



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I522382 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：100148634

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 26 日

(51) Int. Cl. : C08G14/04 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2010/12/28 日本

2010-293931

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

(JP)

日本

(72) 發明人：東原豪 HIGASHIHARA, GO (JP)；內山直哉 UCHIYAMA, NAOYA (JP)；越後雅

敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 101889247A

JP 特開平 5-132542

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 49 頁

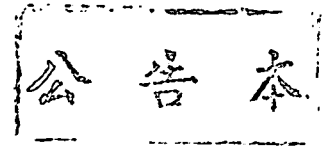
(54) 名稱

芳香族烴樹脂，微影用下層膜形成組成物及多層光阻圖型之形成方法

(57) 摘要

本發明係提供可作為半導體用之塗佈劑或光阻用樹脂使用之碳濃度高，且氧濃度低的芳香族烴樹脂及形成蝕刻耐性優異之微影用下層膜作為多層光阻製程用下層膜的組成物及由彼等所形成之下層膜及使用該下層膜的圖型形成方法為目的。

本發明係一種芳香族烴樹脂，其特徵係使芳香族烴、芳香族醛及酚衍生物在酸性觸媒之存在下反應，得到碳濃度高為 90~99.9 質量%，且對丙二醇單甲醚乙酸酯之溶解度成為 10 質量%以上的芳香族烴樹脂。



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100148634

C08G 14/04 (2006.01)

※申請日：100年12月26日

※IPC分類：

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

芳香族烴樹脂，微影用下層膜形成組成物及多層光阻圖型之形成方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供可作為半導體用之塗佈劑或光阻用樹脂使用之碳濃度高，且氧濃度低的芳香族烴樹脂及形成蝕刻耐性優異之微影用下層膜作為多層光阻製程用下層膜的組成物及由彼等所形成之下層膜及使用該下層膜的圖型形成方法為目的。

本發明係一種芳香族烴樹脂，其特徵係使芳香族烴、芳香族醛及酚衍生物在酸性觸媒之存在下反應，得到碳濃度高為90~99.9質量%，且對丙二醇單甲醚乙酸酯之溶解度成為10質量%以上的芳香族烴樹脂。

三、英文發明摘要：

(None)

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關可作為電用絕緣材料、光阻用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之電用層合板之基質樹脂、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之預浸體之基質樹脂、增層層合板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種塗覆劑、黏著劑、半導體用之塗覆劑或半導體製造用的光阻用樹脂使用的芳香族烴樹脂。又，本發明係有關半導體元件等之製造步驟中之微細加工用的多層光阻步驟中，有用的微影用下層膜形成組成物、及使用微影用下層膜形成組成物的光阻圖型形成方法。

【先前技術】

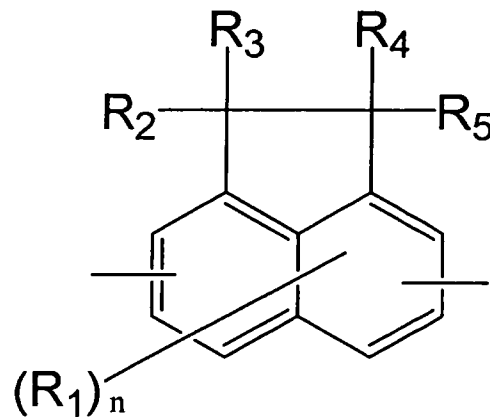
酸性觸媒之存在下，酚類與甲醛之反應係製造酚醛樹脂等的反應為一般所知。此外也揭示使乙醛、丙醛、異丁醛、巴豆醛或苯甲醛等之醛類反應，製造聚酚類(專利文獻 1)或酚醛樹脂(專利文獻 2)。

又，揭示使具有酚與醛兩者之性能的羥基苯甲醛等反應可製造酚醛型樹脂(專利文獻 3)。

此等聚酚類或酚醛樹脂可作為半導體用之塗覆劑、光阻用樹脂使用，但是此等用途所要求之性能之一為耐熱性。此耐熱性可藉由提高樹脂中之碳濃度來改善為一般所知。提高上述碳濃度，降低氧濃度的方法，例如有導入芳香

族烴成分的方法。其中，具有下述式表示之結構的聚合物（萘樹脂）為公知（專利文獻 4）。

[化1]



[式中， R_1 係一價原子或基團， n 係 0~4 之整數， $R_2 \sim R_5$ 係獨立為羥基或一價原子或基團]。

但是這種材料有昂貴，或製得樹脂用的反應條件嚴苛，或反應步驟多、複雜等困難點。

半導體裝置製造時，藉由使用光阻組成物之微影進行微細加工，但是近年，隨著 LSI 之高集成化與高速度化，因圖型規格而要求微細化中，作為現在泛用技術所使用之光曝光之微影，已接近來自光源波長之本質的解像度的界限。

光阻圖型形成時使用之微影用的光源係 KrF 準分子雷射光 (248nm) 至 ArF 準分子雷射光 (193nm) 之短波長化。但是光阻圖型之微細化進展時，會產生解像度之問題或顯像後，光阻圖型倒塌的問題，因此，希望光阻之薄膜化。如此，對基板加工很難得到充分之光阻圖型的膜厚，因此不

僅光阻圖型，而且於光阻與加工之半導體基板間所作成的光阻下層膜也需要具有基板加工時作為光罩功能的製程。現在，這種製程用之光阻下層膜，與以往蝕刻速度快的光阻下層膜不同，被要求具有接近光阻之乾蝕刻速度之選擇比的微影用光阻下層膜、具有比光阻小之乾蝕刻速度之選擇比的微影用光阻下層膜及具有比半導體基板小之之乾蝕刻速度之選擇比的微影用光阻下層膜(參照例如專利文獻 5、專利文獻 6、專利文獻 7)。

為了具有高的蝕刻耐性時，可使用碳濃度較高的材料，這種材料例如將甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等用於原料，藉由 CVD 形成之非晶質碳下層膜頗為人知。但是從製程上的觀點，可使用以旋轉塗佈法形成的下層膜材料。

本發明人等對於蝕刻耐性、溶劑溶解性均較高的材料，提案由萘甲醛聚合物所構成之下層膜形成組成物(參照專利文獻 8)。但是專利文獻 8 之技術在蝕刻耐性方面，要求被改良。

因此，對於蝕刻耐性及溶劑溶解性，期待以高次元達到開發兼具兩者特性的技術。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：特開平 6-1741 號公報

專利文獻 2：特表 2004-511584 號公報

專利文獻 3：特開 2008-88197 號公報

專利文獻 4：特開 2000-143937 號公報

專利文獻 5：特開 2004-177668 號公報

專利文獻 6：特開 2004-271838 號公報

專利文獻 7：特開 2005-250434 號公報

專利文獻 8：國際公開第 2009-072465 號說明書

【發明內容】

發明概要

發明欲解決的課題

本發明之課題係提供可作為電用絕緣材料、光阻用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之電用層合板之基質樹脂、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之預浸體之基質樹脂、增層層合板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種塗覆劑、黏著劑、半導體用之塗覆劑或半導體製造用的光阻用樹脂使用，且碳濃度高，具有優異的蝕刻耐性，溶劑溶解性高的芳香族烴樹脂。

