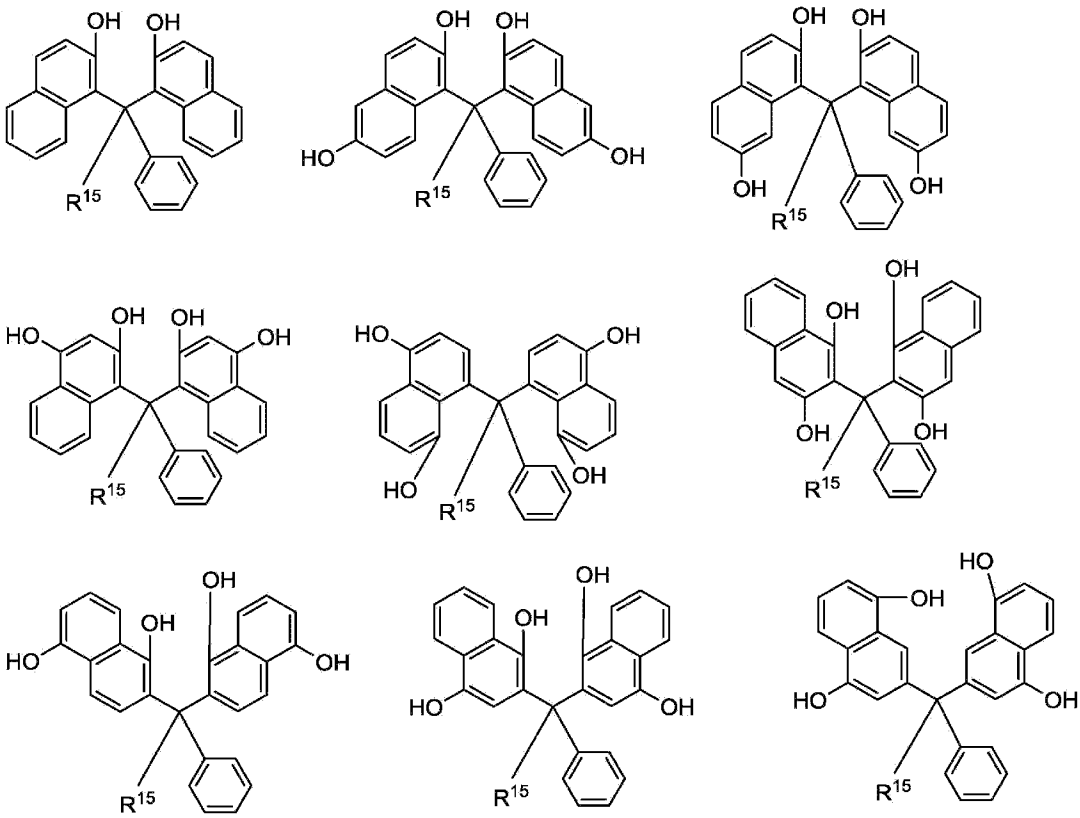


[0257] [化142]

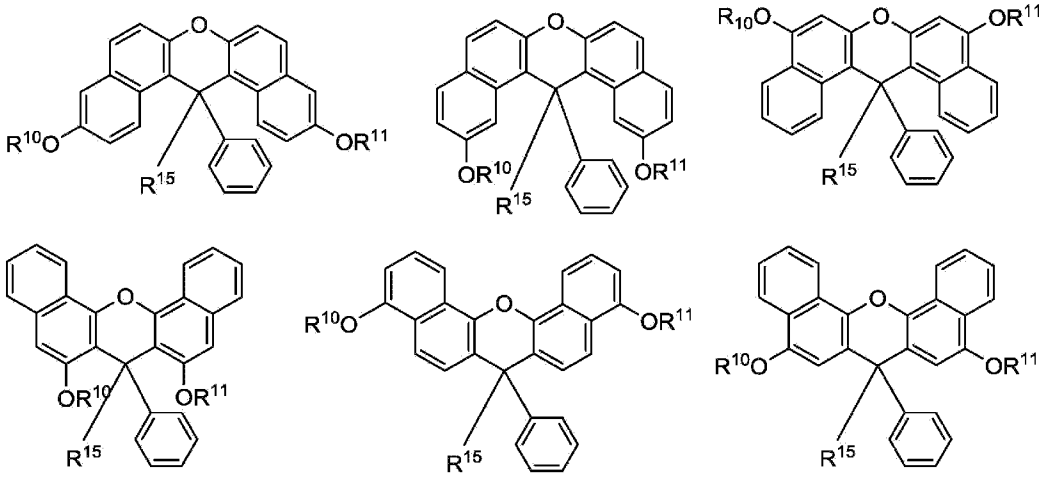


[0258]

[化143]

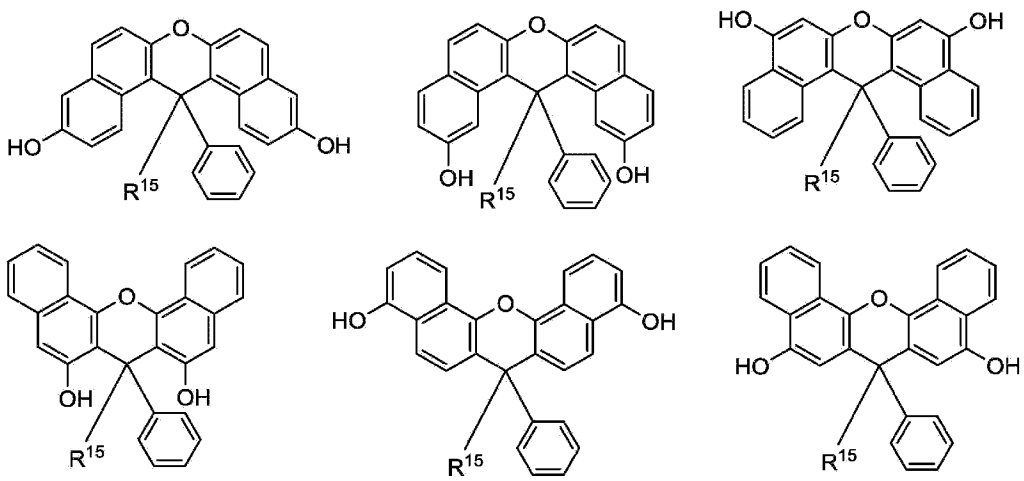


[0259] [化144]



[0260]

[化145]



[0261] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ１５は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基である。

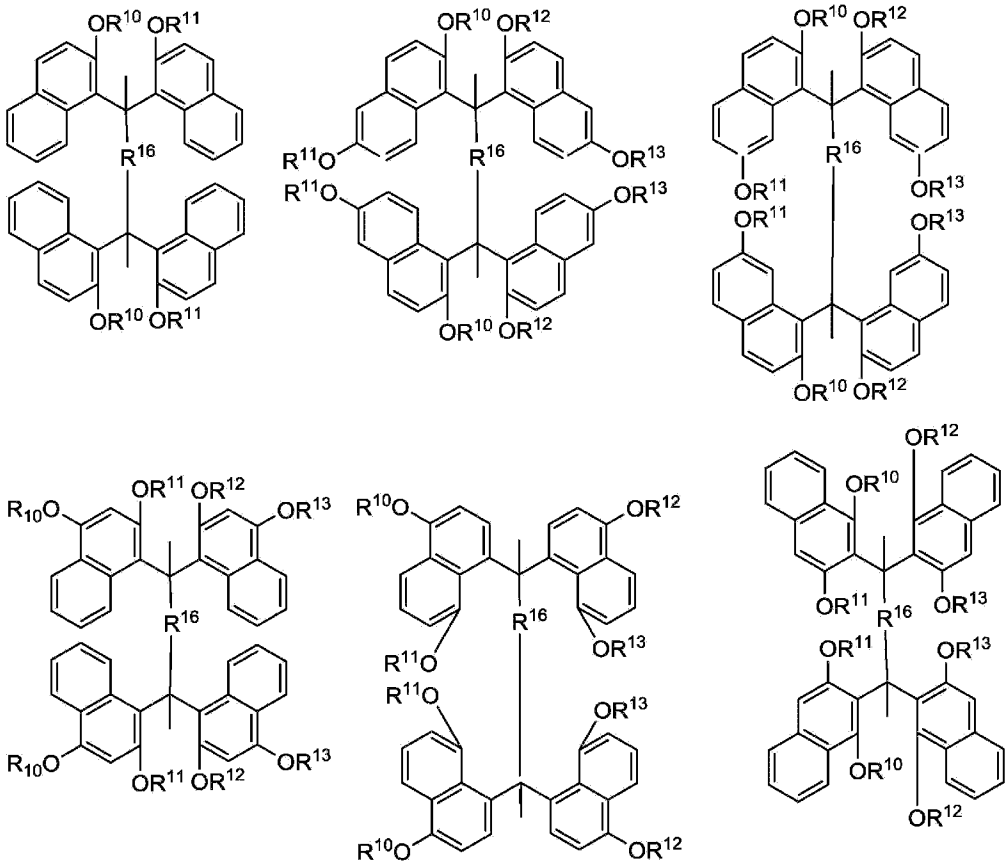
Ｒ１５は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

前記Ｒ１５の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

[0262] 式（２）で表される化合物としては、更に以下の構造が挙げられる。

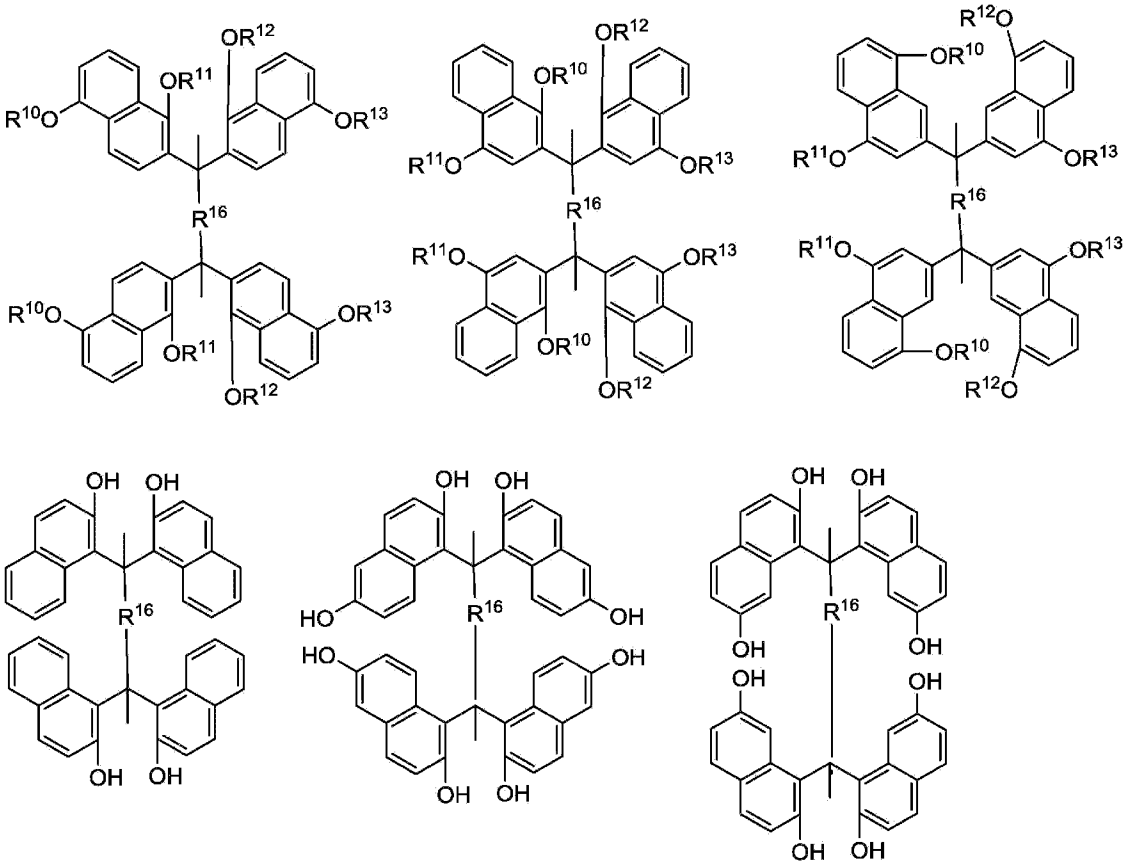
[0263]

[化146]



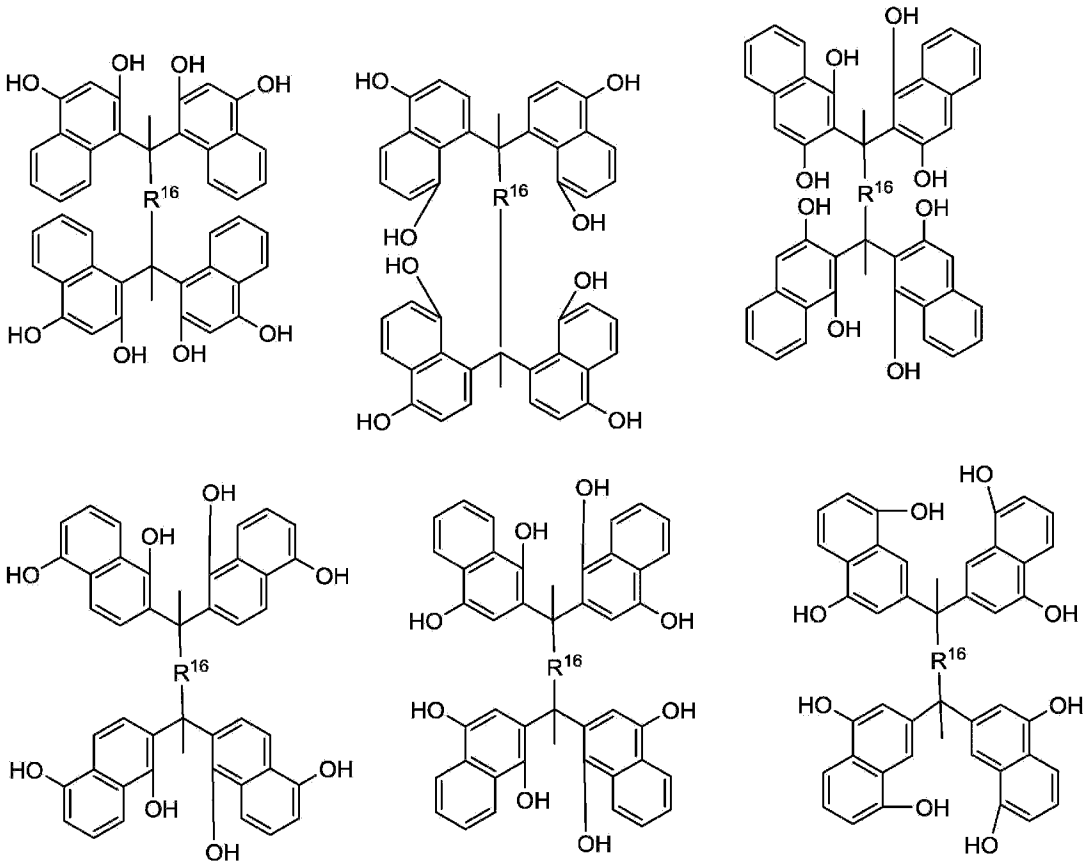
[0264]

[化147]

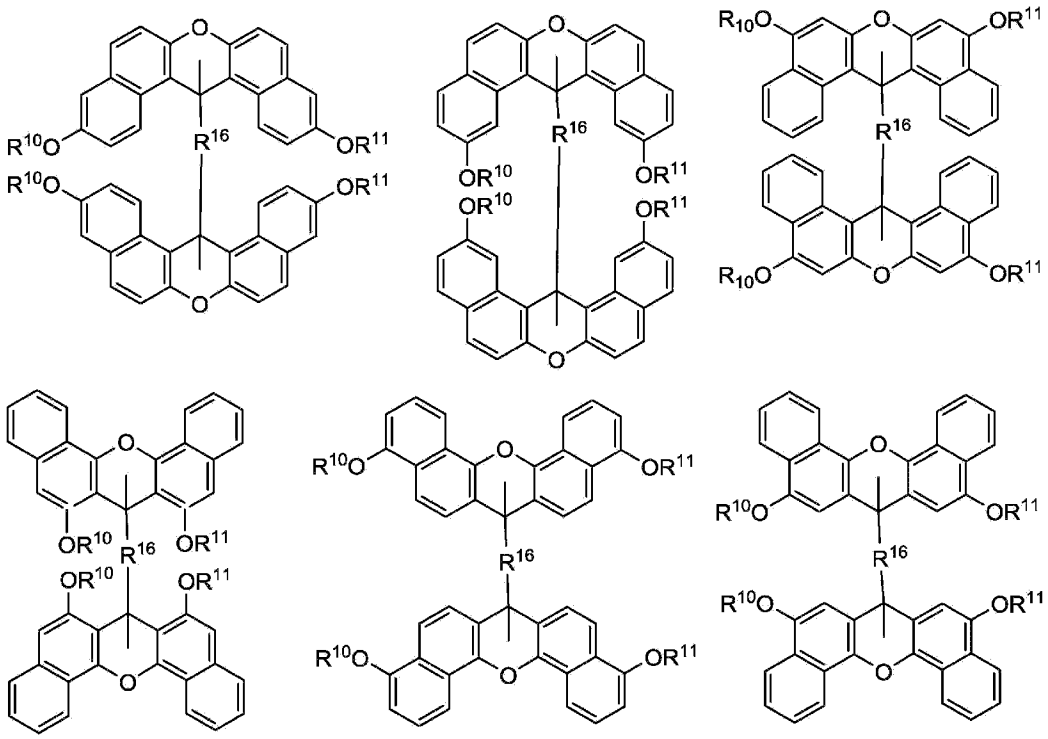


[0265]

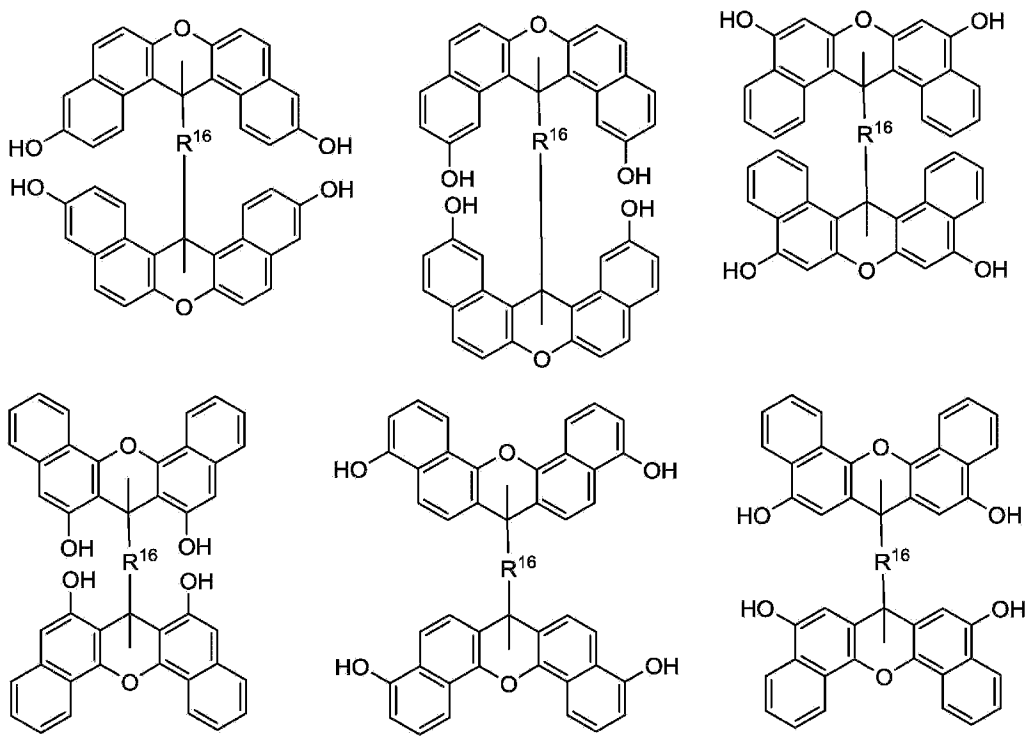
[化148]



[0266] [化149]



[0267] [化150]



[0268] 前記化合物中、Ｒ[10]～Ｒ[13]は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ[16]は、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基、炭素数６～３０の２価のアリール基、又は炭素数２～３０の２価のアルケニル基である。

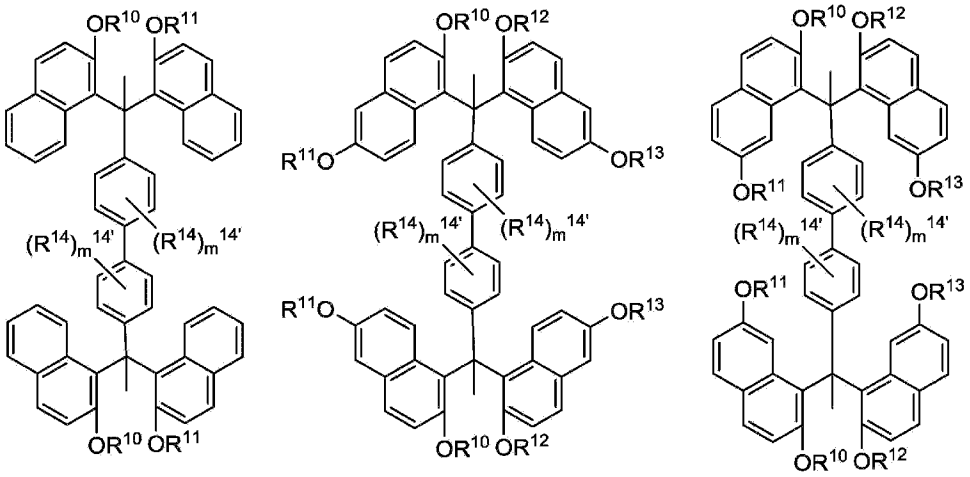
Ｒ[16]は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロペン基、ブテン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ウンデセン基、ドデセン基、トリアコンテン基、シクロプロペン基、シクロブテン基、シクロペンテン基、シクロヘキセン基、シクロヘプテン基、シクロオクテン基、シクロノネン基、シクロデセン基、シクロウンデセン基、シクロドデセン基、シクロトリアコンテン基、２価のノルボニル基、２価のアダマンチル基、２価のフェニル基、２価のナフチル基、２価のアントラセン基、２価のヘプタセン基、２価のビニル基、２価のアリル基、２価のトリアコンテニル基が挙げられる。

前記Ｒ[16]の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んで

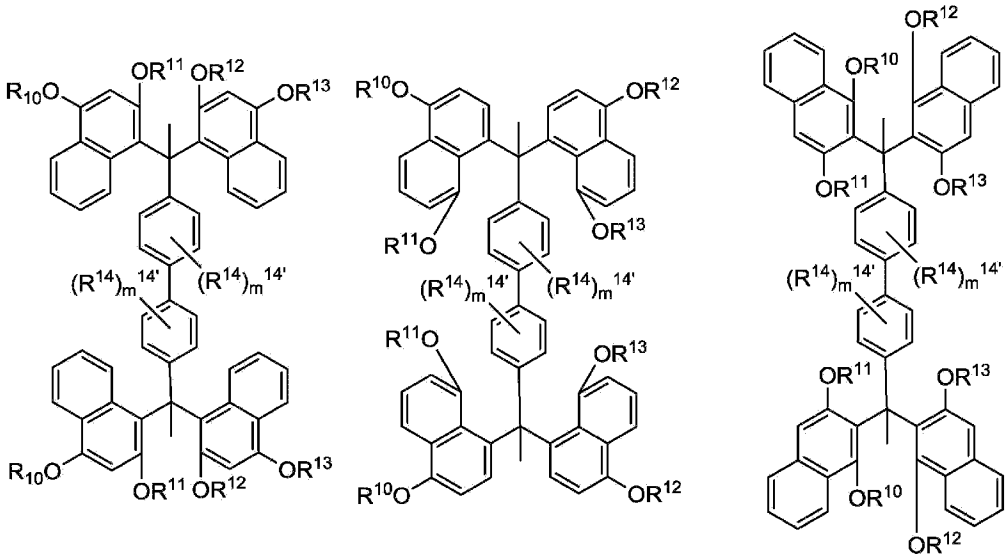
いる。

[0269] 式（２）で表される化合物としては、更に以下の構造が挙げられる。

[0270] [化151]

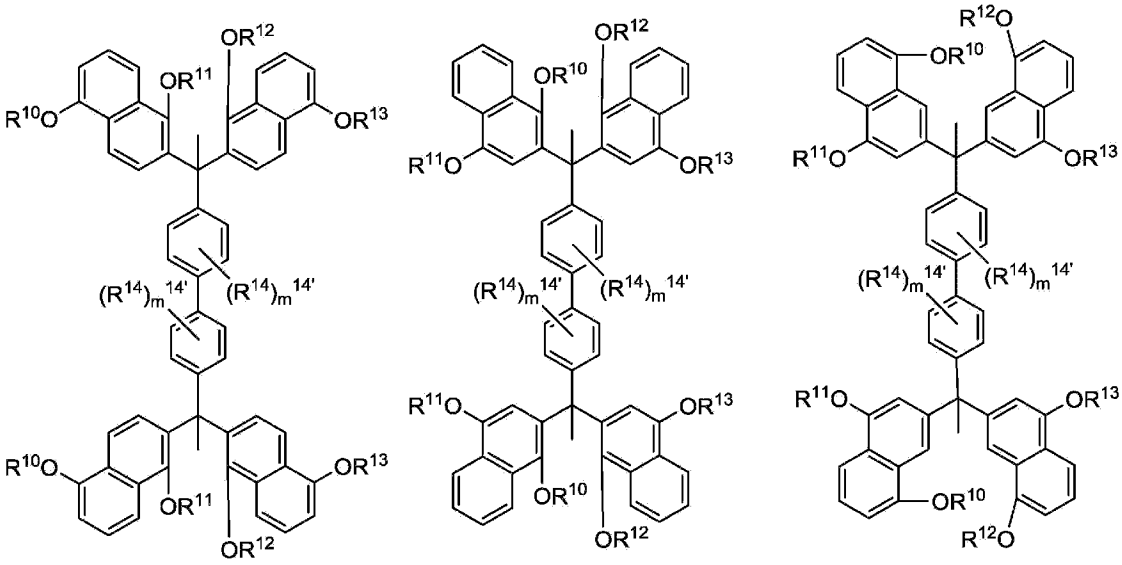


[0271] [化152]

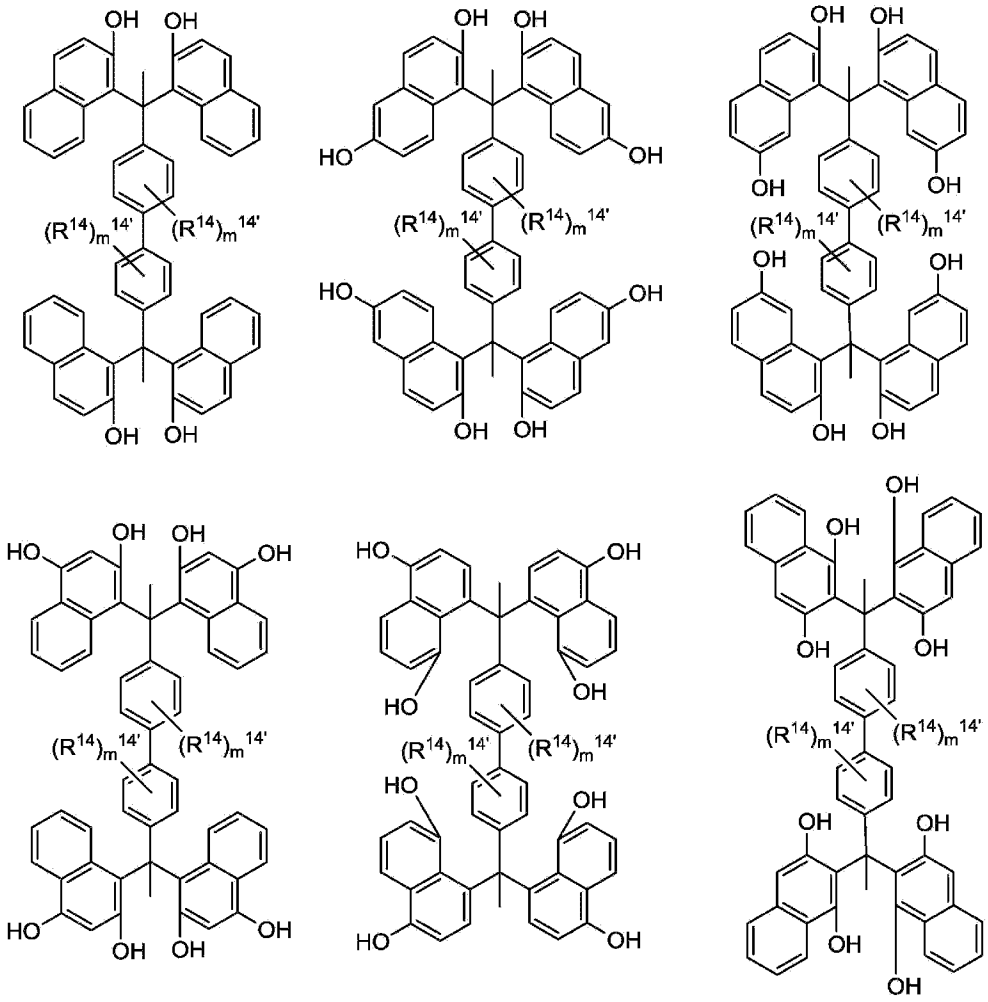


[0272]

[化153]

