



(21)申請案號：105123259

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C07D405/04 (2006.01)

C07D233/58 (2006.01)

C08G8/04 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H01L21/308 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/22

日本

2015-145010

(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：岡田佳奈 OKADA, KANA (JP)；堀內淳矢 HORIUCHI, JUNYA (JP)；牧野嶋高史 MAKINOSHIMA, TAKASHI (JP)；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 88 頁

(54)名稱

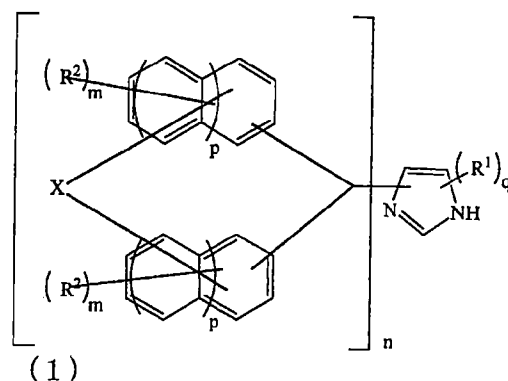
化合物、樹脂、微影用下層膜形成材料、微影用下層膜形成用組成物、微影用下層膜及阻劑圖型形成方法、電路圖型形成方法、以及純化方法

COMPOUND, RESIN, MATERIAL FOR FORMING LITHOGRAPHIC UNDERLAYER FILM, COMPOSITION FOR FORMING LITHOGRAPHIC UNDERLAYER FILM, LITHOGRAPHIC UNDERLAYER FILM, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, METHOD FOR FORMING CIRCUIT PATTERN, AND PURIFICATION METHOD

(57)摘要

一種下述式(1)所示之化合物或樹脂。

【化1】

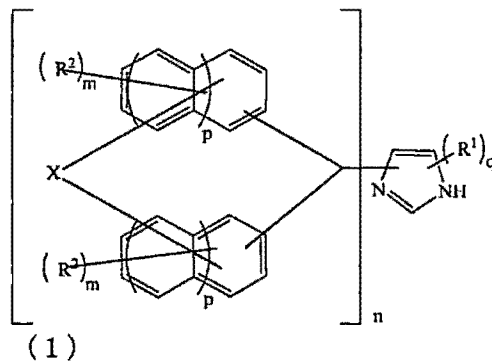


(式(1)中，X 各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯， R^1 各自獨立，係自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數 1~30 之烷基、碳原子數 2~30 之烯基、碳原子數 6~40 之芳基、及該等之組合所成群中所選擇，此處，該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵， R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此

處， R^2 之至少一個為含有羥基或硫醇基之基， m 各自獨立為 0~7 之整數(此處， m 之至少一個為 1~7 之整數)， p 各自獨立為 0 或 1， q 為 0~2 之整數， n 為 1 或 2)。

The invention provides a compound or resin represented by the following formula (1):

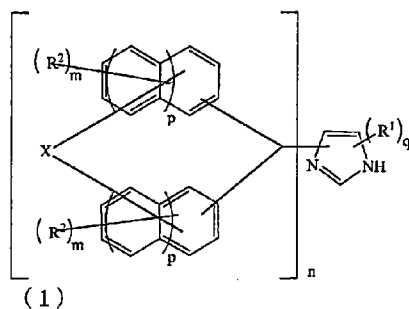
[Formula 1]



(in formula (1), X independently represents an oxygen atom, a sulfur atom or does not crosslink; R^1 is independently selected from the group consisting of halo, cyano, nitro, amino, hydroxyl, thiol, heterocyclic, alkyl having 1 to 30 carbon atoms, alkenyl having 2 to 30 carbon atoms, aryl having 6 to 10 carbon atoms, and combinations thereof, wherein the alkyl, alkenyl, and aryl may also contain an ether bond, a keto bond, or an ester bond; R^2 independently represents alkyl having 1 to 30 carbon atoms, aryl having 6 to 10 carbon atoms, alkenyl having 2 to 30 carbon atoms, thiol or hydroxyl, wherein at least one of R^2 is a group containing hydroxyl or thiol; m is independently an integer of 0 to 7, wherein at least one of m is an integer of 1 to 7; p is independently 0 or 1; q is an integer of 0 to 2; and n is 1 or 2).

特徵化學式：

(1)



發明摘要

※申請案號：105123259

※申請日：105 年 07 月 22 日

※IPC 分類：

G07B 405/04 (2006.01)

G07B 233/58 (2006.01)

G08G 8/04 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/308 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

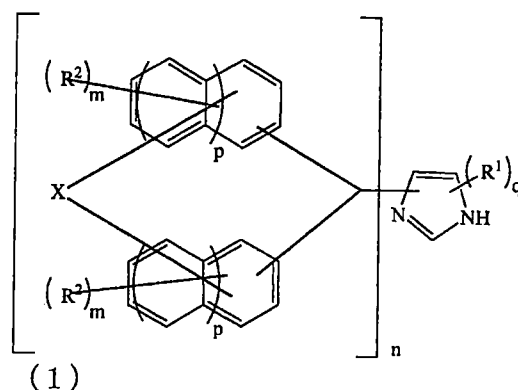
化合物、樹脂、微影用下層膜形成材料、微影用下層膜形成用組成物、微影用下層膜及阻劑圖型形成方法、電路圖型形成方法、以及純化方法

Compound, resin, material for forming lithographic underlayer film, composition for forming lithographic underlayer film, lithographic underlayer film, method for forming resist pattern, method for forming circuit pattern, and purification method

【中文】

一種下述式(1)所示之化合物或樹脂。

【化1】



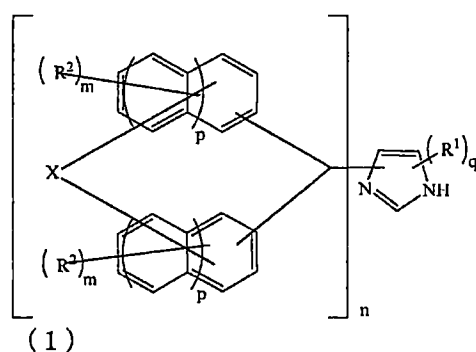
(式(1)中，X 各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯， R^1 各自獨立，係自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數 1~30 之烷基、碳原子數

2~30 之烯基、碳原子數 6~40 之芳基、及該等之組合所成群中所選擇，此處，該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵， R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此處， R^2 之至少一個為含有羥基或硫醇基之基， m 各自獨立為 0~7 之整數（此處， m 之至少一個為 1~7 之整數）， p 各自獨立為 0 或 1， q 為 0~2 之整數， n 為 1 或 2）。

【英文】

The invention provides a compound or resin represented by the following formula (1):

[Formula 1]



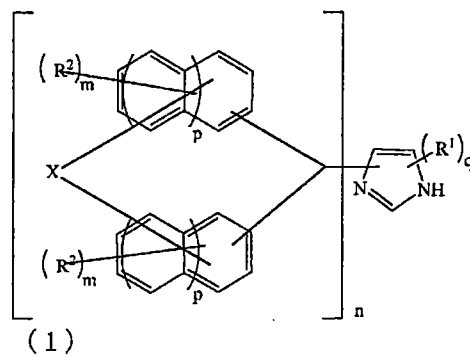
(in formula (1), X independently represents an oxygen atom, a sulfur atom or does not crosslink; R^1 is independently selected from the group consisting of halo, cyano, nitro, amino, hydroxyl, thiol, heterocyclic, alkyl having 1 to 30 carbon atoms, alkenyl having 2 to 30 carbon atoms, aryl having 6 to 10 carbon atoms, and combinations thereof, wherein the alkyl, alkenyl, and aryl may also contain an ether bond, a keto bond, or an ester bond; R^2 independently represents alkyl having 1 to 30 carbon atoms, aryl having 6 to 10 carbon atoms, alkenyl having 2 to 30 carbon atoms, thiol or hydroxyl, wherein at least one of R^2 is a group containing hydroxyl or thiol; m is independently an integer of 0 to 7, wherein at least one of m is an integer of 1 to 7; p is independently 0 or 1; q is an integer of 0 to 2; and n is 1 or 2).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：(1)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化合物、樹脂、微影用下層膜形成材料、微影用下層膜形成用組成物、微影用下層膜及阻劑圖型形成方法、電路圖型形成方法、以及純化方法

Compound, resin, material for forming lithographic underlayer film, composition for forming lithographic underlayer film, lithographic underlayer film, method for forming resist pattern, method for forming circuit pattern, and purification method

【技術領域】

[0001] 本發明係關於具有特定構造之化合物或樹脂。又，係關於含有前述化合物及/或樹脂之微影用下層膜形成材料、含有前述材料之微影用下層膜形成用組成物、由前述組成物所得之微影用下層膜及使用前述組成物之光阻圖型形成方法（阻劑圖型形成方法或電路圖型形成方法）。此外，係關於前述化合物或樹脂之純化方法。

【先前技術】

[0002] 在半導體裝置之製造中，已進行了透過使用光阻材料之微影工程之微細加工。近年，伴隨著 LSI 之高積體化及高速度化，追求著透過圖型規則使其更加細微化。因此，作為現今泛用技術之使用光曝光之微影工程，

正逐漸地逼近來自光源波長的本質性解像度極限。

[0003] 阻劑圖型形成之際所使用的微影用光源，已從 KrF 準分子雷射（248nm）往 ArF 準分子雷射（193nm）短波長化。然而，在阻劑圖型的微細化演進時，由於產生了解像度的問題或是在顯影後阻劑圖型塌陷的問題，故期望著阻劑的薄膜化。然而，若單純進行阻劑的薄膜化，則對於基板加工難以得到充分的阻劑圖型膜厚。因此不僅是阻劑圖型，在阻劑與加工的半導體基板之間製作阻劑下層膜，並使得該阻劑下層膜亦具有作為基板加工時的掩膜之機能的流程是必要的。

[0004] 當前，作為此種流程用的阻劑下層膜之各種物品是已知的。例如，不同於以往蝕刻速度較快的阻劑下層膜，並作為實現具有與阻劑相近之乾蝕刻速度的選擇比的微影用阻劑下層膜者，含有至少具有經由外加特定之能量讓末端基脫離並生成磺酸殘基的取代基的樹脂成分及溶劑的多層阻劑流程用下層膜形成材料已被提案（例如，參照專利文獻 1（特開 2004-177668 號公報））。又，作為實現具有比阻劑較小之乾蝕刻速度的選擇比的微影用阻劑下層膜者，含有具有特定重複單位之聚合物的阻劑下層膜材料已被提案（參照專利文獻 2（特開 2004-271838 號公報））。再者，作為實現具有比半導體基板較小之乾蝕刻速度的選擇比的微影用阻劑下層膜者，含有萸類之重複單位與具有取代或非取代羥基之重複單位共聚而成的聚合物的阻劑下層膜材料已被提案（參照專利文獻 3（特開

2005-250434 號公報)) 。

[0005] 另一方面，作為對於此種阻劑下層膜具有高蝕刻耐性的材料，藉由使用了甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等作為原料的 CVD 而形成之非晶質碳下層膜已廣為人知。然而，從流程上的觀點來看，可用旋轉塗佈法及網板印刷等濕式流程來形成阻劑下層膜的阻劑下層膜材料正被尋求著。

[0006] 又，作為光學特性及蝕刻耐性良好，同時可溶於溶劑並能適用於濕式流程的材料，本發明者們已提案有含有包含特定構成單位之萘甲醛聚合物及有機溶劑的微影用下層膜形成組成物（參照專利文獻 4：WO2009/072465 號公報及專利文獻 5：WO2011/034062 號公報）。

[0007] 再者，關於在三層流程中之阻劑下層膜的形成所使用之中間層的形成方法，例如已知矽氮化膜的形成方法（參照專利文獻 6（特開 2002-334869 號公報））及矽氮化膜的 CVD 形成方法（參照專利文獻 7（WO2004/066377 號公報））。又，作為三層流程的中間層材料，已知包含矽倍半氧烷基基礎之矽化合物的材料（參照專利文獻 8（特開 2007-226170 號公報）及專利文獻 9（特開 2007-226204 號公報））。

先前技術文獻

專利文獻

[0008]

- 專利文獻 1：日本特開 2004-177668 號公報
專利文獻 2：日本特開 2004-271838 號公報
專利文獻 3：日本特開 2005-250434 號公報
專利文獻 4：國際公開第 2009/072465
專利文獻 5：國際公開第 2011/034062
專利文獻 6：日本特開 2002-334869 號公報
專利文獻 7：國際公開第 2004/066377
專利文獻 8：日本特開 2007-226170 號公報
專利文獻 9：日本特開 2007-226204 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

[0009] 如同上述，雖然以往已有大量的微影用下層膜形成材料被提出，但未有不僅具有可適用於旋轉塗佈法及網板印刷等濕式流程的高溶劑溶解性，且高度兼具蝕刻耐性者，故新材料的開發正被尋求著。

[0010] 又，近年伴隨著圖型微細化的進行，在具有高低差的基板（特別是微細的空間或孔圖型等），亦追求著可將其高低差的每個角落均一地填充的高低差覆蓋特性，以及形成之膜的平坦化性。特別是配置於基板側的阻劑層（阻劑下膜層）有較高的此種要求。

[0011] 本發明鑑於上述之課題，其目的在於提供一種有用於用以形成可適用於濕式流程，且蝕刻耐性優異的光阻下層膜之化合物或樹脂及包含此類的微影用下層膜形

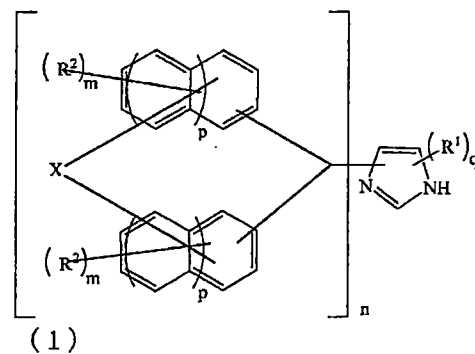
成材料、包含前述材料之微影用下層膜形成用組成物、由前述組成物而得之微影用下層膜及使用前述組成物的光阻圖型形成方法（阻劑圖型形成方法或電路圖型形成方法）。又，本發明之目的自於提供一種有用於前述化合物及樹脂之純化的純化方法。

解決課題之手段

[0012] 本發明者們為解決前述課題而盡力深入探討的結果，發現藉由使用具有特定構造之化合物或樹脂可解決前述課題，並將本發明臻至完成。即，本發明如下：

[1] 一種下述式（1）所示之化合物：

[化1]

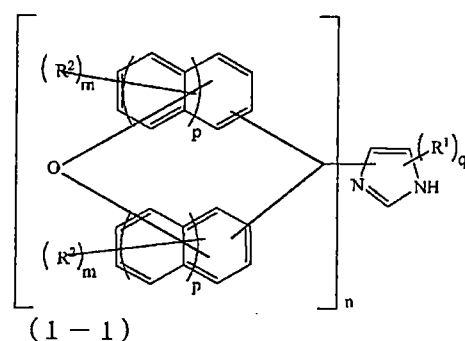


（式（1）中，X 各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯； R^1 各自獨立，係自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數 1~30 之烷基、碳原子數 2~30 之烯基、碳原子數 6~40 之芳基及該等組合所成群中選擇，此處該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵； R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此處至少一

個 R^2 為含有羥基或硫醇基的基； m 各自獨立且為 0~7 之整數（此處至少一個 m 為 1~7 之整數）； p 各自獨立且為 0 或 1； q 為 0~2 之整數； n 為 1 或 2）。

[2] 如前述[1]之化合物，其中前述式（1）所示之化合物為下述式（1-1）所示之化合物：

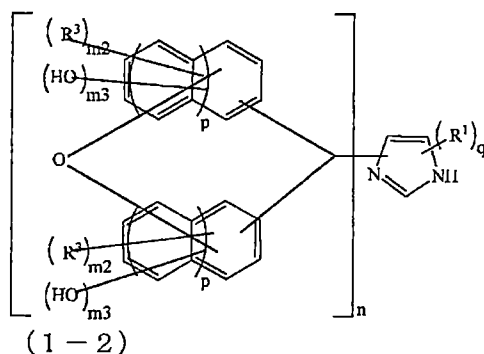
[化2]



（式（1-1）中， R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 q 及 n 與前述式（1）所說明者同義）。

[3] 如前述[2]之化合物，其中前述式（1-1）所示之化合物為下述式（1-2）所示之化合物：

[化3]

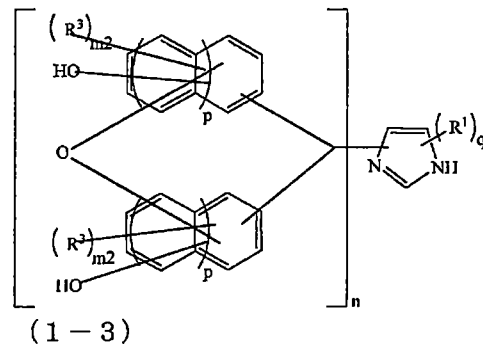


（式（1-2）中， R^3 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基； R^1 、 p 、 q 、 n 與前述式（1）所說明者同義； m^2 各自獨立且為 0~5 之整數； m^3 各

