

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-9342

(P2014-9342A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 45/00 (2006.01)	CO8L 45/00	2H125
GO3F 7/038 (2006.01)	GO3F 7/038 601	4J002
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 601	
GO3F 7/11 (2006.01)	GO3F 7/11 501	
CO8K 5/16 (2006.01)	CO8K 5/16	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2012-148936 (P2012-148936)
 (22) 出願日 平成24年7月2日 (2012.7.2)

(71) 出願人 000190116
 信越ポリマー株式会社
 東京都千代田区神田須田町一丁目9番地
 (71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 澤井 俊哉
 埼玉県さいたま市北区吉野町1丁目406
 番地1 信越ポリマー株式会社内
 (72) 発明者 長澤 賢幸
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子組成物、該組成物より得られる帯電防止膜が設けられた被覆品、及び前記組成物を用いたパターン形成方法。

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止能に優れ、レジストに悪影響を与えず、塗布性に優れた電子線等を用いたリソグラフィーに好適に用いることができる導電性高分子組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 共役系導電性高分子と、ポリアニオンと、ジェミニ型界面活性剤とを含有するものであることを特徴とする導電性高分子組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

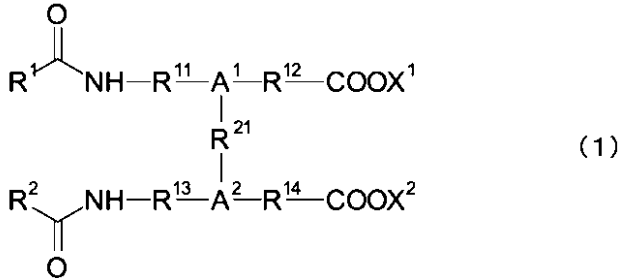
【請求項 1】

共役系導電性高分子と、ポリアニオンと、ジェミニ型界面活性剤とを含有するものであることを特徴とする導電性高分子組成物。

【請求項 2】

前記ジェミニ型界面活性剤が、下記一般式(1)で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性高分子組成物。

【化 1】



10

[式中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ独立に、 CH 又は N を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、直鎖又は分岐を有してもよい炭素数 5 ~ 22 の、アルキル基又はアルケニル基を表し、任意の水素はフッ素で置換されていても良い。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ独立に、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (式中、 n は 0、1、及び 2 のいずれかである。) を表す。 R^{21} は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、及び $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{R}^{22}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ (式中、 m 、 p はそれぞれ独立に、2 ~ 5 の整数を表し、 R^{22} は単結合又は 2 価の有機基を表す。) のいずれかを表す。 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に、 H 、 Na 、 K 、及び NH_4 のいずれかを表す。]

20

【請求項 3】

水溶性高分子をさらに含有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の導電性高分子組成物。

【請求項 4】

前記ジェミニ型界面活性剤の含有量が、前記共役系導電性高分子と前記ポリアニオンとの複合体 100 質量部に対して 10 質量部から 1000 質量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の導電性高分子組成物。

30

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の導電性高分子組成物であって、帯電防止膜の形成に用いられるものであることを特徴とする導電性高分子組成物。

【請求項 6】

被加工体上に請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の導電性高分子組成物を用いて得られる帯電防止膜が設けられたものであることを特徴とする被覆品。

【請求項 7】

前記被加工体は、化学増幅型レジスト膜を備える基板であることを特徴とする請求項 6 に記載の被覆品。

40

【請求項 8】

化学増幅型レジスト膜を備える基板の該レジスト膜上に請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の導電性高分子組成物を用いて帯電防止膜を形成する工程、電子線をパターン照射する工程、及びアルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得る工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役系導電性高分子を含む導電性高分子組成物、これを用いた被覆品、及びパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、紫外線、電子線等を用いたり

50

ソグラフィにおいて、レジストの帯電防止に好適に用いられる導電性高分子組成物、これを用いて得られる帯電防止膜を備えた物品、及び前記組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ICやLSI等半導体素子の製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィ法による微細加工が行われている。これは、光照射により薄膜の架橋あるいは分解反応を誘起させることにより、その薄膜の溶解性を著しく変化させ、溶剤等による現像処理の結果得られるレジストパターンをマスクとして、基板をエッチングする方法である。近年、半導体素子の高集積化に伴い、短波長の光線を用いた高精度の微細加工が要求されるようになった。電子線によるリソグラフィはその短い波長特性から次世代の技術として開発が進められている。

10

【0003】

電子線によるリソグラフィ特有の問題点として、露光時の帯電現象（チャージアップ）が挙げられる。これは電子線露光を行う基板が絶縁性のレジスト膜で被覆された場合、レジスト膜上、又は膜中に電荷が蓄積して帯電する現象である。この帯電により、入射した電子線の軌道が曲げられるため、描写精度を著しく低下させることになる。そのため電子線レジストの上に塗布する帯電防止膜が検討されている。

【0004】

しかし、化学増幅型レジスト上に帯電防止膜を設けた場合、露光によって生成した酸が帯電防止膜中の成分により中和され、ポジ型においてはレジスト露光部が現像時に不溶化し、ネガ型においてはレジスト露光部が現像時に一部溶解する、又は逆に帯電防止膜中の酸成分により、ポジ型においてはレジスト未露光部が現像時に一部溶解し、ネガ型においてはレジスト未露光部が現像時に不溶化する等、レジスト形状の変化や感度変動がみられる場合があった。また、化学増幅型レジストはほとんどの有機溶媒に耐性がないため、レジスト上に設ける帯電防止剤は水系のものが多く、しかし化学増幅型レジストの表面は疎水性であり、水系の帯電防止剤は塗布が困難であるため、界面活性剤等を添加する必要があるが、界面活性剤の添加によってもレジスト表面にミキシング層を形成する等レジストに悪影響を与える場合があった。

20

【0005】

このようなレジストに与える悪影響を低減するため、特許文献1には、酸性基置換のアニン系導電性ポリマー（A）及び溶剤（B）を含有する組成物において、分子量500以下の酸成分の含有量が0.03質量%以下であるレジストパターン形成用導電性組成物が開示されている。

30

【0006】

特許文献2には、スルホン酸基及び/又はカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（a）、レジストに悪影響を与えにくい高分子系界面活性剤として、含窒素官能基及び末端疎水性基を有する水溶性高分子（b）並びに溶剤（c）を含んでなる導電性組成物が開示されている。

【0007】

特許文献3には、水溶性導電性高分子、溶媒及び、 $-(N(R'))-CH(R)-C(=O)-$ で示される化学構造を有する水溶性高分子を含む帯電防止剤が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-301073号公報

【特許文献2】特開2002-226721号公報

【特許文献3】特開2009-161764号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、有機溶媒中で導電性高分子の更なる精製が必要で、工程上好ましくない。

特許文献2に記載の方法では、末端疎水性基の導入にはメルカプト基等悪臭を発生する化合物を連鎖移動剤として用いることが必要であり、作業上好ましくない。また、レジスト膜の膜厚がやや薄くなる場合があり、レジスト膜のダメージを防ぐには不十分であった。

【0010】

特許文献3には、水溶性導電性高分子、溶媒及び - (N (R ') - C H (R) - C (= O)) - で示される化学構造、つまり、アミノ酸のアミノ基とカルボキシル基との脱水縮合で得られるポリペプチド構造を繰り返し構造として有する水溶性高分子を含む帯電防止剤が開示されている。しかし、用いる界面活性剤によってはレジスト膜の膜厚がやや薄くなる場合があり、やはりレジスト膜のダメージを防ぐには不十分であった。

