

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5050855号
(P5050855)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl. F I
GO3F 7/11 (2006.01) GO3F 7/11 501
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 575

請求項の数 5 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2007-542618 (P2007-542618)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(86) (22) 出願日	平成18年10月25日(2006.10.25)	(74) 代理人	100100251 弁理士 和気 操
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/321247	(72) 発明者	中村 敦 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
(87) 国際公開番号	W02007/049637	(72) 発明者	中川 大樹 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
(87) 国際公開日	平成19年5月3日(2007.5.3)	(72) 発明者	中島 浩光 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
審査請求日	平成21年7月30日(2009.7.30)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-312775 (P2005-312775)		
(32) 優先日	平成17年10月27日(2005.10.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-85223 (P2006-85223)		
(32) 優先日	平成18年3月27日(2006.3.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 上層膜形成組成物およびフォトリソパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射線照射によりパターンを形成するためのフォトリソ膜に被覆される上層膜形成組成物であって、

該組成物は、前記フォトリソ膜を現像する現像液に溶解する樹脂が溶媒に溶解されており、該溶媒は前記フォトリソ膜と上層膜形成組成物とがインターミキシングを起こさない溶媒であり、下記式(1)で表される化合物と炭素数1~10の1価アルコール溶媒との混合溶媒であることを特徴とする上層膜形成組成物。

【化1】

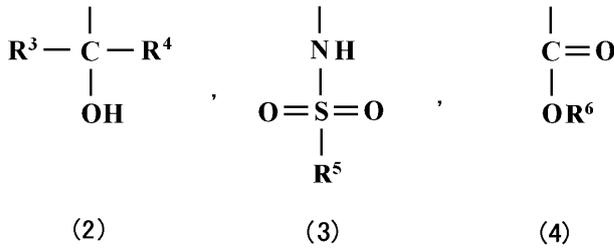


(式(1)においてR¹およびR²は、それぞれ独立に炭素数1~8の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基を表す。)

【請求項2】

前記樹脂は、下記式(2)で表される基を有する繰返し単位、下記式(3)で表される基を有する繰返し単位、下記式(4)で表される基を有する繰返し単位、カルボキシル基を有する繰返し単位、およびスルホ基を有する繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量が2,000~100,000であることを特徴とする請求項1記載の上層膜形成組成物。

【化 2】



(式(2)において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基を表し、式(3)において、 R^5 は、炭素数1～20のフッ素化アルキル基を表し、式(4)において、 R^6 は極性基を有する有機基を表す。)

【請求項3】

前記組成物は、さらに酸成分および放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分から選ばれる少なくとも1つの成分を含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の上層膜形成組成物。

【請求項4】

前記溶媒は20における粘度が $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の上層膜形成組成物。

【請求項5】

基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜に上層膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜および上層膜に液体を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する工程とを備えてなるフォトレジストパターン形成方法であって、

前記上層膜を形成する工程が請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程であることを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィ微細化のために使用される液浸露光時にフォトレジストの保護と、フォトレジスト成分の溶出を抑え投影露光装置のレンズを保護する上層膜を形成するのに有用な上層膜形成組成物および該上層膜を用いるフォトレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造するに際し、フォトマスクとしてのレチクルのパターンを投影光学系を介して、フォトレジストが塗布されたウエハ上の各ショット領域に転写するステッパー型、またはステップアンドスキャン方式の投影露光装置が使用されている。

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短く、投影光学系の開口数が大きいくほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用される放射線の波長である露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。

また、露光を行なう際には、解像度と同様に焦点深度も重要となる。解像度 R 、および焦点深度はそれぞれ以下の数式で表される。

$$\begin{aligned}
 R &= k_1 \cdot \lambda / \text{NA} & (i) \\
 &= k_2 \cdot \lambda / \text{NA}^2 & (ii)
 \end{aligned}$$

10

20

30

40

50

ここで、 λ は露光波長、NA は投影光学系の開口数、 k_1 、 k_2 はプロセス係数である。同じ解像度 R を得る場合には短い波長を有する放射線を用いた方が大きな焦点深度を得ることができる。

【0003】

この場合、露光されるウエハ表面にはフォトレジスト膜が形成されており、このフォトレジスト膜にパターンが転写される。従来の投影露光装置では、ウエハが配置される空間は空気または窒素で満たされている。このとき、ウエハと投影露光装置のレンズとの空間が屈折率 n の媒体で満たされると、上記の解像度 R、焦点深度は以下の数式にて表される。

$$R = k_1 \cdot (\lambda / n) / NA \quad (iii)$$

$$= k_2 \cdot n \cdot \lambda / NA^2 \quad (iv)$$

例えば、ArF プロセスで、上記媒体として水を使用する場合、波長 193 nm の光の水中での屈折率 $n = 1.44$ を用いると、空気または窒素を媒体とする露光時と比較し、解像度 R は 69.4% ($R = k_1 \cdot (\lambda / 1.44) / NA$)、焦点深度は 144% ($= k_2 \cdot 1.44 \cdot \lambda / NA^2$) となる。

このように露光するための放射線の波長を短波長化し、より微細なパターンを転写できる投影露光する方法を液浸露光といい、リソグラフィの微細化、特に数 10 nm 単位のリソグラフィには、必須の技術と考えられ、その投影露光装置も知られている（特許文献 1 参照）。

水を液浸露光時の媒体とする液浸露光方法においては、ウエハ上に塗布・形成されたフォトレジスト膜と投影露光装置のレンズはそれぞれ水と接触する。そのため、フォトレジスト膜に水が浸透し、フォトレジストの解像度が低下することがある。また、投影露光装置のレンズはフォトレジストを構成する成分が水へ溶出することによりレンズ表面を汚染することもある。

【0004】

このため、フォトレジスト膜と水などの媒体とを遮断する目的で、フォトレジスト膜上に上層膜を形成する方法があるが、この上層膜は放射線の波長に対して十分な透過性を有しフォトレジスト膜と殆どインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト膜上に保護膜を成でき、さらに液浸露光時に際して水などの媒体に溶出することなく安定な被膜を維持し、かつ現像液であるアルカリ液等に容易に溶解する上層膜が形成される必要がある。

【特許文献 1】

特開平 11 - 176727 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、露光波長、特に 248 nm (KrF) および 193 nm (ArF) での十分な透過性と、フォトレジスト膜と殆どインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト上に被膜を形成でき、さらに液浸露光時の水などの媒体に溶出することなく安定な被膜を維持し、従来より少量の塗布で面内均一性を確保できかつアルカリ現像液に容易に溶解する上層膜を形成するための上層膜形成組成物およびフォトレジストパターン形成方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

【0006】

本発明は、放射線照射によりパターンを形成するためのフォトレジスト膜に被覆される上層膜形成組成物であって、該組成物は、上記フォトレジスト膜を現像する現像液に溶解する樹脂が溶媒に溶解されており、該溶媒は 20℃ における粘度が $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であることを特徴とする。また、上記溶媒は、フォトレジスト膜と上層膜形成組成物とがインターミキシングを起こさない溶媒であることを特徴とする。

ここで、「インターミキシングを起こさない」とは後述するインターミキシングの評価

10

20

30

40

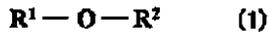
50

方法において、レジスト塗膜と液浸用上層膜間でのインターミキシングが無いと判断される場合をいう。

[0 0 0 7]

本発明の上層膜形成組成物に使用される溶媒は、下記式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする。

[化 3]



式(1)においてR¹およびR²は、それぞれ独立に炭素数1~8の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基を表す。

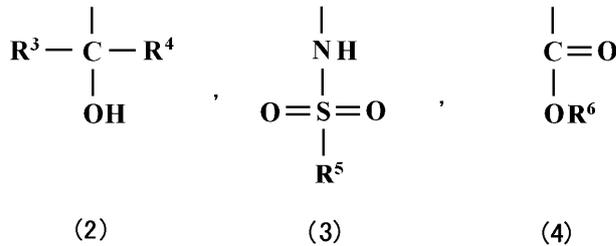
[0 0 0 8]

式(1)で表される化合物を含む溶媒は、炭素数1~10の1価アルコール溶媒との混合溶媒であることを特徴とする。

[0 0 0 9]

本発明の上層膜形成組成物を構成する樹脂は、下記式(2)で表される基を有する繰返し単位、下記式(3)で表される基を有する繰返し単位、下記式(4)で表される基を有する繰返し単位、カルボキシル基を有する繰返し単位、およびスルホ基を有する繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量が2,000~100,000であることを特徴とする。

[化 4]



式(2)において、R³およびR⁴は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基を表し、式(3)において、R⁵は、炭素数1~20のフッ素化アルキル基を表し、式(4)において、R⁶は極性基を有する有機基を表す。

また、本発明の上層膜形成組成物は、さらに酸成分および放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分から選ばれる少なくとも1つの成分を含むことを特徴とする。

本発明のフォトレジストパターン形成方法は、基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜に上記本発明の上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜および上層膜に液体を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する工程とを備えてなることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の上層膜形成組成物は、溶媒の20における粘度が $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であるので、シリコンウエハ上に均一に塗布するための塗布量の低減が可能となり、塗布必要量を少なくできる。また、溶媒が式(1)で表されるエーテル類もしくは炭素数7~11の炭化水素化合物からなる溶媒を含むので、リソグラフィ微細化のために使用される液浸露光時にフォトレジスト膜を保護できるとともに、フォトレジスト成分の溶出を抑え投影露光装置のレンズを保護する上層膜を形成するのに有用であり、溶媒として1価ア

10

20

30

40

50

ルコール類を主成分とする液浸用の上層膜組成物と同等もしくはそれ以上の性能を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

液浸用の上層膜形成組成物より得られる上層膜は、液浸媒体として水を用いる場合、液浸露光時にフォトレジスト膜と水とが直接接触することを防ぎ、水の浸透によるフォトレジスト膜のリソグラフィ性能を劣化させることがなく、かつフォトレジスト膜より溶出する成分による投影露光装置のレンズの汚染を防止する作用がある。

[0012]

上層膜形成組成物の樹脂成分を溶解する溶媒は、フォトレジスト膜上に塗布するに際し、そのフォトレジスト膜とインターミキシングを起こすなどしてリソグラフィ性能を劣化させることが殆どない溶媒が使用できる。

本発明において溶媒の粘度は $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であることが好ましい。溶媒の粘度が $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であると面内均一性を確保するため塗布量を上げる必要がある。本発明において、溶媒の粘度は全体としての溶媒の粘度をいう。

溶媒の粘度を $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下とするために、上記式(1)で表されるエーテル類を含む溶媒を含むことが好ましい。

式(1)において R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~8の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基である。

上記式(1)で表されるエーテル類を含む溶媒としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル、tert-ブチルプロピルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロドデシルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチル-2-プロピルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシル-2-プロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロペンチル-tert-ブチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシル-tert-ブチルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテル、ジクロロメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル、2-クロロエチルメチルエーテル、2-プロモエチルメチルエーテル、2,2-ジクロロエチルメチルエーテル、2-クロロエチルエチルエーテル、2-プロモエチルエチルエーテル、(±)-1,2-ジクロロエチルエチルエーテル、ジ-2-プロモエチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、クロロメチルオクチルエーテル、プロモメチルオクチルエーテル、ジ-2-クロロエチルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、ジアリルエーテル、2-メトキシプロペン、エチル-1-プロペニルエーテル、1-メトキシ-1,3-ブタジエン、cis-1-プロモ-2-エトキシエチレン、2-クロロエチルビニルエーテル、アリル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテルが挙げられ、好ましいエーテルとしては、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、tert-ブチル-メチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル、tert-ブチルプロピルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチル-2-プロピルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシル-2-プロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロペンチル-tert-ブチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシル-tert-ブチルエーテルが挙げられる。

