

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年1月3日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/002994 A1

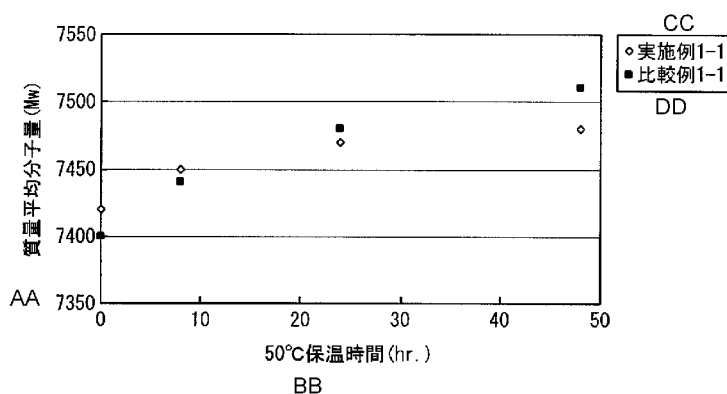
- (51) 国際特許分類:  
C08G 63/90 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067368
- (22) 国際出願日: 2013年6月25日(25.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-142968 2012年6月26日(26.06.2012) JP  
特願 2012-264381 2012年12月3日(03.12.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土屋 征司(TSUCHIYA Seiji); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜研究所内 Kanagawa (JP).  
前田 晋一(MAEDA Shinichi); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND AND POLYMER COMPOUND

(54) 発明の名称: 高分子化合物の製造方法、および高分子化合物

[図1]



AA Mass-average molecular weight (Mw)  
 BB 50°C incubation time (hr.)  
 CC Example 1-1  
 DD Comparative example 1-1

(57) Abstract: This method for producing a polymer compound comprises steps (a) and (b). Step (a): a step for obtaining a polymer compound in the presence of an acid catalyst or base catalyst. Step (b): a step for bringing a solution comprising the polymer compound obtained in step (a) into contact with a mixed resin of an anion-exchange resin and a cation-exchange resin.

(57) 要約: 本発明の高分子化合物の製造方法は、下記工程 (a)、(b) を含む。工程 (a) : 酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る工程。工程 (b) : 工程 (a) で得られた高分子化合物を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合樹脂に接触させる工程。



WO 2014/002994 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 高分子化合物の製造方法、および高分子化合物

### 技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物の製造方法、および高分子化合物に関する。

本願は、2012年6月26日に、日本に出願された特願2012-142968号、および2012年12月3日に、日本に出願された特願2012-264381号、に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 半導体素子、液晶素子等の製造工程においては、基板上にレジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像してレジストパターンを形成することが行われている。

近年、リソグラフィー技術の進歩により急速にレジストパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、照射光の短波長化がある。具体的には、照射光がg線（波長：438nm）やi線（波長：365nm）から波長300nm以下のDUV（Deep Ultra Violet）へと短波長化してきている。現在では、KrFエキシマレーザー（波長：248nm）リソグラフィー技術やArFエキシマレーザー（波長：193nm）リソグラフィー技術が導入されている。

また、より短波長のEUV（波長：13.5nm）リソグラフィー技術についても研究されている。その他、電子線リソグラフィー技術や、露光を水等の液中で行う液浸リソグラフィー技術についても精力的に研究されている。

[0003] リソグラフィー工程では、前記レジスト膜のほか、反射防止膜、ギャップフィルム、トップコート膜等、種々の薄膜が使用されている。これらの膜の形成には一般的に高分子化合物を含むものが用いられる。

[0004] ここで、高密度集積回路、コンピュータチップおよびコンピュータハード

ドライブ等の製造において金属汚染が生じると、しばしば欠陥の増加や収量損失を招き、性能低下を引き起こす大きな要因となっている。

例えばプラズマプロセスでは、リソグラフィー工程に用いられる高分子化合物中にナトリウムや鉄等の金属不純物（例えば金属イオン、金属粉体、遷移錯体など）が存在すると、プラズマ剥離の際に金属汚染を生じる恐れがある。

[0005] リソグラフィー等の微細加工技術の発展により電子デバイスがより精巧なものとなっており、これらの諸問題は、完全な解決が困難となっている。非常に低レベルの金属不純物の存在により、半導体デバイスの性能および安定性が低下することがしばしば観察されている。これらの主要因は、特にリソグラフィー工程に用いられる高分子化合物中に含まれるナトリウム等の軽金属や、鉄等の重金属であることが確認されている。更には、高分子化合物中の100ppb未満の金属不純物濃度が、このような電子デバイスの性能および安定性に悪影響を及ぼすことも明らかになっている。

従来、高分子化合物中の金属不純物濃度は、厳しい不純物濃度規格を満たす原料を選択することや、高分子化合物の製造段階で金属不純物が混入しないように徹底したプロセス管理を行うことで、管理されている。しかし、金属不純物濃度の厳格な規格化に伴い、抜本的な金属不純物の混入を管理した方法による高分子化合物の製造が行なわれる必要がある。

[0006] 高分子化合物中の金属不純物を低減する方法として、高分子化合物溶液を、強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含むフィルターに通過させる方法が提案されている（特許文献1）。

また、高分子化合物溶液をカチオン交換樹脂と接触させる工程（T1）、高分子化合物溶液をカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合樹脂と接触させる工程（T2）、高分子化合物溶液を正のゼータ電位を有する物質を含むフィルターに通液させる工程（T3）を組み合わせる方法が提案されている（特許文献2）。

**先行技術文献**

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-189563号公報

特許文献2：特開2010-209338号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、酸触媒または塩基触媒の存在下でモノマーを重合して高分子化合物を得る場合、得られた高分子化合物中には、金属不純物の他にも酸触媒または塩基触媒が不純物となって残存することとなる。この酸触媒または塩基触媒不純物も、金属不純物と同様に半導体デバイスの性能および安定性に影響する。

また、通常、酸触媒の存在下でモノマーを重合した場合は、反応停止剤として塩基性化合物を用いて重合反応を停止する。一方、塩基触媒の存在下でモノマーを重合した場合は、反応停止剤として酸性化合物を用いて重合反応を停止する。これら反応停止剤も不純物となって高分子化合物中に残存し、半導体デバイスの性能および安定性に影響する。

このように、酸触媒の存在下で高分子化合物を得る場合、高分子化合物には酸触媒由来の不純物と反応停止剤（塩基性化合物）由来の不純物とが含まれる。一方、塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る場合、高分子化合物には塩基触媒由来の不純物と、反応停止剤（酸性化合物）由来の不純物とが含まれる。よって、高分子化合物中のこれらの不純物濃度を低減することも求められる。

なお、酸触媒および反応停止剤（酸性化合物）由来の不純物を総称して「酸不純物」といい、塩基触媒および反応停止剤（塩基性化合物）由来の不純物を総称して塩基不純物という。

[0009] しかしながら、特許文献1に記載の方法のように、特定のフィルターを用いる場合、高分子化合物中の金属不純物濃度と、酸および塩基不純物濃度の両方を十分に低減するには、複数のフィルターを用いる必要があった。そのため、フィルターの使用枚数が増えるほど、フィルター1枚当たりに換算し

たときの高分子化合物の生産性が低下することとなる。また、金属不純物の除去に用いられるフィルターは高価であるため、複数のフィルターを用いることは製造コストの上昇にもつながる。

特許文献2は、(メタ)アクリル系共重合体の製法に関するものであり、酸および塩基不純物濃度を低減できる旨の記載はない。

[0010] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を生産性よく製造できる製造方法、および金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは鋭意検討した結果、高分子化合物を精製する順序に着目した。すなわち、酸触媒または塩基触媒の存在下で得られた高分子化合物を含む溶液、または該高分子化合物を再沈殿法により精製した高分子化合物を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合樹脂に接触させることで、金属不純物濃度はもちろんこと、酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を生産性よく製造できることを見出した。また、高分子化合物を含む溶液を混合樹脂に接触させた後に特定のフィルターに通過させれば、金属不純物濃度や、酸および塩基不純物濃度をさらに低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は以下の態様を有する。

<1> 下記工程(a)、(b)を含む、高分子化合物の製造方法。

工程(a)：酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る工程。

工程(b)：工程(a)で得られた高分子化合物を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合した混合樹脂に接触させる工程。

<2> 前記陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂との質量比(陰イオン交換樹脂/陽イオン交換樹脂)が60/40~99/1である、<1>に記載の高分子化合物の製造方法。

<3> 前記高分子化合物が側鎖に架橋剤が付加されたものである、<1>

または<2>に記載の高分子化合物の製造方法。

<4> 前記高分子化合物がポリエステル系高分子化合物である、<1>~<3>のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

<5> 前記酸触媒がスルホン酸である、<1>~<4>のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

<6> 前記塩基触媒が3級アミンである、<1>~<4>のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

<7> 下記工程(c)をさらに含む、<1>~<6>のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

工程(c) : 工程(b)で得られた高分子化合物を含む溶液を、強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含むフィルターに通過させ、高分子化合物を含む溶液を得る工程。

<8> 下記工程(d)をさらに含む、<7>に記載の高分子化合物の製造方法。

工程(d) : 工程(c)で得られた高分子化合物を含む溶液と高分子化合物の貧溶媒とを混合して高分子化合物を析出させ、粉体状の高分子化合物を得る工程。

[0013] <9> 酸および塩基不純物濃度の合計が50 ppm以下であり、かつ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄の各金属不純物濃度が80 ppb以下であり、膜厚400 nm以下に薄膜化した際の波長193 nmでの屈折率(n値)が1.5~2.1であり、減衰係数(k値)が0.1~0.7である、高分子化合物。