【0011】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、帯電防止能に優れ、特に電子線等を用いたリソグラフィーに好適に用いることができる導電性高分子組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、本発明は、共役系導電性高分子と、ポリアニオンと、ジェミニ型界面活性剤とを含有するものであることを特徴とする導電性高分子組成物を提供する。

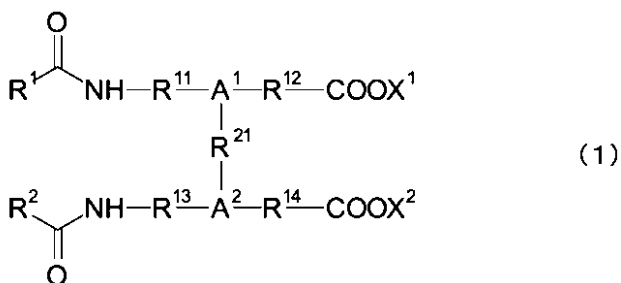
【0013】

このような導電性高分子組成物は、帯電防止能に優れ、また、レジストに悪影響を与えず、塗布性に優れているため、電子線等を用いたリソグラフィーに好適に用いることができる導電性高分子組成物となる。

【0014】

この場合、前記ジェミニ型界面活性剤が、下記一般式(1)で表されるものであることが好ましい。

【化1】



[式中、A¹、A²はそれぞれ独立に、CH又はNを表す。R¹、R²はそれぞれ独立に、直鎖又は分岐を有してもよい炭素数5～22の、アルキル基又はアルケニル基を表し、任意の水素はフッ素で置換されていても良い。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴はそれぞれ独立に、-(CH₂)_n- (式中、nは0、1、及び2のいずれかである。)を表す。R²¹はCH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂、及び-(CH₂)_m-R²²-(CH₂)_p- (式中、m、pはそれぞれ独立に、2～5の整数を表し、R²²は単結合又は2価の有機基を表す。)のいずれかを表す。X¹、X²はそれぞれ独立に、H、Na、K、及びNH₄のいずれかを表す。]

【0015】

本発明の導電性高分子組成物が上記一般式(1)で表わされるジェミニ型界面活性剤を含むものであれば、被加工体表面への濡れ性が良好であり、より均一な膜を与えることが

できる。

【0016】

また、前記導電性高分子組成物は、水溶性高分子をさらに含有するものとすることができる。

水溶性高分子を含有させることで、本発明の導電性高分子組成物から得られる塗膜の強度を保ち、平坦性を持たせることができる。

【0017】

また、前記ジェミニ型界面活性剤の含有量が、前記 共役系導電性高分子と前記ポリアニオンとの複合体100質量部に対して10質量部から1000質量部であることが好ましい。

ジェミニ型界面活性剤の含有量をこのようなものとすれば、特にレジスト表面への濡れ性がより良好となり、導電性も十分なものとなる。

【0018】

また、前記導電性高分子組成物は、帯電防止膜の形成に用いられるものとすることができる。

また本発明は、被加工体上に前記導電性高分子組成物を用いて得られる帯電防止膜が設けられたものであることを特徴とする被覆品を提供する。

【0019】

本発明の導電性高分子組成物から得られる帯電防止膜は、帯電防止能に優れており、このような帯電防止膜を様々な被加工体に被覆することにより、質の高い被覆品を得ることができる。

【0020】

この場合、前記被加工体は、化学増幅型レジスト膜を備える基板とすることができる。

本発明の導電性高分子組成物はレジストに悪影響を与えないため、本発明の組成物から得られる帯電防止膜を設ける被加工体として、従来適用が困難であった化学増幅型レジスト膜を備える基板を選択することも可能となる。

【0021】

更に本発明は、化学増幅型レジスト膜を備える基板の該レジスト膜上に前記導電性高分子組成物を用いて帯電防止膜を形成する工程、電子線をパターン照射する工程、及びアルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得る工程を含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0022】

このような本発明のパターン形成方法によれば、高感度、高解像性を有し、パターン形状も良好なレジストパターンを得ることができる。

【発明の効果】

【0023】

以上説明したように、本発明の導電性高分子組成物は、帯電防止能に優れるため、帯電防止用途に好適に用いることができる。

また、フォトリソグラフィ法に適用した場合にも、レジストの不溶化や膜減り等の悪影響を与えず、また、塗布性にも優れるため、特に電子線等を用いたリソグラフィに好適に用いることができ、高感度、高解像性を有し、パターン形状も良好なレジストパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

上述のように、近年半導体素子の製造プロセスにおいても帯電防止膜を適用することが検討されているが、従来の導電性組成物等はレジストに悪影響を与える等の問題があった。

【0025】

そこで本発明者らが上記問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の界面活性剤を用いることにより、帯電防止能に優れ、レジストに悪影響を与えず、塗布性に優れた、電子線等を用いたリソグラフィーに好適に用いることができる導電性高分子組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0026】

即ち、本発明の導電性高分子組成物は、共役系導電性高分子と、ポリアニオンと、ジエミニ型界面活性剤とを含有するものであることを特徴とする。

【0027】

以下に、本発明について更に詳しく説明する。

(共役系導電性高分子)

共役系導電性高分子は、主鎖が共役系で構成されている有機高分子であれば使用できる。例えば、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリチオフェンビニレン類、及びこれらの共重合体等が挙げられる。

重合の容易さ、空気中での安定性の点からは、ポリピロール類、ポリチオフェン類及びポリアニリン類が好ましい。

【0028】

共役系導電性高分子は無置換のままでも、十分な導電性を得ることができるが、導電性をより高めるために、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等の官能基を共役系導電性高分子に導入してもよい。

【0029】

このような共役系導電性高分子の具体例としては、ポリピロール、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルピロール)、ポリ(3-エチルピロール)、ポリ(3-n-プロピルピロール)、ポリ(3-ブチルピロール)、ポリ(3-オクチルピロール)、ポリ(3-デシルピロール)、ポリ(3-ドデシルピロール)、ポリ(3,4-ジメチルピロール)、ポリ(3,4-ジブチルピロール)、ポリ(3-カルボキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシエチルピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシブチルピロール)、ポリ(3-ヒドロキシピロール)、ポリ(3-メトキシピロール)、ポリ(3-エトキシピロール)、ポリ(3-ブトキシピロール)、ポリ(3-ヘキシルオキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール)、ポリチオフェン、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-エチルチオフェン)、ポリ(3-プロピルチオフェン)、ポリ(3-ブチルチオフェン)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ポリ(3-ヘブチルチオフェン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、ポリ(3-デシルチオフェン)、ポリ(3-ドデシルチオフェン)、ポリ(3-オクタデシルチオフェン)、ポリ(3-プロモチオフェン)、ポリ(3-クロロチオフェン)、ポリ(3-ヨードチオフェン)、ポリ(3-シアノチオフェン)、ポリ(3-フェニルチオフェン)、ポリ(3,4-ジメチルチオフェン)、ポリ(3,4-ジブチルチオフェン)、ポリ(3-ヒドロキシチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3-エトキシチオフェン)、ポリ(3-ブトキシチオフェン)、ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)、ポリ(3-ヘブチルオキシチオフェン)、ポリ(3-オクチルオキシチオフェン)、ポリ(3-デシルオキシチオフェン)、ポリ(3-ドデシルオキシチオフェン)、ポリ(3-オクタデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヒドロキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジエトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジブトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヘキシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヘブチルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジオクチルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジドデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-プロピレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ブテレンジオキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-メトキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4