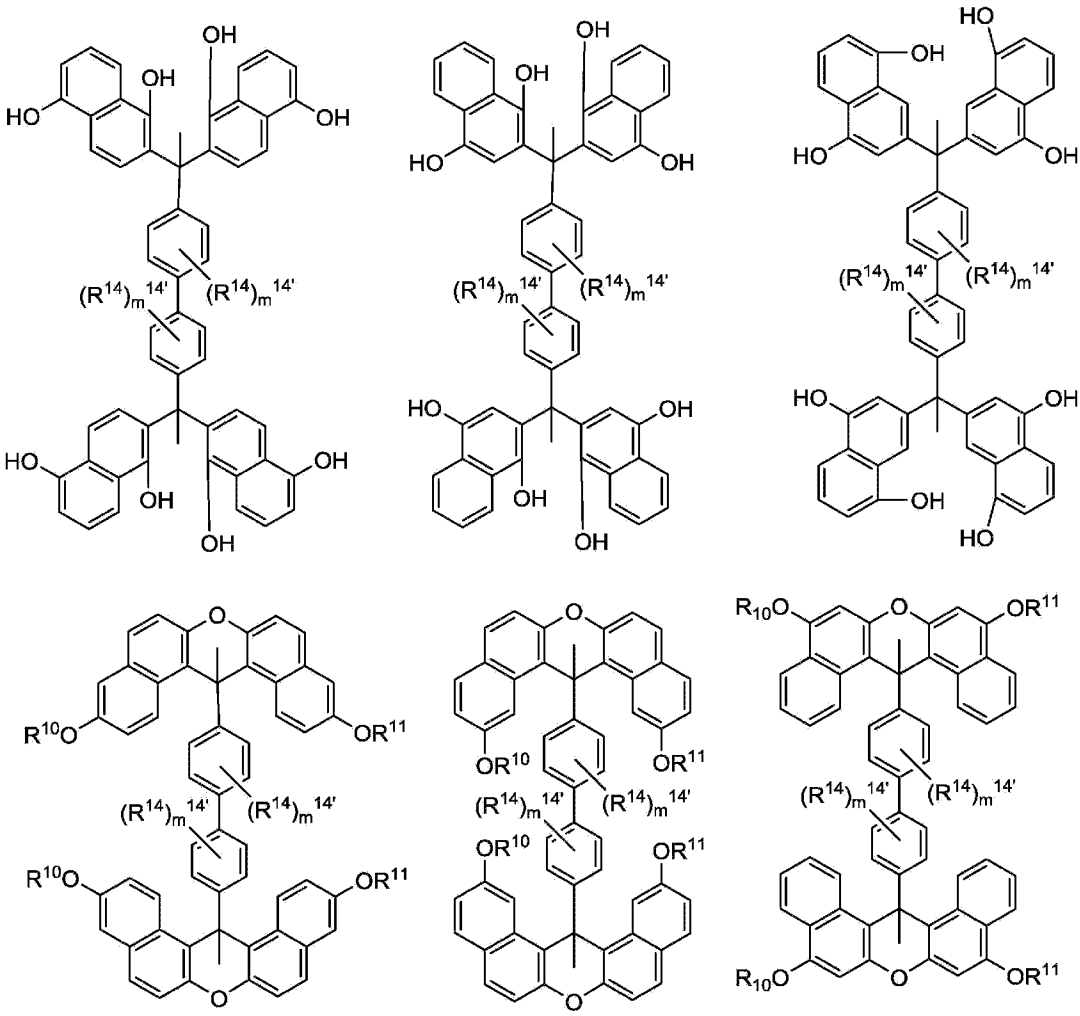


[0273] [化154]



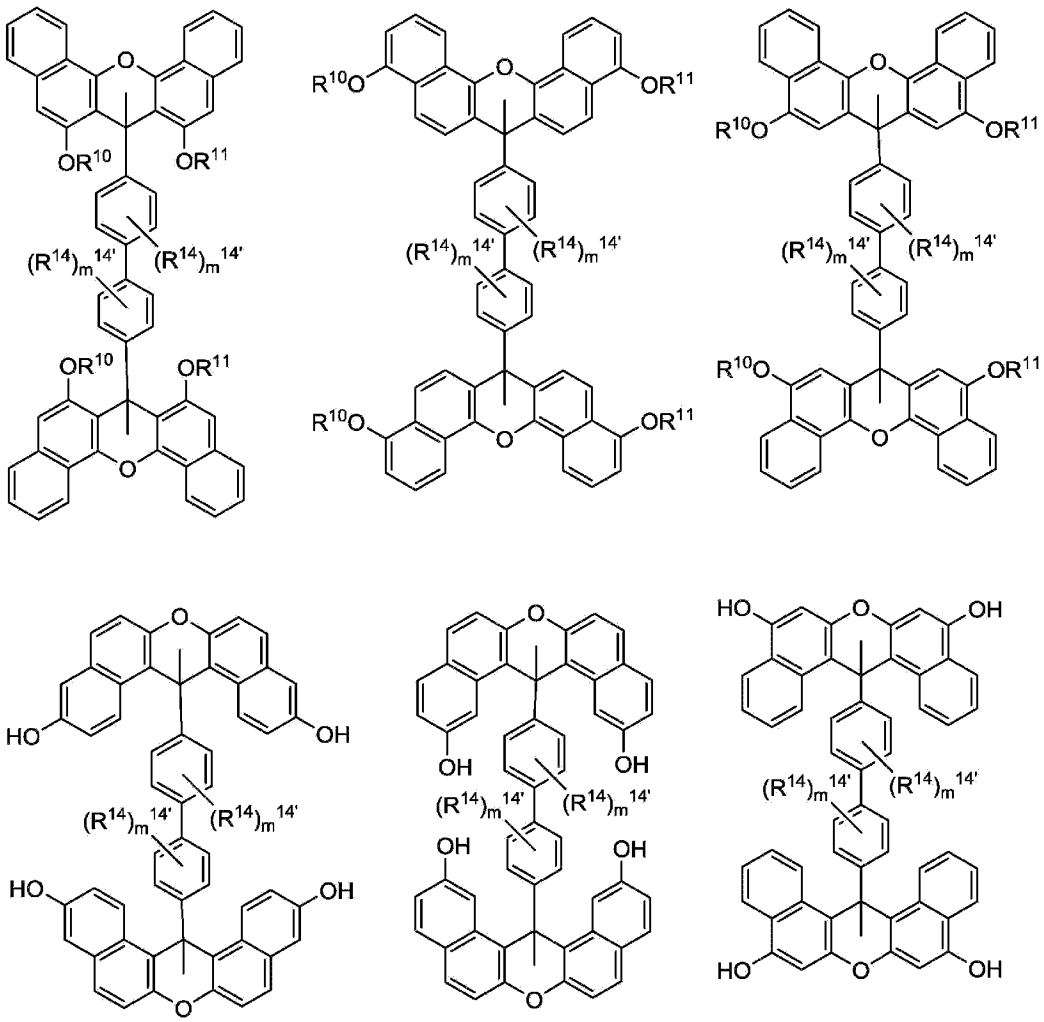
[0274]

[化155]



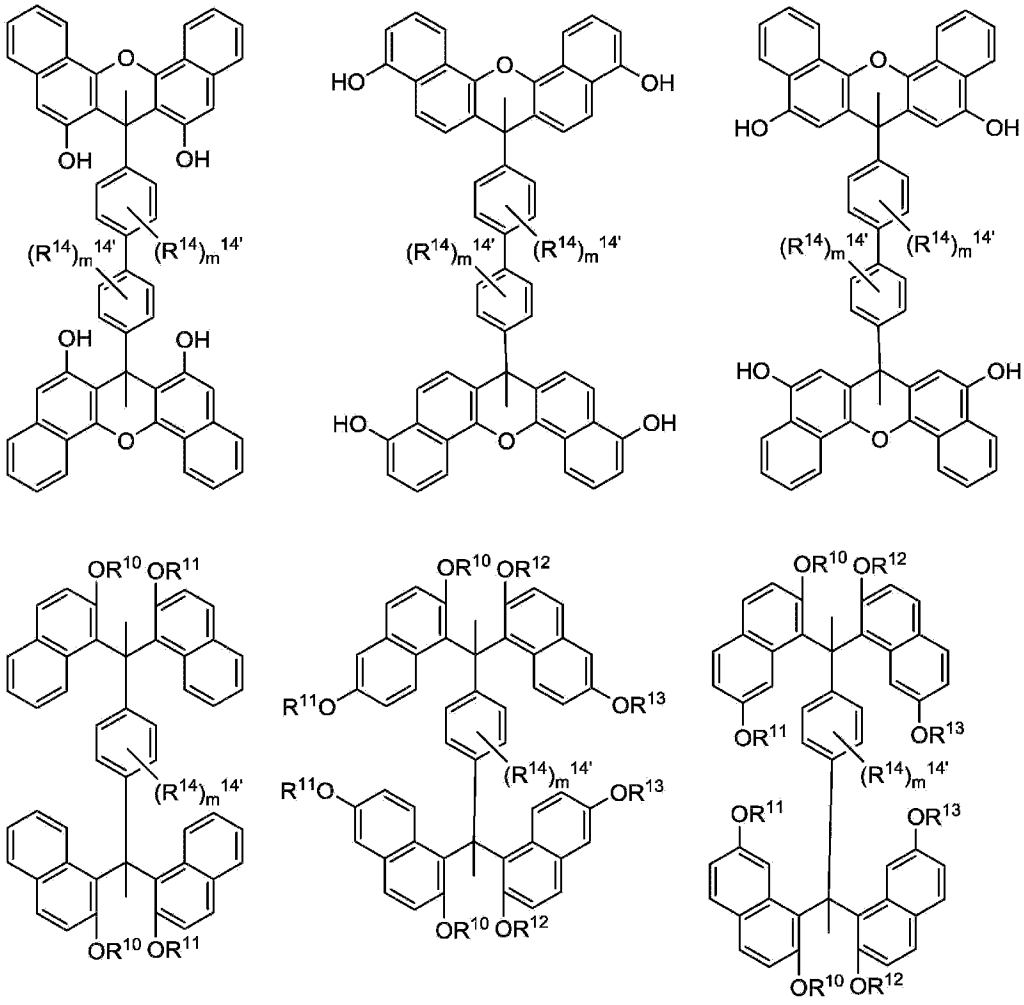
[0275]

[化156]



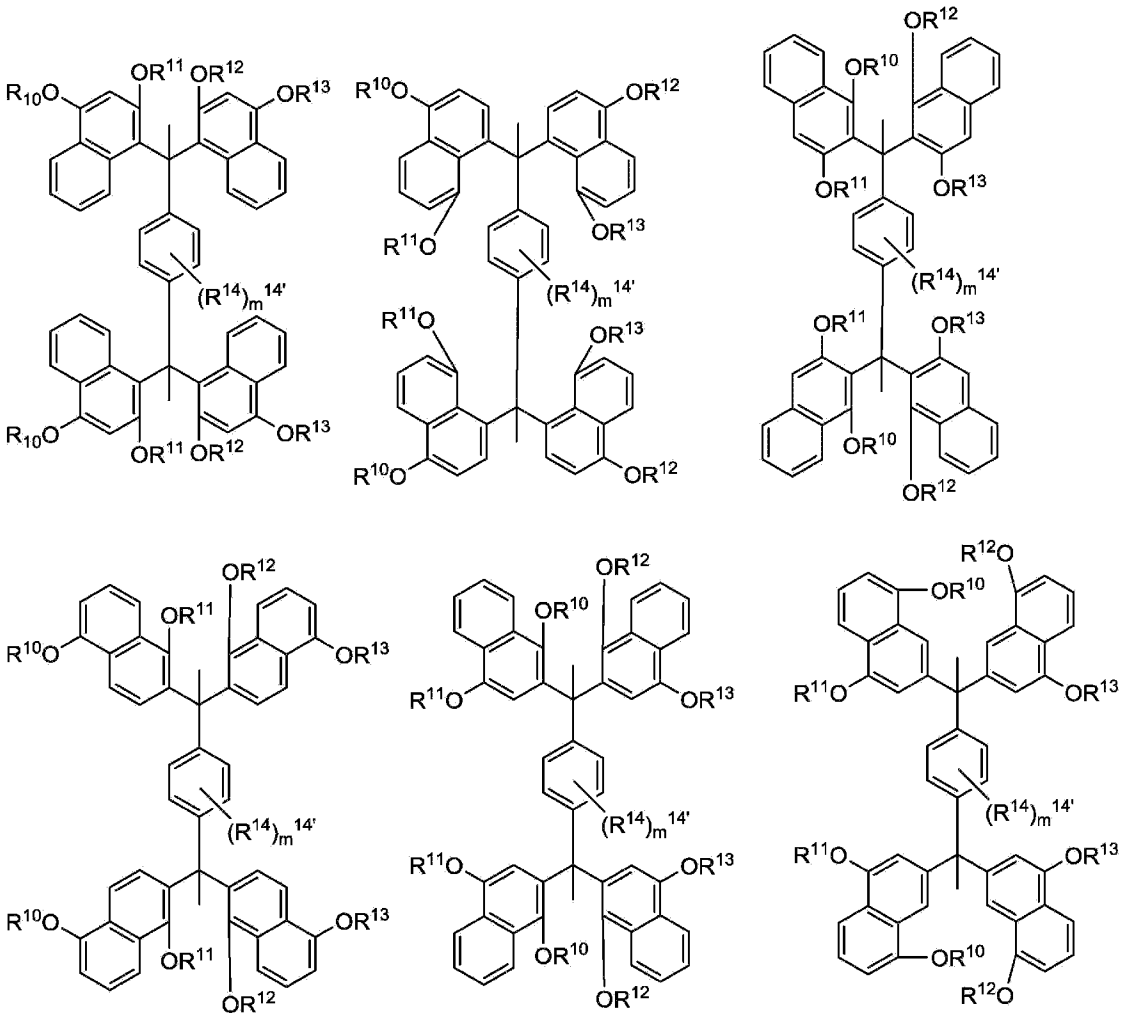
[0276]

[化157]



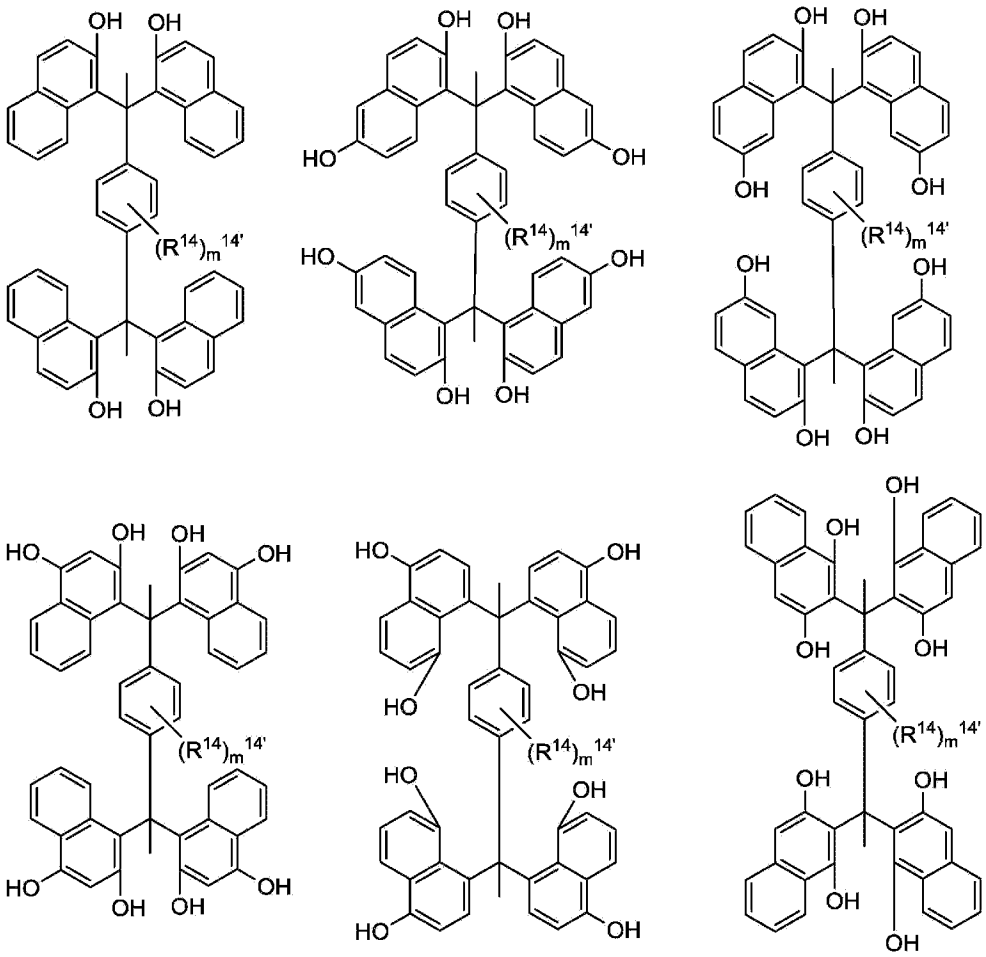
[0277]

[化158]



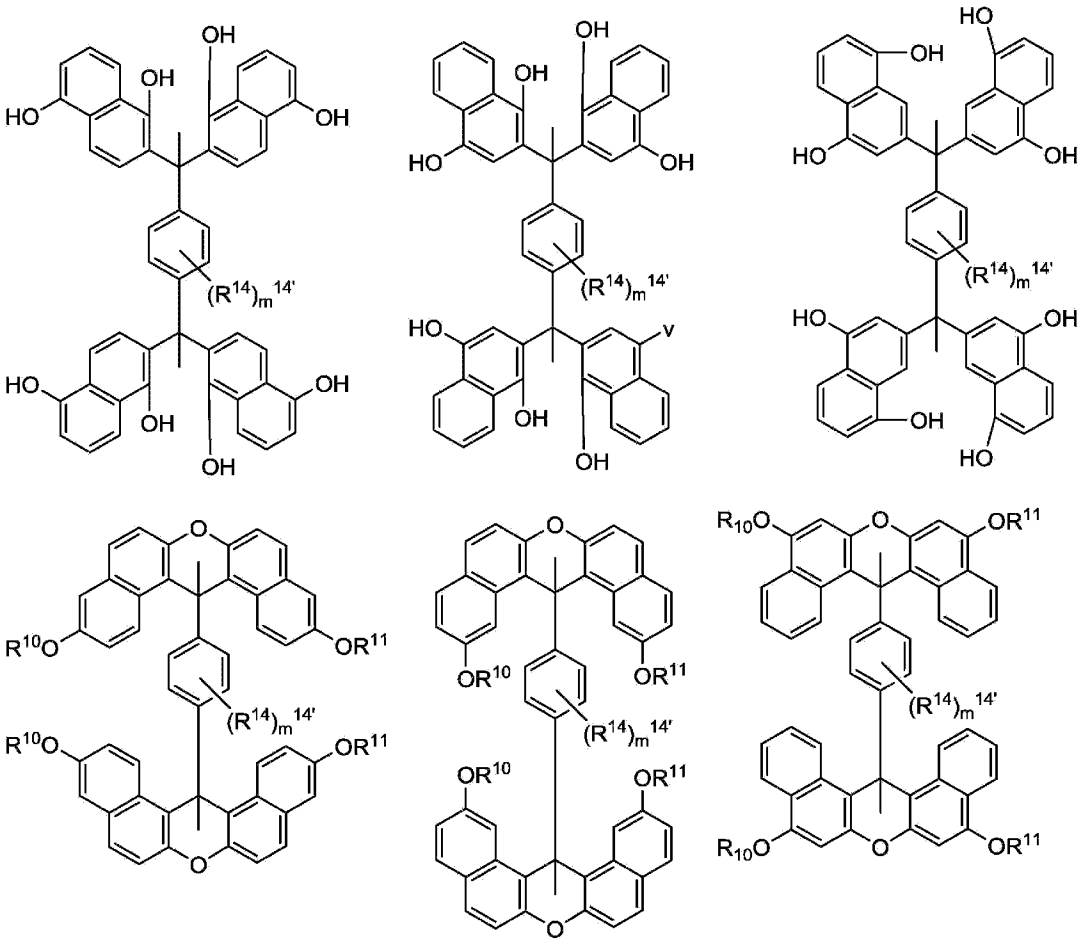
[0278]

[化159]



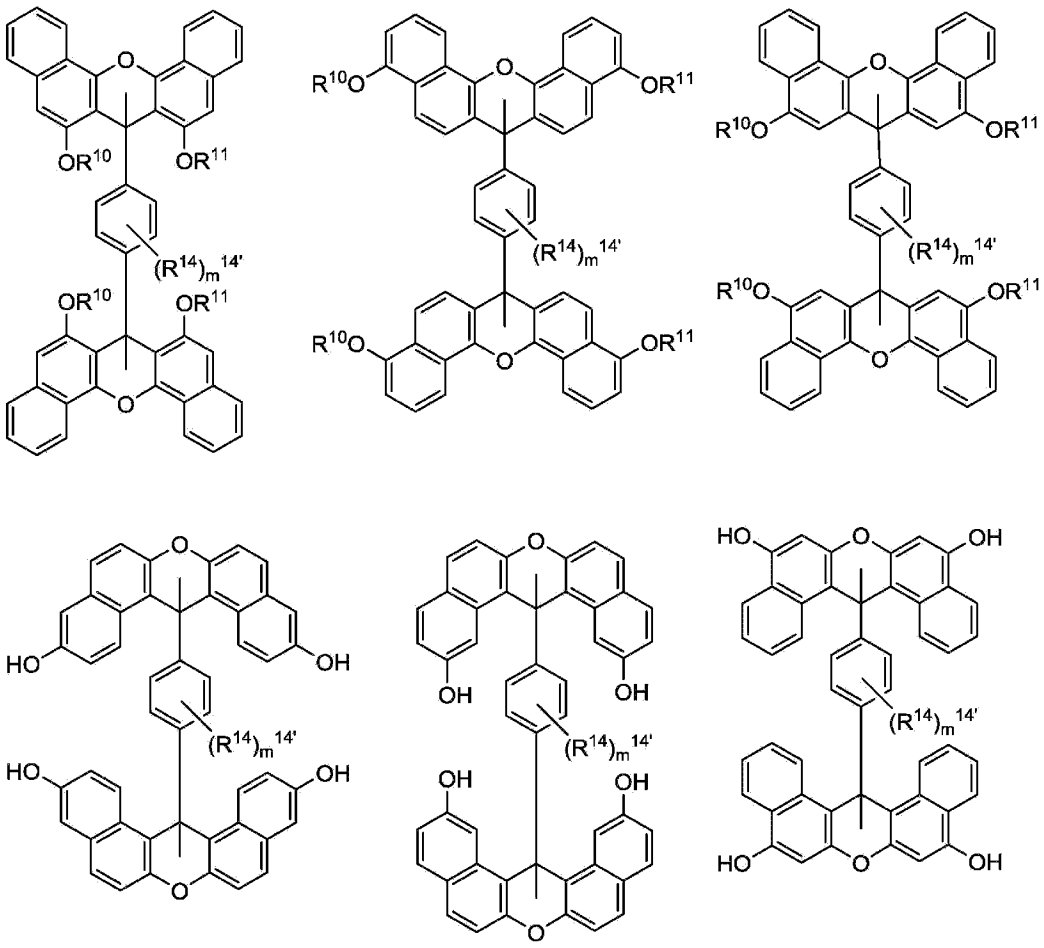
[0279]

[化160]

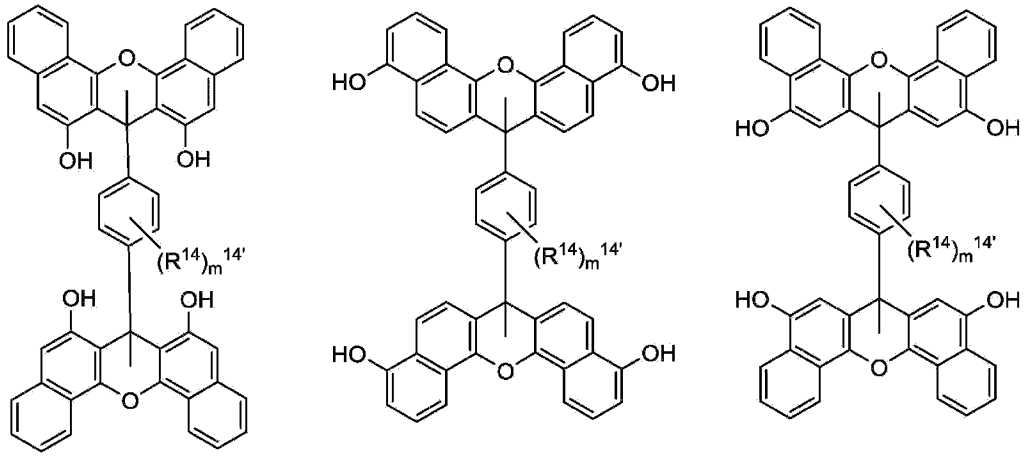


[0280]

[化161]



[0281] [化162]



[0282] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ１４は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニ

ル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、$m^{14'}$は０～４の整数である。

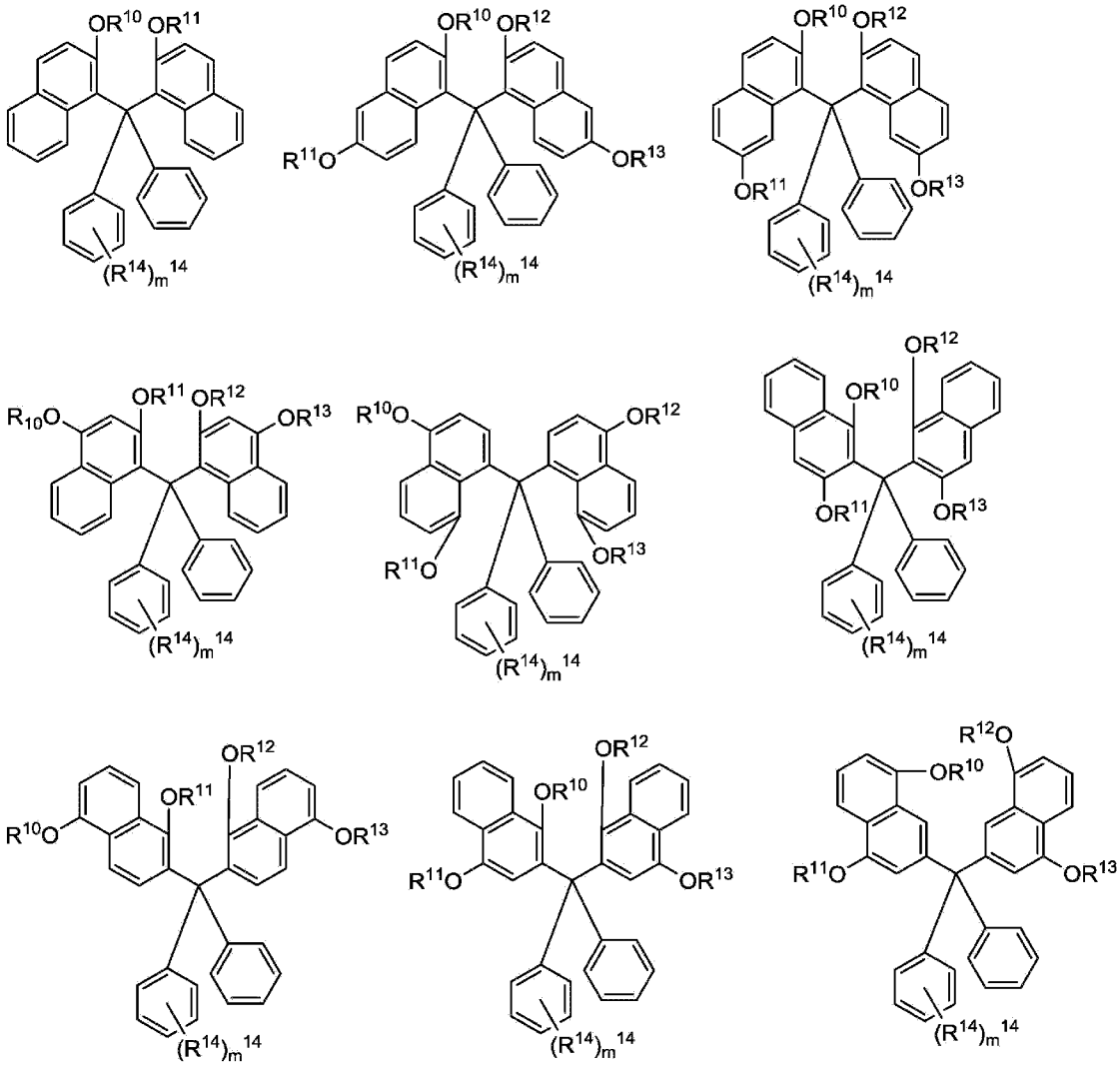
R^{14}は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

