

明 細 書

発明の名称：

リソグラフィー用膜形成材料、リソグラフィー用膜形成用組成物、リソグラフィー用膜、パターン形成方法及び精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造の化合物又は樹脂を含有するリソグラフィー用膜形成材料、該材料を含むリソグラフィー用膜形成用組成物、該組成物を用いて形成されるリソグラフィー用膜、該組成物を用いるフォトリソグロストパターン形成方法、及び該材料の精製方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトリソグロスト材料を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われているが、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。現在の汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

[0003] レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源は、KrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化されている。しかしながら、レジストパターンの微細化が進むと、解像度の問題又は現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれるようになる。このような要望に対して、単にレジストの薄膜化を行うと、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってくる。

[0004] 現在、このようなプロセス用のレジスト下層膜として、種々のものが知られている。例えば、従来のエッチング速度の速いレジスト下層膜とは異なり

、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有する多層レジストプロセス用下層膜形成材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、特定の繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

[0005] 一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたCVDによって形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。

[0006] また、本発明者らは、光学特性及びエッチング耐性に優れるとともに、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構成単位を含むナフタレンホルムアルデヒド重合体及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物を提案している（例えば、特許文献4及び5参照。）。

[0007] なお、3層プロセスにおけるレジスト下層膜の形成において用いられる中間層の形成方法に関しては、例えば、シリコン窒化膜の形成方法（例えば、特許文献6参照）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（例えば、特許文献7参照）が知られている。また、3層プロセス用の中間層材料としては、シルセスキオキサンベースの珪素化合物を含む材料が知られている（例えば、特許文献8及び9参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-177668号公報
特許文献2：特開2004-271838号公報
特許文献3：特開2005-250434号公報
特許文献4：国際公開第2009/072465号パンフレット
特許文献5：国際公開第2011/034062号パンフレット
特許文献6：特開2002-334869号公報
特許文献7：国際公開第2004/066377号パンフレット
特許文献8：特開2007-226170号公報
特許文献9：特開2007-226204号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上述したように、従来数多くのリソグラフィー用下層膜形成材料が提案されているが、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが適用可能な高い溶媒溶解性を有するのみならず、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。
- [0010] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、湿式プロセスが適用可能であり、エッチング耐性が良好なリソグラフィー用膜を形成することができるリソグラフィー用膜形成材料、該材料を含有するリソグラフィー用膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

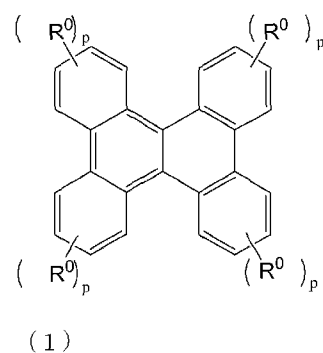
課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する化合物又は樹脂を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は次のとおりである。

[0012] [1]

下記式（１）で表される化合物を含有する、リソグラフィー用膜形成材料。

[化1]



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

[2]

前記 p の少なくとも１つが１～４の整数である、[1] に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

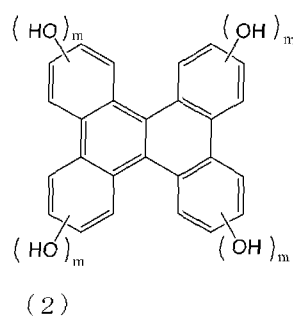
[3]

前記 R^0 の少なくとも１つが、酸素原子を含む１価の基である、[1] 又は [2] に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

[4]

前記式（１）で表される化合物が、下記式（２）で表される化合物である、[1] に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

[化2]

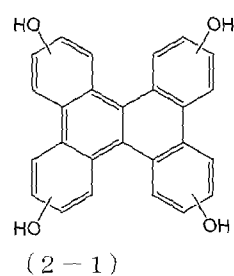


(式(2)中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。)

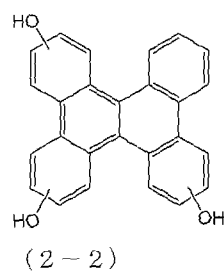
[5]

前記式(2)で表される化合物が、下記式(2-1)～(2-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、[4]に記載のリソグラフィ用膜形成材料。

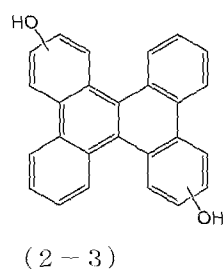
[化3]



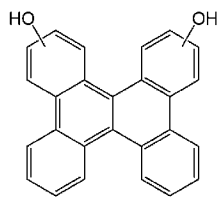
[化4]



[化5]

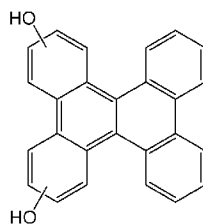


[化6]



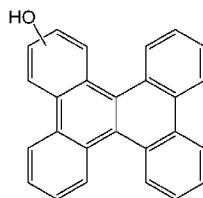
(2-4)

[化7]



(2-5)

[化8]

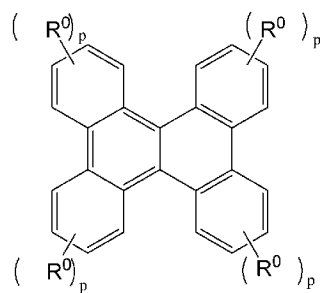


(2-6)

[6]

少なくとも下記式（１）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。

[化9]



(1)

(式(1)中、 R^o は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0～4の整数である。)

[7]

前記 p の少なくとも1つが1～4の整数である、[6]に記載の樹脂。

[8]

前記 R^o の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基である、[6]又は[7]に記載の樹脂。

[9]

前記架橋反応性のある化合物が、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、イソシアネート又は不飽和炭化水素基含有化合物である、[6]～[8]のいずれかに記載の樹脂。

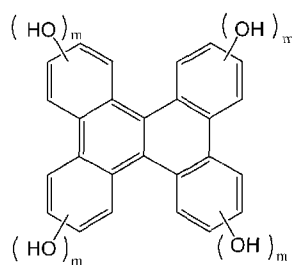
[10]

ノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[6]～[9]のいずれかに記載の樹脂。

[11]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(2)で表される化合物である、[6]～[10]のいずれかに記載の樹脂。

[化10]



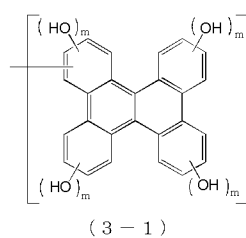
(2)

(式(2)中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。)

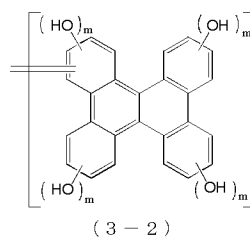
[12]

下記式(3-1)～(3-16)で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する、[6]～[11]のいずれかに記載の樹脂。

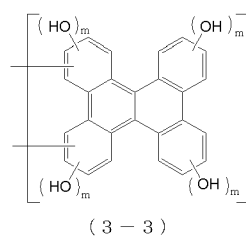
[化11]



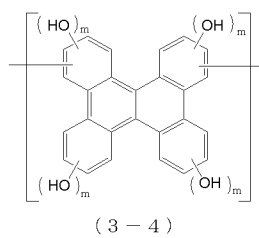
[化12]



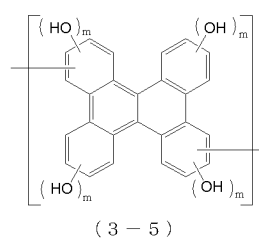
[化13]



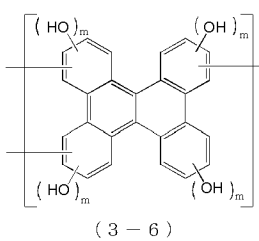
[化14]



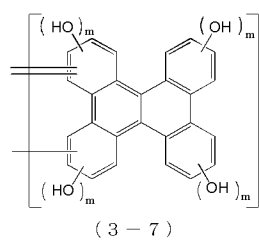
[化15]



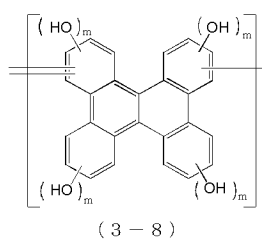
[化16]



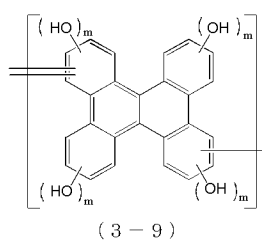
[化17]



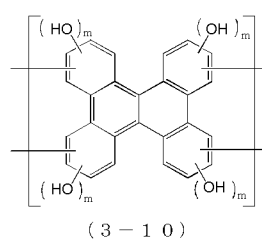
[化18]



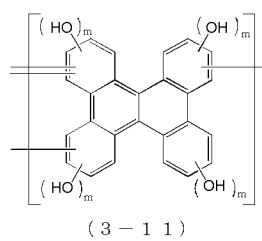
[化19]



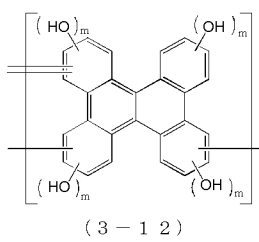
[化20]



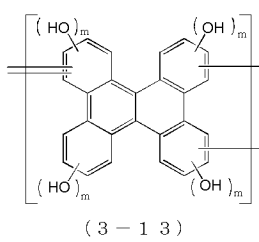
[化21]



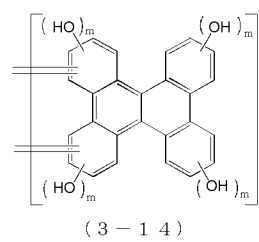
[化22]



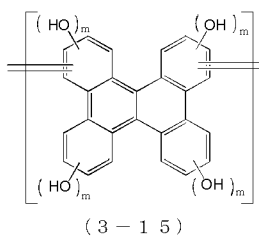
[化23]



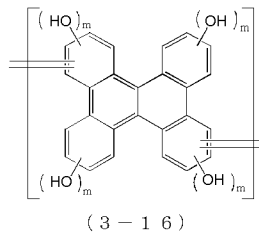
[化24]



[化25]



[化26]



(式(3-1)～(3-16)中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。)

[13]

[6]～[12]のいずれかに記載の樹脂を含有する、リソグラフィー用膜形成材料。

[14]

[1]～[5]のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成材料及び／又は[13]に記載のリソグラフィー用膜形成材料と、

有機溶媒と、

を含有する、リソグラフィー用膜形成用組成物。

[15]

酸発生剤をさらに含有する、[14]に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物。

[16]

架橋剤をさらに含有する、[14]又は[15]に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物。

[17]

[14]～[16]のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィー用膜。

[18]

基板上に、[14]～[16]のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形

成用組成物を用いて膜を形成する工程（A－1）と、

前記膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（A－2）と、

前記工程（A－2）の後、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、レジストパターン形成方法。

[19]

基板上に、[14]～[16]のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて膜を形成する工程（B－1）と、

前記膜上に、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、該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膜をエッチングし、得られた膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B－5）と、

を有する、回路パターン形成方法。

[20]

[1]～[5]，[13]のいずれかに記載のリソグラフィー用膜形成材料の精製方法であって、

水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記リソグラフィー用膜形成材料を含む溶液（A）と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む、精製方法。