10

20

30

40

50

[0 0 1 3]

[0 0 1 4]

上記エーテル類は他の溶媒と併用する。上記エーテル類と併用できる溶媒としては、1価アルコール類、多価アルコール類、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類、水等が挙げられる。

1価アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、n-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、4,4-ジメチル-2-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2,4,4-トリメチル-1-ペンタノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、3-エチル-2,2-ジメチル-ペンタノール、1-ノナノール、2-ノナノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-デカノール、4-デカノール、3,7-ジメチル-1-オクタノール、3,7-ジメチル-3-オクタノールが挙げられる。

1価アルコール類の中では、炭素数4から8の1価アルコールが好ましく、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノールが好ましい。

【 0 0 1 5 】

多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等；環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど；多価アルコールのアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなど；多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類としては、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエ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など；芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなど；ケトン類としては、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、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなど；エステル類としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルなどが挙げられる。

これらのうち、1価アルコール類、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類、水が好ましく、さらに1価アルコール類が好ましい。

[0 0 1 6]

上記エーテル類を他の溶媒と併用する場合、他の溶媒の割合は、溶媒全体に対して、75重量%以下であることが好ましい。75重量%以下であることにより、20における混合溶媒の粘度を $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満、好ましくは $0.7 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることができる。また、シリコンウエハ上に均一に塗布するための上層膜形成組成物の塗布必要量を少なくでき、組成物からのアニオン成分の溶出をさらに抑えることができる。

10

本発明に使用できる溶媒は、フォトレジスト膜と上層膜形成組成物とがインターミキシングを起こさない溶媒である。

一部の溶媒、例えばテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトンなどの単独ではレジスト膜を侵食してインターミキシングを起こす可能性がある溶媒の場合、後述するインターミキシングの評価方法において、インターミキシングが無いと判断される範囲内で併用することが好ましい。上記溶媒類の場合、溶媒全体に対して30重量%以下であり、好ましくは20重量%以下である。30重量%をこえると、フォトレジスト膜を侵食し、上層膜との間にインターミキシングを起こすなどの不具合を発生し、フォトレジストの解像性能を著しく劣化させる。

[0 0 1 7]

20

本発明において、好ましい溶媒の例としては、式(1)において R^1 および R^2 がそれぞれ独立に炭素数1~8の炭化水素基で表されるエーテル類と炭素数4~8の1価アルコールとの混合溶媒が挙げられる。

[0 0 1 8]

本発明の上層膜形成組成物を構成する樹脂は、放射線照射時に水などの媒体に安定な膜を形成することができ、かつレジストパターンを形成するための現像液に溶解する樹脂である。

ここで、放射線照射時において水などの媒体に安定な膜とは、例えば、後述する水への安定性評価方法により測定したときの膜厚変化が初期膜厚の3%以内であることをいう。

また、レジストパターン形成後の現像液に溶解するとは、アルカリ性水溶液を用いた現像後のレジストパターン上に目視で残渣がなく上層膜が除去されていることをいう。すなわち、本発明に係る樹脂は水などの媒体に対して殆ど溶解することなく、かつ放射線照射後のアルカリ性水溶液を用いる現像時に、該アルカリ性水溶液に溶解するアルカリ可溶性樹脂である(以下、本発明に係る樹脂をアルカリ可溶性樹脂ともいう)。

30

このようなアルカリ可溶性樹脂による上層膜は、液浸露光時にフォトレジスト膜と水などの媒体とが直接接触することを防ぎ、その媒体の浸透によるフォトレジスト膜のリソグラフィ性能を劣化させることがなく、かつフォトレジスト膜より溶出する成分による投影露光装置のレンズの汚染を防止する作用がある。

[0 0 1 9]

上記樹脂は、上記式(2)で表される基を有する繰返し単位、上記式(3)で表される基を有する繰返し単位、上記式(4)で表される基を有する繰返し単位、カルボキシル基を有する繰返し単位、およびスルホ基を有する繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を含む。これらの繰返し単位は、該単位と重合性不飽和結合とを含むラジカル重合性単量体を重合することにより樹脂中に含ませることができる。

40

[0 0 2 0]

式(2)で表される基を有する繰返し単位において、炭素数1~4のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、炭素数1~4のフッ素化アルキル基は、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、パーフルオロプロピル基、2,2,3,3

50

、4,4-ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基等が挙げられる。

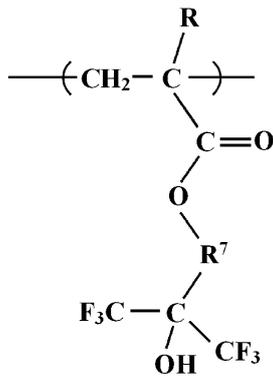
これらの中でパーフルオロメチル基が好ましい。

【0021】

式(2)で表される基を有する繰返し単位は、少なくとも 位の炭素原子にフルオロアルキル基を少なくとも1個含むアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位であり、フルオロアルキル基、特にパーフルオロメチル基の電子吸引性により、アルコール性水酸基の水素原子が離脱しやすくなり、水溶液中で酸性を呈する。そのため、純水に対しては不溶性となるが、アルカリ可溶性となる。

式(2)で表される基を有する繰返し単位の好ましい例としては、下記式(2a)で表される繰返し単位が挙げられる。

【化5】



(2a)

式(2a)において、Rは水素原子またはメチル基を表し、R⁷は有機基を表し、好ましくは2価の炭化水素基を表す。2価の炭化水素基の中で好ましくは鎖状または環状の炭化水素基を表す。

好ましいR⁷としては、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基もしくは1,2-プロピレン基などのプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、1,3-シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等の炭素数3~10のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基、1,4-ノルボルニレン基もしくは2,5-ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の2~4環式炭素数4~30の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基等が挙げられる。

【0022】

特に、R⁷として2価の脂肪族環状炭化水素基を含むときは、ピストリフルオロメチル-ヒドロキシ-メチル基と該脂肪族環状炭化水素基との間にスペーサーとして炭素数1~4のアルキレン基を挿入することが好ましい。

また、式(2a)において、R⁷が2,5-ノルボルニレン基、2,6-ノルボルニレン基を含む炭化水素基、1,2-プロピレン基が好ましい。

【0023】

10

20

30

40

50

式(3)で表される基を有する繰返し単位において、 R^5 の炭素数1~20のフッ素化アルキル基としては、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、パーフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロプロピル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、パーフルオロペンチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘキシル基、パーフルオロペンチルメチル基、パーフルオロヘキシル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,5,5,5-オクタフルオロペンチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル基、2-(パーフルオロペンチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル基、パーフルオロヘキシルメチル基、パーフルオロヘプチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-テトラデカフルオロオクチル基、パーフルオロヘプチルメチル基、パーフルオロオクチル基、2-(パーフルオロヘプチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニル基、パーフルオロオクチルメチル基、パーフルオロノニル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-オクタデカフルオロデシル基、パーフルオロノニルメチル基、パーフルオロデシル基、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリドデカフルオロオクチル基等の炭素数が1~20であるフルオロアルキル基等を挙げることができる。

10

20

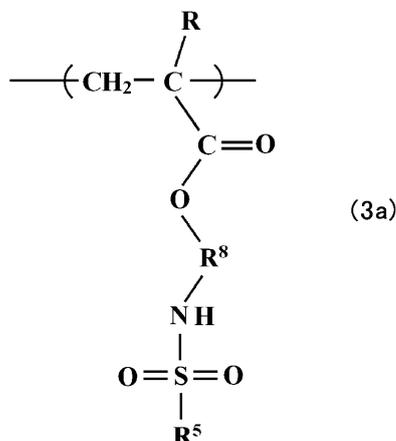
これらの中で、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基が特に好ましいが、それは窒素原子に結合した水素の酸性度が適度になるためである。

30

【0024】

式(3)で表される基を有する繰返し単位の好ましい例としては、下記式(3a)で表される繰返し単位が挙げられる。

【化6】



40

式(3a)において、Rは水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は式(3)の R^5 と同一である。

R^8 は有機基を表し、好ましくは2価の炭化水素基を表す。2価の炭化水素基の中で好ましくは鎖状または環状の炭化水素基を表す。

50

好ましいR⁸としては、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基もしくは1,2-プロピレン基などのプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、1,3-シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等の炭素数3~10のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基、1,4-ノルボルニレン基もしくは2,5-ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の2~4環式炭素数4~30の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基等が挙げられる。

10

【0025】

特に、R⁸として2価の脂肪族環状炭化水素基を含むときは、-NH-基と該脂肪族環状炭化水素基との間にスペーサーとして炭素数1~4のアルキレン基を挿入することができる。

20

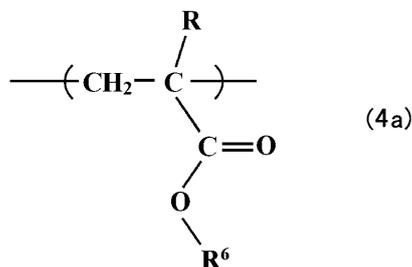
また、R⁸としては、2,5-ノルボルニレン基または1,5-アダマンチレン基を含む炭化水素基、エチレン基、1,3-プロピレン基が好ましい。

【0026】

式(4)で表される基を有する繰返し単位において、R⁶は極性基を有する有機基を表し、好ましくは炭素数1~20の1価の極性基を有する炭化水素基、もしくはフッ素化炭化水素基を表す。

式(4)で表される基を有する繰返し単位の好ましい例としては、下記式(4a)で表される繰返し単位が挙げられる。

【化7】



30

式(4a)において、Rは水素原子またはメチル基を表し、R⁶は(メタ)アクリル酸とエステル結合をするアルコール類の残基を表し、極性基を有する。

好ましいR⁶としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、ポリプロピレングリコール基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、1-アミノプロピル基、2-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-(パーフルオロメチル)エチル基、2-(パーフルオロメチル)エチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、ジ(パーフルオロメチル)

40

50

メチル基、パーフルオロプロピル基、1 - メチル - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、1 - (パーフルオロエチル)エチル基、2 - (パーフルオロエチル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロプロピルメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) - カルボキシル基、(パーフルオロエチルメチル) - カルボキシル基、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) - カルボキシメチル基、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) - シアノ基、(パーフルオロエチルメチル) - シアノ基、(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル) 2 - エトキシ基、(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル) 2 - シアノ基を挙げることができる。

10

【0027】

カルボキシル基を有する繰返し単位を生成するラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アトロパ酸、3 - アセチルオキシ(メタ)アクリル酸、3 - ベンゾイルオキシ(メタ)アクリル酸、 - メトキシアクリル酸、3 - シクロヘキシル(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸類；該不飽和ポリカルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノn - プロピルエステル、モノn - ブチルエステル等のモノエステル類；2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - カルボキシアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - カルボキシメチルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - メトキシカルボニルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - アセチルオキシアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - フェニルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - ベンジルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - メトキシアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - シクロヘキシルアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、2 - - シアノアクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸等を挙げることができる。