前記R^{14}の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

[0283] 式（２）で表される化合物としては、更に以下の構造が挙げられる。

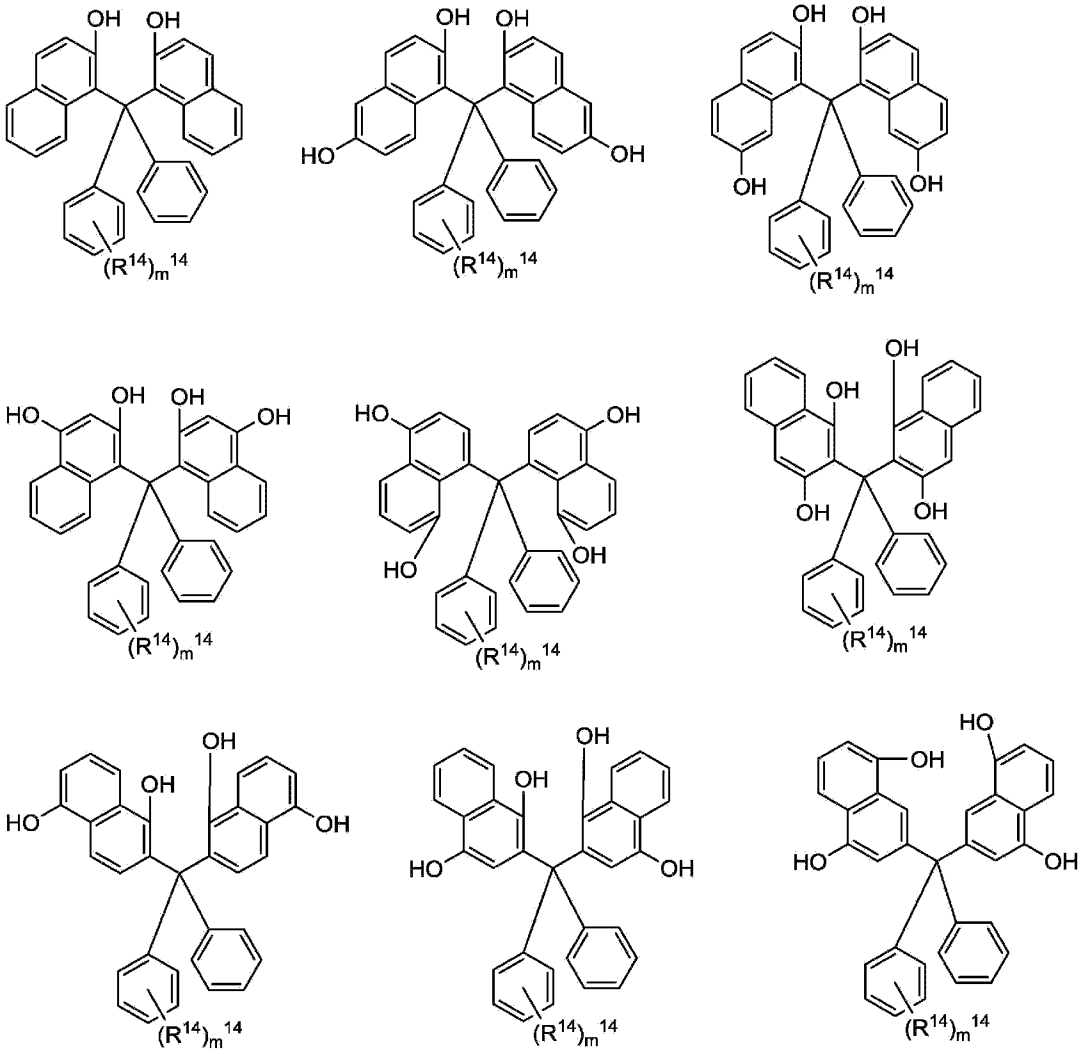
[0284]

[化163]

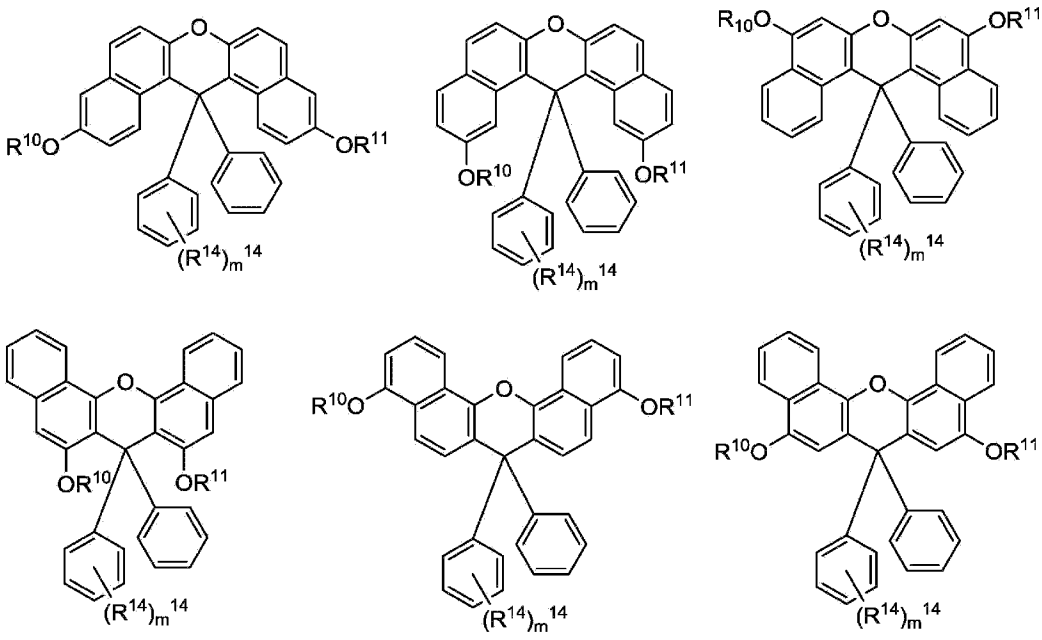


[0285]

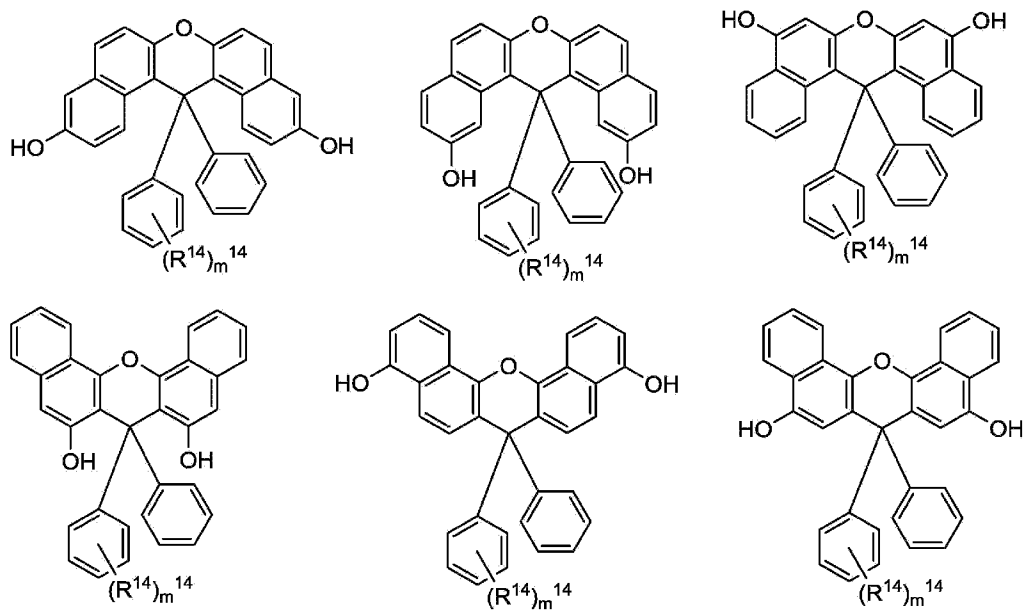
[化164]



[0286] [化165]



[0287] [化166]



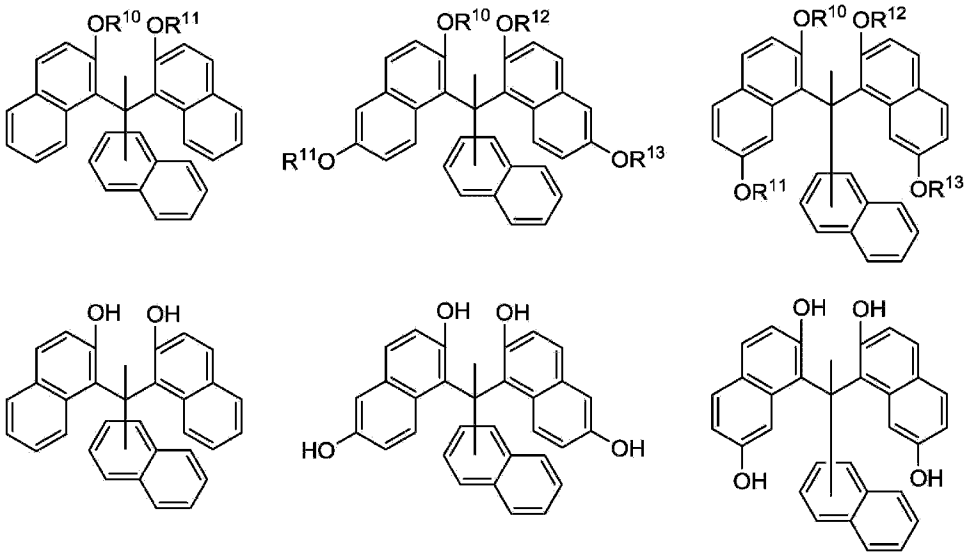
[0288] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義であり、Ｒ１４は各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、ｍ１４は０～５の整数である。

Ｒ１４は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリアコンチル基、ノルボニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ヘプタセン基、ビニル基、アリル基、トリアコンテニル基、メトキシ基、エトキシ基、トリアコンチキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、チオール基が挙げられる。

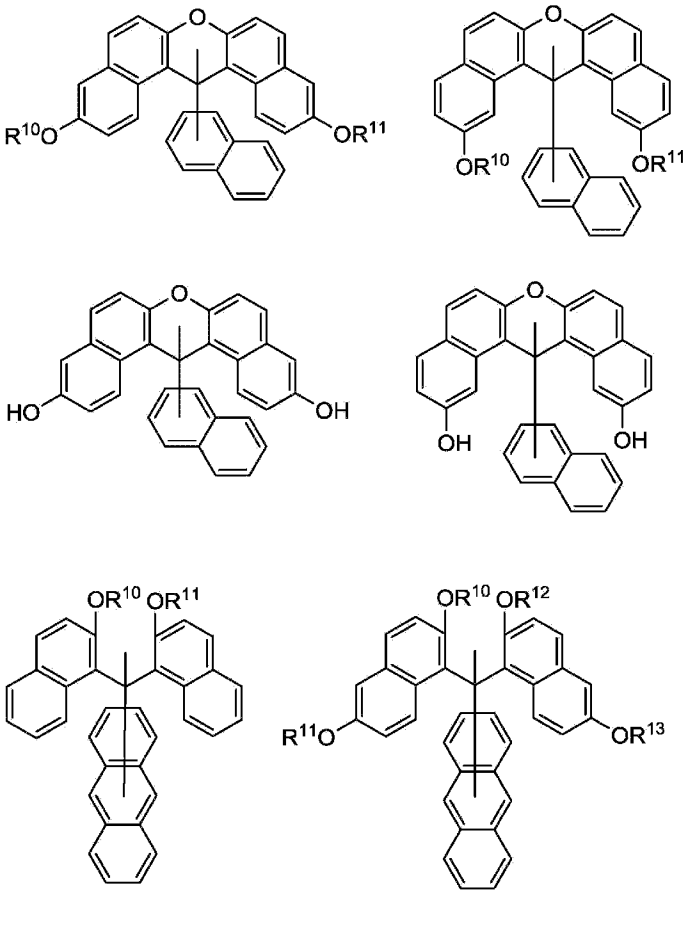
前記Ｒ１４の各例示は、異性体を含んでいる。例えば、ブチル基には、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基を含んでいる。

[0289] 式（２）で表される化合物としては、更に以下の構造が挙げられる。

[0290] [化167]

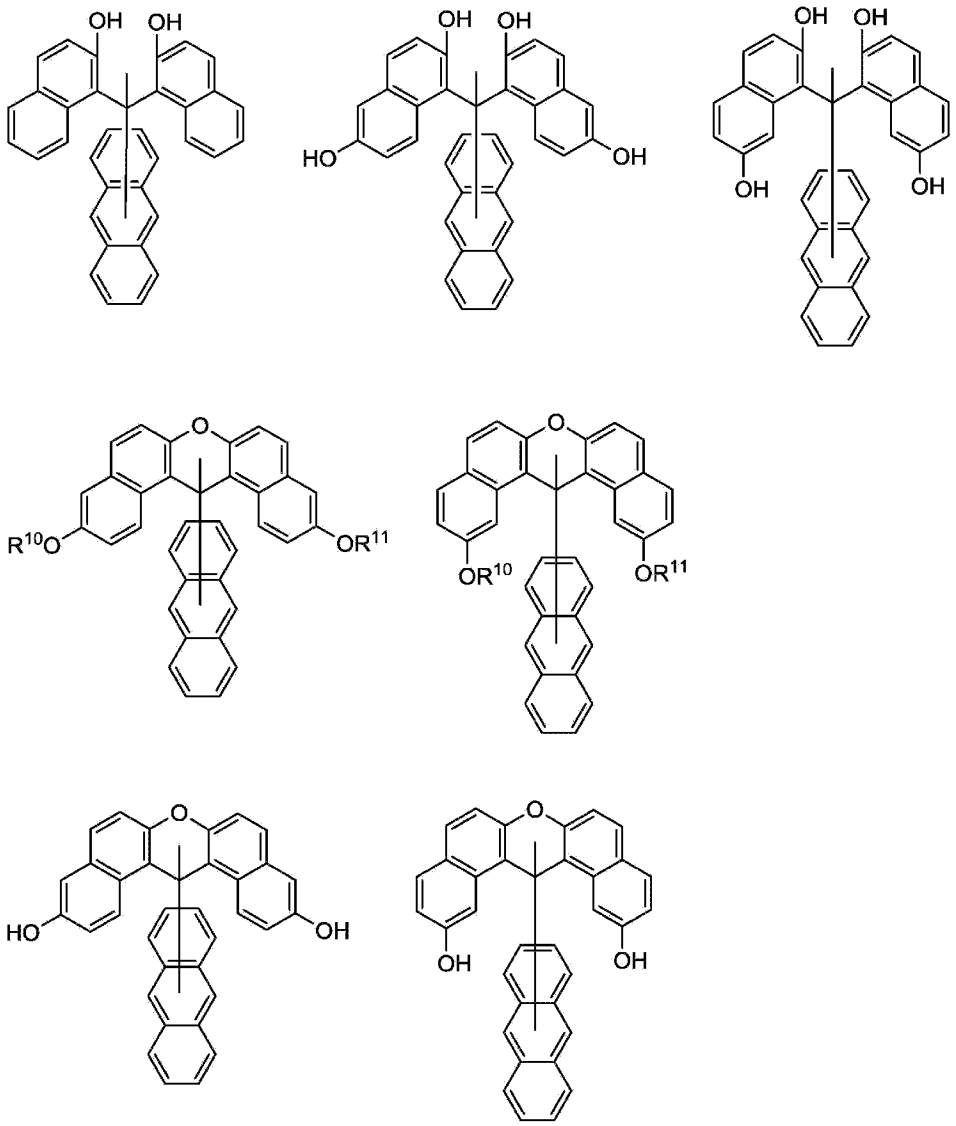


[0291] [化168]



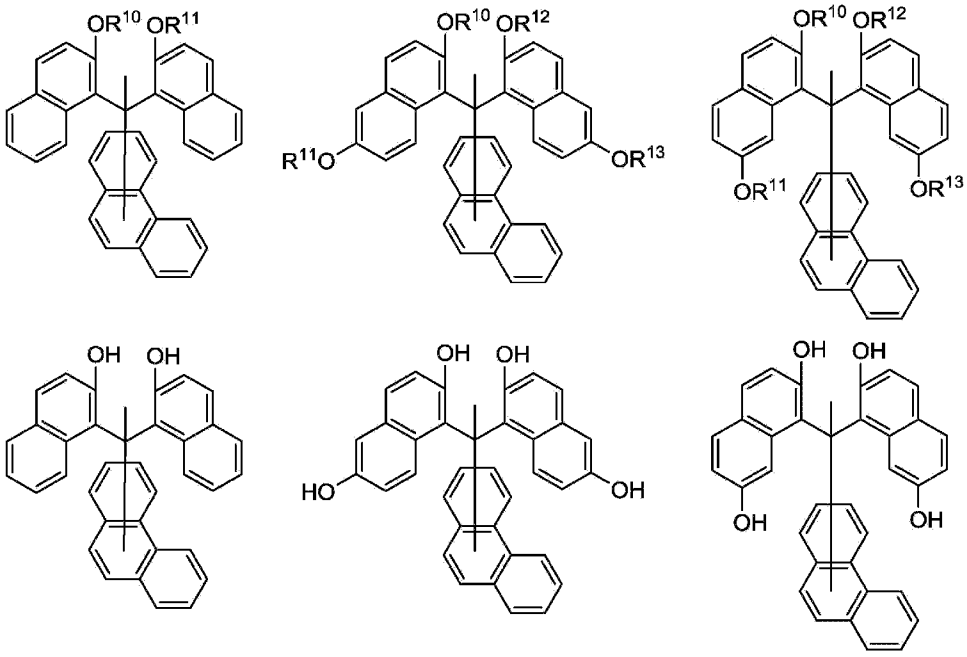
[0292]

[化169]

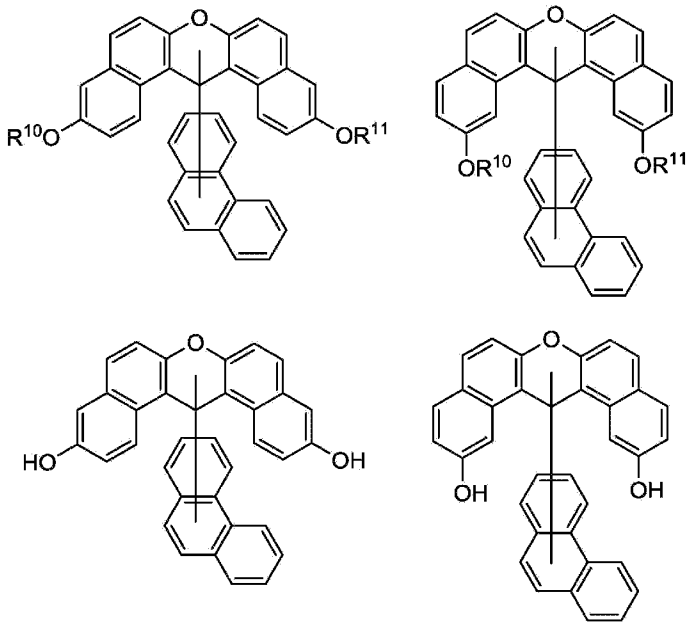


[0293]

[化170]

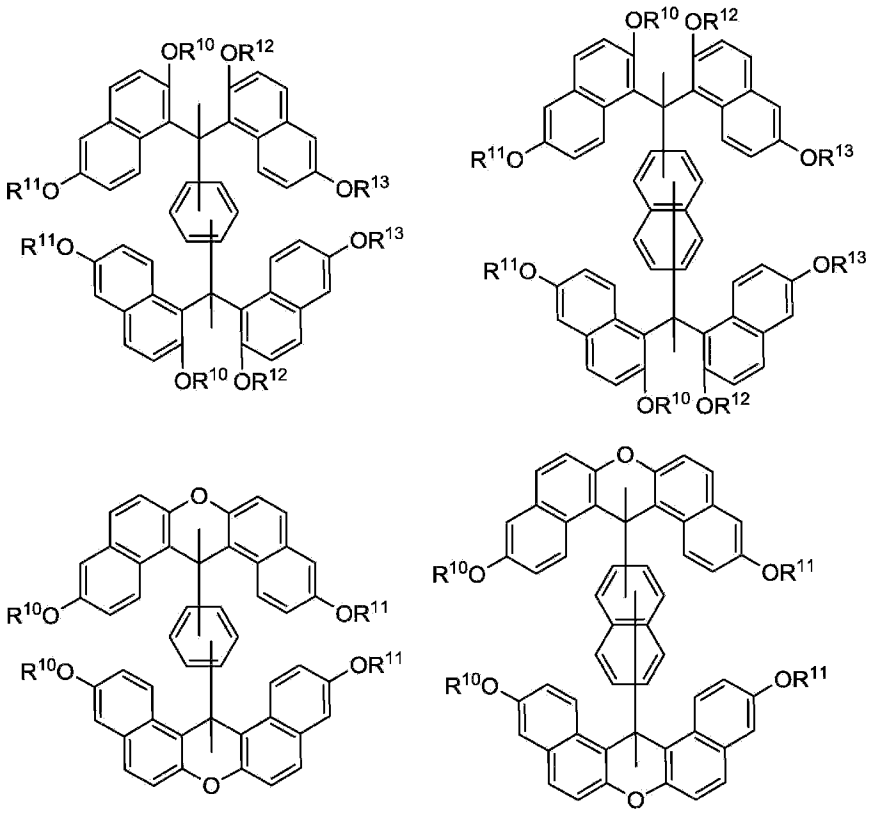


[0294] [化171]

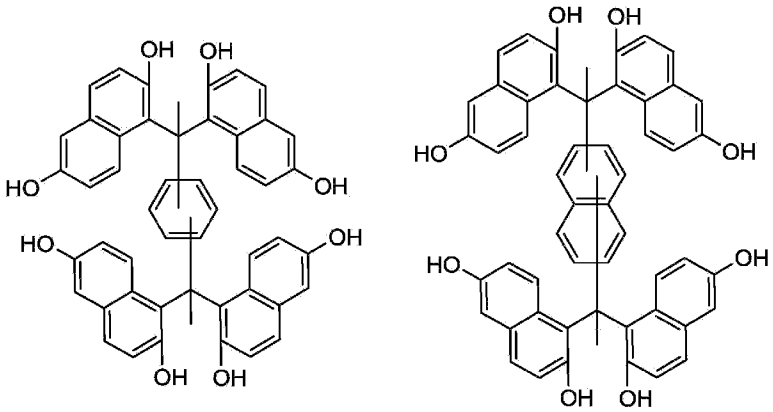


[0295]

[化172]

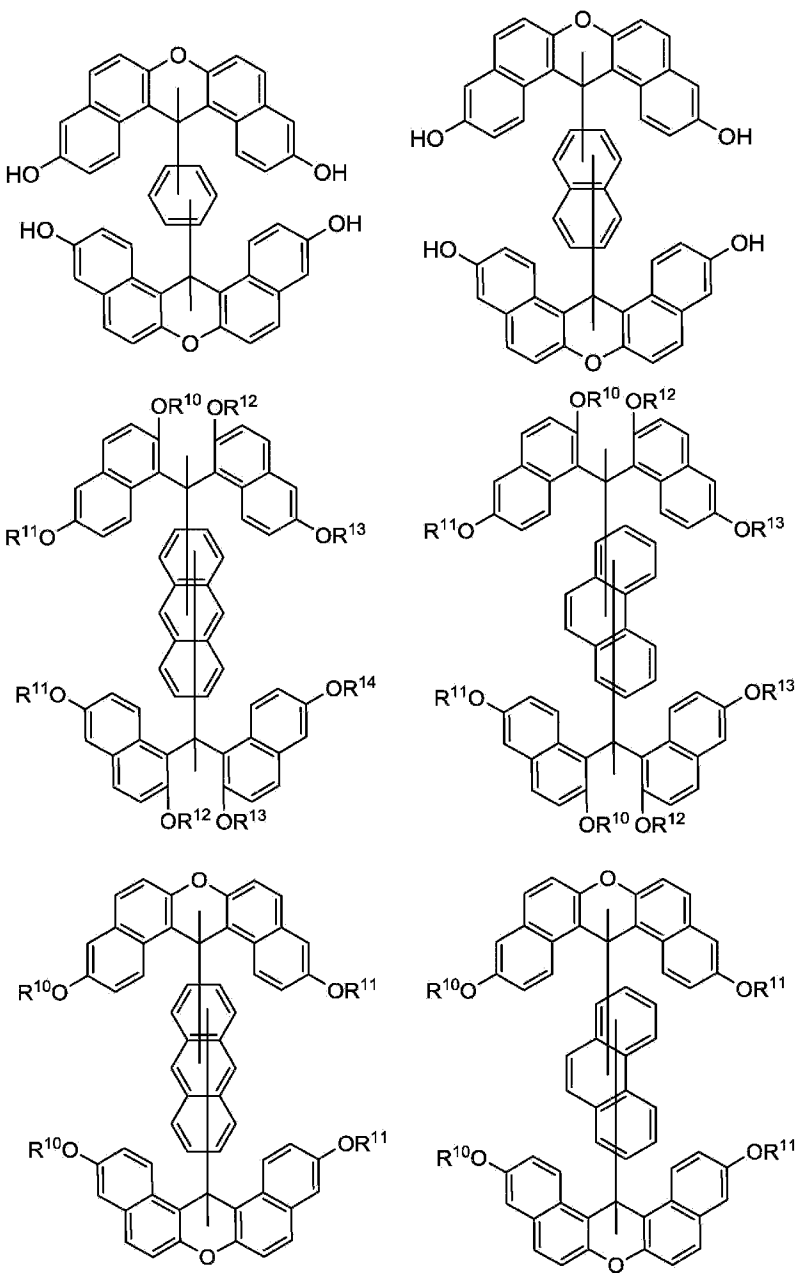


[0296] [化173]



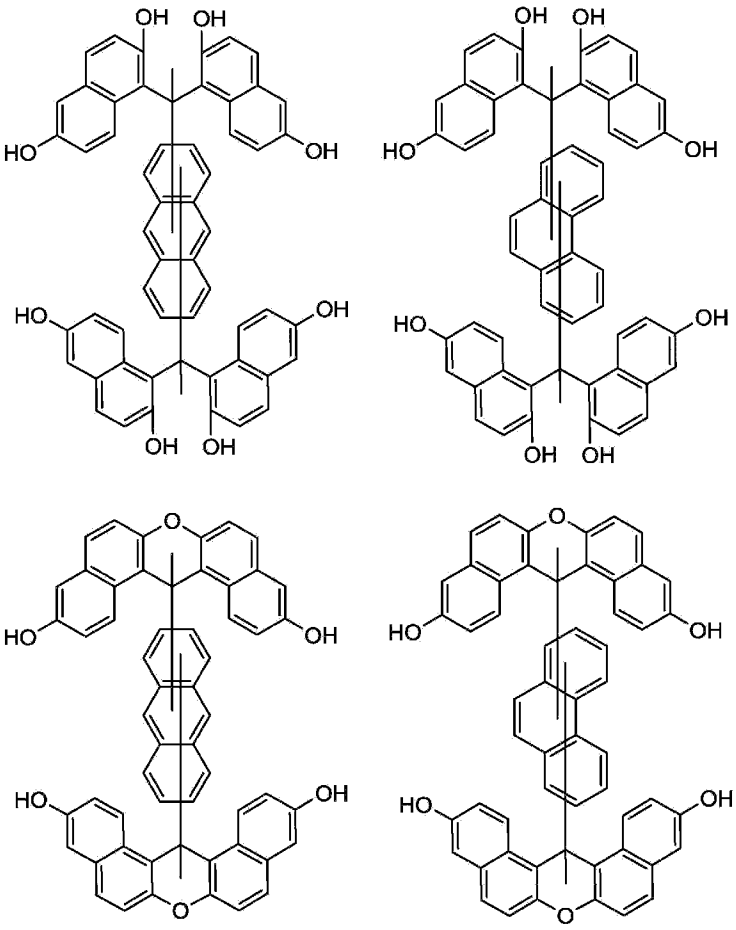
[0297]

[化174]



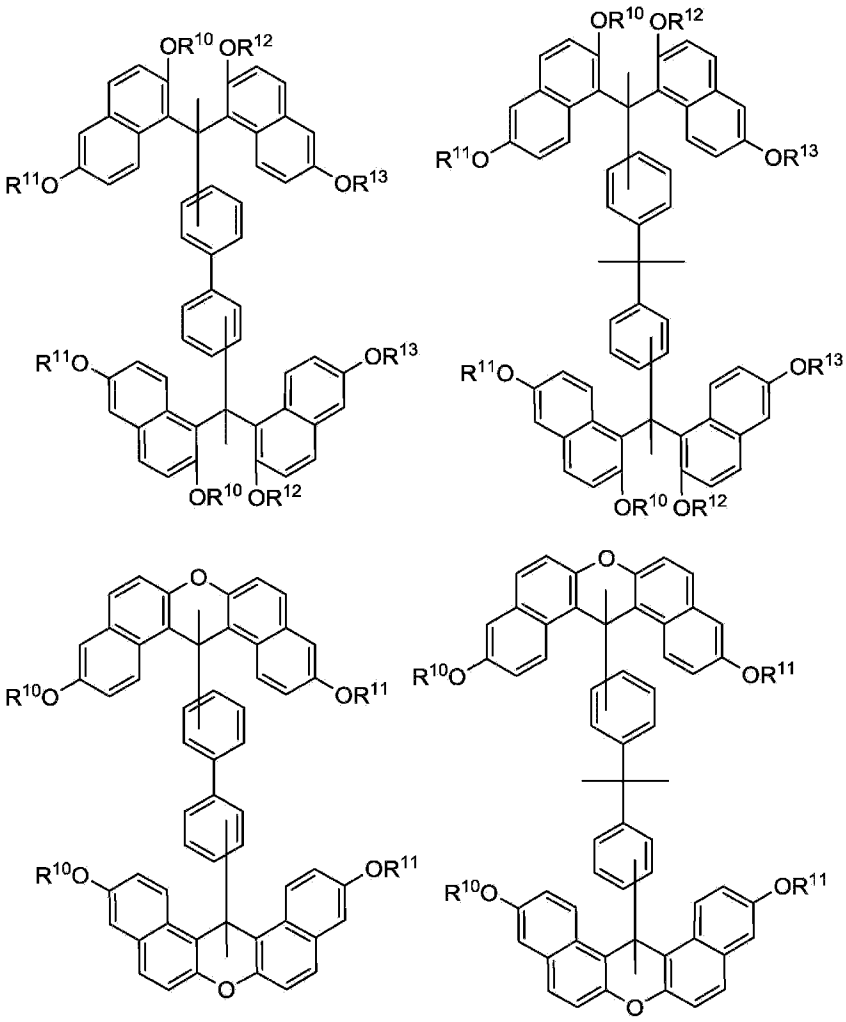
[0298]