自獨立且為 1~6 之整數； $m^2 + m^3$ 為 1~6 之整數）。

[4] 如前述[3]之化合物，其中前述式（1-2）所示之化合物為下述式（1-3）所示之化合物：

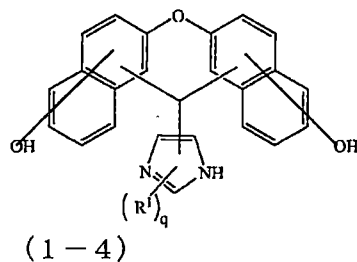
[化4]



（式（1-3）中， R^1 、 R^3 、 p 、 q 、 n 與前述式（1）所說明者同義； m^2 與前述式（1-2）所說明者同義）。

[5] 如前述[4]之化合物，其中前述式（1-3）所示之化合物為下述式（1-4）所示之化合物：

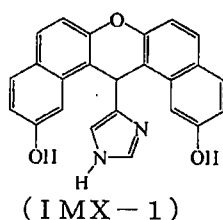
[化5]



（式（1-4）中， R^1 及 q 與前述式（1）所說明者同義）。

[6] 如前述[5]之化合物，其中前述式（1-4）所示之化合物為下述式（IMX-1）所示之化合物：

[化6]



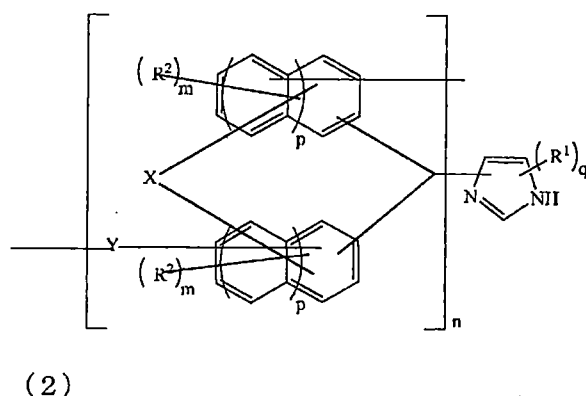
[7] 一種樹脂，其係將如前述[1]~前述[6]中任一項之化合物用作單體而得。

[8] 如前述[7]之樹脂，其係藉由前述[1]~前述[6]中任一項之化合物與有交聯反應性之化合物反應而得。

[9] 如前述[8]之樹脂，其中前述有交聯反應性之化合物係選自醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯及含不飽和烴基之化合物的一種以上。

[10] 一種具有下述式(2)所示之構造的樹脂：

[化7]



(式(2)中，X各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯； R^1 各自獨立，係自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數1~30之烷基、碳原子數2~30之烯基、碳原子數6~40之芳基及該等組合所成群中

選擇，此處該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵； R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此處至少一個 R^2 為含有羥基或硫醇基之基。Y 為單鍵或碳數 1~20 之伸烷基；m 各自獨立為 0~6 之整數（此處至少一個 m 為 1~6 之整數）；p 各自獨立且為 0 或 1；q 為 0~2 之整數；n 為 1 或 2）。

[11] 一種微影用下層膜形成材料，其係含有如前述 [1]~前述 [6] 中任一項之化合物及/或如前述 [7]~前述 [10] 中任一項之樹脂。

[12] 一種微影用下層膜形成用組成物，其係含有如含有前述 [11] 之微影用下層膜形成材料與溶劑。

[13] 如前述 [12] 之微影用下層膜形成用組成物，其中進一步含有酸產生劑。

[14] 如前述 [12] 或前述 [13] 之微影用下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑更含有交聯劑。

[15] 一種微影用下層膜，其係使用如前述 [12]~前述 [14] 中任一項之微影用下層膜形成用組成物而形成。

[16] 一種阻劑圖型形成方法，其特徵為於基板上使用如前述 [12]~前述 [14] 中任一項之下層膜形成用組成物形成下層膜，於前述下層膜上形成至少 1 層之光阻層後，對前述光阻層之特定區域照射放射線，進行顯影。

[17] 一種電路圖型形成方法，其特徵為藉由下述步驟於基板形成圖型：於基板上使用如前述 [12]~前述 [14] 中

任一項之下層膜形成用組成物形成下層膜，於前述下層膜上使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料形成中間層膜，於前述中間層膜上形成至少 1 層之光阻層後，對前述光阻層之特定區域照射放射線，進行顯影形成阻劑圖型，之後，以前述阻劑圖型作為掩膜將前述中間層膜蝕刻，以所得之中間層膜圖型作為蝕刻掩膜將前述下層膜蝕刻，以所得之下層膜圖型作為蝕刻掩膜將基板蝕刻。

[18] 一種化合物或樹脂之純化方法，其特徵為包含下述步驟：使含有如前述[1]~前述[6]中任一項之化合物或如前述[7]~前述[10]中任一項之樹脂及不任意和水混溶之有機溶劑之溶液，與酸性水溶液接觸而進行萃取的步驟。

[19] 如前述[18]之純化方法，其中前述酸性水溶液係自鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群中選擇之一種以上的礦酸水溶液，或是自乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群中選擇之一種以上的有機酸水溶液。

[20] 如前述[18]或前述[19]之純化方法，其中前述之不任意與水混溶的有機溶劑為甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、1,2-二乙氧基酮、乙酸丁酯或乙酸乙酯。

[21] 如前述[18]~前述[20]中任一項之純化方法，其中使前述溶液與酸性水溶液接觸而進行萃取處理後，進一步包含進行以水萃取處理的步驟。

發明效果

[0013] 依據本發明，可提供一種有用於用以形成可適用於濕式流程，且蝕刻耐性優異的光阻下層膜之化合物或樹脂及包含此類的微影用下層膜形成材料、包含前述材料之微影用下層膜形成用組成物、由前述組成物而得之微影用下層膜及使用前述組成物的光阻圖型形成方法（阻劑圖型形成方法或電路圖型形成方法）。又，依據本發明，可提供一種有用於前述化合物及樹脂之純化的純化方法。

【實施方式】

[0014] 以下就本發明之實施形態進行說明。再者，以下的實施形態係用以說明本發明的例示，本發明不僅限於該種實施形態。

本發明可實現有用於用以形成可適用於濕式流程，且蝕刻耐性優異的光阻下層膜（以下有時僅稱「下層膜」）之化合物或樹脂及包含此類的微影用下層膜形成材料、包含前述材料之微影用下層膜形成用組成物。本發明之化合物或樹脂及包含此類的微影用下層膜形成材料於溶劑溶解性優異。此外，由於此等本發明之微影用下層膜形成材料及微影用下層膜形成用組成物使用了具有特定構造之化合物或樹脂，故其硬化性亦優異。因此，能夠形成在高溫烘烤時的薄膜劣化被抑制，且對氟系氣體之電漿蝕刻等具有優異的蝕刻耐性的下層膜。再者，由於與阻劑層的密著性

亦良好，故可形成優異的阻劑圖型

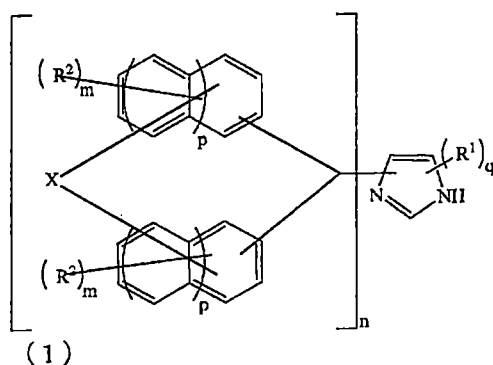
[0015]

[化合物]

本實施形態之化合物如下述式(1)所示。

[0016]

[化8]



[0017] 前述式(1)中，X各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯。

R^1 各自獨立，係自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數1~30之烷基、碳原子數2~30之烯基、碳原子數6~40之芳基及該等組合所成群中選擇。此處，前述烷基、前述烯基及前述芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵。

R^2 各自獨立，為碳數1~30之烷基、碳數6~40之芳基、碳數2~30之烯基、硫醇基或羥基。但是，至少一個 R^2 為含有羥基或硫醇基之基。

上述之烷基及前述烯基各自為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種均可。

m各自獨立為0~7之整數。但是，至少一個m為1~7

之整數。p 各自獨立為 0 或 1，q 為 0~2 之整數，n 為 1 或 2。此外，在 p 表示 0 時，式 (1) 中以萘構造 (二環構造) 所示之處則變為苯基構造 (即單環構造)。

[0018] 前述式 (1) 所示之化合物儘管分子量相對較低，但因為其構造的剛度而具有較高耐熱性，故在高溫烘烤條件下亦可使用。又，由於分子量相對較低且低黏度，即使在具有高低差的基板 (特別是微細的空間或孔圖型等)，亦可容易地均勻填充至其高低差的每個角落，其結果讓使用此類的微影用下層膜形成材料能夠相對有效地提高嵌埋特性。又，亦賦予了高蝕刻耐性。

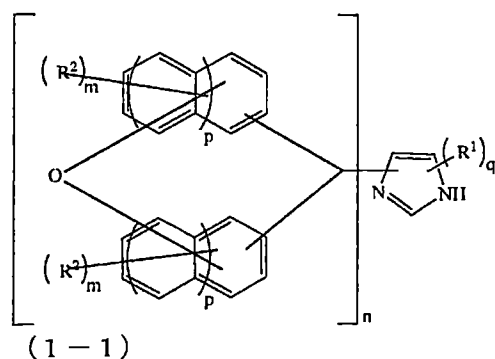
[0019] 此處，作為本實施形態之化合物 (上述「前述式 (1) 所示之化合物」以下相同) 的分子量，以 300~3000 為佳，300~2000 更佳，300~1000 再更佳。此外，前述分子量可藉由後述之實施例所載的方法來測定。

[0020] 前述式 (1) 所示之化合物，從易於硬化及對有機溶劑之溶解性的觀點來看，至少一個 R^2 為含有羥基或硫醇基之基。

[0021] 又，前述式 (1) 所示之化合物，從原料之供給性的觀點來看，以下述式 (1-1) 所示之化合物更佳。

[0022]

[化9]

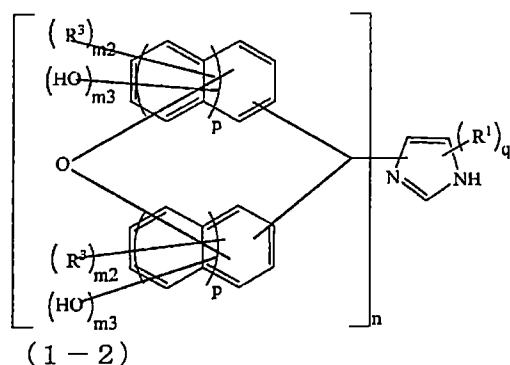


[0023] 前述式 (1-1) 中， R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 q 及 n 與前述式 (1) 所說明者同義。

[0024] 前述式 (1-1) 所示之化合物，從對有機溶劑之溶解性的觀點來看，以下述式 (1-2) 所示之化合物再更佳。

[0025]

[化10]

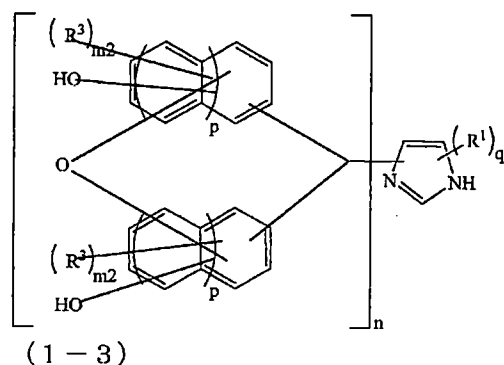


[0026] 前述式 (1-2) 中， R^1 、 p 、 q 及 n 與前述式 (1) 所說明者同義； R^3 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基； m^2 各自獨立為 0~5 之整數； m^3 各自獨立為 1~6 之整數； $m^2 + m^3$ 為 1~6 之整數。前述烷基及前述烯基各自為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種亦可。

[0027] 前述式 (1-2) 所示之化合物，更進一步從對有機溶劑之溶解性的觀點來看，以下述式 (1-3) 所示之化合物特佳。

[0028]

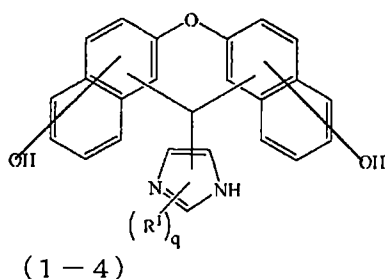
[化11]



[0029] 前述式 (1-3) 中， R^1 、 R^3 、 p 、 q 及 n 與前述式 (1) 所說明者同義， m^2 與前述式 (1-2) 所說明者同義。

[0030] 又，從低分子量者流動性較良好的觀點來看，前述式 (1-3) 所示之化合物以前述式 (1-3) 中之 $n = 1$ 的態樣，即下述式 (1-4) 所示之化合物者為佳。

[化12]

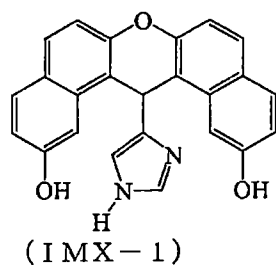


[0031] 前述式 (1-4) 中， R^1 及 q 與前述式 (1) 所說明者同義。

[0032] 再者，前述式 (1-4) 所示之化合物，從易於

製造及原料之供給性的觀點來看，以下述式（IMX-1）所示之化合物特佳。

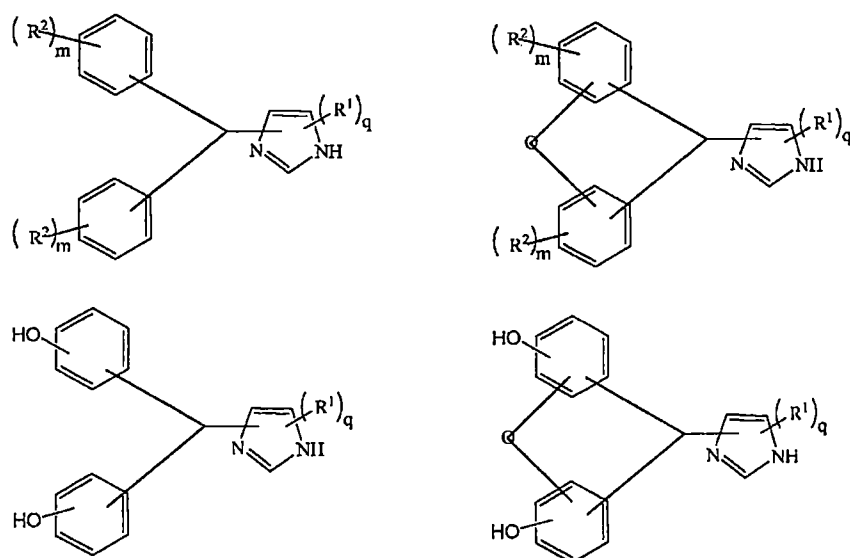
[化13]



[0033] 以下雖例示前述式（1）所示之化合物的具體實例，但不限於此處所列舉者。

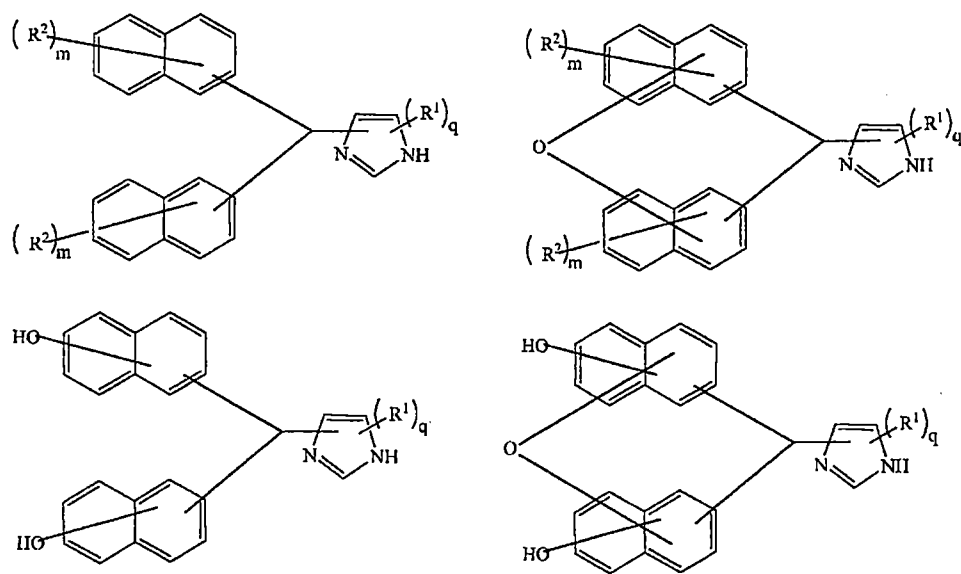
[0034]

