

(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2005-292809

(P2005-292809A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/38

H01L 21/027

F I

G03F 7/38

H01L 21/30

5 O 1

5 O 2 R

テーマコード (参考)

2 H O 9 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2005-57633 (P2005-57633)
 (22) 出願日 平成17年3月2日 (2005.3.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-65322 (P2004-65322)
 (32) 優先日 平成16年3月9日 (2004.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 O 番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液浸露光用レジスト膜及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】液浸露光に適用した場合のマスク形状再現性、パターン倒れ及び露光ラチチュードを改良し、液浸液追従性に優れた液浸露光用レジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

(B) 光酸発生剤

(C) 下記溶媒α群から選択される少なくとも1種と下記溶剤β群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤。

α群：アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート

β群：環状アルキルケトン類、鎖状アルキルケトン類を含有することを特徴とする液浸露光用レジスト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リソグラフィー工程に於ける露光前加熱処理後のレジスト膜に於いて、レジスト膜中に残留する溶剂量が、レジスト膜に対して 1.00 体積% ~ 5.00 体積% の範囲内にあることを特徴とする液浸用レジスト膜。

【請求項 2】

膜厚が、50 nm ~ 200 nm の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に記載の液浸用レジスト膜。

【請求項 3】

露光前加熱処理が、90 ~ 130 、50 秒 ~ 130 秒間の条件下で行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液浸用レジスト膜。 10

【請求項 4】

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を加熱し、請求項 1 ~ 3 いずれかに記載のレジスト膜を形成する工程と、液浸露光をする工程とを含むパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィー工程に使用されるレジスト膜及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。特に波長が 300 nm 以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適なレジスト膜及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高 NA）化が進み、現在では 193 nm 波長を有する ArF エキシマレーザを光源とする NA 0.84 の露光機が開発されている。これらは一般によく知られている様に次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / NA)$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / NA^2$$

ここで λ は露光光源の波長、NA は投影レンズの開口数、 k_1 及び k_2 はプロセスに係する係数である。 30

【0003】

更なる波長の短波化による高解像力化のために 157 nm の波長を有する F₂ エキシマレーザを光源とする露光機が検討されているが、短波長化のために露光装置に使用するレンズ素材とレジストに使用する素材が非常に限定されるため、装置や素材の製造コストや品質安定化が非常に困難であり、要求される期間内に十分な性能と安定性を有する露光装置及びレジストが間に合わない可能性が出てきている。

【0004】

光学顕微鏡において解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が知られている。 40

この「液浸の効果」は λ_0 を露光光の空気中での波長とし、 n を空気に対する液浸液の屈折率、 θ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じ NA の投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を n 倍にすることができる。これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフ 50

ト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

【0005】

この効果を半導体素子の微細画像パターンの転写に応用した装置例としては、特許文献1（特公昭57-153433号公報）、特許文献2（特開平7-220990号公報）等があるが、液浸露光技術に適するレジストに関しては論じてはいない。

特許文献3（特開平10-303114号公報）には、液浸液の屈折率変化が露光機の波面収差による投影像の劣化を引き起こすため液浸液の屈折率制御が重要であることが指摘され、液浸液の屈折率の温度係数がある範囲に制御することや、好適な液浸液として、表面張力を下げる、または、界面活性度を増加させるような添加剤を添加した水が開示されている。しかしながら、添加剤の開示や液浸露光技術に適するレジストに関してはやはり論じてはいない。

10

最近の液浸露光技術進捗が非特許文献1（SPIE Proc 4688,11(2002)）、非特許文献2（J.Vac.Sci.Tecnol.B 17(1999)）等で報告されている。ArFエキシマレーザーを光源とする場合は、取り扱い安全性と193nmにおける透過率と屈折率の観点で純水（193nmにおける屈折率1.44）が液浸液として最も有望であると考えられている。F2エキシマレーザーを光源とする場合は、157nmにおける透過率と屈折率のバランスからフッ素を含有する溶液が検討されているが、環境安全性の観点や屈折率の点で十分な物は未だ見出されていない。液浸の効果の度合いとレジストの完成度から液浸露光技術はArF露光機に最も早く搭載されると考えられている。

【0006】

20

KrFエキシマレーザー（248nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のバーク（PEB：PostExposureBake）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

液浸露光においては、レジスト膜と光学レンズの間を浸漬液（液浸液ともいう）で満たした状態で、フォトマスクを通して露光し、フォトマスクのパターンをレジスト膜に転写するが、浸漬液が、レジスト膜内部に浸透することにより、露光中または露光後にレジスト内部で引き起こされる化学反応（酸触媒型脱保護反応、現像反応）に影響を与えることが予想される。しかしながら、その影響の程度や機構も、未だわかっていない。

30

【0007】

液浸露光技術に化学増幅レジストを適用すると、露光時発生したレジスト表面の酸が液浸液に移動して、露光部表面の酸濃度が変化する。これは化学増幅型ポジレジストの開発当初大きな問題となった露光—PEB間の引き置き（PED：PostExposuretimeDelay）時に環境からの数ppbレベルの極微量の塩基性コンタミネーションで起こる露光部表面の酸失活に非常によく似ていると考えられるが、液浸露光がレジストに与える影響や機構は未だ明確になっていない。

【0008】

例えば、通常露光でリソグラフィーに問題のない化学増幅型レジストを液浸露光してみると、レジストパターンの倒れ、感度の劣化が見られ、改善が必要であった。また、露光中、ウェハを速く移動させると、液浸液の追随性が悪いために、レンズとウェハ上のレジストの間が液浸液で満たされない部分が生じるという問題点があった。また、マスク形状再現性、パターン倒れ及び露光ラチチュードの各性能においても、満足な性能は得られなかった。

40

【0009】

【特許文献1】特公昭57-153433号公報

【特許文献2】特開平7-220990号公報

【特許文献3】特開平10-303114号公報

【非特許文献1】国際光工学会紀要(Proc. SPIE), 2002年, 第4688巻, 第11頁

50

【非特許文献 2】J.Vac.Sci.Tecnol.B 17(1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記の様な従来技術の問題点に鑑み、液浸露光に適用した場合のマスク形状再現性、パターン倒れ及び露光ラチチュードを改良し、液浸液追随性に優れた液浸露光用レジスト膜、及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、下記構成の液浸露光用のレジスト膜及びそれを用いたパターン形成方法であり、これにより本発明の上記目的が達成される。 10

【0012】

1. リソグラフィー工程に於ける露光前加熱処理後のレジスト膜に於いて、レジスト膜中に残留する溶剂量が、レジスト膜に対して 1.00 ~ 5.00 体積% の範囲内にあることを特徴とする液浸用レジスト膜。

【0013】

2. 膜厚が、50 ~ 200 nm の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に記載の液浸用レジスト膜。

【0014】

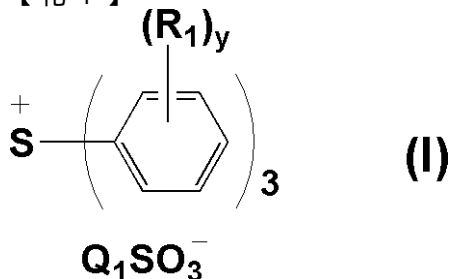
3. 露光前加熱処理が、90 ~ 130、50 秒 ~ 130 秒間の条件下で行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液浸用レジスト膜。 20

【0015】

4. 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (A) を含み、かつ、下記一般式 (I) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) を含有することを特徴とする 1. ~ 3. のいずれかに記載の液浸用レジスト膜。

【0016】

【化 1】



30

【0017】

一般式 (I) 中、

R_1 は、アルキル基、脂環炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 40

y は、互いに独立に、0 又は 1 ~ 5 の整数を表す。 y が 2 以上の整数の場合に、2 個以上ある R_1 は、同じでも異なってもよい。

Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

【0018】

5. 基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜を加熱し、上記 1 ~ 3 いずれかに記載のレジスト膜を形成する工程と、液浸露光をする工程とを含むパターン形成方法。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 9 】

本発明により液浸露光に使用しても優れたマスク形状再現性が得られ、パターン倒れ及び露光ラチチュードに優れ、液浸液追従性に優れた液浸露光用レジスト膜が得られる。これにより、液浸露光を行っても弊害の少ない優れた微細パターンを形成することが可能となる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、
10 「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

【 0 0 2 1 】

〔 レジスト組成物 〕

本発明の液浸水を用いてレジストパターン形成を行う工程において、使用されるレジスト組成物（以下、ウェット露光用レジスト組成物ともいう）は特に限定されないが、（A）酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大するアクリル／メタクリルポリマーを含有しているポジ型レジストを用いることが好ましい。本明細書でいうアクリル／メタクリルポリマーとは、ポリマーを構成する全繰返し単位が任意の置換基を有していても良いアクリルユニットもしくは任意の置換基を有していても良いメタクリルユ
20 ニットだけで構成されるポリマーを指す。

【 0 0 2 2 】

ウェット露光用レジスト組成物に含有される構成成分としては上述の（A）のポリマー以外に（B）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、（C）溶剤、（D）塩基性化合物、（E）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤、（F）酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する分子量3000以下の溶解阻止化合物、（G）アルカリ可溶性樹脂、（H）カルボン酸オニウム塩などを含有していても良い。以下に、各素材について詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

（A）酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

本発明の液浸露光用化学増幅型レジスト膜に用いられる樹脂は、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（酸分解性樹脂）であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂である。本発明の樹脂は特にA
r F液浸露光用に好適に使用できる。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基などが挙げられる。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタール
40 エステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の液浸露光用化学増幅型レジスト膜に用いられる酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する樹脂であることが好ましい。

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、露光前加熱処理後のレジスト膜に於いて、レジスト膜中に残留する溶剤量を、レジスト膜に対して1.00体積%～5.00体積%の範囲内に調整し易いため好適に使用できる。

【 0 0 2 5 】

単環又は多環の脂環炭化水素構造は、後述の一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位及び一般式 (II-AB) で示される繰返し単位におけるものを挙げることができる。

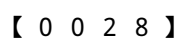
【 0 0 2 6 】

本発明の液浸露光用化学増幅型レジスト膜が含有する、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位及び下記一般式 (II-AB) で示される繰返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を有する樹脂であることが好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

10



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0029】

一般式(pI)～(pVI)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。

【0030】

また、上記各アルキル基が有してもよい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0031】

$R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【0032】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0033】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択される。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【0034】

上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

【0035】

10

20

30

40

50

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

【 0 0 3 6 】

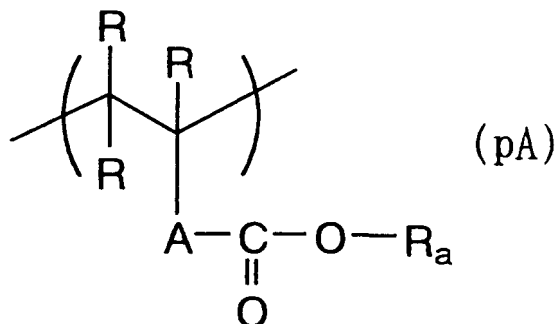
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシ基の水素原子が一般式 (p I) ~ (p V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 0 3 8 】

【 化 3 】



10

20

【 0 0 3 9 】

ここで、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

R a は、上記式 (p I) ~ (p V I) のいずれかの基を表す。

【 0 0 4 0 】

一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1 - アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰り返し単位である。

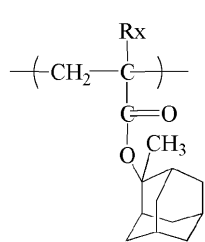
【 0 0 4 1 】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

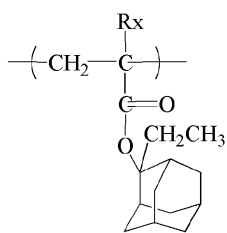
【 0 0 4 2 】

30

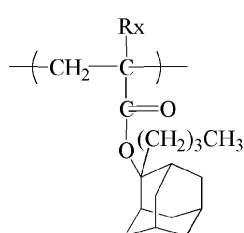
【化 4】

(式中R_xはH、C₂H₅又はCF₃)

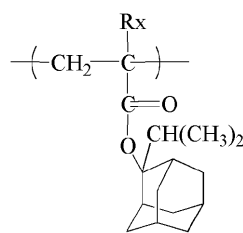
1



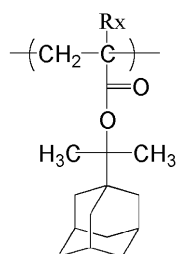
2



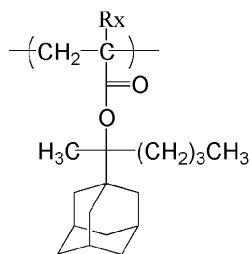
3



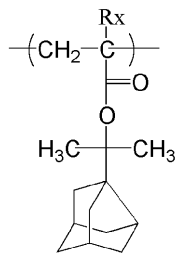
4



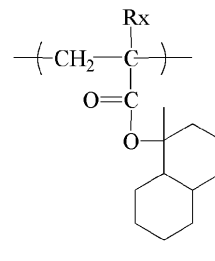
5



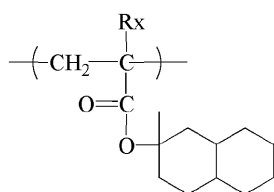
6



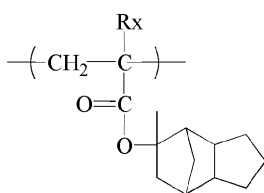
7



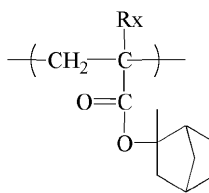
8



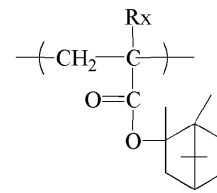
9



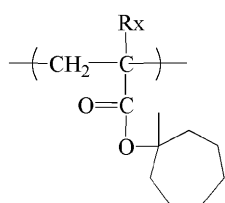
10



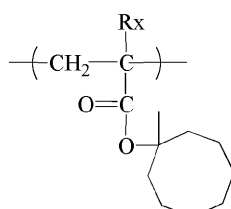
11



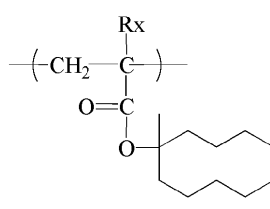
12



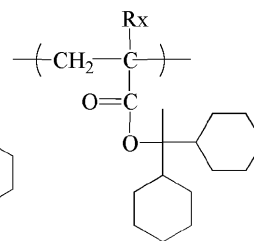
13



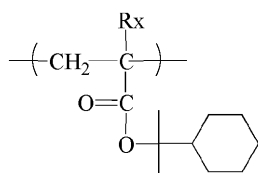
14



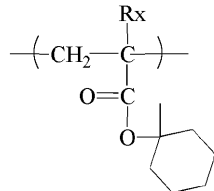
15



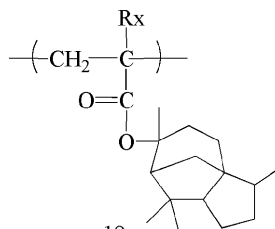
16



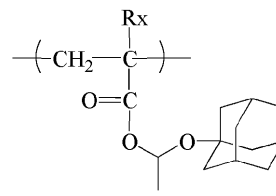
17



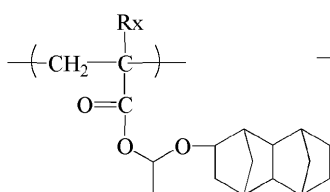
18



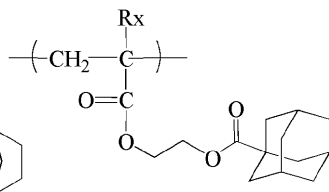
19



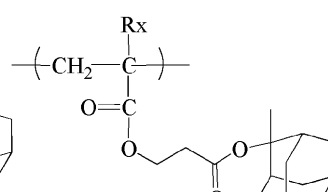
20



21



22



23

【 0 0 4 3 】

脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位として、更に、以下の繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

10

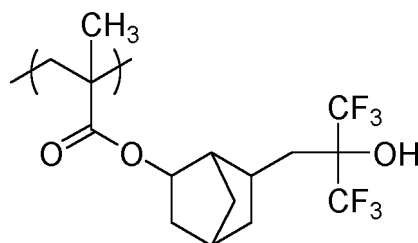
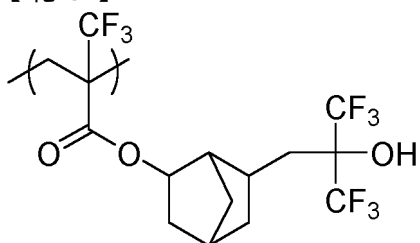
20