20

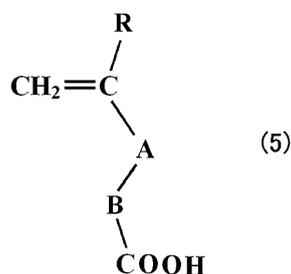
上記の内、(メタ)アクリル酸、クロトン酸が好ましい。

【0028】

また、カルボキシル基を有する繰返し単位として、式(5)で示されるラジカル重合性単量体が挙げられる。

30

【化8】



式(5)で表される単量体において、Rは水素原子またはメチル基を表し、Aは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基を表し、Bは、単結合、炭素数1から20の2価の有機基を示す。炭素数1から20の2価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、1, 3 - プロピレン基もしくは1, 2 - プロピレン基などのプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 3 - プロピレン基、2 - メチル - 1, 2 - プロピレン基、1 - メチル - 1, 4 - ブチレン基、2 - メチル - 1

40

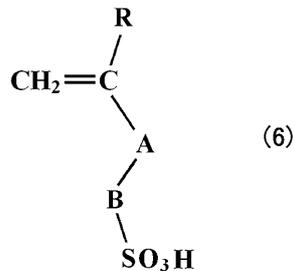
50

、4-ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、フェニレン基、トリレン基等のアリレン基、1,3-シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等の炭素数3~10のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基、1,4-ノルボルニレン基もしくは2,5-ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の2~4環式炭素数4~20の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基等が挙げられる。

【0029】

スルホ基を有する繰返し単位を生成するラジカル重合性単量体としては、式(6)で表される。

【化9】



式(6)において、AおよびBは式(5)におけるAおよびBと同一である。式(5)におけるカルボキシル基をスルホ基に代えることで式(6)が得られる。

好ましい式(6)で示される単量体としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、4-ビニル-1-ベンゼンスルホン酸が挙げられる。これらのスルホン酸単量体で、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸が特に好ましい。

【0030】

本発明の上層膜形成組成物の樹脂成分は、上述した、式(2)で表される基を有する繰返し単位、式(3)で表される基を有する繰返し単位、式(4)で表される基を有する繰返し単位、カルボキシル基を有する繰返し単位、およびスルホ基を有する繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を含む。

【0031】

また、本発明の上層膜形成組成物の樹脂成分には、樹脂の分子量、ガラス転移点、溶媒への溶解性などを制御する目的で、他のラジカル重合性単量体を共重合することができる。「他の」とは、前出のラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体の意味である。また、酸解離性基含有単量体を共重合することができる。

他のラジカル重合性単量体または酸解離性基含有単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、プトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

50

1 - エチル - 1 - シクロヘキシル (メタ) アクリレート、1 - プロピル - 1 - シクロヘキシル (メタ) アクリレート、1 - ブチル - 1 - シクロヘキシル (メタ) アクリレート、1 - メチル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート、1 - エチル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート、1 - プロピル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート、1 - ブチル - 1 - シクロペンチル (メタ) アクリレート、1 - アダマンチル - 1 - メチルエチル (メタ) アクリレート、1 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプチル - 1 - メチルエチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸アリールエステル；スチレン、*m* - メチルスチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、ビニルトルエン、*p* - メトキシスチレン等の芳香族ビニル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ラジカル重合性単量体；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有ラジカル重合性単量体；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有ラジカル重合性単量体；1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 4 - ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類が挙げられる。これらのうち、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、ニトリル基含有ラジカル重合性単量体、アミド結合含有ラジカル重合性単量体、水酸基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

10

これらの単量体は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 3 2 】

20

上記、他のラジカル重合性単量体を共重合する場合、重合体全体に対して、その割合は50モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがさらに好ましい。50モル%を超えると現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が低くなり該上層膜の除去ができず現像後のレジストパターン上に残渣が発生してしまうおそれがある。

【 0 0 3 3 】

アルカリ可溶性樹脂を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエ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などの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；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、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

30

40

【 0 0 3 4 】

また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2 - メチルブ

50

ロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物;ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとレドックス型の開始剤としてもよい。

【0035】

上記方法で得られるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(以下、Mwと略称する)はゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常2,000~100,000であり、好ましくは2,500~50,000、より好ましくは3,000~20,000である。この場合、アルカリ可溶性樹脂のMwが2,000未満では、上層膜としての耐水性および機械的特性が著しく低く、一方100,000をこえると、前述した溶媒に対する溶解性が著しく悪い。また、樹脂のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、Mnと略称する)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。

10

なお、樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、上層膜としての塗布性とアルカリ現像液への均一な溶解性をさらに改善することができる。樹脂の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。本発明において、樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

【0036】

本発明の液浸用上層膜形成組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。

界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。

30

これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0037】

また本発明の液浸用上層膜形成組成物には、レジストのリソグラフィ性能などを向上させる目的で感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という)、酸などの低分子を配合することもできる。

酸発生剤としては、例えば(1)スルホンイミド化合物、(2)ジスルホニルメタン化合物、(3)オニウム塩化合物、(4)スルホン化合物、(5)スルホン酸エステル化合物、(6)ジアゾメタン化合物等が挙げられる。

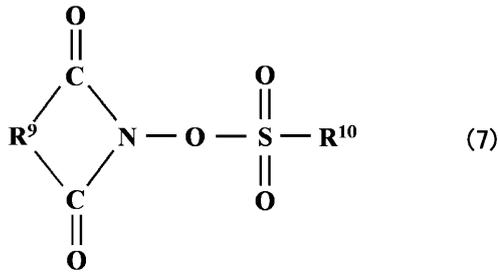
40

以下に、これらの酸発生剤の例を示す。

(1)スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(7)で表される。

【化10】



10

上記式(7)において、 R^{10} は1価の有機基を表し、 R^9 は2価の有機基を表す。

1価の有機基としては、置換もしくは非置換の直鎖または分岐アルキル基、置換もしくは非置換の環式アルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、パーフルオロアルキル基等が、2価の有機基としては、置換もしくは非置換のアルキレン基、置換もしくは非置換のアルケニレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基等が挙げられる。

【0038】

スルホニイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンシルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンシルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンシルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンシルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロベンゼンシルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンシルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ベンゼンシルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンシルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-{(5-メチル-5-カルボキシメタンピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル)シルホニルオキシ}スクシンイミド等が挙げられる。

20

30

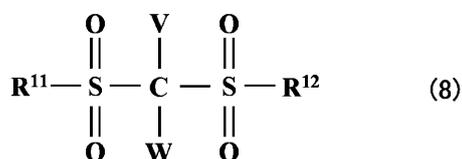
【0039】

(2)ジスルホニルメタン化合物

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式(8)で表される。

40

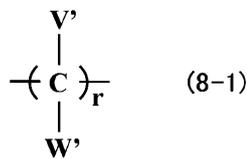
【化11】



50

式中、 R^{11} および R^{12} は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を表し、 V および W は相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を表し、かつ V および W の少なくとも一方がアリール基であるか、もしくは V と W とが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、もしくは V と W とが相互に連結して下記式(8-1)で表される基を形成している。

【化12】



10

ただし、 V' および W' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表すか、もしくは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した V' と W' とが相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する V' および W' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、 r は2~10の整数である。

20

【0040】

(3) オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、ビス(p-フルオロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-フルオロフェニル)ヨードニウムノナフルオロメタンスルホネート、ビス(p-フルオロフェニル)ヨードニウムカンフ

30

40

50

アールスホネート、(p-フルオロフェニル)(フェニル)ヨードニウムトリフルオロメタン
スルホネート、トリス(p-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタン
スルホネート、トリス(p-フルオロフェニル)スルホニウム p-トルエンスルホネート、
(p-フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1
-(4-n-プトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン
スルホネート、トリフェニルスルホニウム・1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テ
トラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、
トリフェニルスルホニウム・1, 1-ジフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフ
チル)テトラヒドロチオフェニウム・1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシ
クロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、1-(
4-n-プトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム・1, 1-ジフルオロ-2-(
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート
等が挙げられる。

10

【0041】

(4) スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、-ケトスルホン、-スルホニルスルホンや、こ
れらの-ジアゾ化合物等が挙げられる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシル
スルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等が挙げ
られる。

20

【0042】

(5) スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアル
キルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げら
れる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールト
リス(トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガロールトリス(ノナフルオロ-n-ブ
タンスルホネート)、ピロガロールトリス(メタンスルホネート)、ニトロベンジル-9
, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、-メチロールベンゾイントシレ
ート、-メチロールベンゾイン n-オクタンスルホネート、-メチロールベンゾイン
トリフルオロメタンスルホネート、-メチロールベンゾイン n-ドデカンスルホネート
等が挙げられる。

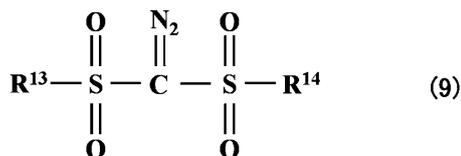
30

【0043】

(6) ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(9)で表される化合物が挙げられる。

【化13】



40

式中、R¹³およびR¹⁴は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル
基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を表す。

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ジアゾ
メタン、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、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、メタンスルホニル-p-

50

トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル - 1 , 1 - ジメチルエチル
 スルホニルジアゾメタン、ビス (1 , 1 - ジメチルエタンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3 , 3 - ジメチル - 1 , 5 - ジオキサスピロ [5 . 5] ドデカン - 8 - スルホニル)
 ジアゾメタン、ビス (1 , 4 - ジオキサスピロ [4 . 5] デカン - 7 - スルホニル) ジア
 ズメタン、ビス (t - ブチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

上記酸発生剤の中で好ましい酸発生剤を以下に例示する。

ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス
 (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス
 (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス (4 - t - ブ
 チルフェニル) ヨードニウム 1 0 - カンファースルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェ
 ニル) ヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチ
 ルフェニル) ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t
 - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 , 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニ
 ルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオ
 ロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート、ト
 リフェニルスルホニウム 1 0 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 -
 トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4 - トリフルオ
 ロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 , 4 - ジフルオロメチルベン
 ゼンスルホネート、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N -
 (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2
 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 0 - カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド
 、N - (1 0 - カンファースルホニルオキシ) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン
 - 2 , 3 - ジカルボキシイミドおよび N - { (5 - メチル - 5 - カルボキシメタンピシク
 ロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - イル) スルホニルオキシ } スクシンイミド、ビス (4 - t
 - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨード
 ニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル
 ヨードニウム 1 0 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ
 オクタンスルホネート、トリ (p - メトキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、トリ (p - メトキシフェニル) スルホニウム 1 0 - カンファースルホネート、
 ビス (p - フルオロフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p
 - フルオロフェニル) ヨードニウムノナフルオロメタンスルホネート、ビス (p - フル
 オロフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート、(p - フルオロフェニル) (フェ
 ニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス (p - フルオロフェニル)
 スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス (p - フルオロフェニル) スルホ
 ニウム p - トルエンスルホネート、(p - フルオロフェニル) ジフェニルスルホニウムトリ
 フルオロメタンスルホネート、N - { (5 - メチル - 5 - カルボキシメタンピシクロ [2
 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - イル) スルホニルオキシ } スクシンイミド、N - (ノナフル
 オロ
 ブチルスルホニルオキシ) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキ
 シイミド、N - (p - トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (ベンゼンスル
 ホニルオキシ) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、
 ビス (シクロヘキサンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3 , 3 - ジメチル - 1 , 5 - ジ
 オキサスピロ [5 . 5] ドデカン - 8 - スルホニル) ジアゾメタン、ビス (1 , 4 - ジ
 オキサスピロ [4 . 5] デカン - 7 - スルホニル) ジアゾメタン、ビス (t - ブチルスル
 ホ
 ニル) ジアゾメタン、1 - (4 - n - ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム
 ノ
 ナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・1 , 1 , 2 , 2 - テ
 ト
 ラフルオロ - 2 - (テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカン - 8 - イル)
 エ
 タンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (テトラ
 シ
 クロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカン - 8 - イル) エタンスルホネート、1 -