[化14]



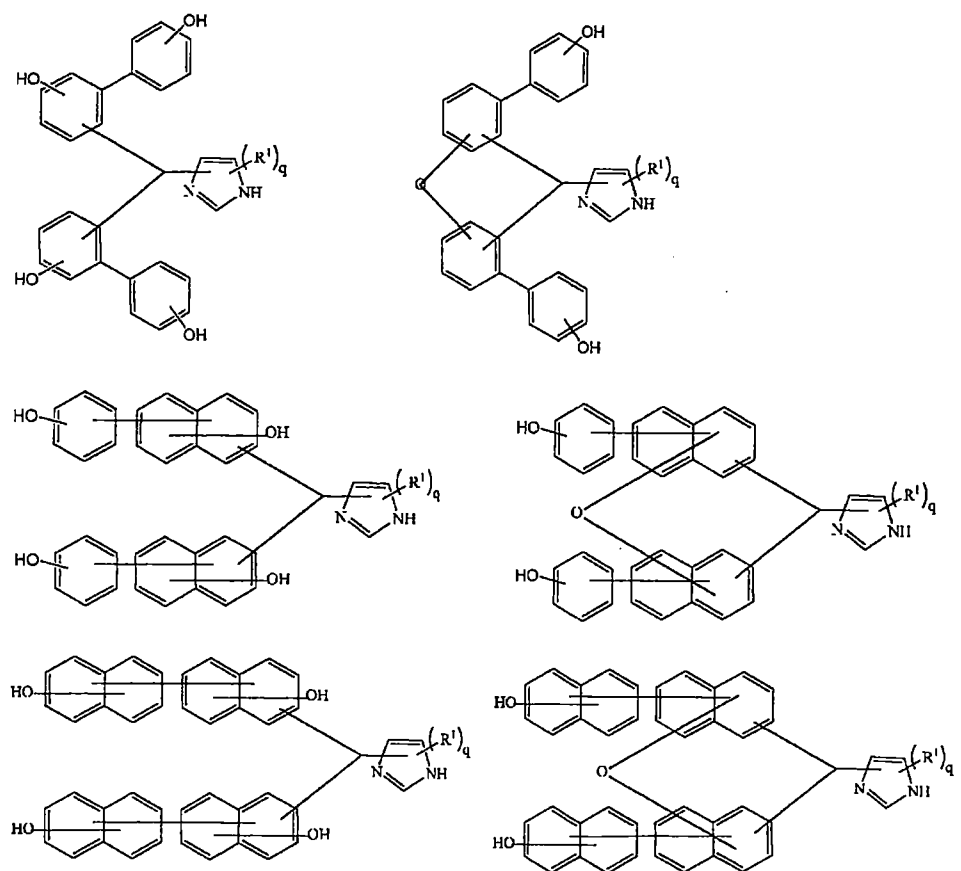
[0035]

[化15]



[0036]

[化16]

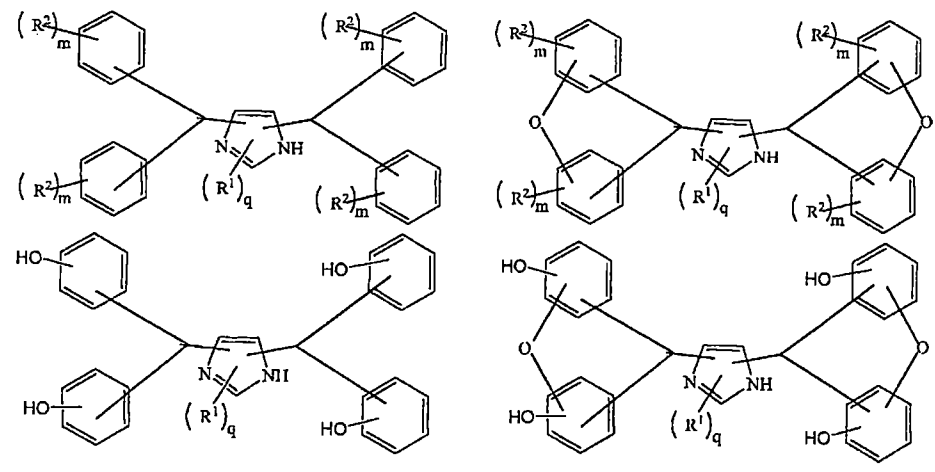


[0037] 上述之前述式(1)所示之化合物的具體實例

中， R^1 、 R^2 、 q 及 m 與前述式 (1) 所說明者同義。

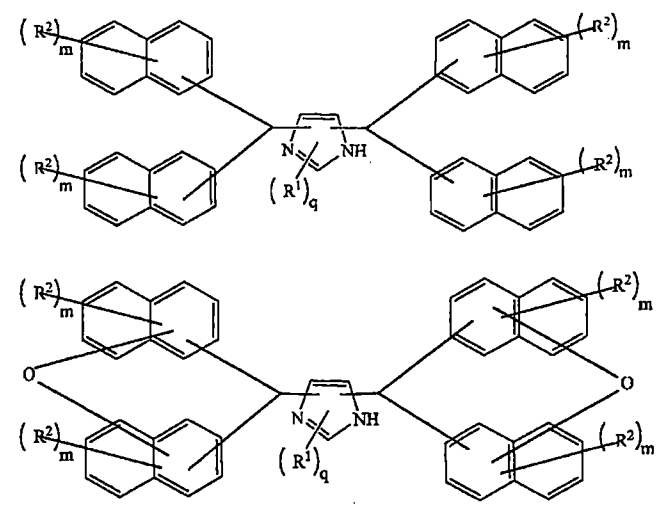
[0038]

[化17]



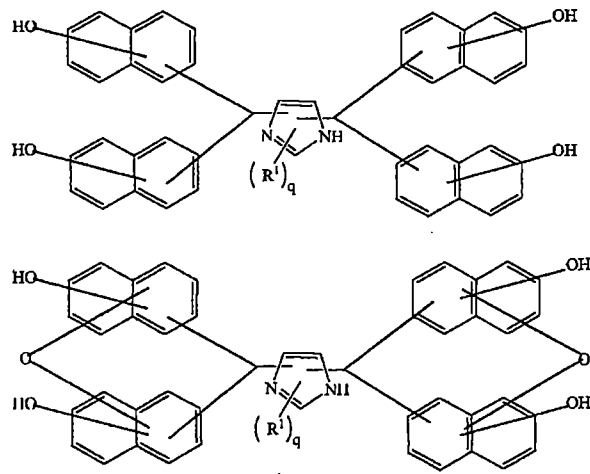
[0039]

[化18]



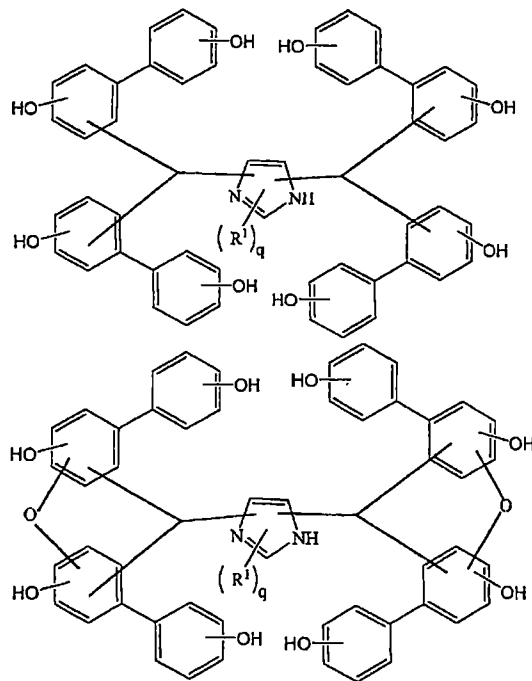
[0040]

[化19]



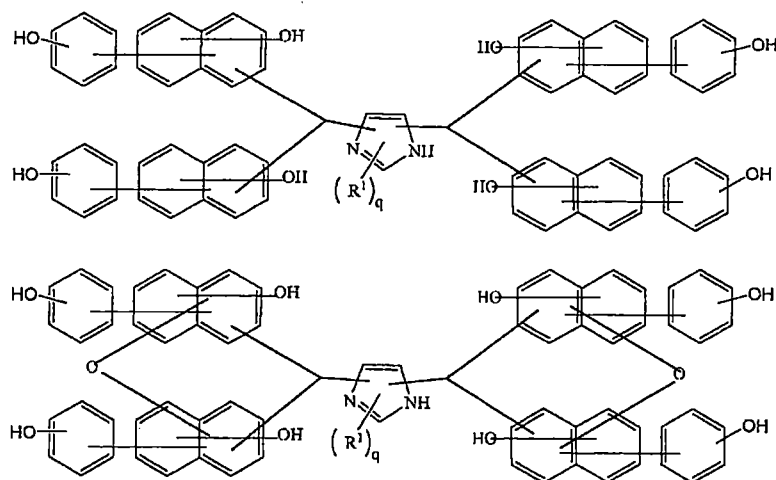
[0041]

[化20]



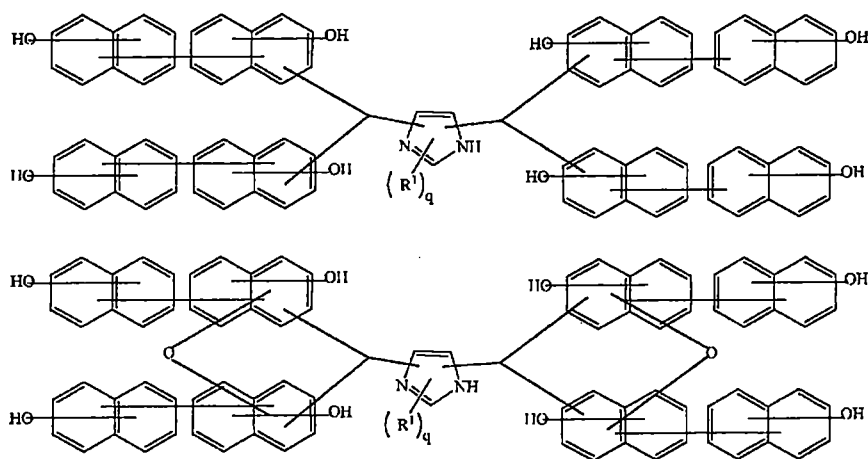
[0042]

[化21]



[0043]

[化22]



[0044] 上述之前述式 (1) 所示之化合物的具體實例中， R^1 、 R^2 、 q 及 m 與前述式 (1) 所說明者同義。

[0045] 本實施形態中使用的式 (1) 所示之化合物可應用周知的手法來適當合成，其合成手法並無特別限定。例如，藉由在常壓下，將酚類、苯硫酚類、萘酚類或萘硫酚類與對應之醛類於酸觸媒下進行縮聚反應，可得到前述式 (1) 所示之化合物。又，應其需要亦可在加壓下進行上述的合成。

[0046] 作為前述酚類，可舉出例如，酚、甲基酚、甲氧基苯、兒茶酚、氫醌、三甲基氫醌等，但不特別限定於此等。此等可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。在此之中，作為前述酚類，又因使用氫醌、三甲基氫醌可容易地做出二苯并呔喃構造的觀點而更佳。

[0047] 作為前述苯硫酚類，可舉出例如，苯硫醇、甲基苯硫醇、甲氧基苯硫醇、苯二硫醇、三甲基苯二硫醇等，但不特別限定於此等。此等可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。在此之中，作為前述苯硫酚類，又因使用苯二硫醇、三甲基苯二硫醇可容易地做出硫代二苯并呔喃構造的觀點而更適宜。

[0048] 作為前述萘酚類，可舉出例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、萘二醇等，但不特別限定於此等。此等可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。在此之中，作為前述萘酚類，又因使用萘二醇可容易地做出苯并二苯并呔喃構造的觀點而更佳。

[0049] 作為前述萘硫酚類，可舉出例如萘硫醇、甲基萘硫醇、甲氧基萘硫醇、萘二硫醇等，但不特別限定於此等。此等可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。在此之中，作為前述萘硫酚類，又因使用萘二硫醇可容易地做出硫代苯并二苯并呔喃構造的觀點而更適宜。

[0050] 作為前述醛類，可舉出，可舉出 4-甲醯基咪唑、1-甲基-4-甲醯基咪唑、2-甲基-4-甲醯基咪唑、2-丁基-4-甲醯基咪唑、5-甲醯基咪唑、1-甲基-5-甲醯基咪唑、2-

甲基-5-甲醯基咪唑、2-丁基-5-甲醯基咪唑、2-甲醯基咪唑、4,5-二甲醯基咪唑、2-甲基-4,5-二甲醯基咪唑等，但不特別限定於此等。此等可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。

在此等之中作為前述醛類，又因使用 4-甲醯基咪唑、1-甲基-4-甲醯基咪唑可賦予高溶解性及高蝕刻耐性的觀點而更佳，以使用 4-甲醯基咪唑更佳。

[0051] 可使用於前述式 (1) 所示之化合物的合成反應的酸觸媒，可從周知之物適當選擇使用，並沒有特別限定。作為此類酸觸媒，可舉出廣為人知的無機酸或有機酸，例如鹽酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、氫氟酸等之無機酸，以及草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸，以及氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易斯酸，或是矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸等，但不特別限定於此等。在此之中，從製造上的觀點來看，以有機酸及固體酸為佳；以入手的容易度或易於操作等製造上的觀點來看，以使用 p-甲苯磺酸或硫酸為佳。

此外，對於前述酸觸媒，可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。又，酸觸媒的使用量，可對應使用的原料及使用的觸媒種類，還有反應條件等進行適當設定，雖沒有特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，以 0.01~100 質

量份為佳。

[0052] 在前述反應之際亦可使用反應溶劑。作為反應溶劑，只要是進行使用之醛類與酚類、苯硫酚類、萘酚類或萘硫酚類的反應者便無特別限定，可從周知之物中適當地選擇使用，例如例示有水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或此等之混合溶劑等。再者，溶劑可使用單獨 1 種或 2 種以上組合使用。又，此等溶劑的使用量，可對應使用的原料及使用的觸媒種類，還有反應條件等進行適當設定，雖沒有特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，以 0~2000 質量份的範圍為佳。此外，前述反應中的反應溫度可對應反應原料之反應性進行適當選擇，雖沒有特別限定，但通常為 10~200℃ 的範圍。

[0053] 為了得到本實施形態的式 (1) 所示之化合物，以反應溫度較高者為佳，具體而言以 60~200℃ 的範圍為佳。再者，反應方法可適當選擇周知的手法來使用，雖沒有特別限定，但有將酚類、苯硫酚類、萘酚類或萘硫酚類、醛類、觸媒一次加入的方法，或是將酚類、苯硫酚類、萘酚類或萘硫酚類或醛類在觸媒存在下逐漸滴入的方法。

縮聚反應結束後，所得化合物的單離可遵循常法進行，並沒有特別限定。例如，為了去除系統內存在的未反應原料及觸媒等，藉由採取將反應爐溫度上升至 130~230℃，1~50mmHg 左右下去除揮發成分等的一般手法，可獲

得作為目標物之化合物。

[0054] 作為適宜的反應條件，以相對於 1 莫耳的醛類，使用 1 莫耳~過剩量的酚類、苯硫酚類、萘酚類或萘硫酚類，以及 0.001~1 莫耳的酸觸媒，在常壓下以 50~150 °C 反應 20 分鐘~100 小時左右來進行。

[0055] 反應結束後，可用周知的方法將目標物單離。例如，將反應液濃縮，加入純水使反應生成物析出，冷卻至室溫後，進行過濾使其分離，過濾所得固形物，使其乾燥後，以管柱層析法將副生成物分離、純化，並進行餾去溶劑、過濾、乾燥後可獲得作為目標物的前述式 (1) 所示之化合物。

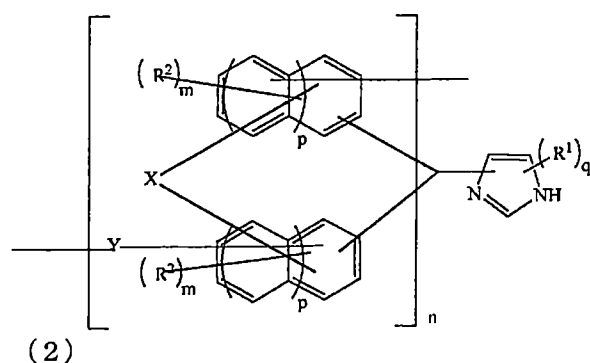
[0056]

[樹脂]

本實施形態的樹脂係以前述式 (1) 所示之化合物作為單體而得的樹脂。換言之，本實施形態的樹脂係具有源自前述一般式 (1) 之單位構造的樹脂。作為前述樹脂的具體實例，可舉出具有下述式 (2) 所示之構造的樹脂。