10

20

30

40

50

- エトキシチオフェン)、ポリ(3-カルボキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン)、ポリアニリン、ポリ(2-メチルアニリン)、ポリ(3-イソブチルアニリン)、ポリ(2-アニリンスルホン酸)、ポリ(3-アニリンスルホン酸)等が挙げられる。

【0030】

中でも、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)から選ばれる1種又は2種からなる(共)重合体が抵抗値、反応性の点から好適に用いられる。さらには、ポリピロール、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)は導電性が高く、より好ましい。

10

【0031】

(ポリアニオン)

本発明に用いるポリアニオンは、一分子中に複数のアニオン基を有する高分子であり、アニオン基を有する単量体を重合、又はアニオン基を有する単量体とアニオン基を有さない単量体を共重合する方法により得ることができる。これらの単量体は単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、アニオン基を有さない高分子を得た後、硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸等のスルホン化剤によりスルホン化することにより得ることもできる。さらに、アニオン基を有する高分子をいったん得た後に、さらにスルホン化することにより、アニオン基含量のより多いポリアニオンを得ることもできる。

20

【0032】

本発明に用いるポリアニオンを構成する単量体としては、 $-O-SO_3^-X^+$ 、 $-SO_3^-X^+$ 、 $-COO^-X^+$ 、 $-O-PO_4^-X^+$ 、 $-PO_4^-X^+$ (各式において X^+ は水素イオン、アルカリ金属イオンを表す。)等の強酸基を含有する単量体が挙げられる。これらの中でも、共役系導電性高分子へのドーピング効果の点から、 $-SO_3^-X^+$ 、 $-COO^-X^+$ が好ましい。また、このアニオン基は、隣接して又は一定間隔をあけてポリアニオンの主鎖に配置されていることが好ましい。

【0033】

スルホン酸基を含有する単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-(メタクリロキシ)エタンスルホン酸、4-(メタクリロキシ)ブタンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。これらの単量体は、単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよく、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム等の塩基で中和した塩の状態で使用してもよい。

30

【0034】

リン酸基を含有する単量体としては、例えば、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、モノ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)アシッドホスフェート、モノ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)アシッドホスフェート、モノ(2-ヒドロキシプロピルアクリレート)アシッドホスフェート、モノ(2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)アシッドホスフェート、モノ(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)アシッドホスフェート、モノ(3-ヒドロキシプロピルメタクリレート)アシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。これらの単量体は、単独で、又は2種以上を組み合わせていてもよく、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム等の塩基で中和した塩の状態で使用してもよい。

40

【0035】

カルボキシル基を含有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のエ

50

チレン性不飽和多価カルボン酸及びそれらの酸無水物；マレイン酸メチル、イタコン酸メチル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；等を挙げることができる。これらの単量体は、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよく、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム等の塩基で中和した塩の状態で使用してもよい。

【0036】

アニオン基含有単量体と共重合可能な、アニオン基を含まない他の単量体は、公知の化合物を何等制限なく使用することができる。例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン単量体；スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等のエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、グリセリンジ(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；(メタ)アクリロニトリル、*N*-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリン、シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

10

【0037】

上記単量体は、開始剤を用いて重合することで本発明に用いるポリアニオンを得ることができる。

20

【0038】

また、スルホン化ジカルボン酸とジオールによるスルホン化ポリエステル製造(特開2007-102224)、スルホン化ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物によるスルホン化ポリイミドの製造(特開2006-152009、特開2007-302743)、スルホン化ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの重合によるスルホン化ポリウレタンの製造(特表2002-514233)等、公知の方法で本発明に用いるポリアニオンを得ることができる。

【0039】

あるいは、ポリスチレン、ポリメチルスチレン等を重合した後、硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸等のスルホン化剤によりスルホン化することにより本発明に用いるポリアニオン得ることもできる。

30

【0040】

さらに、ポリエーテルケトンのスルホン化(EP041780)、ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化(特開2008-108535号公報)、ポリエーテルスルホンのスルホン化(特開平10-309449)、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールのスルホン化(特表2010-514161)、ポリフェニレンオキシドのスルホン化、ポリフェニレンスルフィドのスルホン化等により本発明に用いるポリアニオン得ることもできる。

【0041】

上記ポリアニオンの中でも、溶媒溶解性及び導電性の点から、ポリイソブレンスルホン酸、ポリイソブレンスルホン酸を含む共重合体、ポリスルホエチルメタクリレート、ポリスルホエチルメタクリレートを含む共重合体、ポリ(4-スルホブチルメタクリレート)、ポリ(4-スルホブチルメタクリレート)を含む共重合体、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸を含む共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸を含む共重合体等が好ましい。中でもポリスチレンスルホン酸、ポリスルホエチルメタクリレート、ポリ(4-スルホブチルメタクリレート)がより好ましい。

40

【0042】

ポリアニオンの重合度は、モノマー単位が10~100,000個の範囲であることが

50

好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、50～10,000個の範囲がより好ましい。ポリアニオンの分子量は1万～100万が好ましい。上記下限値以上であれば、共役系導電性高分子が均一な溶液になりやすく、上限値以下であれば、導電性もより良好となる。

【0043】

本発明に係る導電性高分子組成物において、ポリアニオンは、共役系導電性高分子に配位し、共役系導電性高分子とポリアニオンとは複合体を形成している。

【0044】

(共役系導電性高分子とポリアニオンとの複合体の製造方法)

共役系導電性高分子とポリアニオンとの複合体は、例えば、ポリアニオンの水溶液又はポリアニオンの水・有機溶媒混合溶液中に、共役系導電性高分子の原料となるモノマー(好ましくは、ピロール又はその誘導体モノマー、チオフェン又はその誘導体モノマー、アニリン又はその誘導体モノマー等)を加え、酸化剤及び場合により酸化触媒を添加し、酸化重合を行うことで得ることができる。ポリアニオンがアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩等の形で溶解している場合には、系中に硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸や有機酸を加え、反応液を酸性にすることが好ましい。

【0045】

酸化剤及び酸化触媒としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム等のペルオキシ二硫酸塩、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二銅等の遷移金属化合物、酸化銀、酸化セシウム等の金属酸化物、過酸化水素、オゾン等の過酸化物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、酸素等が使用できる。

【0046】

酸化重合を行う際に用いる反応溶媒としては、水又は水と溶媒との混合溶媒を用いることができる。ここで用いられる溶媒は、水と混和可能であり、後述するポリアニオン又は共役導電性高分子を溶解又は分散しうる溶媒が好ましい。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド等の極性溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、D-グルコース、D-グルシトール、イソプレングリコール、ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価脂肪族アルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物、ジアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物としてもよい。これら水と混和可能な溶媒の水に対する混合割合は、反応溶媒全体の50質量%以下が好ましい。

【0047】

ポリアニオン以外に共役導電性高分子へのドーピング可能なアニオンを併用しても良い。この場合、共役導電性高分子からの脱ドーブ特性及び本発明に係る導電性組成物の分散性、及び耐熱性、耐環境特性を調整する等の観点からは、有機酸が好ましい。有機酸としては、有機カルボン酸、フェノール類、有機スルホン酸等が挙げられる。

【0048】

有機カルボン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にカルボキシ基を一つ又は二つ以上を含むものを使用できる。例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、モノクロロ酢酸

10

20

30

40

50

、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸等が挙げられる。

フェノール類としては、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類が挙げられる。

【0049】

有機スルホン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にスルホン酸基が一つ又は二つ以上を含むものが使用できる。スルホン酸基を一つ含むものとしては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、1-テトラデカンスルホン酸、1-ペンタデカンスルホン酸、2-プロモエタンスルホン酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、コリスチンメタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アセトアミド-3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、8-クロロナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物等のスルホン酸基を含むスルホン酸化合物等を例示できる。