(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム・1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム・1,1-ジフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホネートの群から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0045】

酸としては、例えばカルボン酸類、スルホン酸類が挙げられる。

以下に、これらカルボン酸類、スルホン酸類の例を示す。

カルボン酸類、スルホン酸類などの低分子としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、2-メチルプロパン酸、2-エチルブタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、tert-ブチル酢酸、(±)-2-メチルペンタン酸、2-プロピルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、(±)-2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチルオクタン酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルブタン二酸、2,2-ジメチルブタン二酸、2-エチル-2-メチルブタン二酸、2,3-ジメチルブタン二酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,3-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、2,2,5,5-テトラメチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、2-メチル-1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロパン酸、ヘプタフルオロブタン酸、ヘキサフルオログルタル酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソブタン酸、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸、2-エチル-2-ヒドロキシブタン酸、(±)-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸、(±)-2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン酸、(±)-2-ヒドロキシヘキサン酸、10-ヒドロキシデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、D-マリン酸、(R)-(-)-シトラマリン酸、(±)-2-イソプロピルマリン酸、3-ヒドロキシ-3-メチルグルタル酸、D-タータリックアシッド、L-タータリックアシッド、シトリックアシッド、(1R,3R,4R,5R)-(-)-キニックアシッド、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-メトキシプロピオン酸、(-)-メントキシ酢酸、(±)-テトラヒドロ-2-フロノン酸、(±)-テトラヒドロ-3-フロノン酸、チオール酢酸、チオピパリン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトブタン二酸、(メチルチオ)酢酸、チオジグリコール酸、3,3'-ジチオジプロピオン酸、3-カルボキシプロピルジスルフィド、(±)-2-(カルボキシメチルチオ)ブタン二酸、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸、(±)-3-メチル-2-オキソペンタン酸、5-オキソヘキサン酸、6-オキソヘプタン酸、4,6-ジオキソヘプタン酸、2-オキソペンタン二酸、2-オキソヘキサン二酸、4-オキソヘプタン二酸、5-オキソノナン二酸、cis-ピノン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロペンチル酢酸、3-シクロペンチルプロピオン酸、シクロヘキシル酢酸、ジシクロヘキシル酢酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサブタン酸、シクロヘキサンペンタン酸、1-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、(±)-2-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、(±)-3-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、trans-4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサン酢酸、(R)-(-)-ヘキサヒドロマンデル酸、(S)-(+)-ヘキサヒドロマンデル酸、3-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、4-メトキシシクロヘキサ

10

20

30

40

50

ンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、2-ノルボルナン酢酸、[1R-(2-endo, 3-exo)]-3-ヒドロキシ-4,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-酢酸、(+)-カンファールカルボン酸、(-)-カンファールカルボン酸、cis-ビシクロ[3.3.0]オクタン-2-カルボン酸、アンチ-3-オキソトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプタン-7-カルボン酸、3-ノラダマンタンカルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、3-メチル-1-アダマンタン酢酸、trans-DL-1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジ酢酸、(1S,3R)-(-)-カンファリックアシッド、1,1-シクロヘキサンジ酢酸、(±)-trans-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、(±)-1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、(1,3,5)-1,3,5-トリメチル-1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、(1,3,5)-1,3,5-トリメチル-1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、cis,cis,cis,cis-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、安息香酸、フェニル酢酸、1-フェニル-1-シクロペンタンカルボン酸、-シクロヘキシルフェニル酢酸、ジフェニル酢酸、トリフェニル酢酸、2-フェニルプロピオン酸、3-フェニルプロピオン酸、2-ベンジル-3,3-ジメチルブタン酸、2,2-ジフェニルプロピオン酸、3,3-ジフェニルプロピオン酸、3,3,3-トリフェニルプロピオン酸、2-フェニルブタン酸、2-エチル-2-フェニルブタン酸、3-フェニルブタン酸、4-フェニルブタン酸、5-フェニルペンタン酸、3-メチル-2-フェニルペンタン酸、6-フェニルヘキサン酸、-フルオロフェニル酢酸、(R)-(-)-メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、3-フェノキシプロピオン酸、(±)-2-フェノキシプロピオン酸、11-フェノキシウンデカン酸、2-フェノキシブタン酸、(±)-マンデル酸、(±)-メトキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸、トロピン酸、チオフェノキシ酢酸、S-ベンジルチオグリコール酸、2-エチルチオ-2,2-ジフェニル酢酸、ベンゾイルギ酸、フェニルピルピン酸、3-ベンゾイルプロピオン酸、4-ベンゾイルブタン酸、フェニルマロン酸、ベンジルマロン酸、フェニルブタン二酸、3-フェニルペンタン二酸、o-トリル酢酸、1,2-フェニレンジ酢酸、(±)-1-ベンゾシクロブテンカルボン酸、1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトイックアシッド、(,,-トリフルオロ-o-トリル)酢酸、2-フルオロフェニル酢酸、2-クロロフェニル酢酸、2-プロモフェニル酢酸、(±)-2-(2-クロロフェノキシ)プロピオン酸、2-メトキシフェニル酢酸、(±)-2-メトキシマンデル酸、3-(2-メトキシフェニル)プロピオン酸、1,2-フェニレンジオキシジ酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ニトロフェニル酢酸、3-(2-ニトロフェニル)-2-オキソプロパン酸、2-ホルミルフェノキシ酢酸、ホモフタル酸、m-トリル酢酸、(,,-トリフルオロ-m-トリル)酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、3-メトキシフェニル酢酸、3-メトキシマンデル酸、3-ニトロフェニル酢酸、p-トリル酢酸、(4-メチルフェノキシ)酢酸、3-フルオロフェニル酢酸、4-イソブチル-メチルフェニル酢酸、4-(4-クロロ-o-トリロキシ)ブタン酸、1,4-フェニレンジ酢酸、4-フルオロフェニル酢酸、(,,-トリフルオロ-p-トリル)酢酸、4-(トリフルオロメチル)マンデル酸、3-(4-フルオロベンゾイル)プロピオン酸、4-クロロフェニル酢酸、4-プロモフェニル酢酸、3,3,3-トリス(4-クロロフェニル)プロピオン酸、4-(プロモメチル)フェニル酢酸、1-(4-クロロフェニル)-1-シクロペンタンカルボン酸、3-(4-クロロベンゾイル)プロピオン酸、1-(4-メトキシフェニル)シクロペンタンカルボン酸、1-(4-メトキシフェニル)シクロヘキサンカルボン酸、4-メトキシフェニル酢酸、4-エトキシフェニル酢酸、3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸、4-(4-メトキシフェニル)ブタン酸、4-ヒドロキシフェニル酢酸、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、(±)-4-メト

10

20

30

40

50

キシマンデル酸、4-クロロフェノキシ酢酸、Bis(4-クロロフェノキシ)酢酸、4,4-Bis(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、4-プロモマンデル酸、4-(ジメチルアミノ)フェニル酢酸、4-ニトロフェニル酢酸、2-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸、4-(4-ニトロフェニル)ブタン酸、3-(4-メトキシベンゾイル)プロピオン酸、4-ヒドロキシフェニルピルビン酸、D-3-フェニルラクティックアシッド、4-フルオロフェノキシ酢酸、(±)-2-(4-クロロフェノキシ)プロピオン酸、2-(4-クロロフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸、9,10-ジヒドロ-2-フェナントレンブタン酸、9,10-ジヒドロ-2-オキソ-2-フェナントレンブタン酸、(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)酢酸、2,6-ジフルオロフェニル酢酸、2,4-ジフルオロフェニル酢酸、2,5-ジフルオロフェニル酢酸、3,4-ジフルオロフェニル酢酸、3,5-ジフルオロフェニル酢酸、4-クロロ-orthoトリロキシ酢酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル酢酸、(3,4-ジメトキシフェニル)酢酸、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル酢酸、3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル酢酸、5-メトキシ-1-インダノン-3-酢酸、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピオン酸、4-(3,4-ジメトキシフェニル)ブタン酸、(2,5-ジメトキシフェニル)酢酸、(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)酢酸、(±)-4-ヒドロキシ-3-メトキシマンデル酸、(±)-3-ヒドロキシ-4-メトキシマンデル酸、DL-3,4-ジヒドロキシマンデル酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシヒドロシンナミックアシッド、4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル酢酸、ポドカーピック酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジ酢酸、3,4,5-トリメトキシフェニル酢酸、3-(3,4,5-トリメトキシフェニル)プロピオン酸、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル酢酸、4-ピフェニル酢酸、1-ナフチル酢酸、2-ナフチル酢酸、(±)-2-ナフタレンプロピオン酸、(1-ナフトキシ)酢酸、(2-ナフトキシ)酢酸、(+)-6-メトキシ-2-メチル-2-ナフタレン酢酸、9-フルオレン酢酸、2-メチル安息香酸、2-フルオロ安息香酸、2-トリフルオロメチル安息香酸、2-メトキシ安息香酸、2-エトキシ安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、2-ニトロ安息香酸、2-(p-トルオイル)安息香酸、3-メチル安息香酸、3-フルオロ安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、3-メトキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、3-ジメチルアミノ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-メチル安息香酸、4-エチル安息香酸、4-プロピル安息香酸、4-イソプロピル安息香酸、4-ブチル安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、4-ペンチル安息香酸、4-ヘキシル安息香酸、4-ヘプチル安息香酸、4-オクチル安息香酸、4-フルオロ安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(安息香酸)、4,4'-オキシビス(安息香酸)、4-メトキシ安息香酸、4-(トリフルオロメトキシ)安息香酸、4-エトキシ安息香酸、4-プロポキシ安息香酸、4-ペンチロキシ安息香酸、4-ヘキシロキシ安息香酸、4-ヘプチロキシ安息香酸、4-オクチロキシ安息香酸、4-ノニロキシ安息香酸、4-デシロキシ安息香酸、4-ウンデシロキシ安息香酸、4-ドデシロキシ安息香酸、4-イソプロポキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-(メチルチオ)安息香酸、4-(エチルチオ)安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-(ジエチルアミノ)安息香酸、4-ニトロ安息香酸、4-アセチル安息香酸、4-カルボキシベンズアルデヒド、フタル酸、イソフタル酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、テレフタル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、2,3-ジメチル安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、3-フルオロ-2-メチル安息香酸、2,3-ジフルオロ安息香酸、2,6-ジフルオロ安息香酸、2-フルオロ-6-トリフルオロメチル安息香酸、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル安息香酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,3-ジメトキシ安息香酸、2,6-ジメトキシ安息香酸、3-メチルサリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-メトキシサリチル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、6-ヒドロキシサリチル酸、2-メチル-6-ニトロ安息香酸、3-メチル