[0057]

[化23]



[0058] 式(2)中，X各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯。

R^1 各自獨立，自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數1~30之烷基、碳原子數2~30之烯基、碳原子數6~40之芳基及該等組合所成群中選擇。此處，前述烷基、前述烯基及前述芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵。

R^2 各自獨立，為碳數1~30之烷基、碳數6~40之芳基、碳數2~30之烯基、硫醇基或羥基。但是，至少一個 R^2 為含有羥基或硫醇基之基。

上述之烷基及烯基亦可各自為直鏈狀、分支狀或環狀中的任一種。

Y為單鍵或碳數1~20之伸烷基，m各自獨立為0~6之整數，p各自獨立為0或1，q為0~2之整數，n為1或2。前述烯基可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一種，以直鏈狀或分支狀之伸烷基為佳。

[0059] 本實施形態中的具有式(2)所示之構造樹脂，可藉由將前述式(1)所示之化合物與有交聯反應性之化合物(以下亦有稱作「有交聯反應性之單體」。)進行反應而得。

[0060] 作為有交聯反應性之單體，只要是與前述式(1)所示之化合物反應並發生寡聚物化或聚合物化而得者，便可無特殊限制地使用周知之物。作為有交聯反應性之單體的具體實例，可舉出例如自醛、酮、羧酸、羧酸鹵

化物、含鹵素化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯、含不飽和烴基之化合物等之中選擇一種以上，但不特別限定於此等。

[0061] 作為具有式(2)所表示之構造的樹脂的具體實例，可舉出例如藉由前述式(1)所示之化合物與作為有交聯反應性之單體之醛的縮合反應等而進行酚醛清漆化的樹脂。

[0062] 此處，作為在將前述式(1)所示之化合物進行酚醛清漆化時所使用的醛，可舉出例如甲醛、三噁烷、聚甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯基乙醛、苯基丙醛、羥基苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丁基苯甲醛、聯苯醛、萘醛、蔥醛、菲醛、芘醛、糠醛等，但不特別限定於此等。在此之中亦以甲醛為佳。再者，此等醛類可以使用單獨1種或2種以上組合使用。又，前述醛類的使用量雖然沒有特別限定，但相對於1莫耳的前述式(1)所示之化合物，較佳為0.2~5莫耳，更佳為0.5~2莫耳。

[0063] 在前述式(1)所示之化合物與醛的縮合反應中，可使用反應溶劑。作為此類縮聚中的反應溶劑，可從周知之物中適當地選擇使用，並沒有特別限定，但例示有例如可用水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二噁烷或此等之混合溶劑等。再者，溶劑可使用單獨1種，或2種以上組合使用。

[0064] 又，此等溶劑的使用量，可對應使用的原料

及使用的觸媒種類，還有反應條件等進行適當設定，雖沒有特別限定，但相對於反應原料 100 質量份，以 0~2000 質量份的範圍為佳。此外，反應溫度係可對應反應原料之反應性進行適當選擇，雖沒有特別限定，但通常為 10~200℃ 的範圍。再者，反應方法係可適當選擇周知的手法來使用，雖沒有特別限定，但有將前述式 (1) 所示之化合物、醛類、觸媒一次加入的方法，以及將前述式 (1) 所示之化合物或醛類在觸媒存在下逐漸滴入的方法。

[0065] 縮聚反應結束後，所得之化合物的單離係可遵循常法進行，並沒有特別限定。例如，為了去除系統內存在的未反應原料及觸媒等，藉由採取將反應爐溫度上升至 130~230℃，1~50mmHg 左右下去除揮發成分等的一般手法，可獲得作為目標物之酚醛清漆化後的樹脂。

[0066] 此處，本實施形態的樹脂亦可是前述式 (1) 所示之化合物的單獨聚合物，亦可是與其他酚類的共聚物。作為此處可共聚的酚類，雖可舉出例如酚、甲酚、二甲酚、三甲酚、丁酚、苯酚、二苯酚、萘酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、兒茶酚、丁基兒茶酚、甲氧基酚、甲氧基酚、丙酚、五倍子酚、瑞香酚等，但不特別限定於此等。

[0067] 又，本實施形態的樹脂，除了上述之其他酚類以外，亦可是與可聚合的單體進行共聚者。作為該共聚單體，雖可舉出例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、二羥基萘、茛、羥基茛、苯并呋喃、羥基蔥、茛、聯苯、雙

酚、三酚、二環戊二烯、四氫茛、4-乙烯基環己烯、降莖二烯、乙烯基降莖二烯、蒎烯、檸檬烯等，但不特別限定於此等。再者，本實施形態的樹脂亦可是前述式(1)所示之化合物與上述酚類的二元以上之(例如，二~四元系)共聚物，亦可是前述式(1)所示之化合物與上述共聚單體的二元以上(例如，二~四元系)共聚物，亦可是前述式(1)所示之化合物與上述酚類與上述共聚單體的三元以上之(例如，三~四元系)共聚物。

[0068] 再者，本實施形態之樹脂的分子量，雖沒有特別限定，但聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)較佳為500~20,000，更佳為750~10,000。又，從提高交聯效率並同時抑制烘烤中的揮發成分的觀點來看，本實施形態的樹脂，分散度(重量平均分子量Mw/數平均分子量Mn)較佳為1.1~7的範圍內，更佳為1.1~2。再者，前述Mn可藉由後述之實施例的方法求得。

[0069] 以上述之式(1)所示之化合物及/或前述化合物作為單體而得之樹脂，從更容易適用於濕式流程等的觀點來看，較佳為對於溶劑具高溶解性者。更具體來說，此等化合物及/或樹脂，在將1-甲氧基-2-丙醇(PGME)及/或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)當作溶劑時，較佳為相對於前述溶劑的溶解度在10質量%以上。此處，相對於PGME及/或PGMEA的溶解度係定義為「樹脂的質量÷(樹脂的質量+溶劑的質量)×100(質量%)」。例如，以前述式(1)所示之化合物及/或前述化合物作為單體而

得之樹脂 10g 相對於 PGMEA 90g 被評估為“溶解”者，係於以式（1）所示之化合物及/或前述化合物作為單體而得之樹脂的相對於 PGMEA 之溶解度為「10 質量%以上」之情形；被評估為“未溶解”者，係於前述溶解度為「未滿 10 質量%」之情形。

[0070]

[微影用下層膜形成材料]

本實施形態的微影用下層膜形成材料，係含有自上述式（1）所示之化合物及前述化合物作為單體而得之樹脂所成群中選擇之至少 1 種的物質。本實施形態中前述物質從塗佈性及品質安定性的觀點來看，在微影用下層膜形成材料中，較佳為 1~100 質量%，更佳為 10~100 質量%，再更佳為 50~100 質量%，特佳為 100 質量%。再者，本實施形態的微影用下層膜形成材料，只要在不損及本發明效果的範圍內，亦可含有已知的微影用下層膜形成材料等。

[0071]

[微影用下層膜形成用組成物]

本實施形態的微影用下層膜形成用組成物，除了以上述之式（1）所示之化合物及/或前述化合物作為單體而得之樹脂以外，應其必要亦可包含溶劑、交聯劑、酸產生劑等的其他成分。以下針對此等的任意成分進行說明。

[0072]

[溶劑]

本實施形態的微影用下層膜形成用組成物亦可含有溶

劑。作為溶劑，只要至少能溶解以上述之式（1）所示之化合物及/或前述化合物作為單體而得之樹脂，便可適當使用周知之物。

[0073] 作為溶劑的具體實例，可舉出丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮等之酮系溶劑；丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等之溶纖劑系溶劑；乳酸乙酯、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、羥基異酪酸甲酯等之酯系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇系溶劑；甲苯、二甲苯、苯甲醚等之芳香族系烴等，但不特別限定於此等。此等溶劑可使用單獨 1 種，或 2 種以上組合使用。

[0074] 前述溶劑之中，從安全性的觀點來看，特佳為環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、羥基異酪酸甲酯、苯甲醚。

[0075] 溶劑的含量雖沒有特別限定，但從溶解性及製膜上的觀點來看，相對於 100 質量份的前述下層膜形成材料，較佳為 100~10,000 質量份，更佳為 200~5,000 質量份，再更佳為 200~1,000 質量份。

[0076]

[交聯劑]

本實施形態的微影用下層膜形成用組成物，從抑制互混等的觀點來看，應其必要亦可含有交聯劑。作為可在本實施形態中使用之交聯劑的具體實例，可舉出例如三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘醇脲化合物、脲化合物、環氧

化合物、硫代環氧化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、包含烯基醚基等之雙鍵的化合物，具有選自羥甲基、烷氧基甲基、醯氧基甲基中至少一種的基作為取代基（交聯性基）者等，但不特別限定於此等。再者，此等交聯劑可單獨使用 1 種，或 2 種以上組合使用。又，此等亦可用作添加劑。再者，亦可將前述交聯性基導入以式（1）所示之化合物及/或前述化合物作為單體而得之樹脂中的聚合物側鏈作為側基。又，包含羥基的化合物亦可用作交聯劑。

[0077] 作為三聚氰胺化合物的具體實例，可舉出例如，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 個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或其混合物，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 1~6 個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。作為環氧化合物的具體實例，可舉出例如，參（2,3-環氧丙基）異三聚氰酸酯、三羥甲基甲烷三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、三羥乙基乙烷三環氧丙醚等。

[0078] 作為胍胺化合物的具體實例，可舉出例如，四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之 1~4 個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或其混合物，四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之 1~4 個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。作為甘醇脲化合物的具體實例，可舉出例如，四羥甲基甘醇脲、四甲氧基

甘醇脲、四甲氧基甲基甘醇脲、四羥甲基甘醇脲之 1~4 個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四羥甲基甘醇脲之 1~4 個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。作為脲化合物的具體實例，可舉出例如，四羥甲基尿素、四甲氧基甲基尿素、四羥甲基尿素之 1~4 個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四甲氧基乙基尿素等。

[0079] 作為包含烯基醚基之化合物的具體實例，可舉出例如，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、四亞甲基甘醇二乙烯醚、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。

[0080] 在本實施形態的微影用下層膜形成用組成物中，交聯劑的含量雖沒有特別限定，但相對於 100 質量份的微影用下層膜形成材料，較佳為 5~50 質量份，更佳為 10~40 質量份。藉由在上述之較佳範圍內，與阻劑層之混合現象的發生傾向抑制；又，傾向防止反射效果提高，且交聯後的膜形成性提高。

[0081]

[酸產生劑]

本實施形態的微影用下層膜形成用組成物，從以熱更加地促進交聯反應等之觀點來看，應其必要亦可含有酸產

生劑。作為酸產生劑，已知的有因熱分解產生酸者、因光照射產生酸者等，但任一者均可使用。

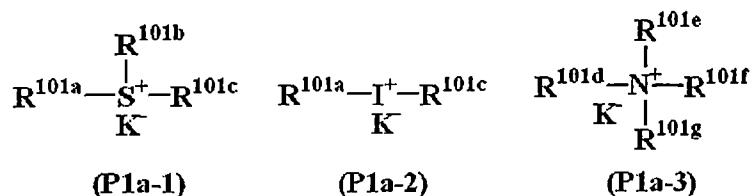
[0082] 作為酸產生劑，可舉出：

- 1) 下述式 (P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3) 或 (P1b) 的鎊鹽、
- 2) 下述式 (P2) 的重氮甲烷衍生物、
- 3) 下述式 (P3) 的乙二醇衍生物、
- 4) 下述式 (P4) 的雙碘衍生物、
- 5) 下述式 (P5) 的 N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯、
- 6) β -酮磺酸衍生物、
- 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、

但不特別限定於此等。再者，此等酸產生劑可使用單獨 1 種，或 2 種以上組合使用。

[0083]

[化24]



[0084] 前述式中， R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 各自獨立且表示碳數 1~12 的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、烯基、側氧烷基或側氧烯基；碳數 6~20 之芳基；或碳數 7~12 之芳烷基或芳基側氧烷基，此等基之氫原子的一部分或全部亦

可由烷氧基等所取代。又， R^{101b} 與 R^{101c} 亦可形成環，在形成環時， R^{101b} 、 R^{101c} 各自獨立且表示碳數 1~6 之伸烷基。 K^- 表示非親核性對向離子。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 各自獨立且表示在 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 中加入氫原子。 R^{101d} 與 R^{101e} 、 R^{101d} 與 R^{101e} 與 R^{101f} 亦可形成環，在形成環時， R^{101d} 與 R^{101e} 及 R^{101d} 與 R^{101e} 與 R^{101f} 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。

[0085] 上述之 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 彼此可相同亦可相異。具體而言，作為烷基，雖沒有限定於下列，但可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-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、降莖基、金剛烷基等。作為烯基，雖沒有限定於下列，但可舉出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。作為側氧烷基，雖沒有限定於下列，但可舉出例如 2-側氧環戊基、2-側氧環己基等，或 2-側氧丙基、2-環戊基-2-側氧乙基、2-環己基-2-側氧乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧乙基等。作為側氧烯基，雖沒有限定於下列，但可舉出 2-側氧-4-環己烯基、2-側氧-4-丙烯基等。作為芳基，雖沒有限定於下列，但可舉出苯基、萘基等，或 *p*-甲氧基苯基、*m*-甲氧基苯基、*o*-甲氧基苯基、乙氧基苯基、*p*-*tert*-丁氧基苯基、*m*-*tert*-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-tert-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、乙氧基萘基等之烷氧基萘基；二甲基萘基、二乙基萘基等之二烷基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等之二烷氧基萘基等。作為芳烷基，雖沒有限定於下列，但可舉出例如苄基、苯基乙基、苯乙基等。作為芳基側氧烷基，雖沒有限定於下列，但可舉出 2-苯基-2-側氧乙基、2-(1-萘基)-2-側氧乙基、2-(2-萘基)-2-側氧乙基等之 2-芳基-2-側氧乙基等。作為 K^+ 的非親核性對向離子，雖沒有限定於下列，但可舉出例如氯化物離子、溴化物離子等之鹵化物離子；三氟甲磺酸酯、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等之氟烷基磺酸酯；甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸酯等之芳基磺酸酯；甲磺酸酯、丁烷磺酸酯等之烷基磺酸酯等。

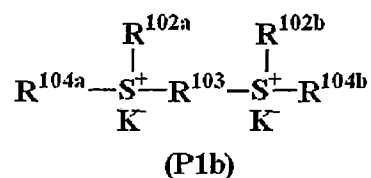
[0086] 又，在 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 為環中具有式中之氮原子的雜芳香族環時，作為此雜芳香族環，可例示有咪唑衍生物（例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等）、吡唑衍生物、呋咱衍生物、二氫吡咯衍生物（例如二氫吡咯、2-甲基-1-二氫吡咯等）、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基

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-吡啶酮、4-吡咯烷子基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等)、噁嗪衍生物、嘓啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、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、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉甲腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、吡嗪衍生物、嘓啶衍生物、嘓啶衍生物、吡啶啉衍生物、啡啶衍生物、吡啶啉衍生物、啡嗪衍生物、1,10-啡啶衍生物、腺嘓啶衍生物、腺昔衍生物、鳥嘓啶衍生物、鳥昔衍生物、尿嘓啶衍生物、尿昔衍生物等作為示例。

[0087] 前述式 (P1a-1) 與式 (P1a-2) 的鎊鹽具有作為光酸產生劑及熱酸產生劑的機能。前述式 (P1a-3) 的鎊鹽具有作為熱酸產生劑的機能。

[0088]

[化25]



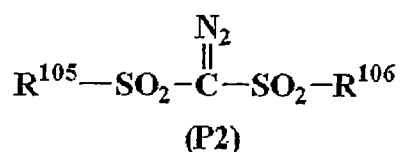
[0089] 式 (P1b) 中, R^{102a} 、 R^{102b} 各自獨立且表示碳數 1~8 的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。 R^{103} 係表示碳數 1~10 的直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基。 R^{104a} 、 R^{104b} 各

自獨立且表示碳數 3~7 的 2-側氧烷基。K⁻表示非親核性對向離子。

[0090] 作為前述 R^{102a}、R^{102b} 的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-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。作為 R¹⁰³ 的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出亞甲基、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-環伸己基、1,2-環伸己基、1,3-環伸戊基、1,4-伸環辛基、1,4-環己烷二亞甲基等。作為 R^{104a}、R^{104b} 的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出 2-側氧丙基、2-側氧環戊基、2-側氧環己基、2-側氧環庚基等。K⁻可舉出與式 (P1a-1)、(P1a-2) 及 (P1a-3) 中所說明者相同者。

[0091]

[化26]



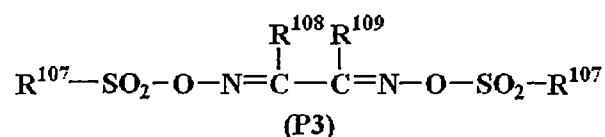
[0092] 前述式 (P2) 中，R¹⁰⁵、R¹⁰⁶ 各自獨立且表示碳數 1~12 的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或鹵素化烷基、碳數 6~20 之芳基或鹵素化芳基或碳數 7~12 的芳烷基。

