(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 2 月 13 日(13.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/024702 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 6/06 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070289

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013)

(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 2012-175428 2012 年 8 月 7 日(07.08.2012) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 江口明良(EGUCHI, Akira); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 西村政通(NISHIMURA, Masamichi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 Osaka (JP).

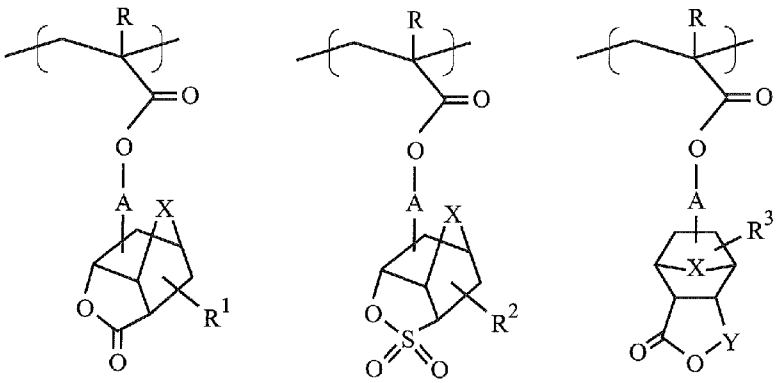
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND, POLYMER COMPOUND, AND PHOTORESIST RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 高分子化合物の製造方法、高分子化合物、及びフォトレジスト用樹脂組成物



(57) **Abstract**: Provided are a method for producing a polymer compound that has a very low content of impurities such as metal components and has excellent preservation stability, a polymer compound obtained by this production method, and a photoresist resin composition containing the polymer compound. This method for producing a polymer compound comprises a step for using a filter that contains no strongly acidic cation exchange groups and exhibits a positive zeta potential to filter a resin solution containing a polymer compound having at least one species of monomer unit (a) selected from monomer units represented by formulae (a1) to (a3), and a monomer unit (b) comprising a group that is partially eliminated by acid to become alkali-soluble.

(57) 要約: 金属成分等の不純物含有量が極めて少なく、且つ保存安定性に優れた高分子化合物の製造方法、前記製造方法により得られる高分子化合物、及び前記高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。 本発明の高分子化合物の製造方法は、下記式（a1）～（a3）で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位ａ、及び酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含むモノマー単位ｂを有する高分子化合物を含有する樹脂溶液を、強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルターを使用して濾過する工程を有する。

WO 2014/024702 A1

明　細　書

発明の名称 ：

高分子化合物の製造方法、高分子化合物、及びフォトレジスト用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体の微細加工等を行う際に用いる高分子化合物の製造方法、前記製造方法により得られる高分子化合物、及び前記高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体の製造に用いられるポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるレジスト用ポリマーと光酸発生剤と有機溶媒、及び必要に応じて数種の添加剤を含み、光照射により被照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウェハへの密着性、プラズマエッチング耐性等の特性を有することが求められる。

[0003] 半導体集積回路の微細化に伴い、フォトリソグラフィにおける露光光源は年々短波長化しており、波長２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザーから波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザーに移行しつつある。そして、ＡｒＦエキシマレーザー露光に用いられるレジスト用ポリマーとしては、基板に対する密着性の高いラクトン骨格を含む繰り返し単位や、耐エッチング性に優れる脂環式炭化水素骨格を含む繰り返し単位を有するポリマーが種々提案されている。

[0004] レジスト用ポリマーは、通常、モノマー混合物を重合し、その後、沈殿操作により単離して得られる。しかし、こうして得られるポリマーには原料、製造時の装置及び環境等からナトリウムや鉄等の金属成分が混入するため、フォトレジストに用いた場合、半導体等の電気特性が低下するという問題があった。

[0005] 前記金属成分を除去する方法としては、強酸性陽イオン交換基を有するフ

ィルターを使用して濾過する方法が知られている（特許文献１～３）。しかし、前記濾過方法では金属成分の除去は可能だが、前記フィルターを使用して濾過されたレジスト用ポリマーは保存安定性が悪く、良好なレジスト膜を形成できなくなることが問題であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第３３６３０５１号公報

特許文献2：特開２００６－３７１１７号公報

特許文献3：特開２００７－２９１３８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、金属成分等の不純物含有量が極めて少なく、且つ保存安定性に優れた高分子化合物の製造方法、前記製造方法により得られる高分子化合物、及び前記高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

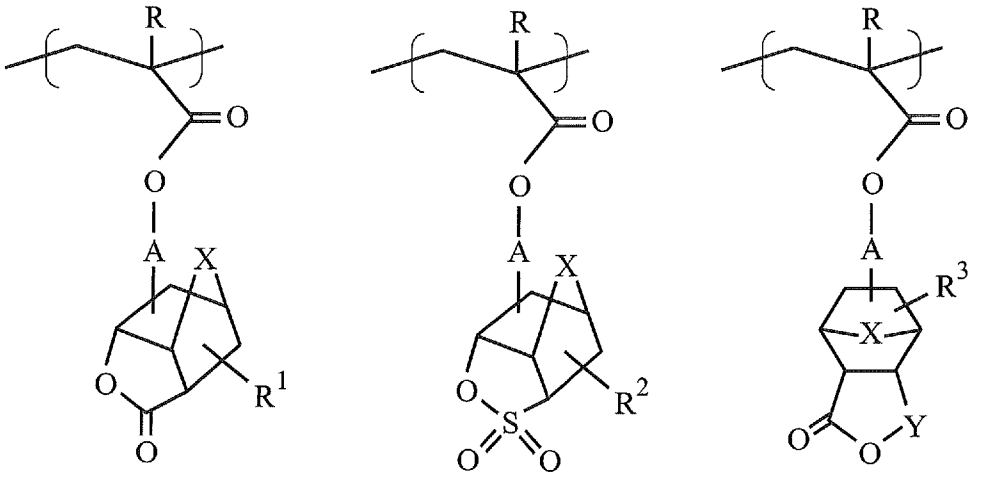
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、加水分解されやすいラクトン（特に、シアノ基やトリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有するラクトン）、サルトン、又は酸無水物を有する高分子化合物を強酸性陽イオン交換基を含むフィルターで濾過すると前記ラクトン（特に、シアノ基やトリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有するラクトン）、サルトン、又は酸無水物が一部加水分解されることがきっかけとなり、高分子化合物中の酸脱離性基が経時的に脱離してレジスト性能が低下することを見いだした。そして、強酸性陽イオン交換基を含まず、荷電している被濾過物との間で正のゼータ電位を生じるフィルターを使用して濾過処理すると、ラクトン（特に、シアノ基やトリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有するラクトン）、サルトン、又は酸無水物を加水分解することなく金属成分を吸着・除

去することができ、保存安定性に優れ、優れた電気特性を有する半導体を製造することができる高分子化合物が得られることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は、下記式（a1）～（a3）

[化1]



(a1) (a2) (a3)

（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。Ｘは非結合、メチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。Ｙはメチレン基、又はカルボニル基を示す。R^1～R^3は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示す）

で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位ａ、及び酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含むモノマー単位ｂを有する高分子化合物を含有する樹脂溶液を、下記フィルターを使用して濾過する工程を有する高分子化合物の製造方法を提供する。

フィルター：強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルター

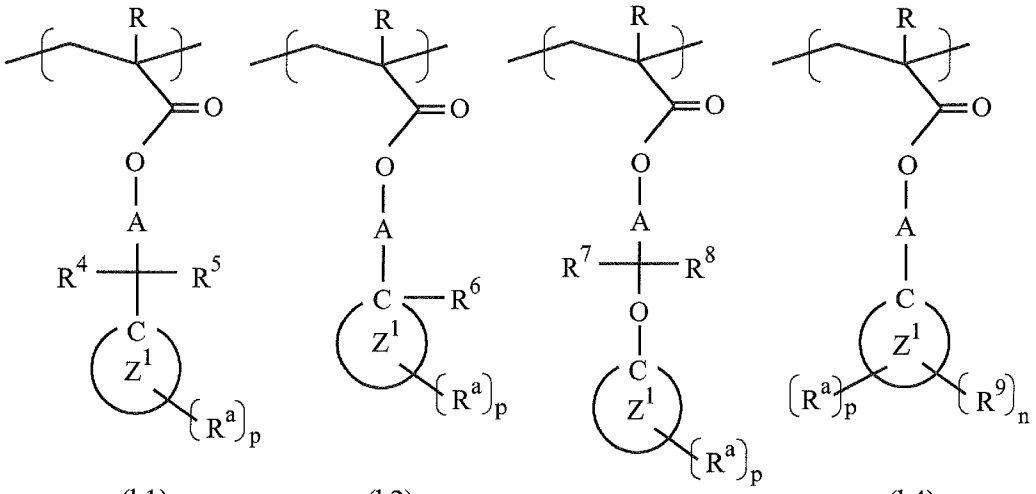
[0010] 前記濾過工程を経て、ナトリウム含有量（樹脂固形分換算）が２０ｐｐｂ以下、鉄含有量（樹脂固形分換算）が１０ｐｐｂ以下の樹脂溶液を得ることが好ましい。