30

40

50

【化5】



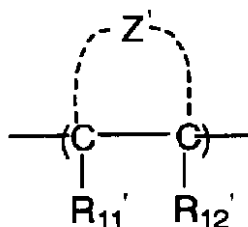
【0045】

一般式(II-AB)で表される繰り返し単位は、以下の通りである。

10

【0046】

【化6】



(II-AB)

20

【0047】

式(II-AB)中：

R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

Z' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

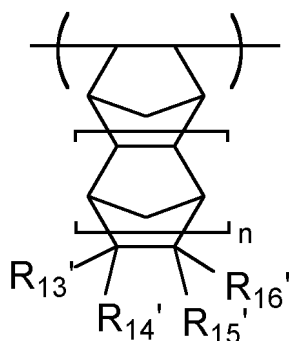
【0048】

また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

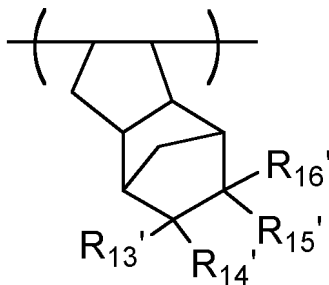
【0049】

30

【化7】



(II-A)



(II-B)

40

【0050】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸的作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

50

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A' は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。n は0又は1を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-CO-NH-$ 、 R_6 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

R_6 は、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

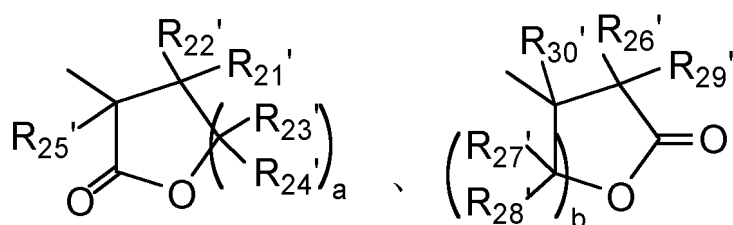
【0051】

- Y 基；

【0052】

10

【化8】



【0053】

20

- Y 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。a, b は1又は2を表す。

【0054】

一般式 (II - AB) に於ける、 R_{11}' 、 R_{12}' のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0055】

R_{11}' 、 R_{12}' のアルキル基は、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

30

【0056】

アルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0057】

Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

40

【0058】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (pI) ~ (pVI) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0059】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II - A) あるいは (II - B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

【0060】

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

50

【0061】

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記 - C (= O) - X - A ' - R₁₇' に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z ' の置換基として含まれてもよい。

【0062】

酸分解性基の構造としては、 - C (= O) - X₁ - R₀ で表される。

式中、R₀ としては、t - ブチル基、t - アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1 - エトキシエチル基、1 - ブトキシエチル基、1 - イソブトキシエチル基、1 - シクロヘキシロキシエチル基等の1 - アルコキシエチル基、1 - メトキシメチル基、1 - エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3 - オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、10
テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3 - オキソシクロヘキシルエステル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X₁は、上記 X と同義である。

【0063】

上記 R₁₃' ~ R₁₆' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0064】

上記 R₅、R₆、R₁₃' ~ R₁₆'、R₂₁' ~ R₃₀' におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、20
イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基である。

【0065】

上記 R₅、R₆、R₁₃' ~ R₁₆' における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

【0066】

上記 R₁₃' ~ R₁₆' のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数 5 ~ 12 の環が挙げられる。

【0067】

上記 R₁₇' におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【0068】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0069】

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0070】

上記 A ' の2価の連結基としては、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位に含有することができる。

【 0 0 7 2 】

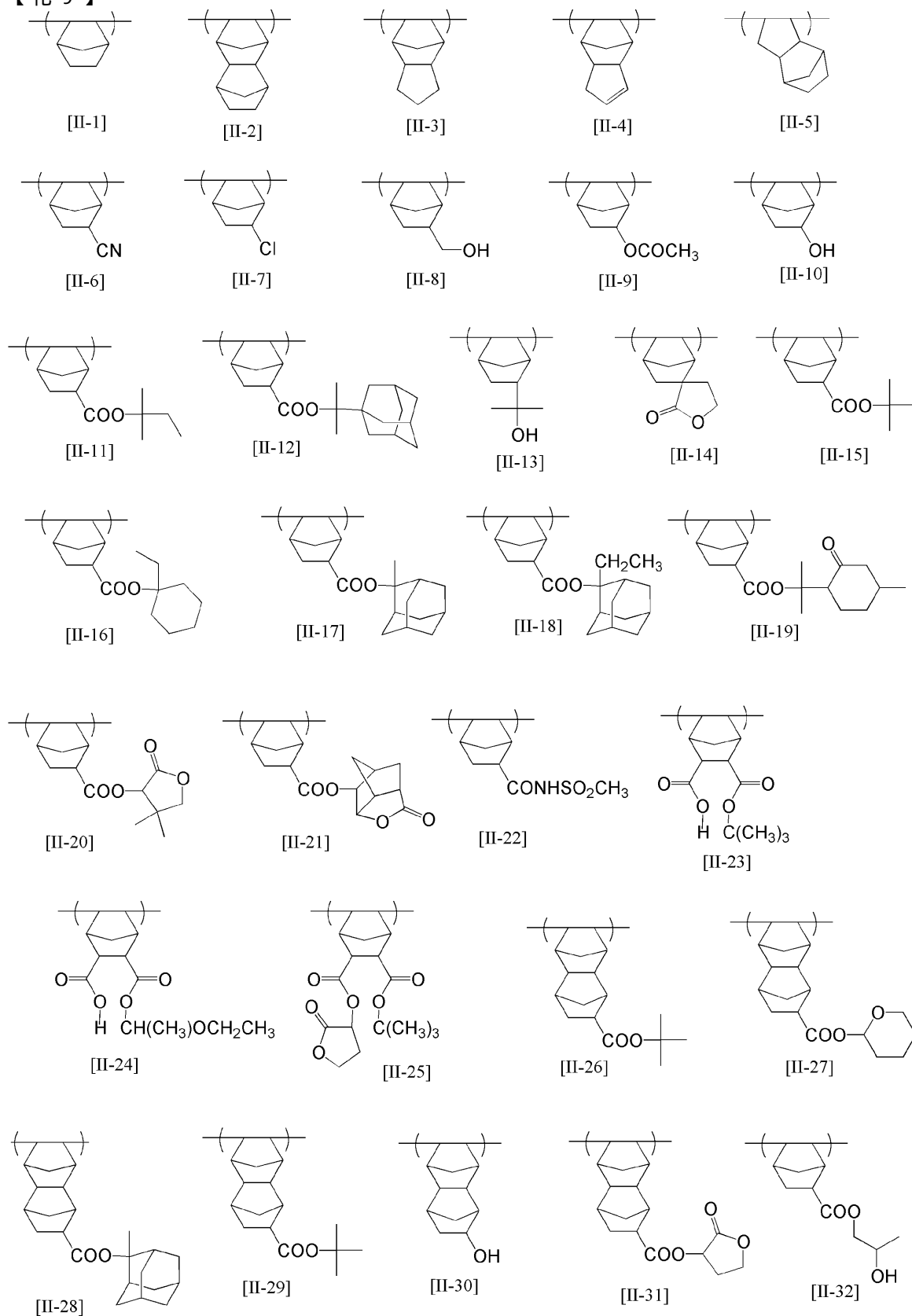
上記一般式 (II - A) あるいは一般式 (II - B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (II-AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

【 0 0 7 3 】

上記一般式 (II - A) あるいは一般式 (II - B) で表される繰り返し単位の実例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 7 4 】

【化 9】



10

20

30

40

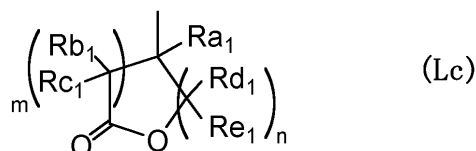
【 0 0 7 5 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、より好ましくは下記一般式 (L c) 又は下記一般式 (I I I - 1) ~ (I I I - 5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することであり、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

【 0 0 7 6 】

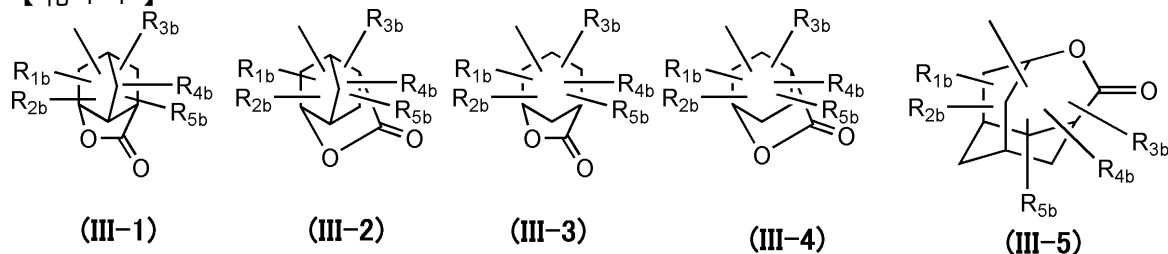
50

【化 1 0】



【 0 0 7 7】

【化 1 1】



10

【 0 0 7 8】

一般式 (Lc) 中、 R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , R_{e1} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 m , n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

20

【 0 0 7 9】

一般式 (III-1) ~ (III-5) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 0 8 0】

一般式 (Lc) に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式 (III-1) ~ (III-5) に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

30

【 0 0 8 1】

好ましい置換基として、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

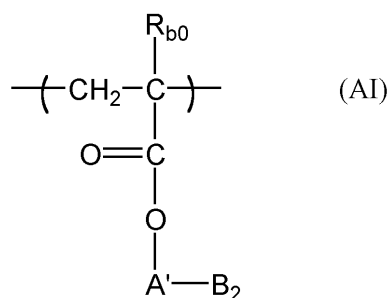
【 0 0 8 2】

一般式 (Lc) 又は一般式 (III-1) ~ (III-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13'}$ ~ $R_{16'}$ のうち少なくとも 1 つが一般式 (Lc) 又は一般式 (III-1) ~ (III-5) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅ の R₅ が一般式 (Lc) 又は一般式 (III-1) ~ (III-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

40

【 0 0 8 3】

【化 1 2】



10

【0084】

一般式 (AI) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (III - 1) ~ (III - 5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

【0085】

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

20

【0086】

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

【0087】

B_2 は、一般式 (Lc) 又は一般式 (III - 1) ~ (III - 5) のうちのいずれかで示される基を表す。

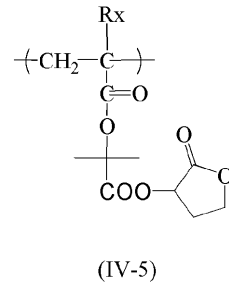
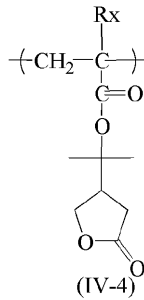
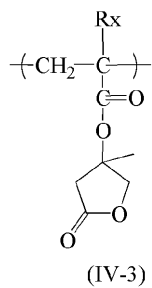
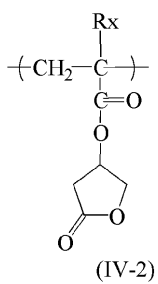
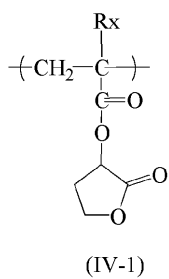
【0088】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

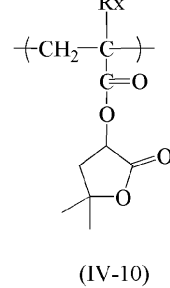
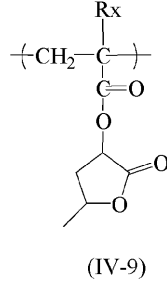
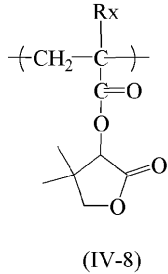
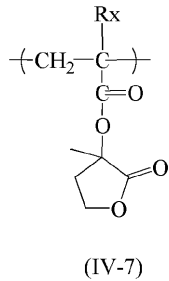
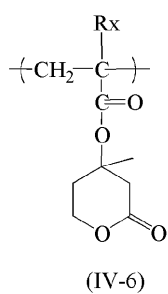
【0089】

30

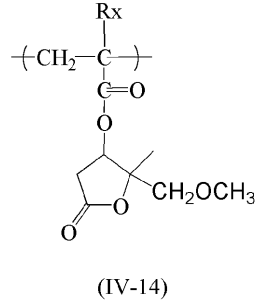
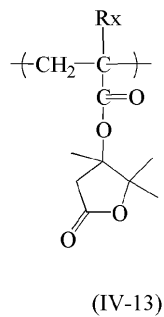
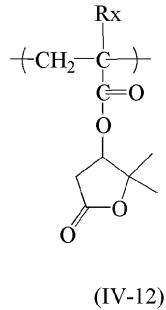
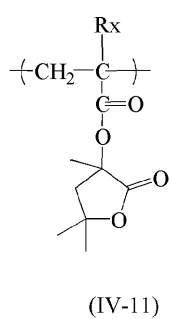
【化 1 3】

(式中 R_x は H、C H₃ 又は C F₃)

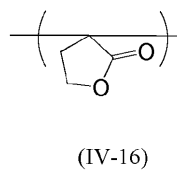
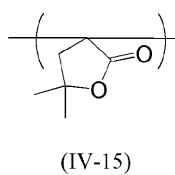
10



20

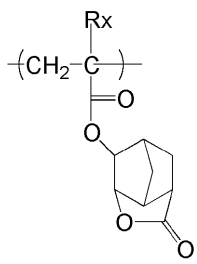


30

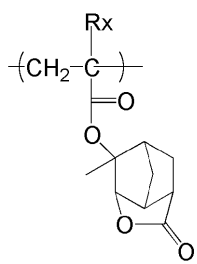


【 0 0 9 0 】

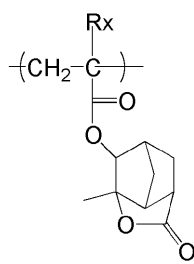
【化 1 4】

(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)

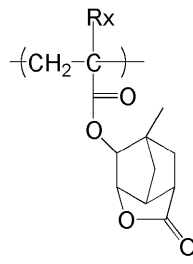
(Ib-1)



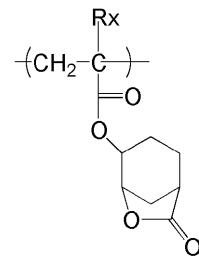
(Ib-2)



(Ib-3)

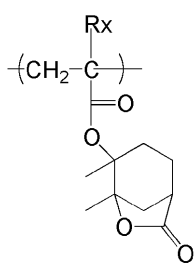


(Ib-4)

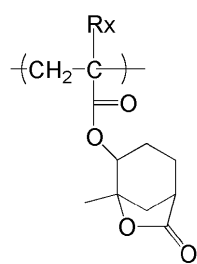


(Ib-5)

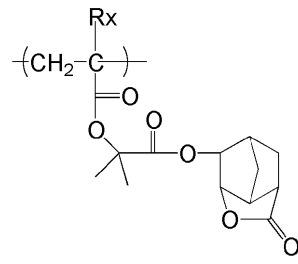
10



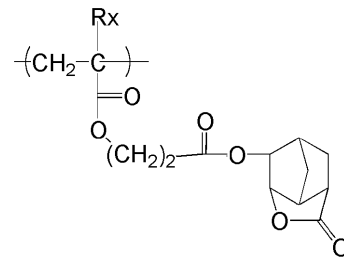
(Ib-6)



(Ib-7)

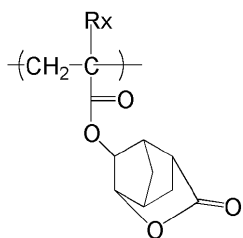


(Ib-8)

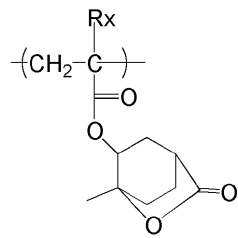


(Ib-9)

20



(Ib-10)

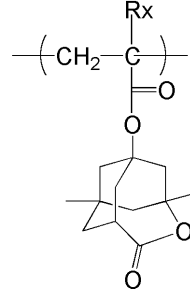
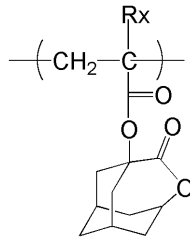
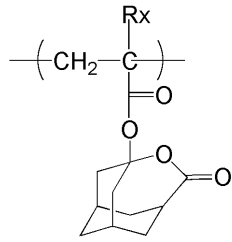
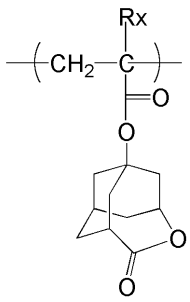