<10> 各金属不純物濃度が50 ppb以下である、<9>に記載の高分子化合物。

<11> 酸および塩基不純物濃度の合計が2 ppm以上である、<9>または<10>に記載の高分子化合物。

<12> 側鎖に架橋剤が付加されている、<9>~<11>のいずれか一項に記載の高分子化合物。

< 1 3 > ポリエステル系高分子化合物である、< 9 > ~ < 1 2 > のいずれか一項に記載の高分子化合物。

### 発明の効果

[0014] 本発明の高分子化合物の製造方法によれば、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を生産性よく製造できる。

また、本発明の高分子化合物は、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減されている。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の保存安定性試験結果を示すグラフである。

[図2]実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の保存安定性試験結果を示すグラフである。

[図3]実施例 2 - 1 および比較例 2 - 1 の保存安定性試験結果を示すグラフである。

[図4]実施例 2 - 1 および比較例 2 - 1 の保存安定性試験結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、アクリルとメタクリルの総称である。

また、本発明における高分子化合物の質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ ) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算で求めた値である。

[0017] 本発明の高分子化合物の製造方法は、下記工程 (a)、(b) を含む。該製造方法は、下記工程 (c)、(d) をさらに含むことが好ましい。

工程 (a) : 酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る工程。

工程 (b) : 工程 (a) で得られた高分子化合物を含む溶液を、陰イオン

交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合した混合樹脂に接触させる工程。

工程（c）：工程（b）で得られた高分子化合物を含む溶液を、強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含むフィルターに通過させ、高分子化合物を含む溶液を得る工程。

工程（d）：工程（c）で得られた高分子化合物を含む溶液と高分子化合物の貧溶媒とを混合して高分子化合物を析出させ、粉体状の高分子化合物を得る工程。

[0018] <工程（a）>

工程（a）は、酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る工程である。

上述したように、通常、酸触媒の存在下でモノマーを重合した場合は、反応停止剤として塩基性化合物を用いて重合反応を停止する。一方、塩基触媒の存在下でモノマーを重合した場合は、反応停止剤として酸性化合物を用いて重合反応を停止する。従って、工程（a）は具体的に、下記工程（a-1）または工程（a-2）である。

工程（a-1）：酸触媒の存在下でモノマーを重合し、塩基性化合物を用いて重合反応を停止させて高分子化合物を得る工程。

工程（a-2）：塩基触媒の存在下でモノマーを重合し、酸性化合物を用いて重合反応を停止させて高分子化合物を得る工程。

[0019] 酸触媒としては特に制限されないが、例えばシュウ酸、無水マレイン酸、マレイン酸等のカルボン酸またはその無水物；p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸またはその無水物；、硫酸、塩酸、硝酸などが挙げられる。これらの中でも、スルホン酸またはその無水物が好ましく、スルホン酸がより好ましい。スルホン酸またはその無水物は強酸性であり、反応性が高く、しかも縮重合の阻害となる水分の含有量が少ないため、酸触媒として好適である。

これら酸触媒は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0020] 塩基触媒としては特に制限されないが、例えばジエチルアミン、トリエチ

ルアミン、ピリジン等のアミン類；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、金属含有量が少ない点でアミン類が好ましく、その中でも特に3級アミン（例えばトリエチルアミンなど）がより好ましい。3級アミンは強塩基性であり、反応性が高く、副反応が起き易い活性水素を含まないため、塩基触媒として好適である。

[0021] 反応停止剤として用いる酸性化合物としては、上述した酸触媒と同じものを使用できる。特に、水分の含有量が少ない点でスルホン酸またはその無水物が好ましく、スルホン酸がより好ましい。

一方、反応停止剤として用いる塩基性化合物としては、上述した塩基触媒と同じものを使用できる。特に、金属含有量が少ない点でアミン類が好ましい。その中でも特に、副反応が起き易い活性水素を含まない点で、3級アミン（例えばトリエチルアミンなど）がより好ましい。

[0022] 酸触媒の存在下で得られる高分子化合物としては特に制限されないが、例えばポリエステル系高分子化合物、ポリエーテル系高分子化合物、アクリル系高分子化合物などが挙げられる。

一方、塩基触媒の存在下で得られる高分子化合物としては特に制限されないが、例えばアクリル系高分子化合物、シロキサン系高分子化合物などが挙げられる。

これらの中でも、好ましい高分子化合物としては特に制限されないが、エッチング速度等に優れ、半導体リソグラフィ技術への適用に最適である点で、ポリエステル系高分子化合物が好ましい。

[0023] 高分子化合物を得る方法としては特に制限されず、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の公知の重合方法を採用できる。特に高分子化合物をリソグラフィ用高分子化合物として用いる場合には、溶液重合法が好ましく用いられる。

以下、ポリエステル系高分子化合物を得る場合を例に挙げて、工程（a）について具体的に説明する。

[0024] ポリエステル系高分子化合物は、例えばモノマーとしてジカルボン酸とジオールを重合溶媒に溶解させ、酸触媒の存在下、重合反応に適切な温度まで加熱して縮重合反応を行い、次いで、適当な温度まで冷却した後、反応停止剤として塩基性化合物を添加して縮重合反応を停止することにより得ることができる。目的分子量に達するまでの反応時間の短縮および分子量の精密な制御の観点から、上記縮重合反応は100～150℃で行われるのが好ましく、より好ましくは120～145℃である。

[0025] 上記ポリエステル系高分子化合物の重合に用いられる重合溶媒としては、特に制限されないが、モノマー、酸触媒、および得られる重合体（ポリエステル系高分子化合物）のいずれをも溶解できる溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、アニソール、1,4-ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0026] 上記縮重合反応において、ジカルボン酸の官能基（カルボキシル基）をアルキル基で保護したモノマーを用いて、脱水および脱アルコール反応等を制御することが好ましい。これによりゲル化等を抑制することができるため、リソグラフィー用高分子化合物、特に反射防止膜用高分子化合物に用いるのに適したポリエステル系高分子化合物を得ることが可能となる。

[0027] 工程（a）で得られる高分子化合物は、側鎖に架橋剤が付加されていることが好ましい。側鎖に架橋剤が付加されていることで、異物の原因となる可能性のある架橋剤の昇華を防ぐことができ、プロセス汚染低減等の効果を奏する。

[0028] 架橋剤としては、リソグラフィー工程で使用される活性光線を吸収する部位を有する化合物を用いることができ、例えば、グリコールウリル、メチル化グリコールウリル、ブチル化グリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、メチル化メラミン樹脂、N-メトキシメチルーメラミン、ウレタンウレア、アミノ基またはビニルエーテルを含む群から選択される。

特に、反射防止膜性能に優れる高分子化合物が得られる点で、グリコール

ウリル、テトラメトキシグリコールウリルが好ましい。また、これらは非芳香族の特徴を併せ持つので、エッチングレートを上向きさせることができる。

[0029] 高分子化合物の側鎖に架橋剤を付加させるには、高分子化合物を含む（反応）溶液に架橋剤を添加してさらに反応させればよく、これにより高分子化合物に含まれる官能基に架橋剤が付加し、側鎖に架橋剤が付加した高分子化合物が得られる。

架橋剤付加反応の効率的な進行と分子量の精密な制御の両方の観点から、架橋剤付加反応は、50℃以下で行われるのが好ましく、より好ましくは15～30℃であり、さらに好ましくは18～22℃である。

[0030] なお、上述した工程（a）では、ポリエステル系高分子化合物を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されない。例えば工程（a）では、重合溶媒の存在下に重合開始剤を用いてモノマーを重合させて（メタ）アクリル系高分子化合物、ポリエーテル系高分子化合物、ポリアミド系高分子化合物等の高分子化合物を得た後、これらの高分子化合物を含む溶液に酸触媒と架橋剤とを添加して架橋剤付加反応を行うことで、側鎖に架橋剤が付加した高分子化合物を得ることもできる。

[0031] 工程（a）で得られた高分子化合物は、原料由来あるいは製造工程で金属不純物や、酸および塩基不純物を含むことが多く、これら不純物が電子デバイスの性能や安定性に悪影響を及ぼすことも明らかになっている。よって、以下の工程（b）により不純物を低濃度まで除去する必要がある。また、工程（b）の後に、工程（c）、工程（d）をさらに行えば、不純物をより低濃度まで除去することができる。

[0032] <工程（b）>

工程（b）は、工程（a）で得られた高分子化合物を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合した混合樹脂に接触させる工程である。

工程（b）では、高分子化合物を含む溶液をそのまま混合樹脂に接触させてもよいし、高分子化合物を含む溶液と貧溶媒とを混合して析出させた高分

子化合物を再溶解した溶液を混合樹脂に接触させてもよい。特に、貧溶媒により析出させた高分子化合物を再溶解した溶液を混合樹脂に接触させるのが好ましい。貧溶媒により高分子化合物を析出させることで、高分子化合物中に残存する未反応のモノマー、酸触媒または塩基触媒、重合開始剤、反応停止剤などを除去でき、高分子化合物を再沈殿精製できる。

[0033] 工程 (a) で溶液重合法により高分子化合物を得た場合には、重合反応液をそのまま高分子化合物を含む溶液として用いることができる。

また、高分子化合物を再沈殿精製する場合には、必要に応じて重合反応液を希釈溶媒で適当な溶液粘度に希釈してもよい。希釈溶媒としては、アニソール、1,4-ジオキサン、アセトン、THF、MEK、MIBK、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (HBM) 等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 希釈を行う場合、希釈後の重合反応液中の溶媒 (重合溶媒と希釈溶媒の混合物) の溶解度パラメータ (以下、「SP値」とも記す。) と、再沈殿精製に用いられる貧溶媒のSP値の差は、高分子化合物の良好な分散性が得られ、効率的にモノマーを除去できる点で、小さい方が好ましい。

溶媒のSP値は、例えば、「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」、第4版、VII-675頁~VII-711頁に記載の方法により求めることができる。具体的には、表1 (VII-683頁)、表7~8 (VII-688頁~VII-711頁) に記載されている。また、複数の溶媒の混合溶媒におけるSP値は、公知の方法により求めることができる。例えば、混合溶媒のSP値は、加成性が成立するとして、各溶媒のSP値と体積分率との積の総和として求めることができる。