[0011] 前記濾過工程に付す前の樹脂溶液を６０℃で加熱して酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるのに要する時間（T_0）と、濾過工程に付した後の樹脂溶液を６０℃で加熱して酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるのに要する時間（T_1）が下記式を満たすことが好ましい。

$$T_0 - T_1 \leqq 80$$

[0012] 前記モノマー単位ｂとしては、下記式（b1）～（b4）

[化2]



(b1) (b2) (b3) (b4)

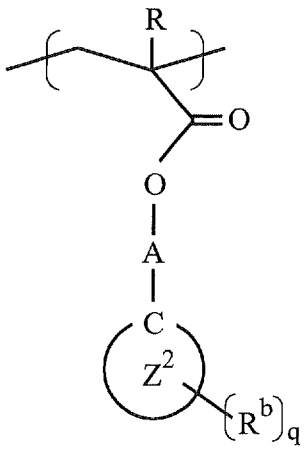
（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。R^4～R^6は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^7、R^8は同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^9は－ＣＯＯR^c基を示し、前記R^cは置換基を有していてもよい第３級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。ｎは１～３の整数を示す。R^aは環Z^1に結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒ

ドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。ｐは０～３の整数を示す。ｐが２又は３である場合、２個又は３個のR^aは同一であってもよく、異なっていてもよい。環Z^1は炭素数３～２０の脂環式炭化水素環を示す）

で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位が好ましい。

[0013] 本発明の高分子化合物は、前記モノマー単位ａ、及び前記モノマー単位ｂ以外にも、下記式（c1）

[化3]



(c1)

（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。R^bは保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示し、ｑは１～５の整数を示す。環Z^2は炭素数６～２０の脂環式炭化水素環を示す）

で表されるモノマー単位ｃを含むことが好ましい。

[0014] 本発明は、また、前記高分子化合物の製造方法により得られる高分子化合物を提供する。

[0015] 前記高分子化合物は重量平均分子量が１０００～５００００、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量との比）が１．０～３．０であることが好

ましい。

[0016] 本発明は、更にまた、前記高分子化合物と光酸発生剤と有機溶剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明の高分子化合物の製造方法によれば、モノマー混合物を重合して得られた高分子化合物を、強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルターを使用して濾過処理を行うため、高分子化合物中の極性基［ラクトン（特に、シアノ基やトリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有するラクトン）、サルトン（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－）、又は酸無水物（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）］が一部加水分解されることをきっかけとして、高分子化合物中の酸脱離性基が経時的に脱離することを抑制しつつ、半導体等の電気特性低下を引き起こすナトリウムや鉄等の金属成分を除去することができ、保存安定性に優れ、ナトリウムや鉄等の金属成分含有量が極めて低い高分子化合物を製造することができる。

本発明の高分子化合物は保存安定性に優れ、ナトリウムや鉄等の金属成分含有量が極めて低いため、ＡｒＦレジスト用ポリマーとして好適に使用することができる。そして、本発明の高分子化合物によれば、優れた電気特性を有する半導体を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0018] ［高分子化合物］

本発明の高分子化合物は、モノマー単位ａ、及び酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含むモノマー単位ｂを少なくとも有する。本発明の高分子化合物は、モノマー単位ａ及びモノマー単位ｂ以外に、モノマー単位ｃを有していてもよい。

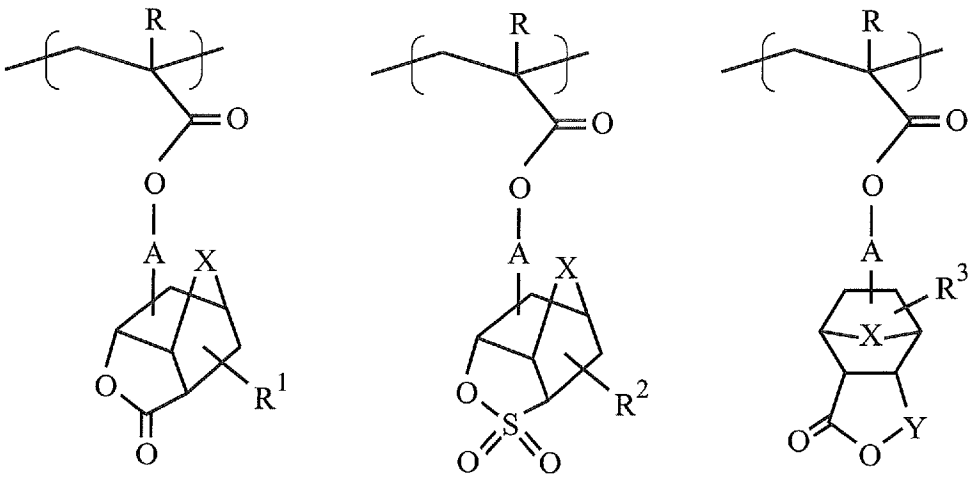
[0019] （モノマー単位ａ）

モノマー単位ａは極性基として［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－］、［－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－］、又は［－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－］を少なくとも有する脂環式骨格を含み、高分子化合物に基盤密着性及び耐エッチング性を付与する

。

[0020] 前記モノマー単位ａは、下記式（a1）～（a3）で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位を含む。式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。Ｘは非結合、メチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。Ｙはメチレン基、又はカルボニル基を示す。R^1～R^3は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示す。

[0021] [化4]



(a1) (a2) (a3)

[0022] 式（a1）～（a3）中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。前記炭素数１～６のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソアミル、ｓ－アミル、ｔ－アミル、ヘキシル基等を挙げることができる。ハロゲン原子を有する炭素数１～６のアルキル基としては、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエチル基等の前記アルキル基を構成

する水素原子の１個又は２個以上がハロゲン原子で置き換えられた基（ハロ（C_{1-6}）アルキル基）等を挙げることができる。

[0023] 式（a1）～（a3）中、Ａは単結合又は連結基を示す。前記連結基としては、例えば、アルキレン基、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、エーテル結合（－Ｏ－）、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、アミド結合（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、及びこれらが複数個連結した基等を挙げることができる。前記アルキレン基としては、例えば、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基や、１，２－シクロペンチレン、１，３－シクロペンチレン、シクロペンチリデン、１，２－シクロヘキシレン、１，３－シクロヘキシレン、１，４－シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の２価の脂環式炭化水素基（特にシクロアルキレン基、シクロアルキリデン基）等を挙げることができる。

[0024] 前記R^1～R^3におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソアミル、ｓ－アミル、ｔ－アミル、ｎ－ヘキシル基等の炭素数１～６のアルキル基等を挙げることができる。

[0025] 前記R^1～R^3におけるフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエチル基等の前記アルキル基を構成する水素原子の１個又は２個以上がフッ素原子で置き換えられた基［フルオロ（C_{1-6}）アルキル基］等を挙げることができる。

[0026] 前記R^1～R^3におけるヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル、２－ヒドロキシエチル、１－ヒドロキシエチル、３－ヒドロキシプロピル、２－ヒドロキシプロピル、４－ヒドロキシブチル、６－ヒドロキシヘキシル基等のヒドロキシC_{1-6}アルキル基等を挙げることができる。

[0027] 前記ヒドロキシル基、及びヒドロキシアルキル基が有していてもよい保護基としては、例えば、メチル、エチル、ｔ－ブチル基等のC_{1-4}アルキル基；ヒドロキシル基を構成する酸素原子とともにアセタール結合を形成する基（例

えば、メトキシメチル基等のC_{1-4}アルキル－O－C_{1-4}アルキル基）；ヒドロキシル基を構成する酸素原子とともにエステル結合を形成する基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）等を挙げることができる。