(Ib-11)

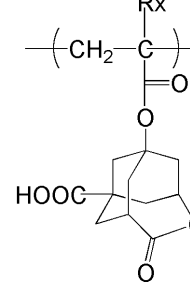
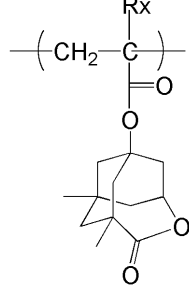
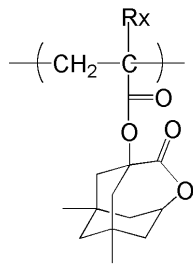
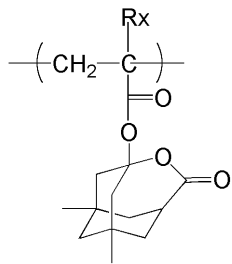
30

【 0 0 9 1 】

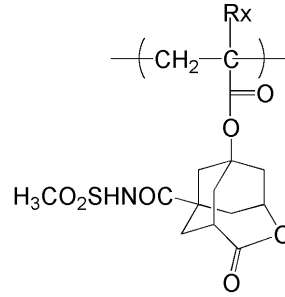
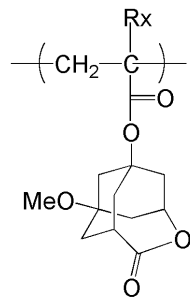
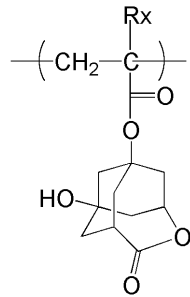
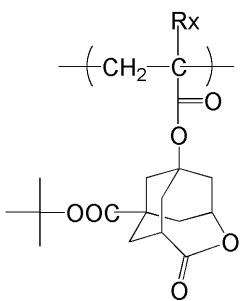
【化 1 5】

(式中R_xはH、C H₃又はCF₃)

10



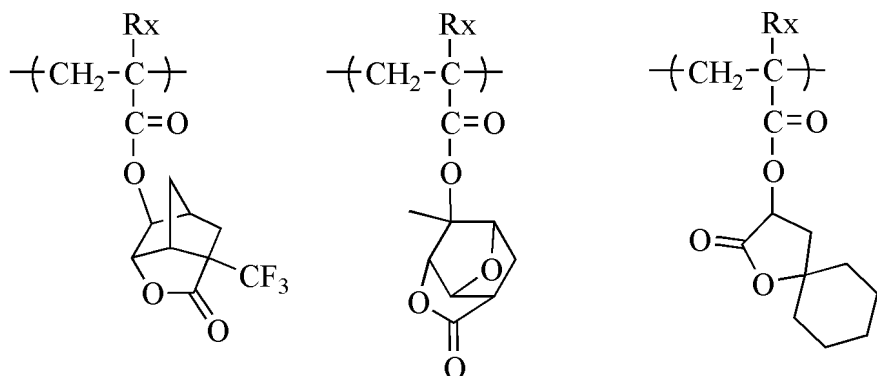
20



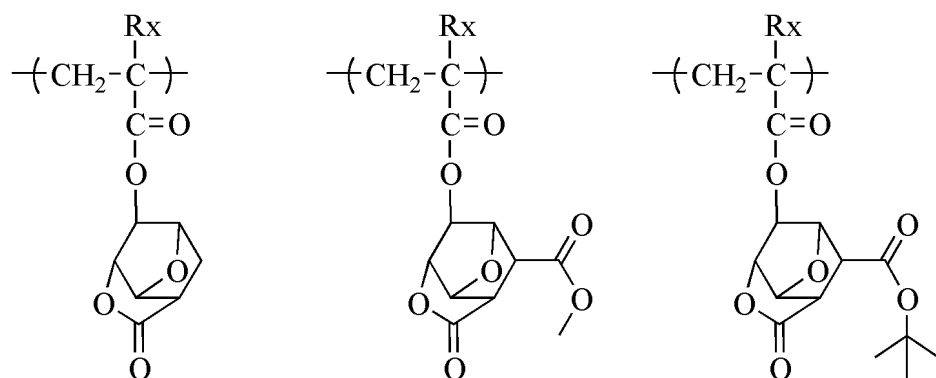
30

【 0 0 9 2 】

【化 1 6】



10



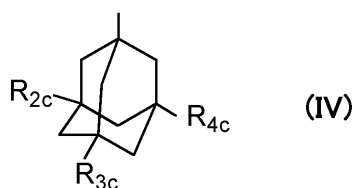
20

【0093】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式（IV）で表される基を有する繰り返し単位を有してもよい。

【0094】

【化 1 7】



(IV)

30

【0095】

一般式（IV）中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0096】

一般式（IV）で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

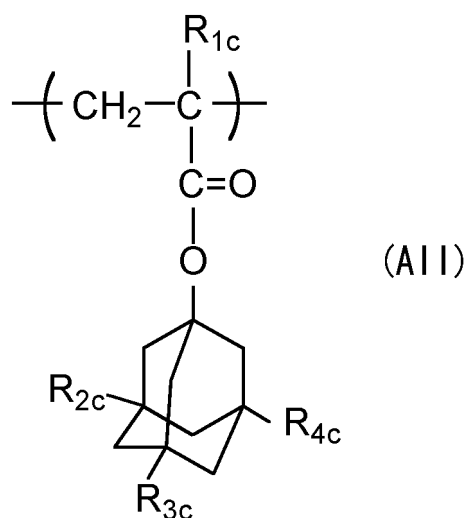
【0097】

一般式（IV）で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式（II-A）又は（II-B）中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式（IV）で表される基を有するもの（例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式（IV）で表される基を表す）、又は下記一般式（AII）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0098】

40

【化 1 8】



10

【0099】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

20

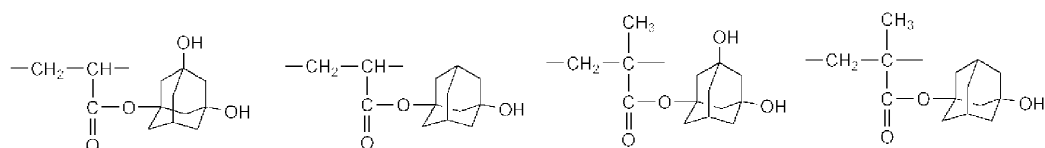
$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0100】

以下に、一般式 (IV) で表される構造を有する繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0101】

【化 1 9】



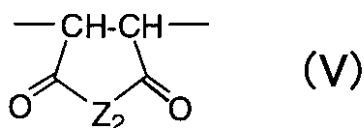
30

【0102】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位を有してもよい。

【0103】

【化 2 0】



40

【0104】

上記一般式 (V) に於いて、 Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 、 R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子) 等で置換されていてもよい。

【0105】

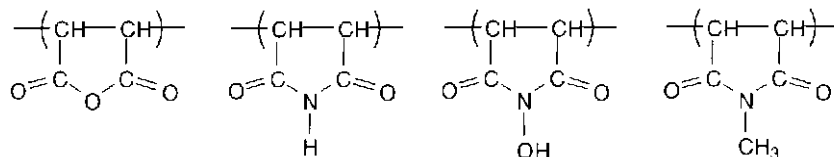
上記一般式 (V) で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、これ

50

らに限定されるものではない。

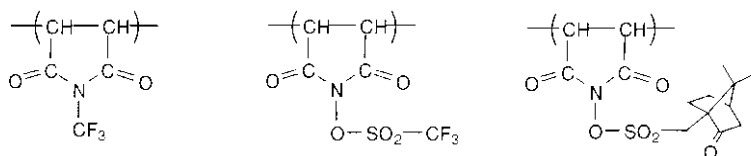
【 0 1 0 6 】

【 化 2 1 】



【 0 1 0 7 】

【 化 2 2 】



10

【 0 1 0 8 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

20

【 0 1 0 9 】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 1 0 】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【 0 1 1 1 】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【 0 1 1 2 】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 1 1 3 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

40

【 0 1 1 4 】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。(1) 上記一般式(p I)~(p V I)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)

【 0 1 1 5 】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し

50

返し構造単位中 10 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 65 モル%、更に好ましくは 25 ~ 60 モル% である。

【0116】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 20 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 24 ~ 65 モル%、更に好ましくは 28 ~ 60 モル% である。

【0117】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% である。

10

【0118】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

【0119】

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

20

【0120】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は通常 20 質量% 以上であり、好ましくは 30 質量% 以上、さらに好ましくは 40 質量% 以上である。反応温度は通常 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。

30

【0121】

上記繰り返し構造単位は、各々 1 種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、本発明において、樹脂は、1 種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0122】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1, 000 ~ 200, 000 であり、更に好ましくは 3000 ~ 200,000 である。重量平均分子量を 1, 000 以上とすることにより、耐熱性、ドライエッチング耐性を向上させることができ、また、重量平均分子量を 200, 000 以下とすることにより、現像性を向上させることができ、且つ、粘度が低くなり製膜性を向上させることができる。

40

【0123】

分子量分布 (Mw / Mn、分散度ともいう) は通常 1 ~ 5 であり、好ましくは 1 ~ 4、更に好ましくは 1 ~ 3 の範囲のものが使用される。解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネス性などの点から分子量分布が 5 以下が好ましい。

【0124】

本発明の液浸露光用化学増幅型レジスト膜において、脂環炭化水素系酸分解性樹脂の配

50

合量は、レジストの全固形分中 40 ~ 99.99 質量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 質量% である。

【0125】

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の液浸露光用レジスト膜に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。)について以下に説明する。

本発明において使用される酸発生剤としては、一般に酸発生剤として使用される化合物の中から選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。 10

【0126】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0127】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3,849,137 号、独国特許第 3914407 号、特開昭 63-26653 号、特開昭 55-164824 号、特開昭 62-69263 号、特開昭 63-146038 号、特開昭 63-163452 号、特開昭 62-153853 号、特開昭 63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。 20

【0128】

さらに米国特許第 3,779,778 号、欧州特許第 126,712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

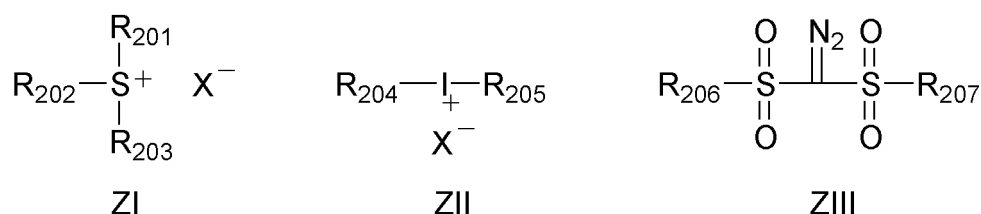
【0129】

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0130】

【化23】

30



【0131】

上記一般式(ZI)において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。 40

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

また、 R_{201} ~ R_{203} のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

【0132】

R_{201} ~ R_{203} の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

【0133】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物(Z1-1) 50

)、(Z1-2)、(Z1-3)における対応する基を挙げることができる。

【0134】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0135】

更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物(Z1-1)、(Z1-2)、及び(Z1-3)を挙げることができる。

【0136】

化合物(Z1-1)は、上記一般式(ZI)の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0137】

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

【0138】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物等を挙げることができる。

【0139】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0140】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1~15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0141】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3~15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0142】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1~15)、シクロアルキル基(例えば、炭素数3~15)、アリール基(例えば炭素数6-から14)、アルコキシ基(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を置換基として有してもよい。好ましい置換基は、炭素数1~12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0143】

X⁻としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

【0144】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経

10

20

30

40

50

時安定性が向上する。

【0145】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0146】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0147】

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基としては、例えば、炭素数1～30のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

10

【0148】

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0149】

上記脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

20

【0150】

このような置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

30

【0151】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族基としては、脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族基と同様のものを挙げることができる。

【0152】

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基と同様のものを挙げることができる。

【0153】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

40

【0154】

上記脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおける脂肪族基、芳香族基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0155】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0156】

50

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0157】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

10

【0158】

X⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸のα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数4~8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有する芳香族スルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

20

【0159】

次に、化合物(Z1-2)について説明する。

化合物(Z1-2)は、一般式(ZI)におけるR₂₀₁~R₂₀₃が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

【0160】

R₂₀₁~R₂₀₃としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。

【0161】

R₂₀₁~R₂₀₃は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

30

【0162】

R₂₀₁~R₂₀₃としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-直鎖又は分岐状オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。

【0163】

R₂₀₁~R₂₀₃としてのシクロアルキル基は、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

40

【0164】

2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。

【0165】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

50

【 0 1 6 6 】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ～ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【 0 1 6 7 】

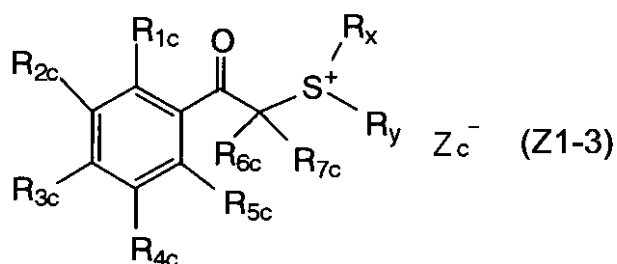
$R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

【 0 1 6 8 】

化合物（Z 1 - 3）とは、以下の一般式（Z 1 - 3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。 10

【 0 1 6 9 】

【化 2 4】



20

【 0 1 7 0 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

【 0 1 7 1 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 30

【 0 1 7 2 】

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【 0 1 7 3 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、炭素数 1 ～ 20 個の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基等を挙げることができる。

【 0 1 7 4 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数 3 ～ 8 個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。 40

【 0 1 7 5 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ～ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数 3 ～ 8 の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

【 0 1 7 6 】

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が 2 50

～ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【 0 1 7 7 】

R_x 及び R_y としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができ、2 - オキソアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【 0 1 7 8 】

2 - オキソアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【 0 1 7 9 】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

【 0 1 8 0 】

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【 0 1 8 1 】

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基である。

【 0 1 8 2 】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【 0 1 8 3 】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

【 0 1 8 4 】

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基) 等を挙げることができる。

【 0 1 8 5 】

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基等を挙げることができる。

【 0 1 8 6 】

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数 1 ～ 15)、シクロアルキル基 (例えば炭素数 3 ～ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 ～ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ～ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【 0 1 8 7 】

X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【 0 1 8 8 】

酸発生剤の内でも好ましい化合物として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 8 9 】

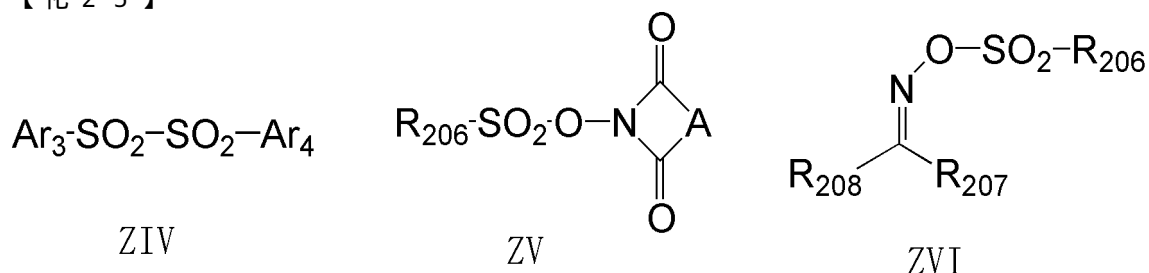
10

20

30

40

【化 2 5】



【0 1 9 0】

10

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

【0 1 9 1】

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基をし、これらは、 $\text{R}_{204} \sim \text{R}_{207}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基と同様である。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0 1 9 2】

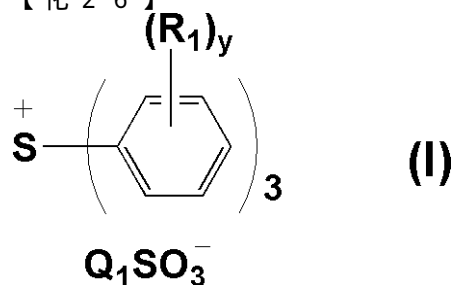
酸発生剤の内より好ましくは、一般式 (ZI) ~ (ZIII) で表される化合物である。

20

【0 1 9 3】

本発明における酸発生剤として特に好ましいのは、下記一般式 (I) で表されるものである。

【化 2 6】



30

【0 1 9 4】

一般式 (I) 中、

R_1 は、アルキル基、脂環炭化水素基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

y は、互いに独立に、0 又は 1 ~ 5 の整数を表す。 y が 2 以上の整数の場合に、2 個以上ある R_1 は、同じでも異なってもよい。

Q_1 は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基又はフッ素化アルキル基で置換されたアリール基を表す。

40

【0 1 9 5】

R_1 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 15 の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