[0093] 作為 R¹⁰⁵、R¹⁰⁶ 之烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、

sec-丁基、tert-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、環戊基、環己基、環庚基、降莖基、金剛烷基等。作為鹵素化烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。作為芳基，雖不限定於下列，但可舉出例如，苯基、p-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、o-甲氧基苯基、乙氧基苯基、p-tert-丁氧基苯基、m-tert-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-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基等。作為鹵素化芳基，雖不限定於下列，但可舉出例如氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等。作為芳烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如苄基、苯乙基等。

[0094]

[化27]



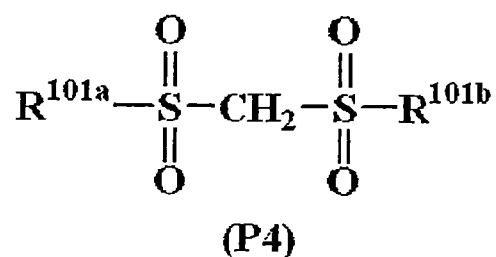
[0095] 式 (P3) 中， R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 各自獨立且表示碳數 1~12 的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或鹵素化烷基；碳數 6~20 之芳基或鹵素化芳基；或碳數 7~12 之芳烷基。 R^{108} 、 R^{109} 亦可相互結合並形成環狀構造，在形成環狀構造時， R^{108} 、 R^{109} 各自表示碳數 1~6 的直鏈狀或分支狀之伸烷基。

[0096] 作為 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 之烷基、鹵素化烷基、芳基、鹵素化芳基、芳烷基，可舉出與 R^{105} 、 R^{106} 所說明

者相同。再者，作為 R^{108} 、 R^{109} 之伸烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如，亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

[0097]

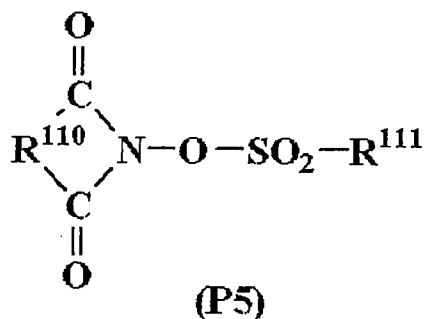
[化28]



[0098] 前述式 (P4) 中， $R^{101\text{a}}$ 、 $R^{101\text{b}}$ 同於前述。

[0099]

[化29]



[0100] 前述式 (P5) 中， R^{110} 表示碳數 6~10 之伸芳基、碳數 1~6 之伸烷基或碳數 2~6 之伸烯基。此等基的一部分或全部氫原子亦可進一步被碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀之烷基或烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代。 R^{111} 表示碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或取代之烷基、烯基或烷氧基烷基、苯基或萘基。此等基的一部分或全部氫原子，亦可進一步被碳數 1~4 之烷基或烷氧基；可被碳數 1~4 之烷

基、烷氧基、硝基或乙醯基所取代之苯基；碳數 3~5 之雜芳香基；或氯原子、氟原子所取代。

[0101] 此處作為 R^{110} 的伸芳基，雖不限定於下列，但可舉出例如 1,2-伸苯基、1,8-伸萘基等。作為伸烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、苯基伸乙基、降莖烯-2,3-二基等。作為伸烯基，雖不限定於下列，但可舉出例如 1,2-伸乙烯基、1-苯基-1,2-伸乙烯基、5-降莖烯-2,3-二基等。作為 R^{111} 之烷基，可舉出與 $R^{101a} \sim R^{101c}$ 相同者。作為烯基，雖不限定於下列，但可舉出例如，乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異平基、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。作為烷氧基烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如，甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、戊氧基甲基、己氧基甲基、庚氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基乙基、丁氧基乙基、戊氧基乙基、己氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、丙氧基丙基、丁氧基丙基、甲氧基丁基、乙氧基丁基、丙氧基丁基、甲氧基戊基、乙氧基戊基、甲氧基己基、甲氧基庚基等。

[0102] 再者，作為亦可進一步被取代的碳數 1~4 之烷基，雖不限定於下列，但可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基等。作為碳數 1~4 之烷基，雖不限定於下列，但可舉出例如，甲氧基、乙氧基、

丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、tert-丁氧基等。作為被碳數 1~4 之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基取代亦可的苯基，雖不限定於下列，但可舉出例如，苯基、甲苯基、p-tert-丁氧基苯基、p-乙醯基苯基、p-硝基苯基等。作為碳數 3~5 之雜芳香基，雖不限定於下列，但可舉出例如吡啶基、呋喃基等。

[0103] 作為酸產生劑的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出三氟甲磺酸四甲基銨、九氟丁烷磺酸四甲基銨、九氟丁烷磺酸三乙基銨、九氟丁烷磺酸吡啶鎊、樟腦磺酸三乙基銨、樟腦磺酸吡啶鎊、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、三氟甲磺酸二苯基碘鎊、三氟甲磺酸（p-tert-丁氧基苯基）苯基碘鎊、p-甲苯磺酸二苯基碘鎊、p-甲苯磺酸（p-tert-丁氧基苯基）苯基碘鎊、三氟甲磺酸三苯基銻、三氟甲磺酸（p-tert-丁氧基苯基）二苯基銻、三氟甲磺酸雙（p-tert-丁氧基苯基）苯基銻、三氟甲磺酸參（p-tert-丁氧基苯基）銻、p-甲苯磺酸三苯基銻、p-甲苯磺酸（p-tert-丁氧基苯基）二苯基銻、p-甲苯磺酸雙（p-tert-丁氧基苯基）苯基銻、p-甲苯磺酸參（p-tert-丁氧基苯基）銻、九氟丁烷磺酸三苯基銻、丁烷磺酸三苯基銻、三氟甲磺酸三甲基銻、p-甲苯磺酸三甲基銻、三氟甲磺酸環己基甲基（2-側氧環己基）銻、p-甲苯磺酸環己基甲基（2-側氧環己基）銻、三氟甲磺酸二甲基苯基銻、p-甲苯磺酸二甲基苯基銻、三氟甲磺酸二環己基苯基銻、p-甲苯磺酸二環己基苯

基銻、三氟甲磺酸三萘基銻、三氟甲磺酸環己基甲基（2-側氧環己基）銻、三氟甲磺酸（2-降莖基）甲基（2-側氧環己基）銻、伸乙基雙[甲基（2-側氧環戊基）銻三氟甲烷磺酸鹽]、1,2'-萘基羰基甲基四氫硫代苯三氟甲磺酸酯等之銻鹽；雙（苯磺醯基）重氮甲烷、雙（*p*-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（*n*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*sec*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（異戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（*sec*-戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-戊基磺醯基）重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-（*tert*-戊基磺醯基）重氮甲烷、1-*tert*-戊基磺醯基-1-（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；雙-（*p*-甲苯磺醯基）- α -二甲基乙二肼、雙-（*p*-甲苯磺醯基）- α -二苯基乙二肼、雙-（*p*-甲苯磺醯基）- α -二環己基乙二肼、雙-（*p*-甲苯磺醯基）-2,3-戊二酮乙二肼、雙-（*p*-甲苯磺醯基）-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-（*n*-丁烷磺醯基）- α -二甲基乙二肼、雙-（*n*-丁烷磺醯基）- α -二苯基乙二肼、雙-（*n*-丁烷磺醯基）- α -二環己基乙二肼、雙-（*n*-丁烷磺醯基）-2,3-戊二酮乙二肼、雙-（*n*-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 -二甲基乙二肼、雙-(tert-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(p-氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(p-tert-丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二肼等之乙二肼衍生物；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-p-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-(p-甲苯磺醯基)丙烷、2-異丙基羰基-2-(p-甲苯磺醯基)丙烷等之 β -酮磺衍生物；二苯基二磺衍生物、二環己基二磺衍生物等之二磺衍生物、p-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基、p-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基等之硝基苄基磺酸酯衍生物；1,2,3-參(甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參(三氟甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參(p-甲苯磺醯基氧基)苯等之磺酸酯衍生物；N-羥基丁二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 1-辛烷磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 p-甲苯磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 p-甲氧基苯磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 2-氯乙烷磺

酸酯、N-羥基丁二醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺-2,4,6-三甲基苯磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 1-萘磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺 2-萘磺酸酯、N-羥基-2-苯基丁二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基-2-苯基馬來醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺三氟甲磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺 p-甲苯磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基萘二甲醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺三氟甲磺酸酯、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺 p-甲苯磺酸酯等之 N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯衍生物等。

[0104] 即使在此等之中，特別較佳使用三氟甲磺酸三苯基銻、三氟甲磺酸（p-tert-丁氧基苯基）二苯基銻、三氟甲磺酸參（p-tert-丁氧基苯基）銻、p-甲苯磺酸三苯基銻、p-甲苯磺酸（p-tert-丁氧基苯基）二苯基銻、p-甲苯磺酸參（p-tert-丁氧基苯基）銻、三氟甲磺酸三萘基銻、三氟甲磺酸環己基甲基（2-側氧環己基）銻、三氟甲磺酸（2-降莖基）甲基（2-側氧環己基）銻、1,2'-萘基羰基甲基四氫硫代苯三氟甲磺酸酯等之鎊鹽；雙（苯磺醯基）重氮甲烷、雙（p-甲苯磺醯基）重氮甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（n-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（sec-丁基磺醯基）重氮

甲烷、雙（*n*-丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；雙-（*p*-甲苯磺醯基）- α -二甲基乙二肟、雙-（*n*-丁烷磺醯基）- α -二甲基乙二肟等之乙二肟衍生物、雙萘基磺醯基甲烷等之雙磺衍生物；*N*-羥基丁二醯亞胺甲磺酸酯、*N*-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸酯、*N*-羥基丁二醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、*N*-羥基丁二醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、*N*-羥基丁二醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、*N*-羥基丁二醯亞胺 *p*-甲苯磺酸酯、*N*-羥基萘二甲醯亞胺甲磺酸酯、*N*-羥基萘二甲醯亞胺苯磺酸酯等之 *N*-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯衍生物等。

[0105] 本實施形態之微影用下層膜形成用組成物中，酸產生劑的含量，雖沒有特別限定，但相對於微影用下層膜形成材料 100 質量份，較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 0.5~40 質量份。藉由位於上述之較佳範圍內，傾向酸產生量增多且交聯反應提高，又，與阻劑層之混合現象的發生傾向抑制。

[0106]

[鹼性化合物]

此外，本實施形態之微影用下層膜形成用組成物，從提升保存安定性等的觀點來看，亦可含有鹼性化合物。

[0107] 鹼性化合物係發揮了用於防止從酸產生劑中微量產生的酸進行交聯反應的，對酸之淬滅劑的作用。作為此種鹼性化合物，可舉出例如，第一級、第二級或第三

級的脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等，但不特別限定於此等。

[0108] 具體而言，作為第一級之脂肪族胺類的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出氨、甲胺、乙胺、*n*-丙胺、異丙胺、*n*-丁胺、異丁胺、*sec*-丁胺、*tert*-丁胺、戊胺、*tert*-戊胺、環戊胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二基胺、十六基胺、亞甲基二胺、乙二胺、四伸乙基五胺等。作為第二級之脂肪族胺類的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出二甲胺、二乙胺、二-*n*-丙胺、二異丙胺、二-*n*-丁胺、二異丁胺、二-*sec*-丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二-十二基胺、二-十六基胺、*N,N*-二甲基亞甲基二胺、*N,N*-二甲基乙二胺、*N,N*-二甲基四伸乙基五胺等。作為第三級之脂肪族胺類的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出三甲胺、三乙胺、三-*n*-丙胺、三異丙胺、三-*n*-丁胺、三異丁胺、三-*sec*-丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三-十二基胺、三-十六基胺、*N,N,N',N'*-四甲基亞甲基二胺、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺、*N,N,N',N'*-四甲基四伸乙基五胺等。

[0109] 又，作為混合胺類的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苄基胺、苯乙胺、苄基二甲胺等。作為芳香族胺類及雜環胺類的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出苯胺衍生物（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-二甲基甲胺等）、二苯基（*p*-甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、苯二胺、萘基胺、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）、吡啶衍生物、呋喃衍生物、二氫吡咯衍生物（例如二氫吡咯、2-甲基-1-二氫吡咯等）、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、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-吡啶酮、4-吡咯烷子基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-（1-乙基丙基）吡啶、胺基吡

啖、二甲胺基吡啖等)、嗒嗒衍生物、嘍啖衍生物、吡嗒衍生物、吡啖啞衍生物、吡啖啖衍生物、哌啖衍生物、哌嗒衍生物、嗎啞衍生物、吶啖衍生物、異吶啖衍生物、1H-吶啖衍生物、吶啖啞衍生物、嗒啞衍生物(例如嗒啞啞、3-嗒啞甲脞等)、異嗒啞衍生物、嗒啞衍生物、嗒啖啞衍生物、吡嗒衍生物、嘍啖衍生物、嘍啖啞衍生物、吡啖衍生物、吡啖啞衍生物、吡啖啖衍生物、1,10-吡啞衍生物、腺嘍啖衍生物、腺昔衍生物、鳥嘍啖衍生物、鳥昔衍生物、尿嘍啖衍生物、尿昔衍生物等。

[0110] 此外，作為具有羧基之含氮化合物的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出胺基苯甲酸、吶啖羧酸、胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、甘胺醯基白胺酸、白胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺基吡嗒-2-羧酸、甲氧基丙胺酸)等。作為具有磺醯基之含氮化合物的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出3-吡啖磺酸、p-甲苯磺酸吡啖鎗等。作為具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出2-羥基吡啖、胺基甲酚、2,4-嗒啞二醇、3-吶啖甲醇水合物、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-羥基乙基)嗎啞、2-(2-羥

基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯啶、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯啶酮、3-哌啶子基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷子基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼定、3-奎寧醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羥基乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異煙醯胺等。作為醯胺衍生物的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出甲醯胺、N-甲基甲醯胺、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、苯甲醯胺等。作為醯亞胺衍生物的具體實例，雖不限定於下列，但可舉出酞醯亞胺、丁二醯亞胺、馬來醯亞胺等。

[0111] 本實施形態的微影用下層膜形成用組成物中，鹼性化合物的含量，雖沒有特別限定，但相對於微影用下層膜形成材料 100 質量份，較佳為 0.001~2 質量份，更佳為 0.01~1 質量份。藉由位於上述之較佳範圍內，可不過度減損交聯反應地使保存安定性傾向提高。

[0112] 又，本實施形態的微影用下層膜形成用組成物，亦可含有以賦予熱硬化性或控制吸光度為目的之其他樹脂及/或化合物。作為此類其他樹脂及/或化合物，可舉出萘酚樹脂、二甲苯樹脂萘酚變性樹脂、萘樹脂之酚變性樹脂；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、聚萘等之萘環、菲醌、萘等之聯苯環、噻吩、茛等之包含具有雜原子之雜環的樹脂或不含芳香族環

的樹脂；松香系樹脂、環糊精、金剛烷（多元）醇、三環癸基（多元）醇及此等衍生物等之包含脂環構造的樹脂或化合物等，但不特別限定於此等。此外，本實施形態的微影用下層膜形成用組成物亦可含有周知的添加劑。作為前述周知的添加劑，雖不限定於下列，但可舉出例如紫外線吸收劑、界面活性劑、著色劑、非離子系界面活性劑。

[0113]

[微影用下層膜及多層阻劑圖型的形成方法]

本實施形態的微影用下層膜，係使用本實施形態的微影用下層膜形成用組成物所形成。

[0114] 又，本實施形態之阻劑圖型形成方法係具有：在基板上使用本實施形態之微影用下層膜形成用組成物來形成下層膜的步驟（A-1）；在前述下層膜上形成至少 1 層之光阻層的步驟（A-2）；及在前述第二形成步驟後，對前述光阻層之特定區域照射放射線，並進行顯影的步驟（A-3）。

[0115] 此外，本實施形態的其他圖型形成方法係具有：在基板上使用本實施形態之微影用下層膜形成用組成物來形成下層膜的步驟（B-1）；在前述下層膜上使用含有矽原子的阻劑中間層膜材料來形成中間層膜的步驟（B-2）；在前述中間層膜上形成至少 1 層之光阻層的步驟（B-3）；在前述步驟（B-3）後，對前述光阻層的特定區域照射放射線，並進行顯影以形成阻劑圖型的步驟（B-4）；在前述步驟（B-4）後，藉由以前述阻劑圖型作為掩

膜對前述中間層膜進行蝕刻，再以所得之中間層膜圖型作為蝕刻掩膜對前述下層膜進行蝕刻，再以所得之下層膜圖型作為蝕刻掩膜對基板進行蝕刻，在基板上形成圖型的步驟（B-5）。