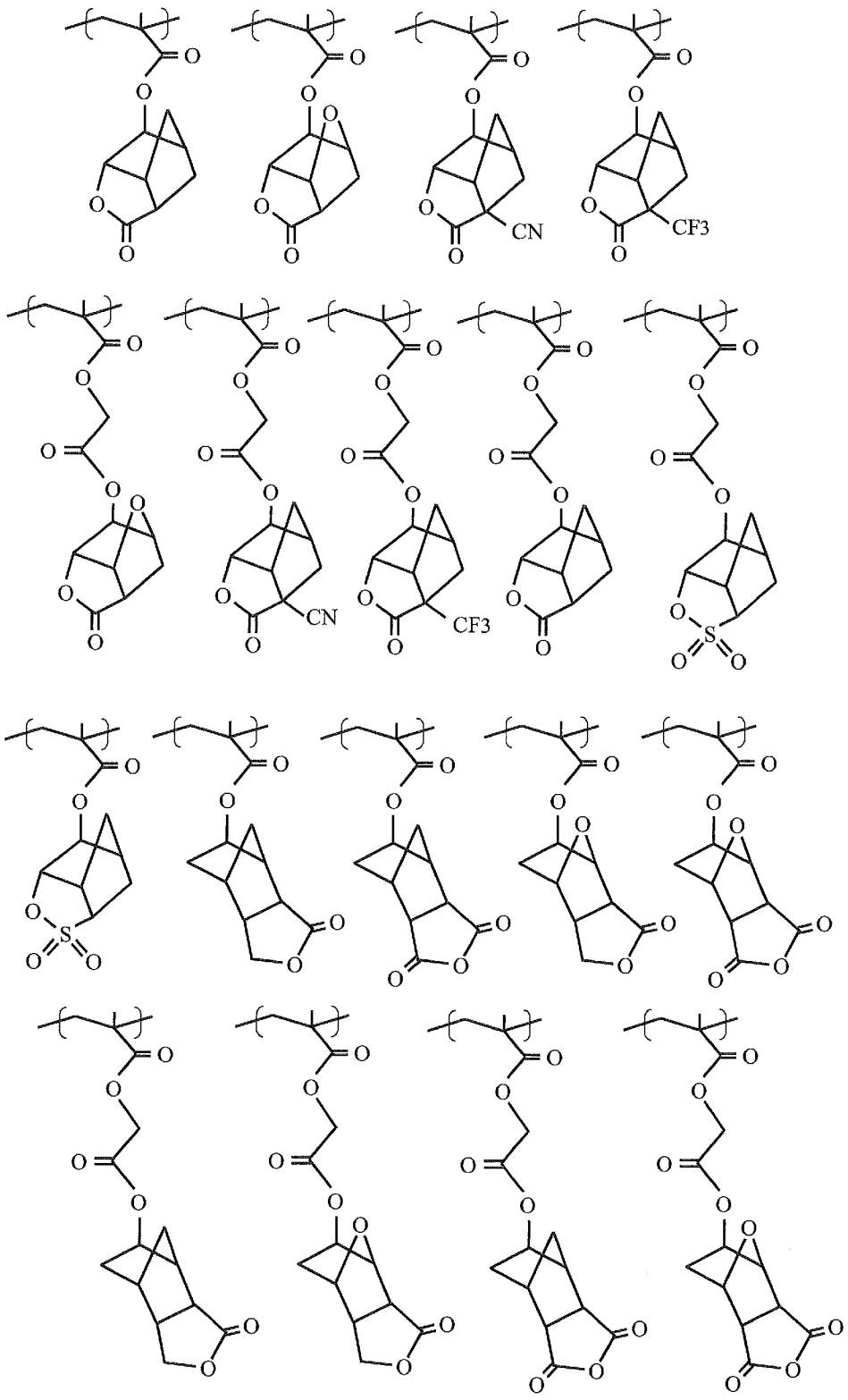
[0028] 前記R^1～R^3におけるカルボキシル基の保護基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソアミル、ｓ－アミル、ｔ－アミル、ヘキシル基等のC_{1-6}アルキル基；２－テトラヒドロフラニル基、２－テトラヒドロピラニル基、２－オキセパニル基等を挙げることができる。

[0029] モノマー単位ａのなかでも、式（a1）で表され、且つR^1がシアノ基又はフルオロ（C_{1-6}）アルキル基の電子吸引性基であるモノマー単位、（a2）で表されるモノマー単位、及び（a3）で表され、且つＹがカルボニル基であるモノマー単位は、高分子化合物に優れた基板密着性、及び耐エッチング性を付与することができると共に、アルカリ現像液への溶解性に優れ、微細パターンを高精度に形成することができる点で好ましい。

[0030] 本発明のモノマー単位ａの具体例としては、下記式で表されるモノマー単位等を挙げることができる。前記モノマー単位ａは、対応する不飽和カルボン酸エステルを重合に付すことにより高分子化合物内に導入することができる。

[0031]

[化5]



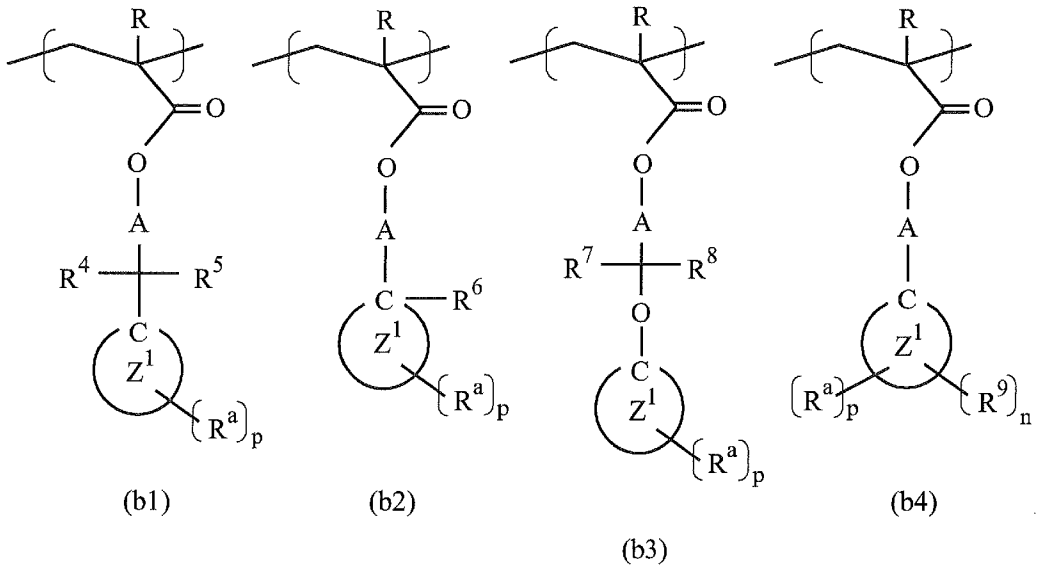
[0032] （モノマー単位ｂ）

本発明のモノマー単位ｂは酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性と

なる基を含み、高分子化合物に酸によりアルカリ可溶性に変化する性質及び耐エッチング性を付与する。本発明のモノマー単位ｂとしては、下記式（b1）～（b4）から選択される少なくとも１種のモノマー単位を含むことが好ましい。

[0033] 下記式（b1）～（b4）中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。R^4～R^6は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^7、R^8は同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^9は－ＣＯＯR^c基を示し、前記R^cは置換基を有していてもよい第３級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。ｎは１～３の整数を示す。R^aは環Z^1に結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。ｐは０～３の整数を示す。環Z^1は炭素数３～２０の脂環式炭化水素環を示す。

[0034] [化6]



[0035] 式（b1）～（b4）中のＲ、Ａとしては、式（a1）～（a3）中のＲ、Ａと同様の例を挙げることができる。また、式（b1）～（b4）中のR^aにおけるアル

キル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、及び保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、式（a1）～（a3）中のR^1～R^3における例と同様の例を挙げることができる。ｐが２又は３である場合、２個又は３個のR^aは同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0036] 前記R^4～R^8における炭素数１～６のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソアミル、ｓ－アミル、ｔ－アミル、ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基等を挙げることができる。本発明においては、なかでもC_{1-4}アルキル基が好ましく、特に好ましくはC_{1-3}アルキル基、最も好ましくはC_{1-2}アルキル基である。

[0037] 前記R^4～R^8における炭素数１～６のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換ヒドロキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のC_{1-4}アルコキシ基等）、シアノ基等を挙げることができる。置換基を有する炭素数１～６のアルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエチル基等の前記アルキル基を構成する水素原子の１個又は２個以上がハロゲン原子で置き換えられたハロ（C_{1-6}）アルキル基；ヒドロキシメチル、２－ヒドロキシエチル、メトキシメチル、２－メトキシエチル、エトキシメチル、２－エトキシエチル、シアノメチル、２－シアノエチル基等を挙げることができる。

[0038] 前記R^cにおける第３級炭化水素基としては、例えば、ｔ－ブチル基、ｔ－ペンチル基等を挙げることができる。

[0039] 前記R^cにおける第３級炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換ヒドロキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のC_{1-4}アルコキシ基等）、シアノ基等を挙げることができる。

