

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



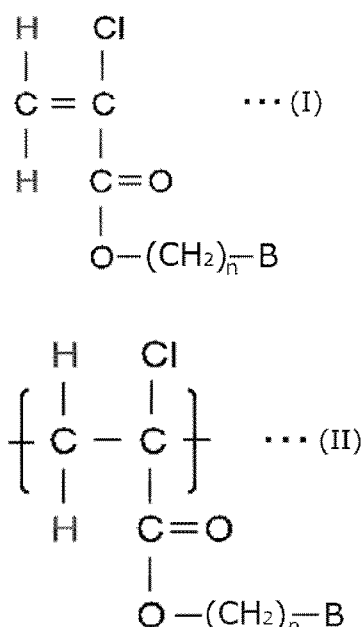
(10) 国際公開番号

WO 2018/168371 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/22 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006273
- (22) 国際出願日: 2018年2月21日(21.02.2018)
- (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 2017-053312 2017年3月17日(17.03.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堤 隆 志 (TSUTSUMI Takashi);
〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: MONOMER, POLYMER, AND POSITIVE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 単量体、重合体およびポジ型レジスト組成物



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a polymer which is capable of forming a resist pattern having excellent heat resistance and dry etching resistance when used as a main chain scission type positive resist. A monomer according to the present invention is represented by formula (I). Moreover, a polymer according to the present invention comprises a monomer unit represented by formula (II). In formulas (I) and (II), B is a bridged cyclic saturated hydrocarbon cyclic group which may have a substituent and n is 0 or 1.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用した際に耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能な重合体の提供を目的とする。本発明の単量体は、下記式(1)で表される。また、本発明の重合体は、下記式(11)で表される単量体単位を有する。なお、式(1)および(11)中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。

明 細 書

発明の名称：単量体、重合体およびポジ型レジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、単量体、重合体およびポジ型レジスト組成物に関し、特に、ポジ型レジストとして好適に使用し得る重合体、当該重合体を含むポジ型レジスト組成物、および当該重合体の調製に用いる単量体に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造等の分野において、電子線などの電離放射線や紫外線（極端紫外線（EUV）を含む）などの短波長の光（以下、電離放射線と短波長の光とを合わせて「電離放射線等」と称することがある。）の照射により主鎖が切断されて低分子量化する重合体が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

[0003] そして、例えば特許文献1では、ハロゲン原子を含有する所定のアクリレート系単量体を重合して得られる重合体が、電離放射線等に対する感度が高く、そして該重合体を用いることで、耐熱性および解像度に優れ、且つドライエッチングプロセスを適用し得るレジストパターンを形成可能であるとの報告がされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭57-969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の重合体よりなるポジ型レジストには、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を一層高めることが求められていた。

[0006] そこで、本発明は、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用した際に、耐

熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能な重合体、および、該重合体を含むポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

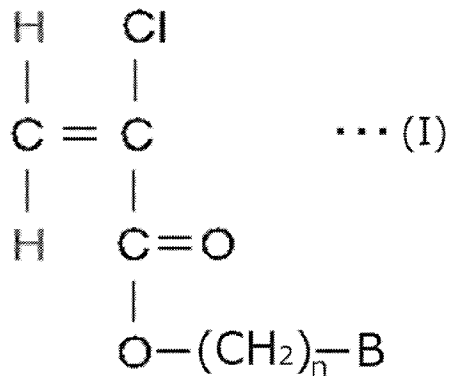
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の単量体を用いて形成した所定の重合体を主鎖切断型のポジ型レジストとして用いれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の単量体は、下記式（I）：

下記式（I）：

[化1]



〔式（I）中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。〕

で表されることを特徴とする。

上記式（I）で表される単量体（以下、「単量体（a）」と称する場合がある。）を重合してなる重合体を主鎖切断型のポジ型レジストとして用いれば、得られるレジストパターンに優れた耐熱性および耐ドライエッチング性を発揮させることができる。