又，本發明的課題係提供作為多層光阻用下層膜之蝕刻耐性優異之新穎光阻下層膜形成用的組成物及由彼等所形成之蝕刻耐性高的下層膜、及使用其之圖型形成方法。

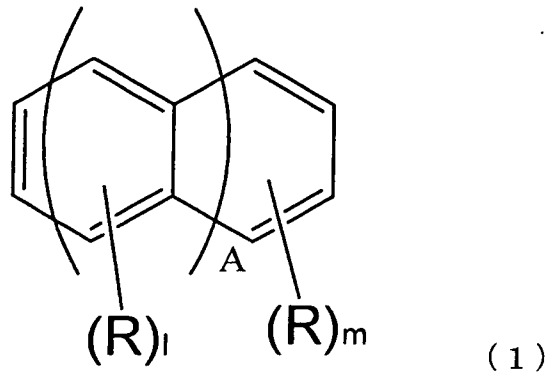
解決課題的手段

本發明係

[1]一種芳香族烴樹脂，其係使式(1)表示之芳香族烴、式

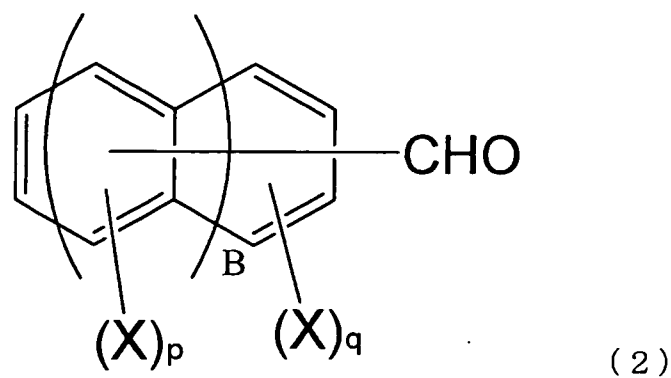
(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物在酸性觸媒之存在下反應而得。

[化2]



[式中，R 係表示氫或碳數 1~4 之烷基，l 及 m 係分別表示 1~3 之數。A 係表示 0~2 之數。複數存在之 R 可相同或相異]。

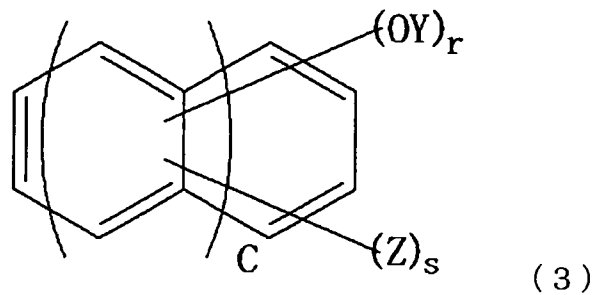
[化3]



[式中，X 係表示氫、碳數 1~10 之烷基、碳數 6~10 之芳基、環己基、羥基、甲醯基或羰基，p 及 q 係分別表示 1~3 之數，B 係表示 0~2 之數。複數存在之 X 可相同或

相異]。

[化4]



[式中，Y及Z係表示氫、碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或環己基，r及s係分別表示1~10之數，C係表示0~2之數。複數存在之Y、Z可相同或相異]。

又，本發明係

[2]一種微影用下層膜形成組成物，其係於基板與光阻層之間形成下層膜用的下層膜形成組成物，其係至少含有上述[1]之芳香族烴樹脂及有機溶劑。

[3]一種微影用下層膜，其係由上述[2]之微影用下層膜形成組成物所形成。

[4]一種多層光阻圖型之形成方法，其特徵係於基板上，使用上述[2]之微影用下層膜形成組成物形成下層膜，該下層膜上形成至少1層的光阻層後，對該光阻層之所要區域照射輻射，進行顯像形成光阻圖型後，以該光阻圖型作為光罩，藉由至少含有氧氣體之電漿蝕刻前述下層膜，將光阻圖型轉印至前述下層膜。

發明效果

本發明之芳香族烴樹脂係因碳濃度高，因此可作為電用絕緣材料、光阻用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之電用層合板之基質樹脂、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之預浸體之基質樹脂、增層層合板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種塗覆劑、黏著劑、半導體用之塗覆劑或半導體用的光阻用樹脂使用。

又，藉由使用本發明之微影用下層膜形成組成物，可形成對氧電漿蝕刻等之蝕刻耐性優異的下層膜，使用該下層膜得到優異的光阻圖型。

實施發明的形態

[芳香族烴樹脂]

本發明係有關使前述式(1)表示之芳香族烴、前述式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物在酸性觸媒之存在下進行反應而得的芳香族烴樹脂。換言之，本發明之芳香族烴樹脂係使前述式(1)表示之芳香族烴、前述式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物在酸性觸媒之存在下，進行反應而得的聚合物所構成。

式(1)表示之芳香族烴與式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物進行反應時之莫耳比係芳香族烴+酚衍生物：醛為1：0.1~1：6，較佳為1：0.3~1：6，更佳為1：0.5~

1 : 6，更佳為 1 : 0.5 ~ 1 : 4，特佳為 1 : 0.5 ~ 1 : 2。式(1)表示之芳香族烴與式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物之莫耳比在前述範圍，所得之芳香族烴樹脂可維持較高之樹脂收率，且可減少未反應而殘留的原料。

又，式(1)表示之芳香族烴與式(3)表示之酚衍生物之莫耳比為 1 : 0.1 ~ 1 : 10，較佳為 1 : 0.2 ~ 1 : 5。

式(1)表示之芳香族烴與式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物之縮合反應係在酸性觸媒存在下，通常在常壓下進行，在使用的原料及變性劑相溶之溫度以上(通常 80 ~ 250°C)下加熱迴流，或餾除生成水等，同時進行。又，必要時也可再加壓下進行。

必要時，可使用對縮合反應為惰性的溶劑。該溶劑例如有庚烷、己烷等之飽和脂肪族烴；環己酮等之脂環式烴；二噁烷、二丁醚等之醚；2-丙醇等之醇；甲基異丁酮等之酮；乙酸等之羧酸等。

上述縮合反應可使用的酸性觸媒可選自周知的無機酸、有機酸，例如有鹽酸、硫酸、磷酸等之無機酸、草酸、檸檬酸、甲酸、對甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸、氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鎢酸及磷鉬酸等之固體酸，從製造上的觀點，較佳為對甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸、磷鎢酸。

酸性觸媒之使用量係相對於式(1)表示之芳香族烴與式

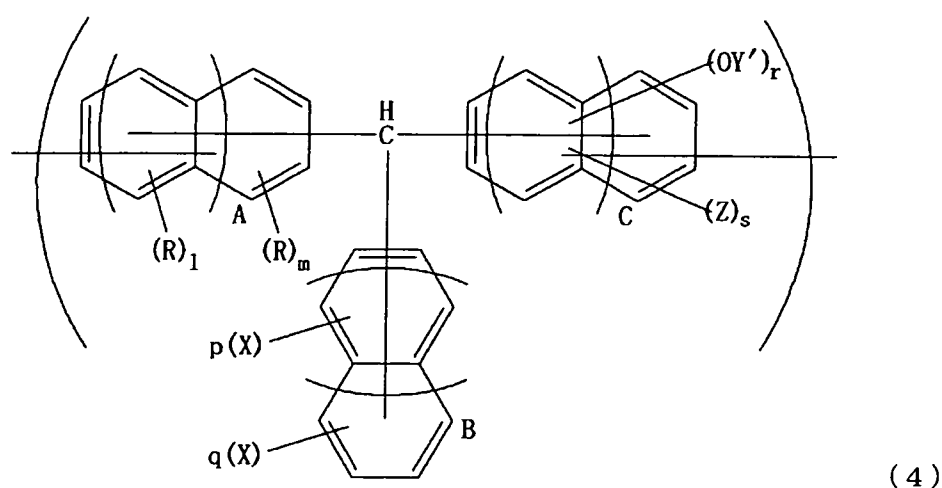
(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物之合計量 100 質量份，調整為 0.01~100 質量份，較佳為 0.01~20 質量份，更佳為 0.1~10 質量份。觸媒使用量在此範圍，可得到適當的反應速度，可防止因反應速度較快使樹脂黏度升高。

反應時間較佳為 1~10 小時，更佳為 2~8 小時。此反應時間內，可以符合經濟且有利於工業上製得具有目的性狀的變性樹脂。

反應終了後，必要時可再添加前述溶劑稀釋後，靜置使二相分離，使油相的樹脂相與水相分離後，再水洗，完全除去酸性觸媒，藉由蒸餾等一般的方法除去添加的溶劑及未反應的變性劑，可得到變性樹脂。