【0050】

スルホン酸基を二つ以上含むものとしては、例えば、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、ジブチルベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ドデシルナフタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、ブチルナフタレンジスルホン酸、2-アミノ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、1-アミノ-3,8-ナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-1,5-ナフタレンジスルホン酸、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、4-アミノ-5-ナフトール-2,7-ジスルホン酸、アントラセンジスルホン酸、ブチルアントラセンジスルホン酸、4-アセトアミド-4-イソチオシアナトスチルベン-2,2-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4-イソチオシアナトスチルベン-2,2-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4-マレイミジルスチルベン-2,2-ジスルホン酸、1-アセトキシピレン-3,6,8-トリ

10

20

30

40

50

スルホン酸、7-アミノ-1,3,6-ナフタレントリスルホン酸、8-アミノナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸、3-アミノ-1,5,7-ナフタレントリスルホン酸等が挙げられる。

【0051】

これらポリアニオン以外のアニオンは、共役系導電性高分子の原料となるモノマーの重合前に、該モノマーと、ポリアニオンと、酸化剤及び/又は酸化重合触媒とを含む溶液に添加してもよく、共役系導電性高分子の原料となるモノマーの重合後の、ポリアニオンと共役導電性高分子とを含有する導電性高分子組成物に添加してもよい。

【0052】

このようにして得た共役系導電性高分子とポリアニオンとの複合体は、必要によりホモジナイザやボールミル等で細粒化して用いることができる。

細粒化には、高い剪断力を付与できる混合分散機を用いることが好ましい。混合分散機としては、例えば、ホモジナイザ、高圧ホモジナイザ、ビーズミル等が挙げられ、中でも高圧ホモジナイザが好ましい。

【0053】

高圧ホモジナイザの具体例としては、吉田機械興業製の商品名ナノマイザー、マイクロフルイディスク製の商品名マイクロフルイダイザー、スギノマシン製のアルティマイザー等が挙げられる。

高圧ホモジナイザを用いた分散処理としては、例えば、分散処理を施す前の複合体溶液を高圧で対向衝突させる処理、オリフィスやスリットに高圧で通す処理等が挙げられる。

【0054】

細粒化の前又は後に、ろ過、限外ろ過、透析等の手法により不純物を除去し、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、キレート樹脂等で精製しても良い。

【0055】

尚、導電性高分子組成物中の共役系導電性高分子とポリアニオンの合計の含有量は0.05~5.0質量%であることが好ましい。共役系導電性高分子とポリアニオンの合計含有量が0.05質量%以上であれば、十分な導電性が得られ、5.0質量%以下であれば、均一な導電性塗膜が容易に得られる。

【0056】

また、共役系導電性高分子とポリアニオンとの複合体は、アンモニア水溶液、トリメチルアミン等アルキルアミン水溶液、イミダゾール等イミダゾール誘導体水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等でpHを調整して用いても良い。pHは4から8の範囲が好ましい。pH4以上pH8以下の範囲であれば、レジストがよりダメージを受け難くなる。

【0057】

ポリアニオンの含有量は、共役系導電性高分子1モルに対して、ポリアニオン中のアニオン基0.1~10モルの範囲となる量であることが好ましく、1~7モルの範囲であることがより好ましい。ポリアニオン中のアニオン基が0.1モル以上であれば、共役系導電性高分子へのドーピング効果が高く、十分な導電性を確保することができる。また、ポリアニオン中のアニオン基が10モル以下であれば、共役系導電性高分子の含有量も適度なものとなり、十分な導電性が得られる。

【0058】

(ジェミニ型界面活性剤)

ジェミニ型界面活性剤は、親水性頭部基と疎水性基とからなる少なくとも2個の界面活性剤単位がスパーサーと呼ばれる間隔保持部により親水性基付近で相互に結合されている界面活性化化合物である(例えば特表2003-509571号公報参照)。ジェミニ型界面活性剤は、その構造的な特性により極めて低い臨界ミセル濃度と高い表面張力低下能、優れた気泡力及び乳化力、水に対する良好な溶解性と耐硬水性等、優れた界面物性を示す。

【0059】

10

20

30

40

50

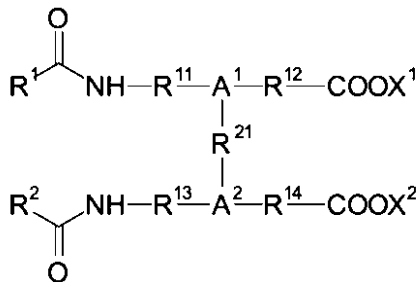
本発明においては、公知のジェミニ型界面活性剤のいずれも用いることができる。

また、ジェミニ型界面活性剤は、1種類のみを用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0060】

本発明で好適に用いられるジェミニ型界面活性剤は、下記一般式(1)で表されるものである。

【化2】



10

[式中、A¹、A²はそれぞれ独立に、CH又はNを表す。R¹、R²はそれぞれ独立に、直鎖又は分岐を有してもよい炭素数5～22の、アルキル基又はアルケニル基を表し、任意の水素はフッ素で置換されていても良い。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴はそれぞれ独立に、-(CH₂)_n- (式中、nは0、1、及び2のいずれかである。)を表す。R²¹は-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、及び-(CH₂)_m-R²²-(CH₂)_p- (式中、m、pはそれぞれ独立に、2～5の整数を表し、R²²は単結合又は2価の有機基を表す。)のいずれかを表す。X¹、X²はそれぞれ独立に、H、Na、K、及びNH₄のいずれかを表す。]