[化175]



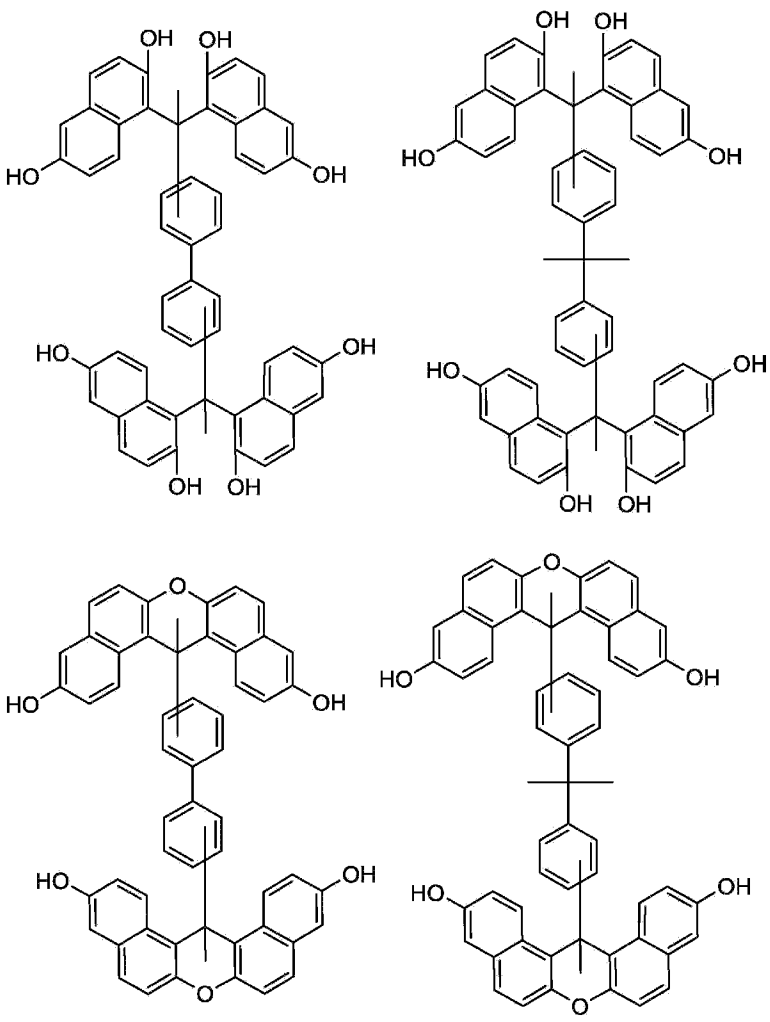
[0299]

[化176]



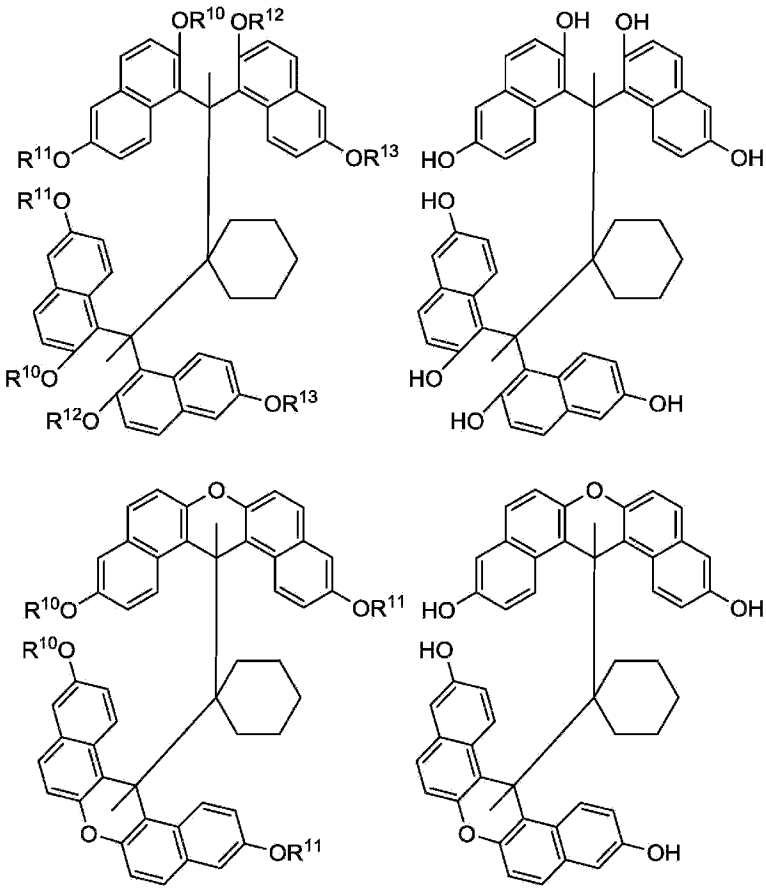
[0300]

[化177]



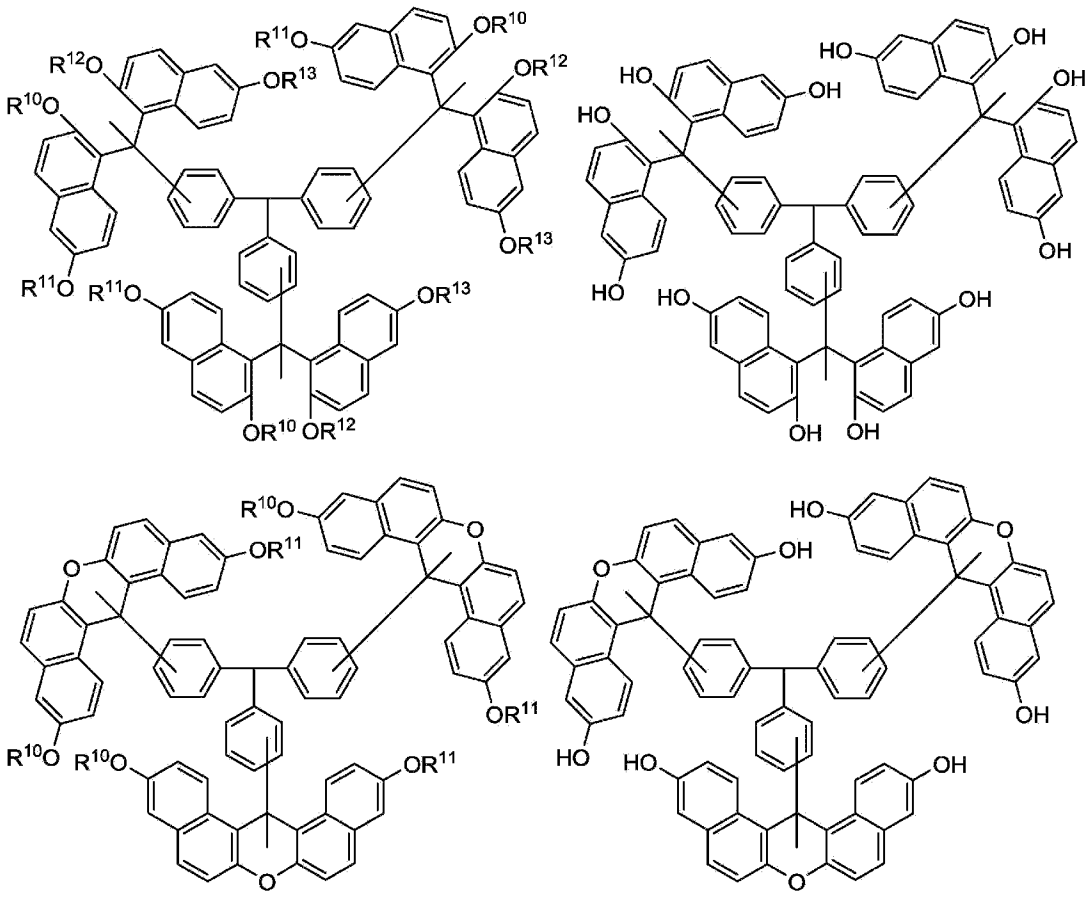
[0301]

[化178]


OR10 OR12
R11O
OR13
R11O
R10O
R12O
OR13
OH OH
HO
OH
HO
HO
HO
OH
O
R10O
OR11
R10O
O
OR11
O
HO
OH
HO
O
OH

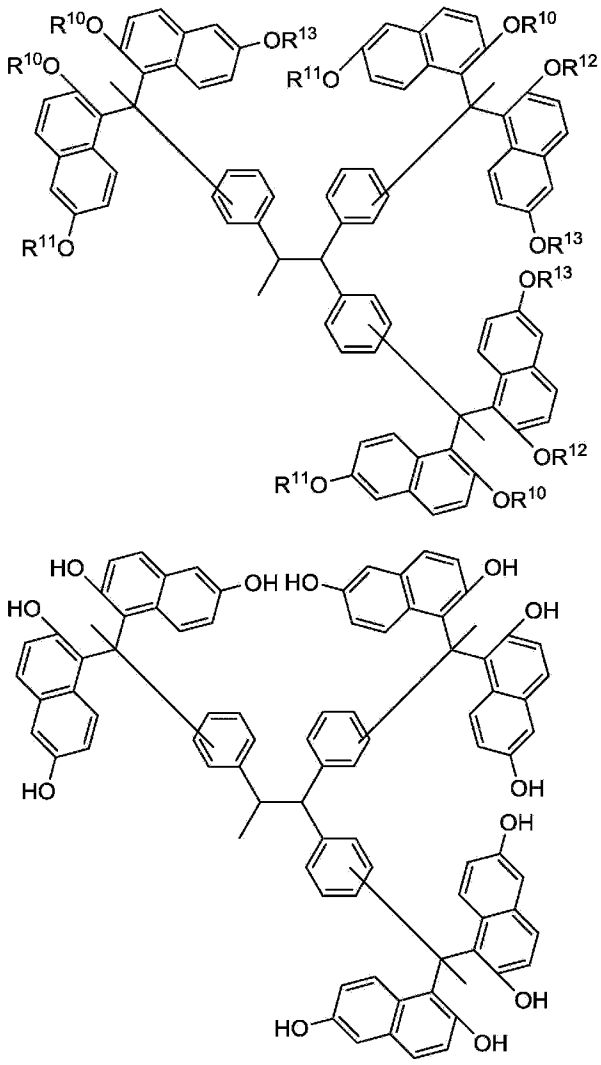
[0302]

[化179]



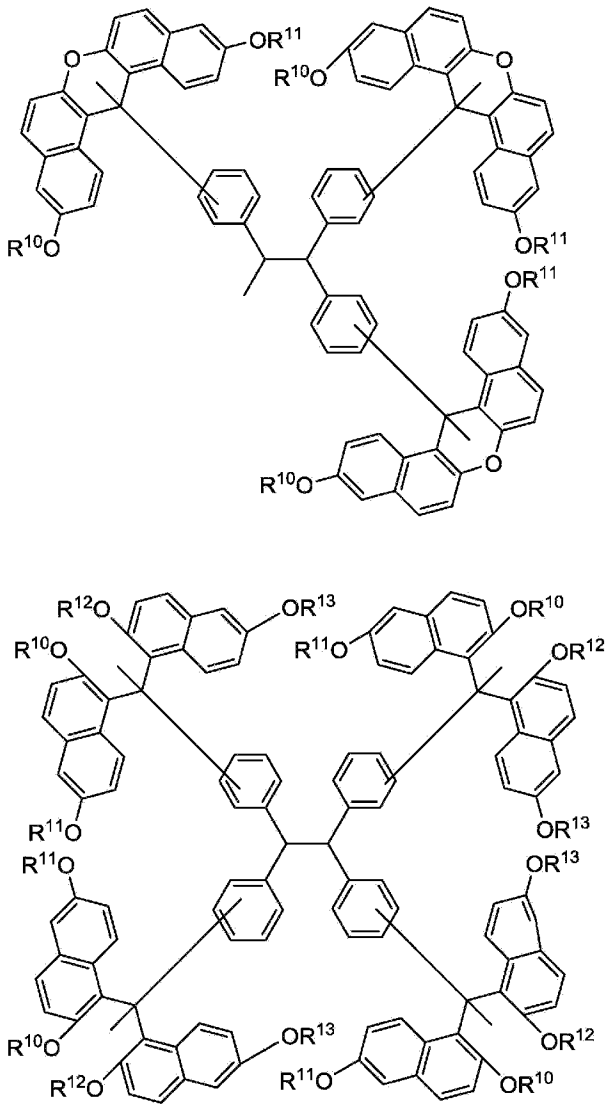
[0303]

[化180]


R10O
OR13
R10O
R11O
R11O
OR10
OR12
OR13
OR13
OR12
R11O
OR10
HO
OH
HO
HO
OH
OH
HO
OH
OH
HO
OH

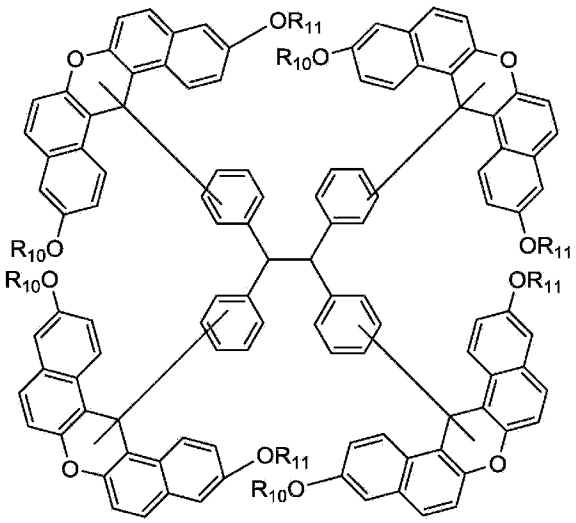
[0304]

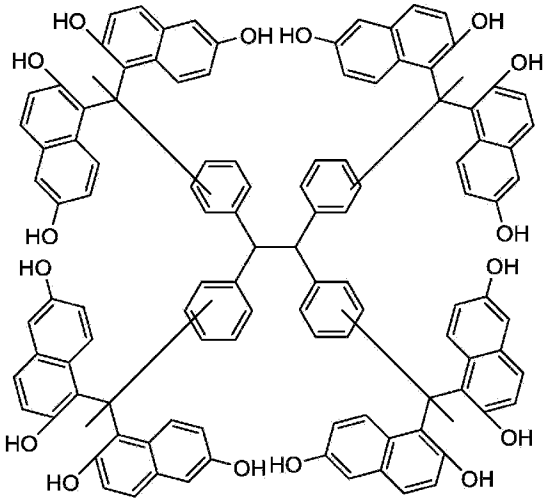
[化181]

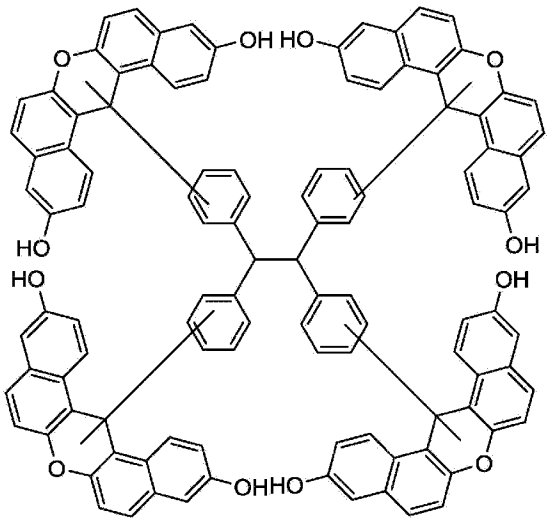


[0305]

[化182]



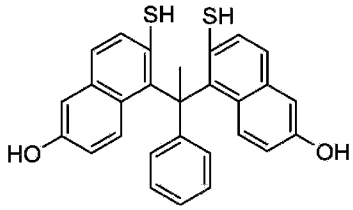


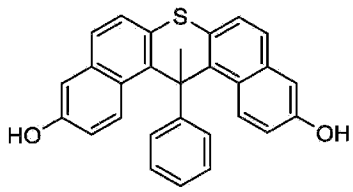


[0306] 前記化合物中、R^{10}～R^{13}は前記式（１－２）で説明したものと同義である。

[0307] 式（２）で表される化合物としては、例えば以下の構造も挙げられる。

[0308] [化183]

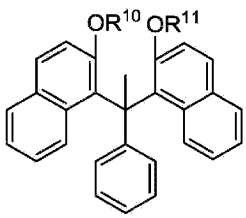


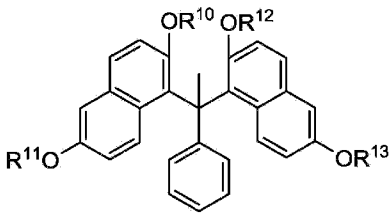


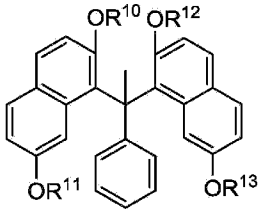
[0309] 前記化合物は、ジベンゾキサンテン骨格を有する方が耐熱性の観点から好ましい。

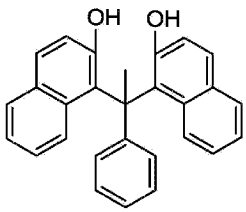
[0310] 式（２）で表される化合物としては、原料の入手性の観点から、更に好ましくは以下に表される化合物である。

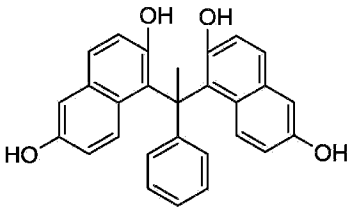
[0311] [化184]

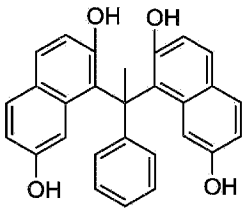


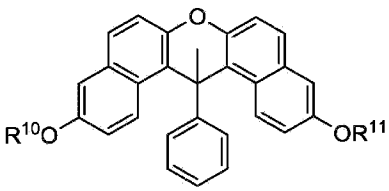


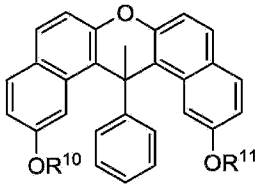


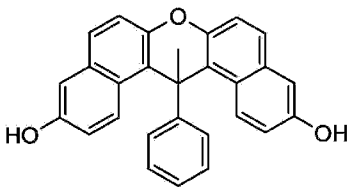


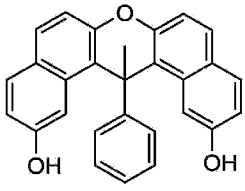




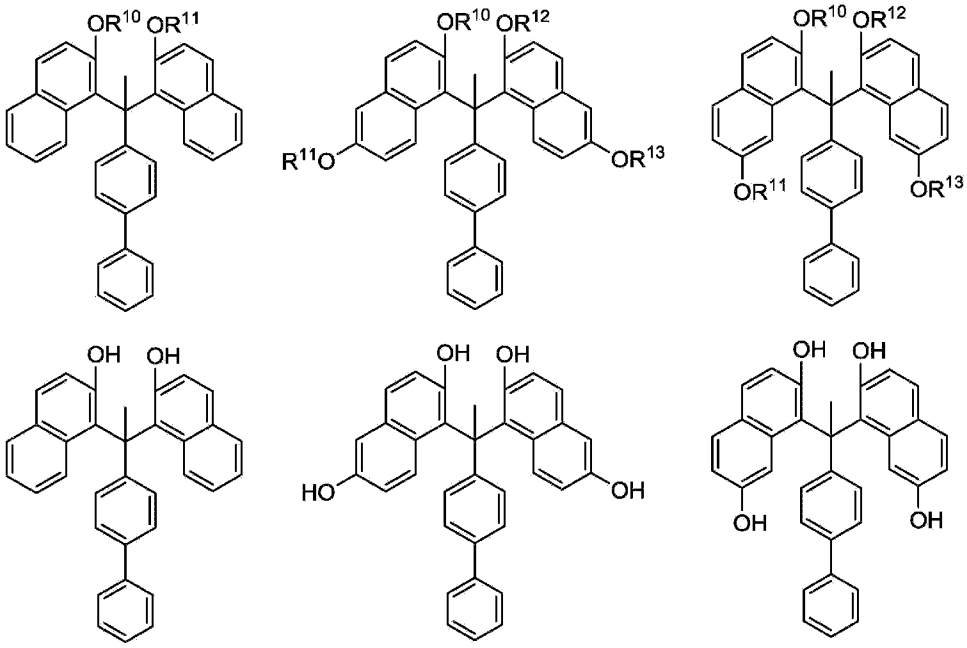




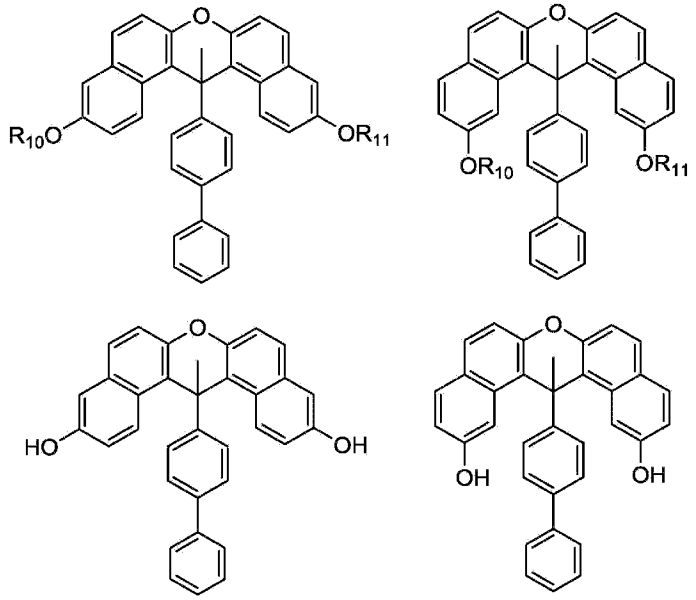




[0312] [化185]

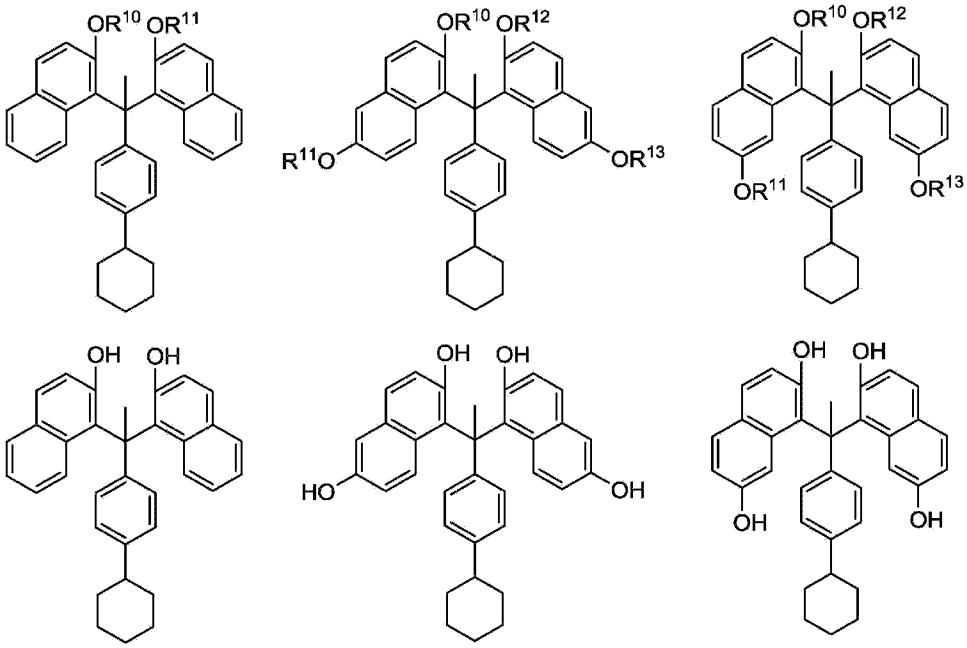


[0313] [化186]

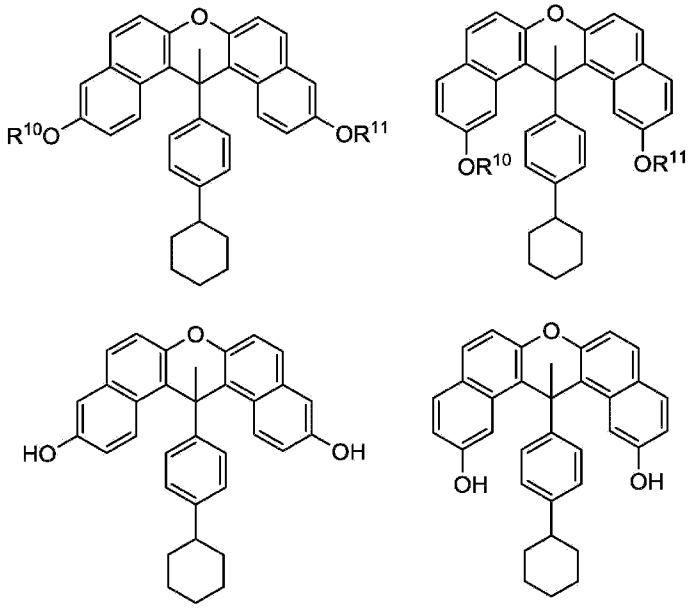


[0314]

[化187]

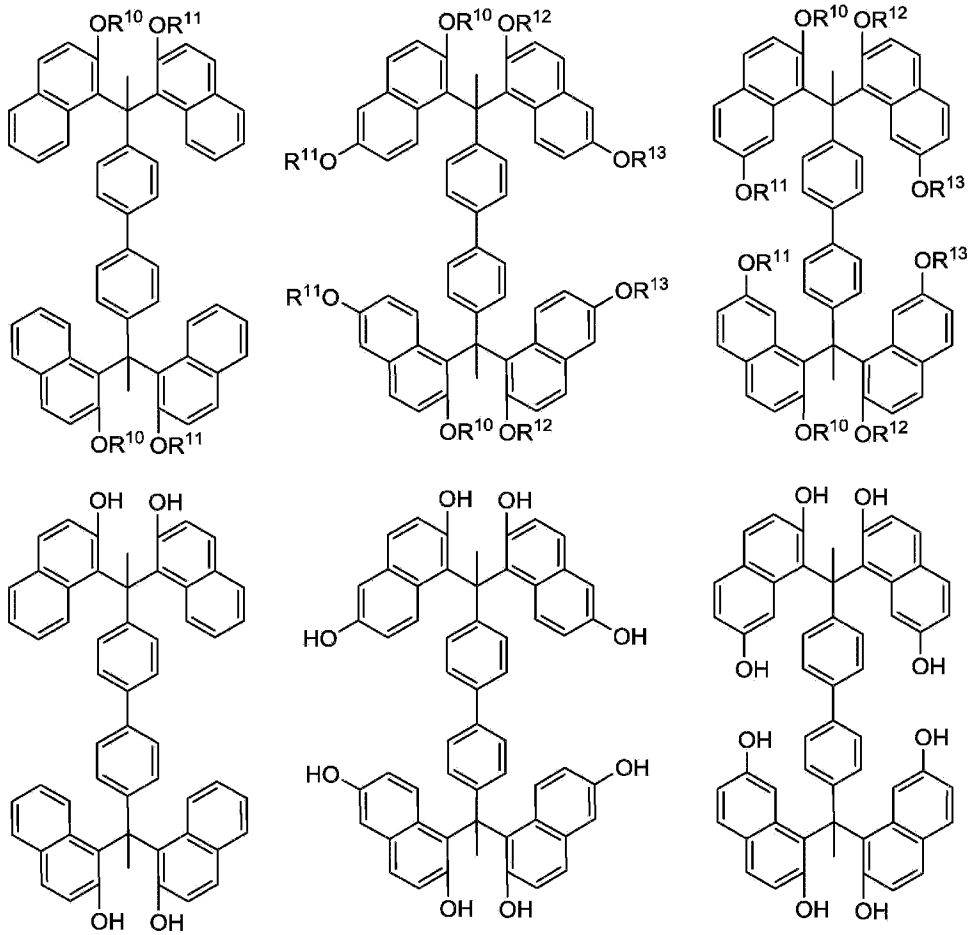


[0315] [化188]



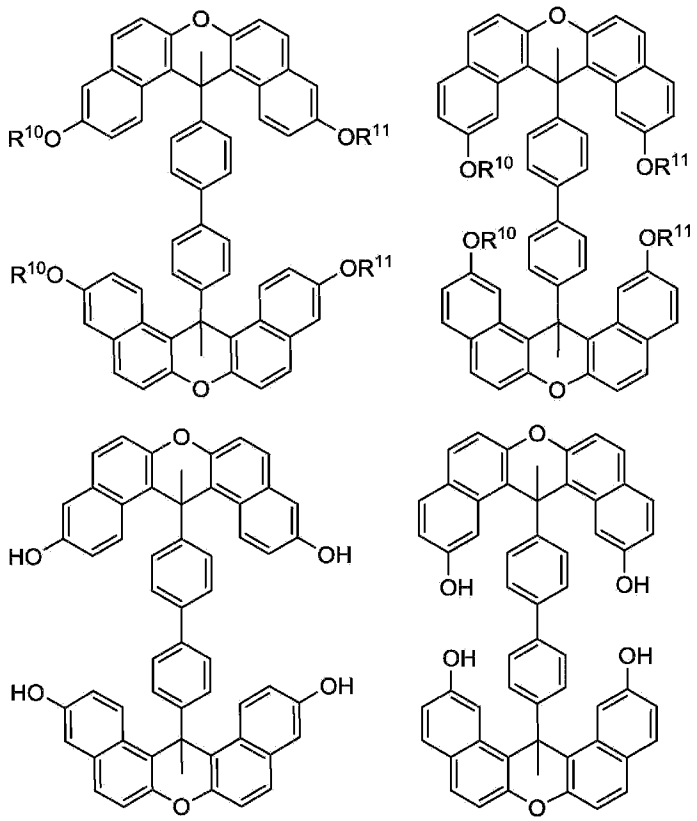
[0316]