構成本發明之芳香族烴樹脂的聚合物，較佳為至少具有下式(84)表示之結構者。

[化5]



上述式中，R、X、Z、l、m、p、q、r、s、A、B 及 C 均與前述式(1)、(2)及(3)相同，Y'係與前述式(3)之 Y 相同或

與樹脂內之 R、X、Y、Z 或芳香環直接形成鍵結的單鍵。

式(1)表示之芳香族烴例如有苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、萘、甲基萘、二甲基萘、蒽等，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。本發明係從原料調度之優異性與樹脂製造之容易度、耐蝕刻性能等之綜合觀點，較佳為二甲苯、三甲基苯、萘、甲基萘、二甲基萘及蒽，更佳為萘、甲基萘、二甲基萘及蒽，特佳為萘、甲基萘、二甲基萘。

式(2)表示之醛類，例如有苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯基醛、羥基苯甲醛、二羥基苯甲醛、萘醛、羥基萘醛、蒽醛等，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

又，也可併用甲醛來使用。

式(3)表示之酚衍生物，例如有酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、甲酚、乙基酚、丙基酚、丁基酚、甲基鄰苯二酚、甲基間苯二酚、甲基對苯二酚、苯甲醚、萘酚、甲基萘酚、二羥基萘、甲基二羥基萘、甲氧基萘、蒽單醇、蒽二醇、蒽三醇、蒽四醇等，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

本發明之芳香族烴樹脂或構成此樹脂的聚合物(以下有時稱為「芳香族烴樹脂(聚合物)」)中之碳濃度，較佳為 80~99.9%，更佳為 85~99.9%，更佳為 90~99.9 質量%。碳濃度在前述範圍內，可滿足被要求的耐熱性。

又，本發明之芳香族烴樹脂(聚合物)中之氧濃度，較佳為 0~10 質量%，更佳為 0~5 質量%，更佳為 0~3 質

量%，更佳為 0~1 質量%。設定 10 質量%以下，可滿足被要求的耐熱性。

前述碳濃度與氧濃度係指各自在前述芳香族烴樹脂(聚合物)中所含有之碳、氧的質量%。

本發明之芳香族烴樹脂(聚合物)之分子量無限定，但是重量平均分子量(Mw)超過 50,000 時，黏度過大，因此使用時，有時無法旋轉塗佈。Mw 較佳為 800~10,000，更佳為 1,000~10,000，更佳為 1,000~5,000，更佳為 2,000~5,000。在上述範圍內，溶解性優異，且優異的耐熱性或釋氣性降低。

上述芳香族烴樹脂(聚合物)之殘存金屬量，例如從電子材料用途抑制金屬污染的觀點，較佳為 1000 質量 ppb 以下，更佳為 100 質量 ppb 以下，特佳為 50 質量 ppb 以下。降低殘存金屬量的方法，例如有以超純水等洗淨樹脂溶液的方法或接觸離子交換樹脂的方法，無特別限定。

聚合物可在其酚性羥基中導入環氧基，提高樹脂之硬化性，降低釋氣性。使具有酚性羥基的樹脂與環氧氫丙烷等含有環氧基化合物反應，可藉由鹼作用導入環氧基。

[微影用下層膜形成組成物]

本發明之微影用下層膜形成組成物係於基板與光阻層間形成下層膜用的下層膜形成組成物，至少含有前述芳香族烴樹脂及有機溶劑。換言之，該芳香族烴樹脂係由前述式(1)表示之芳香族烴與前述式(2)表示之醛及式(3)表示之

酚衍生物，在酸性觸媒存在下進行反應所得的聚合物所構成。

本發明之微影用下層膜形成組成物係使本發明之芳香族烴樹脂(聚合物)相對於含有有機溶劑之組成物 100 重量份，較佳為含有 1~33 重量份，更佳為含有 2~25 重量份。

本發明之微影用下層膜形成組成物中，為了抑制內部混合，可調配交聯劑及酸產生劑。

本發明可使用之交聯劑的具體例，例如有被選自羥甲基、烷氧甲基、醯氧基甲基中至少一個基團取代的三聚氰胺化合物、鳥糞胺化合物、甘脲化合物或尿素化合物、環氧化合物、硫代環氧化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、烯醚基等含雙鍵的化合物。這些可作為添加劑使用，但也可以側基導入聚合物側鏈中。又，含羥基之化合物也可作為交聯劑使用。

前述各化合物中，以環氧化合物為例時，例如有三(2,3-環氧丙基)三聚異氰酸酯、三羥甲基甲烷三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三羥乙基乙烷三縮水甘油醚等。以三聚氰胺化合物為例時，例如有六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之 1~6 個之羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之羥甲基之 1~6 個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物。

鳥糞胺化合物例如有四羥甲基鳥糞胺、四甲氧基甲基鳥糞胺、四羥甲基鳥糞胺之 1~4 個之羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基鳥糞胺、四醯氧基鳥糞胺、四羥甲基鳥糞胺之 1~4 個之羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物。甘脲化合物例如有四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲之羥甲基之 1~4 個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基甘脲之羥甲基之 1~4 個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物。尿素化合物例如有四羥甲基尿素、四甲氧基甲基尿素、四羥甲基尿素之 1~4 個之羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基尿素等。

含烯醚基之化合物例如有乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,2-丙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、丁二醇二乙烯醚、新戊二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、季戊四醇三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、山梨糖醇四乙烯醚、山梨糖醇五乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚等。

本發明中之交聯劑之調配量係相對於芳香族烴樹脂(聚合物)100份(質量份，以下相同)，較佳為 5~50 份，特佳為 10~40 份。未達 5 份時，有時會與光阻產生混合，超過 50 份時，防反射效果降低，或交聯後的膜產生龜裂。

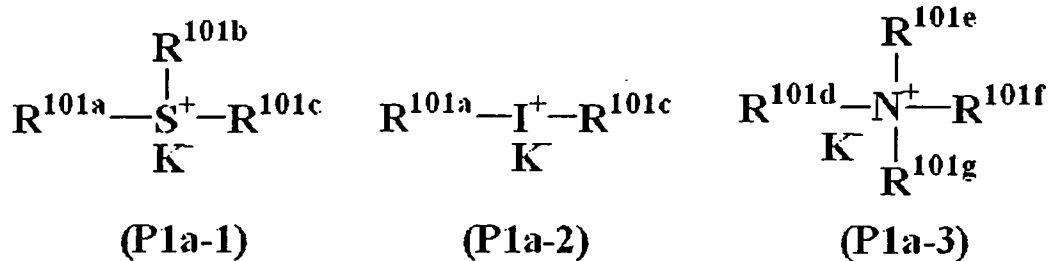
本發明中，可調配為了進一步促進熱交聯反應用的酸產生劑。酸產生劑係藉由熱分解產生酸者或藉由光照射產

生酸者，兩者皆可使用。

本發明使用的酸產生劑例如有

- 1) 下述一般式 (P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3) 或 (P1b) 之鎊鹽，
- 2) 下述一般式 (P2) 之重氮甲烷衍生物，
- 3) 下述一般式 (P3) 之乙二醇衍生物，
- 4) 下述一般式 (P4) 之雙碘衍生物，
- 5) 下述一般式 (P5) 之 N-羥基亞胺化合物之磺酸酯，
- 6) β -酮基磺酸衍生物，
- 7) 二碘衍生物，
- 8) 硝基苄基磺酸酯衍生物，
- 9) 磺酸酯衍生物等。

[化6]



上述式中， R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 係分別表示碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳數 6~20 之芳基或碳數 7~12 之芳烷基或芳基氧代烷基，這些基團之氫原子之一部份或全部可被烷氧基等取代。又， R^{101b} 與 R^{101c} 可形成環，形成環時， R^{101b} 、 R^{101c} 係分別表示碳數 1~6 之伸烷基。 K^- 為非親核性對向離子。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 係 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c}