10

20

30

40

50

- 2 - ニトロ安息香酸、 2 - メチル - 3 - ニトロ安息香酸、 3 - メトキシ - 2 - ニトロ安息香酸、 3 - ニトロフタル酸、 2 , 4 - ジメチル安息香酸、 2 , 5 - ジメチル安息香酸、 5 - フルオロ - 2 - メチル安息香酸、 3 - フルオロ - 4 - メチル安息香酸、 2 , 4 - ビス (トリフルオロメチル) 安息香酸、 2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) 安息香酸、 2 , 4 - ジフルオロ安息香酸、 3 , 4 - ジフルオロ安息香酸、 2 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチル安息香酸、 2 , 5 - ジフルオロ安息香酸、 3 - メトキシ - 4 - メチル安息香酸、 3 - フルオロ - 4 - メトキシ安息香酸、 2 , 4 - ジメトキシ安息香酸、 2 , 5 - ジメトキシ安息香酸、 3 , 4 - ジメトキシ安息香酸、 3 , 4 - ジエトキシ安息香酸、 ピペロリニックアシッド、 3 - ヒドロキシ - 4 - メチル安息香酸、 4 - メチルサリチル酸、 5 - メチルサリチル酸、 5 - フルオロサリチル酸、 2 - メトキシ - 4 - (メチルチオ) 安息香酸、 5 - メトキシサリチル酸、 4 - メトキシサリチル酸、 4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ安息香酸、 3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ安息香酸、 3 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸、 2 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸、 2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸、 4 - ジエチルアミノサリチル酸、 5 - メチル - 2 - ニトロ安息香酸、 4 - メチル - 3 - ニトロ安息香酸、 3 - メチル - 4 - ニトロ安息香酸、 2 - メチル - 5 - ニトロ安息香酸、 2 - フルオロ - 5 - ニトロ安息香酸、 4 - フルオロ - 3 - ニトロ安息香酸、 4 - メトキシ - 3 - ニトロ安息香酸、 3 - メトキシ - 4 - ニトロ安息香酸、 3 - ヒドロキシ - 4 - ニトロ安息香酸、 2 - ヒドロキシ - 5 - ニトロ安息香酸、 2 , 4 - ジニトロ安息香酸、 3 , 4 - ジニトロ安息香酸、 4 - メチルフタル酸、 4 - ヒドロキシイソフタル酸、 4 - ニトロフタル酸、 ニトロテレフタル酸、 1 , 4 - フェニレンジプロピオン酸、 3 , 5 - ジメチル安息香酸、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル安息香酸、 3 , 5 - ジフルオロ安息香酸、 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) 安息香酸、 3 , 5 - ジメトキシ安息香酸、 3 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸、 3 , 5 - ジニトロ安息香酸、 5 - tert - ブチルイソフタル酸、 5 - ニトロイソフタル酸、 5 - (4 - カルボキシ - 2 - ニトロフェノキシ) イソフタル酸、 2 , 3 , 4 - トリフルオロ安息香酸、 2 , 3 , 6 - トリフルオロ安息香酸、 2 , 4 , 6 - トリメチル安息香酸、 2 , 4 , 6 - トリフルオロ安息香酸、 3 , 4 , 5 - トリフルオロ安息香酸、 3 , 4 , 5 - トリメトキシ安息香酸、 3 , 4 , 5 - トリエトキシ安息香酸、 2 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピル - 6 - メチル安息香酸、 2 - ヒドロキシ - 6 - イソプロピル - 3 - メチル安息香酸、 3 , 5 - ジイソプロピルサリチル酸、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸、 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ安息香酸、 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシ安息香酸、 3 - ヒドロキシ - 4 , 5 - ジメトキシ安息香酸、 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメトキシ安息香酸、 4 , 5 - ジメトキシ - 2 - ニトロ安息香酸、 4 - メチル - 3 , 5 - ジニトロ安息香酸、 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジニトロ安息香酸、 3 , 5 - ジニトロサリチル酸、 3 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ニトロ安息香酸、 2 , 3 , 4 - トリメトキシ安息香酸、 2 , 4 , 5 - トリフルオロ安息香酸、 2 , 4 , 5 - トリメトキシ安息香酸、 2 , 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフルオロ安息香酸、 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ安息香酸、 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - メチル安息香酸、 ペンタフルオロ安息香酸、 テトラフルオロテレフタル酸、 テトラフルオロイソフタル酸、 テトラフルオロフタル酸、 2 - ビフェニルカルボン酸、 4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸、 4 , 4' - ビフェニルジカルボン酸、 2 - ベンジル安息香酸、 2 - ビベンジルカルボン酸、 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェノキシ酢酸、 2 - フェノキシ安息香酸、 3 - フェノキシ安息香酸、 4 - フェノキシ安息香酸、 2 - ベンゾイル安息香酸、 3 - ベンゾイル安息香酸、 4 - ベンゾイル安息香酸、 2 - (4 - フルオロベンゾイル) 安息香酸、 4 - [4 - (2 - カルボキシベンゾイル) フェニル] ブタン酸、 1 - ナフタレンカルボン酸、 2 - ナフタレンカルボン酸、 4 - フルオロ - 1 - ナフタレンカルボン酸、 1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタレンカルボン酸、 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、 2 - エトキシ - 1 - ナフタレンカルボン酸、 1 , 4 - ジヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、 3 , 5 - ジヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、 1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、 2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸、 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、 1 - (8 - カルボキシ) ナフタルデヒド、 2 - ビフェニレンカル

10

20

30

40

50

ボン酸、9-フルオレンカルボン酸、1-フルオレンカルボン酸、4-フルオレンカルボン酸、9-ヒドロキシ-1-フルオレンカルボン酸、9-ヒドロキシ-9-フルオレンカルボン酸、9-フルオレン-1-カルボン酸、9-フルオレン-2-カルボン酸、9-フルオレン-4-カルボン酸、7-ニトロ-9-オキソ-4-フルオレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸、9,10-アントラセンジプロピオン酸、キサンテン-9-カルボン酸、2,7-ジ-tert-ブチル-9,9-ジメチル-4,5-キサンテンジカルボン酸、2,2'-(エチレンジオキシ)ジアニリン-N,N,N',N'-テトラ酢酸、N-カルボベンジロキシ-2-メチルアラニン、N-(4-ニトロベンゾイル)-アラニン、N-アセチル-2-フルオロ-DL-フェニルアラニン、N-アセチル-3-フルオロ-DL-フェニルアラニン、N-アセチル-4-フルオロ-DL-フェニルアラニン、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、タウリン、3-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、(1R)-(-)-10-カンファースルホン酸、(1S)-(+)10-カンファースルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、(メチルアミノ)スルホン酸、(ブチルアミノ)スルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホン酸、1,1-ジフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホン酸等が挙げられる。

10

【0046】

20

上記カルボン酸類、スルホン酸類の中で好ましい酸を以下に例示する。

酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、2-メチルプロパン酸、2-エチルブタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、tert-ブチル酢酸、(±)-2-メチルペンタン酸、2-プロピルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、(±)-2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチルオクタン酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルブタン二酸、2,2-ジメチルブタン二酸、2-エチル-2-メチルブタン二酸、2,3-ジメチルブタン二酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,3-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、2,2,5,5-テトラメチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、2-メチル-1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロパン酸、ヘプタフルオロブタン酸、ヘキサフルオログルタル酸、10-ヒドロキシデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、シトリックアシッド、(-)-メントキシ酢酸、チオール酢酸、チオピバリン酸、(メチルチオ)酢酸、チオジグリコール酸、(±)-2-(カルボキシメチルチオ)ブタン二酸、2,2',2'',2'''-[1,2-エタンジイリデンテトラキス(チオ)]テトラキス酢酸、(±)-3-メチル-2-オキソペンタン酸、5-オキソヘキサン酸、6-オキソヘプタン酸、2-オキソペンタン二酸、2-オキソヘキサン二酸、4-オキソヘプタン二酸、5-オキソノナン二酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロペンチル酢酸、3-シクロペンチルプロピオン酸、シクロヘキシル酢酸、ジシクロヘキシル酢酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサブタン酸、シクロヘキサペンタン酸、(±)-2-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、(±)-3-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、trans-4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサン酢酸、3-メト

30

40

50

キシシクロヘキサンカルボン酸、4-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、2-ノルボルナン酢酸、[1R-(2-endo,3-exo)]-3-ヒドロキシ-4,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-酢酸、(+)-カンファールカルボン酸、(-)-カンファールカルボン酸、cis-ビシクロ[3.3.0]オクタン-2-カルボン酸、アンチ-3-オキソトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプタン-7-カルボン酸、3-ノラダマンタンカルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、3-メチル-1-アダマンタン酢酸、trans-DL-1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジ酢酸、(1S,3R)-(-)-カンファリックアシッド、(±)-trans-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、(±)-1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、(1,3,5)-1,3,5-トリメチル-1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、(1,3,5)-1,3,5-トリメチル-1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、cis,cis,cis,cis-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、安息香酸、フェニル酢酸、2-フェニルプロピオン酸、3-フェニルプロピオン酸、フルオロフェニル酢酸、3-フェノキシプロピオン酸、(±)-2-フェノキシプロピオン酸、(±)-メトキシフェニル酢酸、o-トリル酢酸、1,2-フェニレンジ酢酸、1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトイックアシッド、(,,-トリフルオロ-o-トリル)酢酸、2-フルオロフェニル酢酸、2-メトキシフェニル酢酸、2-ニトロフェニル酢酸、3-(2-ニトロフェニル)-2-オキソプロパン酸、(,,-トリフルオロ-m-トリル)酢酸、3-ニトロフェニル酢酸、3-フルオロフェニル酢酸、4-フルオロフェニル酢酸、(,,-トリフルオロ-p-トリル)酢酸、4-ニトロフェニル酢酸、4-フルオロフェノキシ酢酸、2,6-ジフルオロフェニル酢酸、2,4-ジフルオロフェニル酢酸、2,5-ジフルオロフェニル酢酸、3,4-ジフルオロフェニル酢酸、3,5-ジフルオロフェニル酢酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル酢酸、3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル酢酸、(2,5-ジメトキシフェニル)酢酸、4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル酢酸、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル酢酸、1-ナフチル酢酸、2-ナフチル酢酸、(1-ナフトキシ)酢酸、(2-ナフトキシ)酢酸、2-フルオロ安息香酸、2-トリフルオロメチル安息香酸、2-ニトロ安息香酸、3-フルオロ安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、3-メトキシ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、4-ニトロ安息香酸、3-フルオロ-2-メチル安息香酸、2,3-ジフルオロ安息香酸、2,6-ジフルオロ安息香酸、2-フルオロ-6-トリフルオロメチル安息香酸、2-フルオロ-3-トリフルオロメチル安息香酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2-メチル-6-ニトロ安息香酸、3-メチル-2-ニトロ安息香酸、2-メチル-3-ニトロ安息香酸、5-フルオロ-2-メチル安息香酸、3-フルオロ-4-メチル安息香酸、2,4-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,4-ジフルオロ安息香酸、3,4-ジフルオロ安息香酸、2-フルオロ-4-トリフルオロメチル安息香酸、2,5-ジフルオロ安息香酸、3-フルオロ-4-メトキシ安息香酸、5-メチル-2-ニトロ安息香酸、4-メチル-3-ニトロ安息香酸、3-メチル-4-ニトロ安息香酸、2-メチル-5-ニトロ安息香酸、2-フルオロ-5-ニトロ安息香酸、4-フルオロ-3-ニトロ安息香酸、4-メトキシ-3-ニトロ安息香酸、3-メトキシ-4-ニトロ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-ニトロ安息香酸、2-ヒドロキシ-5-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジフルオロ安息香酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、2,3,4-トリフルオロ安息香酸、2,3,6-トリフルオロ安息香酸、2,4,6-トリフルオロ安息香酸、3,4,5-トリフルオロ安息香酸、4-メチル-3,5-ジニトロ安息香酸、4-ヒドロキシ-3,5-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロサリチル酸、2,4,5-トリフルオロ安息香酸、2,3,4,5-テトラ