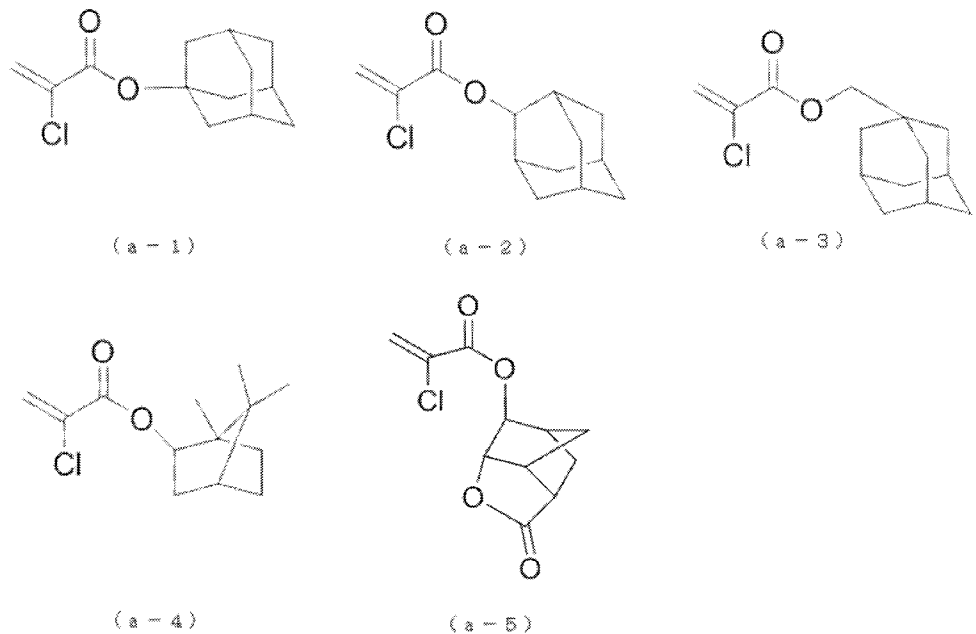
[0009] ここで、本発明の単量体において、前記Bを、置換基を有していてもよい

アダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基とし、前記置換基を、メチル基および水酸基の少なくとも一方とすることができる。Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するアダマンチル基もしくは置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

さらに、本発明の単量体において、前記置換基を水酸基とすることができる。Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基として水酸基を有するアダマンチル基もしくは置換基として水酸基を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

[0010] そして、本発明の単量体は、下記式（a-1）～（a-5）の何れかで表されることが好ましい。

[化2]

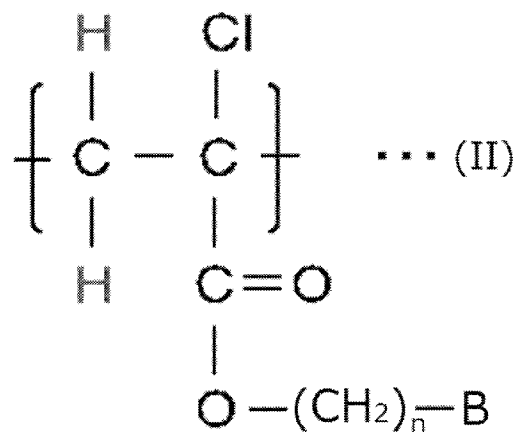


上記式（a-1）～（a-5）で表される単量体（以下、「単量体（a-1）～（a-5）」と称する場合がある。）の少なくとも何れかを用いて得

られる重合体は、電離放射線等を照射した際に主鎖が切断され易い（即ち、電離放射線等に対する感度が高い）。また、該重合体を用いれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

[0011] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の重合体は、下記式（ⅠⅠ）：

[化3]



〔式（ⅠⅠ）中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。〕で表される単量体単位（A）を有することを特徴とする。

上記単量体単位（A）を有する重合体を主鎖切断型のポジ型レジストとして用いれば、得られるレジストパターンに優れた耐熱性および耐ドライエッチング性を発揮させることができる。