20

【0061】

ここで、本発明において「有機基」とは、少なくとも1つの炭素を含む基の意味であり、更に水素を含み、また窒素、酸素、硫黄、ケイ素、ハロゲン原子等を含んでもよい。

【0062】

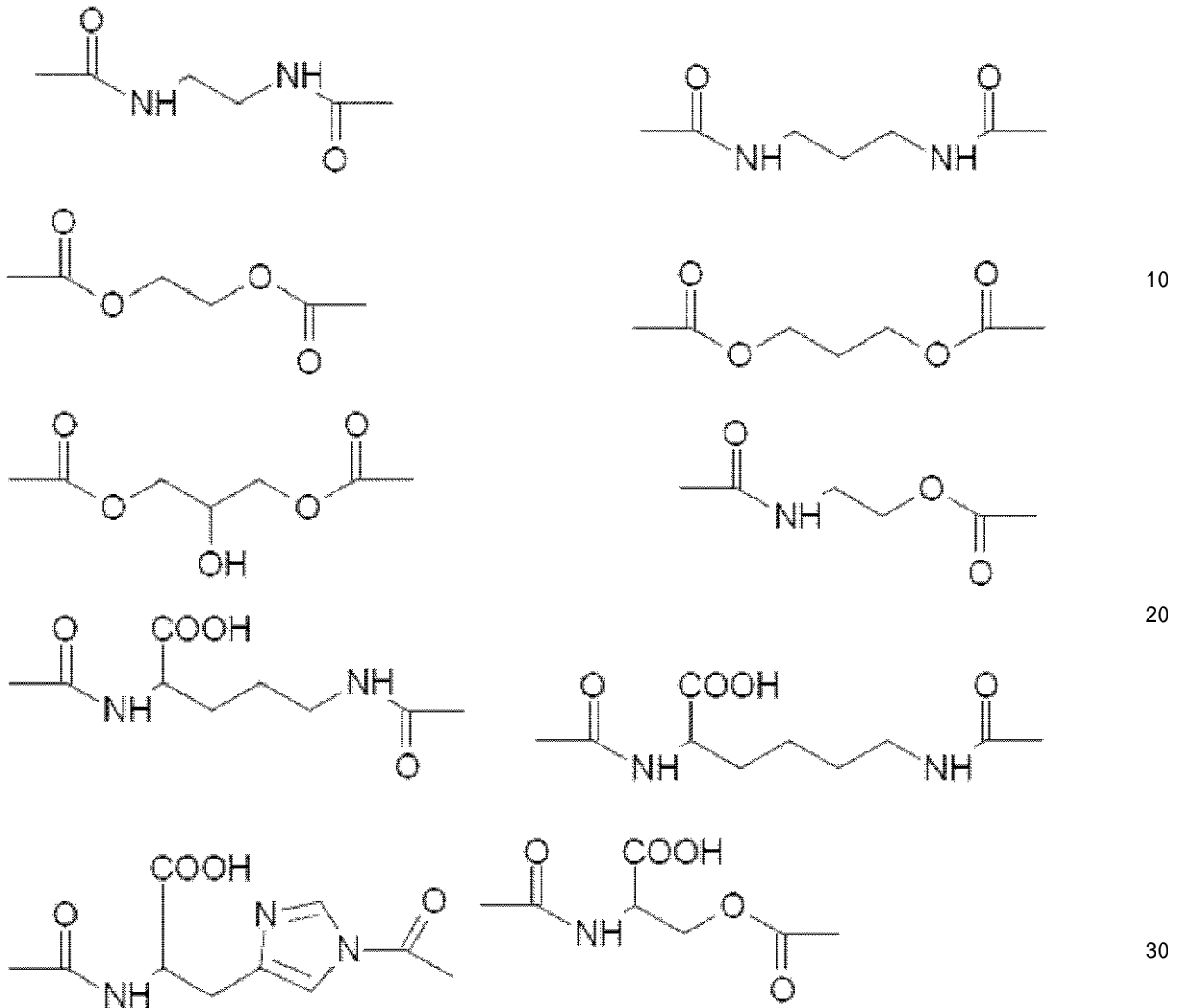
R¹、R²の具体例としては、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基、イソステアリル基、2-エチルヘキシル基、オレイル基、リノリル基等が挙げられる。

30

【0063】

また、R²²の有機基の具体例としては、-OCH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-、-OCH(CH₃)CH₂O-、-OCH(CH₃)CH₂OCH(CH₃)CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH(OH)CH₂O-や、以下に示す基等が挙げられる。

【化 3】



【0064】

本発明で好適に用いられるジェミニ型界面活性剤は、N,N-(ビスヘキサデカナミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸、N,N-(ビスラウラミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸、N,N-(ビスラウラミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジプロピオン酸、N,N-(ビスデカナミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸、N,N-(ビスオクタナミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸、ジラウロイルグルタミン酸リシン、ジラウロイルグルタミン酸エチレンジアミン、ジラウロイルグルタミン酸プロピレンジアミン等が挙げられる。

【0065】

ジェミニ型界面活性剤の含有量は、前記 共役系導電性高分子と前記ポリアニオンとの複合体100質量部に対して10質量部から1000質量部が好ましく、30質量部から300質量部がより好ましい。上記下限値以上であれば、レジスト表面への濡れもより良好となり、上記上限値以下であれば、導電性も十分なものとなる。

【0066】

(水溶性高分子)

本発明では、塗膜の強度を保ち、平坦性を持たせるため水溶性高分子を添加してもよい。本発明に用いられる水溶性高分子は、例えばビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカプロラクタム、ビニルアルコール、(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メ

タ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシスチレン、ビニルアニリン、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、スルホン酸プロピルアクリレート、スルホン酸ナトリウムプロピルアクリレート、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸ナトリウム、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、トリメチル(アクリロイルオキシエチル)アンモニウム塩、トリエチル(アクリロイルオキシメチル)アンモニウム塩、トリメチル(スチリルカルボニルオキシエチル)アンモニウム塩、メチルビニルエーテル等ビニルエーテル化合物等をモノマー成分として単独重合、又は共重合することで得ることができる。

10

【0067】

また、水溶性樹脂としての特性が失われない限り他の共重合性モノマーを共重合することができる。これらの共重合性モノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、フェニルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート等アクリル酸エステル、エチルメタクリレート、ノルマルプロピルメタクリレート、ノルマルペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、メチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等のメタクリレート、マレイミド、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、及びヒドロキシスチレン等スチレン化合物が挙げられる。

20

【0068】

上記重合体以外では、部分ケン化ポリビニルアルコール、マルトデキストリン、ポリデキストロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヘパリン等の多糖類、水溶性エポキシ樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ウレタン樹脂等を用いることができる。

30

【0069】

好ましい水溶性ポリマーの重量平均分子量は、400~1,000,000であり、特に好ましくは500~500,000である。

【0070】

(界面活性剤)

本発明では、基材等の被加工体への濡れ性を上げるため、上記ジェミニ型界面活性剤以外の界面活性剤を添加してもよい。このような界面活性剤としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系各種界面活性剤が挙げられる。具体的には例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル等のノニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン系界面活性剤、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型等の両性イオン型界面活性剤等を挙げることができる。

40

【0071】

本発明の導電性高分子組成物を得るためには、例えば、共役系導電性高分子とポリアニオンとの複合体、ジェミニ型界面活性剤、溶剤、さらに場合により水溶性高分子、界面活性剤等を混合し、pHを調整し、必要によりフィルター等でろ過することにより、得ることができる。

50

【0072】

本発明の導電性高分子組成物としては、ポリスチレンスルホン酸ドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)及びジラウロイルグルタミン酸リシンを組み合わせ、アンモニアでpH調整したものが特に好ましい。

【0073】

こうして得た導電性高分子組成物は、基材等の被加工体に塗布することにより帯電防止膜を形成できる。導電性高分子組成物の塗布方法としては、例えば、パーコーター等による塗布、回転塗布、浸漬、コンマコート、スプレーコート、ロールコート、グラビア印刷等が挙げられる。塗布後、熱風循環炉、ホットプレート等による加熱処理により帯電防止膜が形成される。

10

【0074】

前記被加工体としては、ガラス基板、石英基板、フォトマスクブランク基板、樹脂基板、シリコンウエハー、ガリウム砒素ウエハー、インジウムリンウエハー等の化合物半導体ウエハー等が挙げられる。

【0075】

本発明の導電性高分子組成物を用いて得られる帯電防止膜が被覆された被覆品としては、例えば、帯電防止膜が設けられたガラス基板、帯電防止膜が設けられた樹脂フィルム、帯電防止膜が設けられたレジスト基板等が挙げられる。

【0076】

特に、本発明の導電性高分子組成物は、レジストに悪影響を与える事がないため、化学増幅型レジスト膜を備える基板であっても好適に使用することが可能である。

20

【0077】

即ち本発明は、化学増幅型レジスト膜を備える基板の該レジスト膜上に、本発明の導電性高分子組成物を用いて帯電防止膜を形成する工程、電子線をパターン照射する工程、及びアルカリ性現像液を用いて現像してレジストパターンを得る工程を含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0078】

上記パターン形成方法は、本発明の導電性高分子組成物を用いる以外は、常法に従って行うことができ、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてももちろんよい。

30

【0079】

このようなパターン形成方法によれば、露光時の帯電現象を防ぐことができ、高感度で高解像性を有し、パターン形状も良好なパターンを得ることができる。

【0080】

尚、本発明は電子線等を用いたリソグラフィーに用いるためにデザインされたが、その優れた帯電防止能から、紫外線を用いたリソグラフィーやフィルム、ガラス等の帯電防止用途等にも好適に用いることができる。