中再加入氫原子。R^{101d}與R^{101e}、R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}可形成環，形成環時，R^{101d}與R^{101e}及R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}係表示碳數3~10之伸烷基。或表示環中具有式中之氮原子的雜芳香族環。

上述R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}可相同或相異，具體而言，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降冰片基、金剛烷基等。烯基例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。氧代烷基例如2-氧代環戊基、2-氧代環己基等，2-氧代丙基、2-環戊基-2-氧代乙基、2-環己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基環己基)-2-氧代乙基等。芳基例如苯基、萘基等及對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、乙氧基苯基、對第三丁氧基苯基、間第三丁氧基苯基等之烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等之烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基例如苄基、苯基乙基、苯乙基等。芳基氧代烷基例如2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等之2-芳基-2-氧代乙基等。K⁻之非親核性對向離子例如有氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子、

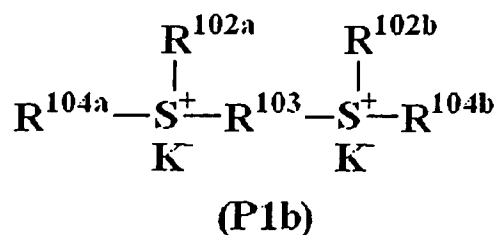
三氟甲烷磺酸酯、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷基磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-氟苯基磺酸酯、1,2,3,4,5-五氟苯基磺酸酯等芳基磺酸酯、甲磺醯酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。

又， R^{101d} 係 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 在環中具有式中之氮原子之雜芳香族環，例如有咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯烷基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噻嗪衍生物、噻啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶啉衍生物、異吡啶啉衍生物、1H-吡啶啉衍生物、吡啶啉滿衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、蝶啶衍生物、咪唑啉衍生物、菲啶衍生物、吡啶啉衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍生物、

鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

上述一般式 (P1a-1) 與一般式 (P1a-2) 係具有光酸產生劑、熱酸發生劑兩者的效果，但是上述一般式 (P1a-3) 係作為熱酸產生劑的作用。

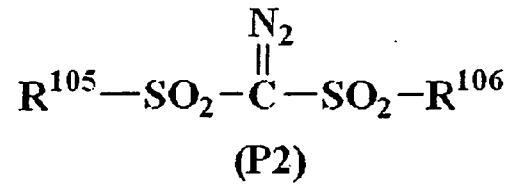
[化7]



式 (P1b) 中， R^{102a} 、 R^{102b} 係分別表示碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。 R^{103} 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基。 R^{104a} 、 R^{104b} 係分別表示碳數 3~7 之 2-氧代烷基。 K^- 為非親核性對向離子。

上述 R^{102a} 、 R^{102b} 之具體例為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基等。 R^{103} 之具體例為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、1,4-伸環己基、1,2-伸環己基、1,3-伸環戊基、1,4-伸環辛基、1,4-伸環己二甲基等。 R^{104a} 、 R^{104b} 例如有 2-氧代丙基、2-氧代環戊基、2-氧代環己基、2-氧代環庚基等。 K^- 係例如有與式 (P1a-1)、(P1a-2) 及 (P1a-3) 所說明之相同者。

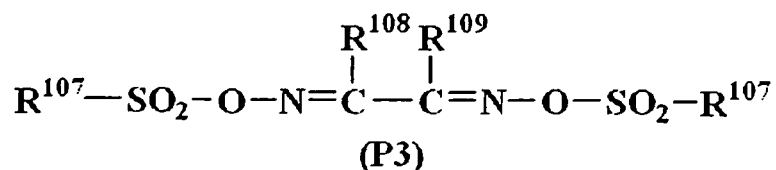
[化8]



式(P2)中， R^{105} 、 R^{106} 係表示碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或鹵化烷基、碳數 6~20 之芳基或鹵化芳基或碳數 7~12 之芳烷基。

R^{105} 、 R^{106} 之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、環戊基、環己基、環庚基、降冰片基、金剛烷基等。鹵化烷基例如有三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。芳基例如有苯基、對甲氧苯基、間甲氧苯基、鄰甲氧苯基、乙氧苯基、對第三丁氧基苯基、間第三丁氧基苯基等之烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基。鹵化芳基例如有氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等。芳烷基例如苄基、苯乙基等。

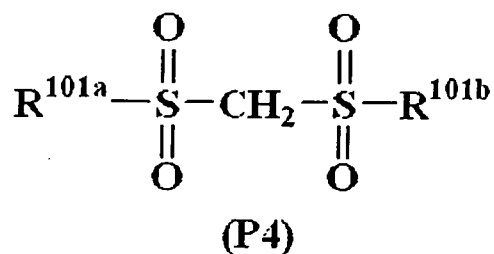
[化9]



式 (P3) 中， R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或鹵化烷基、碳數 6~20 之芳基或鹵化芳基或碳數 7~12 之芳烷基。 R^{108} 、 R^{109} 相互鍵結可形成環狀構造，形成環狀構造時， R^{108} 、 R^{109} 係分別表示碳數 1~6 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

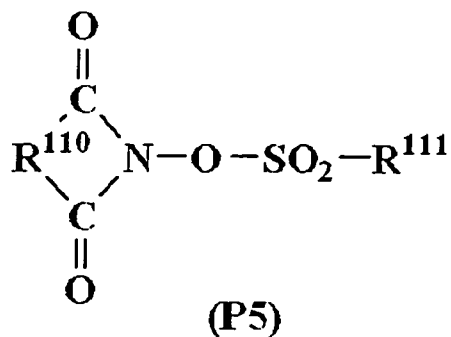
R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基例如有與 R^{105} 、 R^{106} 所說明者相同的基團。又， R^{108} 、 R^{109} 之伸烷基例如有亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

[化10]



式 (P4) 中， R^{101a} 、 R^{101b} 係與上述相同。

[化11]



式(P5)中， R^{110} 為碳數 6~10 之伸芳基、碳數 1~6 之伸烷基或碳數 2~6 之伸烯基，這些基團之氫原子之一部份或全部可再被碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烷氧基、硝基、乙醯基或苯基取代。 R^{111} 係表示碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或取代之烷基、烯基或烷氧基烷基、苯基或萘基，這些基團之氫原子之一部份或全部可再被碳數 1~4 之烷基或烷氧基；碳數 1~4 之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基取代之苯基；碳數 3~5 之雜芳香族基；或可被氯原子、氟原子所取代。

R^{110} 之伸芳基例如 1,2-伸苯基、1,8-伸萘基等；伸烷基例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、苯基伸乙基、降冰片烷-2,3-二基等；伸烯基例如 1,2-伸乙烯基、1-苯基-1,2-伸乙烯基、5-降冰片烯-2,3-二基等。 R^{111} 之烷基係與 $R^{101a} \sim R^{101c}$ 相同者，烯基例如有乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異戊二烯基、1-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、二甲基烯丙基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、6-庚烯基、7-辛烯基等；烷氧烷基例如甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、戊氧甲基、己氧甲基、庚氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、丙氧乙基、丁氧乙基、戊氧乙基、己氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、丙氧丙基、丁氧丙基、甲氧丁基、乙氧丁基、丙氧丁基、甲氧戊基、乙氧戊基、甲氧己基、甲氧庚基等。

又，可再被取代之碳數 1~4 之烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等，碳數 1~4 之烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等；可被碳數 1~4 之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基所取代之苯基例如有苯基、甲苯基、對第三丁氧苯基、對乙醯苯基、對硝基苯基等；碳數 3~5 之雜芳基例如吡啶基、呋喃基等。