10

20

30

40

50

フルオロ安息香酸、2,3,5,6-テトラフルオロ安息香酸、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチル安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェノキシ酢酸、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、4-フルオロ-1-ナフタレンカルボン酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、2-ヒドロキシ-1-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1,4-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3,5-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、タウリン、3-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) アミノ] - 2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、(1R)-()-10-カンファースルホン酸、(1S)-()-10-カンファースルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、(メチルアミノ)スルホン酸、(ブチルアミノ)スルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホン酸、1,1-ジフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカン-8-イル)エタンスルホン酸の群から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0047】

酸発生剤および酸は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤および酸の配合量は、樹脂100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.001~5重量部、さらに好ましくは0.005~3重量部である。この場合、酸発生剤および酸の配合量が10重量部をこえると、上層膜形成組成物より溶出する成分によって投影露光装置のレンズが汚染される傾向がある。

【0048】

さらに本発明の液浸用上層膜形成組成物には、レジストのリソグラフィ性能などを向上させる目的で酸拡散制御剤を配合することもできる。

酸拡散制御剤としては、例えば、下記式(10)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【化14】



式中、R¹⁵は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基(アルキル基、アリール基、アラルキル基等の水素原子が、例えば、ヒドロキシ基など、官能基で置換されている場合を含む)。

【0049】

含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチル

アミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1 - ナフチルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0050】

含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス（2 - ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、2, 2' - ビス（4 - アミノフェニル）プロパン、2 - （3 - アミノフェニル） - 2 - （4 - アミノフェニル）プロパン、2 - （4 - アミノフェニル） - 2 - （3 - ヒドロキシフェニル）プロパン、2 - （4 - アミノフェニル） - 2 - （4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 4 - ビス〔1 - （4 - アミノフェニル） - 1 - メチルエチル〕ベンゼン、1, 3 - ビス〔1 - （4 - アミノフェニル） - 1 - メチルエチル〕ベンゼン等が挙げられる。

10

含窒素化合物（III）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられる。

【0051】

アミド基含有化合物としては、例えば、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、ピロリドン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

20

ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等が挙げられる。

含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、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、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、N - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ペペリジン、モルホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン等が挙げられる。

30

【0052】

また酸拡散制御剤として、酸解離性基を持つ塩基前駆体を用いることもできる。具体的にはN（t - ブトキシカルボニル）ピペリジン、N（t - ブトキシカルボニル）イミダゾール、N（t - ブトキシカルボニル）ベンズイミダゾール、N（t - ブトキシカルボニル）2フェニルベンズイミダゾール、N（t - ブトキシカルボニル）ジオクチルアミン、N（t - ブトキシカルボニル）ジエタノールアミン、N（t - ブトキシカルボニル）ジシクロヘキシルアミン、N（t - ブトキシカルボニル）ジフェニルアミン等が挙げられる。

40

【0053】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（I）、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物（I）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。

酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0054】

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.

50

0.01 ~ 5 重量部、さらに好ましくは0.005 ~ 3 重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が1.0 重量部をこえると、上層膜形成組成物より溶出する成分によって投影露光装置のレンズが汚染される傾向がある。

【0055】

本発明のフォトレジストパターン形成方法について説明する。

基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程において、基板は、例えばシリコンウエハ、アルミニウムで被覆したウエハ等を用いることができる。また、レジスト膜の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくことができる。

使用されるフォトレジストは、特に限定されるものではなく、レジストの使用目的に応じて適時選定することができる。レジストの例としては、酸発生剤を含有する化学増幅型のポジ型またはネガ型レジスト等を挙げることができる。

本発明の組成物で形成される上層膜を用いる場合、特にポジ型レジストが好ましい。化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、重合体中の酸解離性有機基が解離して、例えばカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

フォトレジスト膜は、フォトレジスト膜を形成するための樹脂を適当な溶媒中に、例えば0.1 ~ 20 重量%の固形分濃度で溶解したのち、例えば孔径30 nm程度のフィルターで過して溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により基板上に塗布し、予備焼成(以下、「PB」という。)して溶媒を揮発することにより形成する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。

【0056】

該フォトレジスト膜に上記上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程は、フォトレジスト膜上に本発明の上層膜形成組成物を塗布し、通常、再度焼成することにより、本発明の上層膜を形成する工程である。この工程は、フォトレジスト膜を保護することと、フォトレジスト膜より液体へレジスト中に含有する成分が溶出することにより生じる投影露光装置のレンズの汚染を防止する目的で上層膜を形成する工程である。

上層膜の厚さは $\lambda / 4m$ (λ は放射線の波長、 m は上層膜の屈折率) の奇数倍に近いほど、レジスト膜の上側界面における反射抑制効果が大きくなる。このため、上層膜の厚さをこの値に近づけることが好ましい。なお、本発明においては、レジスト溶液塗布後の予備焼成および上層膜形成組成物溶液塗布後の焼成のいずれかの処理は、工程簡略化のため省略してもよい。

【0057】

該フォトレジスト膜および上層膜に水を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する工程は、液浸露光を行ない、所定の温度で焼成を行なった後に現像する工程である。

フォトレジスト膜および上層膜間に満たされる水はpHを調整することもできる。特に純水が好ましい。

液浸露光に用いられる放射線は、使用されるフォトレジスト膜およびフォトレジスト膜と液浸用上層膜との組み合わせに応じて、例えば可視光線；g線、i線等の紫外線；エキシマレーザ等の遠紫外線；シンクロトロン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を選択使用することができる。特にArFエキシマレーザ(波長193 nm)あるいはKrFエキシマレーザ(波長248 nm)が好ましい。

また、レジスト膜の解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、露光後に焼成(以下、「PEB」という。)を行なうことが好ましい。その焼成温度は、使用されるレジスト等によって適宜調節されるが、通常、30 ~ 200 程度、好ましくは50 ~ 150 である。

10

20

30

40

50

次いで、フォトリソ膜を現像液で現像し、洗浄して、所望のレジストパターンを形成する。この場合、本発明の液浸用上層膜は別途剥離工程に付する必要はなく、現像中あるいは現像後の洗浄中に完全に除去される。これが本発明の重要な特徴の1つである。

【0058】

本発明におけるレジストパターンの形成に際して使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加することもできる。上記アルカリ性水溶液を用いて現像した場合は、通常、現像後水洗する。

【実施例】

【0059】

以下、共重合体（重合体）の合成例、上層膜組成物の実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り質量基準である。

【0060】

樹脂合成例

放射線照射時の水に安定な膜を形成でき、レジストパターン形成後の現像液に溶解する樹脂(A-1)～(A-10)を以下に示す方法により合成した。なお、樹脂(A-1)～(A-10)のM_wおよびM_nは、東ソー(株)製高速GPC装置(型式「HLC-8120」)に東ソー(株)製のGPCカラム(商品名「G2000H_xL」;2本、「G3000H_xL」;1本、「G4000H_xL」;1本)を用い、流量1.0ml/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。

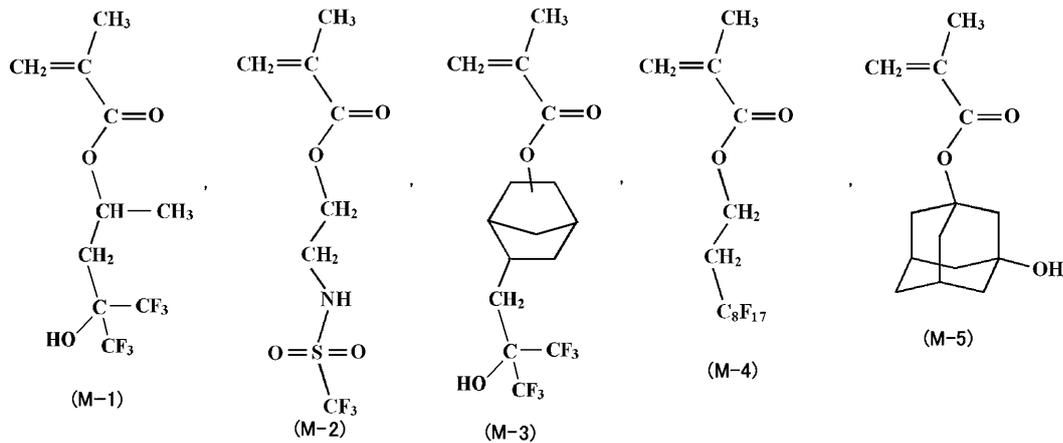
各樹脂合成に用いたラジカル重合性単量体を式(M-1)～(M-6)、(S-1)、(S-2)として以下に表す。

【化15】

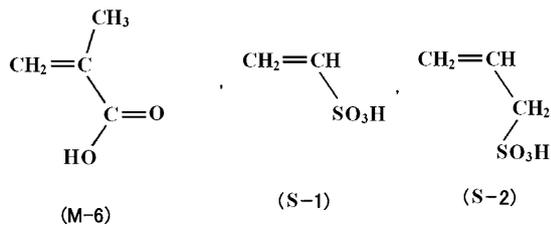
10

20

30



10



20

【 0 0 6 1 】

各樹脂は、表 1 に示す仕込みモル%となる重量の単量体および開始剤 (2 , 2' - アゾビス - (2 - メチルプロピオン酸メチル)) を 2 0 0 g のイソプロパノールに溶解した単量体溶液を準備した。仕込み時の単量体の合計量は 1 0 0 g に調製した。開始剤は単量体の仕込み量 1 0 0 g に対する g 数である。

温度計および滴下漏斗を備えた 1 5 0 0 m l の三口フラスコにイソプロパノール 1 0 0 g を加え、3 0 分間窒素パージを行なった。フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら、8 0 になるように加熱した。滴下漏斗に先ほど準備した単量体溶液を加え、3 時間かけて滴下した。滴下終了後さらに 3 時間反応を続け、3 0 以下になるまで冷却して共重合体溶液を得た。