【実施例】

【0081】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

40

尚、各物性の測定方法及び評価方法は以下の通りである。以下において、帯電防止膜及びレジスト膜の回転塗布による作製は、K-359SD-1スピナー(共和理研社製)を用いた。また、レジスト膜厚及び帯電防止膜厚は、それぞれ膜に幅約1mmの溝を掘り、Alpha Step IQ(KLA-Tencor社製)にてその段差を測定することで求めた。

【0082】

ポジ型化学増幅型レジストは、信越化学工業社製ポジ型化学増幅電子線レジストSEBP-9012を用いた。また、ネガ型化学増幅電子線レジストには信越化学工業社製SEBN-1702を用いた。

50

【0083】

また、導電性高分子組成物は、下記実施例1～10及び比較例1～6に示す導電性高分子組成物を用いた。

【0084】

(1)レジストに対する濡れ性の評価(接触角の測定)

レジスト膜は、75×75mmのソーダ石灰ガラス上にポジ型化学増幅系レジスト0.8mLを滴下後、直ちにスピナーを用いて、500rpmにて10秒、続いて1250rpmにて30秒回転塗布した。精密恒温機にて90度、5分間プリベークを行い、溶媒を除去することによりレジスト膜を得た。

こうして得たレジスト膜表面に導電性高分子組成物2.0マイクロLの液滴を作製し、10秒後にその液滴とレジスト膜との接触角を読み取った。接触角は、協和界面科学社製DM-301接触角測定装置にて測定した。その結果を表1に示す。

10

【0085】

(2)水洗剥離性

(1)で得たレジスト膜上に、導電性高分子組成物10マイクロLを滴下し、精密恒温機にて85度、5分間加熱後、空気中常温下で5分放置した。形成された帯電防止膜を洗浄ビンに入ったイオン交換水で洗い流した。10秒以内に帯電防止膜が剥がれたものを、10秒超20秒以内に剥がれたものを、膜の一部が剥がれ残ったものを×とした。その結果を表1に示す。

20

【0086】

(3)レジストダメージ

(2)の水洗剥離性評価後の基板において、帯電防止膜が剥がれた下地のレジスト部分に色の変化が見られないものを、色の変化が見られるものを×とした。

【0087】

(4)表面抵抗

(1)で得たレジスト膜上に、導電性高分子組成物1.0mLを滴下後、10秒後にスピナーを用いてレジスト膜上全体に回転塗布した。回転塗布条件は、膜厚が50±5nmとなるよう調節した。精密高温機にて85度、5分間プリベークを行い、溶媒を除去することにより帯電防止膜を得た。

得られた帯電防止膜の表面抵抗値を、HiResta-UP MCP-HT450(三菱化学社製)を用いて測定した。その結果を表1に示す。

30

【0088】

(5)電子線リソグラフィ評価及び膜減り変化率

・PEB前剥離プロセス評価

ポジ型化学増幅系レジストであるSEBP-9012をMARK VII I(東京エレクトロン(株)製、コーターデベロッパークリートラック)を用いて6インチシリコンウエハー上へスピンコーティングし、ホットプレート上で、110度で240秒間プリベークして150nmのレジスト膜を調製した<膜厚(T1)>。得られたレジスト付きウエハー上に導電性高分子組成物を上記同様、MARK VII Iを用いてスピンコーティングし、ホットプレート上で、90度で90秒間ベークして50nmの導電性高分子膜を調製した。更に、電子線露光装置((株)日立ハイテクノロジーズ製、HL-800D加速電圧50keV)を用いて露光し、その後、15秒間純水をかけ流して導電性膜を剥離して、90度で240秒間ベーク(PEB: post exposure bake)を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた<未露光部の膜厚(T3)>。

40

【0089】

・PEB後剥離プロセス評価

ポジ型化学増幅系レジストであるSEBP-9012をMARK VII I(東京エレクトロン(株)製、コーターデベロッパークリートラック)を用いて6インチシリコンウエハー上へスピンコーティングし、ホットプレート上で、110度で240秒間プリベ

50

ークして150nmのレジスト膜を調製した<膜厚(T1)>。得られたレジスト付きウエハー上に、導電性高分子組成物を上記同様、MARK VIIを用いてスピニングし、ホットプレート上で、90℃で90秒間ベークして50nmの導電性高分子膜を調製した。更に、電子線露光装置((株)日立ハイテクノロジーズ製、HL-800D 加速電圧50keV)を用いて露光した後、90℃で240秒間ベーク(PEB: post exposure bake)を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた<未露光部の膜厚(T3)>。

【0090】

導電性高分子膜を設けないレジスト膜に対しても同様なPEB後剥離プロセス操作を行い、露光、現像後の最適露光量、未露光部におけるレジスト膜厚(T2)を求め、下記式により、PEB前剥離プロセス及びPEB後剥離プロセスそれぞれにおいて、膜厚変化率を求めた。その結果を表2、表3に示す。

各プロセスでの膜減り変化率(%) = { (T1 - T3) - (T1 - T2) / (T1 - T2) } × 100

【0091】

更に各プロセスで得られたレジストパターンを次のように評価した。

作製したパターン付きウエハーを上空SEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、400nmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度)($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)とし、該最適露光量における最小寸法を解像度とした。パターン形状については、矩形か否かをパターン部の切断を行い、SEM画像の目視にて判定した。その結果を表2、表3に示す。尚、感度変化率は、SEBP-9012の感度に対する偏差(%)として算出した。

【0092】

また、ネガ型レジストであるSEBN-1702についても、上記同様のプロセス評価を行った。その結果を表4、表5に示す。尚、膜減り変化率については、未露光部は現像液によってなくなるため評価をしなかった。また、感度変化率は、SEBN-1702の感度に対する偏差(%)として算出した。

【0093】

(製造例1)ポリスチレンスルホン酸の調製

1000mlのイオン交換水に206gのスチレンスルホン酸ナトリウムを溶解し、80℃で攪拌しながら、予め10mlの水に溶解した1.14gの過硫酸アンモニウム酸化剤溶液を20分間滴下し、この溶液を2時間攪拌した。

これにより得られたスチレンスルホン酸ナトリウム含有溶液に、10質量%に希釈した硫酸を1000mlと10000mlのイオン交換水とを添加し、限外ろ過法を用いてポリスチレンスルホン酸含有溶液の約10000ml溶液を除去し、残液に10000mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約10000ml溶液を除去した。上記の限外ろ過操作を3回繰り返した。

さらに、得られたろ液に約10000mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約10000ml溶液を除去した。この限外ろ過操作を3回繰り返した。

得られた溶液中の水を減圧除去して、無色の固形状のポリスチレンスルホン酸を得た。

【0094】

尚、限外ろ過条件は下記の通りとした(他の例でも同様)。

- ・限外ろ過膜の分画分子量: 30K
- ・クロスフロー式
- ・供給液流量: 3000ml/分
- ・膜分圧: 0.12Pa

【0095】

(製造例2)ポリスチレンスルホン酸ドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)分散液の調製

14.2 gの3,4-エチレンジオキシチオフエンと、36.7 gの製造例1で得たポリスチレンスルホン酸を2000 mlのイオン交換水に溶かした溶液とを20 で混合した。

これにより得られた混合溶液を20 に保ち、掻き混ぜながら、2000 mlのイオン交換水に溶かした29.64 gの過硫酸アンモニウムと8.0 gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶液とをゆっくり添加し、3時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に2000 mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約2000 ml溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