具體而言，例如有三氟甲烷磺酸四甲基銨、九氟丁烷磺酸四甲基銨、九氟丁烷磺酸三乙基銨、九氟丁烷磺酸吡啶鎘、樟腦磺酸三乙基銨、樟腦磺酸吡啶鎘、九氟丁烷磺酸四-n-丁基銨、九氟丁烷磺酸四苯基銨、p-甲苯磺酸四甲基銨、三氟甲烷磺酸二苯基銨、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧基苯基)苯基銨、p-甲苯磺酸二苯基銨、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧基苯基)苯基銨、三氟甲烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧基苯基)二苯基鎘、三氟甲烷磺酸雙(p-tert-丁氧基苯基)苯基鎘、三氟甲烷磺酸三(p-tert-丁氧基苯基)鎘、p-甲苯磺酸三苯基鎘、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧基苯基)二苯基鎘、p-甲苯磺酸雙(p-tert-丁氧基苯基)苯基鎘、p-甲苯磺酸三(p-tert-丁氧基苯基)鎘、九氟丁烷磺酸三苯基鎘、丁烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸三甲基鎘、p-甲苯磺酸三甲基鎘、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-氧代環己基)鎘、p-甲苯磺酸環己基甲基(2-氧代環己基)鎘、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎘、p-甲苯磺酸二甲基苯基鎘、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎘、p-甲苯磺酸二環己基苯基鎘

、三氟甲烷磺酸三萘基鎂、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-氧代環己基)鎂、三氟甲烷磺酸(2-降冰片基)甲基(2-氧代環己基)鎂、乙撐雙[甲基(2-氧代環戊基)鎂三氟甲烷磺酸酯]、1,2'-萘基羰甲基四氫噻吩鎂三氟甲烷磺酸酯(triflate)等之鎂鹽、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(環戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(第二丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(第二戊基磺醯基)重氮甲烷、雙(第三戊基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三戊基磺醯基)重氮甲烷、1-第三戊基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物、雙-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(對甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肼、雙-(對甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-(對甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肼、雙-(對甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲

基乙二肟、雙-(第三丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(對氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(對第三丁基苯磺醯)- α -二甲基乙二肟、雙-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二肟等之乙二肟衍生物、雙萘基磺醯基甲烷、雙三氟甲基磺醯基甲烷、雙甲基磺醯基甲烷、雙乙基磺醯基甲烷、雙丙基磺醯基甲烷、雙異丙基磺醯基甲烷、雙對甲苯磺醯基甲烷、雙苯磺醯基甲烷等之雙磺衍生物、2-環己基羰基-2-(對甲苯磺醯基)丙烷、2-異丙基羰基-2-(對甲苯磺醯基)丙烷等之 β -酮磺酸衍生物、二苯基二磺衍生物、二環己基二磺衍生物等之二磺衍生物、對甲苯磺酸 2,6-二硝基苄酯、對甲苯磺酸 2,4-二硝基苄酯等之硝基苄基磺酸酯衍生物、1,2,3-三(甲烷磺醯氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯氧基)苯、1,2,3-三(對甲苯磺醯氧基)苯等之磺酸酯衍生物、N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-辛烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲氧基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-氯乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺-2,4,6-三甲基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-萘磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-萘磺酸酯、N-羥基-2-苯

基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基-2-苯基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺對甲苯磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基-5-降冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基-5-降冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基-5-降冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺對甲苯磺酸酯等之 N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，其中較佳者為三氟甲烷磺酸三苯基鎂、三氟甲烷磺酸(對第三丁氧苯基)二苯基鎂、三氟甲烷磺酸三(對第三丁氧苯基)鎂、對甲苯磺酸三苯基鎂、對甲苯磺酸(對第三丁氧苯基)二苯基鎂、對甲苯磺酸三(對第三丁氧苯基)鎂、三氟甲烷磺酸三萘基鎂、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-氧代環己基)鎂、三氟甲烷磺酸(2-降冰片基)甲基(2-氧代環己基)鎂、1,2'-萘基羰甲基四氫噁吩鎂三氟甲烷磺酸酯等鎂鹽；雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(第二丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；雙-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(正丁烷磺醯基)- α -

二甲基乙二肟等之乙二肟衍生物；雙磺基磺醯基甲烷等之雙磺衍生物；N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲苯磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺苯磺酸酯等之 N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物。

上述光酸產生劑可單獨使用 1 種或組合二種以上來使用。酸產生劑之添加量係對於芳香族烴樹脂(聚合物)100 質量份，較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 0.5~40 質量份。少於 0.1 質量份時，酸產生量少，有時交聯反應不充分，超過 50 質量份時，酸會移動至上層光阻，有時產生混合的現象。

此外，本發明之微影用下層膜形成組成物中可調配提高保存安定性用的鹼性化合物。

鹼性化合物係為了防止酸產生劑產生之微量的酸，使交聯反應進行，達成對酸之抑制劑的功用。這種鹼性化合物例如有一級、二級、三級之脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，一級脂肪族胺類例如有氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、

戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、十六烷胺、甲撐二胺、乙二胺、四乙撐戊胺等；二級脂肪胺族類例如有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二月桂胺、二-十六烷胺、N,N-二甲基甲撐二胺、N,N-二甲基乙撐二胺、N,N-二甲基四乙撐戊胺等；三級脂肪族胺類例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三月桂胺、三-十六烷胺、N,N,N',N'-四甲基甲撐二胺、N,N,N',N'-四甲基乙撐二胺、N,N,N',N'-四甲基四乙撐戊胺等。

又，混合胺類例如有二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苄胺、苄乙胺、苄基二甲胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例有苯胺衍生物(例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等)、二苯基(對甲苯基)胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、萘胺、二胺基萘、吡咯衍生物(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物(例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物(例

如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯烷吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噁嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吲哚衍生物、異吲哚衍生物、1H-吲哚啉衍生物、吲唑啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉衍生物、3-喹啉羰腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹唑啉衍生物、喹喔啉衍生物、酞嗪衍生物、卟啉衍生物、蝶啶衍生物、咪唑衍生物、菲啶衍生物、吡嗪衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吲哚羧酸、胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、

3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙氨酸)等；具有磺醯基之含氮化合物例如 3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎊等；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼啶、3-醯啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)醯醯亞胺、N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺等。醯胺類例如甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺等。醯亞胺類例如有醯醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。

鹼性化合物之調配量係相對於芳香族烴樹脂(聚合物)100 質量份，較佳為 0.001~2 質量份，特佳為 0.01~1 質量份。調配量少於 0.001 質量份時，無調配效果，超過 2 質量份時，有時因熱所產生的酸全部被捕捉，變得無法交聯。

又，本發明之微影用下層膜形成組成物中為了賦予熱硬化性或控制吸光度，可調配其他的樹脂及/或化合物。

也可調配 193nm 下之透明性高的萘酚樹脂、二甲苯樹脂、萘酚改性樹脂、萘樹脂之酚改性樹脂、聚羥基苯乙烯、二環戊二烯樹脂、(甲基)丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸酯、乙烯基萘、聚萘烯等之萘環、菲醌、芴等之聯苯環、噻吩、茚等含有具有雜原子之雜環的樹脂或不含芳香族環的樹脂；松脂系樹脂、環湖精、金剛烷(聚)醇、三環癸烷(聚)醇及彼等之衍生物等含有脂環結構之樹脂或化合物。

本發明之微影用下層膜形成組成物中可使用的有機溶劑，只要是可溶解前述聚合物、聚酚化合物、環狀有機化合物、酸產生劑、交聯劑、其他添加劑等者時，即無特別限制。

例如有丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、環己酮等酮系溶劑、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等之溶纖劑系溶劑、乳酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羥基異丁酸甲酯等之酯系溶劑、甲醇、乙醇、異丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇系溶劑、甲苯、二甲苯、苯甲醚等之芳香族系烴等。

上述有機溶劑中，從安全性的觀點，較佳為環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、羥基異丁酸甲酯、苯甲醚。

有機溶劑之調配量，從溶解性及製膜上的觀點，相對於芳香族烴樹脂(聚合物)100份，較佳為 200~10,000份。特佳為 300~5,000份。

[微影用下層膜]