[化189]

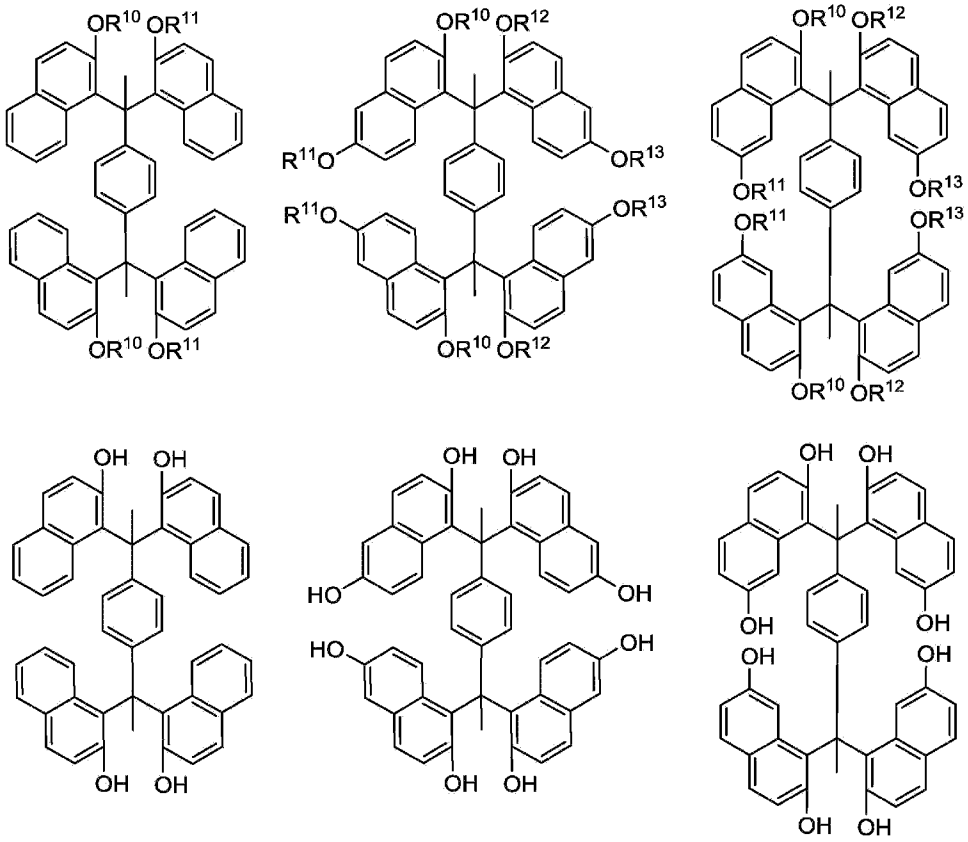

OR10 OR11
OR10 OR11
OR10 OR12
R11O
OR13
R11O
OR13
OR10 OR12
OR10 OR12
OR11
OR13
OR11
OR13
OR10 OR12
OH OH
OH OH
OH OH
HO
OH
HO
OH
OH OH
OH OH
OH
OH
OH
OH
OH OH

[0317]

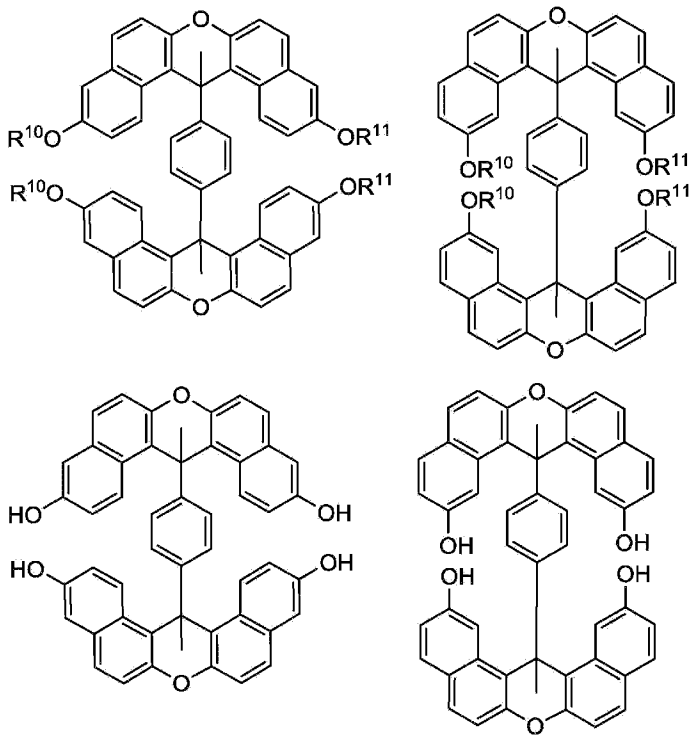
[化190]



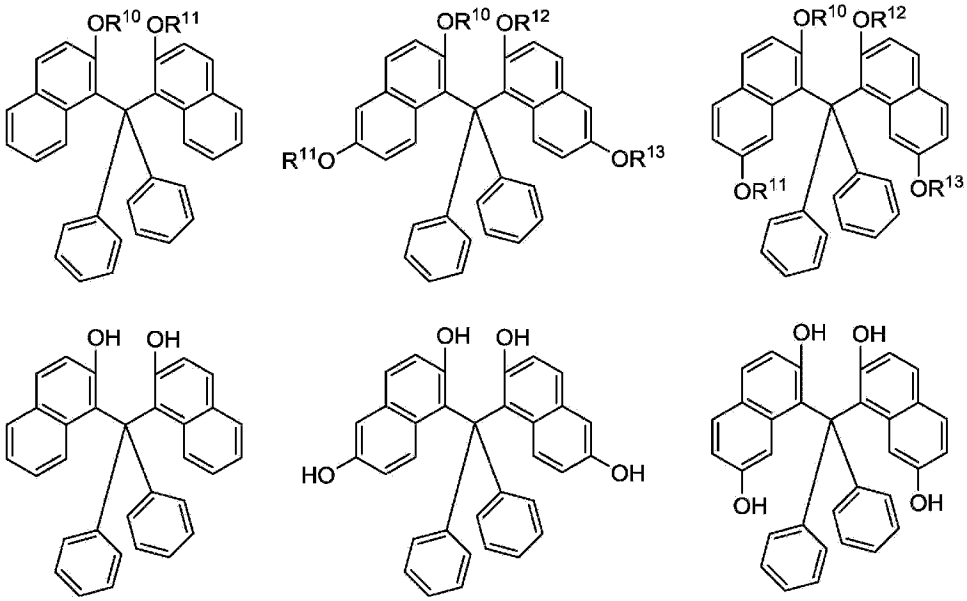
[0318] [化191]



[0319] [化192]

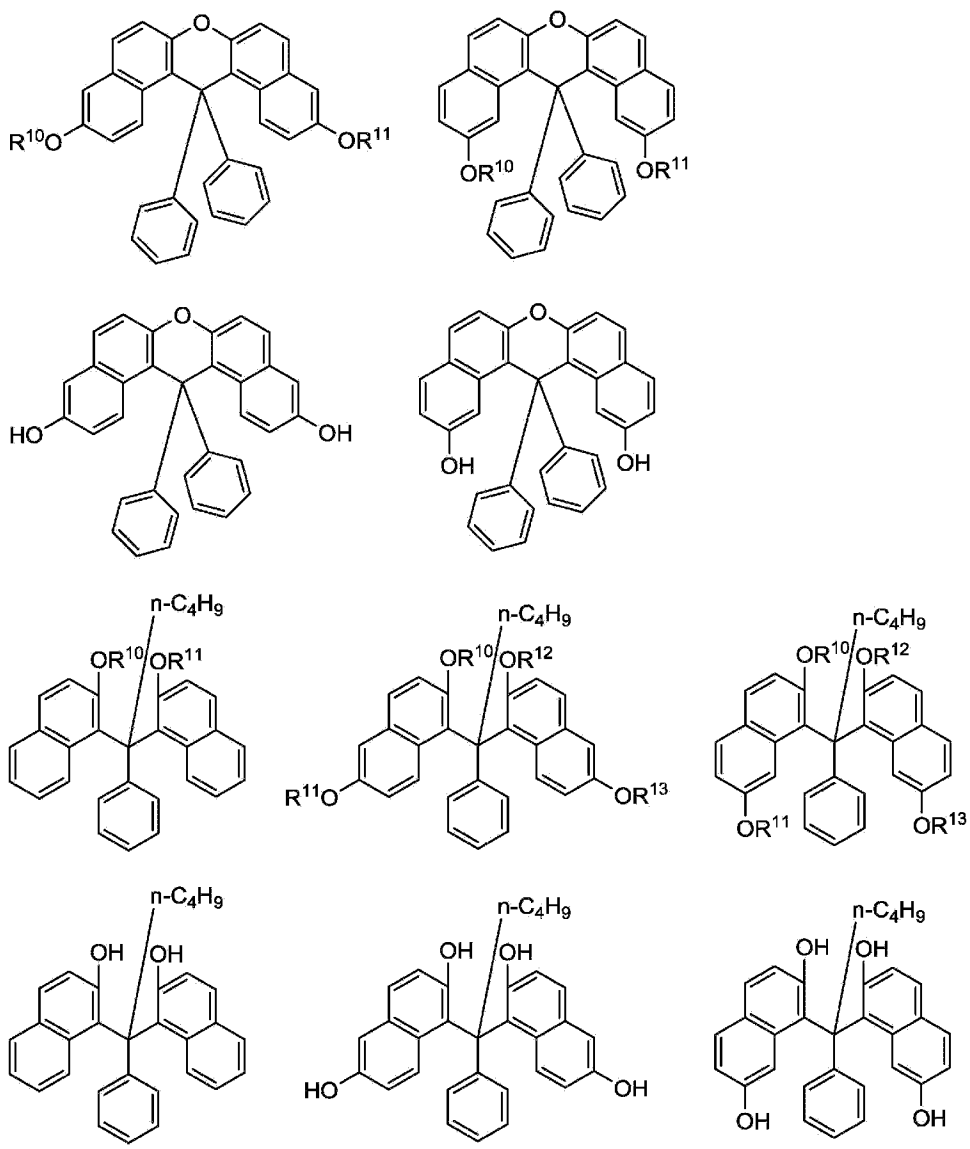


[0320] [化193]



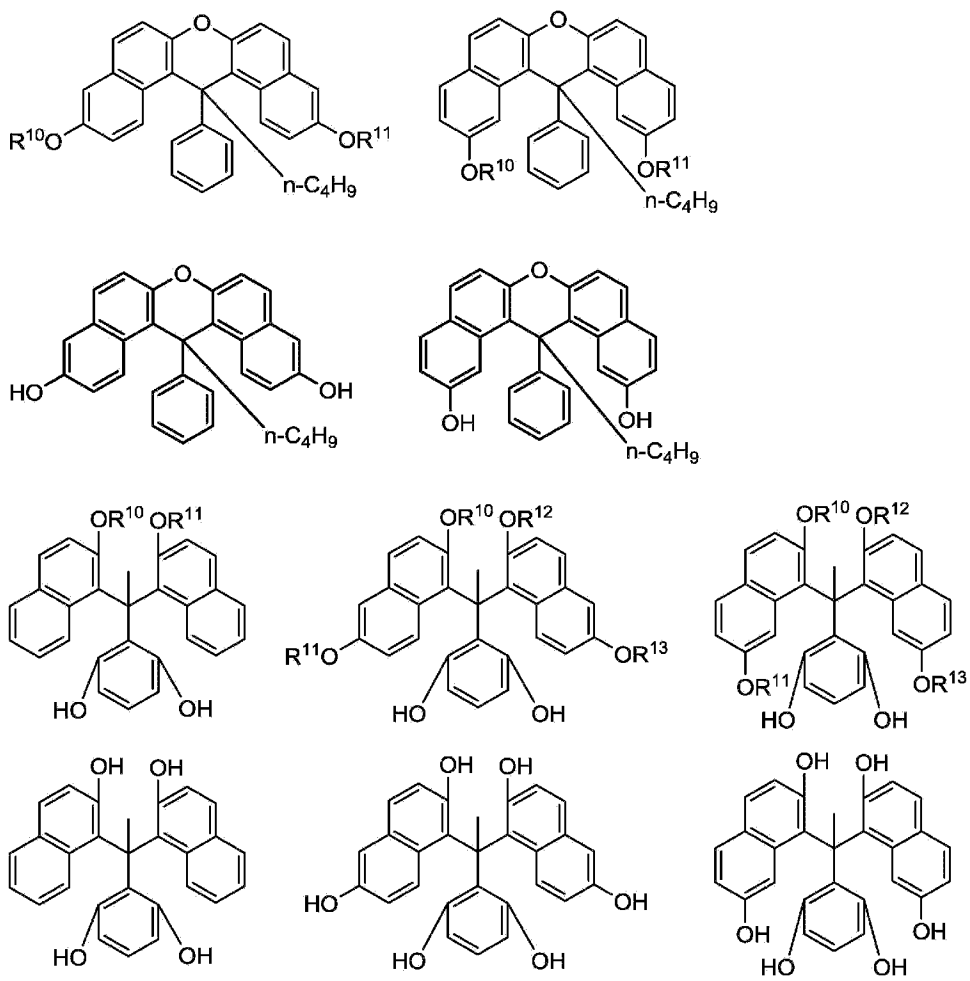
[0321]

[化194]

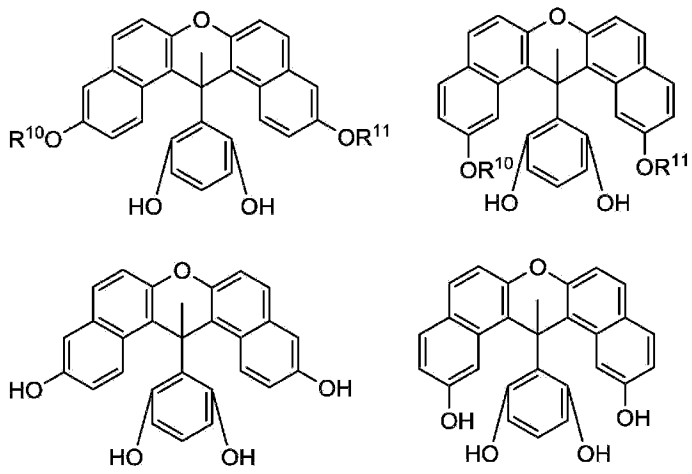


[0322]

[化195]

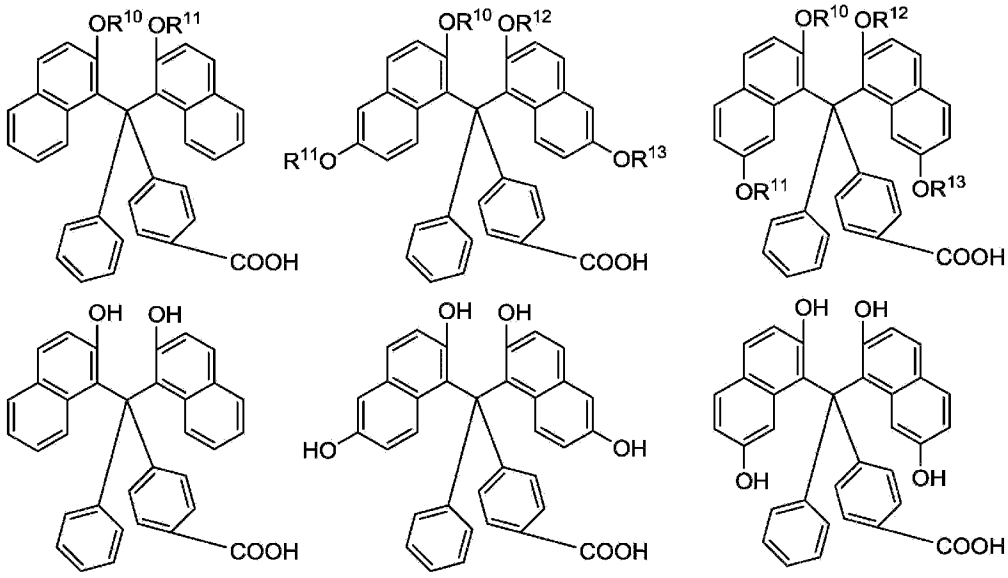


[0323] [化196]

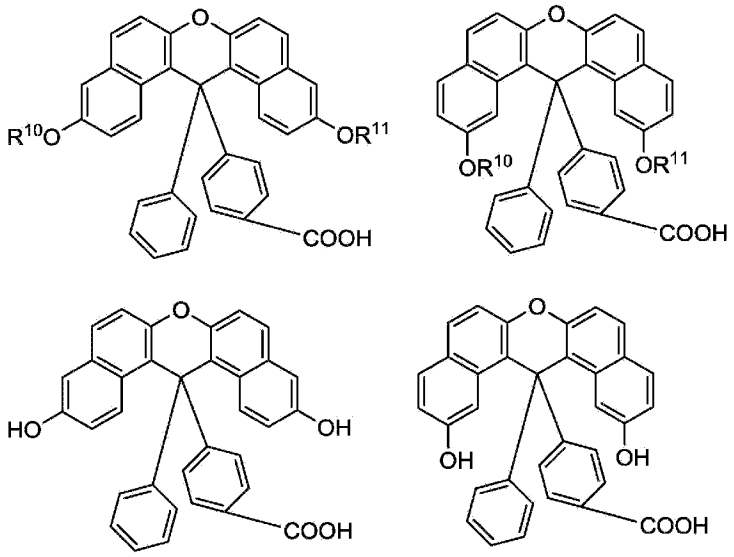


[0324]

[化197]

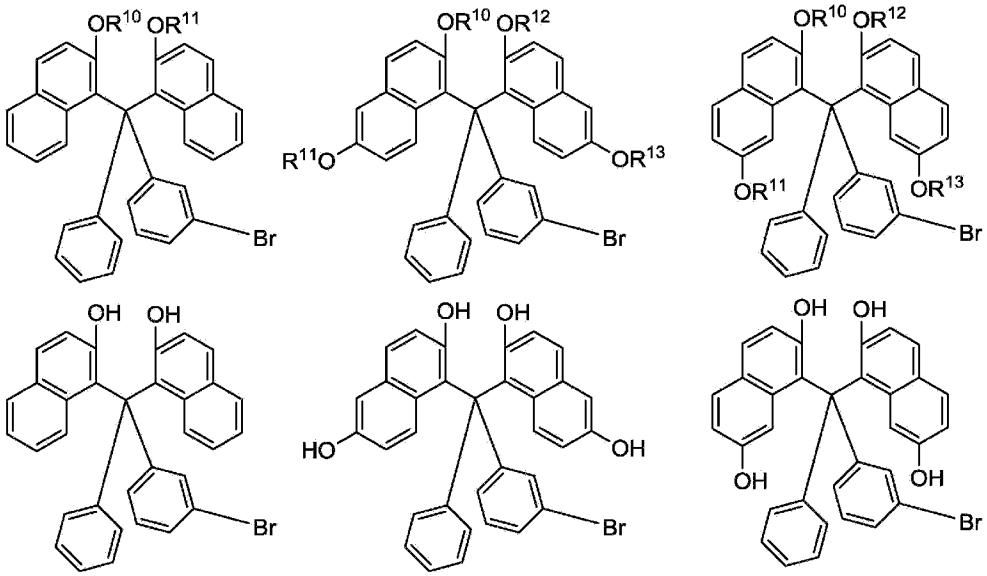


[0325] [化198]

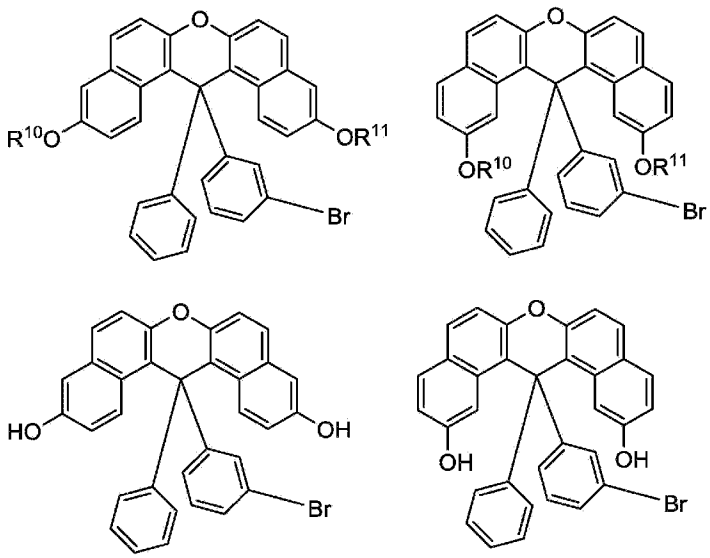


[0326]

[化199]

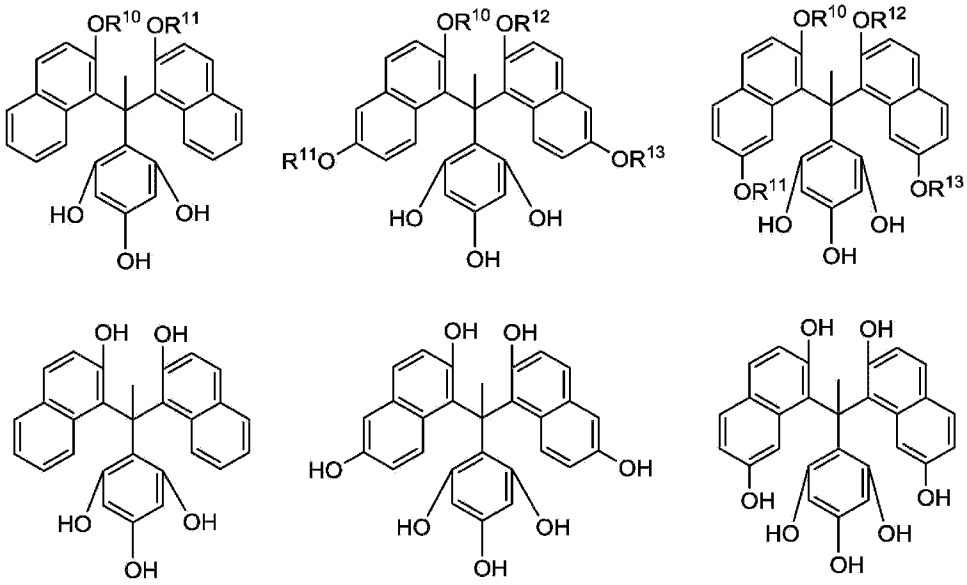


[0327] [化200]

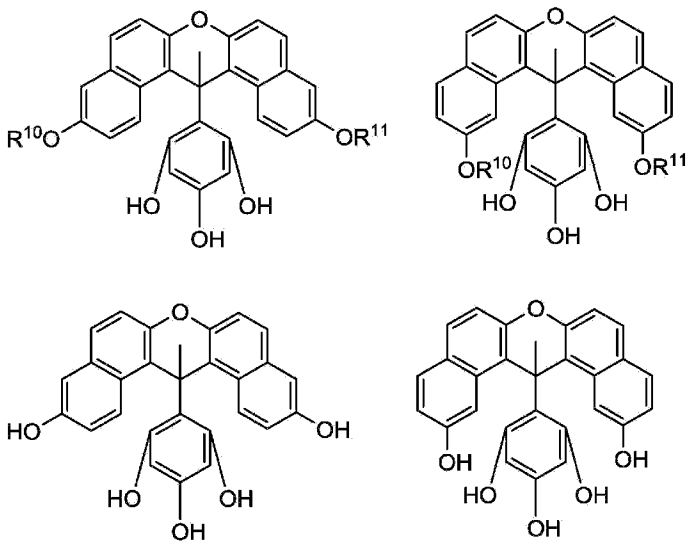


[0328]

[化201]

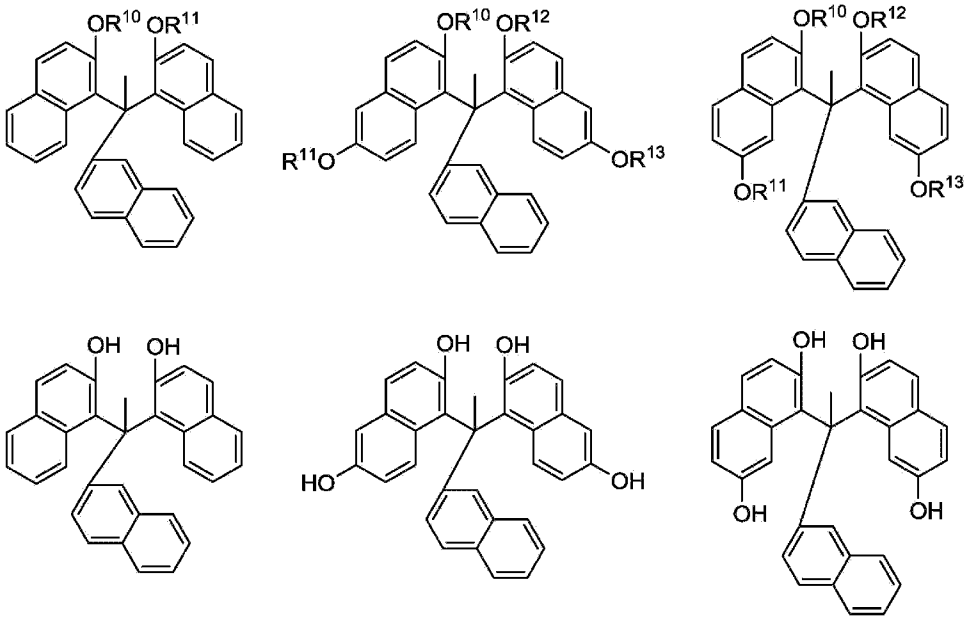


[0329] [化202]

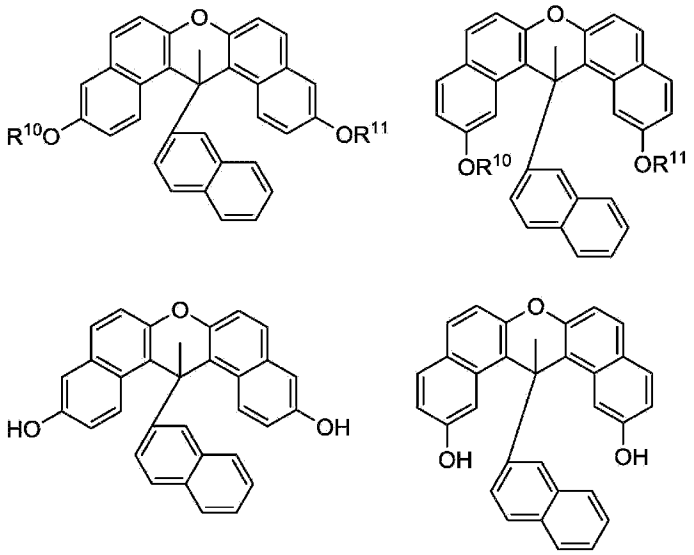


[0330]

[化203]

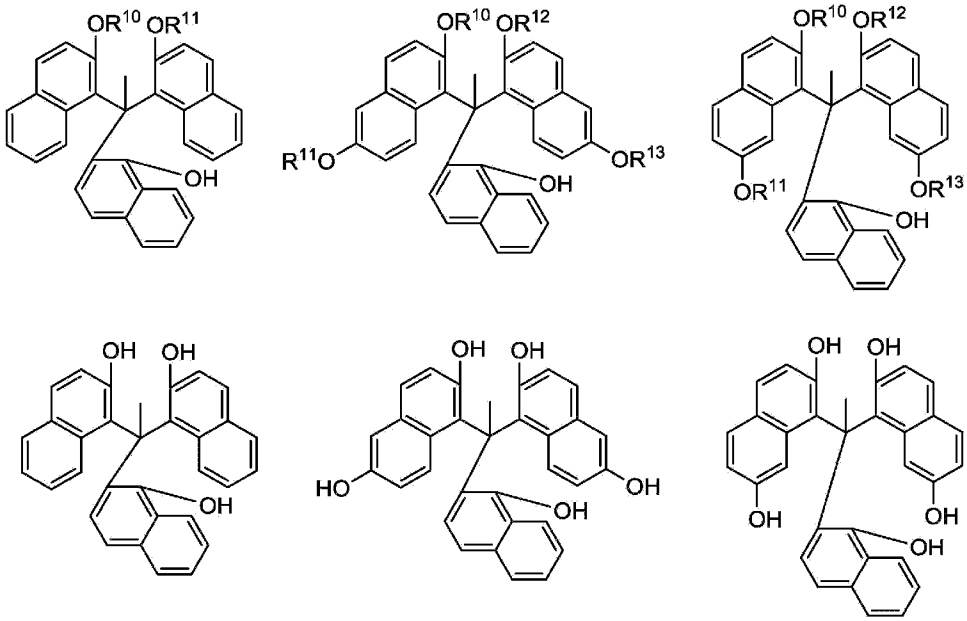


[0331] [化204]