[0035] 高分子化合物の再沈殿精製に用いる貧溶媒は、目的の高分子化合物を溶解させる能力が小さく、該高分子化合物を析出させ得る溶媒であり、高分子化合物によって異なる。貧溶媒は、目的の高分子化合物の組成に応じて、公知

のものを適宜選択して使用できる。

例えば、高分子化合物がリソグラフィー用である場合、未反応のモノマー等を効率的に除去できる点で、貧溶媒としてはメタノール、2-プロパノール、ジイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル（MTBE）、ヘキサン、ヘプタン、水が好ましい。

貧溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] 貧溶媒中で析出した析出物を濾別することにより、再沈殿精製された高分子化合物が湿粉の状態で得られる。この高分子化合物を溶媒に再溶解させた溶液を混合樹脂に接触させる。

高分子化合物の再溶解に用いる溶媒としては、高分子化合物を溶解できるものであれば特に制限されず、例えば上述した希釈溶媒などが挙げられる。

[0037] 工程（b）で用いられる混合樹脂は、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合物である。

陰イオン交換樹脂は、工程（a）で用いた酸触媒や、反応停止剤である酸性化合物を吸着し、除去する役割を主に果たす。また、陰イオン交換樹脂によって、高分子化合物中に残存するモノマーを除去できる場合もある。例えば、モノマーとしてジカルボン酸を用いてポリエステル系高分子化合物を得る場合には、陰イオン交換樹脂によってジカルボン酸をある程度除去することができる。

陰イオン交換樹脂としては、強塩基性陰イオン交換樹脂（I型、II型）、弱塩基性陰イオン交換樹脂が挙げられる。

[0038] 強塩基性陰イオン交換樹脂の総交換容量は、膨潤樹脂1 mLに対して0.8 mg当量以上であることが好ましく、より好ましくは1.0 mg当量以上である。

強塩基性陰イオン交換樹脂の含水率は75%以下であることが好ましく、より好ましくは70%以下である。

強塩基性陰イオン交換樹脂の見掛け密度は650~750 g/Lであることが好ましい。

[0039] 弱塩基性陰イオン交換樹脂の総交換容量は、膨潤樹脂 1 mL に対して 1.2 mg 当量以上であることが好ましく、より好ましくは 1.5 mg 当量以上である。また、乾燥樹脂 1 g に対しては 4.6 mg 当量以上であることが好ましい。

弱塩基性陰イオン交換樹脂の含水率は 70% 以下であることが好ましく、より好ましくは 60% 以下である。

弱塩基性陰イオン交換樹脂の見掛け密度は 300~700 g/L であることが好ましい。

[0040] 陰イオン交換樹脂としては市販品を用いることができる。強塩基性陰イオン交換樹脂の市販品としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーライト IRA400」、「オルライト DS-2」、「オルライト DS-5」；和光純薬工業株式会社製の「ダウエックス SBR-PC(OH)」、「ダウエックス MSA-2」；三菱化学株式会社製の「ダイヤイオン PA シリーズ」、「ダイヤイオン HPA25」、「ダイヤイオン SA シリーズ」などが挙げられる。

弱塩基性陰イオン交換樹脂の市販品としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーリスト B20-HG・Dry」、「アンバーライト IRA96」、「オルライト DS-6」；和光純薬工業株式会社製の「ダウエックス 66」；三菱化学株式会社製の「ダイヤイオン WA10」、「ダイヤイオン WA20 シリーズ」、「ダイヤイオン WA30」などが挙げられる。

[0041] 一方、陽イオン交換樹脂は、高分子化合物中に含まれる金属不純物、特にナトリウム、カリウム、カルシウムなどの軽金属、および工程 (a) で用いた塩基触媒や、反応停止剤である塩基性化合物を吸着し、除去する役割を主に果たす。

陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂が挙げられる。

[0042] 強酸性陽イオン交換樹脂の総交換容量は、膨潤樹脂 1 mL に対して 1.2

m g 当量以上であることが好ましく、より好ましくは 1.5 m g 当量以上である。また、乾燥樹脂 1 g に対しては 4.7 m g 当量以上であることが好ましい。

強酸性陽イオン交換樹脂の含水率は 70% 以下であることが好ましく、より好ましくは 60% 以下である。

強酸性陽イオン交換樹脂の見掛け密度は 550~900 g/L であることが好ましい。

[0043] 弱酸性陽イオン交換樹脂の総交換容量は、膨潤樹脂 1 mL に対して 2.0 m g 当量以上であることが好ましく、より好ましくは 2.5 m g 当量以上である。

弱酸性陽イオン交換樹脂の含水率は 70% 以下であることが好ましく、より好ましくは 60% 以下である。

弱酸性陽イオン交換樹脂の見掛け密度は 600~700 g/L であることが好ましい。

[0044] 陽イオン交換樹脂としては市販品を用いることができる。強酸性陽イオン交換樹脂の市販品としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーリスト 15 JS-HG・Dry」、「アンバーライト IR120B」、「オルライト DS-1」、「オルライト DS-4」；和光純薬工業株式会社製の「ダウエックス HCR-S」、「ダウエックス HCR-W2 (H)」；三菱化学株式会社製の「ダイヤイオン SK シリーズ」、「ダイヤイオン UBK シリーズ」、「ダイヤイオン PK シリーズ」などが挙げられる。

弱酸性陽イオン交換樹脂の市販品としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーライト IRC76」三菱化学株式会社製の「ダイヤイオン WK シリーズ」、「ダイヤイオン WK40L」などが挙げられる。

[0045] 陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の質量比は、例えば、陰イオン交換樹脂/陽イオン交換樹脂 = 1/99~99/1 であることが好ましく、20/80~99/1 であることがより好ましく、60/40~99/1 であることが特に好ましい。特に、高分子化合物がポリエステル系高分子化合物で

ある場合、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の質量比が上記範囲内であることが好ましい。

なお、陽イオン交換樹脂の割合が多すぎると、高分子化合物の側鎖に架橋剤が付加するなどして、高分子化合物が酸と化学反応を生じうる構造を有している場合、混合樹脂との接触により架橋反応が進行しやすくなる。その結果、高分子化合物の化学構造や分子量が、工程（a）後と工程（b）後とで、または工程（b）における再沈殿精製後と混合樹脂への接触後とで、変化する場合があります、例えば、高分子化合物溶液の白濁等が生じる場合がある。一方、陰イオン交換樹脂の割合が少なすぎると、工程（a）で酸触媒を用いた場合、工程（b）にて酸触媒が十分に除去しきれないことがある。その結果、その後の工程で架橋反応が進行し、高分子化合物の化学構造や分子量が変化することがある。

[0046] 工程（b）では、上述したように、高分子化合物中の酸および塩基不純物が除去される。また、工程（b）では、金属不純物、特に軽金属が概ね除去される。

さらに、以下の工程（c）を行えば、工程（b）において除去しきれなかった軽金属や重金属などを除去することができ、金属不純物濃度をより低減することができる。

[0047] <工程（c）>

工程（c）は、工程（b）で得られた高分子化合物を含む溶液を、強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含むフィルターに通過させ、高分子化合物を含む溶液を得る工程である。

上記フィルターを用いることにより、高分子化合物を強酸性イオン交換性基との反応による化学構造等の変化を生じることなく、効率的に高分子化合物中に含まれる金属不純物（軽金属および重金属）を除去することができる。よって、工程（c）を行うことで、工程（b）で除去しきれなかった軽金属や重金属をフィルターによって除去できる。

[0048] 上記強酸性イオン交換基としては、例えばスルホン酸基等が挙げられる。

例えば、高分子化合物の側鎖に架橋剤が付加するなどして、高分子化合物が酸と化学反応を生じうる構造を有している場合、強酸性イオン交換基を含むフィルターに高分子化合物を含む溶液を通過させると、架橋反応が進行し、高分子化合物の化学構造や分子量が変化する。従って、強酸性イオン交換基を含まないフィルターを用いて高分子化合物を含む溶液を濾過することにより、上述したような架橋反応の進行等を抑制することができる。

[0049] ゼータ電位を生じる電荷調整剤としては、例えば特公昭63-17486号公報に記載されているようなポリアミド-アミンエピクロロヒドリンカチオン樹脂、特公昭36-20045号公報に記載されているようなN, N'-ジエタノールピペラジン、メラミン、ホルマリンおよびグリセリンフタル酸エステルを反応させた樹脂、米国特許第4007113号明細書に記載されているようなメラミン-ホルムアルデヒドカチオン樹脂、米国特許第2802820号明細書に記載されているようなジシアンジアミド、モノエタノールアミンおよびホルムアルデヒドの反応物、米国特許第2839506号明細書に記載されているようなアミノトリアジン樹脂等が一般に用いられる。これらの中でも特にポリアミド-アミンエピクロロヒドリンカチオン樹脂が安定したカチオン電荷をフィルターに与えるため、好ましく用いられる。

[0050] ここで、「ゼータ電位」とは、液相中に分散した粒子の表面電位を表わす値である。ゼータ電位の一般的な測定方法は、電気泳動と光散乱を組合せたものである。粒子に電場をかけることで該粒子を移動（電気泳動）させ、移動する粒子にレーザー照射し、照射光と散乱光の周波数の変化から泳動速度を計算することによりゼータ電位が算出される。本実施形態におけるゼータ電位とは、電荷調整剤を分散させた希薄水溶液を作製し、電気泳動光散乱測定法（レーザードップラー法）により求めた値のことである。

ゼータ電位の測定は市販のゼータ電位測定機器により行うことができ、例えば、大塚電子株式会社製の「ELS800」；Dispersion Technology社製の「DT-1200」などを用いることができる。