発明の効果

[0013] 本発明のリソグラフィー用膜形成材料によれば、湿式プロセスを適用する

ことができ、エッチング耐性が良好なリソグラフィー用膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態（以下、本実施形態と称する）について説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

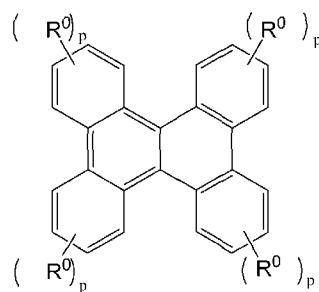
[0015] [リソグラフィー用膜]

リソグラフィー用膜とは、半導体装置の製造に用いられる波長の光に対して良好な光吸収性を示し、それ故、高い反射光防止効果を持ち、またフォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有するものである。このようなリソグラフィー用膜の用途としては、以下に限定されないが、例えば、反射防止膜と、被加工層の段差に埋込み平坦化させる膜と、レジストとインターミキシングすることなく、特に極端紫外線露光に際して好ましくない長波長側の露光光などを遮断して極端紫外線のみを選択的に透過し、また露光後に現像液で現像可能なレジスト上層膜と、フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度及び耐熱性を有するレジスト下層膜と、を含む。

[0016] [リソグラフィー用膜形成材料]

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、下記式（１）で表される化合物を含む。

[0017] [化27]



(1)

[0018] 式(1)中、R^oは各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子である。pは、各々独立して、0～4の整数である。

[0019] 上記のように構成されているため、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、湿式プロセスが適用可能であり、エッチング耐性が良好なリソグラフィー用膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。特に、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、多環芳香族構造（ジベンゾ[g, p]クリセン骨格）に由来する高い耐熱性を有し、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膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、多環芳香族構造を有しているにも関わらず、有機溶媒に対する溶解性が高く、安全溶媒に対する溶解性が高く、また製品品質の安定性が良好である。加えて、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、レジスト層やレジスト中間層膜材料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。以上のとおり、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、上記に例示した種々の用途のリソグラフィー用膜を形成する上で好ましく用いられ、とりわけ、リソグラフィー用下層膜の用途により好ましく用いられる。

[0020] ここで、酸素原子を含む1価の基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～20のアシル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基、炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基、炭素数3～20の環状アルキルオキシ基、炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基、炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基、炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～20のアシルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基、炭素数2～20の環状エーテルオキシ

基、炭素数2～20のアルコシアルキルオキシ基、グリシジルオキシ基、アリルオキシ基、（メタ）アクリル基、グリシジルアクリレート基、グリシジルメタクリレート基及び水酸基等が挙げられる。

[0021] 炭素数1～20のアシル基としては、以下に限定されないが、例えば、メタノイル基（ホルミル基）、エタノイル基（アセチル基）、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0022] 炭素数2～20のアルコシカルボニル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、プロポシカルボニル基、ブトシカルボニル基、ペンチルオシカルボニル基、ヘキシルオシカルボニル基、オクチルオシカルボニル基、デシルオシカルボニル基等が挙げられる。

[0023] 炭素数1～6の直鎖状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0024] 炭素数3～20の分岐状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

[0025] 炭素数3～20の環状アルキルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロデシルオキシ基等が挙げられる。

[0026] 炭素数2～6の直鎖状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基等が挙げられる。

[0027] 炭素数3～6の分岐状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニルオキシ基、イソブテニルオキシ基、イソペンテニルオキシ基、イソヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

- [0028] 炭素数3～10の環状アルケニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニルオキシ基、シクロブテニルオキシ基、シクロペンテニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基、シクロオクテニルオキシ基、シクロデシニルオキシ基等が挙げられる。
- [0029] 炭素数6～10のアリールオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニルオキシ基（フェノキシ基）、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。
- [0030] 炭素数1～20のアシルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。
- [0031] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ基、デシルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。
- [0032] 炭素数2～20のアルコキシカルボニルアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。
- [0033] 炭素数2～20の1-置換アルコキシメチル基としては、以下に限定されないが、例えば、1-シクロペンチルメトキシメチル基、1-シクロペンチルエトキシメチル基、1-シクロヘキシルメトキシメチル基、1-シクロヘキシルエトキシメチル基、1-シクロオクチルメトキシメチル基及び1-アダマンチルメトキシメチル基等が挙げられる。
- [0034] 炭素数2～20の環状エーテルオキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロチオピラニルオキシ基、テトラヒドロチオフラニルオキシ基、4-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基及び4-メトキシテトラヒド

ロチオピラニルオキシ基等が挙げられる。

[0035] 炭素数 2 ～ 20 のアルコキシアルキルオキシ基とは、以下に限定されないが、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシエトキシ基、フェノキシメトキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。

[0036] (メタ) アクリル基としては、以下に限定されないが、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等が挙げられる。また、グリシジルアクリレート基は、グリシジルオキシ基にアクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されず、後述の実施例における合成例 11 に示す化合物の置換基が例示される。さらに、グリシジルメタクリレート基としては、グリシジルオキシ基にメタクリル酸を反応させて得ることができるものであれば特に限定されず、後述の実施例における合成例 12 に示す化合物の置換基が例示される。

[0037] 硫黄原子を含む 1 価の基としては、以下に限定されないが、例えば、チオール基が挙げられる。硫黄原子を含む 1 価の基としては、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格を構成する炭素原子に硫黄原子が直接結合した基であることが好ましい。

[0038] 窒素原子を含む 1 価の基としては、以下に限定されないが、例えば、ニトロ基、アミノ基、ジアゾ基等が挙げられる。アミノ基としては、1 個又は 2 個の水素原子が置換されたものであってもよく、以下に限定されないが、例えば、1 個又は 2 個のグリシジル基等で置換されたものが挙げられる。窒素原子を含む 1 価の基としては、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格を構成する炭素原子に窒素原子が直接結合した基であることが好ましい。

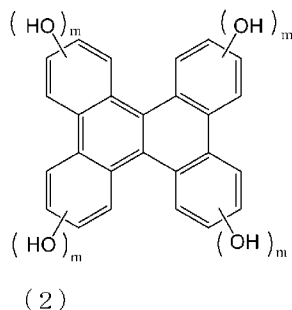
[0039] 炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 10 の環状アルキル基、炭素数 2 ～ 6 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ～ 6 の分岐状アルケニル基、炭素数 3 ～ 10 の環状アルケニル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基等が挙げられる。

- [0040] 炭素数1～6の直鎖状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0041] 炭素数3～6の分岐状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。
- [0042] 炭素数3～10の環状アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等が挙げられる。
- [0043] 炭素数2～6の直鎖状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。
- [0044] 炭素数3～6の分岐状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、イソプロペニル基、イソブテニル基、イソペンテニル基、イソヘキセニル基等が挙げられる。
- [0045] 炭素数3～10の環状アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデシニル基等が挙げられる。
- [0046] 炭素数6～10のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。
- [0047] ハロゲン原子としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- [0048] 本実施形態において、溶媒に対する溶解性の観点から、上記式（1）中の *p* の少なくとも1つが、1～4の整数であることが好ましい。
- [0049] 本実施形態において、溶媒に対する溶解性と架橋性の導入の観点から上記式（1）中の *R*⁰ の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基であることが

好ましい。

[0050] ここで、上記式（１）で表される化合物は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点から下記式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0051] [化28]

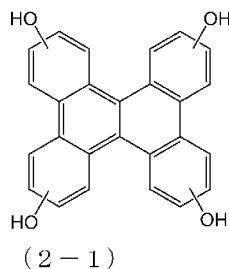


[0052] 上記式（２）中、 m は、各々独立して、 $0 \sim 4$ の整数である。ここで、少なくとも１つの m は $1 \sim 4$ の整数である。

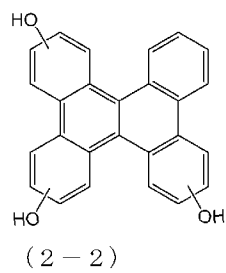
[0053] 上記式（２）で表される化合物は、比較的到低分子量ながらも、その構造の剛直さにより高い耐熱性を有するので、高温ベーク条件でも使用可能である。また、比較的到低分子量で低粘度であることから、段差を有する基板（特に、微細なスペースやホールパターン等）であっても、その段差の隅々まで均一に充填させることが容易であり、またその塗布膜の平滑性が優れ、その結果、これを用いたリソグラフィー用膜形成材料は埋め込み特性が比較的有利に高められる傾向にある。さらに、比較的に高い炭素濃度を有する化合物であることから、高いエッチング耐性をも付与される。

[0054] ここで、上記式（２）で表される化合物は、硬化性の観点から下記式（２－１）～（２－６）で表される化合物であることが好ましい。

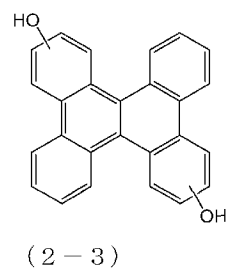
[0055] [化29]



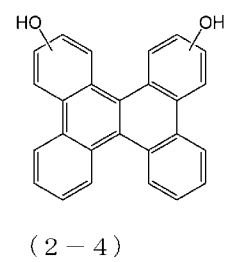
[化30]



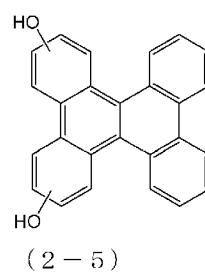
[化31]



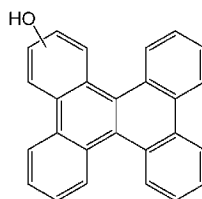
[化32]



[化33]



[化34]



(2-6)

[0056] 上記式(1)で表される化合物は、公知の方法で製造することができる。

上記方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2013-227307号公報に記載された方法が挙げられる。また、例えば、上記式(2)で表される化合物は、ジベンゾ[g,p]クリセンをスルホン化した後、得られたジベンゾ[g,p]クリセンスルホン酸塩をヒドロキシル化して得ることができる。また、アミノジベンゾ[g,p]クリセンのアミノ基をジアゾ化してジアゾニウム塩を得た後に、得られたジアゾニウム塩を分解して得ることができる。

[0057] 上記式(2)で表される化合物は、純度向上、及び残存金属量を低減するために、必要に応じて精製してもよい。また酸触媒及び助触媒が残存すると、一般に、下層膜形成用組成物の保存安定性が低下する傾向にあり、また、塩基性触媒が残存すると、一般に、下層膜形成用組成物の感度が低下する傾向にあるため、これらの触媒の残存量の低減を目的とした精製を行ってもよい。

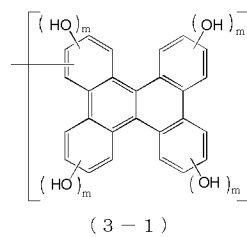
[0058] 精製は、式(2)で表される化合物が変性しない限り公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、例えば、水で洗浄する方法、酸性水溶液で洗浄する方法、塩基性水溶液で洗浄する方法、イオン交換樹脂で処理する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理する方法などが挙げられる。これら精製方法は2種以上を組み合わせる行うことが好ましい。酸性水溶液で洗浄する方法については後に詳述する。

[0059] 酸性水溶液、塩基性水溶液、イオン交換樹脂及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーは、除去すべき金属、酸性化合物及び／又は塩基性化合物の量