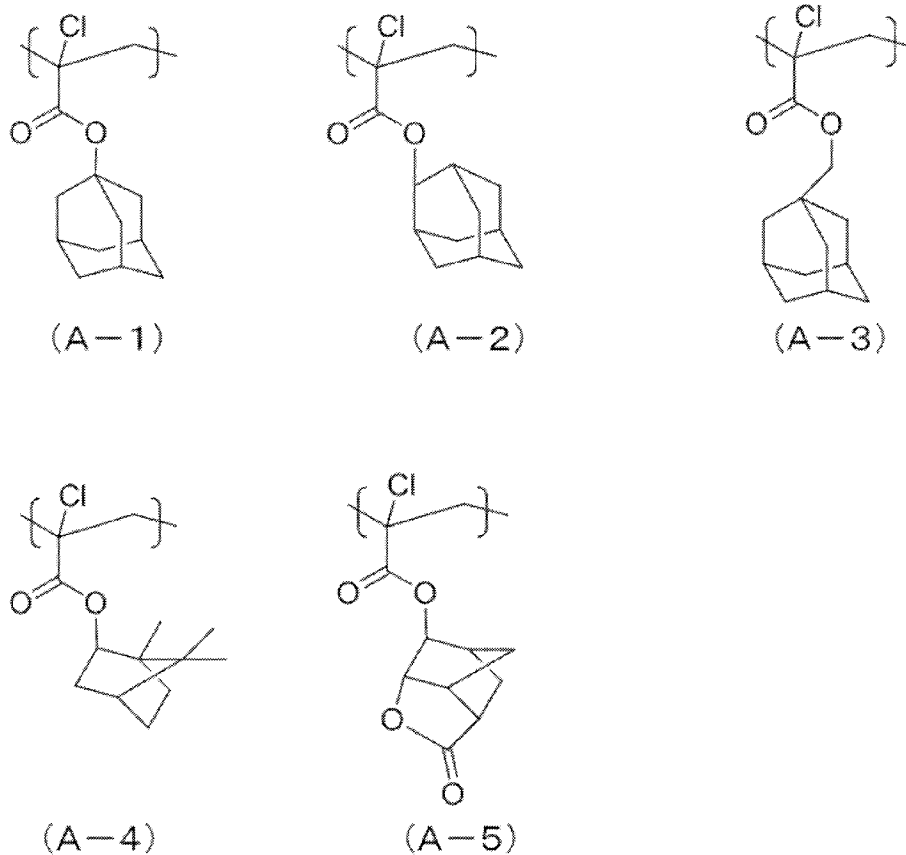
[0012] ここで、本発明の重合体において、前記Bを、置換基を有していてもよいアダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基とし、前記置換基を、メチル基および水酸基の少なくとも一方とすることができる。Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するアダマンチル基もしくは置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエ

ッチング性を十分に向上させることができる。

さらに、本発明の重合体において、前記置換基を水酸基とすることができる。Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基として水酸基を有するアダマンチル基もしくは置換基として水酸基を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

[0013] そして、本発明の重合体は、前記式(11)が、下記式(A-1)～(A-5)の何れかで表されることが好ましい。

[化4]



[0014] 上記式(A-1)～(A-5)で表される単量体単位（以下、「単量体単位(A-1)～(A-5)」と称する場合がある。）の少なくとも何れかを有する重合体は、電離放射線等に対する感度が高い。また、該重合体を用いれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上

させることができる。

[0015] さらに、本発明の重合体において、前記重合体を構成する全単量体単位中の前記単量体単位（A）の割合を、30mol%以上とすることができる。

[0016] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体の何れかと、溶剤とを含むことを特徴とする。上述した重合体を含むポジ型レジスト組成物を用いれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用した際に、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能な重合体、並びに該重合体の調製に使用可能な単量体を提供することができる。