そして、上記ろ過処理が行われた処理液に2000 mlの10質量%に希釈した硫酸と2000 mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000 mlの処理液を除去し、これに2000 mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000 mlの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた処理液に2000 mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000 mlの処理液を除去した。この操作を5回繰り返し、1.2質量%の青色のポリスチレンスルホン酸ドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT- PSS)分散液を得た。

【0096】

(製造例3)ポリスルホエチルメタクリレートの合成

1000 mlのイオン交換水に216 gのスルホエチルメタクリレートナトリウムを溶解し、80 で攪拌しながら、予め10 mlの水に溶解した1.14 gの過硫酸アンモニウム酸化剤溶液を20分間滴下し、この溶液を12時間攪拌した。

得られたポリスルホエチルメタクリレート含有溶液に10質量%に希釈した硫酸を1000 ml、10000 mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いてポリスチレンスルホン酸含有溶液の約10000 ml溶液を除去し、残液に10000 mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約10000 ml溶液を除去した。上記の限外ろ過操作を3回繰り返した。

さらに、得られたろ液に約10000 mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約10000 ml溶液を除去した。この限外ろ過操作を3回繰り返し、得られた溶液中の水を減圧除去して、10質量%のポリスルホエチルメタクリレート水溶液を得た。

【0097】

(製造例4)ポリスルホエチルメタクリレートドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)分散液の調製

36.7 gのポリスチレンスルホン酸の代わりに、製造例3で得た10質量%ポリスルホエチルメタクリレート水溶液386 gを用い、1614 gのイオン交換水に溶解させたこと以外は製造例2と同様にし、1.2質量%のポリスルホエチルメタクリレートドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)分散液を得た。

【0098】

(実施例1)

製造例2で得た1.2質量%のPEDOT-PSS分散液を1%アンモニア水でpH 6.5に調整した。この分散液20 g、イオン交換水60 g、5質量%ポリビニルピロリドン水溶液3.0 g(アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン、平均分子量55000をイオン交換水で5質量%に調製したもの)、及びペリセア(登録商標)L-30(ジラウロイルグルタミン酸リシンNaを29%含有する水溶液、旭化成ケミカルズ社製)1.8 gを混合し、その後、孔径0.45 μmのPVDFフィルター(ミリポア社製)を用いてろ過し、導電性高分子組成物を調製した。

【0099】

(実施例2)

ペリセア(登録商標)L-30を0.3 gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0100】

10

20

30

40

50

(実施例 3)

ペリセア(登録商標)L-30を0.6gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0101】

(実施例 4)

実施例1と同様に1%アンモニア水でpH6.5に調整した1.2質量%のPEDOT-PSS分散液を40g、イオン交換水40g、及びペリセア(登録商標)L-30を1.4gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0102】

(実施例 5)

実施例1と同様に1%アンモニア水でpH6.5に調整した1.2質量%のPEDOT-PSS分散液を50g、イオン交換水30g、及びペリセア(登録商標)L-30を2.5gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0103】

(実施例 6)

実施例1と同様に1%アンモニア水でpH6.5に調整した1.2質量%のPEDOT-PSS分散液を30g、イオン交換水50g、及びペリセア(登録商標)L-30を3.0gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0104】

(実施例 7)

ペリセア(登録商標)L-30を10%N,N-(ビスラウラミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸水溶液0.9gに変更した他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

尚、本実施例で使用したN,N-(ビスラウラミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸は欧州特許出願公開第0697244号明細書に記載の方法により合成し、イオン交換樹脂により精製したものを使用した。

【0105】

(実施例 8)

実施例1と同様に1%アンモニア水でpH6.5に調整した1.2質量%のPEDOT-PSS分散液を40g、イオン交換水40g、及び10%N,N-(ビスラウラミドエチル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸水溶液を2.0gに変更した他は実施例7と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0106】

(実施例 9)

製造例4で得た1.2質量%のポリスルホエチルメタクリレートドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)分散液を1%アンモニア水でpH6.5に調整した。この分散液20g、イオン交換水60g、5質量%ポリビニルピロリドン水溶液3.0g及びペリセア(登録商標)L-30の0.3gを混合し、その後、孔径0.45 μ mのPVDFフィルター(ミリポア社製)を用いてろ過し、導電性高分子組成物を調製した。

【0107】

(実施例 10)

実施例9と同様に1%アンモニア水でpH6.5に調整した1.2質量%のポリスルホエチルメタクリレートドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)分散液を50g、イオン交換水30g、及びペリセア(登録商標)L-30を2.5gに変更した他は、実施例9と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0108】

(比較例 1)

ペリセア(登録商標)L-30を使用しない他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0109】

10

20

30

40

50

(比較例 2)

ペリセア(登録商標) L-30の代わりに10%ドデシル硫酸ナトリウム(東京化成工業社製)水溶液2.5gを用いた他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0110】

(比較例 3)

ペリセア(登録商標) L-30の代わりに10% Triton X-100(東京化成工業社製)水溶液2.5gを用い、5質量%ポリビニルピロリドン水溶液を用いない他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0111】

(比較例 4)

ペリセア(登録商標) L-30の代わりに10% Triton X-100(東京化成工業社製)水溶液2.5gを用いた他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0112】

(比較例 5)

ペリセア(登録商標) L-30の代わりに30%プロモイス W-52水溶液(加水分解コラーゲン、数平均分子量2000、成和化成社製)0.5gを用いた他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0113】

(比較例 6)

ペリセア(登録商標) L-30の代わりに30%プロモイス W-52水溶液(加水分解コラーゲン、数平均分子量2000、成和化成社製)0.5g及び10%ドデシル硫酸ナトリウム(東京化成工業社製)水溶液2.5gを用いた他は、実施例1と同様に導電性高分子組成物を調製した。

【0114】

表1~5に、各実施例及び比較例で調製した導電性高分子組成物より得た帯電防止膜の接触角、水洗剥離性、レジストダメージ、表面抵抗、及び電子線描画機におけるリソグラフィ評価を示した。

【0115】

10

20

30

【表 1】

	接触角 (°)	水洗 剥離性	レジスト ダメージ	表面抵抗値 (Ω/\square)
実施例1	40	○	○	4.1×10^{10}
実施例2	43	○	○	5.8×10^8
実施例3	41	○	○	8.2×10^9
実施例4	41	○	○	5.4×10^9
実施例5	42	○	○	7.2×10^9
実施例6	40	○	○	6.5×10^{10}
実施例7	38	○	○	7.7×10^8
実施例8	37	○	○	3.1×10^8
実施例9	41	○	○	9.2×10^7
実施例10	40	○	○	1.6×10^8
比較例1	70	○	○	測定不能
比較例2	31	○	×	9.3×10^9
比較例3	65	○	×	測定不能
比較例4	65	○	×	測定不能
比較例5	72	×	○	測定不能
比較例6	32	○	○	6.1×10^9

10

20

【 0 1 1 6 】

【表 2】

PEB 前剥離リソグラフィー評価

(SEBP-9012 と実施例 1~10、比較例 1~6 で調製した導電性高分子組成物との組み合わせ)