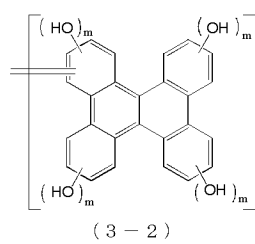
や種類、精製する式（２）で表される化合物の種類などに応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。具体的には、酸性水溶液として、濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ の塩酸、硝酸又は酢酸水溶液が、塩基性水溶液として、濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ のアンモニア水溶液が、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂（例えばオルガノ製Amberlyst 15 J-HG Dryなど）が、それぞれ例示される。

- [0060] 精製後に乾燥を行ってもよい。乾燥は公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、例えば、式（２）で表される化合物が変性しない条件で真空乾燥、熱風乾燥する方法などが挙げられる。
- [0061] また、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、少なくとも上記式（１）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を含む。
- [0062] 架橋反応性のある化合物としては、上記式（１）で表される化合物をオリゴマー化又はポリマー化し得るものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。その具体例としては、以下に限定されないが、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。
- [0063] 上記樹脂は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点からノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、（メタ）アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。
- [0064] 上記樹脂は、工業的な製造の容易さの観点から上記式（２）で表される化合物と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樹脂であることが好ましい。
- [0065] また、上記樹脂は、高耐熱性と高溶解性との兼備の観点から上記式（３－１）～（３－１６）で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造を有することが好ましい。

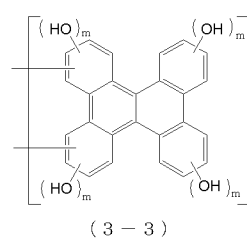
[0066] [化35]



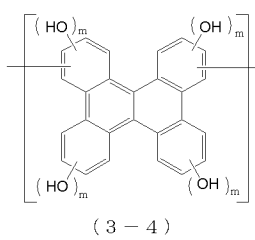
[化36]



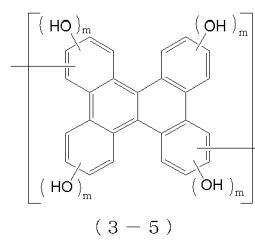
[化37]



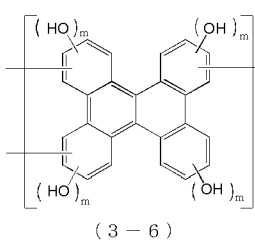
[化38]



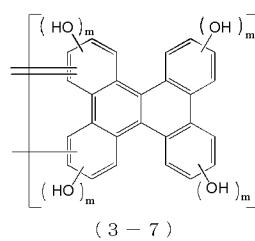
[化39]



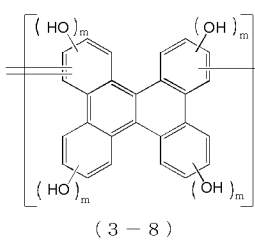
[化40]



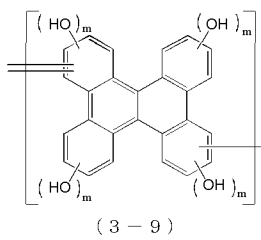
[化41]



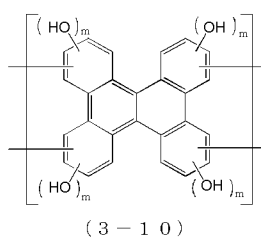
[化42]



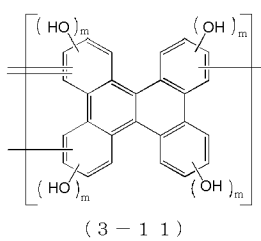
[化43]



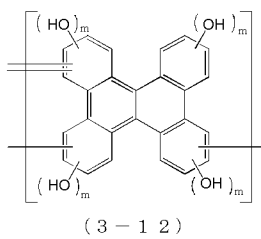
[化44]



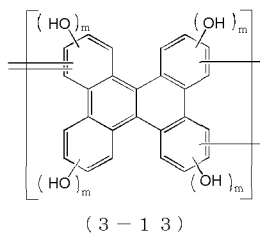
[化45]



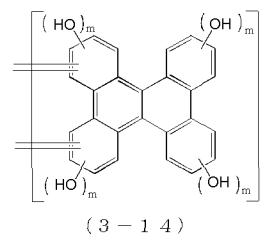
[化46]



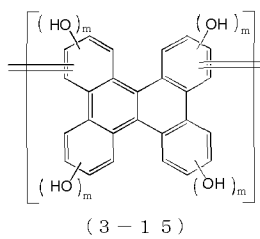
[化47]



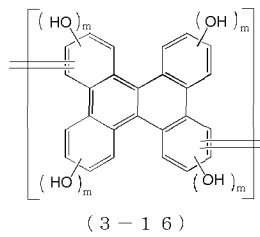
[化48]



[化49]



[化50]



[0067] 上記式 (3-1) ~ (3-16) 中、 m は、各々独立して、0~4の整数

である。ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。

[0068] 上記式(3-1)～(3-16)で表される構造を有する樹脂の具体例としては、上記式(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。

[0069] ここで、上記式(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、これらに限定されない。これらの中でも、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、これらのアルデヒド類は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記アルデヒド類の使用量は、特に限定されないが、上記式(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。

[0070] 上記式(2)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、触媒を用いることもできる。ここで使用する酸触媒については、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。このような酸触媒としては、無機酸や有機酸が広く知られており、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体

酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、製造上の観点から、有機酸及び固体酸が好ましく、入手の容易さや取り扱い易さ等の製造上の観点から、塩酸又は硫酸が好ましい。なお、酸触媒については、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0071] また、酸触媒の使用量は、使用する原料及び使用する触媒の種類、さらには反応条件などに応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応原料100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましい。なお、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ビフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役二重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類を用いなくてもよい。

[0072] 上記式(2)で表される化合物とアルデヒドとの縮合反応において、反応溶媒を用いることもできる。この重縮合における反応溶媒としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等が挙げられる。なお、上記反応溶媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの反応溶媒の使用量は、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。

[0073] 反応温度については、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、例えば、上記式(2)で表される化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、上記式(2)で表される化合物やアルデヒド類を触媒存在下で滴下

していく方法がある。

[0074] 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、1～50 mmHg程度で揮発分を除去する等の一般的手法を採ることにより、目的物であるノボラック化した樹脂を得ることができる。

[0075] ここで、上記式(3-1)～(3-16)で表される構造を有する樹脂は、上記式(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、これらに限定されない。

[0076] また、上記式(3-1)～(3-16)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、これらに限定されない。なお、上記式(3-1)～(3-16)で表される構造を有する樹脂は、上記式(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、上記式(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、上記式(2)で表される化合物と上述したフェノール

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。

[0077] 上記式（3-1）～（3-16）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（ M_w ）が500～300,000であることが好ましく、より好ましくは750～200,000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、上記式（3-1）～（3-16）で表される構造を有する樹脂は、分散度（重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n ）が1.1～7の範囲内のものが好ましい。なお、上記 M_w 、 M_n 及び分散度（ M_w/M_n ）は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0078] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（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）、及び／又は、シクロペンタノン（CPN）及び／又はシクロヘキサノン（CHN）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、及び／又は、CPN及び／又はCHN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、リソグラフィー用膜形成材料10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、リソグラフィー用膜形成材料のPGMEAに対する溶解度が「10質量％以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10質量％未満」となる場合である。

[0079] [リソグラフィー用膜形成用組成物]

本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料と有機溶媒とを含有する。

[0080] 有機溶媒としては、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（化合物及

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

[0081] 上記有機溶媒の中で、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、アニソールが好ましい。

[0082] 有機溶媒の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（化合物及び／又は樹脂）100質量部に対して、100～10,000質量部であることが好ましく、より好ましくは200～5,000質量部である。

[0083] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、本実施形態の上記リソグラフィー用膜形成材料及び有機溶媒以外に、必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、その他の成分を含んでもよい。以下、これらの任意成分について説明する。

[0084] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、インターミキシングを抑制する等の観点から、必要に応じて架橋剤を含有していてもよい。本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、メラミン化合物、グアニミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基

などの2重結合を含む化合物であって、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基を置換基（架橋性基）として有するものなどが挙げられるが、これらに限定されない。なお、これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらは添加剤として用いてもよい。なお、上記架橋性基を式（1）で表される化合物及び／又は式（3-1）～（3-16）で表される構造を有する樹脂におけるポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

[0085] メラミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。エポキシ化合物の具体例としては、以下に限定されないが、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0086] グアナミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。グリコールウリル化合物の具体例としては、以下に限定されないが、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリル

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

[0087] アルケニルエーテル基を含む化合物の具体例としては、以下に限定されないが、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

[0088] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（化合物及び／又は樹脂）100質量部に対して、5～50質量部であることが好ましく、より好ましくは10～40質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋後の膜形成性が高められる傾向にある。

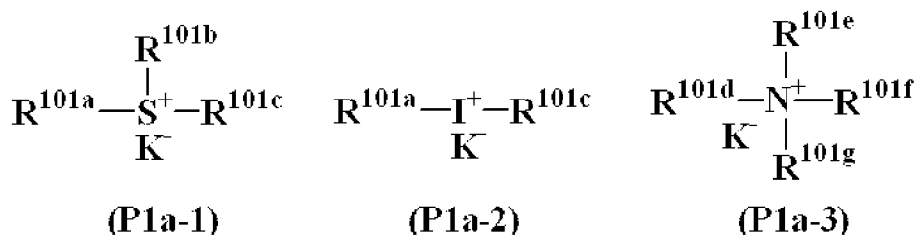
[0089] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、熱による架橋反応をさらに促進させるなどの観点から、必要に応じて酸発生剤を含有していてもよい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、光照射によって酸を発生するものなどが知られているが、いずれのものも使用することができる。

[0090] 酸発生剤としては、

- 1) 下記一般式 (P 1 a - 1)、(P 1 a - 2)、(P 1 a - 3) 又は (P 1 b) のオニウム塩、
- 2) 下記一般式 (P 2) のジアゾメタン誘導体、
- 3) 下記一般式 (P 3) のグリオキシム誘導体、
- 4) 下記一般式 (P 4) のビススルホン誘導体、
- 5) 下記一般式 (P 5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- 6) β -ケトスルホン酸誘導体、
- 7) ジスルホン誘導体、
- 8) ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- 9) スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、これらの酸発生剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0091] [化51]



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

環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は炭素数3～10のアルキレン基を示し、又は、式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。）

[0092] 上記の R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は互いに同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等や、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基；メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基；メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基；ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基；ジメトキシナフチル

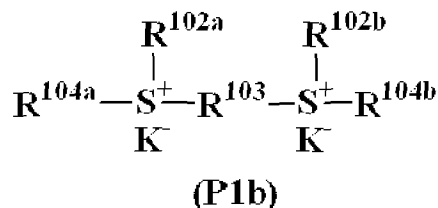
ル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリーロキシアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては、以下に限定されないが、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンス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

[0093] また、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環である場合、その複素芳香族環としては、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体

、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

[0094] 上記式（P1a-1）と式（P1a-2）のオニウム塩は、光酸発生剤及び熱酸発生剤としての機能を有する。上記式（P1a-3）のオニウム塩は、熱酸発生剤としての機能を有する。