R_1 の脂環炭化水素基としては、たとえば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等があげられる。

Q_1 のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、例えば、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{n-C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、-

50

$n\text{-C}_4\text{F}_9$ 、 $t\text{-C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{-CF}[(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{-C}[(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{-(CF}_2)_4\text{O(CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $n\text{-C}_8\text{F}_{17}$ 、 $n\text{-C}_{11}\text{F}_{23}$ 、 $\text{-(CF}_2)_2\text{O(CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ などがあげられる。

Q_1 のフッ素原子で置換されたアリール基としては、例えば、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 4 - トリフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、4 - フフルオロフェニル基、4 - ウンデカニルオキシ - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル基などがあげられる。

Q_1 のフッ素化アルキル基で置換されたアリール基としては、例えば、3 - トリフルオロメチルフェニル基、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4 - トリフルオロメチルフェニル基、4 - n - ノナフルオロブチルフェニル基などがあげられる。

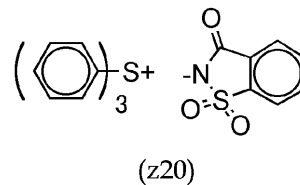
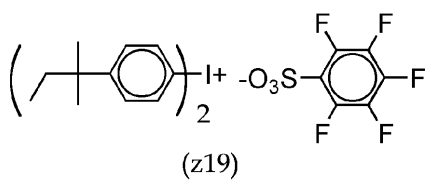
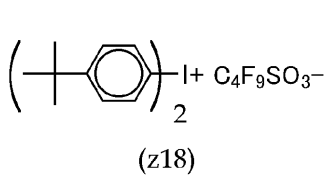
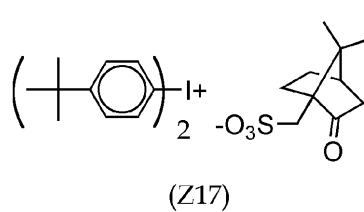
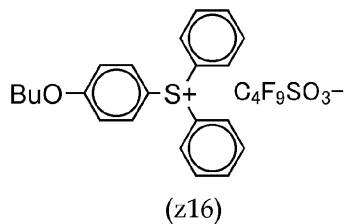
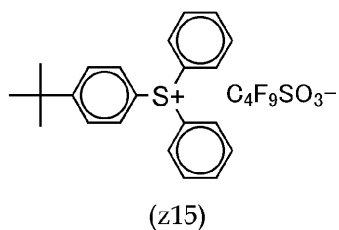
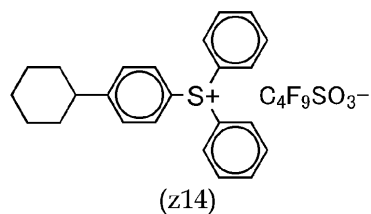
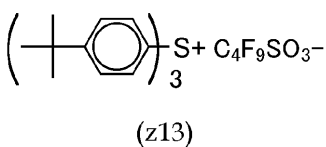
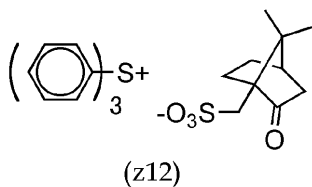
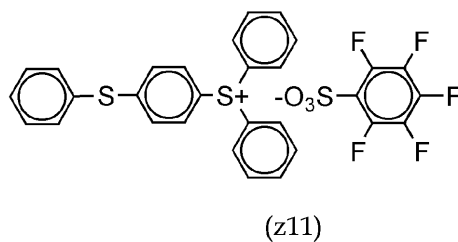
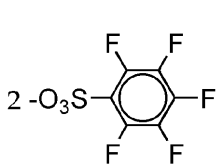
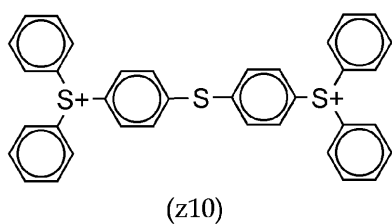
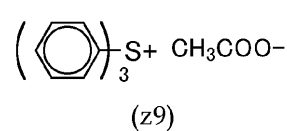
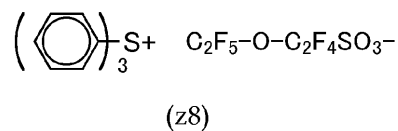
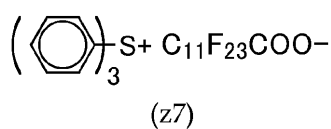
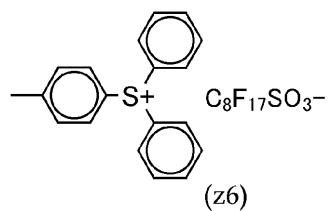
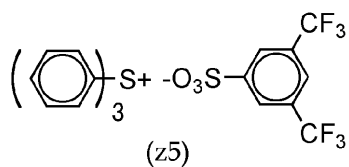
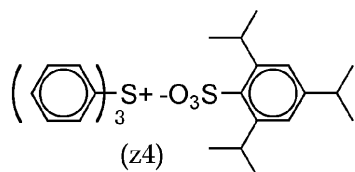
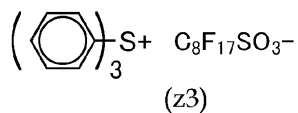
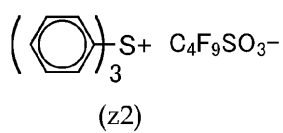
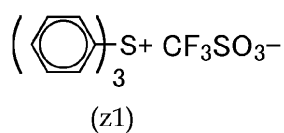
10

【0196】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0197】

【化 2 7】



【 0 1 9 8 】

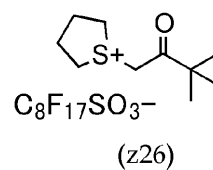
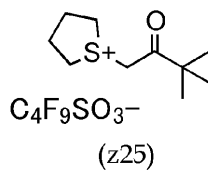
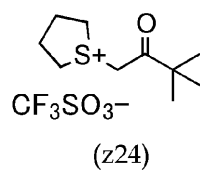
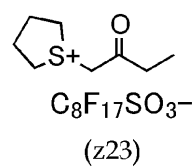
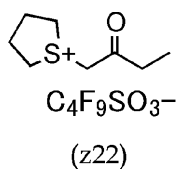
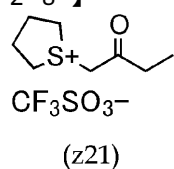
10

20

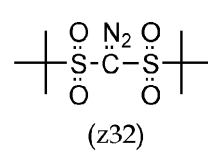
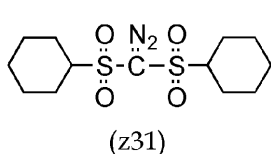
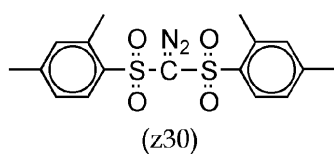
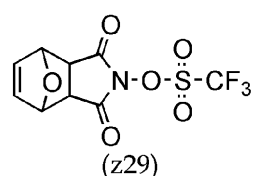
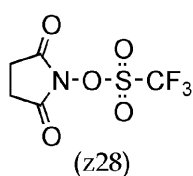
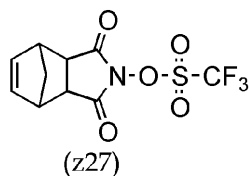
30

40

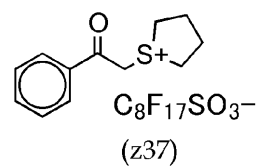
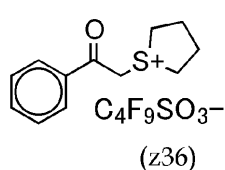
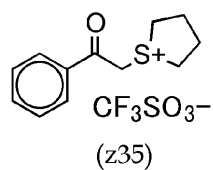
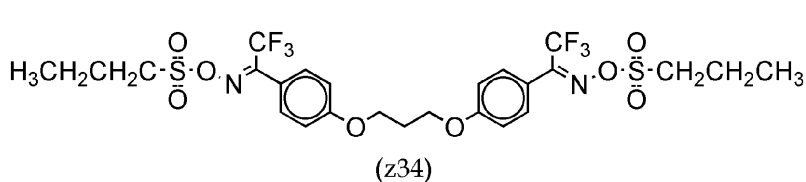
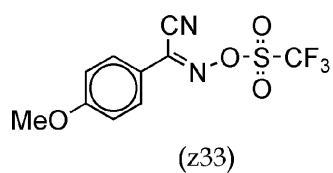
【化 2 8】



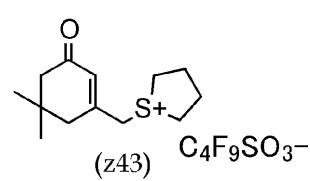
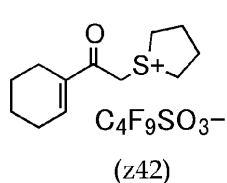
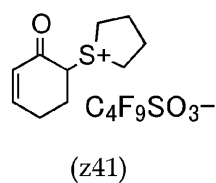
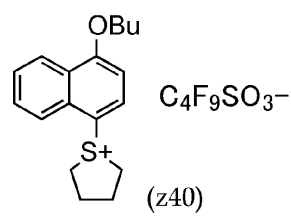
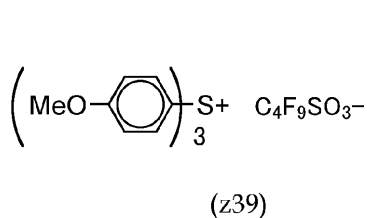
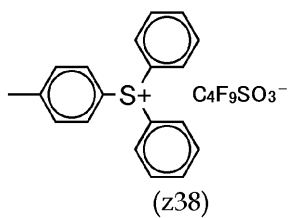
10



20



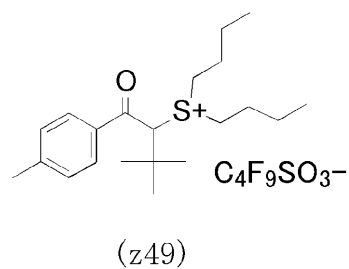
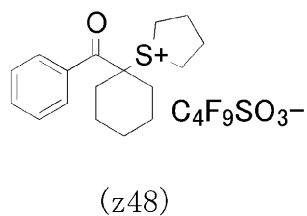
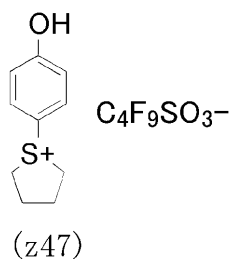
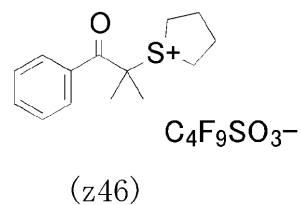
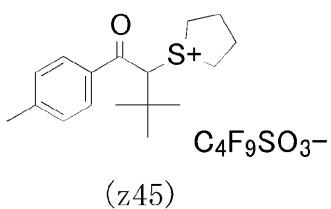
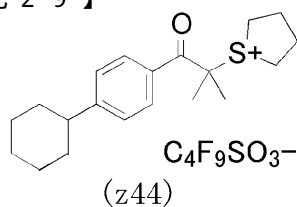
30



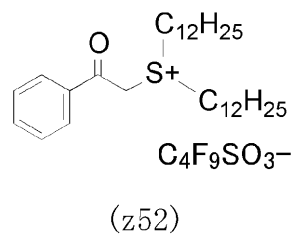
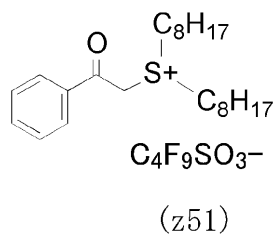
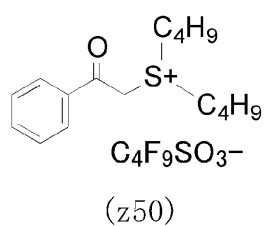
40

【 0 1 9 9 】

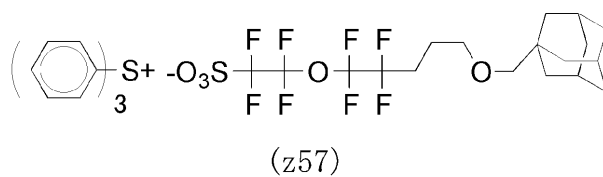
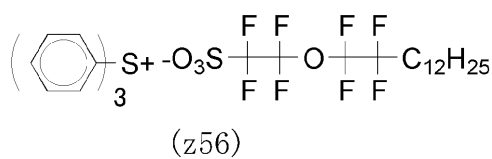
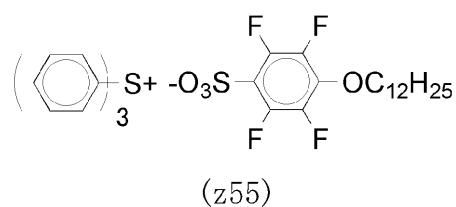
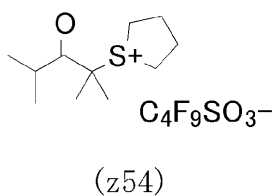
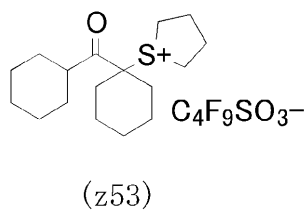
【化 2 9】



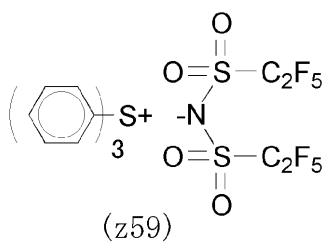
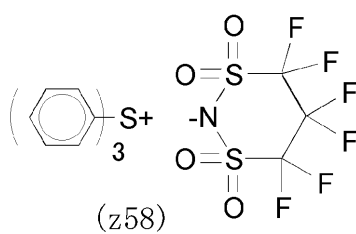
10



20



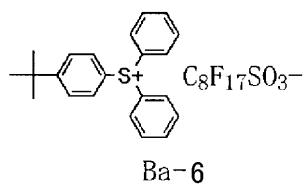
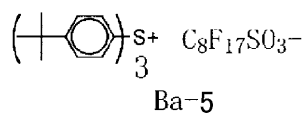
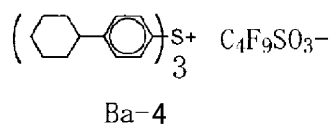
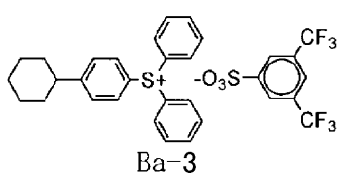
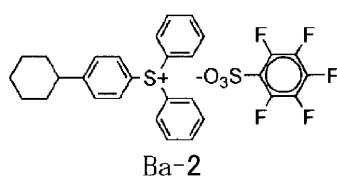
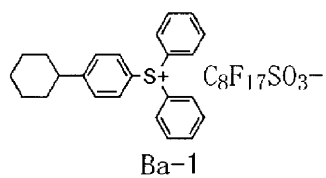
30



【 0 2 0 0 】

40

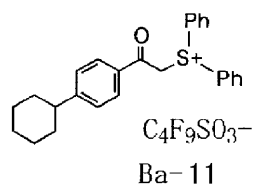
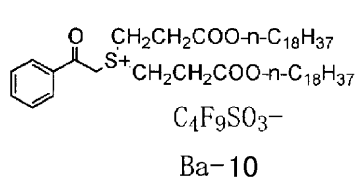
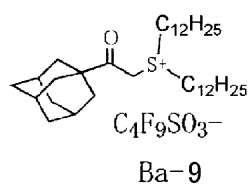
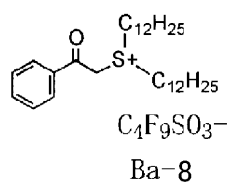
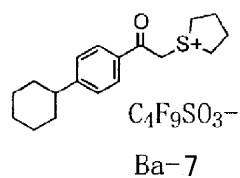
【化 3 0】



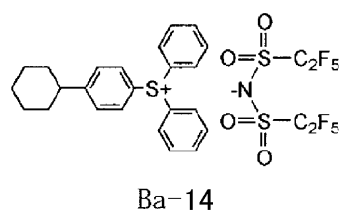
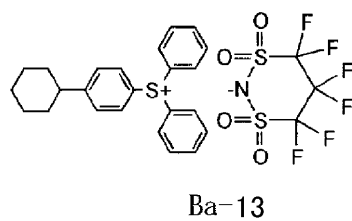
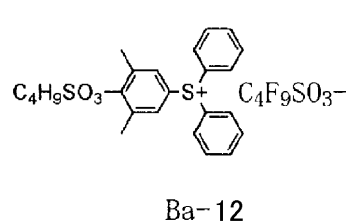
10