[0116] 本實施形態之微影用下層膜，只要是由本實施形態之微影用下層膜形成用組成物所形成者，該形成方法並無特別限定，可適用周知的手法。例如，將本實施形態之微影用下層膜形成用組成物以旋塗及網板印刷等周知的塗佈法或印刷法等賦予在基板上之後，藉由使其揮發等去除有機溶劑，可形成下層膜。

[0117] 在下層膜的形成時，為了在抑制與上層阻劑發生混合現象的同時促進交聯反應，故以進行烘烤為佳。在此情況下，烘烤溫度雖沒有特別限定，但較佳為 $80\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，更佳為 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。又，烘烤時間雖亦無特別限定，但較佳在10秒 \sim 300秒的範圍內。再者，下層膜的厚度，應其要求性能可適當地選定，雖沒有特別限定，通常較佳為 $30\text{nm}\sim 20,000\text{nm}$ 左右，更佳為 $50\text{nm}\sim 15,000\text{nm}$ 。

[0118] 在製作下層膜後，較佳為：在2層流程的情況，在其上方製作含矽阻劑層或由一般的烴而成之單層阻劑；在3層流程的情況，在其上方製作含矽中間層，接著在其上方製作不含矽的單層阻劑層。在此情況下，作為用以形成該阻劑層的光阻材料可使用周知之物。

[0119] 在基板上製作下層膜之後，在2層流程的情

況，可在該下層膜上製作含矽阻劑層或由一般的烴而成之單層阻劑。在 3 層流程的情況，可在該下層膜上製作含矽中間層，接著在該含矽中間層上製作不含矽的單層阻劑層。在此等情況下，用以形成阻劑層的光阻材料，可從周知之物中適當地選擇使用，並沒有特別限定。

[0120] 作為 2 層流程用的含矽阻劑材料，從氧氣蝕刻耐性的觀點來看，使用作為基材聚合物的聚矽倍半氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等之含矽原子聚合物，使用進一步包含有機溶劑、酸產生劑、必要時之鹼性化合物等之正型光阻材料較佳。此處作為含矽原子聚合物，可使用已用於此種阻劑材料的周知聚合物。

[0121] 作為 3 層流程用之含矽中間層係較佳使用聚矽倍半氧烷基材的中間層。藉由讓中間層持有作為防止反射膜的效果，傾向可有效地抑制反射。例如，在 193nm 曝光用流程中，若使用作為下層膜之大量含有芳香基且基板蝕刻耐性高的材料，雖然 k 值提高，且基板反射傾向提高，但藉由以中間層抑制反射，可使得基板反射在 0.5% 以下。作為具有此類防止反射效果的中間層，雖不限定於下列，但作為 193nm 曝光用較佳使用導入了具有苯基或矽-矽鍵結的吸光基之，以酸或熱進行交聯的聚矽倍半氧烷。

[0122] 又，亦可使用以 Chemical Vapour Deposition (CVD) 法形成之中間層。作為當作以 CVD 法製作之防止反射膜的高功效中間層，雖不限定於下列，例如 SiON

膜是已知的。一般而言，以 CVD 法經由旋轉塗佈法及網板印刷等之濕式流程形成中間層者，具有簡便及成本的優點。再者，3 層流程中的上層阻劑，不論是正型或負型均可，又，可使用與常用的單層阻劑相同之物。

[0123] 此外，本實施形態之下層膜，可作為一般單層阻劑用的防止反射膜或是用以抑制圖型塌陷的基底材料。本實施形態之下層膜，由於對用於基底加工之蝕刻耐性優異，故亦可期望其作為用於基底加工之硬掩膜的功能。

[0124] 在以前述光阻材料形成阻劑層時，與形成前述下層膜的情況相同，較佳使用旋轉塗佈法及網板印刷等之濕式流程。又，將阻劑材料以旋轉塗佈法等進行塗佈後，一般為施行預烘，該預烘以 80~180℃、10~300 秒之範圍進行為佳。其後遵循常法，進行曝光，並藉由進行曝光後烘烤（PEB）、顯影，可得到阻劑圖型。再者，阻劑膜的厚度雖沒有特別限制，一般而言，較佳為 30nm~500nm，更佳為 50nm~400nm。

[0125] 又，曝光光只要對應使用之光阻材料來適當地選擇使用即可。一般而言，係波長 300nm 以下之高能量射線，具體而言可舉出 248nm、193nm、157nm 之準分子雷射、3nm~20nm 之軟 X 射線、電子束、X 射線等。

[0126] 以上述方法形成的阻劑圖型，藉由本實施形態之下層膜成為圖型塌陷被抑制者。因此，藉由使用本實施形態之下層膜，可得到更加細微的圖型，又，可降低為

了得到該阻劑圖型所需之曝光量。

[0127] 然後，將所得之阻劑圖型作為掩膜以進行蝕刻。作為 2 層流程中的下層膜之蝕刻，可較佳使用氣體蝕刻。作為氣體蝕刻，以使用氧氣的蝕刻為適宜。除了氧氣，亦可加入 He、Ar 等之惰性氣體，以及 CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ 氣體。又，亦可不使用氧氣，只用 CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ 氣體進行氣體蝕刻。特別是後者之氣體，因為用於圖型側壁之底切防止的側壁保護而較為適用。

[0128] 另一方面，在 3 層流程中之中間層的蝕刻亦可較佳使用氣體蝕刻。作為氣體蝕刻，可適用相同於上述之 2 層流程中所說明者。特別是 3 層流程中之中間層的加工，較佳為使用氟氯烷系氣體並將阻劑圖型當作掩膜來施行。其後，如同上述將上述中間層圖型當作掩膜，例如可藉由進行氧氣蝕刻來進行下層膜的加工。

[0129] 此處，在形成作為中間層之無機硬掩膜中間層膜時，係以 CVD 法及 ALD 法等形成矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜（SiON 膜）。作為氮化膜的形成方法，雖不限定於下列，但可使用例如，日本特開 2002-334869 號公報（上述之專利文獻 6）、國際公開第 2004/066377（上述之專利文獻 7）中記載的方法。雖然在此類中間層膜上可形成直接光阻膜，但亦可在中間層膜上以旋塗形成有機防止反射膜（BARC），並在其上方形成光阻膜。

[0130] 作為中間層，亦可較佳使用聚矽倍半氧烷基材的中間層。藉由讓阻劑中間層膜持有作為防止反射膜的效果，傾向可有效地抑制反射。對於聚矽倍半氧烷基材之中間層的具體材料，雖不限定於下列，但可使用例如，日本特開 2007-226170 號（上述之專利文獻 8）、日本特開 2007-226204 號（上述之專利文獻 9）中記載者。

[0131] 又，接下來之基板的蝕刻亦可藉由常法進行，例如，基板若為 SiO_2 、 SiN 則可進行以氟氯烷系氣體作為主體的蝕刻， p-Si 或 Al 、 W 則可進行以氯系、溴系氣體作為主體的蝕刻。在以氟氯烷系氣體蝕刻基板時，2 層阻劑流程之含矽阻劑及 3 層流程之含矽中間層係與基板加工同時被剝離。另一方面，在以氯系或溴系氣體蝕刻基板時，含矽阻劑層或含矽中間層的剝離係另外進行，一般而言，係在基板加工後進行以氟氯烷系氣體之乾蝕刻剝離。

[0132] 本實施形態之下層膜，其特徵為此等基板的蝕刻耐性優異。再者，基板可適當地選擇使用周知之物，雖沒有特別限定，但可舉出 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等。又，基板亦可為在基材（支撐體）上具有被加工膜（被加工基板）的積層體。作為此類被加工膜，可舉出 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種種的 Low-k 膜及其停止膜等，一般係使用與基材（支撐體）的材質相異者。再者，成為加工對象之基板或被加工膜的厚度，雖沒有特別限

定，但一般較佳為 50nm~10,000nm 左右，更佳為 75nm~5,000nm。

[0133]

[化合物或樹脂的純化方法]

本實施形態之化合物或樹脂的純化方法，係可進行使以式（1）所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂溶解於不任意與水混溶之有機溶劑中以做成溶液（A），並將該溶液（A）與酸性水溶液接觸的萃取處理。依據前述萃取處理，將包含前述化合物或前述樹脂及有機溶劑之溶液（A）中所含的金屬成分轉移至水相中後，將有機相及水相分離予以純化。依據本實施形態之純化方法，可顯著地減低以式（1）所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂中種種金屬成分的含量。

[0134] 作為在本實施形態使用之“不任意與水混溶之有機溶劑”，雖沒有特別限定，但較佳為可安全地適用於半導體製造流程的有機溶劑。使用之有機溶劑的用量，相對於以使用之式（1）所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂的全量，一般係使用 1~100 質量倍左右。

[0135] 作為前述純化方法中使用之有機溶劑的具體實例，可舉出二乙基醚、二異丙基醚等之醚類、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸異戊酯等之酯類、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙基異丁酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、2-戊酮等之酮類、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙基

醚乙酸酯等之甘醇醚乙酸酯類、n-己烷、n-庚烷等之脂肪族烴類、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、氯化亞甲酯、氯仿等之鹵素化烴類等。在此之中，較佳為甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯等，特佳為環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、1,2-二乙氧基酮、乙酸丁酯或乙酸乙酯。此等有機溶劑可各自單獨使用，或可2種以上混合使用。

[0136] 作為在本實施形態使用之酸性水溶液，可從將一般已知的有機、無機系化合物溶解於水的水溶液中適當選擇。可舉出例如，將鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等之礦酸溶解於水的礦酸水溶液、或是將乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸、三氟乙酸等之有機酸溶解於水的有機酸水溶液。此等酸性水溶液可單獨使用，或亦可2種以上組合使用。此等酸性水溶液之中，較佳為硫酸、硝酸及乙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之羧酸水溶液，更佳為硫酸、草酸、酒石酸、檸檬酸的水溶液，特佳為草酸的水溶液。草酸、酒石酸、檸檬酸等之多元羧酸由於配位於金屬離子，並產生螯合效果，故被認為可去除更多金屬。又，此處使用的水係按照本發明目的之金屬含量較少者，例如離子交換水等較佳。

[0137] 在本實施形態使用之酸性水溶液的pH值雖沒有特別限制，但是若水溶液之酸性度變得過大而對以式(1)所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂造

成不良影響故不佳。一般 pH 值範圍為 0~5 左右，更佳為 pH 值 0~3 左右。

[0138] 在本實施形態使用之酸性水溶液的使用量值雖沒有特別限制，但是若其用量太少，則必須增加用以去除金屬的萃取次數，相反的若水溶液的用量太多則有時全體的液量變多而產生操作上的問題。水溶液的使用量，一般為相對於以溶解於有機溶劑中的式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂的溶液為 10~200 質量%，較佳為 20~100 質量%。

[0139] 本實施形態係藉由使如同上述之酸性水溶液，與包含了以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及不任意與水混溶之有機溶劑的溶液 (A) 進行接觸，以萃取金屬成分。

[0140] 進行萃取處理時的溫度一般為 20~90°C，較佳為 30~80°C 之範圍。萃取操作例如可透過攪拌等將其充分混合後靜置來進行。據此，將包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液中所含的金屬成分轉移至水相。另外藉由本操作，可降低溶液的酸性度，並抑制以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂的變質。

[0141] 所得混合物，因將包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液相與水相被分離，故以傾析法等回收包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶

液。靜置時間雖沒有特別限定，但是若靜置時間過短而使包含有機溶劑的溶液相與水相之分離變差故不佳。靜置時間一般為 1 分鐘以上，更佳為 10 分鐘以上，再更佳為 30 分鐘以上。又，萃取處理雖然僅進行一次亦無所謂，但反覆多次進行混合、靜置、分離之操作亦是有效的。

[0142] 在使用酸性水溶液進行此類萃取處理時，在進行處理後，從前述水溶液進行萃取，回收後之包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液 (A)，較佳為再進行與水的萃取處理。萃取操作係透過攪拌等將其充分混合後靜置來進行。然後所得溶液，因將包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液相與水相被分離，故以傾析法等回收包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液相。又，此處使用的水係按照本發明目的之金屬含量較少者，例如離子交換水等較佳。萃取處理雖然僅進行一次亦可，但反覆多次進行混合、靜置、分離之操作亦是有效的。又，萃取處理中兩者的使用比例，以及溫度、時間等條件雖沒有特別限制，但和先前與酸性水溶液之接觸處理的情況相同亦無所謂。

[0143] 如此混入所得之包含以式 (1) 所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液中的水分，可藉由實施減壓蒸餾等操作容易地去除。又，必要時加入有機溶劑，可將以式 (1) 所示之化合物或前述化

合物作為單體而得之樹脂的濃度調整成任意的濃度。

[0144] 從所得之包含以式(1)所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂及有機溶劑的溶液中，僅獲得以式(1)所示之化合物或前述化合物作為單體而得之樹脂的方法，係可用減壓除去、再沉澱之分離及此等組合等，周知的方法進行。應其必要，可進行濃縮操作、過濾操作、離心分離操作、乾燥操作等周知的處理。

實施例

[0145] 以下根據合成例及實施例更具體地說明本發明。但是，本發明並不會因為此等實例而有任何限定。

[0146]

(碳濃度及氧濃度)

使用下述裝置並藉由有機元素分析測定碳濃度及氧濃度(質量%)。

裝置：CHN Corder MT-6 (Yanaco 分析工業(股)製)

[0147]

(分子量)

藉由 LC-MS 分析，使用 Water 公司製 Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS 進行測定。

[0148]

(聚苯乙烯換算分子量)

透過凝膠浸透色層分析法(GPC)分析求取聚苯乙烯

換算之重量平均分子量 (Mw)、數平均分子量 (Mn)，並求取分散度 (Mw/Mn)。

裝置：Shodex GPC-101 型 (昭和電工 (股) 製)

管柱：KF-80M×3

溶離液：THF 1ml/min

溫度：40℃

[0149]

(溶解度)

在 23℃ 下，對化合物之 1-甲氧基-2-丙醇 (PGME) 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 測定溶解量，用以下基準評估其結果。

評估 A：10 質量%以上

評估 B：5 質量%以上，未滿 10 質量%

評估 C：未滿 5 質量%

[0150]

(合成例 1) IMX-1 之合成

準備具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器。在此容器中裝入 4-甲醯基咪唑 (四國化成公司製) 7.68g (80mmol)、2,7-二羥基萘 (東京化成公司製試劑) 25.6g (160mmol)、1,4-二噁烷 (關東化學公司製試劑) 100mL。接著，加入 p-甲苯磺酸 (關東化學公司製試劑) 7.6g (40mmol) 以調製反應液。將此反應液在 90℃ 攪拌 6 小時以進行反應。接著，以 48% 氫氧化鈉水溶液 (關東化學公司製試劑) 進行中和處理，並濃縮反應液。

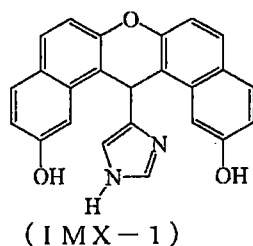
接著，加入 n-庚烷（關東化學公司製試劑）80mL 使反應生成物析出，在冷卻至室溫後，進行過濾以分離，並乾燥由過濾而得之固形物。其後，藉由進行管柱層析法之分離純化，獲得下述式所示之目標化合物（IMX-1）13.2g。再者，藉由 400MHz-¹H-NMR 發現以下的波峰，確認具有下述式的化學構造。

¹H-NMR：（d-DMSO、內部標準 TMS）

δ（ppm）9.4（2H,O-H）、6.8~7.7（12H,Ph-H）、6.5（1H,C-H）、11.2（1H,N-H）

[0151]

[化30]



[0152] 有機元素分析的結果，所得之化合物（IMX-1）的碳濃度為 75.8%，氧濃度為 12.7%。

對於所得之化合物，以前述方法測定分子量的結果為 380。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10 質量%以上（評估 A），化合物（IMX-1）被評估為具有優異溶解性。因此，化合物（IMX-1）被評估為在溶液狀態具有高保存安定性，並可充分適用於在半導體微細加工流程已廣泛使用的邊膠清除液（PGME/PGMEA 混合液）

者。

[0153]

(合成例 2) IMX-2 的合成

準備具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器。在此容器中裝入 4-甲醯基咪唑 (四國化成公司製) 7.68g (80mmol)、2,6-二羟基萘 (東京化成公司製試劑) 25.6g (160mmol) 及 1,4-二噁烷 (關東化學公司製試劑) 100mL。接著,加入 p-甲苯磺酸 (關東化學公司製試劑) 7.6g (40mmol), 以調製反應液。將此反應液在 90°C 攪拌 6 小時以進行反應。接著,以 48% 氫氧化鈉水溶液 (關東化學公司製試劑) 進行中和處理, 並濃縮反應液。接著,加入 n-庚烷 (關東化學公司製試劑) 100mL 使反應生成物析出, 在冷卻至室溫後, 進行過濾以分離, 並乾燥由過濾而得之固形物。其後, 藉由進行管柱層析法之分離純化, 獲得下述式所示之目標化合物 (IMX-2) 9.2g。