[0095] [化52]

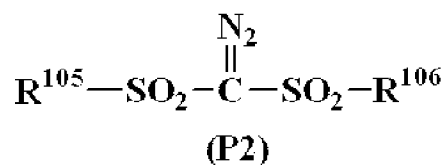


（式（P1b）中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ独立して炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ独立して炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。）

[0096] 上記 R^{102a} 、 R^{102b} の具体例としては、以下に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} の具体例としては、以下に限定されないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基

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

[0097] [化53]

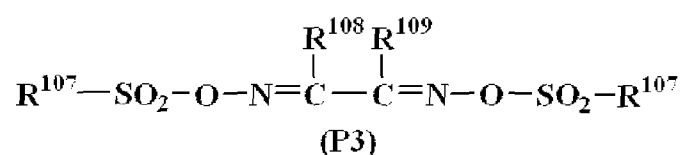


[0098] 上記式(P2)中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶はそれぞれ独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。

[0099] R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、トリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基

； 2-メチルフェニル基、 3-メチルフェニル基、 4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、 4-tert-ブチルフェニル基、 4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

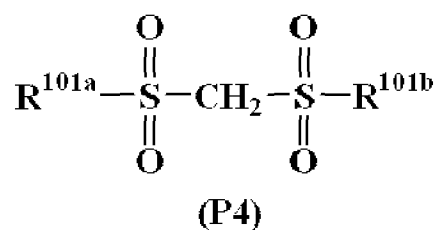
[0100] [化54]



[0101] 上記式 (P 3) 中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ独立して炭素数 1～12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基；炭素数 6～20 のアリール基若しくはハロゲン化アリール基；又は炭素数 7～12 のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数 1～6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

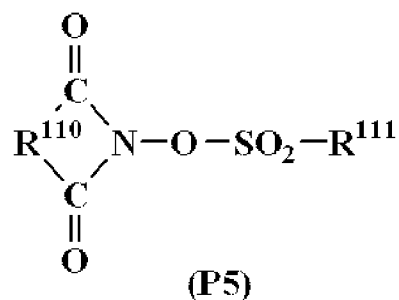
[0102] R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0103] [化55]



[0104] 上記式 (P 4) 中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。

[0105] [化56]



[0106] 上記式 (P 5) 中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0107] ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、以下に限定されないが、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。アルケニレン基としては、以下に限定されないが、例えば、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが挙げられる。アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペ

ンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

[0108] なお、さらに置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。炭素数1~4のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、トリル基、*p-tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が挙げられる。炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

[0109] 酸発生剤の具体例としては、以下に限定されないが、トリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオ

ロブタンスルホン酸テトラ n -ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタン
スルホン酸テトラフェニルアンモニウム、 p -トルエンスルホン酸テトラメチ
ルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、
トリフルオロメタンスルホン酸 (p - $t e r t$ -ブトキシフェニル) フェニ
ルヨードニウム、 p -トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、 p -ト
ルエンスルホン酸 (p - $t e r t$ -ブトキシフェニル) フェニルヨードニウ
ム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオ
ロメタンスルホン酸 (p - $t e r t$ -ブトキシフェニル) ジフェニルスルホ
ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p - $t e r t$ -ブトキシフェ
ニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p -
 $t e r t$ -ブトキシフェニル) スルホニウム、 p -トルエンスルホン酸トリ
フェニルスルホニウム、 p -トルエンスルホン酸 (p - $t e r t$ -ブトキシ
フェニル) ジフェニルスルホニウム、 p -トルエンスルホン酸ビス (p - t
 $e r t$ -ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、 p -トルエンスルホン
酸トリス (p - $t e r t$ -ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロ
ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニ
ルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、
 p -トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスル
ホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、
 p -トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル
) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニ
ウム、 p -トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオ
ロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、 p -トルエン
スルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス
ルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロ
ヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロ
メタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル)
スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキソシクロペンチル) スルホ

ニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩；ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ビス-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグ

リオキシム、ビスー（tert-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（ベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（p-フルオロベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（p-tert-ブチルベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（キシレンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビスー（カンファースルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体；ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トールエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体；2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トールエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トールエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体；ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体、p-トールエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トールエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体；1,2,3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（p-トールエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体；N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トールエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ

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

これらのなかでも、特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p*-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (*p*-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸 (*p*-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス (*p*-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホ

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

[0110] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（化合物及び／又は樹脂）100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～40質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、酸発生量が多くなって架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にある。

[0111] さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、保存安定性を向上させる等の観点から、塩基性化合物を含有していてもよい。

[0112] 塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0113] 具体的には、第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*s*

e cーブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'ーテトラメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。

[0114] また、混成アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が挙げられる。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、アニリン誘導体（例えばアニリン、Nーメチルアニリン、Nーエチルアニリン、Nープロピルアニリン、N, Nージメチルアニリン、2ーメチルアニリン、3ーメチルアニリン、4ーメチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2ーニトロアニリン、3ーニトロアニリン、4ーニトロアニリン、2, 4ージニトロアニリン、2, 6ージニトロアニリン、3, 5ージニトロアニリン、N, Nージメチルトルイジン等）、ジフェニル（pートリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2Hーピロール、1ーメチルピロール、2, 4ージメチルピロール、2, 5ージメチルピロール、Nーメチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、4ーメチルー2ーフェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2ーメチルー1ーピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、Nーメチルピロリジン、ピロリジノン、Nーメチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4ー

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

[0115] さらに、カルボキシ基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が挙げられる。スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、

トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が挙げられる。アミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が挙げられる。イミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、フタルイミド、スクシンイミド、マレイミド等が挙げられる。

[0116] 本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料（化合物及び／又は樹脂）100質量部に対して、0.001～2質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01～1質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、架橋反応を過度に損なうことなく保存安定性が高められる傾向にある。

[0117] また、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物は、熱硬化性の付与や吸光度をコントロールする目的で、他の樹脂及び／又は化合物を含有していてもよい。このような他の樹脂及び／又は化合物としては、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

脂、ポリヒドロキシスチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、（メタ）アクリレート、ジメタクリレート、トリメタクリレート、テトラメタクリレート、ビニルナフタレン、ポリアセナフチレンなどのナフタレン環、フェナントレンキノン、フルオレンなどのビフェニル環、チオフェン、インデンなどのヘテロ原子を有する複素環を含む樹脂や芳香族環を含まない樹脂；ロジン系樹脂、シクロデキストリン、アダマンタン（ポリ）オール、トリシクロデカン（ポリ）オール及びそれらの誘導体等の脂環構造を含む樹脂又は化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、本実施形態のリソグラフィ用膜形成用組成物は、公知の添加剤を含有していてもよい。公知の添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、着色剤、ノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0118] [リソグラフィ用下層膜及びパターンの形成方法]

本実施形態のリソグラフィ用膜は、本実施形態のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて形成される。

[0119] また、本実施形態のレジストパターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて膜を形成する工程（A-1）と、前記膜上に、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。

[0120] さらに、本実施形態の回路パターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィ用膜形成用組成物を用いて膜を形成する工程（B-1）と、前記膜上に、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膜をエッチングし、得られた膜パターンをエ

ッティ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。

[0121] 本実施形態のリソグラフィー用膜は、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用膜形成用組成物をスピ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、リソグラフィー用膜を形成することができる。

[0122] リソグラフィー用膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～450℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒の範囲内であることが好ましい。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、30～20,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは50～15,000nmである。

[0123] 基板上にリソグラフィー用膜を作製した後、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。

[0124] 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。

[0125] 3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、193nm露光用プロセスにおいて、下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を0.5%以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基を導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

[0126] 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。

[0127] さらに、本実施形態のリソグラフィー用膜は、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。本実施形態のリソグラフィー用膜は、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。

[0128] 上記フォトリソレジスト材料によりレジスト層を形成する場合においては、上記リソグラフィー用膜を形成する場合と同様に、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピンコート法などで塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、80～180℃で10～300秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク（PE

B)、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に限定されないが、一般的には、30～500 nmが好ましく、より好ましくは50～400 nmである。

[0129] また、露光光は、使用するフォトリソ材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長300 nm以下の高エネルギー線、具体的には248 nm、193 nm、157 nmのエキシマレーザー、3～20 nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

[0130] 上記の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態のリソグラフィ用膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態のリソグラフィ用膜を用いることで、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。

[0131] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0132] 一方、3層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上記の2層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、3層プロセスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、リソグラフィ用膜の加工を行うことができる。

[0133] 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、CV

D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。

[0134] 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。

[0135] 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SiO₂、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。

[0136] 本実施形態のリソグラフィー用膜は、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、SiO₂、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、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのスト

ッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、50～10,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは75～5,000nmである。

[0137] [リソグラフィー用膜形成材料の精製方法]

本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料の精製方法は、水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記リソグラフィー用下層膜形成材料を含む溶液（A）と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む。より詳細には、本実施形態においては、上述した本実施形態に用いる化合物又は樹脂を水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させ、その溶液を酸性水溶液と接触させ抽出処理を行うことにより、該化合物又は該樹脂と有機溶媒を含む溶液（A）に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相を分離して精製することができる。本実施形態に係るリソグラフィー用膜形成材料の精製方法により、本実施形態のリソグラフィー用膜形成材料中の種々の金属の含有量を著しく低減させることができる。

[0138] 本実施形態において、水と任意に混和しない有機溶媒とは、室温下における水への溶解度が30%未満である有機溶媒を意味する。なお、上記溶解度は20%未満であることが好ましく、より好ましくは10%未満である。本実施形態で使用される水と任意に混和しない有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する有機溶媒の量は、使用する化合物又は樹脂に対して、通常1～100質量倍程度使用される。

[0139] 使用される溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテ

ート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0140] 本実施形態で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、乳酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、硫酸、硝酸、及び酢酸、乳酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液が好ましく、硫酸、乳酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がより好ましく、乳酸の水溶液がさらに好ましい。乳酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より効果的に金属を除去できる傾向にあるものと考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等を用いることが好ましい。

[0141] 本実施形態で使用する酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、使用する化合物又は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。

[0142] 本実施形態で使用する酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出回数を低減する観点及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。水溶液の使用量は、通常、使用する化合物又は樹脂の溶液に対して10～200質量%であり、好ましくは20～100質量%である。

[0143] 本実施形態では上記のような酸性の水溶液と、上記下層膜形成材料（化合物又は樹脂）及び水と任意に混和しない有機溶媒を含む溶液（A）とを接触させることにより金属分を抽出することができる。

[0144] 抽出処理を行う際の温度は通常、20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、使用する化合物又は樹脂と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。また本操作により、溶液の酸性度が低下し、使用する化合物又は樹脂の変質を抑制することができる。

[0145] 得られる混合物は、使用する化合物又は樹脂、及び有機溶媒を含む溶液相と、水相とに分離するのでデカンテーション等により、有機溶媒を含む溶液を回収する。静置する時間は特に限定されないが、有機溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分以上であり、好ましくは10分以上であり、より好ましくは30分以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0146] 本実施形態において、溶液（A）と酸性の水溶液とを接触させて抽出する工程の後、さらに水による抽出処理を行う工程を含むものとするのが好ましい。すなわち、酸性の水溶液を用いて上記抽出処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された溶液（A）を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。上記の水による抽出処理は、例えば、攪拌等により、よ