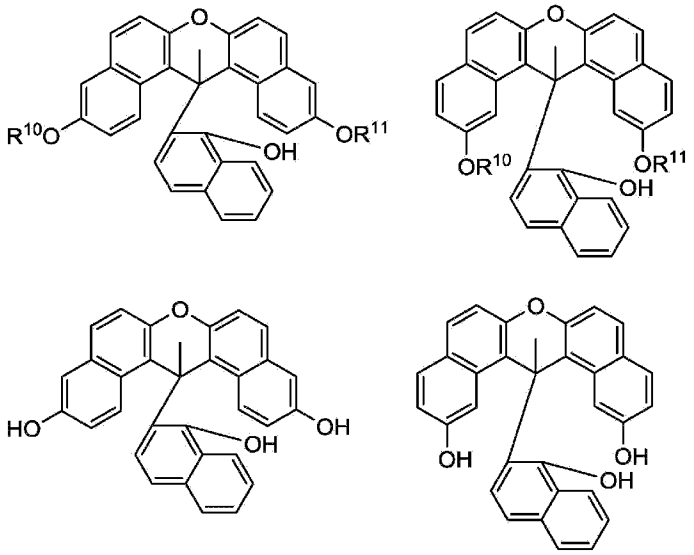


[0332]

[化205]

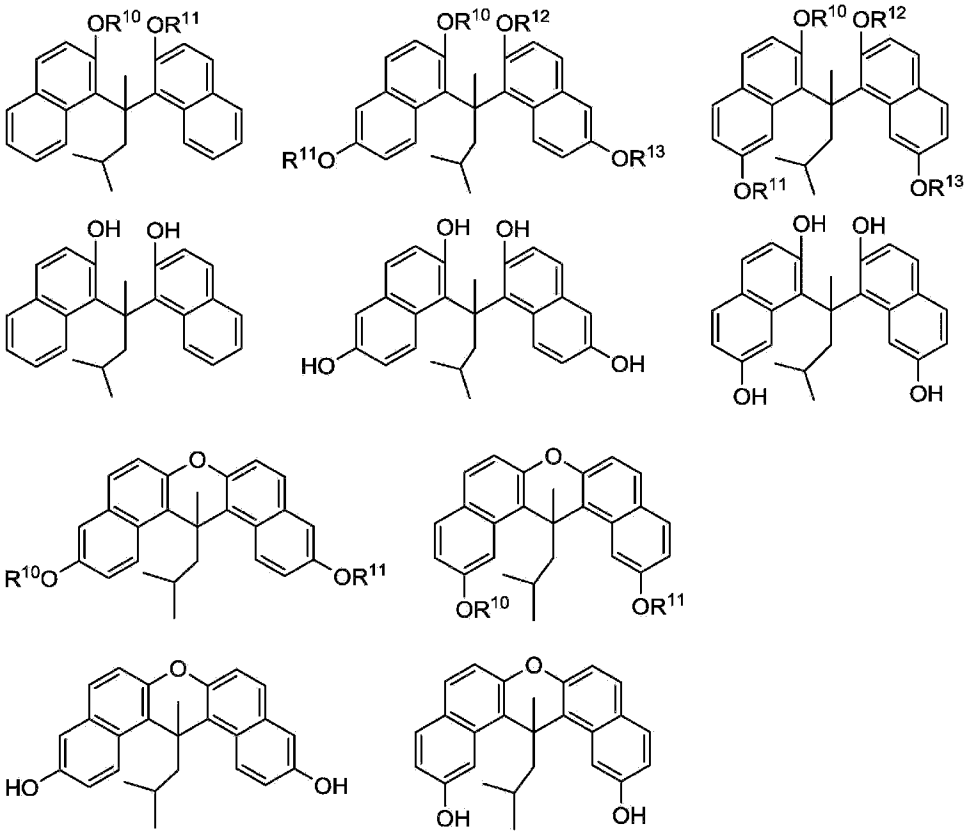


[0333] [化206]

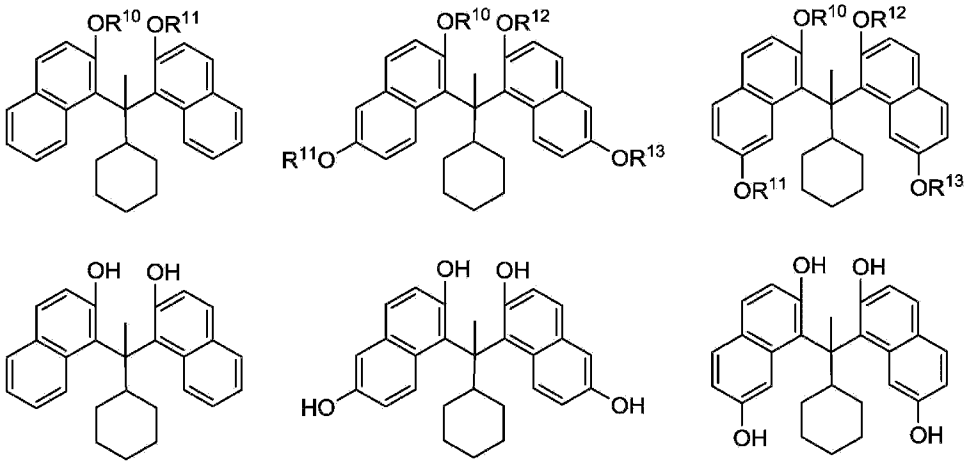


[0334]

[化207]

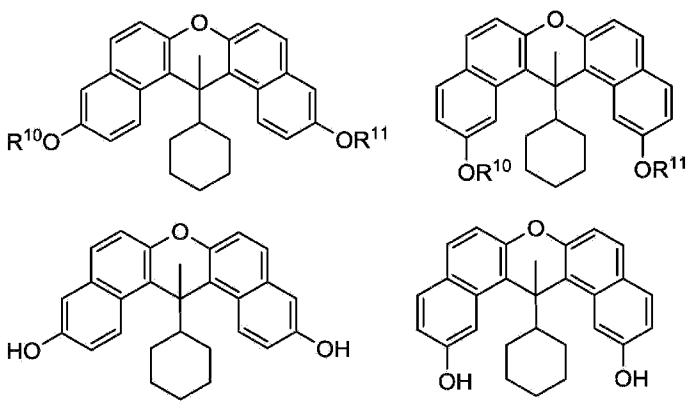


[0335] [化208]



[0336]

[化209]



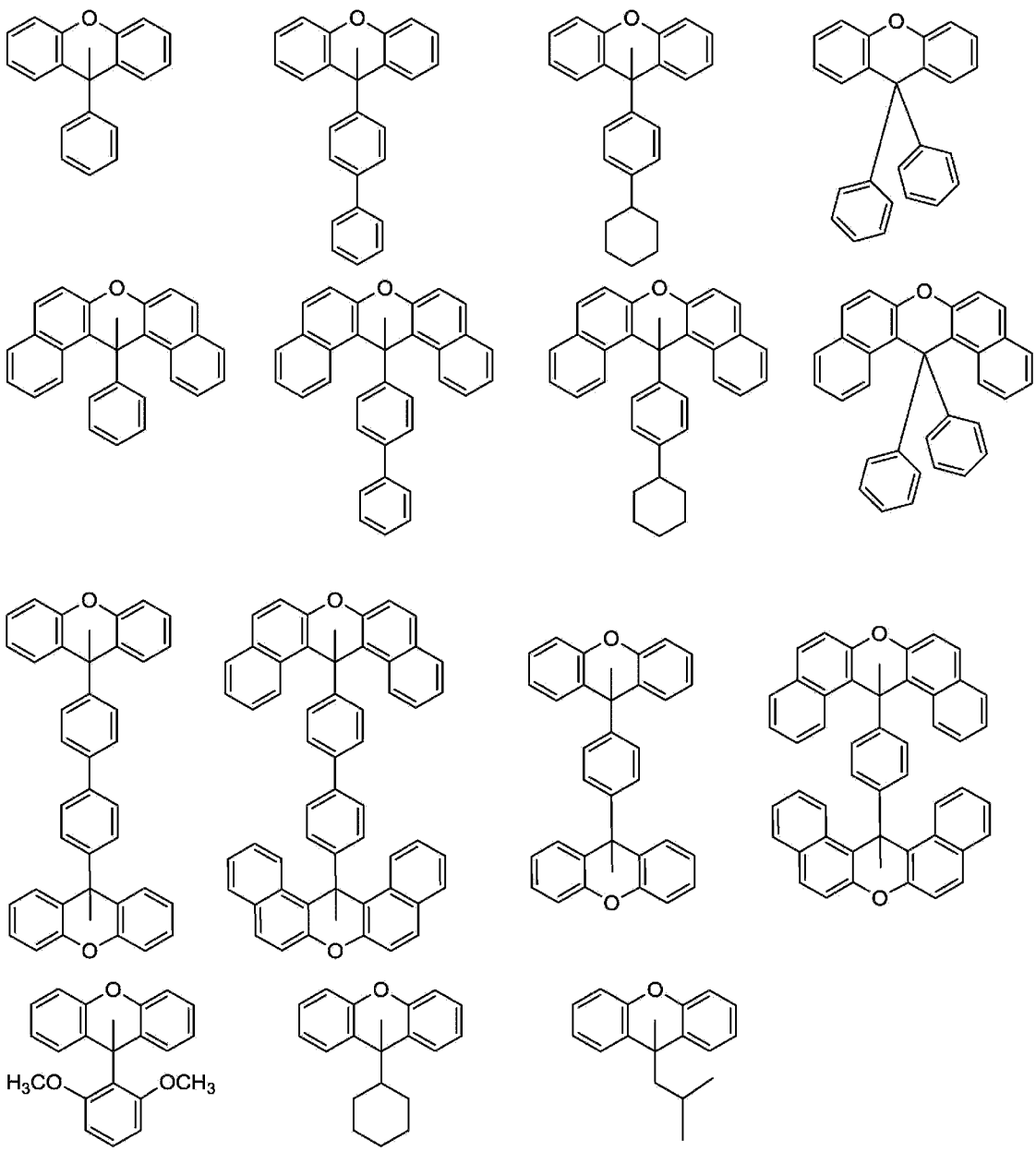
[0337] 前記化合物中、Ｒ１０～Ｒ１３は前記式（１－２）で説明したものと同義である。

前記化合物は、ジベンゾキサンテン骨格を有する方が耐熱性の観点から好ましい。

[0338] 前記式（２）で表されない、たとえば以下に表される化合物は、感放射線性がなく、例えば組成物の溶解性制御剤として用いられる。

[0339]

[化210]



[0340] [式（２）で表される化合物の製造方法]

本実施形態で使用される式（２）で表される化合物は、公知の手法を応用して適宜合成することができ、その合成手法は特に限定されない。例えば、（ｉ）フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法、（ii）フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下にて重縮合し、得られたトリアリールメタン、又はキサンテン類のメチン部位

を置換する方法がある。

[0341] また（ｉ）フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては（ａ）有機溶媒中で行う方法、（ｂ）水溶媒中で行う方法、（ｃ）無溶媒で行う方法などがある。

[0342] （ｉ）（ａ）有機溶媒中で、フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては、常圧下、フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させることによって、前記式（２）で表される化合物を得ることができる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。またその化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。

[0343] （ｉ）（ｂ）水溶媒中、又は（ｃ）無溶媒で、フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸触媒下にて重縮合反応させる方法としては、フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するケトン類とを酸及びメルカプト触媒下にて重縮合反応させることによって、前記式（２）で表される化合物を得ることができる。また、その化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。また、本反応は、減圧下、常圧、加圧下で行うことができる。

[0344] 前記ナフトール類としては、特に限定されず、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ナフタレンジオール等が挙げられ、ナフタレンジオールを用いることがキサンテン構造を容易に作ることができる点でより好ましい。

[0345] 前記フェノール類としては、特に限定されず、例えば、フェノール、メチルフェノール、メトキシベンゼン、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン等が挙げられる。

[0346] 前記アントラセンオール類としては、例えば、アントラセンオール、メチ

ルアントラセンオール、メトキシアントラセンオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、アントラセンオールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0347] 前記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンアセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニルを用いることが、高い耐熱性を与える点で好ましく、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニルを用いることが、エッチング耐性が高く、より好ましい。

ケトン類として、芳香環を有するケトンを用いることが、高い耐熱性及び高いエッチング耐性を兼備し好ましい。

[0348] 前記酸触媒は、特に限定されず、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができる。例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、ふっ酸等の無機

酸；シュウ酸、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、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；あるいはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸が挙げられる。入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸を用いることが好ましい。また酸触媒については、１種類又は２種類以上を用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

[0349] 前記反応に用いるメルカプト触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、アルキルチオール類やメルカプトカルボン酸類が広く知られており、例えばアルキルチオールとしては炭素数１～１２のアルキルメルカプタン、好ましくはｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンが挙げられ、メルカプトカルボン酸としては２－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸が上げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、製造上の観点から、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンが好ましい。なお、メルカプト触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、メルカプト触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。

[0350] 前記式（２）で表される化合物を製造する際、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、用いるケトン類とナフトール類等との反応が進行すれば特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール

、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒を用いることができる。前記溶媒の量は、特に限定されず、例えば、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲である。

前記ポリフェノール化合物を製造する際、反応温度は、特に限定されず、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができるが、１０～２００℃の範囲であることが好ましい。本実施形態の式（２）で表される化合物を選択性良く合成するには、温度が低い方が、効果が高く１０～６０℃の範囲がより好ましい。

前記式（２）で表される化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ナフトール類等、ケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、触媒存在下ナフトール類やケトン類を滴下していく方法がある。重縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃ にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去することもできる。

[0351] 前記式（２）で表される化合物を製造する際の原料の量は、特に限定されないが、例えば、ケトン類１モルに対し、ナフトール類等を２モル～過剰量、及び酸触媒を０．００１～１モル使用し、常圧で、２０～６０℃で２０分～１００時間程度反応させることにより進行する。

[0352] 前記式（２）で表される化合物を製造する際、前記反応終了後、公知の方法により目的物を単離する。目的物の単離方法は、特に限定されず、例えば、反応液を濃縮し、純水を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離、得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトにより、副生成物と分離精製し、溶媒留去、濾過、乾燥を行って目的化合物を得る方法が挙げられる。

[0353] （ii）フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下にて重縮合し、得られたトリアリールメタン、又はキサンテン類のメチン部位を置換する方法としては、フェノール類、ナフトール類又はアントラセンオールと、対応するアルデヒド類とを酸触媒下に

て重縮合反応させることによって、前記式（２）で表される化合物のＲ^{Y}を水素原子に置換した化合物（Ａ’）を得る。保護基導入剤によって化合物（Ａ’）の水酸基を保護基に置換した化合物（Ｂ’）としたのち、前記式（２）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当する水素原子を、塩基触媒下にてアルキル化剤と反応させることによって、前記式（２）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当するアルキル基を導入する。更にそののちに、前記化合物（Ｂ’）で水酸基を置換した保護基を脱保護することによって前記式（２）が得られる。また、その化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に公知の方法により酸解離性基を導入できる。また、必要に応じて、加圧下で行うこともできる。前記アルキル化剤としては、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。例えば、塩化アルキル、臭化アルキル、ヨウ化アルキルなどが挙げられる。

[0354] 前記製造方法において、化合物（Ｂ’）の前記式（２）で表される化合物のＲＹ部分に相当する水素原子を、前記式（２）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当するアルキル基を導入する方法としては、前記製造方法の塩基触媒下にてアルキル化剤と反応させる方法にかえて、化合物（Ｂ’）にハロゲン化剤を反応させて、前記式（２）で表される化合物のＲ^{Y}部分に相当する水素原子をハロゲン原子に置換したのちに、アルキル化剤と反応させることにより、前記式（１）を得ることもできる。アルキル化剤としては、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。例えば、グリニャール試薬、アルキルリチウムなどが挙げられる。

[0355] 前記フェノール類としては、例えば、フェノール、メチルフェノール、メトキシフェノール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、フェノールを用いることが原料の安定供給性の点でより好ましい。

[0356] 前記ナフトール類としては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは

、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ナフトールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0357] 前記ビアントラセンオール類としては、例えば、アントラセンオール、メチルアントラセンオール、メトキシアントラセンオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、アントラセンオールを用いることが、炭素原子濃度を上げ、耐熱性を向上させる点でより好ましい。

[0358] 前記アルデヒド類としては、例えば、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0359] ポリフェノール化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に酸解離性基を導入する方法は公知である。例えば、以下のようにして、前記化合物の少なくとも１つのフェノール性水酸基に酸解離性基を導入することができる。酸解離性基を導入するための化合物は、公知の方法で合成もしくは容易に入手でき、例えば、酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物、アルキルハライド、ビニルアルキルエーテル、ジヒドロピラン、ハロカルボン酸アルキルエステルなどが挙げられるが特に限定はされない。

[0360] 例えば、アセトン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の非プロトン性溶媒に前記化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル又はジヒドロピランを加え、ピリジニウム ｐ－トルエンスルホナート等の

酸触媒の存在下、常圧で、２０～６０℃、６～７２時間反応させる。反応液をアルカリ化合物で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより、水酸基の水素原子が酸解離性基に置換された化合物を得ることができる。

[0361] また、例えば、アセトン、ＴＨＦ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の非プロトン性溶媒に、水酸基を有する前記化合物を溶解又は懸濁させる。続いて、エチルクロロメチルエーテル等のアルキルハライド又はブロモ酢酸メチルアダマンチル等のハロカルボン酸アルキルエステルを加え、炭酸カリウム等のアルカリ触媒の存在下、常圧で、２０～１１０℃、６～７２時間反応させる。反応液を塩酸等の酸で中和し、蒸留水に加え白色固体を析出させた後、分離した白色固体を蒸留水で洗浄し、乾燥することにより、水酸基の水素原子が酸解離性基に置換された化合物を得ることができる。

なお、酸解離性基を導入するタイミングについては、ビナフトール類とケトン類との縮合反応後のみならず、縮合反応の前段階でもよい。また、後述する樹脂の製造を行ったのちに行ってもよい。

[0362] 本実施形態において、酸解離性基とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基等の溶解性を変化させる官能基を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基などが挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。前記酸解離性基は、更に高感度・高解像度なパターン形成を可能にするために、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす性質を有することが好ましい。

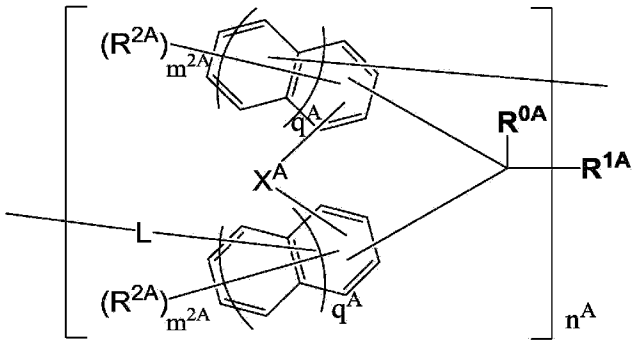
[0363] ［式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂の製造方法］

前記式（２）で表される化合物は、リソグラフィー用膜形成組成物として、そのまま使用することができる。また、前記式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂としても使用することができる。例えば、前記式（２）で表される化合物と架橋反応性のある化合物とを反応させて得られ

る樹脂としても使用することができる。

前記式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂としては、例えば、以下の式（４）に表される構造を有するものが挙げられる。すなわち、本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物は、下記式（４）に表される構造を有する樹脂を含有するものであってもよい。

[0364] [化211]



（４）

[0365] 式（４）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合である。

R^{0A}、R^{1A}、R^{2A}、m^{2A}、n^{A}、q^{A}及びX^{A}は前記式（２）におけるものと同義であり、

n^{A}が２以上の整数の場合、n^{A}個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよい。

但し、R^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基である。

[0366] 本実施形態の樹脂は、前記式（２）で表される化合物を架橋反応性のある化合物と反応させることにより得られる。

[0367] 架橋反応性のある化合物としては、前記式（２）で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものである限り、公知のものを特に制限なく使用することができる。その具体例としては、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸ハライド、ハロゲン含有化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、イソシアネート、不飽和炭化水素基含有化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0368] 前記式（２）で表される構造を有する樹脂の具体例としては、例えば、前記式（２）で表される化合物を架橋反応性のある化合物であるアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応等によってノボラック化した樹脂が挙げられる。

[0369] ここで、前記式（２）で表される化合物をノボラック化する際に用いるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンカルボアルデヒド、フェナントレンカルボアルデヒド、ピレンカルボアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ノルボルナノン、トリシクロヘキサノン、トリシクロデカノン、アダマンタノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン、アセナフテンキノン、アセナフテノン、アントラキノン、アセトフェノン、ジアセチルベンゼン、トリアセチルベンゼン、アセトナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル、ベンゾフェノン、ジフェニルカルボニルベンゼン、トリフェニルカルボニルベンゼン、ベンゾナフトン、ジフェニルカルボニルナフタレン、フェニルカルボニルビフェニル、ジフェニルカルボニルビフェニル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、ホルムアルデヒドがより好ましい。なお、これらのアルデヒド及び／又はケトン類は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、前記アルデヒド及び／又はケトン類の使用量は、特に限定されないが、前記式（２）で表される化合物１モルに対して、０．２～５モルが好ましく、より好ましくは０．５

～２モルである。

[0370] 前記式（２）で表される化合物とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸又は固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して、０．０１～１００質量部であることが好ましい。但し、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、５－ビニルノルボルナ－２－エン、α－ピネン、β－ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

[0371] 前記式（２）で表される化合物とアルデヒド及び／又はケトンとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定さ

れないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が例示される。なお、溶媒は、１種を単独で或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0372] また、これらの溶媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料１００質量部に対して０～２０００質量部の範囲であることが好ましい。さらに、反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、通常１０～２００℃の範囲である。なお、反応方法は、公知の手法を適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、前記式（２）で表される化合物、アルデヒド及び／又はケトン類、触媒を一括で仕込む方法や、前記式（２）で表される化合物やアルデヒド及び／又はケトン類を触媒存在下で滴下していく方法がある。

[0373] 重縮合反応終了後、得られた化合物の単離は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、系内に存在する未反応原料や触媒等を除去するために、反応釜の温度を１３０～２３０℃ にまで上昇させ、１～５０ｍｍＨｇ程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0374] ここで、前記式（４）で表される構造を有する樹脂は、前記式（２）で表される化合物の単独重合体であってもよいが、他のフェノール類との共重合体であってもよい。ここで共重合可能なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、ナフチルフェノール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、カテコール、ブチルカテコール、メトキシフェノール、メトキシフェノール、プロピルフェノール、ピロガロール、チモール等が挙げるが、これらに特に限定されない。

[0375] また、前記式（４）で表される構造を有する樹脂は、上述した他のフェノール類以外に、重合可能なモノマーと共重合させたものであってもよい。か

かる共重合モノマーとしては、例えば、ナフトール、メチルナフトール、メトキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルナエン、ピネン、リモネン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、前記式（２）で表される構造を有する樹脂は、前記式（２）で表される化合物と上述したフェノール類との２元以上の（例えば、２～４元系）共重合体であっても、前記式（２）で表される化合物と上述した共重合モノマーとの２元以上（例えば、２～４元系）共重合体であっても、前記式（２）で表される化合物と上述したフェノール類と上述した共重合モノマーとの３元以上の（例えば、３～４元系）共重合体であっても構わない。

[0376] なお、前記式（４）で表される構造を有する樹脂の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～３０，０００であることが好ましく、より好ましくは７５０～２０，０００である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、前記式（４）で表される構造を有する樹脂は、分散度（重量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ）が１．２～７の範囲内のものが好ましい。なお、前記Ｍｎは、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0377] 前記式（４）で表される構造を有する樹脂は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、これら化合物及び／又は樹脂は、１－メトキシ－２－プロパノール（ＰＧＭＥ）及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）を溶媒とする場合、当該溶媒に対する溶解度が１０質量％以上であることが好ましい。ここで、ＰＧＭＥ及び／又はＰＧＭＥＡに対する溶解度は、「樹脂の質量÷（樹脂の質量＋溶媒の質量）×１００（質量％）」と定義される。例えば、前記樹脂１０ｇがＰＧＭＥＡ９０ｇに対して溶解する場合は、前記樹脂のＰＧＭＥＡに対する溶解度は、「

１０質量％以上」となり、溶解しない場合は、「１０質量％未満」となる。

[0378] ［化合物及び／又は樹脂の精製方法］

本実施形態の化合物及び／又は樹脂の精製方法は、前記式（１）で表される化合物、前記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂、前記式（２）で表される化合物及び前記式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂から選ばれる１種以上を、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、前記化合物及び／又は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。

当該第一抽出工程において、前記樹脂は、前記式（１）で表される化合物及び／又は式（２）で表される化合物と架橋反応性のある化合物との反応によって得られる樹脂であることが好ましい。本実施形態の精製方法によれば、上述した特定の構造を有する化合物又は樹脂に不純物として含まれうる種々の金属の含有量を低減することができる。

より詳細には、本実施形態の精製方法においては、前記化合物及び／又は前記樹脂を、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化合物及び／又は樹脂を得ることができる。

[0379] 本実施形態の精製方法で使用する、化合物及と樹脂は単独使用でもよいが、２種以上混合して用いることもできる。また、前記化合物や樹脂は、各種界面活性剤、各種架橋剤、各種酸発生剤、各種安定剤等を含有していてもよい。

[0380] 本実施形態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、使用する化合物と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。

[0381] 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、前記化合物及び該化合物を構成成分として含む樹脂の飽和溶解度が比較的高く、沸点が比較的低いことから、工業的に溶媒を留去する場合や乾燥により除去する工程での負荷を低減することが可能となる。これらの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。

[0382] 本実施形態の精製方法で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機系化合物若しくは無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。以下に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マ

ロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた有機酸水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を組み合わせて用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液であることが好ましく、硫酸、硝酸、及び酢酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液がより好ましく、硫酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がさらに好ましく、蓚酸の水溶液がよりさらに好ましい。蓚酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施の形態の精製方法の目的に沿って、金属含有量の少ない水、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0383] 本実施形態の精製方法で使用する酸性の水溶液のｐＨは特に限定されないが、前記化合物や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。

[0384] 本実施形態の精製方法で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。前記観点から、酸性の水溶液の使用量は、前記溶液（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。

[0385] 本実施形態の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）中の前記化合物又は前記樹脂から金

属分を抽出することができる。

[0386] 本実施形態の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が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒を含む場合、前記化合物及び／又は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。

[0387] 本実施形態の精製方法で使用される水と任意に混和する有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。水と任意に混和する有機溶媒の使用量は、溶液相と水相とが分離する範囲であれば特に限定されないが、使用する化合物と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。

[0388] 本実施形態の精製方法において使用される水と任意に混和する有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、Ｎ－メチルピロリドン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。これらの中でも、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また２種以上を混合して用いることもできる。

[0389] 抽出処理を行う際の温度は通常、２０～９０℃であり、好ましくは３０～８０℃の範囲である。抽出操作は、例えば、撹拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、溶液（Ｓ）中に含まれていた金属分が水相に移行する。また、本操作により、溶液の酸性度が低下し、化合物及び／又は樹脂の変質を抑制することができる。

[0390] 前記混合溶液は静置により、化合物及び／又は樹脂と溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するので、デカンテーション等により、溶液相を回収する。静置する時間は特に限定されないが、溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は１分以上であり、好ましくは１０分以上であり、より好ましくは３０分以上である。また、抽出処理は１回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0391] 本実施形態の精製方法において、前記第一抽出工程後、前記化合物又は前記樹脂を含む溶液相を、さらに水に接触させて、前記化合物又は前記樹脂中の不純物を抽出する工程（第二抽出工程）を含むことが好ましい。具体的には、例えば、酸性の水溶液を用いて前記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された化合物及び／又は樹脂と溶媒を含む溶液相を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上述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、撹拌等により、よく混合させたあと、得られた混合溶液を、静置することにより行うことができる。当該静置後の混合溶液は、化合物及び／又は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、本実施の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。

[0392] こうして得られた化合物及び／又は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、化合物及び／又は樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0393] 得られた化合物及び／又は樹脂と溶媒とを含む溶液から、化合物及び／又は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。

[0394] ［リソグラフィー用膜形成組成物］

本実施形態のリソグラフィー用膜形成組成物は、前記式（１）で表される化合物、前記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂、前記式（２）で表される化合物及び前記式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有する。

[0395] ［化学増幅型レジスト用途向けリソグラフィー用膜形成組成物］

本実施形態における化学増幅型レジスト用途向けリソグラフィー用膜形成組成物（以下、レジスト組成物とも称す）は、前記式（１）で表される化合物、前記式（１）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂、前記式（２）で表される化合物及び前記式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有する。

[0396] また、本実施形態のレジスト組成物は、溶媒を含有することが好ましい。溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアル

キルエーテル類；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、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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などのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｎ－ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシ－３－メチルプロピオン酸ブチル、３－メトキシ－３－メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロペンタノン（ＣＰＮ）、シクロヘキサノン（ＣＨＮ）等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶媒は、単独で又は２種以上を使用することができる。

[0397] 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、ＰＧＭＥ、ＣＨＮ、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。

[0398] 本実施形態において、固形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。

[0399] 本実施形態のレジスト組成物は、他の固形成分として、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）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有してもよい。なお、本明細書において固形成分とは溶媒以外の成分をいう。

[0400] ここで、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）については公知のものが使用でき、特に限定されないが、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７８号に記載されているものが好ましい。

[0401] ［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、レジスト基材として用いる化合物及び／又は樹脂の含有量は、特に限定されないが、固形成分の全質量（レジスト基材、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）」とも称す）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。

なお、レジスト基材として化合物と樹脂の両方を含有する場合、前記含有量は、両成分の合計量である。

[0402] 本実施形態のレジスト組成物において、レジスト基材（以下、成分（Ａ）とも称す。）、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（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、固形物基準の質量％で、