【 0 2 0 1】

【化 3 1】

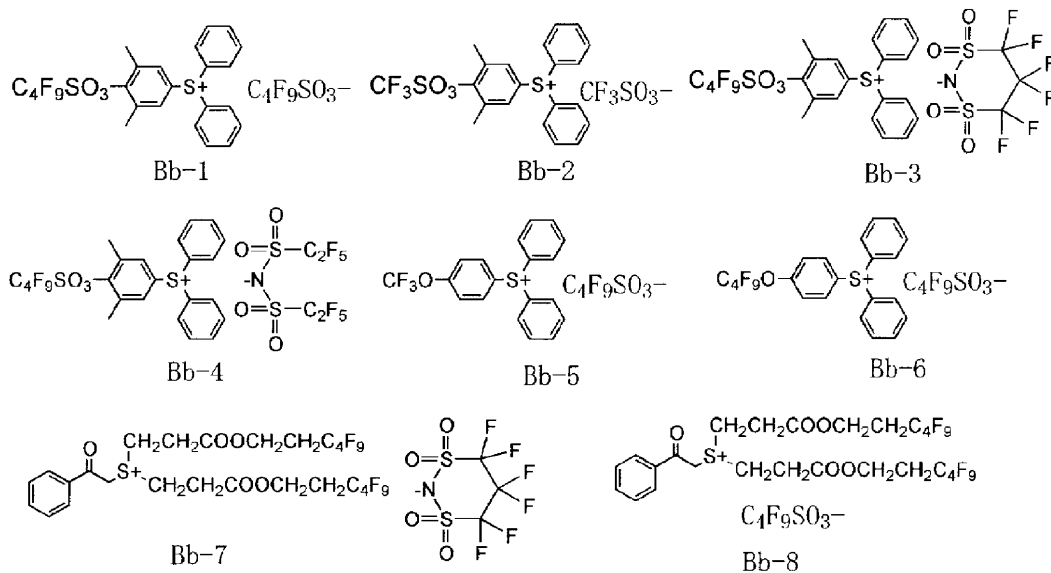


30



【 0 2 0 2】

【化 3 2】

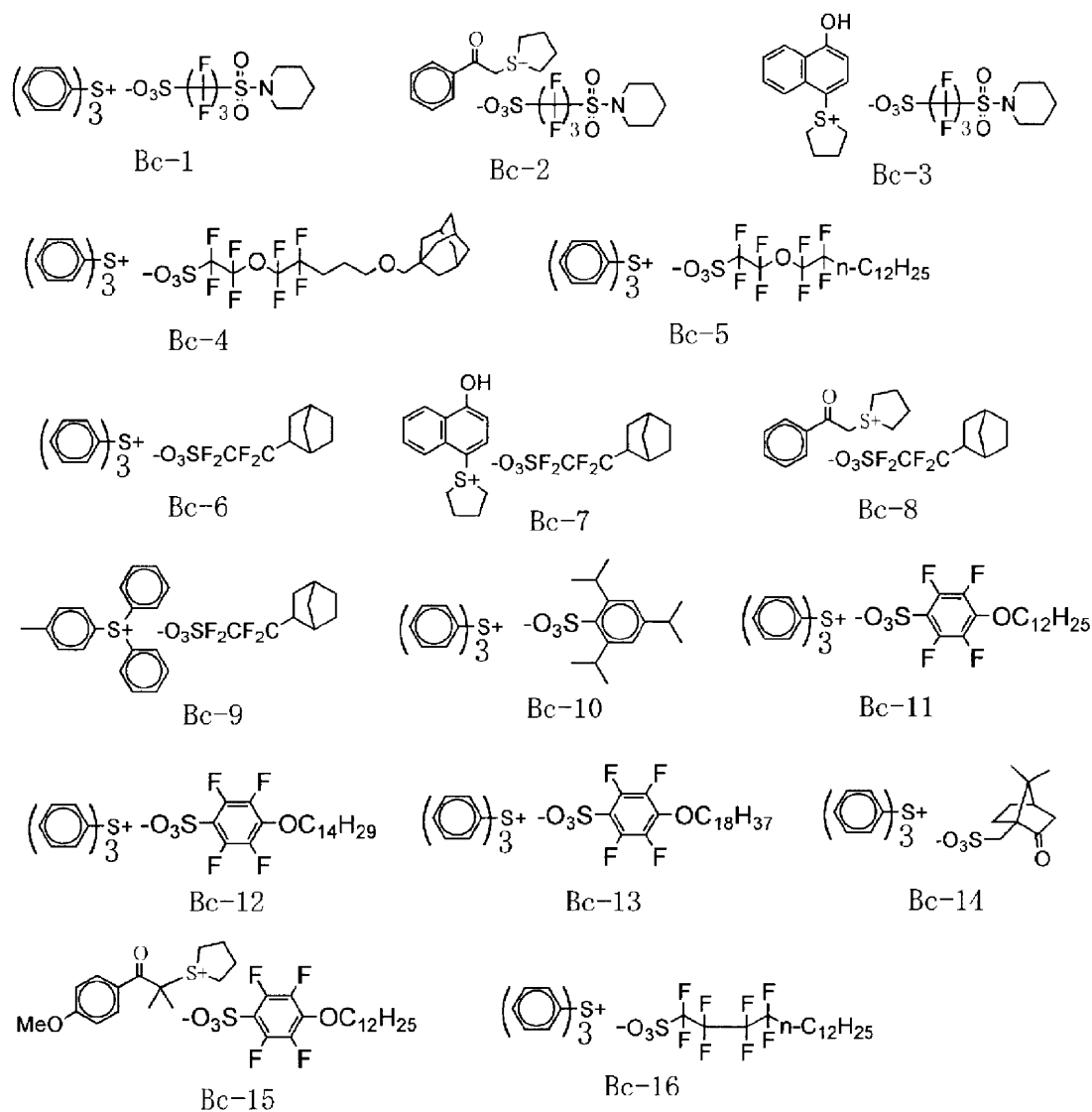


10

【 0 2 0 3】

【化 3 3】

20



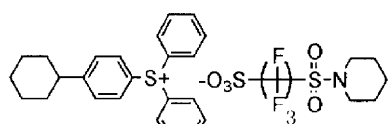
30

40

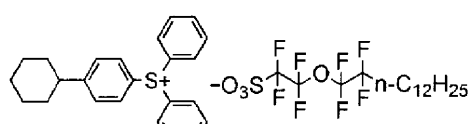
50

【 0 2 0 4 】

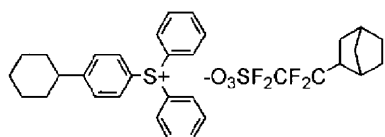
【 化 3 4 】



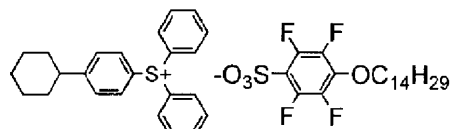
BaBc-1



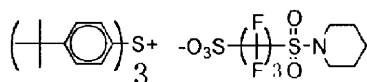
BaBc-2



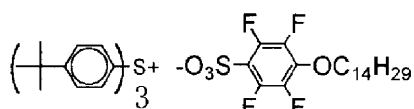
BaBc-3



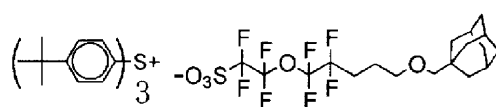
BaBc-4



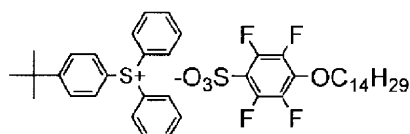
BaBc-5



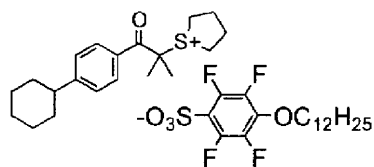
BaBc-6



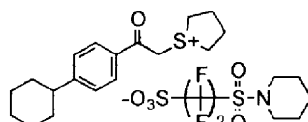
BaBc-7



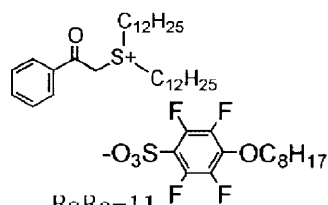
BaBc-8



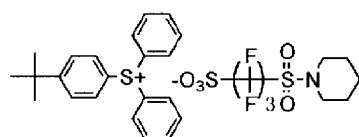
BaBc-9



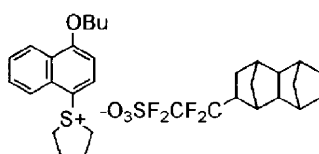
BaBc-10



BaBc-11



BaBc-12



BaBc-13

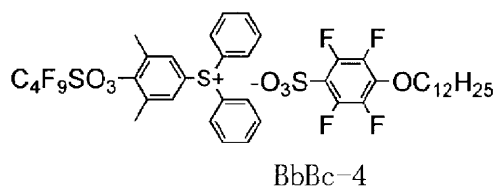
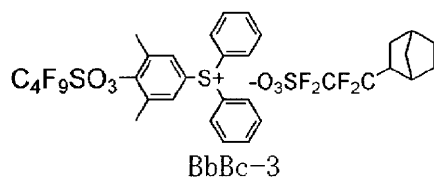
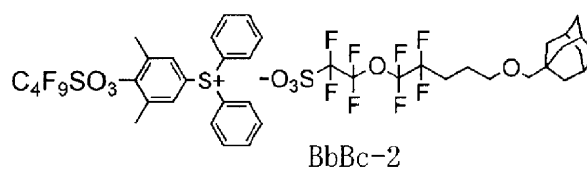
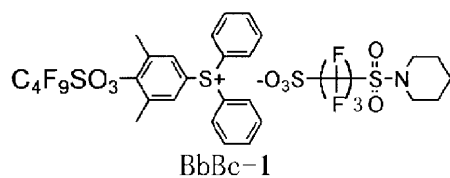
10

20

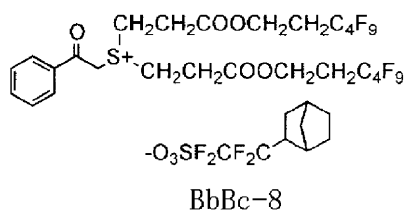
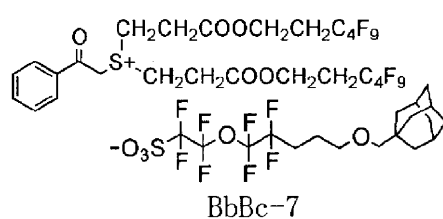
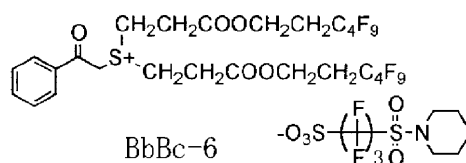
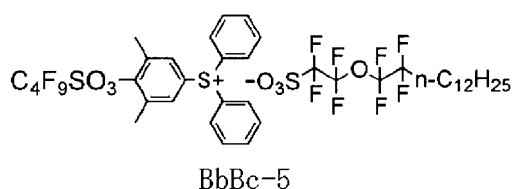
30

【 0 2 0 5 】

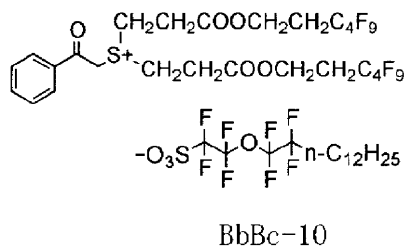
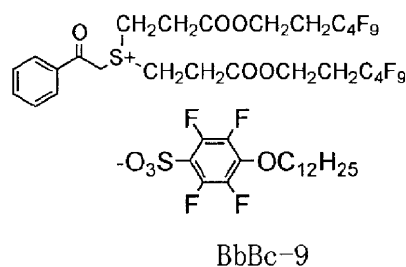
【化 3 5】



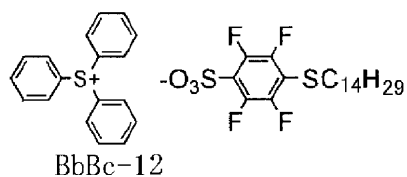
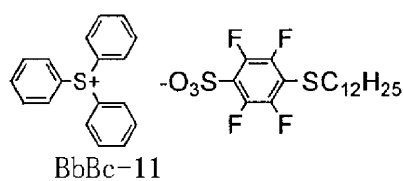
10



20

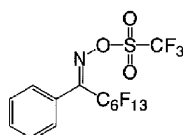


30

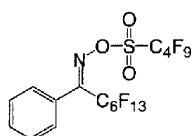


【 0 2 0 6 】

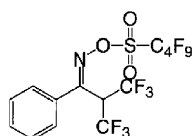
【化 3 6】



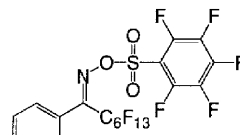
(PAG4-1)



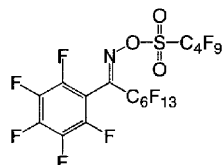
(PAG4-2)



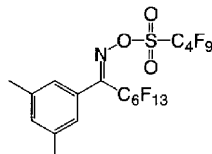
(PAG4-3)



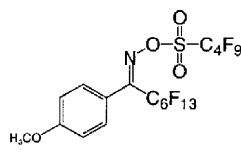
(PAG4-4)



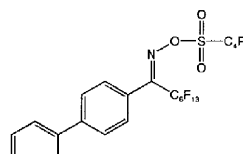
(PAG4-5)



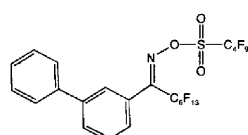
(PAG4-6)



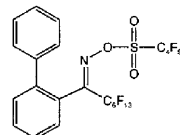
(PAG4-7)



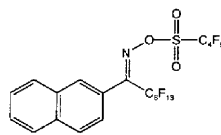
(PAG4-8)



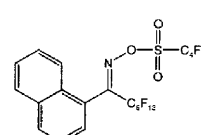
(PAG4-9)



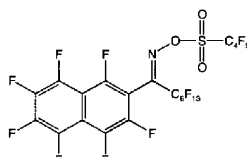
(PAG4-10)



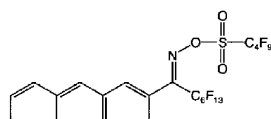
(PAG4-11)



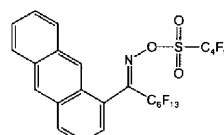
(PAG4-12)



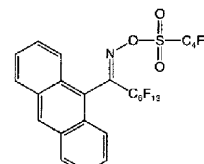
(PAG4-13)



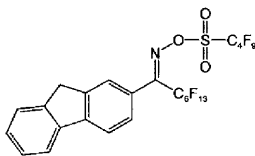
(PAG4-14)



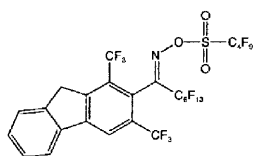
(PAG4-15)



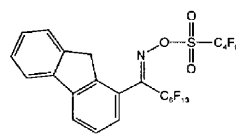
(PAG4-16)



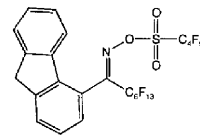
(PAG4-17)



(PAG4-18)



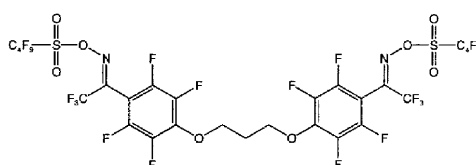
(PAG4-19)



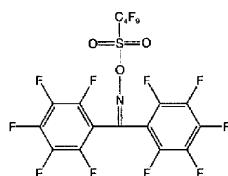
(PAG4-20)



(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)

10

20

30

40

【 0 2 0 7 】

酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

酸発生剤の液浸露光用レジスト組成物中の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【 0 2 0 8 】

50

(C) 有機溶剤

前記各成分を溶解させてレジスト組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数4～10の環状ラクトン、炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等を挙げることができる。

【0209】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

10

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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を好ましく挙げられる。

【0210】

20

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エ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を好ましく挙げられる。

【0211】

炭素数4～10の環状ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

30

【0212】

炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,2-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

40

【0213】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エ

50

トキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、酢酸 - 3 - メトキシ - 3 - メチルブチル、酢酸 - 1 - メトキシ - 2 - プロピルが好ましく挙げられる。

ビルビン酸アルキルとしては、例えば、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点 130 以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノ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、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0214】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、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、プロピレングリコール、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、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0215】

(D) 塩基性化合物

本発明の液浸露光用レジスト膜は、更に、塩基性化合物を含有することが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、含窒素塩基性化合物、塩基性アンモニウム塩、塩基性スルホニウム塩、塩基性ヨードニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

【0216】

塩基性化合物は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような塩基性化合物を配合することにより、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し得られる液浸露光用レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