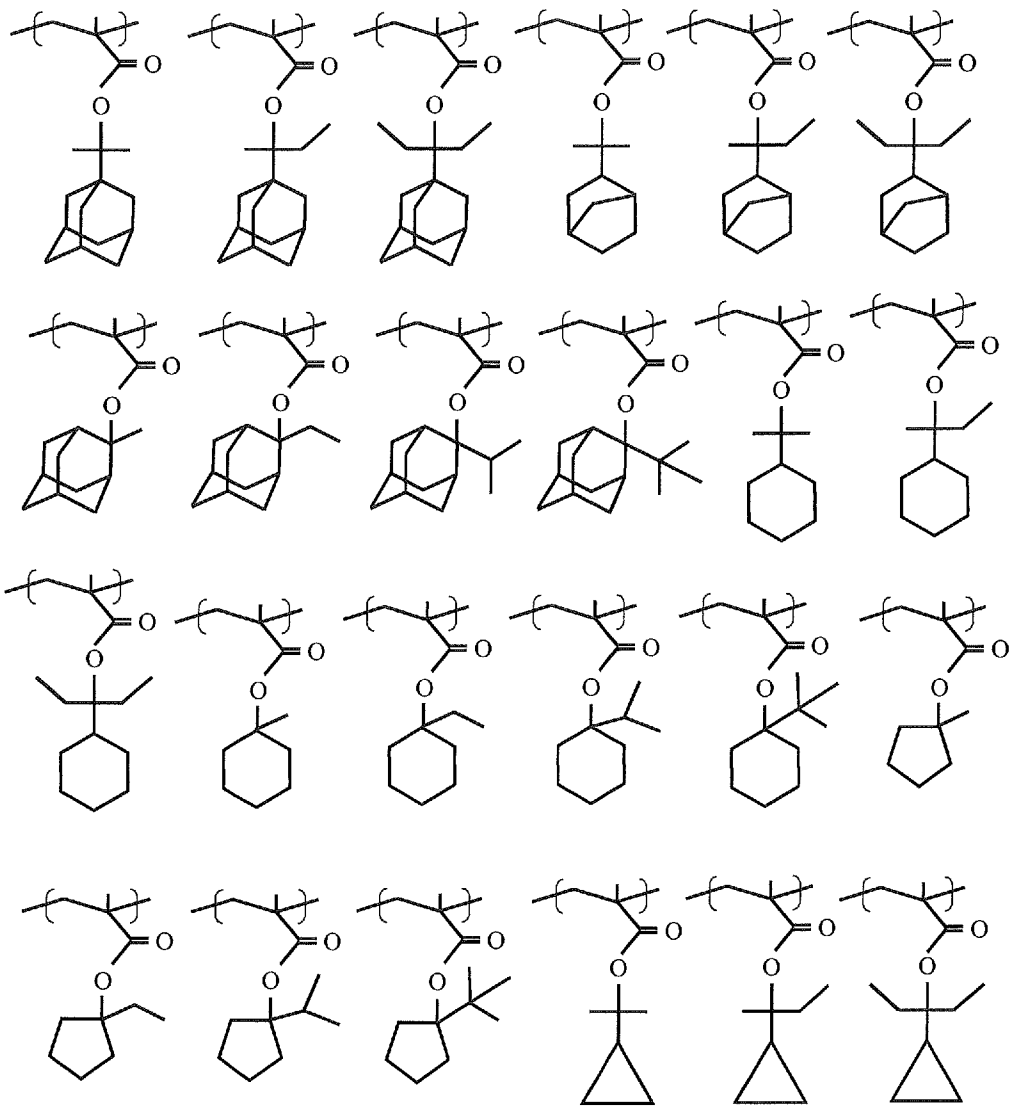
[0040] 前記環Z^1における炭素数３～２０の脂環式炭化水素環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環

、シクロオクタン環等の３～２０員（好ましくは３～１５員、特に好ましくは５～１２員）程度のシクロアルカン環；シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環等の３～２０員（好ましくは３～１５員、特に好ましくは５～１０員）程度のシクロアルケン環等の単環の脂環式炭素環；アダマンタン環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン環、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン環等のノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環；パーヒドロインデン環、デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ［７．４．０．$0^{3,8}$］トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環等の多環の芳香族縮合環が水素添加された環（好ましくは完全水素添加された環）；トリシクロ［４．２．２．$1^{2,5}$］ウンデカン環等の２環系、３環系、４環系等の橋架け炭素環（例えば、炭素数６～２０程度の橋架け炭素環）等の２～６環程度の橋かけ環式炭素環等を挙げることができる。

[0041] 本発明のモノマー単位ｂの具体例としては、下記式で表されるモノマー単位等を挙げることができる。モノマー単位ｂは、対応する不飽和カルボン酸エステルを重合に付すことにより高分子化合物内に導入することができる。

[0042]

[化7]

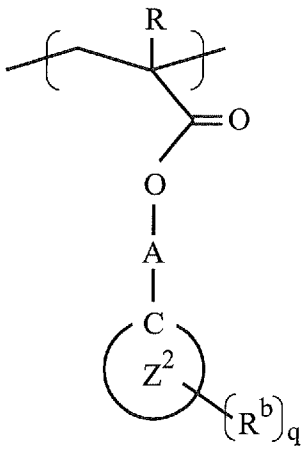


[0043] （モノマー単位ｃ）

本発明のモノマー単位ｃは下記式（c1）で表され、高分子化合物に高い透明性及び耐エッチング性を付与する。式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。R^bは保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示し、ｑは１～５の整数を示す。環Z^2は炭素数６～２０の脂環式炭化水素環を示す。

[0044]

[化8]



(c1)

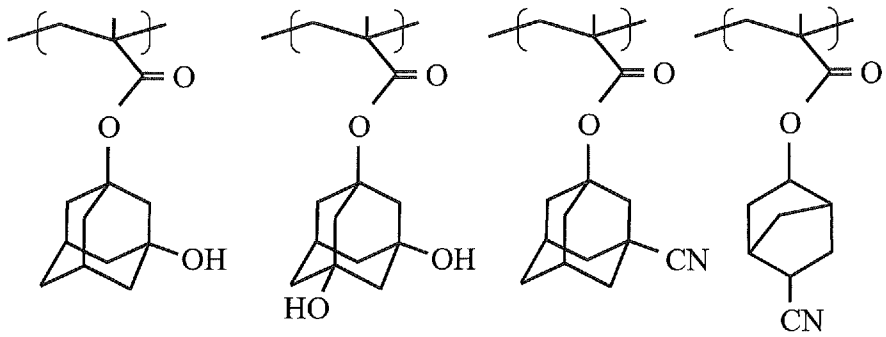
[0045] 式（c1）中のR、Aとしては、式（a1）～（a3）中のR、Aと同様の例を挙げることができる。また、式（c1）中のR^bにおける保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、式（a1）～（a3）中のR^1～R^3における例と同様の例を挙げることができる。qが２～５の整数である場合、２～５個のR^bは同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0046] 式（c1）中の環Z^2は炭素数６～２０の脂環式炭化水素環を示し、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の６～２０員（好ましくは６～１５員、特に好ましくは６～１２員）程度のシクロアルカン環；シクロヘキセン環等の６～２０員（好ましくは６～１５員、特に好ましくは６～１０員）程度のシクロアルケン環等の単環の脂環式炭素環；アダマンタン環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン環、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン環等のノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環；パーヒドロインデン環、デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ［７．４．０．$0^{3,8}$］トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環等の多環の芳香族縮合環が水素添加された環（好ましくは完全水素添加された環）；トリシクロ［４．２．２．$1^{2,5}$］ウンデカン環等の２環系、３環系、４環

系等の橋架け炭素環（例えば、炭素数６～２０程度の橋架け炭素環）等の２～６環程度の橋かけ環式炭素環等を挙げることができる。

[0047] 本発明のモノマー単位ｃの具体例としては、下記式で表されるモノマー単位等を挙げることができる。前記モノマー単位ｃは、対応する不飽和カルボン酸エステルを重合に付すことにより高分子化合物内に導入することができる。

[0048] [化9]



[0049] 本発明の高分子化合物において、前記モノマー単位ａの含有量は、高分子化合物を構成する全モノマー単位に対して、例えば５～９５モル％程度、好ましくは１０～９０モル％、特に好ましくは２０～８０モル％、最も好ましくは３０～７０モル％である。また、モノマー単位ｂの含有量は、高分子化合物を構成する全モノマー単位に対して、例えば５～９５モル％程度、好ましくは１０～９０モル％、特に好ましくは２０～８０モル％、最も好ましくは３０～７０モル％である。更に、モノマー単位ｃの含有量は、高分子化合物を構成する全モノマー単位に対して、例えば４０モル％以下程度、好ましくは３０モル％以下、特に好ましくは２０モル％以下である。

[0050] また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は、例えば１０００～５００００程度、好ましくは３０００～２００００、特に好ましくは４０００～１５０００であり、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量との比：Ｍｗ／Ｍｎ）は、例えば１．０～３．０程度、好ましくは１．０～２．５である。尚、Ｍｎ及びＭｗは共にポリスチレン換算の値である。

[0051] ［高分子化合物の製造方法］

本発明の高分子化合物の製造方法は、上記モノマー単位ａ及びモノマー単位ｂを有する高分子化合物を含有する樹脂溶液を、強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルターを使用して濾過する工程（以後、「濾過工程」と称する場合がある）を有することを特徴とする。

[0052] 濾過工程に付す高分子化合物は、少なくともモノマー単位ａに対応する不飽和カルボン酸エステル、モノマー単位ｂに対応する不飽和カルボン酸エステル、及び必要に応じてモノマー単位ｃに対応する不飽和カルボン酸エステルを含むモノマー混合物をアクリル系ポリマー等を製造する際に用いる慣用の方法（例えば、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合、乳化重合等、なかでも溶液重合が好ましく、特に滴下重合が好ましい）により重合する重合工程を経て製造することができる。

[0053] 滴下重合は、具体的には、（ｉ）単量体を有機溶媒に溶解して得られる単量体溶液と、重合開始剤を有機溶媒に溶解して得られる重合開始剤溶液とを予め調製し、一定温度に保持した有機溶媒中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液とを各々滴下する方法、（ii）単量体と重合開始剤とを有機溶媒に溶解して得られる混合溶液を、一定温度に保持した有機溶媒中に滴下する方法、（iii）単量体を有機溶媒に溶解して得られる単量体溶液と、重合開始剤を有機溶媒に溶解して得られる重合開始剤溶液とを予め調製し、一定温度に保持した前記単量体溶液中に重合開始剤溶液を滴下する方法、（iv）一部の単量体を有機溶媒に溶解して得られる単量体溶液１と残りの単量体を有機溶媒に溶解して得られる単量体溶液２、重合開始剤を有機溶媒に溶解して得られる重合開始剤溶液とを予め調製し、一定温度に保持した前記単量体溶液１中に単量体溶液２および重合開始剤溶液を滴下する方法等により行われる。