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	感度変化率 (%)	膜減り 変化率(%)	パターン 形状
SEBP-9012 のみ	20.0	-	-	-	矩形
実施例1	19.7	80	-1.5	0.1	矩形
実施例2	19.9	80	-0.5	2.2	矩形
実施例3	19.9	80	-0.5	1.4	矩形
実施例4	19.8	80	-1.0	1.7	矩形
実施例5	20.1	80	0.5	1.5	矩形
実施例6	19.9	80	-0.5	0.0	矩形
実施例7	19.8	80	-1.0	2.5	矩形
実施例8	19.7	80	-1.5	4.0	矩形
実施例9	19.8	80	-1.0	1.8	矩形
実施例10	19.9	80	-0.5	1.3	矩形
比較例1	評価不可	-	-	-	-
比較例2	評価不可	-	-	>300	-
比較例3	評価不可	-	-	-	-
比較例4	評価不可	-	-	-	-
比較例5	評価不可	-	-	-	-
比較例6	18.9	100	-5.5	21.8	頭丸

10

20

【 0 1 1 7 】

30

【表 3】

PEB 後剥離リソグラフィー評価

(SEBP-9012 と実施例 1~10、比較例 1~6 で調製した導電性高分子組成物との組み合わせ)

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	感度変化率 (%)	膜減り変化率 (%)	パターン 形状
SEBP-9012 のみ	20.0	80	-	-	矩形
実施例1	20.5	80	2.5	0.5	矩形
実施例2	21.8	80	9.0	2.3	矩形
実施例3	21.9	80	9.5	1.8	矩形
実施例4	21.8	80	9.0	1.8	矩形
実施例5	21.7	80	8.5	2.2	矩形
実施例6	20.5	80	2.5	1.1	矩形
実施例7	21.8	80	9.0	3.3	矩形
実施例8	21.9	80	9.5	5.2	矩形
実施例9	21.8	80	9.0	1.9	矩形
実施例10	21.7	80	8.5	1.9	矩形
比較例1	評価不可	-	-	-	-
比較例2	評価不可	-	-	>300	-
比較例3	評価不可	-	-	-	-
比較例4	評価不可	-	-	-	-
比較例5	評価不可	-	-	-	-
比較例6	27.7	110	38.5	33.5	頭丸

10

20

【 0 1 1 8 】

30

【表 4】

PEB 前剥離リソグラフィ評価

(SEBN-1702 と実施例 1~10、比較例 1~6 で調製した導電性高分子組成物との組み合わせ)

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	感度変化率 (%)	パターン 形状
SEBN-1702 のみ	20.5	80	-	矩形
実施例1	20.3	80	-0.9	矩形
実施例2	20.2	80	-1.5	矩形
実施例3	20.2	80	-1.5	矩形
実施例4	20.4	80	-0.5	矩形
実施例5	20.1	80	-2.0	矩形
実施例6	20.4	80	-0.5	矩形
実施例7	20.3	80	-1.0	矩形
実施例8	20.1	80	-2.0	矩形
実施例9	20.3	80	-0.9	矩形
実施例10	20.4	80	-1.5	矩形
比較例1	評価不可	-	-	-
比較例2	評価不可	-	-	-
比較例3	評価不可	-	-	-
比較例4	評価不可	-	-	-
比較例5	評価不可	-	-	-
比較例6	18.5	100	-9.7	ブリッジ

10

20

【 0 1 1 9 】

30

【表 5】

PEB 後剥離リソグラフィ評価

(SEBN-1702 と実施例 1~10、比較例 1~6 で調製した導電性高分子組成物との組み合わせ)

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	感度変化率 (%)	パターン 形状
SEBN-1702 のみ	20.5	80	-	矩形
実施例1	21.0	80	2.4	矩形
実施例2	22.2	80	8.3	矩形
実施例3	22.3	80	8.8	矩形
実施例4	21.9	80	6.8	矩形
実施例5	22.1	80	7.8	矩形
実施例6	21.0	80	2.4	矩形
実施例7	21.8	80	6.3	矩形
実施例8	22.2	80	8.3	矩形
実施例9	22.2	80	8.8	矩形
実施例10	21.8	80	6.3	矩形
比較例1	評価不可	-	-	-
比較例2	評価不可	-	-	-
比較例3	評価不可	-	-	-
比較例4	評価不可	-	-	-
比較例5	評価不可	-	-	-
比較例6	24.5	110	19.5	ブリッジ

10

20

【0120】

表 1 に示すように、本発明の組成物である実施例 1 ~ 10 はレジスト膜に対する良好な濡れ性を示し、スピンコーターにより、均一な塗膜を得ることができた。

30

一方、ジェミニ型界面活性剤を用いない比較例 1 及び 3 ~ 5 は、レジスト膜に対する濡れ性が悪く、均一な塗膜を得ることができなかった。

ジェミニ型界面活性剤の代わりにドデシル硫酸ナトリウムを用いた比較例 2 は、濡れ性は良好であったものの、レジストダメージが認められた。また、ノニオン系界面活性剤 Triton X-100 を用いた比較例 3 及び 4 もレジストダメージが認められた。

尚、比較例 1 及び 3 ~ 5 は、レジスト膜に対する濡れ性が悪く、均一な塗膜を得ることができなかったため、表面抵抗値を測定できなかった。

【0121】

また、表 2 ~ 5 に示すように、電子線を用いたリソグラフィ評価においても、本発明の組成物より得た帯電防止膜を用いたもの（実施例 1 ~ 10）は、感度が良好で感度変化も小さく、また解像性、パターン形状が良好であった。

40

一方、比較例 1 及び 3 ~ 5 は、レジスト膜に対する濡れ性が悪く、均一な塗膜を得ることができなかったため、また、比較例 2 は、レジスト膜がダメージを受け、パターンを形成することができなかったため、リソグラフィ評価を行うことができなかった。比較例 6 は、均一な膜は得られたものの、感度の低下がみられ、レジストへのミキシングも大きく、解像性及びパターン形状の劣化が確認された。

【0122】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な

50

作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【手続補正書】

【提出日】平成25年6月6日(2013.6.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

有機スルホン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にスルホン酸基が一つ又は二つ以上を含むものが使用できる。スルホン酸基を一つ含むものとしては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、1-テトラデカンスルホン酸、1-ペンタデカンスルホン酸、2-プロモエタンスルホン酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、コリスチンメタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、1-アミノ-2-ナフト-ル-4-スルホン酸、2-アミノ-5-ナフト-ル-7-スルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アセトアミド-3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、8-クロロナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物等のスルホン酸基を含むスルホン酸化合物等を例示できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

スルホン酸基を二つ以上含むものとしては、例えば、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、ジブチルベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ドデシルナ

フタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、ブチルナフタレンジスルホン酸、2 - アミノ - 1 , 4 - ベンゼンジスルホン酸、1 - アミノ - 3 , 8 - ナフタレンジスルホン酸、3 - アミノ - 1 , 5 - ナフタレンジスルホン酸、8 - アミノ - 1 - ナフト - ル - 3 , 6 - ジスルホン酸、4 - アミノ - 5 - ナフト - ル - 2 , 7 - ジスルホン酸、アントラセンジスルホン酸、ブチルアントラセンジスルホン酸、4 - アセトアミド - 4 - イソチオシアナトスチルベン - 2 , 2 - ジスルホン酸、4 - アセトアミド - 4 - マレイミジルスチルベン - 2 , 2 - ジスルホン酸、1 - アセトキシピレン - 3 , 6 , 8 - トリスルホン酸、7 - アミノ - 1 , 3 , 6 - ナフタレントリスルホン酸、8 - アミノナフタレン - 1 , 3 , 6 - トリスルホン酸、3 - アミノ - 1 , 5 , 7 - ナフタレントリスルホン酸等が挙げられる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 聡

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 増永 恵一

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H125 AM03N AM12N AM54P AM58N AM67N AM91N AN02N AN05N AP01N BA34N

CA12 CB16 CC01 CC03 CC15 CC17

4J002 BC122 BG072 CE001 EN116 EP016 FD316 GQ02