[0051] 工程(c)で用いるフィルターの形状は特に限定されないが、好ましくは

シート状である。フィルターシートとして使用される場合、フィルターシートの平均孔径および枚数は、製造工程において適切に選択することができるが、例えば平均孔径は0.5～10 $\mu$ m程度が好ましい。

[0052] 工程(c)で用いるフィルターは、自己支持性繊維マトリックスを含んでもよい。また、この自己支持性繊維マトリックスは、その中に不動化された粒状濾過助剤や、必要に応じてバインダー樹脂を含むことができる。さらに、粒状濾過助剤やバインダー樹脂は、自己支持性繊維マトリックス横断面に均一に分布していることが好ましい。

[0053] 自己支持性繊維質マトリックスとしては、例えばポリアクリロニトリル繊維、ナイロン繊維、レーヨン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、セルロース繊維（例えばウッドパルプおよび綿など）、セルロースアセテート繊維などからなるマトリックスが挙げられる。これらの中でも、セルロース繊維からなるマトリックスが好ましい。

セルロース繊維は、好ましくは、米国特許第4606824号明細書に開示されるように、約+400～約+800mLのカナダ標準形ろ水度を有する未叩解セルロースパルプ、および約+100～約-600mLのカナダ標準形ろ水度を有する高度に叩解されたセルロースパルプを含むセルロースパルプ混合物から誘導される。

[0054] 粒状濾過助剤としては、例えば珪藻土、酸化マグネシウム、パーライト、タルク、コロイダルシリカ、ポリマー性粒状物、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリエチレン、活性炭、クレーおよびこれらの類似物などが挙げられる。

[0055] バインダー樹脂としては、米国特許第4007113号明細書や米国特許第4007114号明細書に開示されるメラミンホルムアルデヒドコロイド、米国特許第4859340号明細書に開示されるポリアミド-ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、米国特許第4596660号明細書に開示されるポリアルキレンオキシドなどが挙げられる。

[0056] 強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含む

フィルターとしては、住友スリーエム株式会社製の「CUNO™ゼータプラス™フィルターカートリッジEC GNグレード」などが好適である。

[0057] フィルターに高分子化合物を含む溶液を通過させる際の溶液のpHは3.5～11.0であることが好ましく、溶液の温度は0～40℃であることが好ましく、より好ましくは10～30℃である。溶液のpHや温度が上記範囲内であれば、架橋反応の進行やエステル結合の分解を抑制し、濾過に最適な粘度を維持できる。

また、高分子化合物を含む溶液を通過させる前に、超純水および高分子化合物を溶解している溶媒でフィルターを洗浄しておくことが好ましい。洗浄後のフィルターに高分子化合物を含む溶液を通過させることで、フィルターに含まれる粒状濾過助剤に金属不純物が電位吸着されやすくなり、金属不純物を非常に低い濃度にまで除去できる。

[0058] 工程(c)で得られた高分子化合物を含む溶液をそのままレジスト膜や反射防止膜などの形成に用いてもよいが、より高純度の高分子化合物が得られる点で、工程(c)の後に下記工程(d)を行うことが好ましい。

[0059] <工程(d)>

工程(d)は、工程(c)で得られた高分子化合物を含む溶液と高分子化合物の貧溶媒とを混合して高分子化合物を析出させ、粉体状の高分子化合物を得る工程である。

工程(d)では、工程(c)においてフィルターを通過した高分子化合物を含む溶液をそのまま貧溶媒と混合してもよいし、高分子化合物を含む溶液を希釈溶媒で適度な溶液粘度に希釈してから貧溶媒と混合してもよい。

工程(d)で用いる貧溶媒や希釈溶媒は、工程(b)で用いる貧溶媒や希釈溶媒と同じ溶媒を使用できる。

[0060] 貧溶媒中で析出した析出物を濾別することにより、再沈殿精製された高分子化合物が湿粉の状態を得られる。この高分子化合物を乾燥することで、粉体状の高分子化合物を得られる。

乾燥方法は、湿粉の状態の高分子化合物を、所望の含液率になるように乾

乾燥できればよく、公知の乾燥方法を用いることができる。より短い時間で乾燥できる点で、乾燥雰囲気下で減圧する減圧乾燥法、乾燥雰囲気下で加熱する加熱乾燥法、または乾燥雰囲気下で減圧および加熱を行う減圧加熱乾燥法が好ましい。

乾燥により得られる粉体状の高分子化合物中の含液率は、リソグラフィ性能の観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0061] <作用効果>

以上説明した本発明の高分子化合物の製造方法によれば、酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得た後（工程（a））、該高分子化合物を含む溶液または再沈殿精製した高分子化合物を含む溶液を陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合樹脂に接触させるので（工程（b））、高分子化合物中に含まれる金属不純物（主に軽金属）と、酸および塩基不純物を除去できる。

さらに、工程（b）の後に、混合樹脂に接触した高分子化合物を含む溶液を特定のフィルターに通過させれば（工程（c））、高分子化合物中に含まれる金属不純物（工程（b）で除去しきれなかった軽金属と、重金属）を除去できる。

また、工程（b）や工程（d）において高分子化合物を再沈殿精製すれば、未反応のモノマーなどを除去することができる。

[0062] よって、本発明の高分子化合物の製造方法によれば、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を製造できる。具体的には、高分子化合物中に存在する金属不純物の濃度が、各金属について80ppb以下、好ましくは50ppb以下、高分子化合物中に存在する酸および塩基不純物の濃度が合計で50ppm以下である、高純度の高分子化合物が得られる。

[0063] なお、上述したように、工程（c）で用いるフィルターは、重金属の他にも軽金属も除去できる。従って、工程（b）を行わなくても、あるいは工程

(b)の前に工程(c)を行っても金属不純物濃度を低減することは可能である。

しかし、工程(b)を行わないと、あるいは工程(b)の前に工程(c)を行うと、フィルターで軽金属も除去することになるため、フィルターへの負担が増える。その上、工程(a)で用いた酸触媒または塩基触媒や、反応停止剤が残存する高分子化合物を含む溶液をフィルターに通過させることになるため、フィルターのイオン交換能が低下し、その結果、金属吸着量が低下する。よって、工程(b)を行わずに、あるいは工程(b)の前に工程(c)を行うことで金属不純物濃度を十分に低減させるためには、フィルターの使用枚数を増やす必要がある。しかし、フィルターの使用枚数が増えるほど、フィルター1枚当たりに換算したときの高分子化合物の生産性が低下する。また、金属不純物の除去に用いられるフィルターは高価であるため、複数のフィルターを用いることは製造コストの上昇にもつながる。

[0064] しかし、本発明であれば、高分子化合物を含む溶液をフィルターに通過させる前に、比較的安価な陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合樹脂に接触させるので、高分子化合物中の軽金属と、酸および塩基不純物の大部分が除去される。こうして、軽金属と酸および塩基不純物の大部分が除去された高分子化合物を含む溶液をフィルターに通過させるので、フィルターへの負担が軽減され、使用枚数を削減できる。

従って、本発明の高分子化合物の製造方法によれば、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減された高分子化合物を生産性よく製造できる。

[0065] <高分子化合物>

本発明の高分子化合物中に存在する酸および塩基不純物濃度の合計は、50ppm以下である。酸および塩基不純物濃度の合計が50ppm以下であれば、分子量の増加が抑制される等により保存安定性に優れる等の効果を奏する。酸および塩基不純物濃度は少ないほど好ましい。ただし、例えば高分子化合物をレジスト膜の下層に形成される反射防止膜(BARC)の形成に

用いられる反射防止膜用として用いるなどの場合には、酸不純物や塩基不純物が膜形成時の架橋の触媒として作用することがある。そのため、用途によっては、高分子化合物中に少量の酸不純物や塩基不純物が含まれていてもよい。具体的には、酸および塩基不純物濃度の合計が2 ppm以上であってもよい。

[0066] また、高分子化合物中に存在する各金属不純物の濃度（具体的には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄の各金属不純物の濃度）は、80 ppb以下、好ましくは50 ppb以下である。各金属不純物の濃度が80 ppb以下、好ましくは50 ppb以下であれば、リソグラフィー工程に用いられるリソグラフィー用高分子化合物として十分な性能を発現できる。

[0067] さらに、膜厚400 nm以下に薄膜化した際の波長193 nmでの屈折率（ $n$ 値）が1.5～2.1であり、減衰係数（ $k$ 値）が0.1～0.7である。屈折率および減衰係数が上記範囲内である高分子化合物は、レジスト膜の下層に形成される反射防止膜（BARC）の形成に用いられる反射防止膜用として好適である。

屈折率および減衰係数は、以下のようにして測定できる。

まず、高分子化合物を溶媒に溶解させて高分子化合物溶液を調製する。該高分子化合物溶液を乾燥後の膜厚が400 nm以下になるようにシリコンウエハー上に塗布し、ベークにより乾燥させて溶媒を除去し、薄膜を形成する。分光エリプソメーターを用いて、得られた薄膜の波長193 nmでの屈折率および減衰係数を測定する。

なお、薄膜化する際の膜厚が400 nm以下であれば、いずれの膜厚で屈折率および減衰係数を測定しても測定値の差は小さい。よって、膜厚は400 nm以下であれば特に制限されないが、20～100 nmが好ましい。

[0068] 高分子化合物は、側鎖に架橋剤が付加されていることが好ましい。側鎖に架橋剤が付加されていれば、異物の原因となる可能性のある架橋剤の昇華を防ぐことができる。