く混合させたあと、静置することにより行われる。そして得られる溶液は、化合物又は樹脂と有機溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するため、デカンテーション等により溶液相を回収する。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等であることが好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に限定されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

[0147] こうして得られた、化合物又は樹脂と有機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、必要により有機溶媒を加え、化合物又は樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0148] 得られた有機溶媒を含む溶液から、化合物又は樹脂を単離する方法としては、例えば、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理をさらに行うことができる。

実施例

[0149] 以下、本実施形態を合成例及び実施例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

[0150] [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/MA
LDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

[ポリスチレン換算分子量]

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

n) を求めた。

装置：Shodex GPC-101 型（昭和電工(株)製）

カラム：KF-80M×3

溶離液：THF 1 mL/min

温度：40℃

[熱分解温度 (T_g)]

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6000 DSC 装置を使用し、試料約 5 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (30 mL/min) 気流中昇温速度 10℃/min で 500℃まで昇温した。その際、ベースラインに減少部分が現れる温度を熱分解温度 (T_g) とした。

[溶解度]

23℃にて、化合物の 1-メトキシ-2-プロパノール (PGME)、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)、シクロペンタノン (CPN) 及びシクロヘキサノン (CHN) に対する溶解量を測定し、その結果を以下の基準で評価した。

評価 A：10 質量%以上

評価 B：10 質量%未満

[0151] (合成例 1) ジベンゾクリセン (DBC) の合成

特開 2013-227307 号公報における実施例 1 の記載に基づき、合成することによりジベンゾ [g, p] クリセン (DBC) 6.8 g を褐色粉状固体として得た。液体クロマトグラフ分析の結果、得られた固体の純度は 99.8% であった。

[0152] 熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (DBC) の 15% 熱減量温度は 400℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

CPN 及び CHN への溶解性を評価した結果、10 質量%以上 (評価 A) であり、化合物 (DBC) は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物 (DBC) は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加

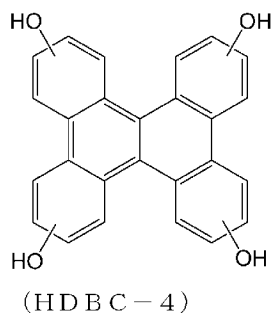
エプロセスで洗浄や溶媒として使用されるCPN及びCHNにも十分適用できるものと評価された。

[0153] (合成例2) ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC) の合成

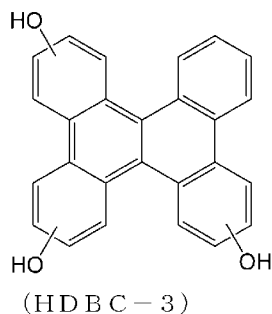
特開2013-227307号公報における実施例7の記載に基づき、同スケールにてジベンゾ[g,p]クリセンをスルホン化した後、得られたジベンゾ[g,p]クリセンスルホン酸塩をヒドロキシル化することにより、ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC) 1.6gを褐色粉状固体として得た。

液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS分析) の結果、98%は4置換ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC-4) であり、残部は3置換ヒドロキシジベンゾクリセン (HDBC-3) であった。

[0154] [化57]



[化58]



[0155] 熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (HDBC) の15%熱減量温度は400℃以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

P G M E 及び P G M E A への溶解性を評価した結果、10質量%以上（評価A）であり、化合物（H D B C）は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物（H D B C）は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（P G M E / P G M E A 混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0156] （合成例3）R-D B C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、D B C 10g（30mmol）と、パラホルムアルデヒド0.7g（42mmol）、氷酢酸50mLとP G M E 50mLとを仕込み、95%の硫酸8mLを加えて、反応液を100℃で6時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、メタノール1000mL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、目的樹脂（R-D B C）6.4gを得た。

得られた樹脂について、前記方法によりポリスチレン換算分子量を測定した結果、 M_n : 698、 M_w : 1563、 M_w/M_n : 2.24であった。

熱重量測定（T G）の結果、得られた樹脂（R-D B C）の15%熱減量温度は400℃以上であった。高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

P G M E 及び P G M E A 溶解性は、10質量%以上（評価A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（P G M E / P G M E A 混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[0157] （製造例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28

mol、三菱ガス化学（株）製）及び98質量%硫酸（関東化学（株）製）0.97 mL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）1.8 kg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1.25 kgを得た。

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂の分子量は、 M_n : 562、 M_w : 1168、 M_w/M_n : 2.08であった。また、炭素濃度は84.2質量%、酸素濃度は8.3質量%であった。

[0158] 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0.5 Lの四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上記のようにして得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂100 g（0.51 mol）とパラトルエンスルホン酸0.05 g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52.0 g（0.36 mol）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）126.1 gを得た。

得られた樹脂（CR-1）は、 M_n : 885、 M_w : 2220、 M_w/M_n : 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。

PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上（評価A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME/PGMEA混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

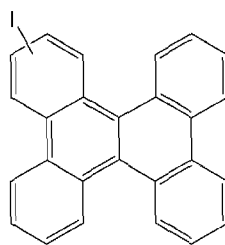
[0159] （合成例4）ヨードジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307の記載に基づき、メカニカル攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量5 Lの四つ口フラスコに、合成例1で得られたDBC

30 g (0.0913 mol) と、クロロホルム 900 g (和光純薬工業株式会社製) と、を仕込み、室温で攪拌して DBC をクロロホルム中に溶解した。氷塩浴 (−5℃) を用いて 2℃ まで冷却し、その状態において、5% I_2 - $CHCl_3$ 溶液 (ヨウ素のクロロホルム溶液) 950 g を、滴下ポンプ (PTFE ダイアフラムポンプ) を用いて 1 時間かけて滴下した。攪拌を継続しながら、滴下終了後から 1 時間毎に HPLC 分析を用いて反応追跡を行い、1 N の $NaHSO_3$ 水溶液 (1 mol/L の $NaHSO_3$ 水溶液) を 620 g 添加して反応を停止した。その後、9% $NaHCO_3$ 水溶液 526.6 g を加えて内容物を中和し、得られた内容物を三回水洗した。次いで、エバポレーターで減圧濃縮して、この有機相から溶媒を除去し、白色固体 41.2 g を得た。液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS 分析) の結果、モノヨードジベンゾクリセン (IDBC-1) が 7.0%、ジヨードジベンゾクリセン (IDBC-2) が 80%、トリヨードジベンゾクリセン (IDBC-3) が 13% 含まれたヨードジベンゾクリセン混合物であった。

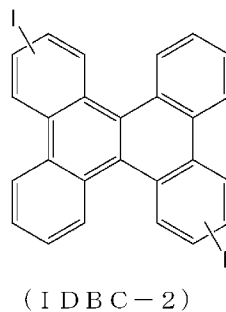
PGME 及び PGMEA 溶解性は、10 質量% 以上 (評価 A) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA 混合液) にも十分に適用できるものと評価された。

[化59]

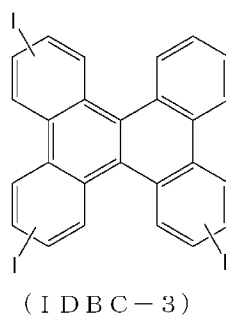


(IDBC-1)

[化60]



[化61]



[0160] (合成例5) ジニトロジベンゾクリセンの合成

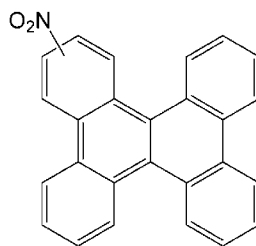
特開2013-227307の記載に基づき、メカニカル攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量300mLの四つ口フラスコに、合成例1で得られたDBC6.67g(0.0203mol)と、クロロホルム200g(和光純薬工業株式会社製)と、を仕込み、水浴(26℃)中で攪拌してDBCをクロロホルム中に完全に溶解させた。その後、67.5%HNO₃水溶液(硝酸水溶液)7.58g(HNO₃を0.0812mol含有)を、ピペットで5分間かけて滴下した。この滴下で内容物は発熱し、液温は28℃に上昇した。更に、滴下終了から約10分間で液色は微黄色から黒褐色へと変化した。内容物の温度が26~27℃の状態では攪拌を継続し、滴下終了から約15分後には黄橙色固体が析出し始め、時間経過とともに析出物は増加し、滴下終了から2時間で内容物はスラリー状となった。次いで、水浴を温度65℃の湯浴に替え、還流反応(内温59℃)を4時間行った。内容物は、黄色のスラリー粒子が微細化とともに、LCMS分析により検出されるジニトロジ

ベンゾクリセン（NO₂DBC-2）の比率が増加し、生成が進行していることが確認された。

[0161] ジニトロジベンゾクリセンの生成を促進させるために、67.5% HNO₃ 水溶液（硝酸水溶液）1.89 g（HNO₃を0.0203 mol含有）を更に追加し、還流反応を1時間継続し、反応を終了した。次いで、攪拌しながら、上記の操作を行った内容物の温度が25℃となるまで冷却した後、ブフナーロートと桐山ろ紙とを用いて固液分離を行い、固形物を取り出した。次いで、得られた固形物から酸分を除去する目的でメタノール50 gを利用し洗浄を行った後、温度60℃の減圧下で12時間乾燥し、黄色粉末6 gを得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS分析）の結果、上記黄色粉末はモノニトロジベンゾクリセン（NO₂DBC-1）が2.0%含まれたジニトロジベンゾクリセン（NO₂DBC-2）であることが確認された。

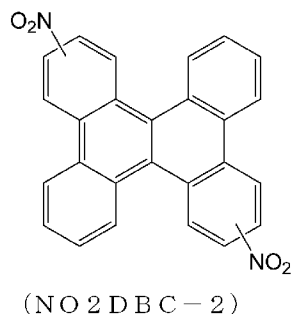
PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上（評価A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME/PGMEA混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化62]



(NO₂DBC-1)

[化63]



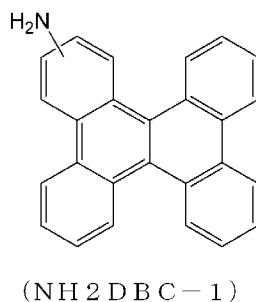
[0162] (合成例6) ジアミノジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307の記載に基づき、マグネット式攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量200mLの三口フラスコに、上記合成例5で得られたニトロジベンゾクリセンの混合物2.0gと、5%Pd/C(50%水湿潤パラジウム炭素)0.2g(乾燥質量換算)と、テトラヒドロフラン(THF)30gと、を仕込み、湯浴(65℃)中で攪拌して、内容物を60℃まで昇温させた。次いで、80%ヒドラジン水溶液2.39g、すなわち、ヒドラジン(NH₂NH₂)を0.0382mol含有する水溶液を、ピペットで5分間かけて滴下した。この滴下により、内容物は黄色スラリー状態から赤褐色の液体に緩やかに変化した。また、この際に窒素ガスの発生と、発熱(還流)が観測された。その後、内容物の温度が63℃の状態において、攪拌をしながら2時間還流を継続し、反応を終了した。その後、Pd/Cの除去を目的として、ブフナーロートとNo.5Cろ紙と少量のラヂオライト(ろ過助剤)と、を用い、温度約30℃で固液分離を行って、赤褐色の液体を取り出した。次いで、この赤褐色溶液を、濃縮装置を備えた容量100mLの三口フラスコに仕込み、内温約45℃においてアスピレーターで減圧しながら液量(テトラヒドロフラン)が約半分となるまで減容し、濃縮した赤褐色溶液を得た。更に、室温において、容量300mLのビーカー内で攪拌している蒸留水120gに、上記までに得られた赤褐色溶液をピペットで滴下した。この滴下によって黄赤色の固形分が析出された。内容物をブフナーロートと桐山ろ紙とを用いて固液分離し、黄橙色の固形分を得た。得ら