【0217】

含窒素塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素

10

20

30

40

50

化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、シアノ基を有する含窒素化合物等が挙げられる。

【0218】

脂肪族アミン類として、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0219】

芳香族アミン類及び複素環アミン類としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*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、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナ

ントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0220】

カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示される。

【0221】

スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0222】

水酸基を有する含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0223】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0224】

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0225】

シアノ基を有する含窒素化合物としては、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)

10

20

30

40

50

ル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミル
 オキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) -
 N - テトラヒドロフルフリル - 3 - アミノプロピオニトリル、N, N - ビス(2 - シア
 ノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N -
 ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - アセトキシエ
 チル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセト
 ニトリル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N - ビス[
 2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2
 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒ
 ドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N
 - シアノメチル - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロ
 キシエチル)アミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメチ
 ル)アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル)アミ
 ノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリ
 ル、N - シアノメチル - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル
 、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル
 、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル)アミノアセトニトリル
 、N - シアノメチル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル
 、N, N - ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1 - ピロリジンプロピオニトリ
 ル、1 - ピペリジンプロピオニトリル、4 - モルホリンプロピオニトリル、1 - ピ
 ロリジンアセトニトリル、1 - ピペリジンアセトニトリル、4 - モルホリンアセトニトリ
 ル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチ
 ル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) -
 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3
 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノ
 プロピオン酸シアノメチル、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - ア
 ミノプロピオン酸シアノメチル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)
 、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)
)、N, N - ビス(2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチ
 ル)、N, N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シア
 ノエチル)、N, N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シア
 ノエチル)、N, N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオン
 酸(2 - シアノエチル)、1 - ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピペリジンプ
 ロピオン酸シアノメチル、4 - モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1 - ピロリジンプ
 ロピオン酸(2 - シアノエチル)、1 - ピペリジンプロピオン酸(2 - シアノエチル)、
 4 - モルホリンプロピオン酸(2 - シアノエチル)が例示される。

10

20

30

40

50

【0226】

含窒素塩基性化合物として、好ましくは、1, 5 - ジアザピシクロ[4.3.0] - 5
 - ノネン、1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、1, 4 - ジアザピ
 シクロ[2.2.2]オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、1 - ナフチルアミン、ピ
 ペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリ
 ジン類、アニリン類、ヒドロキシアニリン類、4, 4' - ジアミノジフェニルエ
 ーテル、ピリジニウム p - トルエンスルホナート、2, 4, 6 - トリメチルピリジニウム
 p - トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p - トルエンスルホナート、テト
 ラブチルアンモニウムラクトート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチル
 アミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - i - オクチルアミン、トリス(エチルヘキシ
 ル)アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、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、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、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、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、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2 - ジエチルアミノエチル)エーテル、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、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)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、ナフチルアミン、2, 6 - ジイソプロピルアニリン等の芳香族アミン類、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2 - ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、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 - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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 - メチ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、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、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 - n - ブチルチオウレア、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、ベンズイミダゾール、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、2 - 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、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類、ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類、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、ピペリジン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、1, 4 - ジメチルピペラジン等を挙げることができる。

【0227】

これらの中でも、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、1 - ナフチルアミン、ピペリジン、4 - ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン、ヘキサメチレントトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、

トリ - n - オクチルアミン、トリス（エチルヘキシル）アミン、トリドデシルアミン、N , N - ジ - ヒドロキシエチルアニリン、N - ヒドロキシエチル - N - エチルアニリン等の含窒素塩基性化合物が特に好ましい。

【0228】

本発明の液浸露光用レジスト膜は、塩基性化合物として、更に、塩基性アンモニウム塩を使用することができる。塩基性アンモニウム塩の具体例としては、下記に示す化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

具体的には、アンモニウムヒドロキシド、アンモニウムトリフレート、アンモニウムペンタフレート、アンモニウムヘプタフレート、アンモニウムノナフレート、アンモニウムウンデカフレート、アンモニウムトリデカフレート、アンモニウムペンタデカフレート、アンモニウムメチルカルボキシレート、アンモニウムエチルカルボキシレート、アンモニウムプロピルカルボキシレート、アンモニウムブチルカルボキシレート、アンモニウムヘプチルカルボキシレート、アンモニウムヘキシルカルボキシレート、アンモニウムオクチルカルボキシレート、アンモニウムノニルカルボキシレート、アンモニウムデシルカルボキシレート、アンモニウムウンデシルカルボキシレート、アンモニウムドデカデシルカルボキシレート、アンモニウムトリデシルカルボキシレート、アンモニウムテトラデシルカルボキシレート、アンモニウムペンタデシルカルボキシレート、アンモニウムヘキサデシルカルボキシレート、アンモニウムヘプタデシルカルボキシレート、アンモニウムオクタデシルカルボキシレート等が挙げられる。

【0229】

上記でアンモニウムヒドロキシドとしては、具体的には、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘプチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリオクチルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、ジデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラキスデシルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリドデシルメチルアンモニウムヒドロキシド、ミリスチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジテトラデシルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、（2 - クロロエチル） - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（2 - ブロモエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（3 - ブロモプロピル） - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（3 - ブロモプロピル）トリエチルアンモニウムヒドロキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、（R） - （+） - （3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（S） - （-） - （3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル） - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル） - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（2 - アミノエチル） - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサメチルアンモニウムヒドロキシド、デカメチルアンモニウムヒドロキシド、1 - アゾニアプロペランヒドロキシド、ペトロニウムヒドロキシド、2 - クロロ - 1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリニウムヒドロキシド、3 - エチル - 2 - メチル - 2 - チアゾリニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0230】

塩基性化合物は、単独或いは2種以上用いることができ、2種以上用いることがより好ましい。

塩基性化合物の使用量は、総量として、液浸露光用レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.01 ~ 5質量%である。

【0231】

10

20

30

40

50

(E) 界面活性剤

本発明の液浸露光用レジスト膜は、更に(E)界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0232】

本発明の液浸露光用レジスト膜が上記(E)界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0233】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0234】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレー

ト)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体などを挙げることができる。

【0235】

また、本発明では、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

10

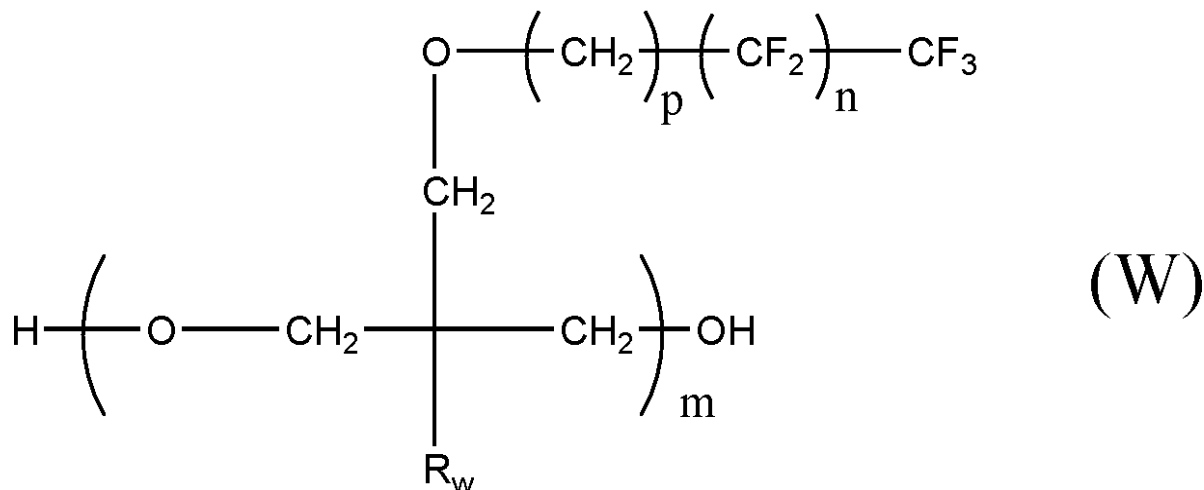
【0236】

本発明では、下記一般式(W)で表される界面活性剤を用いることも出来る。

20

【0237】

【化37】



30

【0238】

一般式(W)に於いて、

R_w は、水素原子又はアルキル基を表す。

m は、1～30の整数を表す。

n は、0～3の整数を表す。

p は、0～5の整数を表す。

40

【0239】

R_w におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができ、メチル基、エチル基、プロピル基であることがより好ましい。

【0240】

一般式(W)に於いて、 m が1～25の整数であり、 n が0～2の整数であり、 p が0～3の整数であることがより好ましい。

50

【0241】

一般式(W)で表される界面活性剤の好ましい具体例として、例えば、市販品であるPF636(一般式(W)において $n=0$ 、 $m=6$ 、 $p=1$ 、 R_1 =メチル基)、PF6320($n=0$ 、 $m=20$ 、 $p=1$ 、 R_1 =メチル基)、PF656(一般式(W)において $n=1$ 、 $m=6$ 、 $p=1$ 、 R_1 =メチル基)、PF6520(一般式(W)において $n=1$ 、 $m=20$ 、 $p=1$ 、 R_1 =メチル基)(以上、OMNOVA社製)等を挙げることができる。

【0242】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

10

【0243】

(E)界面活性剤の使用量は、液浸露光用レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.1~3質量%である。

【0244】

(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物

本発明の液浸露光用レジスト膜は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「溶解阻止剤」ともいう)を含有することが好ましい。

溶解阻止剤としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記(A)成分の樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

20

本発明における溶解阻止剤の分子量は、3000以下であり、好ましくは300~3000、更に好ましくは500~2500である。

【0245】

溶解阻止剤の添加量は、液浸露光用レジスト組成物の全固形分に対し、好ましくは1~30質量%であり、より好ましくは2~20質量%である。

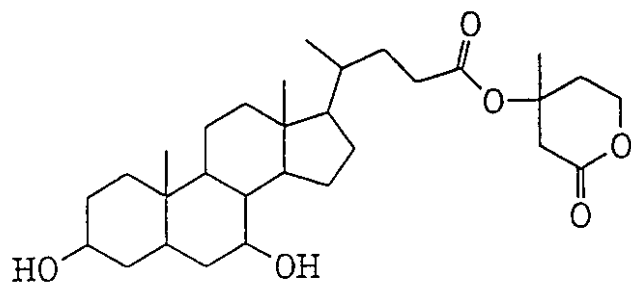
【0246】

以下に溶解阻止剤の具体例を示すが、これらに限定されない。

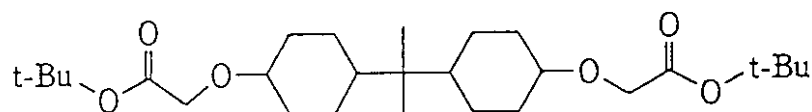
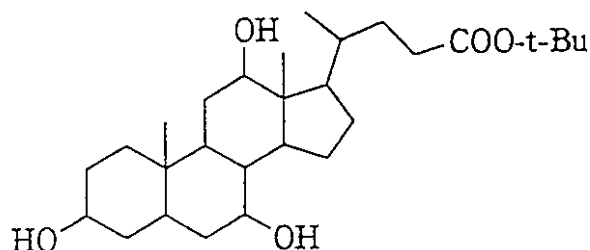
30

【0247】

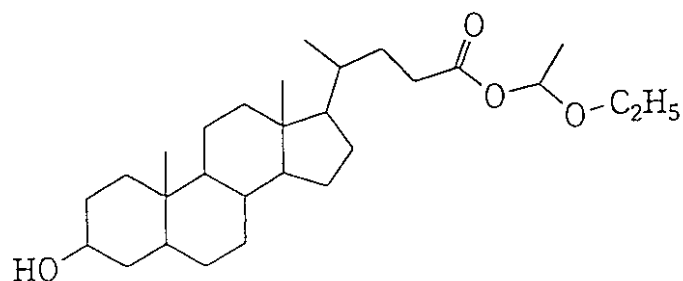
【化 3 8】



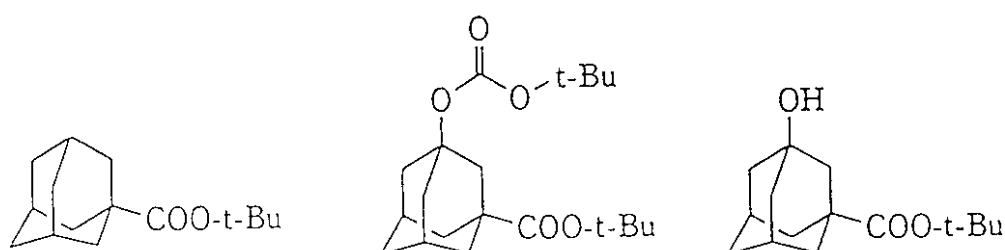
10



20



30



【 0 2 4 8】

40

(G) アルカリ可溶性樹脂

本発明の液浸露光用レジスト膜は、更に、アルカリ現像液に可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量 1000 ~ 20000 程度のノボラック樹脂類、分子量 3000 ~ 50000 程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは 250 nm 以下の光に対して吸収が大きいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の 30 質量% 以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として有する樹脂も用いることができる。カルボキシル基を有する樹脂中にはドライエッチング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水

50

素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシ基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

このようなアルカリ可溶性樹脂の添加量は、酸分解性樹脂を含めた樹脂の総量に対して、通常30質量%以下である。

【0249】

(H)カルボン酸オニウム塩

本発明の液浸露光用レジスト膜は、カルボン酸オニウム塩を含有してもよい。

本発明におけるカルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、(H)カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明のカルボン酸オニウム塩は、カルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1~30の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

10

【0250】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

20

【0251】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

【0252】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、0.1~20質量%が適当であり、好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

30

【0253】

その他の添加剤

本発明の液浸露光用レジスト膜には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物(例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物)等を含有させることができる。

【0254】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

40

カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0255】

(製膜)

本発明のレジスト膜は、上記の成分を溶剤に溶解し、フィルターで濾過してレジスト組成物を調製した後、所定の支持体上に塗布し、加熱することによって形成させる。

すなわち、上記レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗

50

布し、加熱してレジスト膜を形成する。

【0256】

加熱処理は、90 ~ 130、50 ~ 90秒間の条件下で行うことが好ましい。より好ましくは、105 ~ 130、60秒 ~ 90秒間である。

【0257】

レジスト膜の膜厚は、50nm ~ 200nmであることが好ましい。90nm ~ 200nmとすることがより好ましく、100nm ~ 200nmとすることが特に好ましい。

【0258】

上記加熱処理後であって、かつ露光前におけるレジスト膜中に残留する溶剂量は、レジスト膜に対して1.00 ~ 5.00体積%であり、好ましくは1.50体積% ~ 4.50体積%、より好ましくは2.00体積% ~ 4.00体積%である。 10

【0259】

レジスト膜中に残留する溶剂量は、例えば、次の様に測定することができる。

シリコンウエハー上に、レジスト組成物をスピンコーターで塗布し、115で90秒間加熱し、膜厚200nmのレジスト膜を形成させる。このレジスト膜中、面積405cm²を2-フェニルエチルアルコールで抽出する。膜厚が異なる時は、体積(200nm × 405cm²)に相当する面積を算出し、抽出する。抽出は、レジスト膜形成時から2時間以内に行うことが好ましい。

抽出した溶液中、マイクロシリンジを使用して1.0μlを取り出し、ガスクロマトグラフィで溶液中の成分を分離する(島津製作所製GC-9A使用)。この時のガスクロマトグラフィの条件は、インジェクション温度250、カラム温度100、流速をそれぞれ、キャリアー2.0kg/cm²、エア0.5kg/cm²、ハイドロゲン0.5kg/cm²、プライマリー6.0kg/cm²とする。 20

この結果、例を挙げると、リテンションタイムはそれぞれ、プロピレングリコールモノメチルエーテルが0.758分、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが1.825分、シクロヘキサノンが2.157分、2-フェニルエチルアルコールが4分以降と分離できる。

同時に、各溶剤毎に検量線を作成する。検量線は、2-フェニルエチルアルコールに目的の溶剤をそれぞれ異なる量を加えたサンプルを数点準備し、そのサンプル毎に得られた結果をプロットすることにより得ることができる。 30

目的の溶剤に相当するピークの面積を記録し、対応する検量線に照らし合わせることで、レジスト膜の体積に対する残留溶剤の体積比率(体積%)を算出する。これを残留溶剂量とする。レジスト組成物に複数の溶剤を使用した場合は、各溶剤につき残留溶剂量を算出し、それらを合計する。

【0260】

本発明に於いては、レジスト組成物に使用する溶剤の種類を適宜に選択したり、レジスト組成物の固形分濃度を適宜に調整したり、加熱処理条件を適宜に選択することにより、レジスト膜の膜厚及びレジスト膜中に残留する溶剂量を上記範囲に調整することができる。