また、エッチング速度等に優れ、半導体リソグラフィー技術への適用に最

適である点で、高分子化合物はポリエステル系高分子化合物であることが好ましい。

[0069] <高分子化合物の用途>

高分子化合物は、リソグラフィー工程に用いられるリソグラフィー用高分子化合物として好適である。リソグラフィー用高分子化合物としては、レジスト膜の形成に用いられるレジスト用高分子化合物、レジスト膜の上層に形成される反射防止膜（TARC）、またはレジスト膜の下層に形成される反射防止膜（BARC）の形成に用いられる反射防止膜用高分子化合物、ギャップフィル膜の形成に用いられるギャップフィル膜用高分子化合物、トップコート膜の形成に用いられるトップコート膜用高分子化合物が挙げられる。

[0070] リソグラフィー用高分子化合物の質量平均分子量（ $M_w$ ）は1000～200000が好ましく、2000～40000がより好ましい。Z平均分子量（ $M_z$ ）は1000～400000が好ましく、2000～100000がより好ましい。

[0071] 高分子化合物は、通常、溶液の状態でレジスト膜や反射防止膜などの形成に用いられる。

上述した工程（d）を行わない場合は、工程（c）で得られた高分子化合物を含む溶液をそのまま高分子化合物溶液として各種用途に用いることができる。また、工程（c）で得られた高分子化合物を含む溶液を所望の濃度になるまで濃縮したり、工程（b）の説明において例示した希釈溶媒などで希釈したりしてから、各種用途に用いてもよい。

一方、上述した工程（d）を行う場合は、工程（d）で得られた粉体状の高分子化合物を溶媒に溶解させた高分子化合物溶液を各種用途に用いればよい。高分子化合物を溶解させる溶媒としては特に制限されないが、例えば工程（b）の説明において例示した希釈溶媒などが挙げられる。

[0072] 高分子化合物溶液は、本発明の高分子化合物の製造方法により製造された高純度の高分子化合物を含んでいるので、金属不純物濃度が低く、かつ酸および塩基不純物濃度も十分に低減されている。具体的には、高分子化合物溶

液中に存在する金属不純物の濃度が、高分子化合物の固形分に対して、各金属について80ppb以下、好ましくは50ppb以下であり、高分子化合物溶液中に存在する酸および塩基不純物の濃度が、高分子化合物の固形分に対して、50ppm以下である。

## 実施例

[0073] 以下の実施例および比較例は、本発明を用いて高分子化合物を製造した例である。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定もしくは減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するために排他的に利用しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものと解釈されるべきものではない。また、特に断りがない場合、全ての部および百分率は質量に基づく値である。

[0074] 「測定・評価」

<質量平均分子量 (Mw)、Z平均分子量 (Mz) の測定>

高分子化合物の質量平均分子量 (Mw) およびZ平均分子量 (Mz) は、GPC (Gel Permeation Chromatography: 東ソー株式会社製、「HLC8220GPC」) により、ポリスチレン換算で求めた。測定条件は以下の通りである。

- ・測定サンプル：乾粉50mg／溶離液5mL、
- ・溶離液：1.7mMリン酸／THF、
- ・分離カラム：昭和電気株式会社製の「Shodex GPC K-805L」、
- ・測定温度：40℃、
- ・検出器：示差屈折率検出器。

[0075] <屈折率および減衰係数の測定>

高分子化合物の波長193nmでの屈折率および減衰係数は、次のようにして求めた。

まず、高分子化合物の乾粉0.40gを2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (HBM) 9.60gに溶解し、高分子化合物溶液を調製した。

得られた高分子化合物溶液を乾燥後の膜厚が40 nmになるようにシリコンウエハー上に塗布し、ベークにより乾燥させて溶媒を除去し、薄膜を形成した。分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製、「VUV-VASE VU-302」）を用いて、得られた薄膜の波長193 nmでの屈折率および減衰係数を測定した。

[0076] <金属不純物の濃度の測定>

高分子化合物中の各金属不純物の濃度（固形分換算、単位：ppb）は、次のようにして求めた。

まず、高分子化合物の乾粉1.5 gを、蒸留精製したN-メチル-2-ピロリドンで100倍希釈したサンプルを調製した。

得られたサンプルについて、高周波誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer）：Agilent Technologies社製、「7500cs」）によりナトリウム（Na）、カリウム（K）、カルシウム（Ca）、鉄（Fe）の金属分析を行い、各金属不純物濃度を求めた。

[0077] <酸不純物の濃度の測定>

高分子化合物中の酸触媒（pTSA）に由来する酸不純物の濃度（固形分換算、単位：ppm）は、次のようにして求めた。

まず、高分子化合物の乾粉1.0 gをアセトニトリル21 mL、水9 mLの混合溶液に溶解しサンプルを調製した。

得られたサンプルについて、高速液体クロマトグラフィー（HPLC：株式会社島津理化製、「LC-20A」、分離カラム：ジーエルサイエンス株式会社製、「Intersil ODS-2」）により、酸不純物（残pTSA）濃度を求めた。

[0078] <塩基不純物の濃度の測定>

高分子化合物中の反応停止剤（塩基性化合物：トリエチルアミン）に由来する塩基不純物の濃度（固形分換算、単位：ppm）は、次のようにして求

めた。

まず、高分子化合物の乾粉 1.0 g をアセトニトリル 21 mL、水 9 mL の混合溶液に溶解しサンプルを調製した。

得られたサンプルについて、ガスクロマトグラフィー（GC：アジレント・テクノロジー株式会社製、「Agilent 7890A GCシステム」、分離カラム：アジレント・テクノロジー株式会社製、「Agilent HP-INNOWAX」）により、塩基不純物（残トリエチルアミン）濃度を求めた。

[0079] <保存安定性試験方法>

保存安定性試験は、次のようにして実施した。

まず、高分子化合物の乾粉 2.0 g に、HBM を 8.0 g 加えて 5 倍希釈したサンプルを調製した。

得られたサンプルを 50℃ にて保温し、8 時間、24 時間、48 時間後にそれぞれサンプル採取し、上記質量平均分子量（Mw）、Z 平均分子量（Mz）の測定と同様にして各分子量を求めた。

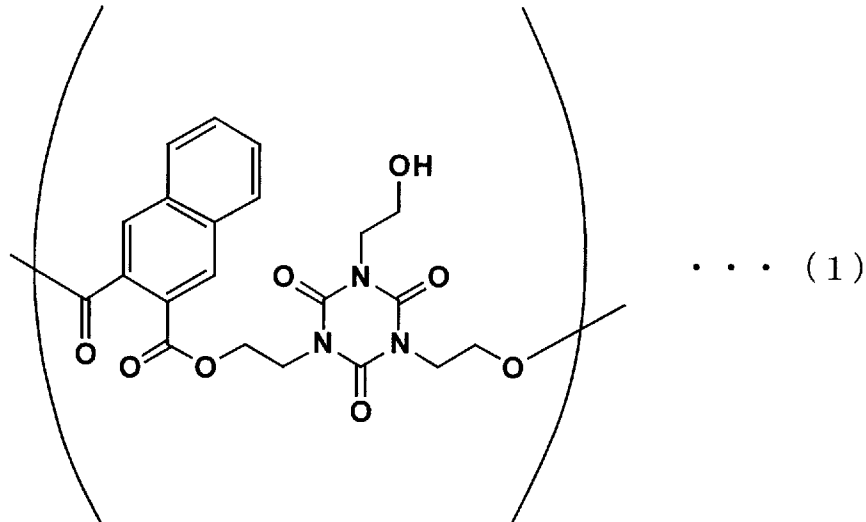
[0080] 「合成例 1」

1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（67.12 g, 0.258 mol）、2, 3-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（63.01 g, 0.258 mol）、p-トルエンスルホン酸-水和物（pTSA）（2.606 g, 13.7 mmol）、およびアニソール（79.60 g）を三口フラスコに充填し、Dean-Stark トラップを用いて脱水および脱メタノール反応を行いながら 130℃ で 8 時間重合した。その後、50℃ まで冷却し、トリエチルアミン（1.386 g, 13.7 mmol）を加えて反応を停止させた（工程（a））。

得られた重合溶液をテトラヒドロフラン（THF）（89.4 g）で希釈し、希釈液を得た。この希釈液をヘキサン（580.0 g）と 2-プロパノール（IPA）（1740.0 g）の混合物（貧溶媒）に加えて再沈殿し（工程（b）の再沈殿精製）、下記式（1）を構造単位とするポリエステル系

高分子化合物 1 (質量平均分子量 (M<sub>w</sub>) : 6300、Z平均分子量 (M<sub>z</sub>) : 12500、収率 : 約50%) を得た。

[0081] [化1]



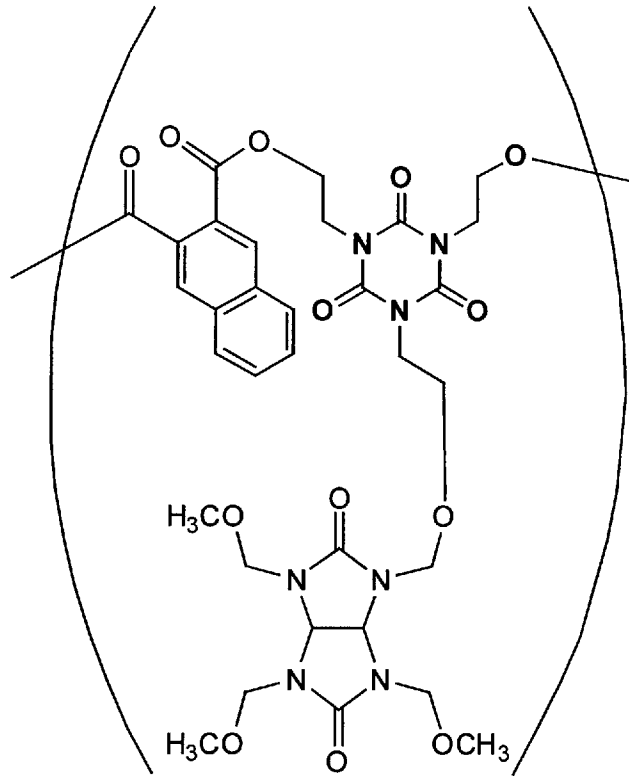
[0082] 「合成例 2」

1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート (67.12 g, 0.258 mol)、2, 3-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (63.01 g, 0.258 mol)、pTSA (2.606 g, 13.7 mmol)、およびアニソール (79.60 g) を三口フラスコに充填し、Dean-Starkトラップを用いて脱水および脱メタノール反応を行いながら130℃で8時間重合した。その後、THF (89.4 g) で希釈し、テトラメトキシグリコールウリル (TMGU) (25.64 g, 80.55 mmol) を添加し、20℃で6時間反応させて後、トリエチルアミン (1.386 g, 13.7 mmol) を加えて反応を停止させた (工程 (a))。