30

得られた各共重合体は以下に示す方法により後処理を行なった。

【 0 0 6 2 】

後処理は、上記共重合体溶液を、2 0 0 g になるまで濃縮し、メタノール 2 0 0 g と n - ヘプタン 1 6 0 0 g とともに分液漏斗に移し、十分攪拌した後下層を分離した。その下層、メタノール 2 0 0 g と n - ヘプタン 1 6 0 0 g を混合し分液漏斗に移し、下層を分離した。ここで得た下層をジブチルエーテルにて溶剤置換を行なった。なお、比較例として、ジブチルエーテルに代えて 4 - メチル - 2 - ペンタノールにて溶剤置換を行ない、各樹脂を得た。各溶剤置換を行なった試料の固形分濃度は、樹脂溶液 0 . 3 g をアルミ皿に載せ 1 4 0 加熱したホットプレート上で 2 時間加熱を行なったときの残渣の重量から算出し、その後の上層膜溶液調製と収率計算に利用した。ジブチルエーテルにて溶剤置換を行なった樹脂の Mw、Mw / Mn (分子量の分散度) を測定した。結果もあわせて表 1 に示す。なお、4 - メチル - 2 - ペンタノールにて溶剤置換を行なった場合の各樹脂の特性は略同一であった。

40

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

樹脂	仕込み時の単量体, モル%								開始剤量	Mw	Mw/Mn
	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	S-1	S-2			
A-1	100	-	-	-	-	-	-	-	6.5	11800	2.3
A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	6.5	10700	2.1
A-3	95	-	-	-	-	-	5	-	6.3	6120	1.8
A-4	90	-	-	-	-	-	10	-	6.2	6000	1.7
A-5	85	-	-	-	-	-	15	-	6.0	5830	1.7
A-6	95	-	-	-	-	-	-	5	6.3	6080	1.7
A-7	90	-	-	-	-	-	-	10	6.2	5900	1.7
A-8	85	-	-	-	-	-	-	15	6.0	5730	1.5
A-9	42.5	-	42.5	-	-	-	-	15	6.0	4830	1.5
A-10	-	-	-	30	40	30	-	-	6.0	7300	1.6

10

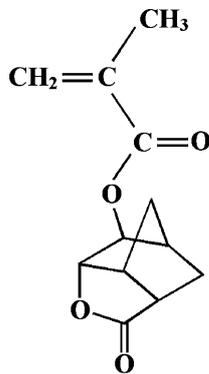
【 0 0 6 4 】

感放射線性樹脂組成物の調製

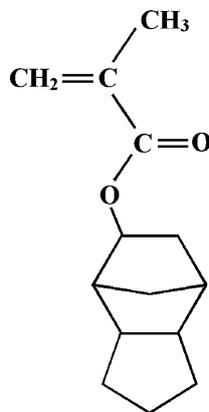
フォトレジスト膜を形成するための感放射線性樹脂組成物を以下の方法により調製した。

感放射線性樹脂 (A ') の合成

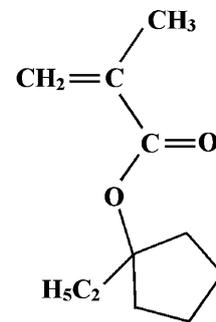
【 化 1 6 】



(1-1)



(1-2)



(1-3)

20

上記化合物 (1 - 1) 5 3 . 9 3 g (5 0 モル %)、化合物 (1 - 2) 1 0 . 6 9 g (1 0 モル %)、化合物 (1 - 3) 3 5 . 3 8 g (4 0 モル %) を 2 - ブタノン 1 9 5 g に溶かし、更にジメチル 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 2 . 2 4 g を投入した単量体溶液を準備し、1 0 0 g の 2 - ブタノンを投入した 1 0 0 0 m l の三口フラスコを 3 0 分窒素パージした。窒素パージの後、三口フラスコ内を攪拌しながら 8 0 に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 3 0 以下に冷却し、2 0 0 0 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末を

40

ろ別された白色粉末を 2 度 4 0 0 g のメタノールにてスラリー状として洗浄した後、ろ別し、5 0 にて 1 7 時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た (7 2 g、収率 7 2 %)。この重合体は Mw が 8 , 5 0 0 であり、¹³C - NMR 分析の結果、化合物 (1 - 1)、化合物 (1 - 2)、化合物 (1 - 3) から形成される各繰り返し単位の含有率が 5 2 . 2 : 8 . 0 : 3 9 . 8 (モル %) の共重合体であった。

この共重合体 (A ') を樹脂成分として、以下に示す他の成分とを表 2 に示す割合で配合して均一溶液としたのち、孔径 5 0 0 n m のメンブランフィルターでろ過して、各実施例および比較例の各組成物溶液を調整した。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

50

【 0 0 6 5 】

酸発生剤 (B)

B - 1 : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B - 2 : 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム・ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

C - 1 : R - (+) - (t e r t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピペリジンメタノール

溶剤 (D)

D - 1 : - ブチロラクトン (G B L)

D - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート [P E G M E A]

10

【 0 0 6 6 】

【表 2】

	酸解離性基含有樹脂(A') (重量部)	酸発生剤(B) (重量部)	酸拡散抑制剤(C) (重量部)	溶剤(D) (重量部)
感放射線性樹脂組成物	A' (100)	B-1 (1.5), B-2 (6)	C-1 (0.52)	D-1 (26.5), D-2 (1368.5)

【 0 0 6 7 】

実施例 1 ~ 実施例 3 0、実施例 3 7 ~ 実施例 4 8、および比較例 1 ~ 比較例 1 1

液浸用上層膜形成組成物を上記実施例で得られた樹脂を用いて作製した。表 1 に示す樹脂の固形分 4 g および表 4 もしくは表 5 に示す溶媒をそれぞれ表記した重量比で総量 9 6 g となるように溶媒を加え 2 時間攪拌した後、孔径 2 0 0 n m のフィルターでろ過して溶液を調製した。なお、表 4 において、D B E はジブチルエーテルを、4 M 2 P は 4 - メチル - 2 - ペンタノールを、D I A E はジイソアミルエーテルをそれぞれ表す。表 4 または表 5 において混合溶媒の場合の溶媒比は重量比を表す。得られた上層膜形成組成物の評価を次に示す方法で行なった。結果を表 4 または表 5 に示す。なお、表 4 に示す、実施例 1、実施例 4、実施例 7、実施例 1 0、実施例 1 3、実施例 1 6、実施例 1 9、実施例 2 2、実施例 2 5、および実施例 2 8、表 4 および表 3 に示す、実施例 3 1、実施例 3 3、および実施例 3 5、表 5 に示す、実施例 3 9 ~ 実施例 4 8 は参考例である。

20

【 0 0 6 8 】

実施例 3 1 ~ 実施例 3 6

上記実施例で得られた樹脂 A - 1 を樹脂成分として、以下に示す他の成分とを表 3 に示す割合で配合して均一溶液としたのち、孔径 5 0 0 n m のメンブランフィルターでろ過して、各実施例の液浸用上層膜形成組成物を調整した。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。得られた上層膜形成組成物の評価を次に示す方法で行なった。結果を表 4 に示す。

30

酸または酸発生剤 (B ')

B ' - 1 : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

B ' - 3 : パーフルオロブタンスルホン酸

酸拡散制御剤 (C)

C - 1 : R - (+) - (t e r t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピペリジンメタノール

溶剤 (D)

D - 3 : ジブチルエーテル (D B E)

D - 4 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール (4 M 2 P)

40

【 0 0 6 9 】

【表 3】

	樹脂(A)	酸発生剤(B [′])	酸拡散制御剤(C)	溶剤(D)
実施例31	A-1(100)	B [′] -1(0.3)	-	D-3(2400)
実施例32	A-1(100)	B [′] -1(0.3)	-	D-3(1680) D-4(720)
実施例33	A-1(100)	B [′] -3(0.5)	-	D-3(2400)
実施例34	A-1(100)	B [′] -3(0.5)	-	D-3(1680) D-4(720)
実施例35	A-1(100)	B [′] -3(0.5)	C-1(0.054)	D-3(2400)
実施例36	A-1(100)	B [′] -3(0.5)	C-1(0.054)	D-3(1680) D-4(720)

10

【0070】

評価方法

(1) 溶解性の評価方法(溶解性)

実施例1～実施例30、実施例37～実施例48、および比較例1～比較例10については、表4もしくは表5に示す溶媒96gに該上層膜用樹脂4gを加え、スリーワンモーターを使用して100rpm、3時間攪拌した。なお、実施例1～30、実施例37～48で用いた各樹脂は、その樹脂溶液を100で24時間乾燥して乾固したものを使用した。その後、樹脂と溶媒との混合物が均一な溶液となっていれば溶解性が良好であると判断して「○」、溶け残りや白濁が見られれば溶解性が乏しいとして「×」とした。

20

実施例31～実施例36については、表3に示す上層膜形成組成物が均一な溶液となっていれば溶解性が良好であると判断して「○」、溶け残りや白濁が見られれば溶解性が乏しいとして「×」とした。

(2) 上層膜除去性の評価方法(除去性)

CLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて8インチシリコンウエハ上に上記上層膜をスピコート、90、60秒ベークを行ない、膜厚90nmの塗膜を形成した。膜厚はラムダエースVM90(大日本スクリーン(株))を用いて測定した。本塗膜をCLEAN TRACK ACT8で60秒間パドル現像(現像液2.38%TMAMH水溶液)を行ない、振り切りによりスピンドライした後、ウエハ表面を観察した。このとき、残渣がなく現像されていれば、除去性「○」、残渣が観察されれば「×」とした。

30

【0071】

(3) インターミキシングの評価方法(インターミキシング)

予めCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にてHMDS処理(100、60秒)を行なった8インチシリコンウエハ上に上記感放射線性樹脂(A′)を樹脂成分とする感放射線性樹脂組成物をスピコート、ホットプレート上で130、90秒PBを行ない所定膜厚(300nm)の塗膜を形成した。本塗膜上に、上記上層膜組成物をスピコート、予備焼成(以下、「PB」)(90、60秒)により膜厚90nmの塗膜を形成した後、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウエハ上に60秒間吐出させ、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライを行ない、ついで同CLEAN TRACK ACT8でLDノズルにてパドル現像を60秒間行ない上記上層膜を除去した。なお、この現像工程では現像液として2.38%TMAMH水溶液を使用した。上記液浸用塗膜は、現像工程により除去されるが、レジスト塗膜は未露光であり、そのまま残存する。当工程の前後にてラムダエースVM90(大日本スクリーン(株))で膜厚測定を行ない、レジスト膜厚の変化が0.5%以内であれば、レジスト塗膜と液浸用上層膜間でのインターミキシングが無いと判断して「○」、0.5%をこえたときは「×」とした。

40

(4) 液浸用上層膜組成物の水への安定性評価(耐水性)

8インチシリコンウエハ上にCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)

50

製)にてスピコート、PB(90、60秒)により上層膜組成物の塗膜(膜厚30nm)を形成し、ラムダエースVM90で膜厚測定を行なった。同基板上に、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウエハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。この基板を、再び膜厚測定した。このときの膜厚の減少量が初期膜厚の3%以内であれば、安定と判断して「○」、3%をこえれば「×」とした。