好ましくは５０～９９．４／０．００１～４９／０．５～４９／０．００１～４９／０～４９、

より好ましくは５５～９０／１～４０／０．５～４０／０．０１～１０／０～５、

さらに好ましくは６０～８０／３～３０／１～３０／０．０１～５／０～１、

特に好ましくは６０～７０／１０～２５／２～２０／０．０１～３／０、である。

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。前記配合にすると、感度、解像度、現像性等の性能に優れる。

[0403] 本実施形態のレジスト組成物は、通常は、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0404] 本実施形態のレジスト組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、本実施形態の樹脂以外の他の樹脂を含むことができる。当該樹脂は、特に限定されず、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。前記樹脂の含有量は、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。

[0405] ［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。前記式（１）及び／又は式（２）で表される化合物、これらをモノマーとして得られる樹脂の種類及び／又は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。

[0406] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、１０Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

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ＱＣＭ法等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0407] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線等の放射線により露光した部分の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている

。また、１０Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂のミクロの表面部位が溶解し、ＬＥＲを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態のレジスト組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線等の放射線により露光した部分の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

[0408] ［非化学増幅型レジスト用途向けリソグラフィー用膜形成組成物］

本実施形態の非化学増幅型レジスト用途向けリソグラフィー用膜形成組成物（以下、感放射線性組成物とも称す）に含有させる成分（Ａ）は、後述するジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）と併用し、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線を照射することにより、現像液に易溶な化合物となるポジ型レジスト用基材として有用である。ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線により、成分（Ａ）の性質は大きくは変化しないが、現像液に難溶なジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）が易溶な化合物に変化することで、現像工程によってレジストパターンを作り得る。

本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）は、比較的低分子

量の化合物であることから、得られたレジストパターンのラフネスは非常に小さい。また、前記式（１）中、R^0～R^5からなる群より選択される少なくとも１つがヨウ素原子を含む基であることが好ましく、前記式（２）中、R^{0A}、R^{1A}及びR^{2A}からなる群より選択される少なくとも１つがヨウ素原子を含む基であることが好ましい。本実施形態の感放射線性組成物は、このような好ましい態様であるヨウ素原子を含む基を有する成分（Ａ）を適用した場合は、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線などの放射線に対する吸収能を増加させ、その結果、感度を高めることが可能となり好ましい。

[0409] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）のガラス転移温度は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、さらに好ましくは１４０℃以上、特に好ましくは１５０℃以上である。成分（Ａ）のガラス転移温度の上限値は、特に限定されないが、例えば、４００℃である。成分（Ａ）のガラス転移温度が前記範囲内であることにより、半導体リソグラフィープロセスにおいて、パターン形状を維持しうる耐熱性を有し、高解像度などの性能が向上する。

[0410] 本実施形態の感放射線性組成物に含有させる成分（Ａ）のガラス転移温度の示差走査熱量分析により求めた結晶化発熱量は２０Ｊ／ｇ未満であるのが好ましい。また、（結晶化温度）－（ガラス転移温度）は好ましくは７０℃以上、より好ましくは８０℃以上、さらに好ましくは１００℃以上、特に好ましくは１３０℃以上である。結晶化発熱量が２０Ｊ／ｇ未満、又は（結晶化温度）－（ガラス転移温度）が前記範囲内であると、感放射線性組成物をスピンコートすることにより、アモルファス膜を形成しやすく、かつレジストに必要な成膜性が長期に渡り保持でき、解像性を向上することができる。

[0411] 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１０ｍｇをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス気流中（５０ｍＬ／分）昇温速度２０℃／分で融点以上まで昇温する。急冷後、再び窒素ガス気流中（３０ｍＬ／分）昇温速度２０℃／分で融

点以上まで昇温する。さらに急冷後、再び窒素ガス気流中（３０ｍＬ／分）昇温速度２０℃／分で４００℃まで昇温する。ステップ状に変化したベースラインの段差の中点（比熱が半分に変化したところ）の温度をガラス転移温度（Ｔｇ）、その後に現れる発熱ピークの温度を結晶化温度とする。発熱ピークとベースラインに囲まれた領域の面積から発熱量を求め、結晶化発熱量とする。

[0412] 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１０分間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。

[0413] 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、特に好ましくは、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＣＨＮから選ばれ、かつ、（Ａ）レジスト基材に対して最も高い溶解能を示す溶媒に、２３℃で、２０質量％以上、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。

[0414] ［ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）］

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

[0415] このような感光剤としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロライド等と、これら酸クロライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物又は高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましいものである。ここで、酸クロライドと縮合可能な官能基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、アミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む酸クロライドと縮合可能な化合物としては、特に限定されないが、例えばハイドロキノン、レゾルシン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，４，４’－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，３，４，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、４，４’，３”，４”－テトラヒドロキシ－３，５，３’，５’－テトラメチルトリフェニルメタン、４，４’，２”，３”，４”－ペンタヒドロキシ－３，５，３’，５’－テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類などを挙げることができる。

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。

[0416] 本実施形態の感放射線性組成物は、例えば、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後、必要に応じて、例えば、孔径０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することにより調製されることが好ましい。

[0417] ［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。

ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜の２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上であることが好ましい。当該溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、１０Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

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ＱＣＭ法等の公知の方法によって測定し決定できる。

[0418] ポジ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線等の放射線により照射した後、又は、２０～５００℃で加熱した後の露光した部分の、２３℃における現像液に対する溶解速度は、１０Å／ｓｅｃ以上が好ましく、１０～１０００Å／ｓｅｃがより好ましく、１００～１０００Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が１０Å／ｓｅｃ以上であると現像液に易溶で、レジストに一層向いている。また、１０００Å／ｓｅｃ以下の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂のミクロの表面部位が溶解し、ＬＥＲを低減するからと推測される。またディフェクトの低減効果がある。

ネガ型レジストパターンの場合、本実施形態の感放射線性組成物をスピンコートして形成したアモルファス膜のＫｒＦエキシマレーザー、極端紫外線、電子線又はＸ線等の放射線により照射した後、又は、２０～５００℃で加熱した後の露光した部分の、２３℃における現像液に対する溶解速度は、５Å／ｓｅｃ以下が好ましく、０．０５～５Å／ｓｅｃがより好ましく、０．０００５～５Å／ｓｅｃがさらに好ましい。当該溶解速度が５Å／ｓｅｃ以下であると現像液に不溶で、レジストとすることができる。また、０．０００５Å／ｓｅｃ以上の溶解速度を有すると、解像性が向上する場合もある。これは、前記式（１）で表される化合物及び／又は該化合物を構成成分として含む樹脂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。

[0419] ［各成分の配合割合］

本実施形態の感放射線性組成物において、成分（Ａ）の含有量は、固形成分全重量（成分（Ａ）、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）及びその他

の成分（Ｄ）などの任意に使用される固形成分の総和、以下同様。）に対して、好ましくは１～９９質量％であり、より好ましくは５～９５質量％、さらに好ましくは１０～９０質量％、特に好ましくは２５～７５質量％である。本実施形態の感放射線性組成物は、成分（Ａ）の含有量が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。

[0420] 本実施形態の感放射線性組成物において、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）の含有量は、固形成分全重量（成分（Ａ）、ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）及びその他の成分（Ｄ）などの任意に使用される固形成分の総和、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。本実施の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。

[0421] ［その他の成分（Ｄ）］

本実施形態の感放射線性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、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、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、本明細書において、その他の成分（Ｄ）を任意成分（Ｄ）ということがある。

[0422] 本実施形態の感放射線性組成物において、各成分の配合割合（成分（Ａ）／ジアゾナフトキノン光活性化合物（Ｂ）／任意成分（Ｄ））は、固形成分基準の質量％で、

好ましくは１～９９／９９～１／０～９８、

より好ましくは５～９５／９５～５／０～４９、

さらに好ましくは１０～９０／９０～１０／０～１０、

特に好ましくは２０～８０／８０～２０／０～５、

最も好ましくは２５～７５／７５～２５／０、である。

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。

[0423] 本実施形態の感放射線性組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、本実施形態以外の樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸樹脂、及びアクリル酸、ビニルアルコール、又はビニルフェノールを単量体単位として含む重合体あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。これらの樹脂の配合量は、使用する成分（Ａ）の種類に応じて適宜調節されるが、成分（Ａ）１００質量部に対して、３０質量部以下が好ましく、より好ましくは１０質量部以下、さらに好ましくは５質量部以下、特に好ましくは０質量部である。

[0424] ［レジストパターンの形成方法］

本実施形態による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又は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、形成されたレジスト膜を露光する工程と、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。

[0425] 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又は感放射線性組成物を、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、シリコンウェハー、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、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、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、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。

[0426] 次に、必要に応じて、塗布した基板を加熱する。加熱条件は、レジスト組成物の配合組成等により変わるが、２０～２５０℃が好ましく、より好ましくは２０～１５０℃である。加熱することによって、レジストの基板に対する密着性が向上する場合があり好ましい。次いで、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、及びイオンビームからなる群から選ばれるいずれかの放射線により、レジスト膜を所望のパターンに露光する。露光条件等は、レジスト組成物又は感放射線性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。加熱条件は、レジスト組成物又は感放射線性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。

[0427] 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、使用する式（１）若しくは式（２）で表される化合物又は式（１）若しくは式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂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、炭化水素系溶剤又はアルカリ水溶液を用いることができる。

[0428] ケトン系溶剤としては、例えば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコ

ール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0429] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0430] アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（２－プロパノール）、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0431] エーテル系溶剤としては、例えば、前記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0432] アミド系溶剤としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が使用できる。

[0433] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0434] 上述の溶剤は、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。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、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。

[0435] アルカリ水溶液としては、例えば、モノ－、ジ－あるいはトリアルキルアミン類、モノ－、ジ－あるいはトリアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、コリン等のアルカリ性化合物が挙げられる。

[0436] 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。

[0437] 現像液の蒸気圧は、２０℃において、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下がさらに好ましく、２ｋＰａ以下が特に好ましい。現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0438] ５ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２

－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0439] 特に好ましい範囲である２ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0440] 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。

[0441] 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。

[0442] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。パターンの現像を行なう時間には特に制限はないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0443] 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。

[0444] 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。

[0445] 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、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。さらにより好ましくは、現像の後に、１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工

程を行う。特に好ましくは、現像の後に、炭素数５以上の１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。パターンのリンスを行なう時間には特に制限はないが、好ましくは１０秒～９０秒である。

[0446] 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、具体的には、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、シクロペンタノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノールなどを用いることができ、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。

[0447] 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。

[0448] 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。

[0449] 現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、２０℃において０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下がさらに好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性がより向上し、さらにはリンス液の浸透に起因した膨潤がより抑制され、ウェハ面内の寸法均一性がより良化する。

[0450] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0451] リンス工程においては、現像を行ったウェハを上述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。

[0452] 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。

[0453] レジストパターンを形成した後、めっきを行うことも出来る。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。

[0454] 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、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、例えば、浸漬方法、スプレイ方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成された配線基板は、多層配線基板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0455] 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。

[0456] ［下層膜用途向けリソグラフィー用膜形成組成物］

本実施形態の下層膜用途向けリソグラフィー用膜形成組成物（以下、下層膜形成材料とも称す。）は、前記式（１）表される化合物、前記式（１）表される化合物をモノマーとして得られる樹脂、式（２）で表される化合物及び式（２）で表される化合物をモノマーとして得られる樹脂からなる群より

選ばれる少なくとも１種の物質を含有する。本実施形態において前記物質は塗布性及び品質安定性の点から、下層膜形成材料中、１～１００質量％であることが好ましく、１０～１００質量％であることがより好ましく、５０～１００質量％であることがさらに好ましく、１００質量％であることが特に好ましい。

[0457] 本実施形態の下層膜形成材料は、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、本実施形態の下層膜形成材料は前記物質を用いているため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態の下層膜形成材料はレジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。なお、本実施形態の下層膜形成材料は、本発明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。

[0458] ［溶媒］

本実施形態の下層膜形成材料は、溶媒を含有してもよい。本実施形態の下層膜形成材料に用いられる溶媒としては、上述した物質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。

[0459] 溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0460] 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。

[0461] 溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、前記下層膜形成材料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。

[0462] ［架橋剤］

本実施形態の下層膜形成材料は、インターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。本実施形態で使用可能な架橋剤は特に限定されないが、例えば、国際公開第２０１３／０２４７７９号に記載のものを用いることができる。

[0463] 本実施形態の下層膜形成材料において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、下層膜形成材料１００質量部に対して、５～５０質量部であることが好ましく、より好ましくは１０～４０質量部である。上述の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋後の膜形成性が高められる傾向にある。

[0464] ［酸発生剤］

本実施形態の下層膜形成材料は、熱による架橋反応をさらに促進させるなどの観点から、必要に応じて酸発生剤を含有していてもよい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、光照射によって酸を発生するものなどが知られているが、いずれのものも使用することができる。例えば、国際公開第２０１３／０２４７７９号に記載のものを用いることができる。

[0465] 本実施形態の下層膜形成材料において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、下層膜形成材料１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～４０質量部である。上述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。

[0466] ［塩基性化合物］

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

[0467] 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、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。

[0468] 本実施形態における下層膜形成材料において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、下層膜形成材料１００質量部に対して、０．００１～２質量部であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１質量部である。上述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。

[0469] ［その他の添加剤］

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

[0470] ［リソグラフィー用下層膜及び多層レジストパターンの形成方法］

本実施形態におけるリソグラフィー用下層膜は、前記下層膜形成材料から形成される。

[0471] また、本実施形態のパターン形成方法は、基板上に、本実施形態の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ａ－１）と、前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ａ－２）と、前記第２の形成工程の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（Ａ－３）と、を有する。

[0472] さらに、本実施形態の他のパターン形成方法は、基板上に、本実施形態の下層膜形成材料を用いて下層膜を形成する工程（Ｂ－１）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（Ｂ－２）と、前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成する工程（Ｂ－３）と、前記工程（Ｂ－３）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（Ｂ－４）と、前記工程（Ｂ－４）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（Ｂ－５）と、を有する。

[0473] 本実施形態におけるリソグラフィー用下層膜は、本実施形態の下層膜形成材料から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態の下層膜材料をスピンコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法などで基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させるなどして除去することで、下層膜を形成することができる。

[0474] 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。

[0475] 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。

[0476] 基板上に下層膜を作製した後、２層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有レジスト層あるいは通常の炭化水素からなる単層レジストを作製することができる。３層プロセスの場合はその下層膜上に珪素含有中間層、さらにその珪素含有中間層上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することができる。これらの場合において、レジスト層を形成するためのフォトレジスト材料は、公知のものから適宜選択して使用することができ、特に限定されない。

[0477] 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。

[0478] 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、１

９３ｎｍ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。

[0479] 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。

[0480] 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。

[0481] 前記フォトレジスト材料によりレジスト層を形成する場合においては、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、ポストエクスポジュアーベーク（ＰＥＢ）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、３０～５００ｎｍが好ましく、より好ましくは５０～４００ｎｍである。

[0482] また、露光光は、使用するフォトレジスト材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長３００ｎｍ以下の高エネルギー線、具体的には２４８ｎｍ、１９３ｎｍ、１５７ｎｍのエキシマレーザー、３～２０ｎｍの軟Ｘ線、電子ビーム、Ｘ線等を挙げることができる。

[0483] 上述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。

[0484] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。２層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、Ｈｅ、Ａｒなどの不活性ガスや、ＣＯ、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2、H_2ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、ＣＯ、CO_2、NH_3、N_2、NO_2、H_2ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0485] 一方、３層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上述の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。

[0486] ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、ＣＶＤ法やＡＬＤ法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（ＳｉＯＮ膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開２００２－３３４８６９号公報（特許文献６）、ＷＯ２００４／０６６３７７（特許文献７）に記載された方法を用いることができる。この

ような中間層膜の上に直接フォトレジスト膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜（ＢＡＲＣ）をスピンコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

[0487] 中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開２００７－２２６１７０号（特許文献８）、特開２００７－２２６２０４号（特許文献９）に記載されたものを用いることができる。

[0488] 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。

[0489] 本実施形態における下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、Ｓｉ、α－Ｓｉ、ｐ－Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、Ｗ、ＴｉＮ、Ａｌ等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ｐ－Ｓｉ、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｌ－Ｓｉ等種々のＬｏｗ－ｋ膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、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。

実施例

[0490] 以下、本実施形態を合成例及び実施例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0491] （炭素濃度及び酸素濃度）

有機元素分析により炭素濃度及び酸素濃度（質量%）を測定した。

装置：ＣＨＮコーダーＭＴ－６（ヤナコ分析工業(株)製）

（分子量）

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

（溶解性）

２３℃にて、化合物をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に対して５質量%溶液になるよう溶解させ、その後、５℃にて３０日間静置し、結果を以下の基準で評価した。

評価Ａ：目視にて析出物なしを確認

評価Ｃ：目視にて析出物ありを確認

[0492] （合成実施例１）ＢｉＮ－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の容器において、２－ナフトール（シグマ－アルドリッチ社製試薬）１０ｇ（６９．０ｍｍｏｌ）を１２０℃で溶融後、硫酸０．２７ｇを仕込み、４－アセチルビフェニル（シグマ－アルドリッチ社製試薬）２．７ｇ（１３．８ｍｍｏｌ）を加えて、内容物を１２０℃で６時間撹拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液にＮ－メチル－２－ピロリドン（関東化学株式会社製）１００ｍＬ、純水５０ｍＬを加えたあと、酢酸エチルにより抽出した。次に純水を加えて中性になるまで分液後、濃縮を行って溶液を得た。

得られた溶液を、カラムクロマトによる分離後、下記式（ＢｉＮ－１）で表される目的化合物（ＢｉＮ－１）が１．０ｇ得られた。

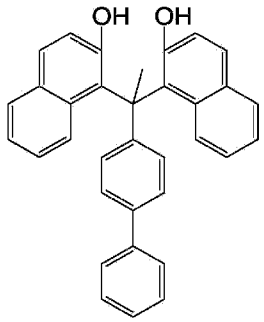
得られた化合物（ＢｉＮ－１）について、前記方法により分子量を測定した結果、４６６であった。また、炭素濃度は８７．５質量%、酸素濃度は６

．９質量％であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．６９（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．０１～７．６７（２１Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、２．２８（３Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0493] [化212]



（ＢｉＮ－１）

[0494] （合成実施例２）ＢｉＰ－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の容器において、ｏ－フェニルフェノール（シグマ－アルドリッチ社製試薬）１２ｇ（６９．０ｍｍｏｌ）を１２０℃で溶融後、硫酸０．２７ｇを仕込み、４－アセチルビフェニル（シグマ－アルドリッチ社製試薬）２．７ｇ（１３．８ｍｍｏｌ）を加えて、内容物を１２０℃で６時間撹拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液にＮ－メチル－２－ピロリドン（関東化学株式会社製）１００ｍＬ、純水５０ｍＬを加えたあと、酢酸エチルにより抽出した。次に純水を加えて中性になるまで分液後、濃縮を行って溶液を得た。

得られた溶液を、カラムクロマトによる分離後、下記式（ＢｉＰ－１）で表される目的化合物（ＢｉＰ－１）が５．０ｇ得られた。

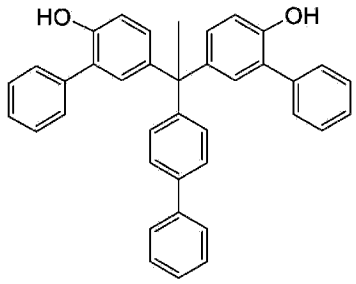
得られた化合物（ＢｉＰ－１）について、前記方法により分子量を測定した結果、５１８であった。また、炭素濃度は８８．０質量％、酸素濃度は６．２質量％であった。

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

δ（ｐｐｍ）９．４８（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８８～７．６１（２５Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、３．３６（３Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0495] [化213]



（ＢｉＰ－１）

[0496] （合成実施例３～１０）

合成実施例１において、原料である２－ナフトール及び４－アセチルビフェニルを下記表１のように変更した以外は合成実施例１と同様にして、各目的物を得た。

また、合成実施例３～１０にて得られた化合物についてそれぞれ、^{1}Ｈ－ＮＭＲで同定した。結果を表２に示す。

[0497] [表1]

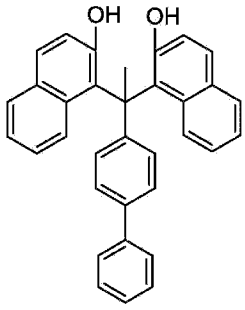
合成実施例	原料1	原料2	生成物
1	2-ナフトール	4-アセチルビフェニル	BiN-1
2	o-フェニルフェノール	4-アセチルビフェニル	BiP-1
3	2,6-ジヒドロキシナフタレン	4-アセチルビフェニル	BiN-2
4	2,7-ジヒドロキシナフタレン	4-アセチルビフェニル	BiN-3
5	2,6-ジヒドロキシナフタレン	4'-シクロヘキシルアセトフェノン	BiN-4
6	p-フェニルフェノール	4-アセチルビフェニル	BiP-2
7	2,2'-ジヒドロキシビフェニル	4-アセチルビフェニル	BiP-3
8	2,2'-ジヒドロキシビフェニル	4'-シクロヘキシルアセトフェノン	BiP-4
9	フェノール	4-アセチルビフェニル	P-1
10	フェノール	4'-シクロヘキシルアセトフェノン	P-2

[0498]

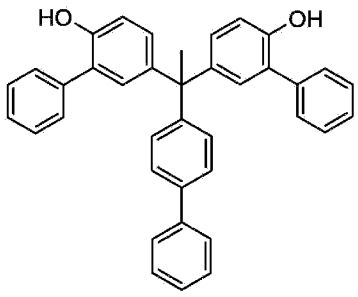
[表2]

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

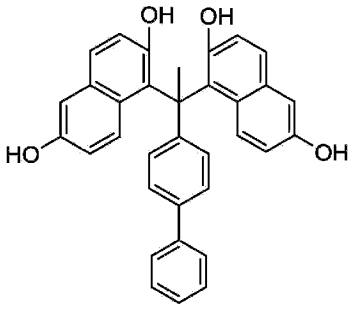
[0499] [化214]



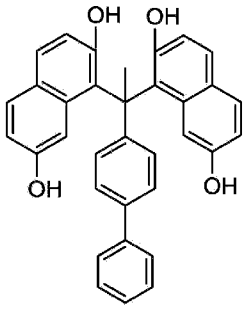
（ＢｉＮ－１）



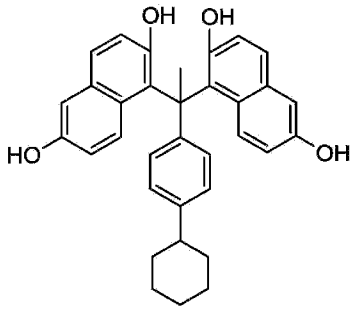
（ＢｉＰ－１）



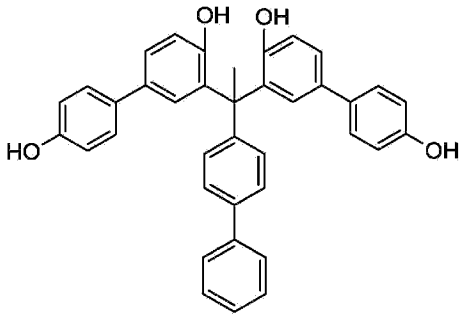
（ＢｉＮ－２）



（ＢｉＮ－３）



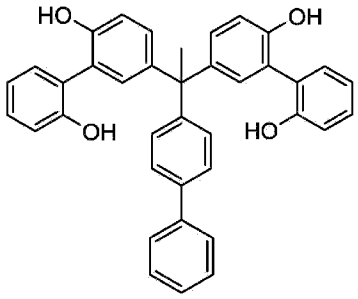
（ＢｉＮ－４）



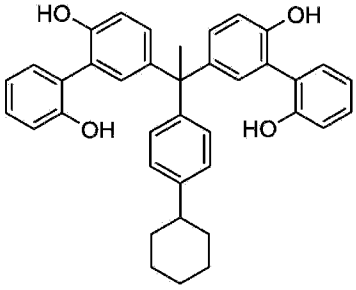
（ＢｉＰ－２）

[0500]

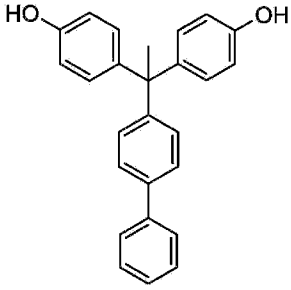
[化215]



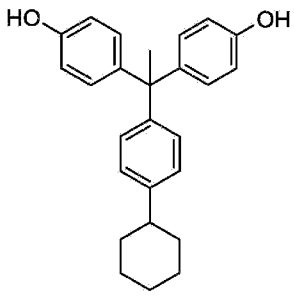
（ＢｉＰ－３）



（ＢｉＰ－４）



（Ｐ－１）



（Ｐ－２）

[0501]（合成実施例１１）

［ＢｉｓＮ－１の合成］

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積１００ｍＬの容器に、２，６－ジヒドロキシナフタレン（シグマ－アルドリッチ社製試薬）１．６０ｇ（１０ｍｍｏｌ）と、４－ビフェニルアルデヒド（三菱瓦斯化学社製）１．８２ｇ（１０ｍｍｏｌ）と、メチルイソブチルケトン３０ｍＬとを仕込み、９５％の硫酸５ｍＬを加えて、反応液を１００℃で６時間撹拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、純水５０ｇを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことにより、下記式で表される化合物（ＢｉｓＮ－１）３．０５ｇを得た。

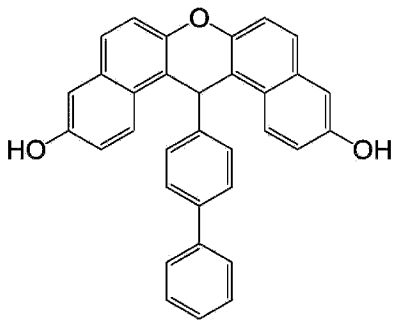
^{1}Ｈ－ＮＭＲにより以下のピークが見出され、下記式の化学構造を有することを確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：（ｄ－ＤＭＳＯ、内部標準ＴＭＳ）

δ（ｐｐｍ）９．７（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、７．２～８．５（１９Ｈ，Ｐｈ－

Ｈ）、６．６（１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0502] [化216]

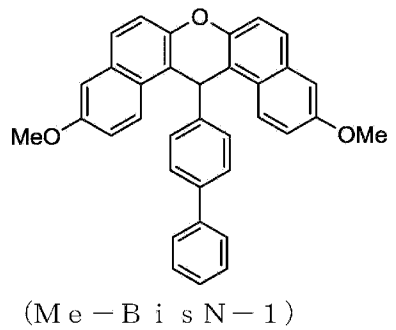


（ＢｉｓＮ－１）

[0503] ［Ｍｅ－ＢｉｓＮ－１の合成］

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積２００ｍＬの容器に、ＢｉｓＮ－１を１０ｇ（２１．４ｍｍｏｌ）と、炭酸カリウム（関東化学製）７．４ｇ（５３．５ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（関東化学製）５０ｍＬとを仕込み、５℃にてヨウ化メチル（関東化学製）７．６ｇ（５３．５ｍｍｏｌ）を５分間かけて加えたのち、室温にて６時間撹拌して反応を行った。次に、反応液に純水２００ｍＬを加えて反応性生物を析出させ、濾過を行って分離した。得られた固形分を洗浄、乾燥し、下記式で表される化合物（Ｍｅ－ＢｉｓＮ－１）を１０ｇ得た。

[0504] [化217]



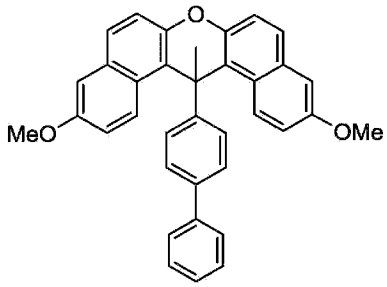
（Ｍｅ－ＢｉｓＮ－１）

[0505] ［Ｍｅ－ＸＢｉＮ－１の合成］

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積２００ｍＬの容器に、Ｍｅ－ＢｉｓＮ－１を２．５ｇ（５．１ｍｍｏｌ）と、ジメチルスルホキシド５０ｍＬ（関東化学製）５０ｍＬとを仕込み、２．６ｍｏｌ／Ｌのｎ－ブチルリチウム（関東化学製）ｎ－ヘキサン溶液２．２ｍＬ（ｎ－ブチルリチウム

として５．６１ｍｍｏｌ）を加え、室温で３０分間撹拌したのち、室温にてヨウ化メチル（関東化学製）２．１ｇ（１４．５ｍｍｏｌ）を加えて室温で３０分間撹拌して反応を行った。次に、反応液に純水２００ｍＬを加えて反応性生物を析出させ、濾過を行って分離した。得られた固形分を洗浄、乾燥し、下記式で表される化合物（Ｍｅ－ＸＢｉＮ－１）２．２ｇを得た。

[0506] [化218]



（Ｍｅ－ＸＢｉＮ－１）

[0507] ［ＸＢｉＮ－１の合成］

撹拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積５００ｍＬの容器に、Ｍｅ－ＸＢｉＮ－１を１５ｇ（２９ｍｍｏｌ）と、ピリジン塩酸塩（関東化学製）８０ｇを加え、１９０℃で溶融後、２時間撹拌し反応した。反応終了後、９０℃に冷却し、９０℃の純水を１６０ｍＬ加え結晶を析出させた。結晶を酢酸エチル／純水＝２５０ｍＬ／１００ｍＬで洗浄し、次いで酢酸エチル１００ｍＬに溶解後、酢酸エチル／ヘキサン＝１５０ｍＬ／１５０ｍＬを加えて結晶を得た。得られた結晶を分離、乾燥し、下記式で表される化合物（ＸｂｉＮ－１）１３ｇを得た。