本發明之微影用下層膜係由前述微影用下層膜形成組成物所形成。

本發明之下層膜之形成方法係旋轉塗佈後，使有機溶劑揮發，防止與上層光阻混合，促進交聯反應時，進行烘烤較佳。烘烤溫度較佳為 80~450℃之範圍內，特佳為 200~400℃。烘烤時間較佳為 10~300 秒之範圍內。此下層膜的厚度可適當選擇，較佳為 30~20,000nm，更佳為 50~15,000nm。製作下層膜時，2 層製程時，其上製作含矽光阻層、或由通常之烴所構成之單層光阻、3 層製程時其上製作含矽中間層、再於其上製作不含矽之單層光阻層。此時形成此光阻層用之光阻組成物可使用公知者。

2 層製程用之含矽光阻組成物，從氧氣體蝕刻耐性的觀點，基底聚合物使用聚倍半矽氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等含矽原子的聚合物，此外使用含有有機溶劑、酸產生劑及必要時之鹼性化合物等的正型之光阻組成物。含矽原子之聚合物可使用此種光阻組成物所用之公知的聚合物。

3 層製程用之含矽中間層可使用聚倍半矽氧烷衍生物基底之中間層較佳。使中間層具有防反射膜的效果，可抑制反射。

193nm 曝光用，當下層膜使用含有許多芳香族基，基板蝕刻耐性高的材料時，k 值變高，基板反射升高，藉由

以中間層抑制反射，可使基板反射在 0.5% 以下。

具有防反射效果的中間層可使用以 193nm 曝光用導入苯基或含有矽-矽鍵的吸光基，以酸或熱進行交聯的聚倍半矽氧烷，無特別限定。

又，也可使用以 Chemical Vapour Deposition(CVD)法所形成的中間層。以 CVD 法製作之防反射膜之效果較高的中間層，例如 SiON 膜為人所知。藉由 CVD 法以旋轉塗佈法所形成的中間層較為簡便且成本上較有利。3 層製程之上層光阻材料可為正型或負型，可使用與一般使用之單層光阻材料相同者。

本發明之下層膜也可作為一般單層光阻用之防反射膜使用。本發明之下層膜係因底層加工用的蝕刻耐性優異，因此可期待作為底層加工用之硬光罩的功能。

[多層光阻圖型之形成方法]

本發明之多層光阻圖型之形成方法，其特徵係於基板上，使用前述下層膜形成組成物形成下層膜，該下層膜上形成至少 1 層的光阻層後，對該光阻層之所要區域照射輻射，進行鹼顯像形成光阻圖型後，以該光阻圖型作為光罩，藉由至少含有氧氣體之電漿蝕刻前述下層膜，將光阻圖型轉印至前述下層膜。

藉由上述光阻組成物形成光阻層時，與上述形成下層膜時同樣，使用旋轉塗佈法為佳。旋轉塗佈光阻組成物後，進行預烘烤，以 80~180℃預烘烤 10~300 秒的範圍為

佳。其後依據常法曝光，進行曝光後烘烤(PEB)、顯像得到光阻圖型。光阻膜的厚度並無特別限定，通常以 30~500nm 為佳，特別是以 50~400nm 為佳。

曝光的光源例如有波長 300nm 以下的高能量線，具體為 248nm、193nm、157nm 之準分子雷射、3~20nm 之軟 X 光、電子束、X 光等。

其次，將所得之光阻圖型作為光罩進行蝕刻。2 層製程之下層膜蝕刻係使用氧氣體進行蝕刻。除氧氣外，也可添加 He、Ar 等惰性氣體、或 CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ 氣體，也可不使用氧氣體，僅使用 CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ 氣體進行蝕刻。特別是後者的氣體係用於防止圖型側壁之底切用的保護側壁。3 層製程之中間層的蝕刻係使用氟氯碳化物系(chlorofluorocarbon)的氣體，以光阻圖型為光罩進行中間層加工。其次進行上述氧氣體蝕刻，以中間層圖型為光罩進行下層膜加工。

其次被加工基板之蝕刻也可依據常法進行，例如基板為 SiO₂、SiN 時，進行以氟氯碳化物系氣體為主體的蝕刻，基板為 p-Si 或 Al、W 時，進行以氟系、溴系氣體為主體的蝕刻。基板加工以氟氯碳化物系氣體進行蝕刻時，2 層光阻製程之含矽光阻與 3 層製程之含矽中間層係與基板加工同時被剝離。以氟系、溴系氣體進行基板蝕刻時，含矽光阻層或含矽中間層的剝離必須於基板加工後，另外藉由氟氯碳化物系氣體進行乾蝕刻剝離。

本發明之下層膜具有這些被加工基板之耐蝕刻性優異

的特徵。

被加工基板係形成於基板上。基板並無特別限定，可使用 Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al 等，與被加工膜(被加工基板)不同材質者。被加工膜可使用 Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si 等各種 Low-k 膜及其阻止膜，一般可形成 50~10,000nm，特別是 100~5,000nm 之厚度者。

【實施方式】

[實施例]

以下藉由實施例更詳細說明本發明，但是本發明不受下述實施例所限定。

芳香族烴樹脂中之碳·氧濃度

藉由有機元素分析測定芳香族烴醛樹脂中之碳·氧濃度(質量%)。

裝置：CHNcoater MT-6(yanaco 分析工業(股)製)

分子量

藉由凝膠滲透色譜(GPC)分析得到聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)、數平均分子量(Mn)，得到分散度(Mw/Mn)。

裝置：Shodex GPC-101 型(昭和電工(股)製)

管柱：LF-804×3

溶離液：THF 1ml/min

溫度：40℃

<實施例 1>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入 1-甲基萘(關東化學(股)製)71g(0.5mol)、聯苯醛(三菱氣體化學(股)製)182g(1.0mol)及 1-萘酚(Acros Organics 公司製)70g(0.5mol)，將甲烷磺酸(關東化學(股)製)3ml 以每 1 小時添加合計添加六次，然後升溫至 220℃ 為止，反應 6 小時。以甲基異丁酮(關東化學(股)製)400g、苯甲醚(關東化學(股)製)200g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-1)166g。GPC 分析結果，Mn：929、Mw：1518、Mw/Mn：1.63。有機元素分析的結果，碳濃度為 91.7 質量%，氧濃度為 3.0 質量%。

又，實施例 1 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

<實施例 2>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入萘(關東化學(股)製)64g(0.5mol)、聯苯醛(三菱氣體化學(股)製)182g(1.0mol)及 1-萘酚(Acros Organics 公司製)72g(0.5mol)，甲烷磺酸(關東化學(股)製)3ml 以每 1 小時添加合計添加六次，然後

升溫至 220℃ 為止，反應 6 小時。以甲基異丁酮(關東化學(股)製)400g、苯甲醚(關東化學(股)製)200g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-2)200g。GPC 分析結果，Mn：835、Mw：1332、Mw/Mn：1.60。有機元素分析的結果，碳濃度為 91.4 質量%，氧濃度為 3.2 質量%。

又，實施例 2 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

<實施例 3>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入萘(關東化學(股)製)64g(0.5mol)、聯苯醛(三菱氣體化學(股)製)182g(1.0mol)及 1-萘酚(Acros Organics 公司製)72g(0.5mol)，以 160℃、10 小時、以 180℃、4 小時、以 200℃、2 小時合計反應 16 小時。反應途中，將檸檬酸(關東化學(股)製)1.92g 在 160℃ 下，每一小時添加共 6 次，在 180℃ 下，每 30 分鐘添加共 4 次，合計添加 10 次。以甲基異丁酮(關東化學(股)製)600g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-3)149g。GPC 分析結果，Mn：606、Mw：862、Mw/Mn：1.42。有機元素分析的結果，碳濃度為 89.5 質量%，氧濃度為 5.4 質量%。