【0261】

レジスト膜形成後、スピンまたはベークにより塗布されたレジストを乾燥し、レジスト膜を形成後、パターン形成のためマスクなどを通し、液浸水を介して露光(液浸露光)する。たとえば、レジスト膜と光学レンズの間を液浸液で満たした状態で露光する。露光量は適宜設定できるが、通常1 ~ 100mJ/cm²である。露光後、好ましくはスピンまたはノックベークを行い、現像、リンスを行い、良好なパターンを得る。ベーク温度は、通常30 ~ 300である。前述したPEDの点から、露光からベーク工程までの時間は短いほうがよい。 40

ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線等が挙げら 50

れる。

尚、レジストを液浸露光に適用したときに見られる性能上の変化は、レジスト膜表面が液浸液に接触していることに由来すると考えられる。

【0262】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0263】

本発明の液浸露光用レジストによるレジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジストへの浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジストの現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、レジストとの非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が解像力が向上する。露光光源が、ArFエキシマレーザー（波長：193nm）の場合においては、液浸液として水を用いることが好ましいため、ArF液浸露光用トップコートは、水の屈折率（1.44）に近いことが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0264】

現像工程では、現像液を次のように用いる。液浸露光用レジスト膜の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、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等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用する

こともできる。

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量% である。

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

【0265】

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【実施例】

【0266】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0267】

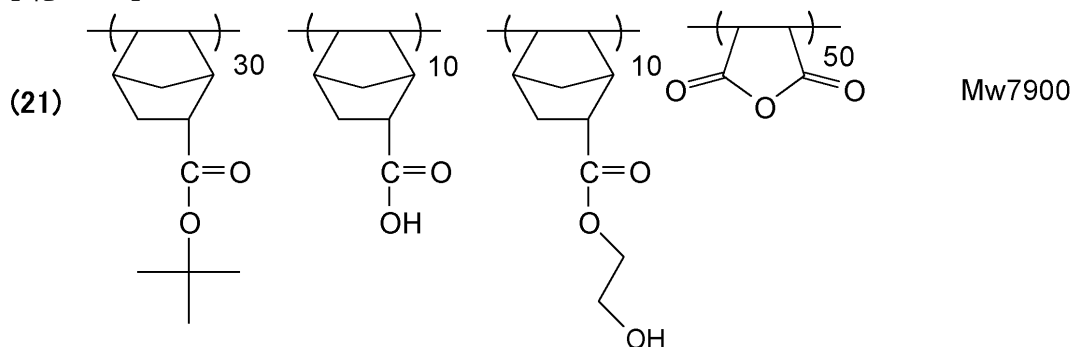
合成例 1 (樹脂 (21) の合成)

ノルボルネンカルボン酸 t-Bu エステル、ノルボルネンカルボン酸、ノルボルネンカルボン酸 2-ヒドロキシエチルエステルと無水マレイン酸の混合物をテトラヒドロフランに溶解し、固形分 50 質量% の溶液を調製した。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 60℃ で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬工業 (株) 製ラジカル開始剤 V-60 を 5 mol% 加え反応を開始させた。6 時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に希釈した後、反応液の 5 倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。これを再度テトラヒドロフランに溶解し、溶液 5 倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出しし、乾燥、目的物である下記繰り返し単位を有する樹脂 (21) を得た。

得られた樹脂 (21) の GPC による分子量分析 (RI 分析) を試みたところ、ポリスチレン換算で 7900 (重量平均) であった。

【0268】

【化 39】

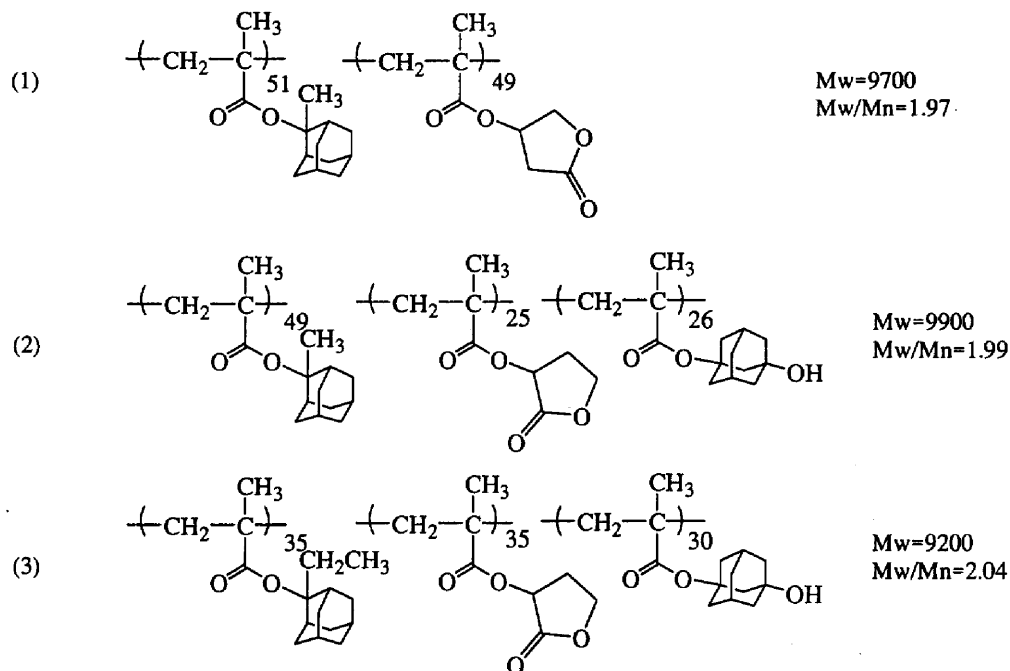


【0269】

同様にして下記の本発明の樹脂 (1) ~ (20) 及び比較例の樹脂 (22) ~ (25) を得た。

【0270】

【化 4 0】

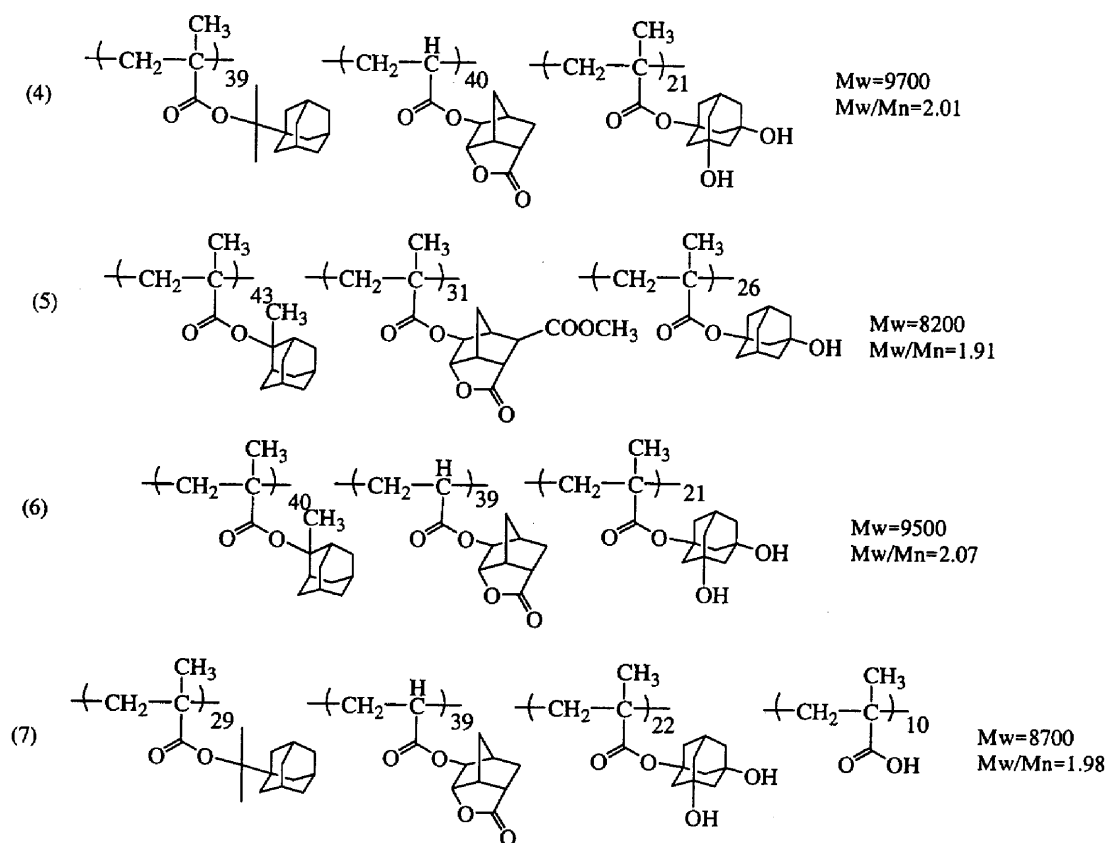


10

20

【 0 2 7 1】

【化 4 1】

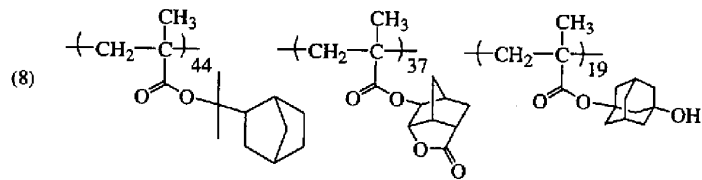


30

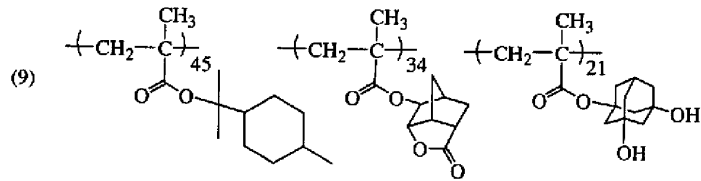
40

【 0 2 7 2】

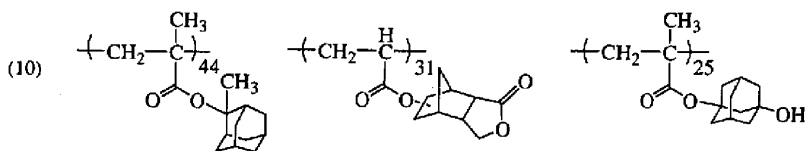
【化 4 2】



Mw=10300
Mw/Mn=2.16



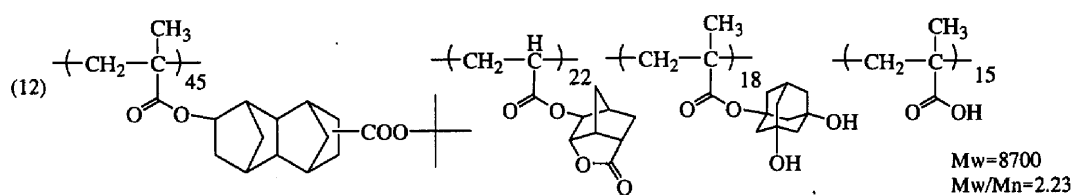
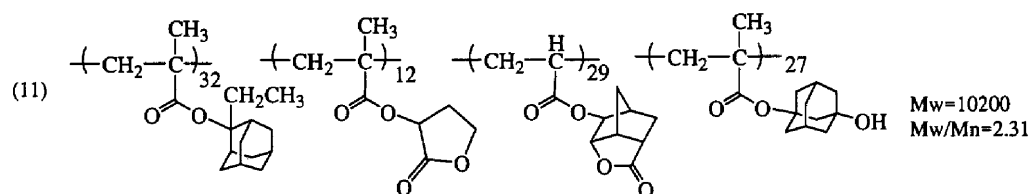
Mw=11300
Mw/Mn=2.21



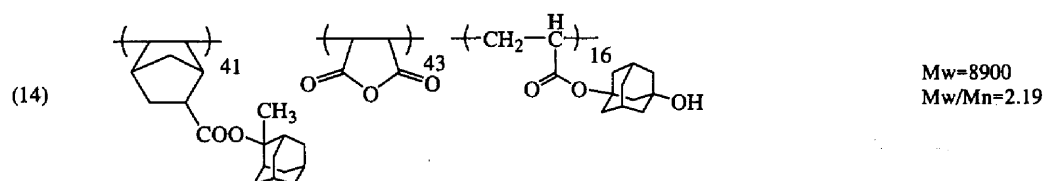
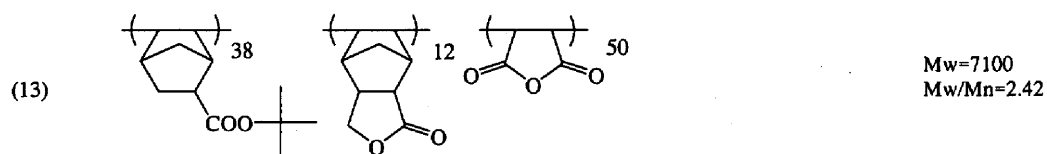
Mw=8300
Mw/Mn=1.97

【 0 2 7 3 】

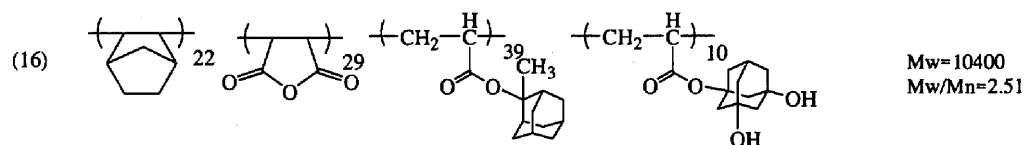
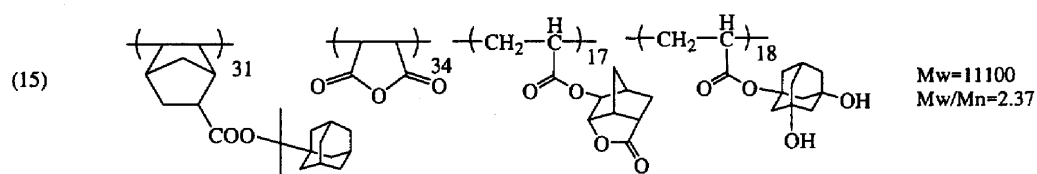
【化 4 3】



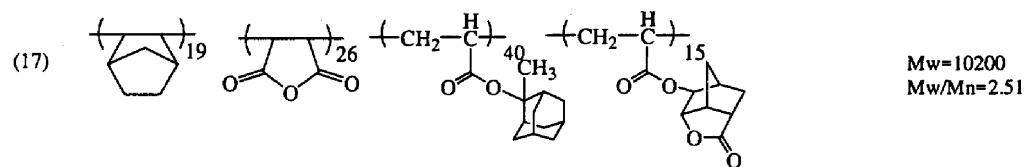
10



20



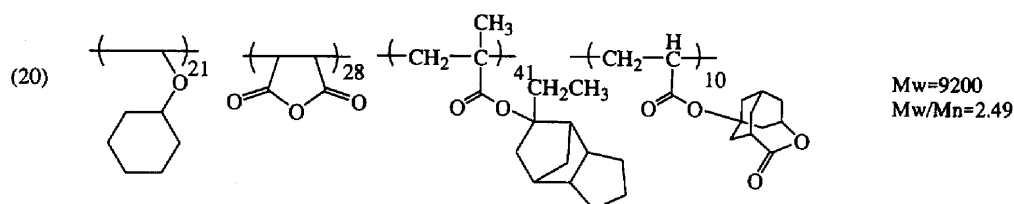
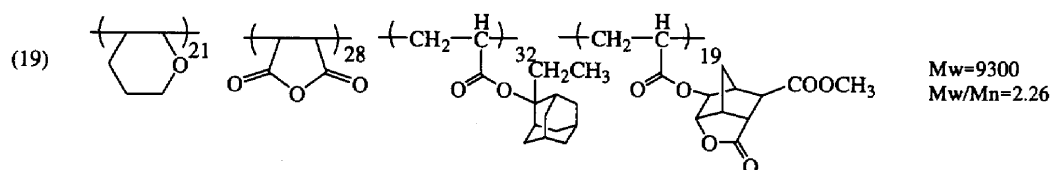
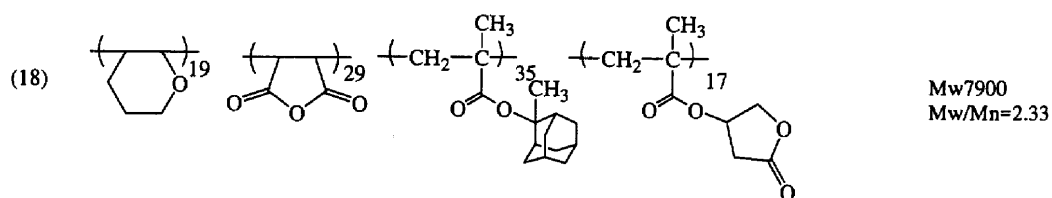
30