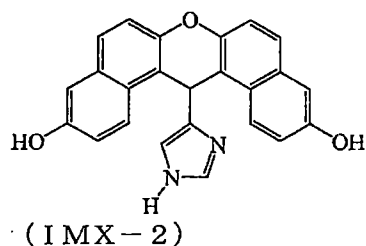
再者, 藉由 400MHz-¹H-NMR 發現以下的波峰, 確認具有下述式的化學構造。

¹H-NMR: (d-DMSO、內部標準 TMS)

δ (ppm) 9.3 (2H, O-H)、6.8~7.7 (12H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)、11.0 (1H, N-H)

[0154]

[化31]



[0155] 有機元素分析的結果，所得之化合物（IMX-2）的碳濃度為 75.8%，氧濃度為 12.7%。

對於所得之化合物，以前述方法測定分子量的結果為 380。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10 質量%以上（評估 A），化合物（IMX-2）被評估為具有優異溶解性。因此，化合物（IMX-2）被評估為在溶液狀態具有高保存安定性，並可充分適用於在半導體微細加工流程已廣泛使用的邊膠清除液（PGME/PGMEA 混合液）者。

[0156]

（合成例 3）IMX-3 的合成

準備具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器。在此容器中裝入 4-甲醯基咪唑（四國化成公司製）7.68g（80mmol）、4,4-聯苯酚（東京化成公司製試劑）29.8g（160mmol）及 γ -丁內酯（關東化學公司製試劑）100mL。接著，加入 p-甲苯磺酸（關東化學公司製試劑）7.6g（40mmol），以調製反應液。將此反應液在 100℃ 攪拌 4 小時以進行反應。接著，以 48% 氫氧化鈉水溶液

(關東化學公司製試劑) 進行中和處理，其次加入蒸餾水 200mL 使反應生成物析出，在冷卻至室溫後，進行過濾以分離，並乾燥由過濾而得之固形物。其後，藉由進行管柱層析法之分離純化，獲得下述式所示之目標化合物 (IMX-3) 6.3g。

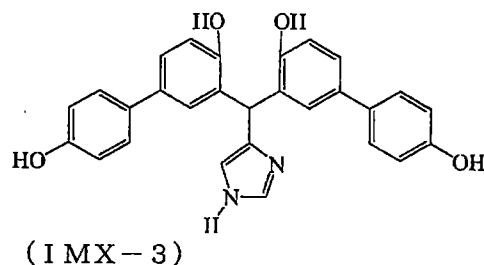
再者，藉由 400MHz-¹H-NMR 發現以下的波峰，確認具有下述式的化學構造。

¹H-NMR : (d-DMSO、內部標準 TMS)

δ (ppm) 9.1 (4H, O-H)、6.5~7.7 (16H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)、10.9 (1H, N-H)

[0157]

[化32]



[0158] 有機元素分析的結果，所得之化合物 (IMX-3) 的碳濃度為 74.6%，氧濃度為 14.2%。

對於所得之化合物，以前述方法測定分子量的結果為 450。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10 質量%以上 (評估 A)，化合物 (IMX-3) 被評估為具有優異溶解性。因此，化合物 (IMX-3) 被評估為在溶液狀態具有高保存安定性，並可充分適用於在半導體微細加工流

程已廣泛使用的邊膠清除液（PGME/PGMEA 混合液）者。

[0159]

（合成例 4）IMX-4 的合成

準備具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器。在此容器中裝入 2-苯基咪唑-4-羧基醛（四國化成公司製）13.8g（80mmol）、2,6-二羥基萘（東京化成公司製試劑）25.6g（160mmol）及 γ -丁內酯（關東化學公司製試劑）100mL。接著，加入 p-甲苯磺酸（關東化學公司製試劑）7.6g（40mmol），以調製反應液。將此反應液在 90°C 攪拌 4 小時以進行反應。接著，以 48% 氫氧化鈉水溶液（關東化學公司製試劑）進行中和處理，其次加入蒸餾水 200mL 使反應生成物析出，在冷卻至室溫後，進行過濾以分離，並乾燥由過濾而得之固形物。其後，藉由進行管柱層析法之分離純化，獲得下述式所示之目標化合物（IMX-4）9.1g。

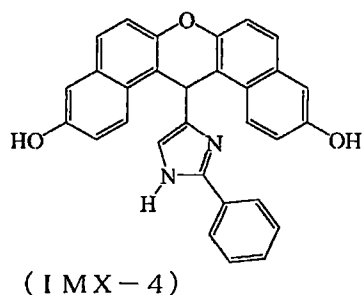
再者，藉由 400MHz-¹H-NMR 發現以下的波峰，確認具有下述式的化學構造。

¹H-NMR：（d-DMSO、內部標準 TMS）

δ （ppm）9.3（2H,O-H）、6.5~8.2（16H,Ph-H）、6.5（1H,C-H）、10.6（1H,N-H）

[0160]

[化33]



[0161] 有機元素分析的結果，所得之化合物（IMX-4）的碳濃度為 78.9%，氧濃度為 10.5%。

對於所得之化合物，以前述方法測定分子量的結果為 456。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 5 質量%以上（評估 B），化合物（IMX-4）被評估為在溶液狀態具有可保存之安定性，並亦可充分適用於在半導體微細加工流程已廣泛使用的邊膠清除液（PGME/PGMEA 混合液）者。

[0162]

（合成例 5）IMX-5 的合成

準備具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器。在此容器中裝入 2-丁基-4-氯咪唑-5-羧基醛（四國化成公司製）14.9g（80mmol）、2,6-二羥基萘（東京化成公司製試劑）25.6g（160mmol）及 γ -丁內酯（關東化學公司製試劑）100mL。接著，加入 p-甲苯磺酸（關東化學公司製試劑）7.6g（40mmol），以調製反應液。將此反應液在 90℃ 攪拌 4 小時以進行反應。接著，以 48% 氫氧化鈉水溶液（關東化學公司製試劑）進行中和處理，其次

加入蒸餾水 200mL 使反應生成物析出，在冷卻至室溫後，進行過濾以分離，並乾燥由過濾而得之固形物。其後，藉由進行管柱層析法之分離純化，獲得下述式所示之目標化合物（IMX-5）10.3g。

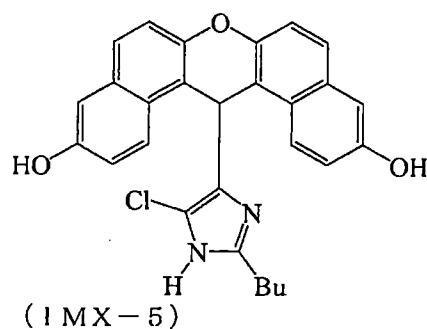
再者，藉由 400MHz-¹H-NMR 發現以下的波峰，確認具有下述式的化學構造。

¹H-NMR：（d-DMSO、內部標準 TMS）

δ（ppm）9.3（2H,O-H）、6.5~7.5（10H,Ph-H）、6.5（1H,C-H）、10.8（1H,N-H）

[0163]

[化34]



[0164] 有機元素分析的結果，所得之化合物（IMX-5）的碳濃度為 71.4%，氧濃度為 10.1%。

對於所得之化合物，以前述方法測定分子量的結果為 470。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10 質量%以上（評估 A），化合物（IMX-5）被評估為具有優異溶解性。因此，化合物（IMX-5）被評估為在溶液狀態具有高保存安定性，並可充分適用於在半導體微細加工流

程已廣泛使用的邊膠清除液（PGME/PGMEA 混合液）者。

[0165]

（合成例 6）樹脂（IMR-1）的合成

準備具備戴氏冷凝管、溫度計及攪拌翼之可移除底部的內容積 1L 的四口燒瓶。在氮氣流中，將合成例 1 所得之 IMX-1 26.6g（70mmol、三菱氣體化學（股）製）、40 質量%福馬林水溶液 21.0g（甲醛為 280mmol，三菱氣體化學（股）製）及 98 質量%硫酸（關東化學（株）製）0.97mL 裝入此四口燒瓶中，在常壓下、100℃使其回流並同時反應 7 小時。其後，將作為稀釋溶劑的正二甲苯（和光純藥工業（股）製試劑特級）180.0g 加入反應液，靜置後去除下相層的水相。接著進行中和及水洗，藉由將正二甲苯在減壓下蒸餾去除，得到褐色固體的樹脂（IMR-1）35.2g。

[0166] 所得之樹脂（IMR-1）為 M_n ：1765、 M_w ：3250、 M_w/M_n ：1.84。又，碳濃度為 79.8 質量%，且氧濃度為 8.5 質量%。

熱重量測定（TG）的結果，所得之樹脂（IMR-1）的 10%熱損失溫度為 350℃ 以上、未滿 400℃。因此，被評估為可適用於高溫烘烤。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10wt% 以上（評估 A），樹脂（IMR-1）被評估為具有優異的溶解性。

[0167]

(合成例 7) 樹脂 (IMR-2) 的合成

準備具備戴氏冷凝管、溫度計及攪拌翼之可移除底部的內容積 1L 的四口燒瓶。在氫氣流中，將合成例 2 所得之 IMX-2 26.6g (70mmol、三菱氣體化學 (股) 製)、4-聯苯醛 50.9g (280mmol、三菱氣體化學 (股) 製)、苯甲醚 (關東化學 (株) 製) 100mL 及草酸二水合物 (關東化學 (株) 製) 10mL 裝入此四口燒瓶中，在常壓下、100℃使其回流並同時反應 7 小時。其後，將作為稀釋溶劑的正二甲苯 (和光純藥工業 (股) 製試劑特級) 180.0g 加入反應液，靜置後去除下相層的水相。接著進行中和及水洗，藉由將有機相的溶劑及未反應的 4-聯苯醛在減壓下蒸餾去除，得到褐色固體的樹脂 (IMR-2) 37.1g。

[0168] 所得之樹脂 (IMR-2) 為 Mn: 1482、Mw: 2610、Mw/Mn: 1.76。又，碳濃度為 81.2 質量%，且氧濃度為 7.5 質量%。

熱重量測定 (TG) 的結果，所得之樹脂 (IMR-2) 的 10% 熱損失溫度為 350℃ 以上、未滿 400℃。因此，被評估為可適用於高溫烘烤。

評估對 PGME 及 PGMEA 的溶解性，其結果為 10wt% 以上 (評估 A)，樹脂 (IMR-2) 被評估為具有優異的溶解性。

[0169]

(比較合成例 1) 比較例用樹脂的合成

準備具備戴氏冷凝管、溫度計及攪拌翼之可移除底部的內容積 10L 的四口燒瓶。在氮氣流中，將 1,5-二甲基萘 1.09kg (7mol、三菱氣體化學(股)製)、40 質量%福馬林水溶液 2.1kg (甲醛為 28mol、三菱氣體化學(股)製)及 98 質量%硫酸(關東化學(株)製) 0.97mL 裝入此四口燒瓶中，在常壓下、100℃使其回流並同時反應 7 小時。其後，將作為稀釋溶劑的乙基苯(和光純藥工業(股)製試劑特級) 1.8kg 加入反應液，靜置後去除下相層的水相。接著進行中和及水洗，藉由將乙基苯及未反應的 1,5-二甲基萘在減壓下蒸餾去除，得到淡褐色固體的二甲基萘甲醛樹脂 1.25kg。

所得之二甲基萘甲醛的分子量為 M_n : 562、 M_w : 1168、 M_w/M_n : 2.08。又，碳濃度為 84.2 質量%，且氧濃度為 8.3 質量%。

[0170] 接著準備具備戴氏冷凝管、溫度計及攪拌翼的內容積 0.5L 的四口燒瓶。在氮氣流中，將如同上述而得之二甲基萘甲醛樹脂 100g (0.51mol) 及對甲苯磺酸 0.05g 裝入此四口燒瓶中，升溫至 190℃並加熱 2 小時後，進行攪拌。其後再加入 1-萘酚 52.0g (0.36mol)，接著升溫至 220℃並反應 2 小時。溶劑稀釋後進行中和及水洗，藉由在減壓下去除溶劑，得到黑褐色固體的變性樹脂 (CR-1) 126.1g。所得之樹脂 (CR-1) 為 M_n : 885、 M_w : 2220、 M_w/M_n : 4.17。又，碳濃度為 89.1 質量%，且氧濃度為 4.5 質量%。

[0171]

(實施例 1~7、比較例 1)

如同下述表 1 所示之組成成分調製微影用下層膜形成用組成物。即，使用下述的材料。

酸產生劑：MIDORI 化學公司製二叔丁基二苯基碘鎘九氟甲烷磺酸鹽（表 1 中的“DTDPI”）

交聯劑：三和化學公司製 NIKALAC MX270（表 1 中的“NIKALAC”）

有機溶劑：丙二醇單甲基醚（表 1 中的“PGME”）

酚醛清漆：群榮化學公司製 PSM4357

[0172] 接著，將實施例 1~7 及比較例 1 之下層膜形成用組成物旋轉塗佈於矽基板上，其後以 240°C、60 秒，再以 400°C、120 秒進行烘烤，各自製作膜厚 200nm 的下層膜。

然後，以下述所示之條件進行蝕刻試驗，並評估蝕刻耐性。評估結果顯示於表 1。

[0173]

[蝕刻試驗條件]

蝕刻裝置：SAMCO 國際公司製 RIE-10NR

出力：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)

[0174]

[蝕刻耐性的評估]

蝕刻耐性的評估係以下列步驟進行。

首先，除了使用酚醛清漆（群榮化學公司製 PSM4357）取代實施例 1 使用之化合物（IMX-1）以外，用與實施例 1 相同的條件製作酚醛清漆的下層膜。然後，以此酚醛清漆之下層膜作為對象，進行上述之蝕刻試驗，並測定此時的蝕刻率。

接著，以實施例 1~7 及比較例 1 之下層膜作為對象，同樣進行前述蝕刻試驗，並測定此時的蝕刻率。

再者，以酚醛清漆之下層膜的蝕刻率當作基準，用下列之評估基準評估蝕刻耐性。

[評估基準]

S：相較於酚醛清之下層膜，蝕刻率為未滿 -30%

A：相較於酚醛清之下層膜，蝕刻率為未滿 -10%

B：相較於酚醛清之下層膜，蝕刻率為 -10%~+5%

C：相較於酚醛清之下層膜，蝕刻率為超過 +5%

[0175]

[表 1]

表1

	下層膜形成材料 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)	蝕刻耐性 的評估
實施例 1	IMX-1 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	S
實施例 2	IMX-2 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	S
實施例 3	IMX-3 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	S
實施例 4	IMX-4 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	A
實施例 5	IMX-5 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	A
實施例 6	樹脂(IMR-1) (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	B
實施例 7	樹脂(IMR-2) (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	A
比較例 1	CR-1 (10)	PGME (90)	DTDPI (0.5)	NIKALAC (0.5)	C

[0176]

(實施例 8)

接著，將實施例 1 使用之微影用下層膜形成用組成物塗佈於膜厚 300nm 的 SiO₂ 基板上，並以 240°C、60 秒，再以 400°C、120 秒進行烘烤，形成膜厚 60nm 的下層膜。在此下層膜上塗佈 ArF 用阻劑溶液，並以 130°C、60 秒進行烘烤，形成膜厚 120nm 的光阻層。

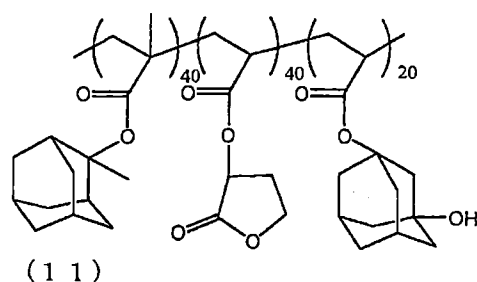
再者，作為 ArF 阻劑溶液，係使用了調配下述式 (11) 之化合物：5 質量份、三苯基銻九氟甲烷磺酸鹽：1 質量份、三丁胺：2 質量份及 PGME：92 質量份所調製而成者。

式 (11) 的化合物係如下調製。即，將 2-甲基-2-甲基丙稀醯基氧基金剛烷 4.15g、甲基丙稀醯基氧基-γ-丁內

酯 3.00g、3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯 2.08g、偶氮雙異丁腈 0.38g 溶解於四氫呋喃 80mL 中以作為反應溶液。將此反應溶液保持在氮氣環境下、反應溫度 63℃，並使其聚合 22 小時後，將反應溶液滴入 400mL 的 n-己烷中。將依此所得之生成樹脂凝固純化，過濾生成之白色粉末，並在減壓下以 40℃ 乾燥一晚，得到下述式所示之化合物。

[0177]

[化35]



[0178] 前述式 (11) 中，括弧隨附之“40”、“40”、“20”係表示各構成單位的比例，並非顯示嵌段共聚物。

[0179] 接著，使用電子束光刻裝置 (Elionix 公司製；ELS-7500,50keV)，曝光光阻層，以 115℃、90 秒進行烘烤 (PEB)，藉由以 2.38 質量%氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液顯影 60 秒，得到正型的阻劑圖型。