又，實施例 3 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

<實施例 4>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入萘(關東化學(股)製)64g(0.5mol)、聯苯醛(三菱氣體化學(股)製)182g(1.0mol)及 1-萘酚(Acros Organics 公司製)72g(0.5mol)，以 160℃、10 小時、以 180℃、4 小時、以 200℃、2 小時合計反應 16 小時。反應途中，將草酸二水合物(關東化學(股)製)1.26g 在 160℃下，每一小時添加共 6 次，在 180℃下，每 30 分鐘添加共 4 次，合計添加 10 次。以甲基異丁酮(關東化學(股)製)600g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-4)122g。GPC 分析結果，Mn：594、Mw：847、Mw/Mn：1.43。有機元素分析的結果，碳濃度為 89.8 質量%，氧濃度為 5.1 質量%。

又，實施例 4 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

<實施例 5>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入萘(關東化學(股)製)38g(0.3mol)、9-蒽羧基醛(三菱氣體化學(股)製)206g(1.0mol)及 1-萘酚(Acros Organics 公司製)101g(0.7mol)，將甲烷磺酸 3ml 以每 1 小時添加合計添加六次，然後升溫至 230℃為止，反應 6 小時。以甲基異丁酮(關東化學(股)

製)400g、苯甲醚(關東化學(股)製)200g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-5)140g。GPC 分析結果， M_n ：854、 M_w ：1251、 M_w/M_n ：1.46。有機元素分析的結果，碳濃度為 91.4 質量%，氧濃度為 4.1 質量%。

又，實施例 5 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

<實施例 6>

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之內容積 1L 的四口燒瓶中，在氮氣流下，投入蔥(關東化學(股)製)89g(0.5mol)、聯苯醛(三菱氣體化學(股)製)182g(1.0mol)及 1,4,9,10-蔥呔喃(關東化學(股)製)121g(0.5mol)，將甲烷磺酸 3ml 以每 1 小時添加合計添加六次，然後升溫至 240℃ 為止，反應 8 小時。以甲基異丁酮(關東化學(股)製)400g、苯甲醚(關東化學(股)製)200g 稀釋後，進行中和及水洗，在減壓下除去溶劑，得到樹脂(NF-6)156g。GPC 分析結果， M_n ：821、 M_w ：1354、 M_w/M_n ：1.65。有機元素分析的結果，碳濃度為 92.1 質量%，氧濃度為 3.2 質量%。

又，實施例 6 所得的樹脂可溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(溶解度：10 質量%)。

[樹脂之評價]

由實施例 1~6 的結果可知使式(1)表示之芳香族烴、式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物在酸性觸媒存在下反應的芳香族烴樹脂係碳濃度高，且對丙二醇單甲醚乙酸酯之溶解度為 10 質量%。

(製造例 1)二甲基萘甲醛樹脂之製造

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之可抽底之內容積 10L 的四口燒瓶中，氮氣流中，投入 1,5-二甲基萘 1.09kg(7mol、三菱氣體化學(股)製)、40 質量%甲醛水溶液 2.1kg(甲醛 28mol、三菱氣體化學(股)製)及 98 質量%硫酸(關東化學(股)製)0.97kg，在常壓下，以 100℃迴流反應 7 小時。添加稀釋溶劑乙基苯(和光純藥工業(股)製試劑特級)1.8kg，靜置後，除去下相的水相。再進行中和及水洗，在減壓下餾除乙基苯及未反應之 1,5-二甲基萘，得到淡褐色固體之二甲基萘甲醛樹脂 1.25kg。

GPC 測定結果， M_n ：562、 M_w ：1168、 M_w/M_n ：2.08。有機元素分析結果，碳濃度為 84.2 質量%、氧濃度為 8.3 質量%。

所得之二甲基萘甲醛樹脂為 10 質量%，對丙二醇單甲醚乙酸酯為不溶。

(製造例 2)

於具備有 Dimroth 冷卻管、溫度計及攪拌葉片之可抽底之內容積 0.5L 的四口燒瓶中，氮氣流下，於製造例 1

所製造之二甲基萘甲醛樹脂 100g(0.51mol)中添加對甲苯磺酸 0.05g，升溫至 190℃，加熱 2 小時後，進行攪拌。然後，添加 1-萘酚 52.0g(0.36mol)，再升溫至 220℃為止，反應 2 小時。溶劑稀釋後，進行中和及水洗，減壓除去溶劑後，得到黑褐色固體之改性樹脂(CR-1)126.1g。

GPC 分析結果， M_n ：885、 M_w ：2220、 M_w/M_n ：4.17。有機元素分析結果，碳濃度為 89.1 質量%，氧濃度為 4.5 質量%。

所得之樹脂為 10 質量%，對對丙二醇單甲醚乙酸酯為可溶。

<實施例 7~12、比較例 1>

調製表 1 所示之組成的下層膜形成組成物。其次，將容器下層膜形成溶液旋轉塗佈於矽基板上，以 240℃、烘烤 60 秒，再以 400℃烘烤 120 秒，得到作為下層膜之膜厚 200nm 的下層膜。蝕刻試驗係以下述條件進行，結果如表 1 所示。基準材料使用酚醛，以同樣條件得到下層膜，進行蝕刻試驗。

蝕刻裝置：samco 國際公司製 RIE-10NR

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar 氣體流量 : CF₄ 氣體流量 : O₂ 氣體流量 = 50 : 5 : 5

(sccm)

[蝕刻耐性之評價]

A ; 相較於酚醛 , 蝕刻速率氮為 -10% 以下時

B ; 相較於酚醛 , 蝕刻速率氮為超過 -10% , 且 -5% 以下時

C ; 相較於酚醛 , 蝕刻速率氮為超過 -5% , 且 0% 以下時

D ; 相較於酚醛 , 蝕刻速率氮為超過 0% , 且 +10% 以下時

E ; 相較於酚醛 , 蝕刻速率氮為超過 +10% 時

[表1]

	樹脂、 化合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	蝕刻耐性 之評價
實施例 7	NF-1 (10)	CHN (90)	A
實施例 8	NF-2 (10)	CHN (90)	A
實施例 9	NF-3 (10)	CHN (90)	A
實施例 10	NF-4 (10)	CHN (90)	A
實施例 11	NF-5 (10)	CHN (90)	A
實施例 12	NF-6 (10)	CHN (90)	A
比較例 1	CR-1 (10)	CHN (90)	C

酸產生劑：綠化學公司製二第三丁基二苯基鎂九氟甲
烷磺酸酯 (DTDPI)

交聯劑：三和化學公司製 NIKALAC MX270(NIKALAC)

有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、環己酮 (CHN)

酚醛：群榮化學公司製 PSM4357

<實施例 13>

其次，將下層膜形成組成物之溶液(實施例 7)塗佈於膜厚 300nm 之 SiO_2 基板上，以 240℃ 烘烤 60 秒，再以 400℃ 烘烤 120 秒，形成膜厚 80nm 的下層膜。其上塗佈 ArF 用光阻溶液，以 130℃ 烘烤 60 秒形成膜厚 150nm 的光阻層。ArF 光阻溶液係調配下述式(5)的化合物：5 質量份、三苯基鎂九氟甲烷磺酸酯：1 質量份、三丁胺：2 質量份、PGMEA：92 質量份進行調製。

其次，使用電子線描繪裝置 (elionix 公司製；ELS-7500，50keV) 曝光，以 115℃ 烘烤 90 秒 (PEB)，以 2.38 質量% 四甲基氫氧化銨 (TMAH) 水溶液顯像 60 秒，得到正型圖型。觀察所得之圖型之 55nmL/S(1:1) 的圖型形狀，結果如表 2 所示。

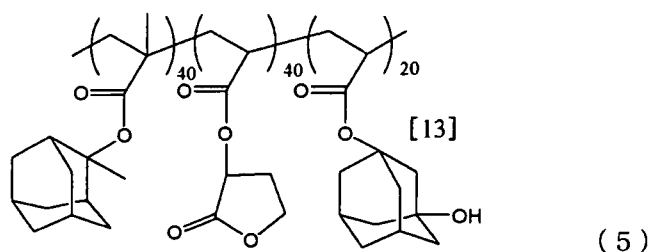
<比較例 2>

除不形成下層膜外，與實施例 13 同樣操作，評價結果如表 2 所示。

[表2]