【 0 2 7 4 】

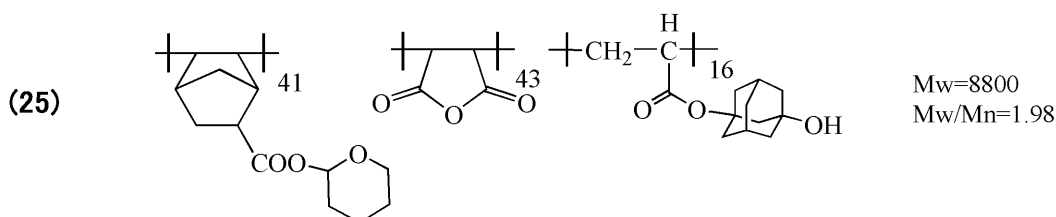
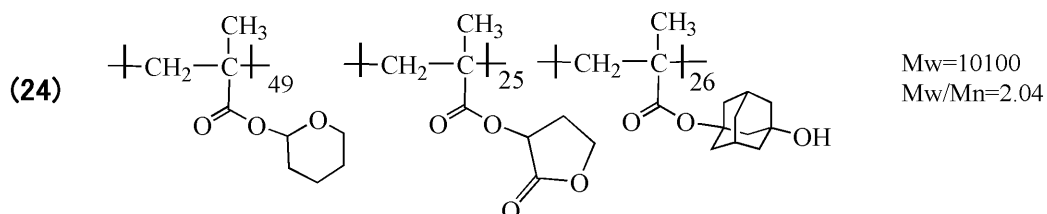
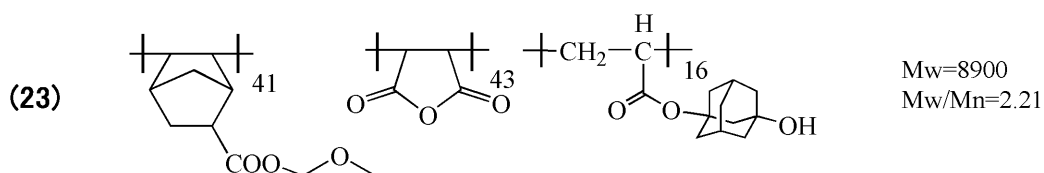
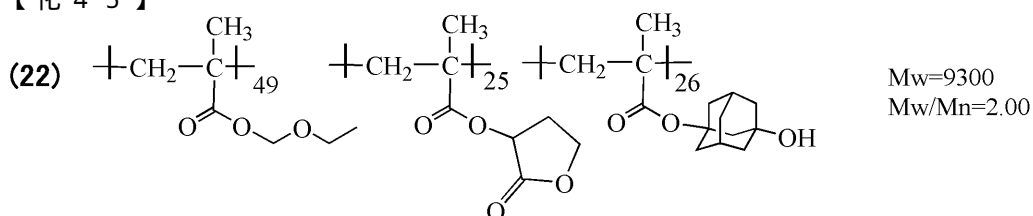
40

【化 4 4】



【 0 2 7 5 】

【化 4 5】



【 0 2 7 6 】

実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 4

< レジスト調製 >

下記表 1 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 10 質量 % の溶液を調製し、これを 0 50

． 1 μ m のポリエチレンフィルターでろ過して液浸露光用ポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 2 7 7 】

調整した液浸露光用ポジ型レジスト組成物を下記の方法でレジスト膜とし評価し、結果を表 2 に示した。各成分について複数使用の際の比は質量比である。

【 0 2 7 8 】

【表 1】
表 1

レジスト	樹脂 (2g)	光酸 発生剤	溶媒 (質量比)	塩基性 化合物	界面 活性剤	溶解阻止剤 (0.1g)
組成物 1	1	Z1(20mg)	SL-2(40) +SL-4(60)	N-1(4mg)	W-1(5mg)	-
組成物 2	2	Z2(24mg)	SL-6(40) +SL-4(60)	N-2(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 3	3	Z28(24mg)	SL-2(60) +SL-8(40)	N-3(4mg)	W-3(5mg)	-
組成物 4	4	Z38(20mg)	SL-5(40) +SL-4(60)	なし	W-4(5mg)	-
組成物 5	5	Z2(20mg)	SL-2(60) +SL-4(40)	N-2(4mg)	なし	-
組成物 6	6	Z24(20mg)	SL-2(40) +SL-4(59) +SL-9(1)	N-1(2mg) +N-3(2mg)	W-4(5mg)	-
組成物 7	7	Z2(20mg) +Z9(15mg)	SL-7(50) +SL-4(50)	N-1(4mg)	W-1(5mg)	-
組成物 8	8	Z16(20mg)	SL-2(50) +SL-6(50)	N-3(2mg) +N-6(2mg)	W-1(5mg)	-
組成物 9	9	Z36(30mg)	SL-4(40) +SL-6(59) +SL-9(1)	N-2(4mg)	W-1(5mg)	-
組成物 10	10	Z14(25mg)	SL-4(40) +SL-6(59.5) +SL-1(0.5)	N-3(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 11	11	Z32(12mg) +Z1(25mg)	SL-3(40) +SL-4(60)	N-1(4mg)	W-3(5mg)	-
組成物 12	12	Z31(10mg)	SL-2(60) +SL-4(40)	N-1(4mg)	W-4(5mg)	-
組成物 13	13	Z38(30mg)	SL-4(70) +SL-10(30)	N-6(4mg)	W-4(5mg)	I-1
組成物 14	14	Z38(32mg)	SL-2(60) +SL-19(40)	N-1(4mg)	W-1(5mg)	-
組成物 15	15	Z14(40mg)	SL-4(60) +SL-11(40)	N-4(2mg) +N-6(2mg)	W-3(5mg)	-
組成物 16	16	Z27(33mg)	SL-4(60) +SL-12(40)	N-3(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 17	17	Z15(50mg)	SL-4(50) +SL-13(50)	N-3(4mg)	W-2(5mg)	I-2
組成物 18	18	Z24(27mg)	SL-2(50) +SL-14(50)	N-4(2mg) +N-6(2mg)	W-1(5mg)	-
組成物 19	19	Z13(29mg) +Z9(15mg)	SL-4(40) +SL-6(40) +SL-15(20)	なし	W-1(5mg)	-
組成物 20	20	Z13(25mg)	SL-4(40) +SL-6(40) +SL-16(20)	N-3(4mg)	W-4(5mg)	-
組成物 21	21	Z13(29mg)	SL-6(60) +SL-17(40)	N-6(4mg)	なし	-
組成物 22	16	Z27(33mg)	SL-4(60) +SL-18(40)	N-3(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 23	21	Z2(24mg)	SL-6(50) +SL-14(50)	N-2(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 24	22	Z38(32mg)	SL-1(4) +SL-2(96)	N-1(4mg)	W-1(5mg)	-
組成物 25	23	Z2(24mg)	SL-6(50) +SL-19(50)	N-2(4mg)	W-2(5mg)	-
組成物 26	24	Z38(32mg)	SL-5(30) +SL-16(70)	N-1(4mg)	W-1(5mg)	-

10

20

30

40

【 0 2 7 9 】

N - 1 : N , N - ジブチルアニリン

50

N - 2 : N , N - ジブロピルアニリン
 N - 3 : N , N - ジヒドロキシエチルアニリン
 N - 4 : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール
 N - 5 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン
 N - 6 : ヒドロキシアンチピリン

【 0 2 8 0 】

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
 (フッ素系)
 W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
 (フッ素及びシリコン系)
 W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)
 (シリコン系)
 W - 4 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

10

【 0 2 8 1 】

S L - 1 : スルホラン
 S L - 2 : シクロヘキサノン
 S L - 3 : 2 - メチルシクロヘキサノン
 S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 S L - 5 : 乳酸エチル
 S L - 6 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
 S L - 7 : 2 - ヘプタノン
 S L - 8 : プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート
 S L - 9 : プロピレンカーボネート
 S L - 1 0 : ビルビン酸エチル
 S L - 1 1 : 酢酸 - 2 - エトキシエチル
 S L - 1 2 : 酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル
 S L - 1 3 : シクロペンタノン
 S L - 1 4 : メチルイソブチルケトン
 S L - 1 5 : 3 - メトキシプロピオン酸メチル
 S L - 1 6 : 3 - エトキシプロピオン酸エチル
 S L - 1 7 : エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
 S L - 1 8 : 酢酸イソアミル
 S L - 1 9 : 酢酸 - n - ブチル

20

30

【 0 2 8 2 】

I - 1 : リトコール酸 t - ブチル
 I - 2 : アダマンタンカルボン酸 t - ブチル

【 0 2 8 3 】

〔 デフォーカスラチチュード (D O F) 〕

スピナーによりシリコンウエハー上に有機反射防止膜 (A R C 2 9 A 、日産化学社製) を膜厚 7 8 0 オングストロームになるようスピン塗布した後、2 0 5 で、6 0 秒間ベークを行い反射防止膜 (B A R C) を形成した。続いて B A R C 上に表 1 に記載の各ポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ウエハーを 1 2 0 で、6 0 秒間加熱乾燥して 1 5 0 n m のレジスト膜を形成した。レジスト膜を形成後、レジスト膜上に純水を 6 0 秒間パドルさせた (露光前擬似液浸) 。

続いてレジスト膜をマスクを通して A r F エキシマレーザーを光源とするスキャナー (A S M L 社製、N A = 0 . 7 5) で露光し、その後、レジスト膜上に純水を 6 0 秒間パドルさせた (露光後擬似液浸) 。その後 1 2 0 で 6 0 秒間ホットプレート上で加熱した。続いて 2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 3 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥してラインアンドスペースパターンを得た。こうして得られたラインアンドスペースパターンについて測長 S E M (日立製 S - 9

50

260) による観察を行い、線幅90nmの1:1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する最適露光量において、フォーカスの位置を変化させた際にパターンサイズが $90\text{nm} \pm 10\%$ を許容するデフォーカス幅(μm)を求めた。この幅が大きいほど焦点ズレ(デフォーカス)によるラインパターンの線幅変動が小さく、焦点深度が良好であることを示す。

〔感度評価〕

スピナーによりシリコン基板上に反射防止膜(ARC25、ブリューワサイエンス社製)を600オングストローム均一に塗布し、190、240秒間乾燥を行った。次に、各ポジ型レジスト液をスピナーにより塗布し、ウェハーを115で60秒間加熱乾燥して膜厚150nmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、193nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500(リソテックジャパン製)を用い、193nm露光による感度を評価した(ドライ感度)。次に、同様の方法でシリコン基板上にレジスト膜を製膜した後、液浸用露光・溶解挙動解析装置IMES-5500(リソテックジャパン製)を用い、193nm露光による感度を評価した(ウェット感度)。

ここでいう感度とは、露光後のウェハーを120で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

【0284】

〔水追従性評価〕

8インチシリコンウェハー上に調製した液浸露光用レジスト組成物を塗布し、115で、60秒間ベークを行い、150nmのレジスト膜を形成した。次に、図2に示すように、得られたレジスト塗布済ウェハー12の中心部に蒸留水15mlをピペットで垂らした。その蒸留水パドル上へ風系13付きの10cm角石英板14を乗せてウェハー12と石英板14のすき間全面を蒸留水15で満たす状態にした。

次に、ウェハー12を固定した状態で石英板14に付いた風系13を速度20cm/秒で回転するモーター16の回転部に巻きつけ、0.5秒間モーター16のスイッチを入れて石英板14を移動させた。石英板14の移動後、石英板14の下に残った蒸留水の量を後述のような基準で判断し、水追従性の指標とした。

図3中、(a)~(d)は、石英板移動後、石英板14を上から観察した様々なパターンを模式的に示したものであり、斜線部17は石英板14の下に残った蒸留水の領域を、空白部18は石英板14の移動に蒸留水が追従できず空気が入ってしまった領域である。(a)に示すように、石英板移動後も石英板14の全面に蒸留水が残っているものを○、(b)に示すように空気の入る面積が石英板の面積に対して1割程度に留まるものを△、(c)、(d)に示すように空気の入る面積が石英板の面積に対して2割以上のものを×とした。

【0285】

【表 2】

表 2

	レジスト	残留溶剂量 (vol%)	DOF (μm)	ウェット 感度	ドライ 感度	水追随性
実施例 1	組成物 1	2.83	0.55	6.2	6.5	○
実施例 2	組成物 2	1.64	0.60	5.8	6.0	○
実施例 3	組成物 3	1.80	0.55	7.5	7.6	○
実施例 4	組成物 4	2.75	0.55	6.3	6.6	○
実施例 5	組成物 5	3.20	0.55	7.2	7.4	○
実施例 6	組成物 6	4.81	0.55	5.5	5.9	○
実施例 7	組成物 7	1.35	0.55	6.0	6.1	○
実施例 8	組成物 8	1.95	0.50	6.7	6.7	○
実施例 9	組成物 9	4.01	0.50	8.0	8.4	○
実施例 10	組成物 10	2.05	0.50	6.9	7.2	○
実施例 11	組成物 11	2.33	0.50	6.3	6.4	○
実施例 12	組成物 12	3.21	0.50	6.2	6.5	○
実施例 13	組成物 13	2.57	0.50	8.1	8.3	○
実施例 14	組成物 14	1.22	0.60	7.5	7.6	○
実施例 15	組成物 15	2.45	0.55	8.1	8.4	○
実施例 16	組成物 16	3.21	0.45	7.3	7.6	○
実施例 17	組成物 17	1.35	0.55	6.8	6.9	○
実施例 18	組成物 18	1.12	0.55	6.0	6.0	○
実施例 19	組成物 19	1.50	0.60	6.5	6.6	○
実施例 20	組成物 20	3.40	0.50	7.2	7.5	○
実施例 21	組成物 21	2.02	0.50	6.8	7.0	○
実施例 22	組成物 22	2.10	0.50	6.5	6.7	○
比較例 1	組成物 23	0.89	0.60	6.0	6.2	×
比較例 2	組成物 24	5.21	0.30	6.5	11.0	○
比較例 3	組成物 25	0.97	0.60	5.4	0.62	×
比較例 4	組成物 26	5.83	0.20	5.8	9.5	○

10

20

30

【0286】

実施例 23 ~ 30 及び比較例 5 ~ 12

レジスト液の濃度（溶剤と固形分の比）を適宜調整することで、下記表 3 に示した膜厚とし、また露光前加熱処理条件を変更した以外は、実施例 1 ~ 22 及び比較例 1 ~ 4 と同様にレジスト組成物を調製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0287】

【表 3】

表 3

	レジスト 組成物	露光前 加熱処理条件	膜厚 (nm)	残留溶剂量 (vol%)	DOF (μm)	ウェット 感度	ドライ 感度	水追従性
実施例 23	組成物 1	115°C/60 秒	300	2.83	0.55	6.2	6.5	○
実施例 24	組成物 1	115°C/60 秒	220	1.90	0.60	6.0	6.4	○
実施例 25	組成物 1	115°C/60 秒	180	1.73	0.60	5.9	6.3	○
実施例 26	組成物 1	115°C/60 秒	150	1.65	0.65	5.7	6.1	△
実施例 27	組成物 1	100°C/60 秒	300	4.88	0.55	6.4	8.9	○
実施例 28	組成物 1	120°C/60 秒	300	2.54	0.55	6.2	6.5	○
実施例 29	組成物 26	115°C/60 秒	180	4.71	0.50	5.5	6.2	○
実施例 30	組成物 26	115°C/60 秒	150	4.49	0.50	5.4	6.0	○
比較例 5	組成物 1	80°C/60 秒	300	6.21	0.55	6.2	11.5	○
比較例 6	組成物 1	140°C/60 秒	300	0.90	0.60	6.0	6.0	×
比較例 7	組成物 23	115°C/60 秒	300	0.89	0.60	6.0	6.2	×
比較例 8	組成物 23	115°C/60 秒	220	0.71	0.65	5.6	5.8	×
比較例 9	組成物 23	115°C/60 秒	180	0.69	0.65	5.2	5.3	×
比較例 10	組成物 23	115°C/60 秒	150	0.65	0.65	4.8	4.8	×
比較例 11	組成物 26	115°C/60 秒	300	5.83	0.20	5.8	9.5	○
比較例 12	組成物 26	115°C/60 秒	220	5.02	0.50	5.7	8.0	○

10

20

【 0 2 8 8 】

以上の結果から、本発明の液浸露光用レジスト膜を液浸露光に適用すると、ドライ露光とウェット露光間の差を小さく且つDOFを改良することができる。更に、液浸液追従性に優れた液浸露光用レジスト膜を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 稲部 陽樹
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 高橋 表
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 漢那 慎一
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 神田 博美
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- F ターム(参考) 2H096 AA25 DA01 EA11 EA30