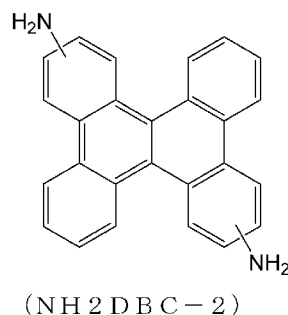
れた固形分を、温度 60℃ 且つ 10 mmHg の減圧下で 12 時間乾燥して黄橙色粉末 1.4 g を得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS 分析）の結果、上記黄橙色粉末はモノアミノジベンゾクリセン（NH₂DBC-1）が 4.0% 含まれたジアミノジベンゾクリセン（NH₂DBC-2）であることが確認された。

PGME 及び PGMEA 溶解性は、10 質量%以上（評価 A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME/PGMEA 混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化64]



[化65]



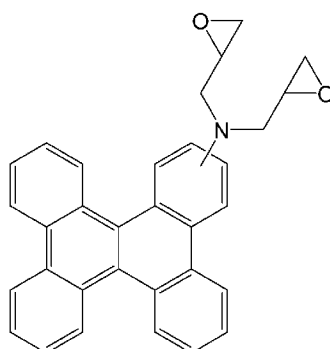
[0163] （合成例 7）アミノジグリシジルジベンゾクリセンの合成

特開 2013-227307 の記載に基づき、マグネット式攪拌装置及び環流冷却管を備えた容量 300 mL の四つ口フラスコに、合成例 6 で得られたアミノジベンゾクリセンの混合物 10.85 g と、エタノール（和光純薬工業株式会社製）27 g と、エピクロロヒドリン（関東化学株式会社製）6

7. 2 g (0.726 mol) と、を仕込み、湯浴を用いて保温しながら、内温 80℃ で 6 時間攪拌を行いながら反応させた。これにより、内容物は赤褐色の溶液に変化した。次いで、湯浴中で攪拌を継続しながら内温を 60℃ まで降温させた後、50% NaOH 水溶液（水酸化ナトリウム水溶液）10.67 g (NaOH を 0.267 mol 含有) を、ピペットで 5 時間かけて滴下した。その後、攪拌を 3 時間継続して停止した。次いで、アスピレーターで減圧しながら溶媒（エタノール＋水）を除去した後、トルエン 100 g を添加して内容物を溶解して、蒸留水 50 g を用いた水洗を三回行い、水洗浄後の有機相を、温度 100℃ 且つ 1 mmHg の減圧下で溶媒を除去して、赤褐色塊状物 12.3 g を得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS 分析）の結果、上記黄橙色粉末はモノアミノジグリシジルジベンゾクリセン（AGDBC-1）が 4.0% 含まれたジアミノジグリシジルジベンゾクリセン（AGDBC-2）であることが確認された。

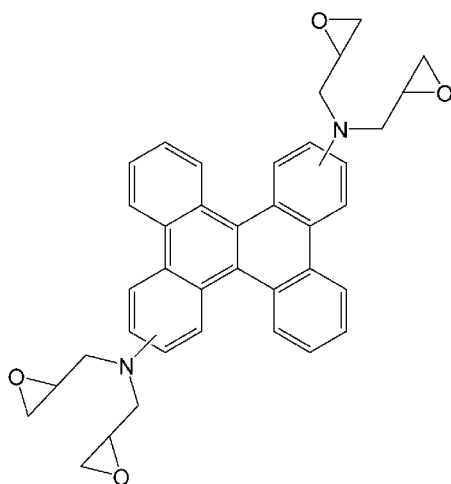
PGME 及び PGMEA 溶解性は、10 質量% 以上（評価 A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME/PGMEA 混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化66]



(AGDBC-1)

[化67]



(AGDBC-2)

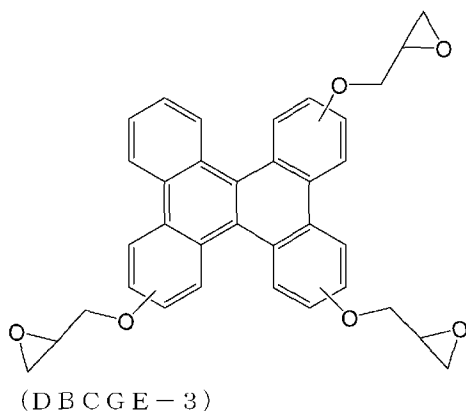
[0164] (合成例8) ジベンゾクリセングリシジルエーテルの合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン10g(約0.255mol)と、エタノール100gと、エピクロロヒドリン(関東化学株式会社製)300g(3.24mol)と、を仕込んで40℃で攪拌・混合した。内温40℃を維持しながら、先の内容物に水酸化ナトリウム粉末4.3g(0.11mol含有)を添加して溶液を得た。その後、溶媒(エタノール及びエピクロロヒドリン)を減圧除去した。次いで、溶媒が除去された内容物にメチルイソブチルケトン(MIBK)100gを添加・攪拌した後、不溶物を除去することによりジベンゾクリセングリシジルエーテル(DBCGE)1.2gを黄色油状物として得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、下記式で表される3置換ジベンゾクリセングリシジルエーテル(DBCGE-3)が2.0%含まれた4置換ジベンゾクリセングリシジルエーテル(DBCGE-4)であることが確認された。

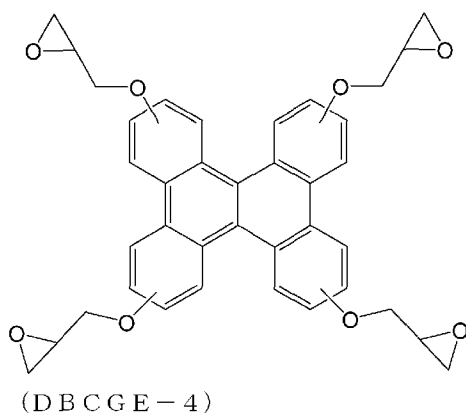
PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上(評価A)と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液(PGME/PGMEA混合液)に

も十分に適用できるものと評価された。

[化68]



[化69]



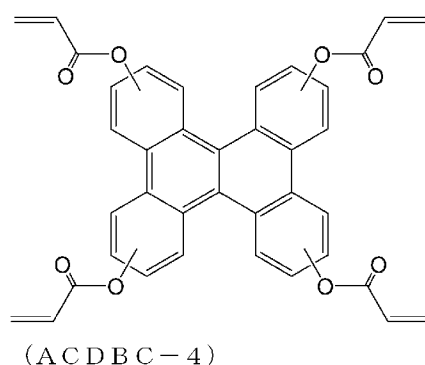
[0165] (合成例9) ジベンゾクリセンアクリル化合物の合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例2で得られたヒドロキシジベンゾクリセン10g (0.026mol、及び、フェノチアジン(関東化学株式会社)50mgをアセトニトリル(和光純薬工業株式会社製)200gに溶解した。その後、アクリロイルクロライド(和光純薬工業製)18.5g (0.2mol)及びトリエチルアミン(関東化学株式会社製)26g (0.26mol)を滴下し、25℃で6時間攪拌した。その後、メタノール10gを滴下した。反応液に酢酸エチル800g、及び、蒸留水150gを加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を2回繰り返した後、減圧下エバポレーターにより溶媒を留去した。得られた油状物をトルエン／酢酸

エチル＝１０／１の混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って褐色粉状固体９．４ｇを得た。液体クロマトグラフ質量分析（ＬＣ／ＭＳ分析）の結果、下記式で表される４置換ジベンゾクリセンアクリル化合物（ＡＣＤＢＣ－４）であることが確認された。

ＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡ溶解性は、１０質量％以上（評価Ａ）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化70]



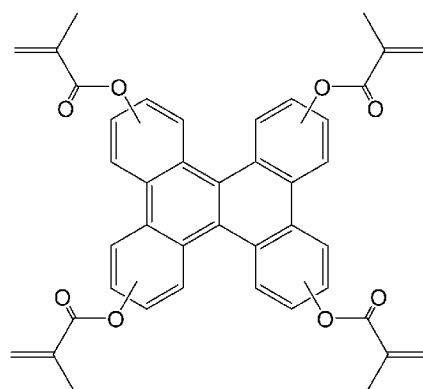
[0166] （合成例１０）ジベンゾクリセンメタクリル化合物の合成

特開２０１４－１５２１６４号公報の記載に基づき、合成例２で得られたヒドロキシジベンゾクリセン１０ｇ（０．０２６ｍｏｌ、及び、フェノチアジン（関東化学株式会社）５０ｍｇをアセトニトリル（和光純薬工業株式会社製）２００ｇに溶解した。その後、メタクリロイルクロライド（和光純薬工業製）２０．９ｇ（０．２ｍｏｌ）及びトリエチルアミン（関東化学株式会社製）２６ｇ（０．２６ｍｏｌ）を滴下し、２５℃で６時間攪拌した。その後、メタノール１０ｇを滴下し、得られた反応液に酢酸エチル８００ｇ及び蒸留水１５０ｇを加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を２回繰り返した後、減圧下エバポレーターにて溶媒を留去した。得られた油状物をトルエン／酢酸エチル＝１０／１の混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って、褐色粉状固体１１．３ｇを得た。液

体クロマトグラフ質量分析（LC／MS分析）の結果、下記式で表される4置換ジベンゾクリセンメタクリル化合物（MCDBC-4）であることが確認された。

PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上（評価A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（PGME／PGMEA混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化71]



(MCDBC-4)

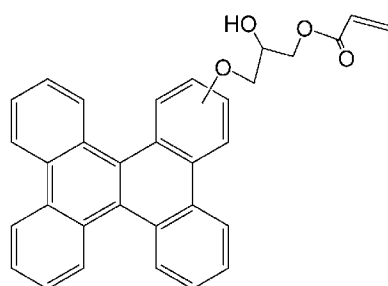
[0167] （合成例11）アクロイルオキシジベンゾクリセン化合物の合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例8で得られたジベンゾクリセングリシジルエーテル5.0g（0.0081mol）、フェノチアジン（関東化学株式会社）30mg、及びトリフェニルホスフィン（和光純薬工業株式会社製）60mg、をアクリル酸（関東化学株式会社製）50.0g（0.7mol）に溶解した。その後、トルエン（和光純薬工業株式会社製）100gを加え、油浴上で90℃にて10時間反応させた。得られた反応液に、酢酸エチル400g及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチル相を分取した。次いで、不溶解物をろ別した後、酢酸エチル相を蒸留水100gで洗浄し、更に、減圧下濃縮後、乾燥させて茶褐色固体3.1gを得た。液体クロマトグラフ質量分析（LC／MS分析）の結果、下記式で表されるアクロイルオキシジベンゾクリセン（AODBC）