	下層膜形成組成物	解像性	感度
實施例13	實施例7	55 nm L / S	12 μ C / cm ²
比較例2	無	80 nm L / S	26 μ C / cm ²

[化12]



(式(5)中，40、40、20係表示各構成單位的比率，並非表示嵌段共聚合物)。

其次，以上述電子線曝光與顯像後所得的光阻圖型使用下述條件轉印至下層膜上。蝕刻條件如下述。

蝕刻裝置：samco 國際公司製 RIE-10NR

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar 氣體流量：CF₄ 氣體流量：O₂ 氣體流量=50：5：5(sccm)

圖型剖面係使用(股)日立製作所製電子顯微鏡(S-4800)觀察，比較形狀。

[光阻圖型之評價]

使用本發明之下層膜的實施例 13，在多層光阻加工之顯像後的光阻形狀、氧蝕刻後，基板加工蝕刻後之下層膜的形狀也良好，作為單層光阻硬光罩使用時之顯像後，基板加工後蝕刻後之形狀也良好。

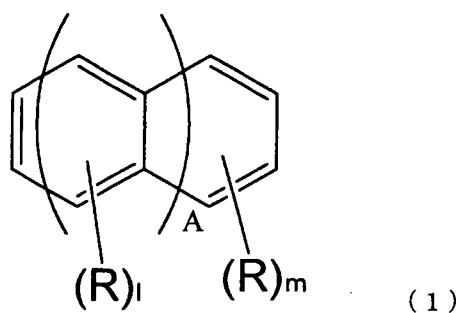
產業上之可利用性

本發明之芳香族烴樹脂可用於電用絕緣材料、光阻用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之電用層合板、搭載於電機器·電子機器·產業機器等之預浸體之基質樹脂、增層層合板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種塗覆劑、黏著劑、半導體用之塗覆劑或半導體製造用的光阻用樹脂等廣泛用途。

七、申請專利範圍：

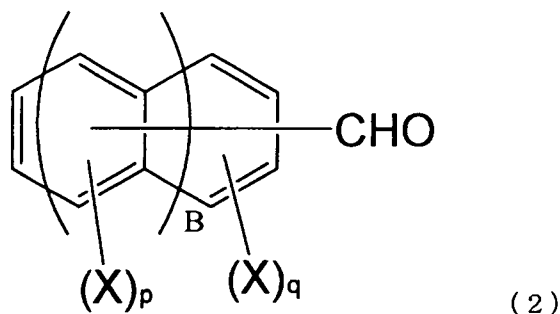
1. 一種微影用下層膜形成組成物，其係於基板與光阻層之間形成下層膜用的下層膜形成組成物，其特徵係含有使式(1)表示之芳香族烴、式(2)表示之醛及式(3)表示之酚衍生物，在酸性觸媒之存在下反應而得的芳香族烴樹脂及有機溶劑，

[化1]



[式中，R 表示氫或碳數 1~4 之烷基，l 及 m 分別表示 1~3 之數，A 表示 0~2 之數，複數存在之 R 可相同或相異]

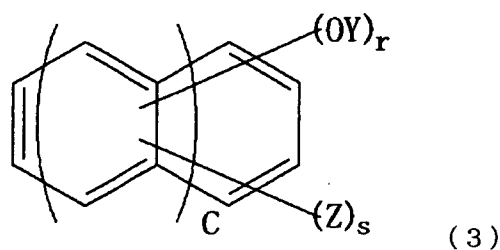
[化2]



[式中，X 表示氫、碳數 1~10 之烷基、碳數 6~10 之芳

基、環己基、羥基、甲醯基或羰基， p 及 q 分別表示 1~3 之數， B 表示 0~2 之數，複數存在之 X 可相同或相異]

[化3]



[式中， Y 及 Z 表示氫、碳數 1~10 之烷基、碳數 6~10 之芳基、或環己基， r 及 s 分別表示 1~10 之數， C 表示 0~2 之數，複數存在之 Y 、 Z 可相同或相異]。

2.如申請專利範圍第 1 項之微影用下層膜形成組成物，其中式(1)表示之芳香族烴為選自苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、萘、甲基萘、二甲基萘及蒽之至少一種。

3.如申請專利範圍第 1 項之微影用下層膜形成組成物，其中式(2)表示之醛類為選自苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯單甲醛、羥基苯甲醛、二羥基苯甲醛、萘甲醛、羥基萘甲醛、蒽甲醛之至少一種。

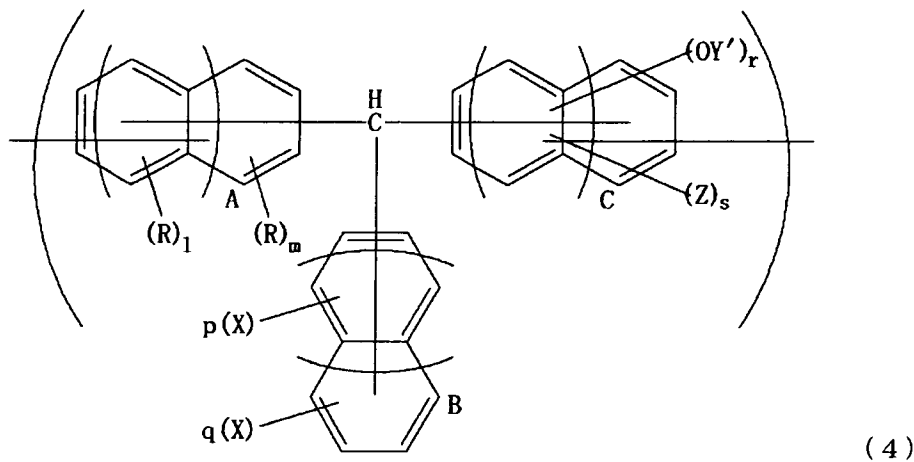
4.如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之微影用下層膜形成組成物，其中式(3)表示之酚衍生物為選自酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、甲酚、乙基酚、丙基酚、丁基酚、甲基鄰苯二酚、甲基間苯二酚、甲基對苯二酚、苯甲醚、萘酚、甲基萘酚、二羥基萘、甲基二羥基萘、甲氧

基萘、蔥單醇、蔥二醇、蔥三醇、蔥呔喃之至少一種。

5. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之微影用下層膜形成組成物，其中酸性觸媒為選自鹽酸、硫酸、磷酸、草酸、檸檬酸、甲酸、對甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸、氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氯化硼、矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸及磷鉬酸之至少一種。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之微影用下層膜形成組成物，其係含有下述式(4)表示之結構，

[化4]



1. (式中，R、X、Z、l、m、p、q、r、s、A、B 及 C 均與前述式(1)、(2)及(3)相同，Y'係與前述式(3)之 Y 相同或與樹脂內之 R、X、Y、Z 或芳香環直接形成鍵結的單鍵)。

7. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之微影用下層膜形成組成物，其中碳濃度為 80~99.9 質量%。

8. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之微影用下層

膜形成組成物，其中對丙二醇單甲醚乙酸酯的溶解度為 10 質量%以上。

9.如申請專利範圍第 1 項之微影用下層膜形成組成物，其係再調配酸產生劑所成。

10.如申請專利範圍第 9 項之微影用下層膜形成組成物，其係再調配交聯劑所成。

11.一種微影用下層膜，其特徵係由如申請專利範圍第 9~10 項中任一項之微影用下層膜形成組成物所形成。

12.一種多層光阻圖型之形成方法，其特徵係於基板上，使用如申請專利範圍第 9~10 項中任一項之微影用下層膜形成組成物形成下層膜，該下層膜上形成至少 1 層的光阻層後，對該光阻層之所要區域照射輻射，進行顯像形成光阻圖型後，以該光阻圖型作為光罩，藉由至少含有氧氣體之電漿蝕刻前述下層膜，將光阻圖型轉印至前述下層膜。