【0072】

(5) パターニング評価1

上記上層膜を使用したレジストのパターニングの評価方法を記す。

8インチシリコンウエハ上にCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて下層反射防止膜ARC29A(ブルワーサイエンス社製)をスピコートにより膜厚77nm(PB205、60秒)で塗膜を形成した後、上記感放射線性樹脂(A')を樹脂成分とする感放射線性樹脂組成物のパターニングを実施した。該感放射線性樹脂組成物は、スピコート、PB(130、90秒)により膜厚205nmとして塗布し、PB後に本上層膜をスピコート、PB(90、60秒)により膜厚90nmの塗膜を形成した。ついで、ArF投影露光装置S306C(ニコン(株)製)で、NA:0.78、シグマ:0.85、2/3Annの光学条件にて露光を行ない、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウエハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにて焼成(以下、「PEB」)(130、90秒)を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像(60秒間)、超純水にてリンス、ついで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。

本基板を走査型電子顕微鏡(日立計測器(株)製S-9380)で90nmライン・アンド・スペース(1L1S)のパターンにおいて1対1の線幅に形成する線幅が90nmになる露光量を最適露光量とした。この最適露光量において解像しているライン・アンド・スペースパターンの最小寸法を解像度とした。その結果を表4に示した。また、90nmライン・アンド・スペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡(日立計測器(株)製S-4200)にて観察した。図1はライン・アンド・スペースパターンの断面形状である。基板1上に形成されたパターン2の膜の中間での線幅Lbと、膜の上部での線幅Laを測り、 $0.9 \leq (La - Lb) / Lb \leq 1.1$ の時を「矩形」、 $(La - Lb) / Lb < 0.9$ の時を「テーパー」、 $(La - Lb) / Lb > 1.1$ の時を「頭張り」として評価した。

なお、比較例11の場合は、上記感放射線性樹脂組成物をスピコート、PB(130、90秒)により膜厚205nmとして塗布した後、上層膜を形成することなく、上記と同様にしてパターニング評価を行なった。

【0073】

(6) パターニング評価2

上記上層膜を使用したレジストのパターニングの評価方法を記す。

8インチシリコンウエハ上にCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて下層反射防止膜ARC29A(ブルワーサイエンス社製)をスピコートにより膜厚77nm(PB205、60秒)で塗膜を形成した後、JSR ArF AR1682Jのパターニングを実施した。AR1682Jは、スピコート、PB(110、90秒)により膜厚205nmとして塗布し、PB後に本上層膜をスピコート、PB(90、60秒)により膜厚90nmの塗膜を形成した。ついで、ArF投影露光装置S306C(ニコン(株))で、NA:0.78、シグマ:0.85、2/3Annの光学条件にて露光を行ない、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウエハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB(110、90秒)を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像(60秒間)、超純水にてリンス、ついで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンド

ライした。

本基板を走査型電子顕微鏡(日立計測器(株)製S-9380)で90nmライン・アンド・スペース(1L1S)のパターンにおいて1対1の線幅に形成する線幅が90nmになる露光量を最適露光量とした。この最適露光量に於いて解像しているライン・アンド・スペースパターンの最小寸法を解像度とした。その結果を表4に示した。また、図1に示すように、90nmライン・アンド・スペースパターンの断面形状を観察し、膜の中間での線幅 L_b と、膜の上部での線幅 L_a を測り、 $0.9 \leq (L_a - L_b) / L_b \leq 1.1$ の時を「矩形」、 $(L_a - L_b) / L_b < 0.9$ の時を「テーパー」、 $(L_a - L_b) / L_b > 1.1$ の時を「頭張り」として評価した。

なお、比較例11の場合は、AR1682Jをスピコート、PB(110、90秒)により膜厚205nmとして塗布した後、上層膜を形成することなく、上記と同様にしてパターンニング評価を行なった。

【0074】

(7) 最小塗布量

実施例1～実施例30、実施例37、実施例38～実施例48については、表1に示す樹脂の固形分4gおよび、表4もしくは表5に示す溶媒をそれぞれ表記した重量比で総量96gになるように加え2時間攪拌した後、孔径200nmのフィルターでろ過して溶液を調製したものをCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて8インチシリコンウエハ上に塗布、PB(90、60秒)した。塗布量を0.25ml刻みで変え、8インチシリコンウエハ表面の95%が上記上層膜組成物にてむらなく塗られている最小塗布量を測定した。

実施例31～実施例36については、表3に示す上層膜形成組成物をCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて8インチシリコンウエハ上に塗布、PB(90、60秒)した。塗布量を0.25ml刻みで変え、8インチシリコンウエハ表面の95%が上記上層膜組成物にてむらなく塗られている最小塗布量を測定した。

【0075】

(8) レジストから超純水への溶出抑止能(アニオン部の溶出)

予めCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にてHMDS処理(100、60秒)を行なった8インチシリコンウエハ上中心部に30cm四方で中心部が直径11.3cmの円形状にくりぬいた1.0mm厚のクレハエラストマー社製のシリコンゴムシートを乗せた。次いでシリコンゴム中央部のくり抜き部に10mlホールペットを用いて超純水10mlを満たした。

その上に8インチシリコンウエハ上にCLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて下層反射防止膜ARC29A(ブルワーサイエンス社製)をスピコート、PB(205、60秒)により膜厚77nmに塗膜を形成した後、CLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株)製)にて上記感放射線性樹脂(A')を樹脂成分とする感放射線性樹脂組成物をスピコート、PB(115、60秒)により膜厚205nmとして塗布し、PB後に本上層膜組成物をスピコート、PB(90、60秒)により膜厚90nmの塗膜を形成したものを上記超純水が触れる面にあわせて乗せ、ストップウォッチにて10秒間計測し、その状態を保った。時間経過後は前記シリコンウエハを取り除いた。実験終了後、超純水をガラス注射器にて回収し、これを分析用試料とした。この際、実験終了後の超純水の回収率は95%以上であった。

LC-MS(LC部:AGILENT社製SERIES1100 MS部:PerSeptive Biosystems, Inc.社製Mariner)にカラムは資生堂(株)製のカラム(商品名「CAPCELL PAK MG」;1本)を用い、流量0.2ml/分、流出溶剤は水/メタノールを3/7で0.1重量%のギ酸を添加、測定温度は35の測定条件で上記実験により得た超純水中の光酸発生剤のアニオン部のピーク強度を測定した。その際、上記感放射線性樹脂(A')を樹脂成分とする感放射線性樹脂組成物に用いている光酸発生剤の1ppb、10ppb、100ppb水溶液のピーク強度を前記測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いて上記ピーク強度から

10

20

30

40

50

溶出量を算出した。

【 0 0 7 6 】

(9) 溶媒の粘度測定

キャノン - フェンスケ粘度計を用い J I S K 2 2 8 3 の測定方法に準じて粘度を測定した。

【 0 0 7 7 】

【表 4】

	樹脂	溶媒		溶解性	除去性	インターミキシング	剥離性	パターニング評価1		パターニング評価2		塗布量 (ml)	アニオン部の溶出 (ppb)		
		種類	粘度(注2)					解像度	形状	解像度	形状				
実施例	1	A-1	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.3	
	2	A-1	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	3	A-1	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.7	
	4	A-2	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	1.3	
	5	A-2	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	4.4	
	6	A-2	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	6.3	
	7	A-3	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.2	
	8	A-3	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.6	
	9	A-3	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.2	
	10	A-4	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.2	
	11	A-4	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.7	
	12	A-4	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.3	
	13	A-5	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.3	
	14	A-5	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	15	A-5	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.6	
	16	A-6	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.2	
	17	A-6	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.6	
	18	A-6	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.4	
	19	A-7	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.2	
	20	A-7	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	21	A-7	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.6	
	22	A-8	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.3	
	23	A-8	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	24	A-8	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.7	
	25	A-9	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.3	
	26	A-9	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	1.0	
	27	A-9	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	2.1	
	28	A-10	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.3	
	29	A-10	4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	30	A-10	4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.25	1.5	
	31			DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.4
	32			1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	0.8	
	33			0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.5	
	34			1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	1.0	
	35			0.7	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.50	0.5	
	36			1.5	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	0.75	1.0	
	37	A-5	4M2P/DIAE=60/40	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	85nm	矩形	1.00	1.2	
	38	注1	4M2P/DIAE=60/40	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	85nm	矩形	1.00	1.3	
比較例	1	A-1	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.8	
	2	A-2	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	7.7	
	3	A-3	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.4	
	4	A-4	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.5	
	5	A-5	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.6	
	6	A-6	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.6	
	7	A-7	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.7	
	8	A-8	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.9	
	9	A-9	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	2.2	
	10	A-9	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.75	1.7	
	11	-	-	-	-	-	-	-	85nm	矩形	80nm	矩形	-	-	

注1) A-1/A-5=70/30

注2) 粘度の単位 : $\times 10^{-3}$ Pa·s

【表 5】

	樹脂	溶媒		溶解性	除去性	インターミキシング	剥離性	パターニング評価1		パターニング評価2		塗布量 (ml)	アニオン部の溶出 (ppb)	
		種類	粘度(注2)					解像度	形状	解像度	形状			
実施例	39	A-1	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.8
	40	A-2	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	6.2
	41	A-3	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.2
	42	A-4	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.1
	43	A-5	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.5
	44	A-6	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.6
	45	A-7	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.6
	46	A-8	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.7
	47	A-9	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	2.0
	48	A-10	4M2P/デカン=70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	矩形	80nm	矩形	1.00	1.5

注2) 粘度の単位 : $\times 10^{-3}$ Pa·s

【 0 0 7 8 】

表 4 に示すように、実施例 1 ~ 3 8 は液浸露光において放射線照射時の水に安定な膜を形成しかつアルカリ現像液に容易に溶解する上層膜組成物が得られることで従来と同等の

10

20

30

40

50

解像性、現像性を維持しつつ塗布量および溶出量を低減でき、半導体デバイス製造に極めて優位である。

産業上の利用可能性

[0 0 7 9]

本発明の液浸用の上層膜を形成するための組成物は、放射線照射時の水に安定な膜を形成しレジストパターン形成後の現像液に溶解する樹脂と、エーテル類を含む溶媒とからなるので、液浸露光時にレンズおよびフォトリソ膜を保護し、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

[0 0 8 0]

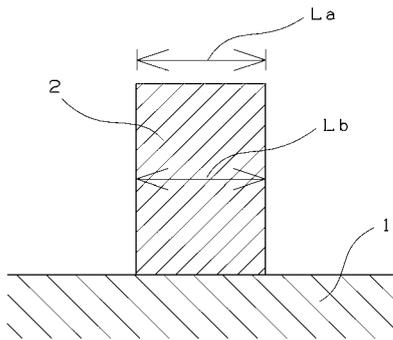
[図 1] ライン・アンド・スペースパターンの断面形状である。

符号の説明

[0 0 8 1]

- 1 基板
- 2 パターン

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 辻 隆幸
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 堂河内 寛
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 河野 大太
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 西村 幸生
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2005-264131(JP, A)
国際公開第2005/005113(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/11
H01L 21/027