の混合物であることが確認された。

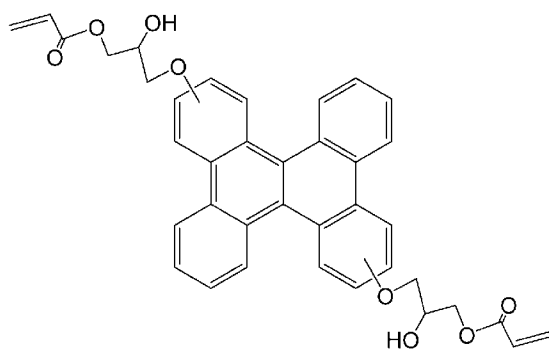
P G M E 及び P G M E A 溶解性は、10質量%以上（評価A）と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液（P G M E / P G M E A 混合液）にも十分に適用できるものと評価された。

[化72]



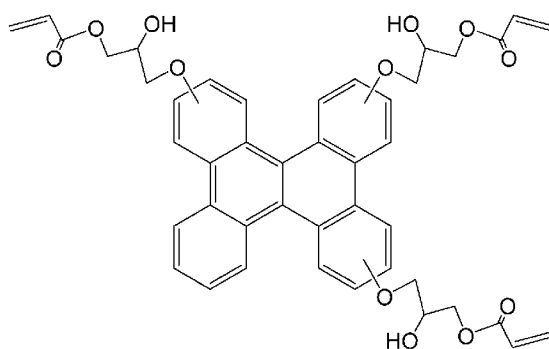
(AODBC-1)

[化73]



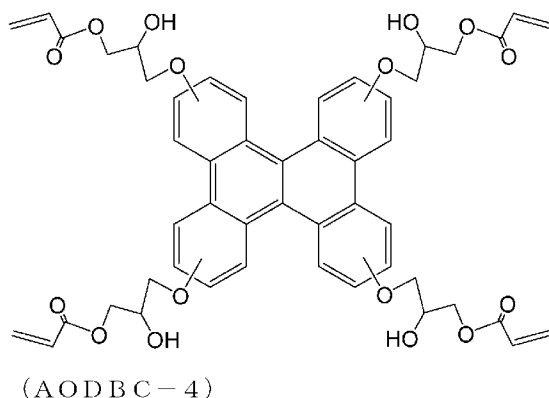
(AODBC-2)

[化74]



(AODBC-3)

[化75]

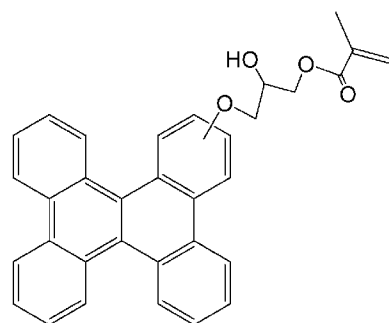


[0168] (合成例12) メタクリロイルオキシジベンゾクリセン化合物の合成

特開2014-152164号公報の記載に基づき、合成例8で得られたジベンゾクリセングリシジルエーテル5.0g (0.0081mol)、フェノチアジン(関東化学株式会社)30mg及びトリフェニルホスフィン(和光純薬工業株式会社製)60mgをメタクリル酸(和光純薬工業株式会社製)60.3g (0.7mol)に溶解した後、トルエン(和光純薬工業株式会社製)100gを加えた。油浴上で90℃にて10時間反応させた。得られた反応液に、酢酸エチル400g及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチル相を分取した。次いで、不溶解物をろ別した後、酢酸エチル相を蒸留水100gで洗浄し、減圧下濃縮後、乾燥させて茶褐色固体3.6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS分析)の結果、下記式で表されるメタクリロイルオキシジベンゾクリセン(MAODBC)の混合物であることが確認された。

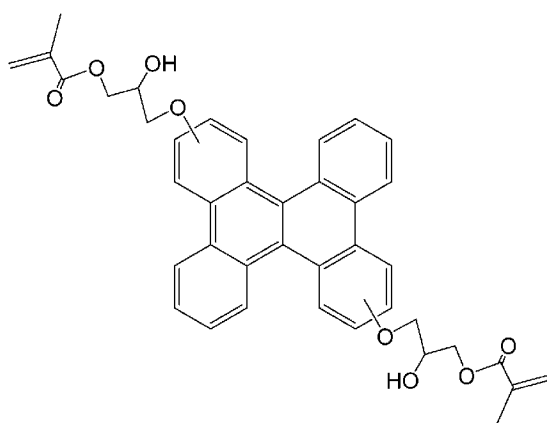
PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上(評価A)と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液(PGME/PGMEA混合液)にも十分に適用できるものと評価された。

[化76]



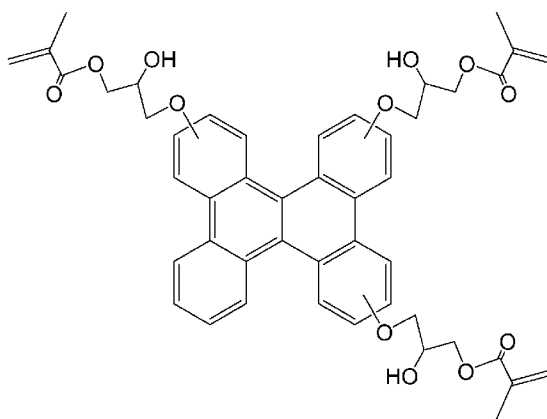
(MAODBC-1)

[化77]



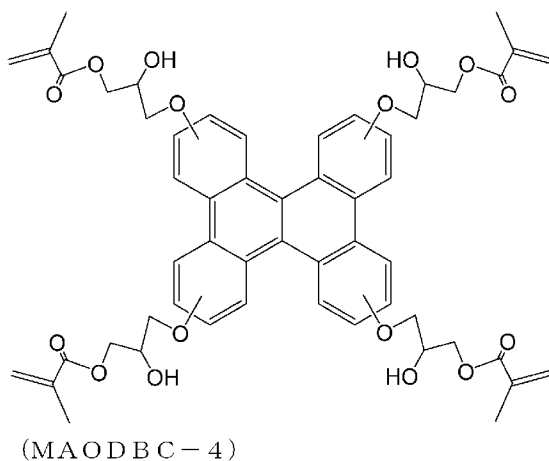
(MAODBC-2)

[化78]



(MAODBC-3)

[化79]

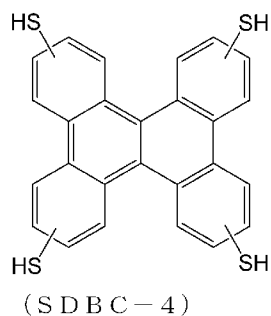


[0169] (合成例13) テトラチオールジベンゾクリセンの合成

特開2013-227307号公報の記載に基づき、ジベンゾクリセンをスルホン化した後、得られた化合物のスルホン酸基を、スルホニルハロゲン基 ($-SO_2X$) にし、更に、得られた化合物のスルホニルハロゲン基をチオール基にしてテトラチオールジベンゾクリセン8.6gを得た。液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS分析) の結果、下記式で表されるテトラチオールジベンゾクリセン (SDBC-4) であることが確認された。

PGME及びPGMEA溶解性は、10質量%以上 (評価A) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA混合液) にも十分に適用できるものと評価された。

[化80]

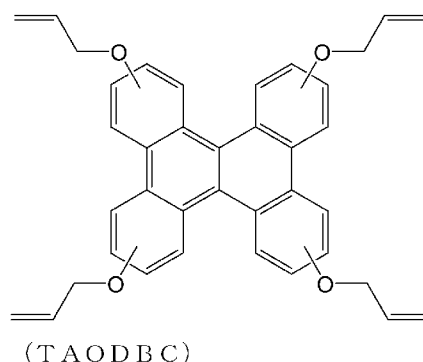


[0170] (合成例 14) テトラアリルオキシジベンゾクリセンの合成

特開 2014-152164 号公報の記載に基づき、合成例 2 で得られたヒドロキシジベンゾクリセン 5 g (0.013 mol)、アリルブROMAID (東京化成工業株式会社製) 12.3 g (0.10 mol) をジメチルスルホキシド (和光純薬工業株式会社製) 50 g に溶解した。その後、水酸化ナトリウム (東ソー株式会社製 品名: 東ソーパール) 2.54 g (0.064 mol)、窒素気流下中、80℃で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル 300 g、及び、蒸留水 80 g を加えて洗浄した。蒸留水による洗浄を2回繰り返した後、減圧下エバポレーターにて溶媒を留去した。トルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、減圧乾燥を行って、褐色粉状固体 4.6 g を得た。液体クロマトグラフ質量分析 (LC/MS 分析) の結果、下記式で表されるテトラアリルオキシジベンゾクリセン (TAODBC) であることが確認された。

PGME 及び PGMEA 溶解性は、10 質量%以上 (評価 A) と良好であった。そのため、溶液状態での高い保存安定性及び半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA 混合液) にも十分に適用できるものと評価された。

[化81]



[0171] <実施例 1 ~ 14、比較例 1>

表 1 に示す組成となるように、上記合成例 1 ~ 14 で得られた化合物又は樹脂、上記製造例 1 で得られた樹脂、及び次の材料を用いて、実施例 1 ~ 1

4 及び比較例 1 に対応するリソグラフィー用膜形成材料を各々調製した。

酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムノナフルオロメタンスルホナート（DTDP1）

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）

[0172] 次に、実施例 1～14、比較例 1 のリソグラフィー用膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークして、膜厚200nmの下層膜を各々作製した。次いで、下記に示す条件でエッチング試験を行い、エッチング耐性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0173] [エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Ar ガス流量：CF₄ ガス流量：O₂ ガス流量＝50：5：5（sccm）

[0174] [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 1～14 における化合物又は樹脂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 1～14 と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

次に、実施例 1～14 及び比較例 1 の下層膜を対象として、上記エッチング試験を同様に行い、そのときのエッチングレートを測定した。

そして、ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評

価基準でエッチング耐性を評価した。

[0175] <評価基準>

A : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 -10% 未満

B : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 $-10\% \sim +5\%$

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

[0176]

[表1]

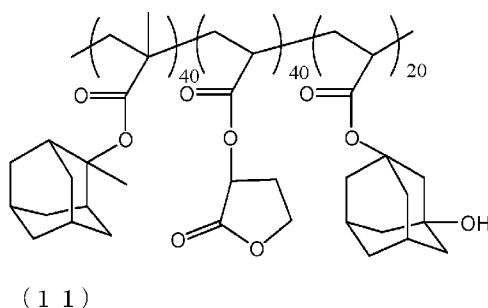
	化合物又は樹脂 (質量部)	有機溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性の評価
実施例 1	合成例 1 で得られた DBC (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 2	合成例 2 で得られた HD BC 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 3	合成例 3 で得られた R-DBC (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 4	合成例 4 で得られた I DBC 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 5	合成例 5 で得られた NO 2 DBC 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 6	合成例 6 で得られた NH 2 DBC 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 7	合成例 7 で得られた A G DBC 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 8	合成例 8 で得られた D B C G E 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 9	合成例 9 で得られた A C D B C-4 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 10	合成例 10 で得られた M C D B C-4 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 11	合成例 11 で得られた A O D B C 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 12	合成例 12 で得られた M A O D B C 混合物 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 13	合成例 13 で得られた S D B C-4 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
実施例 14	合成例 14 で得られた T A O D B C (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	A
比較例 1	CR-1 (10)	PGMEA (90)	DTDP I (0.5)	ニカラック (0.5)	C