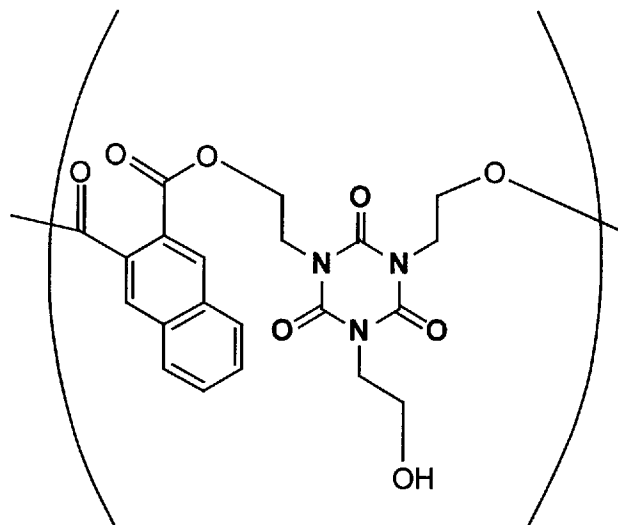
得られた重合溶液をヘキサン (580.0 g) とIPA (1740.0 g) の混合物 (貧溶媒) に加えて再沈殿し (工程 (b) の再沈殿精製)、下記式 (2)、(3) を構造単位とする、側鎖に架橋剤が付加されたポリエステ

ル系高分子化合物 2 (質量平均分子量 ( $M_w$ ) : 7100、Z平均分子量 ( $M_z$ ) : 14000、収率 : 約40%) を得た。

[0083] [化2]



... (2)



... (3)

## [0084] 「実施例 1-1」

陰イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーリスト B20-HG・Dry」、総交換容量4.6mg当量/g以上、含水率10%以下、見掛け密度400g/L）（33.25g）と、陽イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーリスト 15JS-HG・Dry」、総交換容量4.7mg当量/g以上、含水率2%以下、見掛け密度590g/L）（1.75g）とを混合した混合樹脂をTHFにて洗浄し、乾燥した。乾燥後の混合樹脂に、合成例1で得られたポリエステル系高分子化合物1（63.00g）をTHF（147.0g）に溶解した溶液を加えて5時間攪拌し、酸触媒（pTSA）と反応停止剤（トリエチルアミン）と金属不純物の除去を行った後、混合樹脂を除去した。（工程（b））。

あらかじめ超純水（5000mL）、THF（1000mL）で洗浄を行ったフィルターシート（住友スリーエム株式会社製、「CUNO™ゼータプラス™フィルターカートリッジEC GNグレード φ90mmディスク」）1枚に、混合樹脂に接触させた後の高分子化合物を含む溶液を通過させ、金属不純物をさらに除去した（工程（c））。

フィルターを通過した後の高分子化合物を含む溶液を、ヘキサン（580.0g）とIPA（1740.0g）の混合物（貧溶媒）に加えて再沈殿した。ついで、析出物を取り出し、40℃で60時間減圧乾燥し、粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た（工程（d））。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残pTSA濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表1に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）を測定した。結果を表3、図1、2に示す。

## [0085] 「実施例 1-2」

工程（c）を行わなかった以外は、実施例1-1と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残 p T S A 濃度、残 トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表 3 に示す。

[0086] 「実施例 2-1」

合成例 2 で得られたポリエステル系高分子化合物 2 を用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして工程 (b) ~ (d) を行い、粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残 p T S A 濃度、残 トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表 2 に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表 4、図 3、4 に示す。

[0087] 「実施例 2-2」

合成例 2 で得られたポリエステル系高分子化合物 2 を用い、工程 (c) を行わなかった以外は、実施例 1-1 と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残 p T S A 濃度、残 トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表 2 に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) および Z 平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表 4 に示す。

[0088] 「比較例 1-1」

工程 (b) において陽イオン交換樹脂を用いず、かつ、工程 (c) を行わなかった以外は、実施例 1-1 と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ )

およびZ平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残p T S A濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表1に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表3、図1、2に示す。

[0089] 「比較例1-2」

工程(b)において陽イオン交換樹脂を用いなかった以外は、実施例1-1と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残p T S A濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表1に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表3に示す。

[0090] 「比較例2-1」

合成例2で得られたポリエステル系高分子化合物2を用い、工程(b)において陽イオン交換樹脂を用いず、かつ、工程(c)を行わなかった以外は、実施例1-1と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残p T S A濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表2に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ ) を測定した。結果を表4、図3、4に示す。

[0091] 「比較例2-2」

合成例2で得られたポリエステル系高分子化合物2を用い、工程(b)において陽イオン交換樹脂を用いなかった以外は、実施例1-1と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 ( $M_w$ ) およびZ平均分子量 ( $M_z$ )、屈折率および減衰係数、各金属不純物濃度、残p T S A濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表2に示す。

さらに、上記保存安定性試験方法に基づき、質量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）を測定した。結果を表4に示す。

[0092] [表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-1	比較例 1-2	
陰イオン交換樹脂	使用	使用	使用	使用	
陽イオン交換樹脂	使用	使用	未使用	未使用	
フィルターシート	使用	未使用	未使用	使用	
工程の順序	(a)→(b) →(c)→(d)	(a)→(b) →(d)	(a)→(b') →(d)	(a)→(b') →(c)→(d)	
質量平均分子量 (Mw)	7420	7330	7400	7320	
Z平均分子量 (Mz)	15800	15720	15780	15720	
屈折率	1.83	1.83	1.83	1.83	
減衰係数	0.16	0.16	0.16	0.16	
不純物 濃度	Na [ppb]	25	80	155	75
	K [ppb]	15	25	30	25
	Ca [ppb]	20	35	50	30
	Fe [ppb]	30	70	80	35
	残pTSA [ppm]	40	40	40	40
	残トリエチル アミン [ppm]	<5	<5	500	300

[0093]

[表2]

		実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1	比較例 2-2
陰イオン交換樹脂		使用	使用	使用	使用
陽イオン交換樹脂		使用	使用	未使用	未使用
フィルターシート		使用	未使用	未使用	使用
工程の順序		(a)→(b) →(c)→(d)	(a)→(b) →(d)	(a)→(b') →(d)	(a)→(b') →(c)→(d)
質量平均分子量 (Mw)		8800	8750	8850	8750
Z平均分子量 (Mz)		17750	17600	17800	17650
屈折率		1.86	1.86	1.86	1.86
減衰係数		0.21	0.21	0.21	0.21
不純物 濃度	Na [ppb]	20	70	140	60
	K [ppb]	7	12	25	20
	Ca [ppb]	20	30	45	25
	Fe [ppb]	30	60	70	35
	残pTSA [ppm]	30	30	30	30
	残トリエチル アミン [ppm]	<5	<5	350	250

[0094] [表3]

			実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-1	比較例 1-2
保存安定 性試験	8時間	質量平均分子量 (Mw)	7450	7330	7440	7320
		Z平均分子量 (Mz)	15860	15720	15850	15720
	24時間	質量平均分子量 (Mw)	7470	7350	7480	7350
		Z平均分子量 (Mz)	15900	15800	15990	15800
	48時間	質量平均分子量 (Mw)	7480	7360	7510	7380
		Z平均分子量 (Mz)	15940	15820	16060	15850

[0095]

[表4]

		実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1	比較例 2-2	
保存安定 性試験	8時間	質量平均分子量 (Mw)	8860	8750	8940	8750
		Z平均分子量 (Mz)	17880	17600	17940	17650
	24時間	質量平均分子量 (Mw)	8900	8790	9030	8830
		Z平均分子量 (Mz)	18070	17700	18210	17800
	48時間	質量平均分子量 (Mw)	8910	8800	9130	8920
		Z平均分子量 (Mz)	18170	17750	18380	18100

[0096] なお、表中、工程（b）において陽イオン交換樹脂を用いなかった場合を「（b'）」と記載する。

[0097] 表1、2から明らかなように、実施例1-1、2-1は、各金属不純物濃度が50ppb以下、残pTSA濃度と残トリエチルアミン濃度の合計が50ppm以下であり、高純度のポリエステル系高分子化合物を得ることができた。

工程（c）を行わなかった実施例1-2、2-2は、実施例1-1、2-1に比べると金属不純物濃度がやや高かった。

[0098] 一方、工程（b）において陽イオン交換樹脂を用いず、かつ工程（c）を行わなかった比較例1-1、2-1は、実施例1-2、2-2よりもさらに金属不純物濃度が高かった。特に、軽金属であるナトリウムの濃度が高かった。また、残トリエチルアミン濃度も高かった。

工程（b）において陽イオン交換樹脂を用いなかった比較例1-2、2-2は、実施例1-1、2-1に比べて軽金属であるナトリウムの濃度が高かった。また、残トリエチルアミン濃度も高かった。なお、比較例1-2、2-2は、工程（c）を行ったので、重金属である鉄の濃度を低減することはできた。

[0099] これらの結果より、工程（b）において、陰イオン交換樹脂により酸不純物が除去され、陽イオン交換樹脂により塩基不純物と金属不純物（主に軽金属）が除去されることが示された。