[0054] 重合溶媒としては慣用の溶媒を使用することができ、例えば、エーテル（ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（以後、「ＰＧＭＥ」と称する場合がある）等のグリコールエーテル類を含む鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル等）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等の鎖状エステル；プロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセテート（以後、「ＰＧＭＥＡ」と称する場合がある）等のグリコールエーテルエステル類等）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、アミド（Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等）、スルホキシド（ジメチルスルホキシド等）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール等）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素等）、及びこれらの混合溶媒等を挙げることができる。また、重合開始剤としては、慣用の重合開始剤を使用することができる。重合温度は、例えば３０～１５０℃程度、好ましくは５０～１２０℃、特に好ましくは６０～１００℃である。

[0055] 重合により得られた高分子化合物には沈殿又は再沈殿処理を施してもよい。沈殿又は再沈殿において使用する溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、２種以上の有機溶媒の混合溶媒であってもよく、有機溶媒と水の混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒としては、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン等）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリル等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン等の鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン等）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等）、カルボン酸（酢酸等）、

及びこれらの混合溶媒等を挙げることができる。

[0056] 前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒としては、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサン等の脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましく、炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率［前者／後者（重量比）］は、例えば１０／９０～９９／１程度、好ましくは３０／７０～９８／２、特に好ましくは５０／５０～９７／３である。

[0057] 前記沈殿又は再沈殿処理を施した高分子化合物は、更に必要に応じてリパルプ処理及び／又はリンス処理を施してもよい。その後、例えば、溶媒をデカンテーション、濾過等で取り除き、乾燥処理を施すことが好ましい。高分子化合物の乾燥温度は、例えば２０～１２０℃程度、好ましくは３０～１００℃である。乾燥は減圧下［例えば２００ｍｍＨｇ（２６．６ｋＰａ）以下、特に１００ｍｍＨｇ（１３．３ｋＰａ）以下］で行うのが好ましい。

[0058] 前記沈殿又は再沈殿処理等を施した高分子化合物は、高分子化合物濃度が１０～４０重量％程度となる濃度で有機溶媒に再溶解して樹脂溶液を調製し、得られた樹脂溶液を濾過工程に付すことが好ましい。前記有機溶媒としては、前記重合溶媒として例示したエーテル、エステル、ケトン、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらのなかでも、ＰＧＭＥ、ＰＧＭＥＡ、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、及びこれらの混合溶媒が好ましく、特に、ＰＧＭＥＡ単独溶媒、ＰＧＭＥＡとＰＧＭＥの混合溶媒、ＰＧＭＥＡと乳酸エチルの混合溶媒、ＰＧＭＥＡとシクロヘキサノンの混合溶媒などの、ＰＧＭＥＡを少なくとも含む（例えば、５０重量％以上含む）溶媒が好適に用いられる。

[0059] 再溶解して得られた樹脂溶液は、濾過処理に付す前に、濃縮することにより樹脂溶液中に含まれている低沸点溶媒（例えば、重合溶媒、抽出溶媒、沈殿溶媒、リパルプ溶媒、リンス溶媒として用いた溶媒など）を留去してもよい。特に、乾燥工程を設けることなく再溶解した場合など、再溶解して得られた樹脂溶液中に低沸点溶媒が含まれている場合には、前記濃縮工程を設け

ることが好ましい。濃縮工程では、高分子化合物濃度が１０～４０重量%程度となるまで濃縮することが好ましい。濃縮は常圧又は減圧下で行うことができる。

[0060] 重合工程、沈殿又は再沈殿処理等を経て得られた高分子化合物は、有機溶媒に再溶解され、樹脂溶液の状態で濾過工程に付される。本発明においては、濾過工程において強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルターを使用して濾過することを特徴とする。

[0061] 前記フィルターは、通過する液体中の荷電物質との間で正のゼータ電位を生じることを特徴とし、被濾過物中の金属成分（例えば、Ｆｅ、Ｎａ等）を吸着して除去することができる。また、前記フィルターは強酸性陽イオン交換基（例えば、－SO_3H等）を含まない。

[0062] 前記フィルターの材質は、例えば、樹脂、セルロース、パーライト、珪藻土、ガラス繊維等である。

[0063] 前記フィルターの孔径としては、例えば０．０２～５．０μｍ程度、好ましくは０．０４～１．０μｍである。

[0064] 濾過温度としては、例えば０～８０℃程度、好ましくは１０～６０℃、特に好ましくは２０～５０℃である。

[0065] 濾過流量としては、例えば０．０１～１００ｋｇ／ｍｉｎ／m^2程度、好ましくは０．１～３０ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、特に好ましくは０．５～１０ｋｇ／ｍｉｎ／m^2である。

[0066] 本発明のフィルターとしては、例えば、商品名「ゼータプラスＧＮグレード」、「エレクトロポア」（以上、住友スリーエム（株）製）、商品名「ポジダイン」（日本ポール（株）製）等の市販品を好適に使用することができる。

[0067] 本発明では濾過工程において、前記フィルターを上記条件下で使用して濾過処理を行うため、高分子化合物中の極性基［ラクトン（特に、シアノ基やトリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有するラクトン）、サルトン（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－）、又は酸無水物（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）］

の一部が加水分解されることをきっかけとして、高分子化合物の酸脱離性基が経時的に脱離することを抑制しつつ金属成分を除去することができ、金属成分の含有量が極めて低く、保存安定性に優れる高分子化合物を製造することができる。

[0068] 例えば、濾過処理後の樹脂溶液中のナトリウム含有量（樹脂固形分換算）は２０ｐｐｂ以下（好ましくは１５ｐｐｂ以下、特に好ましくは１０ｐｐｂ以下）、鉄含有量（樹脂固形分換算）は１０ｐｐｂ以下（好ましくは８ｐｐｂ以下、特に好ましくは５ｐｐｂ以下）である。

[0069] また、濾過工程に付す前の高分子化合物を含む樹脂溶液を６０℃で加熱した際に高分子化合物の固形換算の酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるまでに要する時間（T_0）及び濾過工程に付した後の高分子化合物を含む樹脂溶液を６０℃で加熱した際に高分子化合物の固形換算の酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるまでに要する時間（T_1）は、T_0-T_1が８０時間以下であることが好ましく、特に好ましくは５０時間以下、最も好ましくは３０時間以下である。

[0070] ［フォトレジスト用樹脂組成物］

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記高分子化合物と光酸発生剤と有機溶剤（＝フォトレジスト用溶剤）を少なくとも含む。

[0071] 前記光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェート等）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート等）、スルホン酸エステル［例えば、１－フェニル－１－（４－メチルフェニル）スルホニルオキシ－１－ベンゾイルメタン、１，２，３－トリスルホニルオキシメチルベンゼン、１，３－ジニトロ－２－（４－フェニルスルホニルオキシメチル）ベンゼン、１－フェニル－１－（４－メチルフェニルスルホニルオキシメチル）－１－ヒドロキシ－１－ベンゾイルメタン等］、オキ

サチアゾール誘導体、ｓ－トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホン等）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレート等を挙げることができる。これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0072] 光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位（繰り返し単位）の比率等に応じて適宜選択でき、前記高分子化合物１００重量部に対して、例えば０．１～３０重量部程度、好ましくは１～２５重量部、特に好ましくは２～２０重量部である。

[0073] 前記有機溶剤としては、エーテル（ＰＧＭＥ等のグリコールエーテル類を含む鎖状エーテル、ジオキサン等の環状エーテル等）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等の鎖状エステル；γ－ブチロラクトン等の環状エステル；ＰＧＭＥＡ等のグリコールエーテルエステル類等）、ケトン（メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）を挙げることができる。これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。本発明においては、特に、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、及びシクロヘキサノンから選択される少なくとも１種の溶剤を含むことが好ましい。

[0074] 有機溶剤の含有量は、形成されるレジスト膜の厚み等に応じて適宜選択することができ、前記高分子化合物の濃度が、例えば１～２０重量％程度、好ましくは２～１５重量％、特に好ましくは３～１５重量％となる範囲である。

[0075] 本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記高分子化合物と光酸発生剤と有機溶剤以外にも、例えば、露光工程と露光後加熱工程との間の引き置き時の経時安定性を向上させるための塩基性化合物（トリエチルアミン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン（ＤＢＮ）等）、レジスト性能を改良するための添加樹脂、製膜時の塗布性を向上させるための界面活性剤、現像時の溶解性を制御するための溶解抑制剤、安定剤、可塑剤、光増感剤