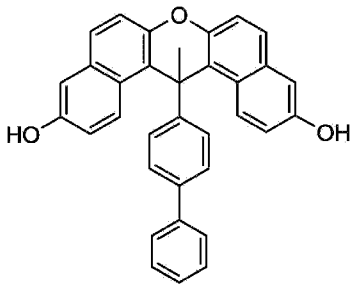
得られた化合物（ＸｂｉＮ－１）について、前記方法により分子量を測定した結果、４８０であった。また、炭素濃度は８５．０質量％、酸素濃度は１０．０質量％であった。

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（ＸＢｉＮ－１）の化学構造を有することを確認した。

δ（ｐｐｍ）９．２（２Ｈ，Ｏ－Ｈ）、６．８～７．９（１９Ｈ，Ｐｈ－Ｈ）、２．５（３Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0508]

[化219]



（ＸＢｉＮ－１）

[0509] （合成実施例１２～１３）

合成実施例１１において原料である２，６－ジヒドロキシナフタレン及び４－ビフェニルアルデヒドを下記表３のように変更した以外は合成実施例１１と同様にして、各目的物を得た。

また、合成実施例１２～１３にて得られた化合物についてそれぞれ、^{1}Ｈ－ＮＭＲで同定した。結果を表４に示す。

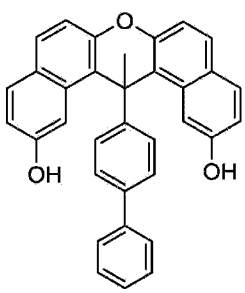
[0510] [表3]

合成実施例	原料1	原料2	生成物
11	2,6-ジヒドロキシナフタレン	4-ビフェニルアルデヒド	XBiN-1
12	2,7-ジヒドロキシナフタレン	4-ビフェニルアルデヒド	XBiN-2
13	2,6-ジヒドロキシナフタレン	4-シクロヘキシルベンズアルデヒド	XBiN-3

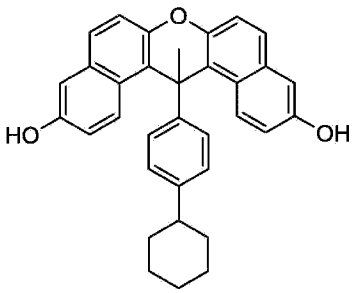
[0511] [表4]

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

[0512] [化220]



（ＸＢｉＮ－２）



（ＸＢｉＮ－３）

[0513] （合成実施例１４～１５）

合成実施例１において、原料である２－ナフトール及び４－アセチルビフェニルを下記表５のように変更し、水１．５ｍＬ、ドデシルメルカプタン７３ｍｇ（０．３５ｍｍｏｌ）、３７％塩酸２．３ｇ（２２ｍｍｏｌ）を加え、反応温度を５５℃に変更した以外は合成実施例１と同様にして、各目的物を得た。

また、合成実施例１４～１５にて得られた化合物についてそれぞれ、^{1}Ｈ－ＮＭＲで同定した。結果を表６に示す。

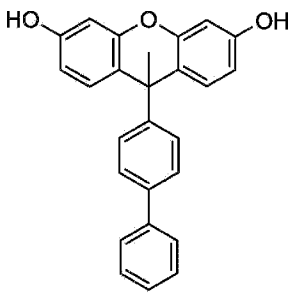
[0514] [表5]

合成実施例	原料1	原料2	生成物
1	2-ナフトール	4-アセチルビフェニル	BiN-1
14	レゾルシノール	4-アセチルビフェニル	P-3
15	レゾルシノール	4'-シクロヘキシルアセトフェノン	P-4

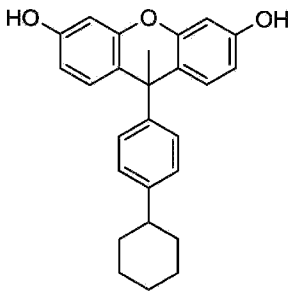
[0515] [表6]

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

[0516] [化221]



（Ｐ－３）



（Ｐ－４）

[0517] （合成例１）

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積１０Ｌの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、１，５－ジメチルナフタレン１．０９ｋｇ（７ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）、４０質量％ホルマリン水溶液２．１ｋｇ（ホルムアルデヒドとして２８ｍｏｌ、三菱ガス化学（株）製）及び９８質量％硫酸（関東化学(株)製）０．９７ｍＬを仕込み、常圧下、１００℃で還流させながら７時間反応させた

。その後、希釈溶媒としてエチルベンゼン（和光純薬工業（株）製試薬特級）１．８ｋｇを反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の１，５－ジメチルナフタレンを減圧下で留去することにより、淡褐色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂１．２５ｋｇを得た。

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒドの分子量は、Ｍｎ：５６２、であった。

[0518] 続いて、ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積０．５Ｌの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上述のようにして得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂１００ｇ（０．５１ｍｏｌ）とパラトルエンスルホン酸０．０５ｇとを仕込み、１９０℃まで昇温させて２時間加熱した後、攪拌した。その後さらに、１－ナフトール５２．０ｇ（０．３６ｍｏｌ）を加え、さらに２２０℃まで昇温させて２時間反応させた。溶剤希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で除去することにより、黒褐色固体の変性樹脂（ＣＲ－１）１２６．１ｇを得た。

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

[0519] ［実施例１～１５、比較例１］

前記ＢｉＮ－１、ＢｉＰ－１、ＢｉＮ－２、ＢｉＮ－３、ＢｉＮ－４、ＢｉＰ－２、ＢｉＰ－３、ＢｉＰ－４、Ｐ－１、Ｐ－２、ＸＢｉＮ－１、ＸＢｉＮ－２、ＸＢｉＮ－３、Ｐ－３、Ｐ－４、ＣＲ－１につき、溶解度試験を行った。結果を第１表に示す。

また、表１に示す組成のリソグラフィー用下層膜形成材料を各々調製した。次に、これらのリソグラフィー用下層膜形成材料をシリコン基板上に回転塗布し、その後、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で１２０秒間ベークして、膜厚２００ｎｍの下層膜を各々作製した。酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については次のものを用いた。

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

架橋剤：三和ケミカル社製　ニカラックＭＸ２７０（ニカラック）

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

ノボラック：群栄化学社製　ＰＳＭ４３５７

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

[0520] ［エッチング試験］

エッチング装置：サムコインターナショナル社製　ＲＩＥ－１０ＮＲ

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：２ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：CF_4ガス流量：O_2ガス流量＝５０：５：５（ｓｃｃｍ）

［エッチング耐性の評価］

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。

まず、実施例１において用いる化合物（ＢｉＮ－１）に代えてノボラック（群栄化学社製　ＰＳＭ４３５７）を用いること以外は、実施例１と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜を対象として、上述のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

次に、実施例１及び比較例１の下層膜を対象として、前記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。

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

［評価基準］

Ｓ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－１５％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、－１５％～－１０％未満

Ｂ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、－１０％～＋５％

Ｃ：ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、＋５％超

[0521] [表7]

	下層膜形成材料（質量部）	溶媒（質量部）	酸発生剤（質量部）	架橋剤（質量部）	溶解性評価	エッチング耐性の評価
実施例1	BiN－1（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例2	BiP－1（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例3	BiN－2（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例4	BiN－3（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例5	BiN－4（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例6	BiP－2（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例7	BiP－3（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	S
実施例8	BiP－4（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	S
実施例9	P－1（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例10	P－2（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	A
実施例11	XBiN－1（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	S
実施例12	XBiN－2（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	S
実施例13	XBiN－3（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	S
実施例14	P－3（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	B
実施例15	P－4（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	B
比較例1	CR－1（10）	PGMEA（90）	DTDPI（0.5）	ニカラック（0.5）	A	C

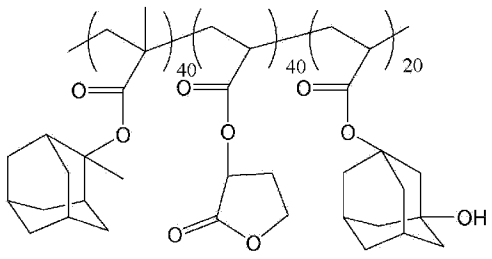
[0522] ［実施例１６～３０］

次に、ＢｉＮ－１、ＢｉＰ－１、ＢｉＮ－２、ＢｉＮ－３、ＢｉＮ－４、

ＢｉＰ－２、ＢｉＰ－３、ＢｉＰ－４、Ｐ－１、Ｐ－２、ＸＢｉＮ－１、ＸＢｉＮ－２、ＸＢｉＮ－３、Ｐ－３又は、Ｐ－４を含むリソグラフィー用下層膜形成材料の各溶液を膜厚３００ｎｍのSiO_2基板上に塗布して、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で１２０秒間ベークすることにより、膜厚７０ｎｍの下層膜を形成した。この下層膜上に、ＡｒＦ用レジスト溶液を塗布し、１３０℃で６０秒間ベークすることにより、膜厚１４０ｎｍのフォトレジスト層を形成した。なお、ＡｒＦレジスト溶液としては、下記式（１１）の化合物：５質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：１質量部、トリブチルアミン：２質量部、及びＰＧＭＥＡ：９２質量部を配合して調製したものを用いた。

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

[0523] [化222]



（１１）

[0524] 前記式（１１）中、４０、４０、２０とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。

[0525] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ＥＬＳ－７５００，５０ｋｅＶ）を用いて、フォトレジスト層を露光し、１１５℃で９０秒間ベーク（

ＰＥＢ）し、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液で６０秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0526] 得られた５５ｎｍＬ／Ｓ（１：１）及び８０ｎｍＬ／Ｓ（１：１）のレジストパターンの形状及び欠陥を観察した結果を、表８に示す。

[0527] ［比較例２］

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例１６と同様にして、フォトレジスト層をSiO_2基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。結果を表８に示す。

[0528] [表8]

	下層膜形成材料	解像性（nmL／S）	感度（μC／cm^2）	解像後のレジストパターン形状
実施例16	実施例1記載のもの	55	10	良好
実施例17	実施例2記載のもの	55	10	良好
実施例18	実施例3記載のもの	55	10	良好
実施例19	実施例4記載のもの	55	10	良好
実施例20	実施例5記載のもの	55	10	良好
実施例21	実施例6記載のもの	55	10	良好
実施例22	実施例7記載のもの	55	10	良好
実施例23	実施例8記載のもの	55	10	良好
実施例24	実施例9記載のもの	55	10	良好
実施例25	実施例10記載のもの	55	10	良好
実施例26	実施例11記載のもの	55	10	良好
実施例27	実施例12記載のもの	55	10	良好
実施例28	実施例13記載のもの	55	10	良好
実施例29	実施例14記載のもの	55	10	良好
実施例30	実施例15記載のもの	55	10	良好
比較例2	なし	80	26	不良

[0529] 表７から明らかなように、本実施形態の化合物であるＢｉＮ－１、ＢｉＰ

－１、ＢｉＮ－２、ＢｉＮ－３、ＢｉＮ－４、ＢｉＰ－２、ＢｉＰ－３、ＢｉＰ－４、Ｐ－１、Ｐ－２、ＸＢｉＮ－１、ＸＢｉＮ－２、ＸＢｉＮ－３、Ｐ－３、Ｐ－４を用いた実施例１～１５では、溶解度及びエッチング耐性のいずれの点でも良好であることが確認された。一方、ＣＲ－１（フェノール変性ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂）を用いた比較例１では、エッチング耐性が不良であった。

また、実施例１６～３０では、現像後のレジストパターン形状が良好であり、欠陥も見られないことが確認された。下層膜の形成を省略した比較例２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。

現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例１６～３０において用いた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。

[0530] ［実施例３１～４５］

実施例１～１５のリソグラフィー用下層膜形成材料の溶液を膜厚３００ｎｍのＳｉO_2基板上に塗布して、２４０℃で６０秒間、さらに４００℃で１２０秒間ベークすることにより、膜厚８０ｎｍ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。

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、５５ｎｍＬ／Ｓ（１：１）のポジ型のレジストパターンを得た。

その後、サムコインターナショナル社製　ＲＩＥ－１０ＮＲを用いて、得

られたレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜（ＳＯＧ）のドライエッチング加工を行い、続いて、得られた珪素含有中間層膜パターンをマスクにした下層膜のドライエッチング加工と、得られた下層膜パターンをマスクにしたSiO_2膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0531] 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：CF_4ガス流量：O_2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：CF_4ガス流量：O_2ガス流量＝５０：５：５（ｓｃｃｍ）

レジスト下層膜パターンのSiO_2膜へのエッチング条件

出力：５０Ｗ

圧力：２０Ｐａ

時間：２ｍｉｎ

エッチングガス

Ａｒガス流量：C_5F_{12}ガス流量：C_2F_6ガス流量：O_2ガス流量

＝５０：４：３：１（ｓｃｃｍ）

[0532] ［評価］

上述のようにして得られたパターン断面（エッチング後のSiO_2膜の形状

）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡（Ｓ－４８００）を用いて観察したところ、本実施形態の下層膜を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO_2膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0533] ［実施例４６～６０］

実施例１～１５のリソグラフィー用下層膜形成材料と同組成の光学部品形成組成物溶液を膜厚３００ｎｍのSiO_2基板上に塗布して、２６０℃で３００秒間ベークすることにより、膜厚１００ｎｍの光学部品形成膜を形成した。

次いで、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製　真空紫外域多入射角分光エリプソメーター（ＶＵＶ－ＶＡＳＥ）を用いて、６３３ｎｍの波長における屈折率及び透明性試験を行い、以下の基準に従って屈折率及び透明性を評価した。

[屈折率の評価基準]

Ａ：屈折率が１．６０以上

Ｃ：屈折率が１．６０未満

[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

その結果、実施例４６～６０のいずれも屈折率がＡの評価、透明性がＡの評価であり、光学部品形成組成物として有用であることが確認された。

[0534] 上述したとおり、本発明は、前記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において適宜変更を加えることが可能である。

[0535] 本実施形態の化合物及び樹脂は、安全溶媒に対する溶解性が高く、耐熱性及びエッチング耐性が良好であり、本実施形態のレジスト組成物は良好なレジストパターン形状を与える。

また、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れ

るフォトレジスト下層膜を形成するために有用な化合物、樹脂及びリソグラフィー用膜形成組成物を実現することができる。そして、このリソグラフィー用膜形成組成物は、耐熱性が高く、溶媒溶解性も高い、特定構造を有する化合物又は樹脂を用いているため、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れたレジスト及び下層膜を形成することができる。さらには、下層膜を形成した場合、レジスト層との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを形成することができる。

さらには屈折率が高く、また低温～高温処理によって着色が抑制されることから、各種光学部品形成組成物としても有用である。

したがって、本発明は、例えば、電気用絶縁材料、レジスト用樹脂、半導体用封止樹脂、プリント配線板用接着剤、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載される電気用積層板、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載されるプリプレグのマトリックス樹脂、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、半導体用のコーティング剤、半導体用のレジスト用樹脂、下層膜形成用樹脂、フィルム状、シート状で使われるほか、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、感光性光導波路等の光学部品等において、広く且つ有効に利用可能である。

特に、本発明はリソグラフィー用レジスト、リソグラフィー用下層膜及び多層レジスト用下層膜及び光学部品の分野において、特に有効に利用可能である。

[0536] ２０１５年１２月２５日に出願された日本国特許出願２０１５－２５４４３３号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

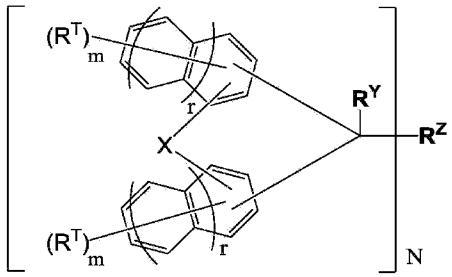
また、明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々

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

請求の範囲

[請求項1] 下記式（０）で表される、化合物。

[化1]



（０）

（式（０）中、R^Yは、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数６～３０のアリール基であり、

R^Zは、炭素数１～６０のＮ価の基又は単結合であり、

R^Tは、各々独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～４０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～３０のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、前記アルキル基、前記アルケニル基及び前記アリール基は、エーテル結合、ケトン結合又はエステル結合を含んでいてもよく、ここで、R^Tの少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

ｍは、各々独立して０～９の整数であり、ここで、ｍの少なくとも１つは１～９の整数であり、

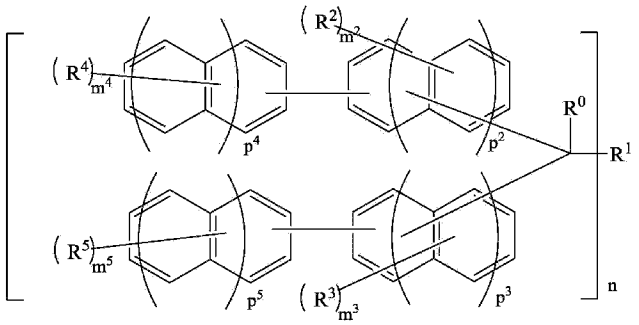
Ｎは、１～４の整数であり、ここで、Ｎが２以上の整数の場合、Ｎ個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

ｒは、各々独立して０～２の整数である。）

[請求項2] 前記式（０）で表される化合物が下記式（１）で表される化合物で

ある、請求項１に記載の化合物。

[化2]



（１）

（式（１）中、Ｒ^{0}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、

Ｒ^{1}は、炭素数１～６０のｎ価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ｍ^{2}及びｍ^{3}は、各々独立して、０～８の整数であり、

ｍ^{4}及びｍ^{5}は、各々独立して、０～９の整数であり、

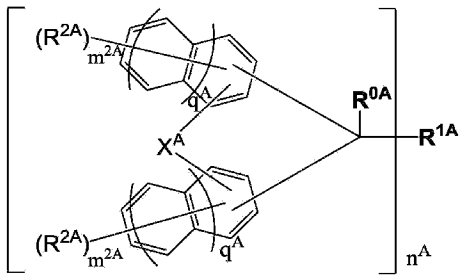
但し、ｍ^{2}、ｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は同時に０となることはなく、

ｎは前記Ｎと同義であり、ここで、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いてもよく、

ｐ^{2}～ｐ^{5}は、前記ｒと同義である。）

[請求項3] 前記式（０）で表される化合物が下記式（２）で表される化合物である、請求項１に記載の化合物。

[化3]



（２）

（式（２）中、Ｒ^{0A}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、

Ｒ^{1A}は、炭素数１～６０のｎ^{A}価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2A}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、Ｒ^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ｎ^{A}は、前記Ｎと同義であり、ここで、ｎ^{A}が２以上の整数の場合、ｎ^{A}個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

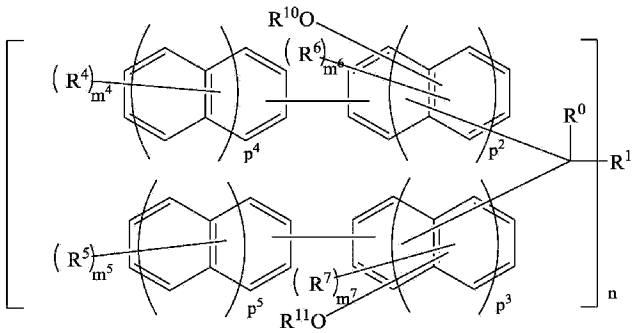
Ｘ^{A}は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

ｍ^{2A}は、各々独立して、０～７の整数であり、但し、少なくとも１つのｍ^{2A}は１～７の整数であり、

ｑ^{A}は、各々独立して、０又は１である。）

[請求項4]　前記式（１）で表される化合物が下記式（１－１）で表される化合物である、請求項２に記載の化合物。

[化4]



（１－１）

（式（１－１）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は、前記と同義であり、

Ｒ^{6}～Ｒ^{7}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、チオール基であり、

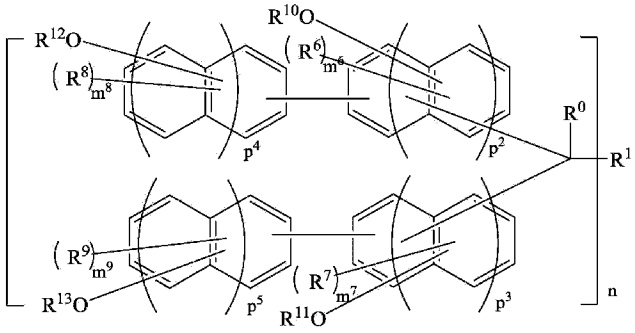
Ｒ^{10}～Ｒ^{11}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

ｍ^{6}及びｍ^{7}は、各々独立して、０～７の整数であり、

但し、ｍ^{4}、ｍ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は同時に０となることはない。）

[請求項5] 前記式（１－１）で表される化合物が下記式（１－２）で表される化合物である、請求項４に記載の化合物。

[化5]



（１－２）

（式（１－２）中、Ｒ^{0}、Ｒ^{1}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、ｎ、ｐ^{2}～ｐ^{5}、ｍ^{6}及びｍ^{7}は、前記と同義であり、

R^8～R^9は、前記R^6～R^7と同義であり、

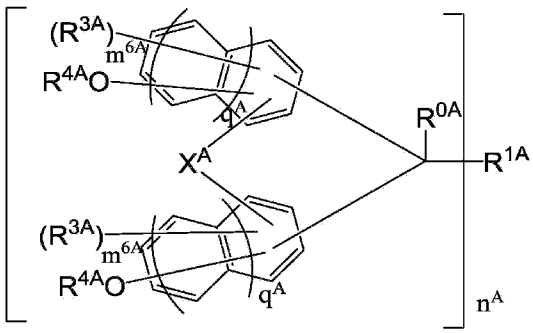
R^{12}～R^{13}は、前記R^{10}～R^{11}と同義であり、

m^8及びm^9は、各々独立して、０～８の整数であり、

但し、m^6、m^7、m^8及びm^9は同時に０となることはない。）

[請求項6] 前記式（２）で表される化合物が下記式（２－１）で表される化合物である、請求項３に記載の化合物。

[化6]



（２－１）

（式（２－１）中、R^{0A}、R^{1A}、n^A、q^A及びX^A、は、前記式（２）で説明したものと同義である。

R^{3A}は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数２～３０のアルケニル基であり、

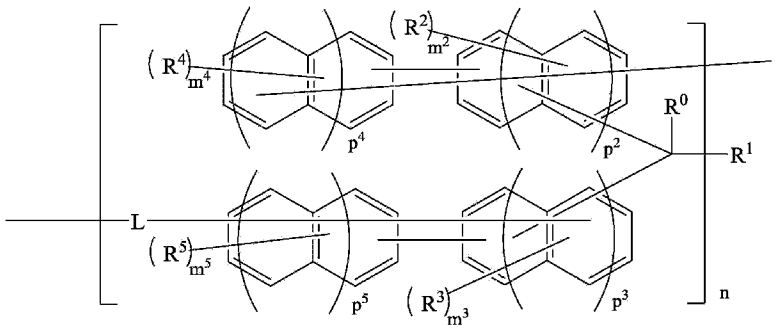
R^{4A}は、各々独立して、水素原子又は酸解離性基であり、

m^{6A}は、各々独立して、０～５の整数である。）

[請求項7] 請求項１に記載の化合物をモノマーとして得られる、樹脂。

[請求項8] 下記式（３）で表される構造を有する、請求項７に記載の樹脂。

[化7]



（３）

（式（３）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合であり、

Ｒ^{0}は、前記Ｒ^{Y}と同義であり、

Ｒ^{1}は、炭素数１～６０のｎ価の基又は単結合であり、

Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

ｍ^{2}及びｍ^{3}は、各々独立して、０～８の整数であり、

ｍ^{4}及びｍ^{5}は、各々独立して、０～９の整数であり、

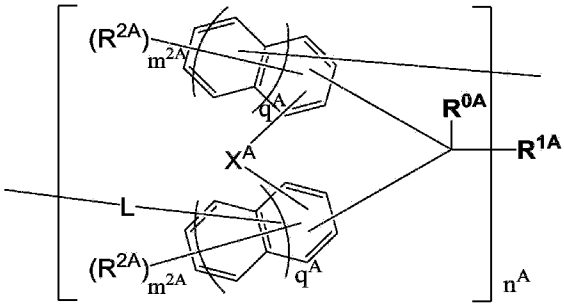
但し、ｍ^{2}、ｍ^{3}、ｍ^{4}及びｍ^{5}は同時に０となることはなく、

ｎは前記Ｎと同義であり、ここで、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いてもよく、

ｐ^{2}～ｐ^{5}は、前記ｒと同義である。）

[請求項9] 下記式（４）で表される構造を有する、請求項７に記載の樹脂。

[化8]



（４）

（式（４）中、Ｌは、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は単結合であり、

R^{0A}は、前記R^{Y}と同義であり、

R^{1A}は、炭素数１～６０のn^{A}価の基又は単結合であり、

R^{2A}は、各々独立して、炭素数１～３０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のアルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、ここで、R^{2A}の少なくとも１つは水酸基又は水酸基の水素原子が酸解離性基で置換された基であり、

n^{A}は、前記Ｎと同義であり、ここで、n^{A}が２以上の整数の場合、n^{A}個の［　］内の構造式は同一であっても異なっていてもよく、

X^{A}は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを表し、

m^{2A}は、各々独立して、０～７の整数であり、但し、少なくとも１つのm^{2A}は１～６の整数であり、

q^{A}は、各々独立して、０又は１である。）

[請求項10] 請求項１～６のいずれかに記載の化合物及び請求項７～９のいずれかに記載の樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有する、組成物。

[請求項11] 溶媒をさらに含有する、請求項１０に記載の組成物。

[請求項12] 酸発生剤をさらに含有する、請求項１０又は１１に記載の組成物。

[請求項13] 酸架橋剤をさらに含有する、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項14] リソグラフィー用膜形成に用いられる、請求項１０～１３のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項15] 光学部品形成に用いられる、請求項１０～１３のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項16] 基板上に、請求項１４に記載の組成物を用いてフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項17] 基板上に、請求項１４に記載の組成物を用いて下層膜を形成し、前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項18] 基板上に、請求項１４に記載の組成物を用いて下層膜を形成し、前記下層膜上に、レジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成し、前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトレジスト層を形成した後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成し、その後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることにより基板にパターンを形成する工程を含む、回路パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G8/02(2006.01)i, *C07C39/14*(2006.01)i, *C07C39/15*(2006.01)i, *G02B1/04*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i, *G03F7/26*(2006.01)i
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)
C08G8/02, C07C39/14, C07C39/15, G02B1/04, 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
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-206371 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraph [0057] (Family: none)	1-6,10-12,14-16 7-9,13,17-18
X A	WO 2014/030579 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims & US 2015/0184018 A1 claims & CN 104541205 A	1-15,17-18 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2017 (13.02.17)	21 February 2017 (21.02.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-106263 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 June 2014 (09.06.2014), claims; paragraphs [0022], [0028], [0039] (Family: none)	1-18
X A	JP 2015-514691 A (Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences), 21 May 2015 (21.05.2015), claims & US 2015/0037735 A1 claims & WO 2013/134997 A1 & CN 103304385 A	1-6,10-15 7-9,16-18
X A	JP 6-202320 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Toshiba Corp.), 22 July 1994 (22.07.1994), claims; paragraphs [0039] to [0041], [0046] (Family: none)	1-4,6,10-16 5,7-9,17-18
X A	JP 2008-208312 A (ADEKA Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims (Family: none)	1,3,6-7, 9-11,16 2,4-5,8, 12-15,17-18
A	JP 2009-173623 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), & US 2010/0047709 A1 & WO 2008/053974 A1 & EP 2080750 A1 & CN 101528653 A	1-18
A	JP 2008-145539 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 June 2008 (26.06.2008), (Family: none)	1-18
A	JP 2005-326838 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 November 2005 (24.11.2005), & US 2008/0153031 A1 & WO 2005/101127 A1 & EP 1739485 A1 & CN 1942825 A	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８８７３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G8/02, C07C39/14, C07C39/15, G02B1/04, 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-206371 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007.08.16, [特許請求の範囲],[0057] (ファミリーなし)	1-6,10-12,14-16
A		7-9,13,17-18
X	WO 2014/030579 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.02.27, 請求の範囲 & US 2015/0184018 A1,claims & CN 104541205 A	1-15,17-18
A		16
X	JP 2014-106263 A (信越化学工業株式会社) 2014.06.09, [特許請求の範囲],[0022],[0028],[0039] (ファミリーなし)	1-18

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０２．２０１７	２１．０２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４４２７
岸　智之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2015-514691 A（中国科学院化学研究所）2015.05.21, ［特許請求の範囲］& US 2015/0037735 A1,claims & WO 2013/134997 A1 & CN 103304385 A	1-6,10-15 7-9,16-18
X A	JP 6-202320 A（日本合成ゴム株式会社,株式会社東芝）1994.07.22, [特許請求の範囲],[0039]-[0041],[0046]（ファミリーなし）	1-4,6,10-16 5,7-9,17-18
X A	JP 2008-208312 A（株式会社ＡＤＥＫＡ）2008.09.11, ［特許請求の範囲］（ファミリーなし）	1,3,6-7,9-11,16 2,4-5,8,12-15,17-18
A	JP 2009-173623 A（三菱瓦斯化学株式会社）2009.08.06, & US 2010/0047709 A1 & WO 2008/053974 A1 & EP 2080750 A1 & CN 101528653 A	1-18
A	JP 2008-145539 A（三菱瓦斯化学株式会社）2008.06.26,（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2005-326838 A（三菱瓦斯化学株式会社）2005.11.24, & US 2008/0153031 A1 & WO 2005/101127 A1 & EP 1739485 A1 & CN 1942825 A	1-18