[0180]

(比較例 2)

除了不進行下層膜的 formed 以外均與實施例 8 相同，在 SiO₂ 基板上直接形成光阻層，得到正型的阻劑圖型。

[0181]

[評估]

對於實施例 8 及比較例 2 各別使用（股）日立製作所製電子顯微鏡（S-4800）來觀察所得之 40nmL/S（1：1）及 80nmL/S（1：1）的阻劑圖型形狀。對於顯影後之阻劑圖型的形狀，係以圖型不塌陷，且矩形性良好者當作「良好」，其他則當作「不良」來評估。又，以前述觀察的結果、圖型不塌陷、矩形性良好之最小線寬當作“解像性”以作為評估的指標。此外，以能夠描繪良好圖型形狀的最小電子束能量當作感度，以作為評估的指標。其結果顯示於表 2。

[0182]

[表 2]

表2

	下層膜形成材料	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	顯影後之阻劑 圖型形狀
實施例 8	實施例 1 記載之物	30	20	良好
比較例 2	無	90	38	不良

[0183] 如表 2 所載明，實施例 8 之下層膜相較於比較例 2，確認到解像性及感度同時較顯著優異。又，確認到顯影後之阻劑圖型形狀亦不會塌陷，且矩形性良好。此外，從顯影後之阻劑圖型形狀的差異來看，實施例 1 之微影用下層膜形成材料顯示出與阻劑材料的密著性良好。

[0184]

（實施例 9）IMX-1 的純化

在 1000mL 容量之四口燒瓶（底部移除型）中，裝入將合成例 1 所得之化合物（IMX-1）溶解於乙酸乙酯中的溶液（5 質量%）300g，攪拌並同時加熱至 80°C。接著加入草酸水溶液（pH1.3）80g，攪拌 5 分鐘後，並靜置 30 分鐘。由於藉此分離油相及水相，將水相去除。將此操作再重複 1 次後，在所得之油相裝入超純水 80g，攪拌 5 分鐘後，靜置 30 分鐘，並去除水相。將此操作再重複 3 次後，藉由加熱至 50°C 並同時將燒瓶內減壓至 200hPa 以下，濃縮餾去殘留水份及乙酸乙酯。其後，添加 EL 級之庚烷（昭和電工公司製），並藉由進行再結晶，使金屬含量已降低之 IMX-1 凝固固體化。過濾生成之白色粉末，並在減壓下、80°C 乾燥一晚以得到溶劑已除去之 IMX-1。

[0185]

（參考例）離子交換樹脂之純化方法

將離子交換樹脂（三菱化學 DIAION：SMT100-混合樹脂）25g 以環己酮膨潤後，填充於鐵氟龍（註冊商標）管柱中，並透過通液 PGME 500mL 來進行溶劑置換。接著，藉由將在實施例 1 所得之 IMX-1 溶解於 PGME 中的溶液（10 質量%）500g 進行通液以得到 IMX-1 的 PGME 溶液。

[0186] 對於處理前之 IMX-1 的 10 質量%PGME 溶液、實施例 9 及參考例中所得之溶液，藉由 ICP-MS 測定各種金屬含量。測定結果顯示於表 3。

[0187]

[表 3]

表3

	金屬含量 (ppb)					
	Na	Mg	K	Fe	Cr	Sn
處理前 IMX-1	>99	21.2	>99	>99	16.7	23.3
實施例9	0.4	0.5	0.6	1.2	2.5	3.4
參考例	0.3	0.5	1	56.2	15.2	17.3

[0188] 本實施形態的化合物及樹脂，對氟系氣體的蝕刻耐性高，溶劑溶解性亦相對較高，能夠適用於濕式流程。因此，使用本實施形態的化合物或樹脂之微影用下層膜形成材料及下層膜係對於要求此等性能之各種用途，能夠廣泛且有效地利用。因此，本發明係對於例如，電氣用絕緣材料、阻劑用樹脂、半導體用密封樹脂、印刷配線板用接著劑、電氣機器・電子機器・產業機器等中搭載的電氣用積層板、電氣機器・電子機器・產業機器等中搭載的預浸體之基質樹脂、增層積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之密封用樹脂、塗料、各種塗劑、接著劑、半導體用之塗劑、半導體用之阻劑用樹脂、下層膜形成用樹脂等，能夠廣泛且有效地利用。特別是，本發明對於微影用下層膜及多層阻劑用下層膜的領域，能夠特別有效地利用。

[0189] 2015年7月22日申請之日本國專利申請2015-0145010號的內容，參照其全文以併入本說明書。

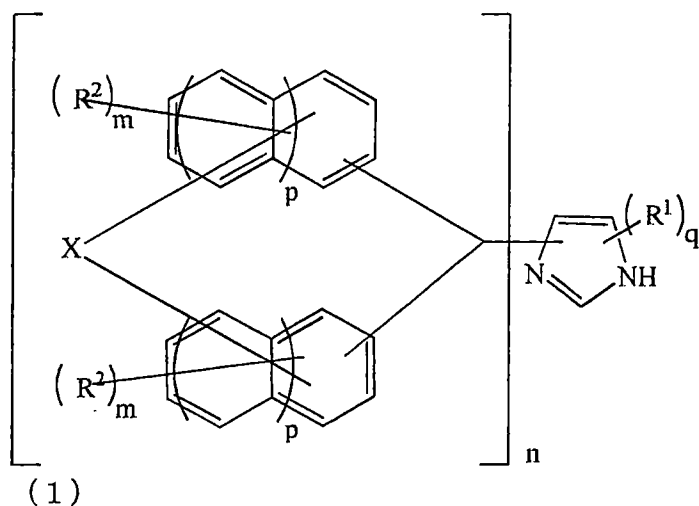
又，說明書中記載之所有文獻、專利申請及技術規格，參照各個文獻、專利申請及技術規格併入之事係與具

體且逐一記載的情況相同程度地，藉由參照併入本說明書中。

申請專利範圍

1. 一種下述式 (1) 所示之化合物：

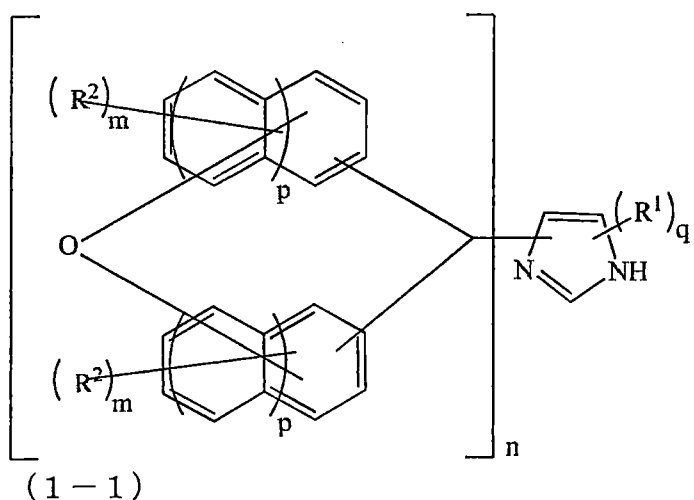
【化1】



(式 (1) 中，X 各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯， R^1 各自獨立，係選自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥基、硫醇基、雜環基、碳原子數 1~30 之烷基、碳原子數 2~30 之烯基、碳原子數 6~40 之芳基及該等組合所成群，此處，該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵， R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此處， R^2 之至少一個為含有羥基或硫醇基之基，m 各自獨立為 0~7 之整數 (此處，m 之至少一個為 1~7 之整數)，p 各自獨立為 0 或 1，q 為 0~2 之整數，n 為 1 或 2)。

2. 如請求項 1 之化合物，其中前述式 (1) 所示之化合物為下述式 (1-1) 所示之化合物：

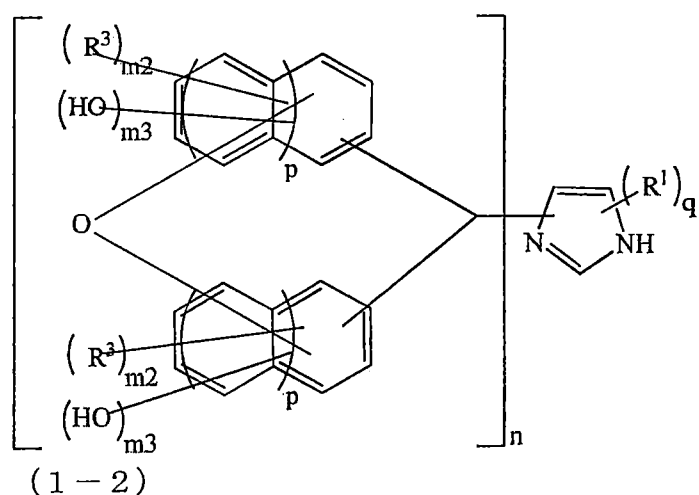
【化2】



(式(1-1)中， R^1 、 R^2 、 m 、 p 、 q 及 n 與前述式(1)所說明者同義)。

3. 如請求項2之化合物，其中前述式(1-1)所示之化合物為下述式(1-2)所示之化合物：

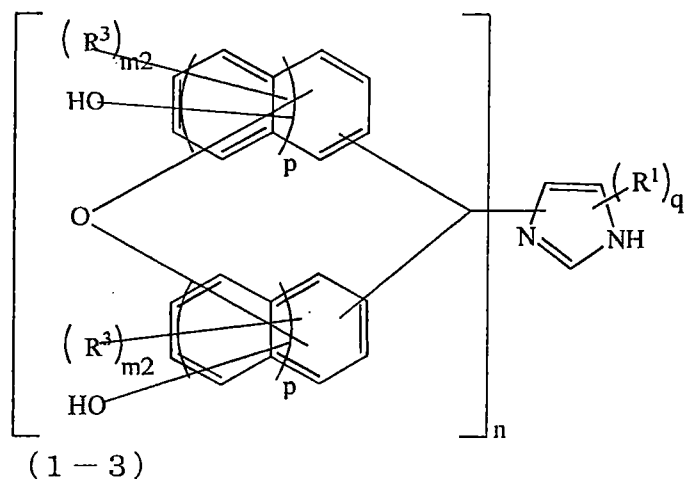
【化3】



(式(1-2)中， R^3 各自獨立，為碳數1~30之烷基、碳數6~40之芳基、碳數2~30之烯基， R^1 、 p 、 q 、 n 與前述式(1)所說明者同義， m^2 各自獨立為0~5之整數， m^3 各自獨立為1~6之整數， $m^2 + m^3$ 為1~6之整數)。

4. 如請求項 3 之化合物，其中前述式 (1-2) 所示之化合物為下述式 (1-3) 所示之化合物：

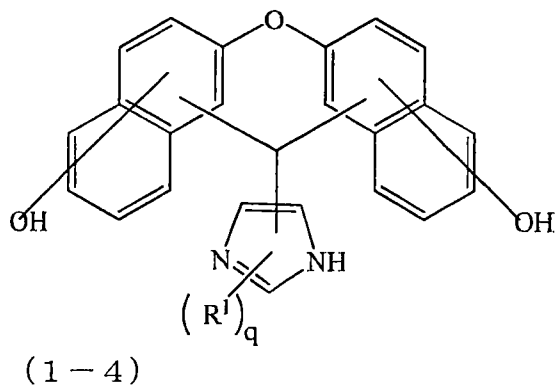
【化4】



(式 (1-3) 中， R^1 、 R^3 、 p 、 q 、 n 與前述式 (1) 所說明者同義， m^2 與前述式 (1-2) 所說明者同義)。

5. 如請求項 4 之化合物，其中前述式 (1-3) 所示之化合物為下述式 (1-4) 所示之化合物：

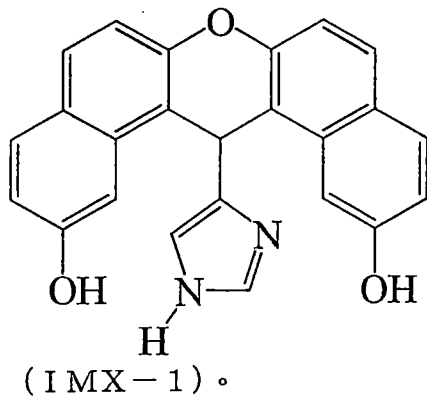
【化5】



(式 (1-4) 中， R^1 及 q 與前述式 (1) 所說明者同義)。

6. 如請求項 5 之化合物，其中前述式 (1-4) 所示之化合物為下述式 (IMX-1) 所示之化合物：

【化6】



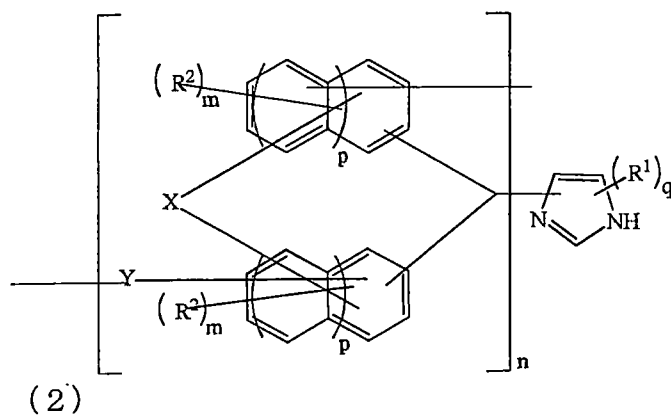
7. 一種樹脂，其係將如請求項 1 之化合物用作單體而得。

8. 如請求項 7 之樹脂，其係藉由使如請求項 1 之化合物與有交聯反應性之化合物反應而得。

9. 如請求項 8 之樹脂，其中前述有交聯反應性之化合物係選自醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯及含不飽和烴基之化合物中之 1 種以上。

10. 一種具有下述式 (2) 所示之構造之樹脂：

【化7】



(式 (2) 中，X 各自獨立，表示氧原子、硫原子或無交聯， R^1 各自獨立，係選自鹵素基、氰基、硝基、胺基、羥

基、硫醇基、雜環基、碳原子數 1~30 之烷基、碳原子數 2~30 之烯基、碳原子數 6~40 之芳基及該等組合所成群，此處，該烷基、該烯基及該芳基亦可含有醚鍵、酮鍵或酯鍵， R^2 各自獨立，為碳數 1~30 之烷基、碳數 6~40 之芳基、碳數 2~30 之烯基、硫醇基或羥基，此處， R^2 之至少一個為含有羥基或硫醇基之基；Y 為單鍵或碳數 1~20 之伸烷基，m 各自獨立為 0~6 之整數（此處，m 之至少一個為 1~6 之整數），p 各自獨立為 0 或 1，q 為 0~2 之整數，n 為 1 或 2）。

11. 一種微影用下層膜形成材料，其係含有如請求項 1 之化合物及/或如請求項 7~請求項 10 中任一項之樹脂。

12. 一種微影用下層膜形成用組成物，其係含有如請求項 11 之微影用下層膜形成材料與溶劑。

13. 如請求項 12 之微影用下層膜形成用組成物，其中進一步含有酸產生劑。

14. 如請求項 12 之微影用下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑。

15. 一種微影用下層膜，其係使用如請求項 12 之微影用下層膜形成用組成物所形成。

16. 一種阻劑圖型形成方法，其特徵為於基板上使用如請求項 12 之下層膜形成用組成物形成下層膜，於前述下層膜上形成至少 1 層之光阻層後，對前述光阻層之特定區域照射放射線，進行顯影。

17. 一種電路圖型形成方法，其特徵為藉由下述步驟

於基板形成圖型：於基板上使用如請求項 12 之下層膜形成用組成物形成下層膜，於前述下層膜上使用含有矽原子之阻劑中間層膜材料形成中間層膜，於前述中間層膜上形成至少 1 層之光阻層後，對前述光阻層之特定區域照射放射線，進行顯影形成阻劑圖型，之後，以前述阻劑圖型作為掩膜將前述中間層膜蝕刻，以所得之中間層膜圖型作為蝕刻掩膜將前述下層膜蝕刻，以所得之下層膜圖型作為蝕刻掩膜將基板蝕刻。

18. 一種化合物或樹脂之純化方法，其特徵為包含下述步驟：使含有如請求項 1 之化合物或如請求項 7 之樹脂及不任意與水混溶之有機溶劑之溶液，與酸性水溶液接觸而進行萃取的步驟。

19. 如請求項 18 之純化方法，其中前述酸性水溶液係選自鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成群中之 1 種以上的礦酸水溶液或選自乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲磺酸、酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成群中之 1 種以上之有機酸水溶液。

20. 如請求項 18 之純化方法，其中前述不任意與水混溶之有機溶劑為甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、1,2-二乙氧基酮、乙酸丁酯或乙酸乙酯。

21. 如請求項 18 之純化方法，其中使前述溶液與酸性水溶液接觸而進行萃取處理後，進一步包含進行以水萃取處理的步驟。