、光吸収剤等を含んでいてもよい。

実施例

[0076] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

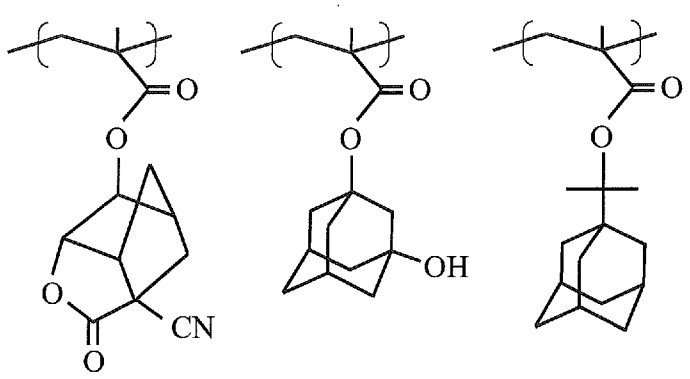
尚、高分子化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、テトラヒドロフラン溶媒を用いたＧＰＣ測定（ゲル浸透クロマトグラフ）により求めた。標準試料にはポリスチレンを使用し、検出器としては屈折率計（Refractive Index Detector；ＲＩ検出器）を用いた。また、ＧＰＣ測定には、昭和電工（株）製カラム「ＫＦ－８０６Ｌ」を３本直列につないだものを使用し、カラム温度４０℃、ＲＩ温度４０℃、テトラヒドロフラン流速０．８ｍＬ／分の条件で行った。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は前記測定値より算出した。

[0077] 調製例１（樹脂溶液１の製造）

還流管、撹拌子、３方コック、温度計を備えた丸底フラスコに、窒素雰囲気下、シクロヘキサノン５９５．０ｇを入れて温度を１００℃に保ち、撹拌しながら、１－シアノ－５－メタクリロイルオキシ－３－オキサトリシクロ[４．２．１．$O^{4,8}$]ノナン－２－オン１１８．２ｇ（０．４７８ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５６．５ｇ（０．２３９ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１２５．４ｇ（０．４７８ｍｏｌ）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート（商品名「Ｖ－６０１」、和光純薬工業（株）製）７．５０ｇ、シクロヘキサノン１１０５．０ｇを混合したモノマー溶液を６時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、さらに２時間撹拌を続けた。重合反応終了後、得られた反応溶液を孔径０．１μｍのフィルターで濾過した後、該反応溶液の７倍量のヘキサンと酢酸エチルの９：１（重量比）混合液中に撹拌しながら滴下した。生じた沈殿物を濾別、乾燥することにより、下記式（１）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２４７．５ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：８３００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．８８］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液１を得た。

[0078] [化10]



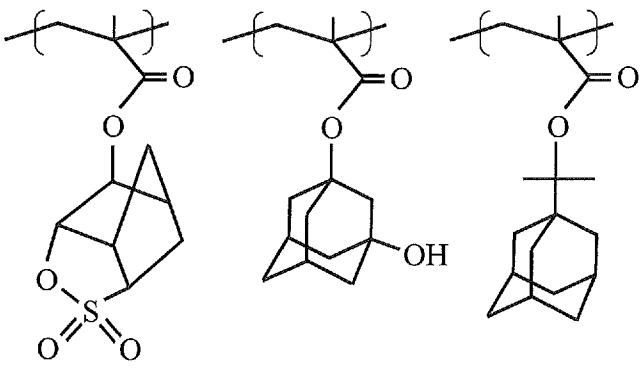
(1)

[0079] 調製例２（樹脂溶液２の製造）

モノマー成分として、５－メタクリロイルオキシ－３－オキサ－２－チアトリシクロ［４．２．１．$0^{4,8}$］ノナン－２，２－ジオン１２１．３ｇ（０．４７０ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５５．５ｇ（０．２３５ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１２３．２ｇ（０．４７０ｍｏｌ）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（２）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２５７．２ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：８２００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．９１］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液２を得た。

[0080] [化11]



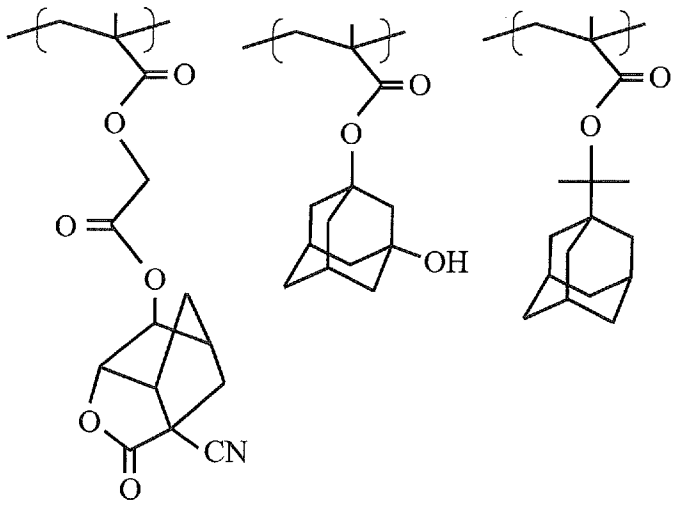
(2)

[0081] 調製例３（樹脂溶液３の製造）

モノマー成分として、１－シアノ－５－（２－メタクリロイルオキシアセトキシ）－３－オキサトリシクロ［４．２．１．$O^{4,8}$］ノナン－２－オン１３３．６ｇ（０．４３８ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５１．７ｇ（０．２１９ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１１４．７ｇ（０．４３８ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（３）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２５４．４ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：９０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．８３］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液３を得た。

[0082] [化12]



(3)

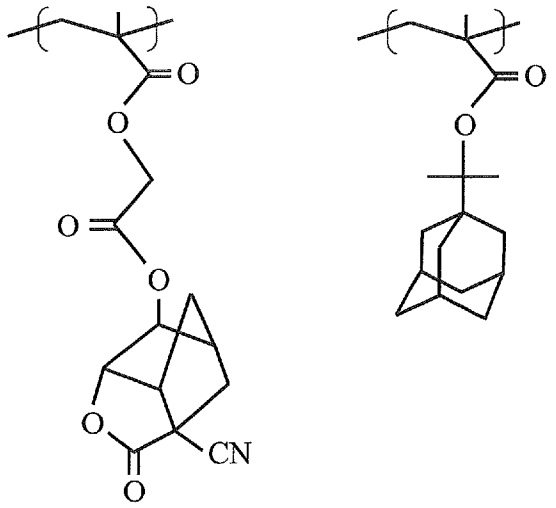
[0083] 調製例４（樹脂溶液４の製造）

モノマー成分として、１－シアノ－５－（２－メタクリロイルオキシアセトキシ）－３－オキサトリシクロ［４．２．１．$O^{4,8}$］ノナン－２－オン１３１．１ｇ（０．４３０ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１６８．９ｇ（０．６４５ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（４）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２３９．８ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：７５

００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．８０］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液４を得た。

[0084] [化13]



(4)

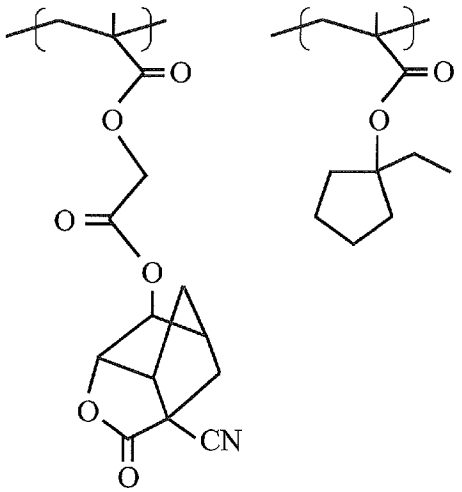
[0085] 調製例５（樹脂溶液５の製造）

モノマー成分として、１－シアノ－５－（２－メタクリロイルオキシアセトキシ）－３－オキサトリシクロ［４．２．１．$O^{4,8}$］ノナン－２－オン１５８．３ｇ（０．５１９ｍｏｌ）、２－エチル－２－メタクリロイルオキシシクロペンタン１４１．７ｇ（０．７７９ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（５）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２２７．４ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：６８００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．７５］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液５を得た。

[0086]

[化14]



(5)

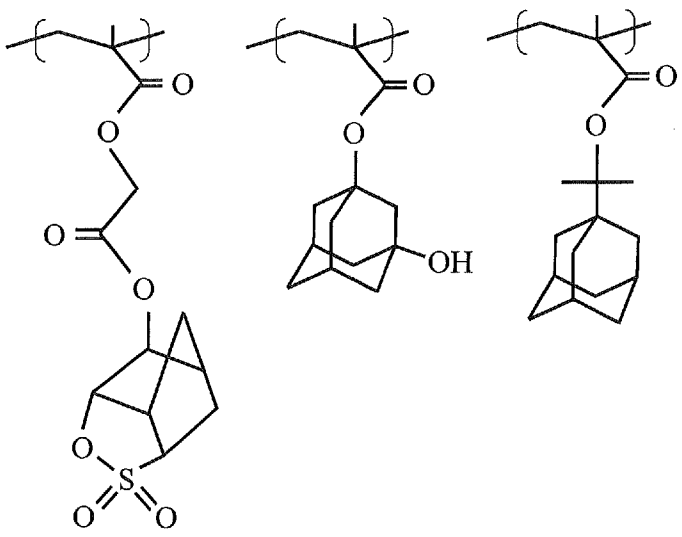
[0087] 調製例６（樹脂溶液６の製造）

モノマー成分として、５－（２－メタクリロイルオキシアセトキシ）－３－オキサー２－チアトリシクロ［４．２．１．０^{4,8}］ノナン－２，２－ジオン１３６．２ｇ（０．４３１ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５０．９ｇ（０．２１６ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１１２．９ｇ（０．４３１ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（６）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２４７．０ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：８５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．９１］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液６を得た。

[0088]

[化15]



(6)