また、工程（c）において、特定のフィルターにより金属不純物（工程（b）で除去しきれなかった軽金属や重金属）が除去されることが示された。

また、工程（b）の前に工程（c）を行うと、酸不純物によって工程（c）で用いるフィルターのイオン交換能が低下し、金属不純物を十分に除去することが困難となることが示された。

[0100] また、表1～4および図1～4から明らかなように、実施例1-1、2-1の場合、酸触媒（pTSA）および塩基性化合物（トリエチルアミン）の残存量が少ないことにより、保存時の分子量の増加が抑制され、保存安定性に優れることが示された。

一方、比較例1-1、2-1は、高分子化合物中に酸触媒および塩基性化合物が多く残存していることにより、保存中に分子量が増加しやすく、保存安定性に劣ることが示された。

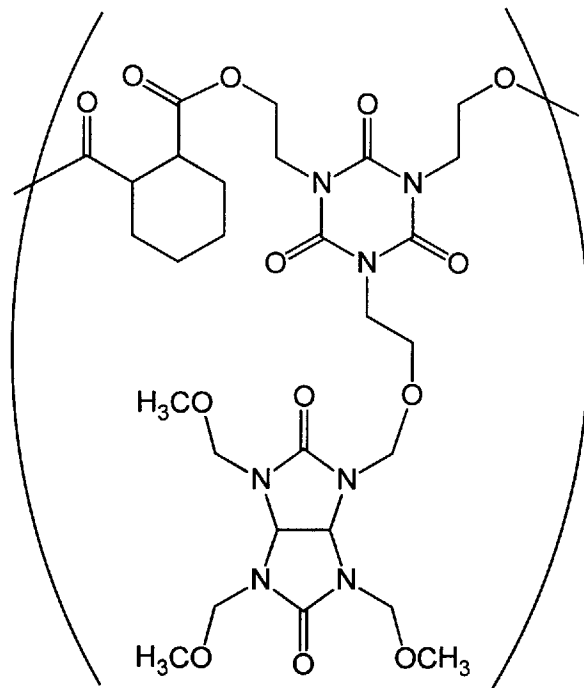
[0101] 「合成例3」

1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（33.56 g, 0.129 mol）、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジエチル（29.45 g, 0.129 mol）、pTSA（1.303 g, 6.85 mmol）、およびアニソール（39.80 g）を三口フラスコに充填し、Dean-Starkトラップを用いて脱水および脱エタノール反応を行いながら135℃で10時間重合した。その後、THF（44.7 g）で希釈して、TMGU（12.81 g, 40.24 mmol）添加し、20℃で5.5時間反応させた後、トリエチルアミン（0.6932 g, 6.85 mmol）を加えて反応を停止させた（工程（a））。

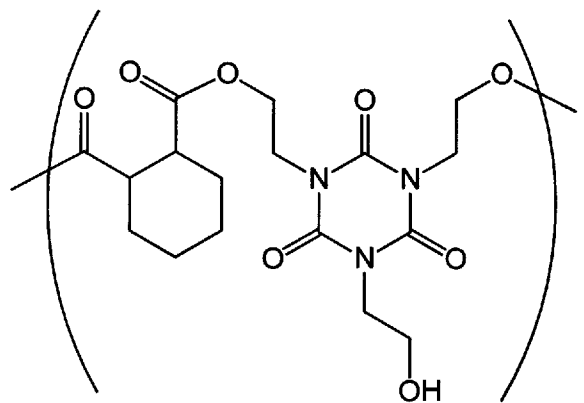
得られた重合溶液をヘキサン（290.0 g）とIPA（870.0 g）の混合物（貧溶媒）に加えて再沈殿し（工程（b）の再沈殿精製）、下記式（4）、（5）を構造単位とする、側鎖に架橋剤が付加されたポリエステル系高分子化合物3（質量平均分子量（Mw）：7500、Z平均分子量（Mz）：14200、収率：約40%）を得た。

[0102]

[化3]



... (4)



... (5)

[0103] 「実施例 3-1」

合成例 3 で得られたポリエステル系高分子化合物 3 を用い、工程 (c) を行わなかった以外は、実施例 1-1 と同様にして粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量 (Mw) および Z 平均分子量 (Mz)、各金属不純物濃度、残 p T S A 濃度、残トリ

エチルアミン濃度を測定した。結果を表5に示す。

また、合成例3で得られたポリエステル系高分子化合物3（すなわち、工程（b）の再沈殿精製後）の質量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）、各金属不純物濃度、残pTSA濃度、残トリエチルアミン濃度の測定結果も表5に示す。

[0104] 「比較例3-1」

陽イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーリスト 15JS-HG・Dry」、総交換容量4.7mg当量/g以上、含水率2%以下、見掛け密度590g/L）（1.75g）に、合成例3で得られたポリエステル系高分子化合物3（63.00g）をTHF（147.0g）に溶解した溶液を加えて5時間攪拌した。陽イオン交換樹脂を除去した後、陰イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーリスト B20-HG・Dry」、総交換容量4.6mg当量/g以上、含水率10%以下、見掛け密度400g/L）（33.25g）を加えて5時間攪拌した。陰イオン交換樹脂を除去した後、実施例1-1の工程（d）と同様の工程を行い、粉体状のポリエステル系高分子化合物を得た。

得られたポリエステル系高分子化合物について、質量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）、各金属不純物濃度、残pTSA濃度、残トリエチルアミン濃度を測定した。結果を表5に示す。

[0105] [表5]

		工程(b)の 再沈殿精製後	実施例 3-1	比較例 3-1
質量平均分子量 (Mw)		7500	8500	9500
Z平均分子量 (Mz)		14200	17000	20000
不純物 濃度	Na [ppb]	90	40	40
	K [ppb]	20	10	10
	Ca [ppb]	90	40	40
	Fe [ppb]	40	40	40
	残pTSA [ppm]	1500	40	40
	残トリエチル アミン [ppm]	700	<5	<5

[0106] 表5から明らかなように、実施例3-1は、各金属不純物濃度が50ppb以下、残pTSA濃度と残トリエチルアミン濃度の合計が50ppm以下であり、高純度のポリエステル系高分子化合物を得ることができた。

一方、比較例3-1で得られた高分子化合物は、工程(b)における再沈殿精製後とイオン交換樹脂への接触後とで、分子量が大きく変化した。分子量が変化すると所望の性能が得られにくくなるため、例えばリソグラフィー工程に用いられるリソグラフィー用高分子化合物としては不向きである。

### 産業上の利用可能性

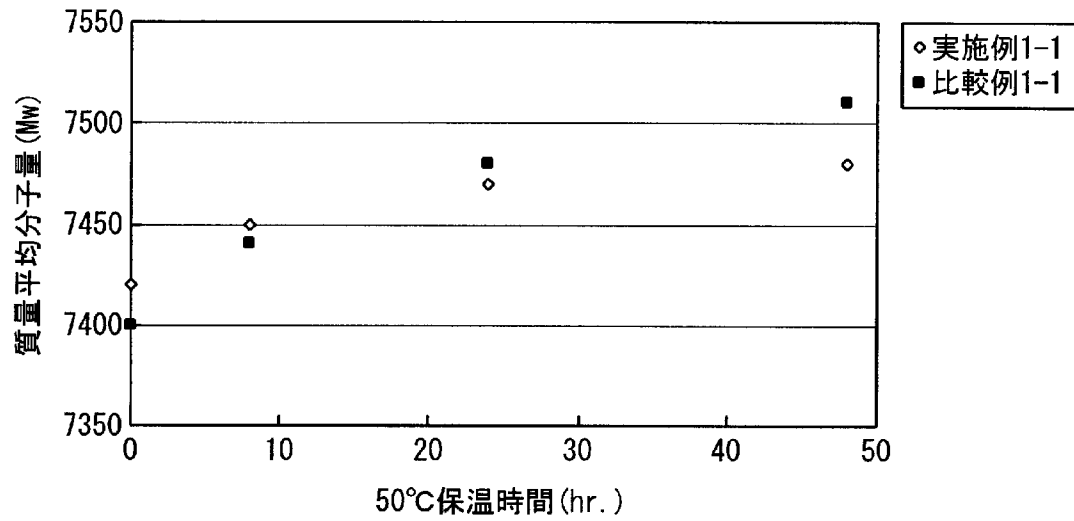
[0107] 本発明の高分子化合物の製造方法は、効率的に金属不純物濃度と、酸および塩基不純物濃度とを同時に低減することが可能である。本発明により得られる高分子化合物は、リソグラフィー工程に用いられるリソグラフィー用高分子化合物として十分な性能を発現できるレベルである。更には、リソグラフィー性能に影響を与える屈折率や減衰係数の制御も同時に実現できる。