[0177] <実施例 15>

次に、実施例 2 におけるリソグラフィー用膜形成用組成物を膜厚 300 nm の SiO_2 基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚70 nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140 nmのフォトリソレジスト層を形成した。ArF用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サルホナート：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。

なお、下記式(11)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチルー2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15 g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン3.00 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08 g、アゾビスイソブチロニトリル0.38 gを、テトラヒドロフラン80 mLに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を400 mLのn-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式で表される化合物を得た。

[0178] [化82]



[0179] 上記式(11)中、40、40、20とあるのは各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。

[0180] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500, 50 k

e V) を用いて、フォトリソ層を露光し、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。

[0181] <比較例2>

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例15と同様にして、フォトリソ層をSiO₂基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0182] [評価]

実施例15及び比較例2のそれぞれについて、得られた55nmL/S (1:1) 及び80nmL/S (1:1) のレジストパターンの形状を(株)日立製作所製電子顕微鏡 (S-4800) を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを良好とし、そうでないものを不良として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れがなく、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を、表2に示す。

[0183] [表2]

	下層膜形成材料	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	現像後のレジスト パターン形状
実施例15	実施例2に記載のもの	60	1.8	良好
比較例2	なし	90	3.8	不良

[0184] 表2から明らかなように、実施例15は、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。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例15のリソグラフィ用膜形成材料は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0185] 本出願は、2014年5月8日出願の日本特許出願 (特願2014-09

7000号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

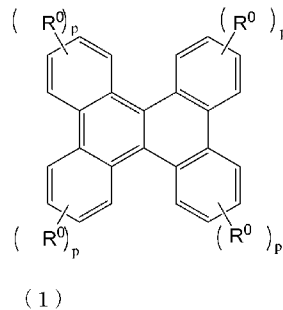
産業上の利用可能性

[0186] 本発明のリソグラフィー用膜形成材料は、炭素濃度が比較的に高く、酸素濃度が比較的に低く、耐熱性が比較的に高く、溶媒溶解性も比較的に高く、湿式プロセスが適用可能である。そのため、本発明のリソグラフィー用膜形成材料、該材料を含有するリソグラフィー用下層膜形成用組成物及び該組成物を用いて形成される下層膜は、上記性能が要求される各種用途において、広く且つ有効に利用可能である。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記式（1）で表される化合物を含有する、リソグラフィー用膜形成材料。

〔化1〕



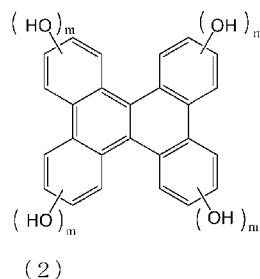
（式（1）中、 R^0 は各々独立して、酸素原子を含む1価の基、硫黄原子を含む1価の基、窒素原子を含む1価の基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、 p は、各々独立して、0～4の整数である。）

〔請求項2〕 前記 p の少なくとも1つが1～4の整数である、請求項1に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

〔請求項3〕 前記 R^0 の少なくとも1つが、酸素原子を含む1価の基である、請求項1又は2に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

〔請求項4〕 前記式（1）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に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

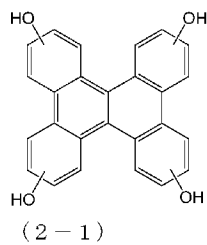
〔化2〕



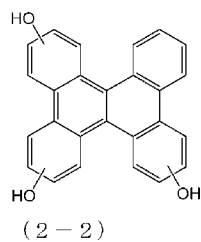
（式（2）中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。）

[請求項5] 前記式(2)で表される化合物が、下記式(2-1)～(2-6)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載のリソグラフィー用膜形成材料。

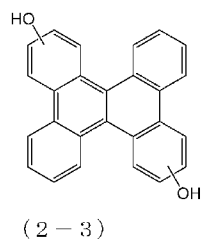
[化3]



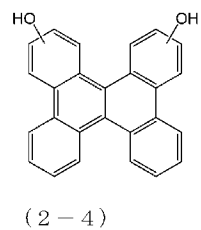
[化4]



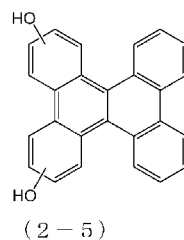
[化5]



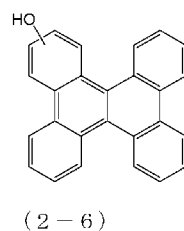
[化6]



[化7]

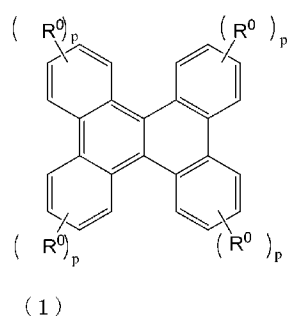


[化8]



[請求項6] 少なくとも下記式（１）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。

[化9]



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

[請求項7] 前記 p の少なくとも１つが１～４の整数である、請求項６に記載の樹脂。

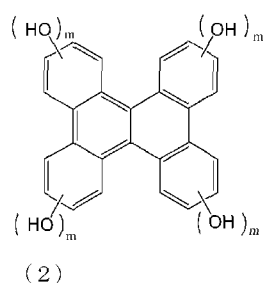
[請求項8] 前記 R^0 の少なくとも１つが、酸素原子を含む１価の基である、請求項６又は７に記載の樹脂。

〔請求項9〕 前記架橋反応性のある化合物が、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、イソシアネート又は不飽和炭化水素基含有化合物である、請求項6～8のいずれか1項に記載の樹脂。

〔請求項10〕 ノボラック系樹脂、アラルキル系樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、（メタ）アクリル酸系樹脂及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項6～9のいずれか1項に記載の樹脂。

〔請求項11〕 前記式（1）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6～10のいずれか1項に記載の樹脂。

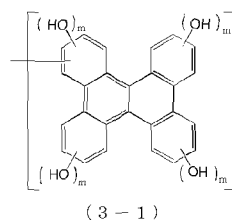
〔化10〕



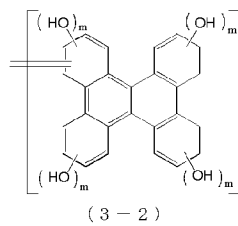
（式（2）中、 m は、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つの m は1～4の整数である。）

〔請求項12〕 下記式（3-1）～（3-16）で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する、請求項6～11のいずれか1項に記載の樹脂。

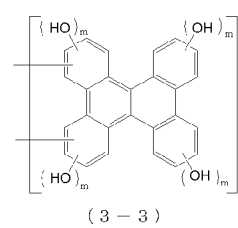
〔化11〕



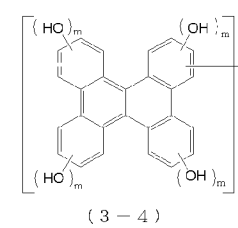
[化12]



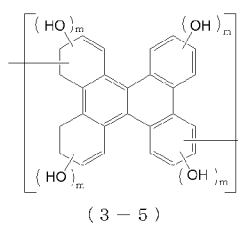
[化13]



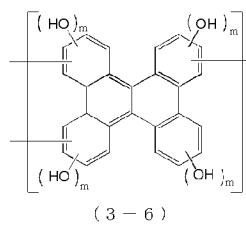
[化14]



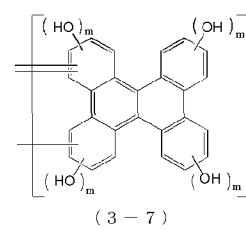
[化15]



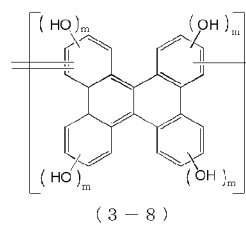
[化16]



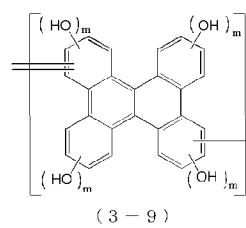
[化17]



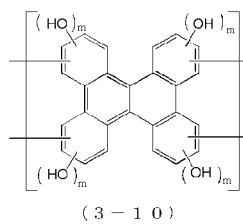
[化18]



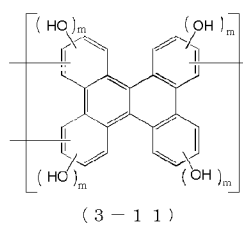
[化19]



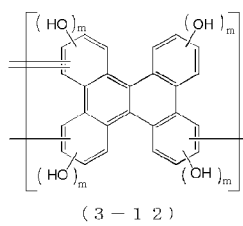
[化20]



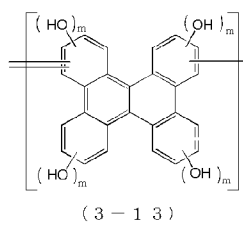
[化21]



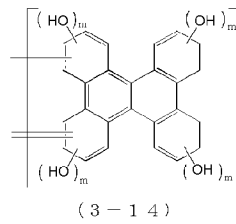
[化22]



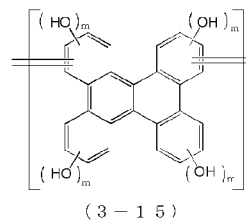
[化23]



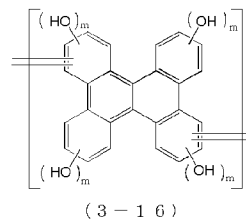
[化24]



[化25]



[化26]



(式(3-1)～(3-16)中、mは、各々独立して、0～4の整数であり、ここで、少なくとも1つのmは1～4の整数である。)

[請求項13] 請求項6～12のいずれか1項に記載の樹脂を含有する、リソグラフィ用膜形成材料。

[請求項14] 請求項1～5のいずれか1項に記載のリソグラフィ用膜形成材料及び／又は請求項13に記載のリソグラフィ用膜形成材料と、
有機溶媒と、

を含有する、リソグラフィ用膜形成用組成物。

[請求項15] 酸発生剤をさらに含有する、請求項14に記載のリソグラフィ用

膜形成用組成物。

[請求項16] 架橋剤をさらに含有する、請求項14又は15に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物。

[請求項17] 請求項14～16のいずれか1項に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィー用膜。

[請求項18] 基板上に、請求項14～16のいずれか1項に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて膜を形成する工程（A-1）と、
前記膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（A-2）と、
前記工程（A-2）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（A-3）と、
を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項19] 基板上に、請求項14～16のいずれか1項に記載のリソグラフィー用膜形成用組成物を用いて膜を形成する工程（B-1）と、
前記膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B-2）と、
前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、
前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、
前記工程（B-4）の後、該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膜をエッチングし、得られた膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、
を有する、回路パターン形成方法。

[請求項20] 請求項1～5、13のいずれか1項に記載のリソグラフィー用膜形

成材料の精製方法であって、

水と任意に混和しない有機溶媒及び、前記リソグラフィー用膜形成材料を含む溶液（A）と、酸性の水溶液と、を接触させて抽出する工程を含む、精製方法。