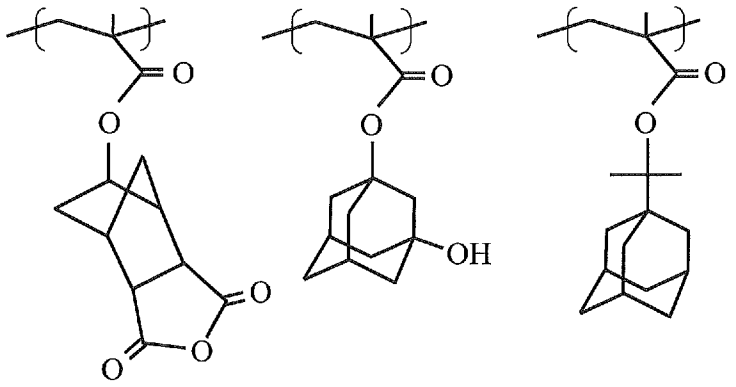
[0089] 調製例７（樹脂溶液７の製造）

還流管、撹拌子、３方コック、温度計を備えた丸底フラスコに、窒素雰囲気下、ＰＧＭＥＡ３５７．０ｇ、ＰＧＭＥ２３８．０ｇを入れて温度を１００℃に保ち、撹拌しながら、５－メタクリロイルオキシノルボルナン－２，３－ジカルボン酸無水物１１９．０ｇ（０．４７６ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５６．２ｇ（０．２３８ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１２４．８ｇ（０．４７６ｍｏｌ）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート（商品名「Ｖ－６０１」、和光純薬工業（株）製）７．５０ｇ、ＰＧＭＥＡ６６３．０ｇ、ＰＧＭＥ４４２．０ｇを混合したモノマー溶液を６時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、さらに２時間撹拌を続けた。重合反応終了後、得られた反応溶液を孔径０．１μｍのフィルターで濾過した後、該反応溶液の７倍量のヘキサンと酢酸エチルの９：１（重量比）混合液中に撹拌しながら滴下した。生じた沈殿物を濾別、乾燥することにより、下記式（７）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２４３．５ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：８８００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．９０］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶

解し、樹脂溶液７を得た。

[0090] [化16]



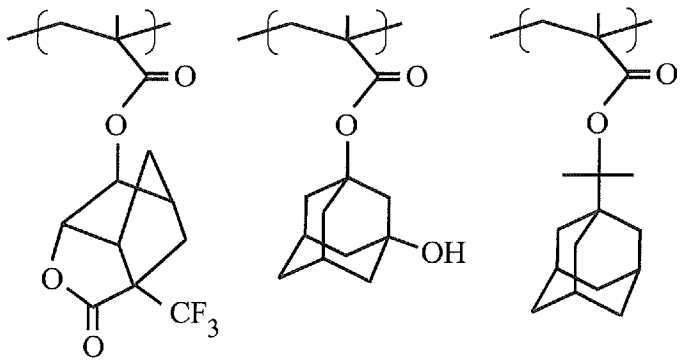
(7)

[0091] 調製例８（樹脂溶液８の製造）

モノマー成分として、１－トリフロロメチル－５－メタクリロイルオキシ－３－オキサトリシクロ[４．２．１．$O^{4,8}$]ノナン－２－オン１２９．９ｇ（０．４４８ｍｏｌ）、１－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシアダマンタン５２．８ｇ（０．２２４ｍｏｌ）、１－（１－メタクリロイルオキシ－１－メチルエチル）アダマンタン１１７．３ｇ（０．４４８ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行ったところ、下記式（８）で表されるモノマー単位を有する高分子化合物２５５．３ｇ［重量平均分子量（Ｍｗ）：８０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：１．９５］を得た。

得られた高分子化合物をポリマー濃度１５％となるようにＰＧＭＥＡに溶解し、樹脂溶液８を得た。

[0092] [化17]



(8)

[0093] 実施例１

調製例１で得られた樹脂溶液１をフィルター［商品名「ゼータプラス０２０ＧＮ」、住友スリーエム（株）製、孔径：０．２μｍ］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0094］ 実施例２

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例２で得られた樹脂溶液２を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0095］ 実施例３

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例３で得られた樹脂溶液３を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0096］ 実施例４

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例４で得られた樹脂溶液４を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0097］ 実施例５

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例５で得られた樹脂溶液５を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0098］ 実施例６

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例６で得られた樹脂溶液６を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

［0099］ 実施例７

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例７で得られた樹脂溶液７を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0100] 実施例８

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例８で得られた樹脂溶液８を使用した以外は実施例１と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0101] 実施例９

調製例１で得られた樹脂溶液１をフィルター［商品名「エレクトロポア」、住友スリーエム（株）製、孔径：０．０４μｍ］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0102] 実施例１０

調製例１で得られた樹脂溶液１に代えて調製例２で得られた樹脂溶液２を使用した以外は実施例９と同様に濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0103] 比較例１

調製例１で得られた樹脂溶液１を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「ゼータプラス４０ＱＳＨ」、住友スリーエム（株）製、孔径：０．４μｍ］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0104] 比較例２

調製例１で得られた樹脂溶液１を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「プロテゴ」、日本インテグリス（株）製、孔径：０．０５μｍ］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0105] 比較例３

調製例１で得られた樹脂溶液１を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「イオンクリーンＳＬ」、日本ポール（株）製］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0106] 比較例４

調製例２で得られた樹脂溶液２を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「プロテゴ」、日本インテグリス（株）製、孔径：０．０５μｍ］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0107] 比較例５

調製例４で得られた樹脂溶液４を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「イオンクリーンＳＬ」、日本ポール（株）製］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0108] 比較例６

調製例５で得られた樹脂溶液５を強酸性陽イオン交換基を有するフィルター［商品名「イオンクリーンＳＬ」、日本ポール（株）製］を使用して、濾過流量５ｋｇ／ｍｉｎ／m^2、濾過温度２３℃で濾過処理を行い、濾過処理後樹脂溶液を得た。

[0109] 調製例で得られた樹脂溶液、実施例及び比較例で得られた濾過処理後樹脂溶液の金属濃度（樹脂固形分換算）は、誘導結合プラズマ質量分析装置を使用して測定した。また、濾過処理前後における樹脂溶液の保存安定性を比較するために、調製例で得られた樹脂溶液、実施例及び比較例で得られた濾過処理後樹脂溶液をそれぞれ６０℃で加熱して、酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを越えるまでに要した加熱時間を測定した。結果を下記表にまとめて示す。

尚、酸価は、ＮａＯＨを用いた中和滴定により測定した。樹脂濃度が１５重量％のＰＧＭＥＡ溶液０．５gを秤量し、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５４ｍＬ、水６ｍＬを加えた。指示薬としてフェノールフタレイン１体積％を含むエタノール溶液を０．０５ｇ加えた。この溶液を撹拌しながら０．１ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ水溶液で滴定し、溶液が無色からピンク色に変色した点を終点とし、下記式により酸価を算出した。

酸価（ｍｍｏｌ／ｇ）＝［（Ｂ×０．１）／（Ａ×Ｃ）］×１００

（式中、Ａは測定試料の重量（ｇ）、Ｂは終点までに滴下した０．１ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ水溶液量（ｍＬ）、Ｃは測定試料の樹脂濃度（重量％）を示す）

[0110] [表1]

表1

	樹脂溶液No.	金属除去効果 (ppb)				酸価が0.05mmol/gを超えるまでに要した加熱時間 (hr)		T_0-T_1
		濾過処理前		濾過処理後				
		Na	Fe	Na	Fe	濾過処理前 (T_0)	濾過処理後 (T_1)	
実施例1	1	165	33	3	3	288	288	0
実施例2	2	152	27	5	5	121	121	0
実施例3	3	89	25	2	3	238	238	0
実施例4	4	231	18	5	2	167	167	0
実施例5	5	180	45	3	3	119	119	0
実施例6	6	130	22	6	2	120	120	0
実施例7	7	205	19	7	5	72	72	0
実施例8	8	113	41	8	6	145	145	0
実施例9	1	165	33	2	3	285	285	0
実施例10	2	152	27	2	1	121	121	0
比較例1	1	165	33	2	4	286	95	191
比較例2	1	165	33	5	5	288	73	215
比較例3	1	165	33	7	3	288	119	169
比較例4	2	152	27	3	2	118	24	94
比較例5	4	231	18	4	2	170	48	122
比較例6	5	180	45	2	4	120	24	96

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の高分子化合物の製造方法によれば、モノマー混合物を重合して得られた高分子化合物を、高分子化合物中の酸脱離性基が経時的に脱離することを抑制しつつ、半導体等の電気特性低下を引き起こすナトリウムや鉄等の金属成分を除去することができ、保存安定性に優れ、ナトリウムや鉄等の金属成分含有量が極めて低い高分子化合物を製造することができる。