## 請求の範囲

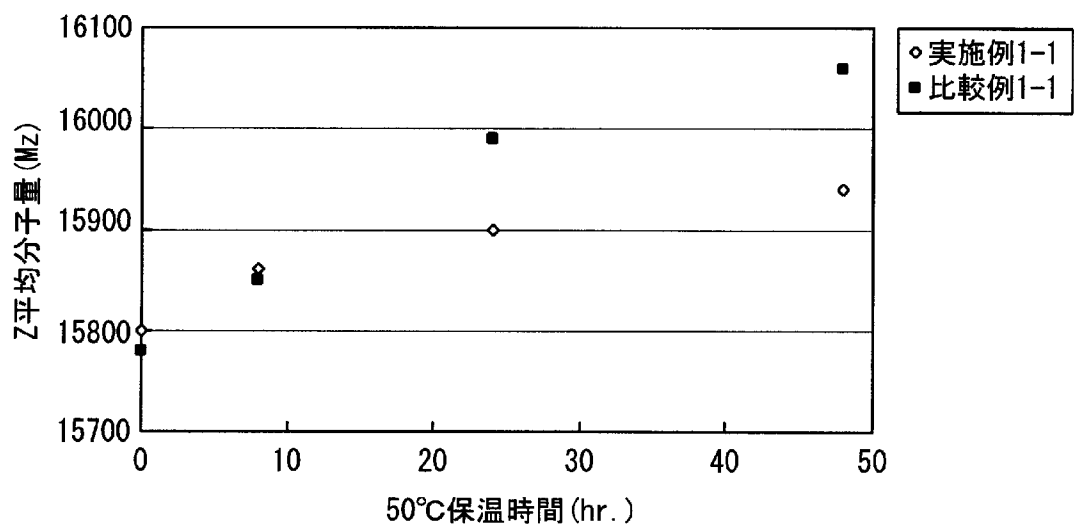
- [請求項1] 下記工程（a）、（b）を含む、高分子化合物の製造方法。  
工程（a）：酸触媒または塩基触媒の存在下で高分子化合物を得る工程。  
工程（b）：工程（a）で得られた高分子化合物を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合した混合樹脂に接触させる工程。
- [請求項2] 前記陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂との質量比（陰イオン交換樹脂／陽イオン交換樹脂）が60／40～99／1である、請求項1に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記高分子化合物が側鎖に架橋剤が付加されたものである、請求項1または2に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記高分子化合物がポリエステル系高分子化合物である、請求項1または2に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記酸触媒がスルホン酸である、請求項1または2に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記塩基触媒が3級アミンである、請求項1または2に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項7] 下記工程（c）をさらに含む、請求項1または2に記載の高分子化合物の製造方法。  
工程（c）：工程（b）で得られた高分子化合物を含む溶液を、強酸性イオン交換基を含まず、かつゼータ電位を生じる電荷調整剤を含むフィルターに通過させ、高分子化合物を含む溶液を得る工程。
- [請求項8] 下記工程（d）をさらに含む、請求項7に記載の高分子化合物の製造方法。  
工程（d）：工程（c）で得られた高分子化合物を含む溶液と高分子化合物の貧溶媒とを混合して高分子化合物を析出させ、粉体状の高分子化合物を得る工程。

- [請求項9] 酸および塩基不純物濃度の合計が50 ppm以下であり、かつ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄の各金属不純物濃度が80 ppb以下であり、膜厚400 nm以下に薄膜化した際の波長193 nmでの屈折率が1.5～2.1であり、減衰係数が0.1～0.7である、高分子化合物。
- [請求項10] 各金属不純物濃度が50 ppb以下である、請求項9に記載の高分子化合物。
- [請求項11] 酸および塩基不純物濃度の合計が2 ppm以上である、請求項9に記載の高分子化合物。
- [請求項12] 側鎖に架橋剤が付加されている、請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物。
- [請求項13] ポリエステル系高分子化合物である、請求項9～12のいずれか一項に記載の高分子化合物。

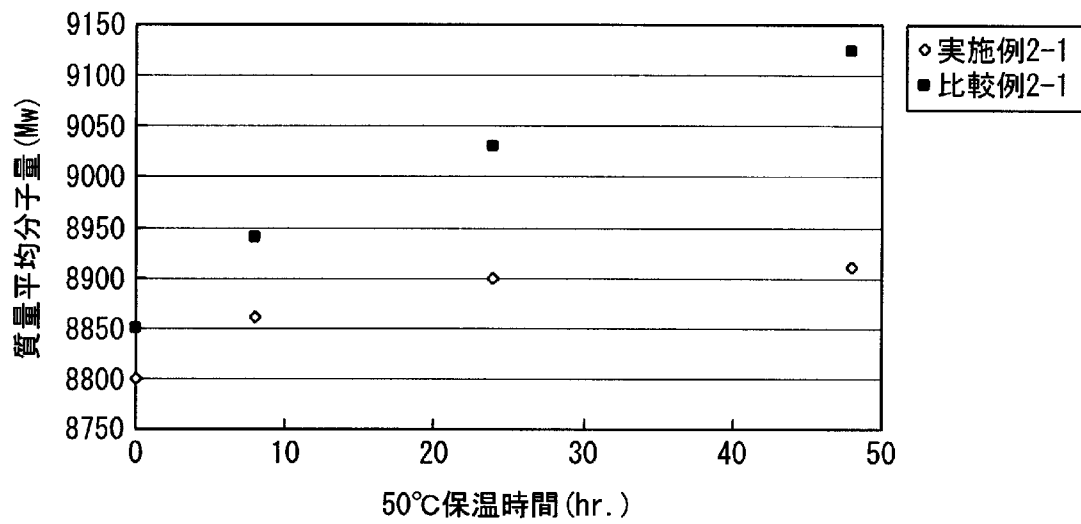
[圖1]



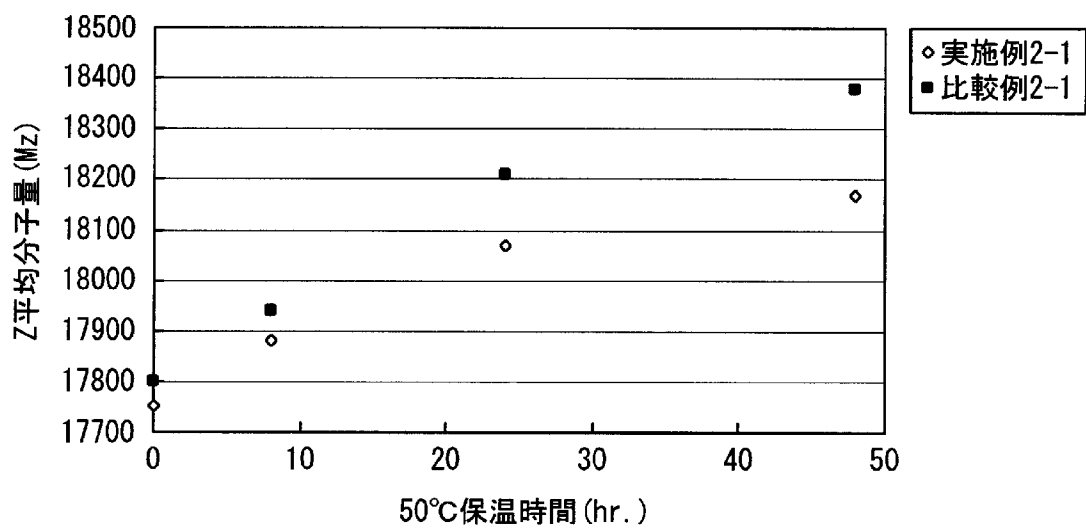
[圖2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2013/067368
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08G63/90(2006.01) i, C08G63/91(2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-346051 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; paragraphs [0008] to [0012], [0055]; examples & EP 1598702 A1                      & US 2006/057491 A1	1-13
Y	JP 2000-516133 A (Cuno, Inc.), 05 December 2000 (05.12.2000), claims; page 9, line 15 to page 11, line 18; page 15, line 14 to page 17, line 13; examples & WO 98/04348 A1                      & US 6103122 A & EP 0915736 A1	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 September, 2013 (02.09.13)	Date of mailing of the international search report 10 September, 2013 (10.09.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067368

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/148627 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0024] to [0025]; examples & EP 2042927 A1 & US 2009/317740 A1	9-13
Y	JP 2001-350266 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 December 2001 (21.12.2001), claims; paragraphs [0004] to [0007] (Family: none)	7
Y	JP 2004-212975 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0002] to [0005] & EP 1574901 A1 & US 2006/014098 A1 & WO 2004/057422 A1	7
A	JP 2006-328223 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims; paragraphs [0021] to [0022], [0026] to [0028]; examples 2, 4 & US 2006/267487 A1	1-13
A	JP 2010-189563 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0035] to [0052]; examples (Family: none)	1-13
P,A	JP 2012-207058 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraphs [0036] to [0037]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 60-181124 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 14 September 1985 (14.09.1985), claims; page 3, upper left column, line 11 to upper right column, line 13; page 4, upper left column, line 5 to upper right column, line 19; example 2 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G63/90(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-346051 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・ マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2005. 12. 15, 特許請求の範 囲, [0008]-[0012], [0055], 実施例 & EP 1598702 A1 & US 2006/057491 A1	1-13
Y	JP 2000-516133 A (キュノ インコーポレーテッド) 2000. 12. 05, 特 許請求の範囲, 第9頁15行-第11頁18行, 第15頁14行-第17頁13 行, 実施例 & WO 98/04348 A1 & US 6103122 A & EP 0915736 A1	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.09.2013	国際調査報告の発送日 10.09.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 9552

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/148627 A1 (日産化学工業株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲, [0024]-[0025], 実施例 & EP 2042927 A1 & US 2009/317740 A1	9-13
Y	JP 2001-350266 A (住友化学工業株式会社) 2001. 12. 21, 特許請求の範囲, [0004]-[0007] (ファミリーなし)	7
Y	JP 2004-212975 A (東京応化工業株式会社) 2004. 07. 29, 特許請求の範囲, [0002]-[0005] & EP 1574901 A1 & US 2006/014098 A1 & WO 2004/057422 A1	7
A	JP 2006-328223 A (富士ゼロックス株式会社) 2006. 12. 07, 特許請求の範囲, [0021]-[0022], [0026]-[0028], 実施例 2, 4 & US 2006/267487 A1	1-13
A	JP 2010-189563 A (三菱レイヨン株式会社) 2010. 09. 02, 特許請求の範囲, [0035]-[0052], 実施例 (ファミリーなし)	1-13
PA	JP 2012-207058 A (三菱レイヨン株式会社) 2012. 10. 25, 特許請求の範囲, [0036]-[0037], 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 60-181124 A (三井東圧化学株式会社) 1985. 09. 14, 特許請求の範囲, 第 3 頁左上欄 11 行-右上欄 13 行, 第 4 頁左上欄 5 行-右上欄 19 行, 実施例 2 (ファミリーなし)	1-13