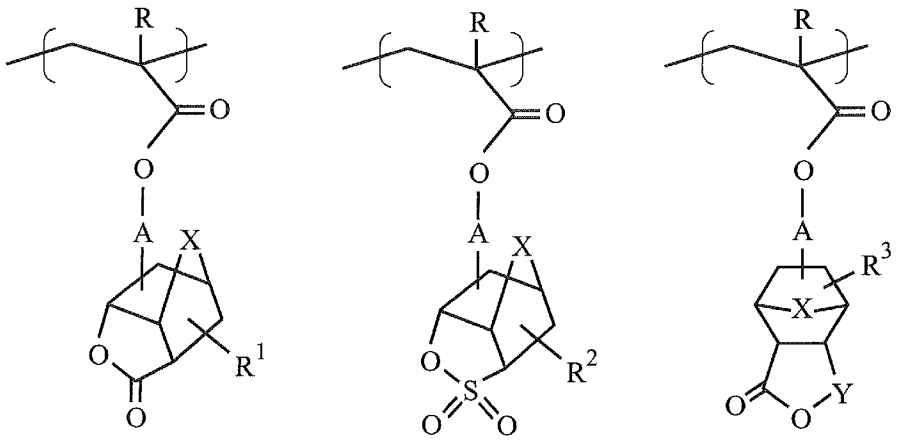
また、本発明の高分子化合物は保存安定性に優れ、ナトリウムや鉄等の金属成分含有量が極めて低いため、ＡｒＦレジスト用ポリマーとして好適に使用することができる。そして、本発明の高分子化合物によれば、優れた電気

特性を有する半導体を製造することができる。

請求の範囲

［請求項1］ 下記式（a1）～（a3）

［化1］



(a1) (a2) (a3)

（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。Ｘは非結合、メチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。Ｙはメチレン基、又はカルボニル基を示す。R^1～R^3は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有していてもよいアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示す）

で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位ａ、及び酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含むモノマー単位ｂを有する高分子化合物を含有する樹脂溶液を、下記フィルターを使用して濾過する工程を有する高分子化合物の製造方法。

フィルター：強酸性陽イオン交換基を含まず、正のゼータ電位を示すフィルター

［請求項2］ 濾過工程を経て、ナトリウム含有量（樹脂固形分換算）が２０ｐｐ

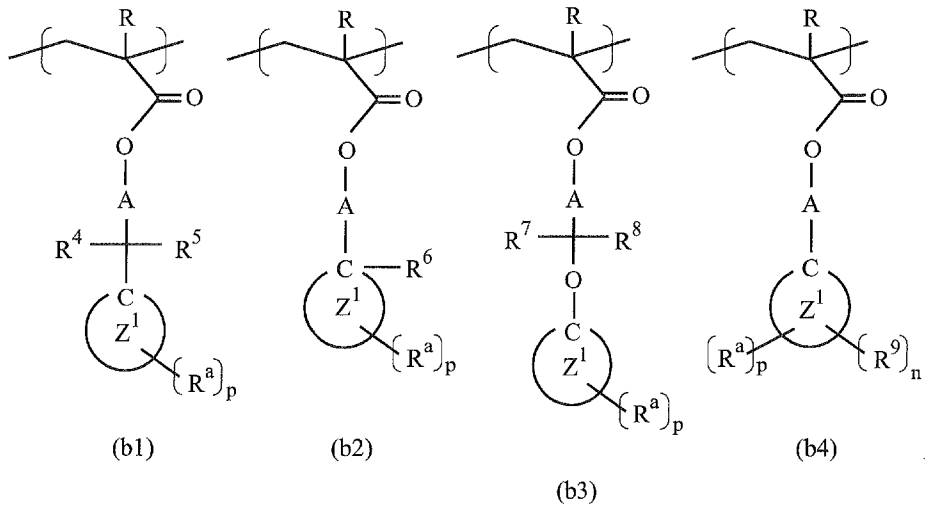
ｂ以下、鉄含有量（樹脂固形分換算）が１０ｐｐｂ以下の樹脂溶液を得る請求項１に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項3] 濾過工程に付す前の樹脂溶液を６０℃で加熱して酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるのに要する時間（T_0）と、濾過工程に付した後の樹脂溶液を６０℃で加熱して酸価が０．０５ｍｍｏｌ／ｇを超えるのに要する時間（T_1）が下記式を満たす請求項１又は２に記載の高分子化合物の製造方法。

$$T_0 - T_1 \leqq 80$$

[請求項4] 前記モノマー単位ｂが下記式（b1）～（b4）

[化2]



(b1) (b2) (b3) (b4)

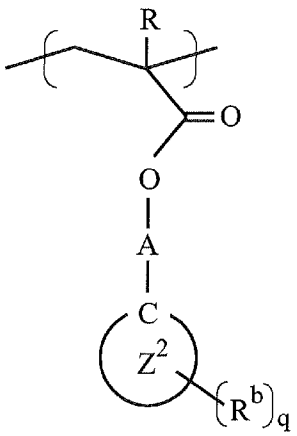
（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。R^4～R^6は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^7、R^8は同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示す。R^9は－ＣＯＯR^c基を示し、前記R^cは置換基を有していてもよい第３級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。ｎは１～３の整数を示す。R^aは環Z^1に結合している置換基であって、オキソ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒ

ドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。ｐは０～３の整数を示す。ｐが２又は３である場合、２個又は３個のＲ^{a}は同一であってもよく、異なっていてもよい。環Ｚ^{1}は炭素数３～２０の脂環式炭化水素環を示す）

で表されるモノマー単位から選択される少なくとも１種のモノマー単位である請求項１～３の何れか１項に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項5] 前記モノマー単位ａ、及び前記モノマー単位ｂ以外に、下記式（c1）

[化3]



(c1)

（式中、Ｒは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、Ａは単結合又は連結基を示す。Ｒ^{b}は保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はシアノ基を示し、ｑは１～５の整数を示す。環Ｚ^{2}は炭素数６～２０の脂環式炭化水素環を示す）

で表されるモノマー単位ｃを含む請求項１～４の何れか１項に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５の何れか１項に記載の高分子化合物の製造方法により得られる高分子化合物。

［請求項7］　重量平均分子量が１０００～５００００である請求項６に記載の高分子化合物。

［請求項8］　分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量との比）が１．０～３．０である請求項６又は７に記載の高分子化合物。

［請求項9］　請求項６～８の何れか１項に記載の高分子化合物と光酸発生剤と有機溶剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F6/06(2006.01)i, *C08F220/10*(2006.01)i, *G03F7/039*(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)
C08F6/06-6/12, C08F20/10-20/40, C08F220/10-220/40, G03F7/039

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.
X	JP 2008-260931 A (Fujifilm Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraphs [0017] to [0019], [0128] to [0162]; examples & US 2009/239176 A1	1-9
X	JP 2006-188575 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 July 2006 (20.07.2006), comparative examples 1, 2 (Family: none)	1-9
X	JP 2009-282331 A (JSR Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; examples (Family: none)	1-4,6-9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)	10 September, 2013 (10.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-83214 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims; paragraphs [0016] to [0022], [0040] to [0043]; examples & US 2006/058433 A1	1-9
X	JP 2012-93706 A (JSR Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; examples (Family: none)	6-8
X	JP 2009-62491 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; examples & US 2009/068590 A1 & US 2010/0248148 A1	6-8
X	JP 2007-154080 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; examples (Family: none)	6-8
X	JP 2007-186713 A (JSR Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; examples & JP 2003-270788 A	6-8
X	JP 2008-170983 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; examples & US 2008/166660 A1 & GB 2446687 A	6-8
A	JP 2010-189563 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0035] to [0048]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2001-350266 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 December 2001 (21.12.2001), claims; paragraphs [0007] to [0011]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2002-97219 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims; example 2 & US 2002/055569 A1	2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７０２８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F6/06(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/039(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.　C08F6/06-6/12, C08F20/10-20/40, C08F220/10-220/40, G03F7/039

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
X	JP 2008-260931 A（富士フイルム株式会社）2008.10.30, 特許請求の範囲,[0017]-[0019],[0128]-[0162],実施例 & US 2009/239176 A1	1-9
X	JP 2006-188575 A（ダイセル化学工業株式会社）2006.07.20, 比較例1,2 (ファミリーなし)	1-9

☑　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０９．２０１３	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／ＪＰ） 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）　４Ｊ　９５５２ 藤本　保 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	JP 2009-282331 A（ＪＳＲ株式会社）2009.12.03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4,6-9
X	JP 2006-83214 A（丸善石油化学株式会社）2006.03.30, 特許請求の範囲,[0016]-[0022],[0040]-[0043],実施例 & US 2006/058433 A1	1-9
X	JP 2012-93706 A（ＪＳＲ株式会社）2012.05.17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	6-8
X	JP 2009-62491 A（東京応化工業株式会社）2009.03.26, 特許請求の範囲,実施例 & US 2009/068590 A1 & US 2010/0248148 A1	6-8
X	JP 2007-154080 A（ダイセル化学工業株式会社）2007.06.21, 特許請求の範囲,実施例 (ファミリーなし)	6-8
X	JP 2007-186713 A（ＪＳＲ株式会社）2007.07.26, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2003-270788 A	6-8
X	JP 2008-170983 A（住友化学株式会社）2008.07.24, 特許請求の範囲,実施例 & US 2008/166660 A1 & GB 2446687 A	6-8
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]-[0048],実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-350266 A（住友化学工業株式会社）2001.12.21, 特許請求の範囲,[0007]-[0011],実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-97219 A（住友化学工業株式会社）2002.04.02, 特許請求の範囲,実施例２ & US 2002/055569 A1	2