また、本発明によれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

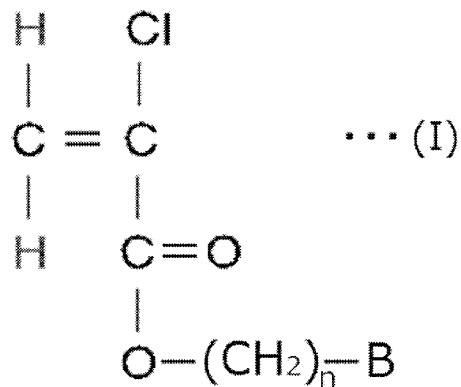
なお、本発明において、「置換基を有していてもよい」とは、「無置換の、または、置換基を有する」を意味する。

[0019] ここで、本発明の単量体を含む単量体組成物を重合すれば、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用可能な本発明の重合体を得ることができる。そして、本発明の重合体は、電子線などの電離放射線や紫外線などの短波長の光の照射により主鎖が切断されて低分子量化する、主鎖切断型のポジ型レジストとして良好に使用することができる。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、ポジ型レジストとして本発明の重合体を含むものであり、例えば、半導体、フォトリソマスク、モールドなどの製造プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に用いることができる。

[0020] （単量体および重合体）

本発明の単量体は、下記式（I）：

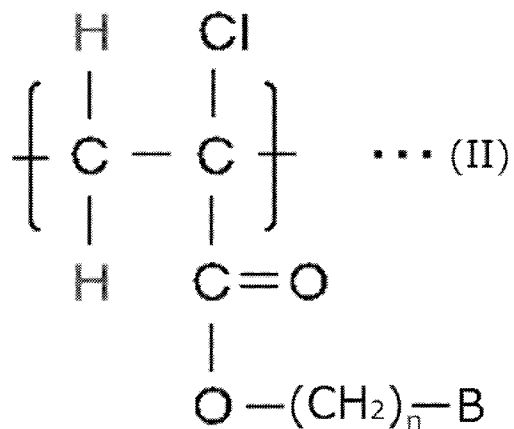
[化5]



〔式（I）中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。〕で表わされることを特徴とする。

[0021] そして、本発明の単量体を含み、任意に、その他の単量体を含む単量体組成物を重合すれば、下記式（II）：

[化6]



〔式（II）中、Bおよびnは、式（I）と同様である。〕で表される単量体単位（A）を有する、本発明の重合体を得られる。

[0022] そして、本発明の重合体は、少なくとも所定の単量体単位（A）を含んでいるので、電離放射線等（例えば、電子線、KrFレーザー、ArFレーザー、EUVレーザーなど）が照射されると、主鎖が切断されて低分子量化する。また、本発明の重合体は、単量体単位（A）中に架橋環式飽和炭化水素

環基が含まれている。このような架橋環式飽和炭化水素環基を有する重合体は、架橋環式飽和炭化水素環の嵩高く且つ剛直な構造の寄与によるものと推察されるが、ガラス転移温度が高く、また、ドライエッチングに使用されるイオン、高速中性粒子、ラジカル等により分解され難い。したがって、本発明の重合体を主鎖切断型のポジ型レジストとして使用すれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを良好に形成することができる。

[0023] <単量体単位 (A)>

ここで、本発明の重合体に含まれる単量体単位 (A) は、本発明の単量体 (a) に由来する構造単位である。そして、重合体を構成する全単量体単位中の単量体単位 (A) の割合は、例えば、30 mol%以上とすることができ、50 mol%以上とすることができ、70 mol%以上とすることができ、90 mol%以上とすることができ、100 mol%とすることができ、

[0024] 式 (1) および (11) 中の B を構成し得る「架橋環式飽和炭化水素環基」とは、当該基中に存在する最も炭素数が多い飽和炭化水素環（最大飽和炭化水素環）の、互いに隣接しない 2 以上の原子を連結する架橋基を 1 つ以上有する環構造からなる基をいう。

最大飽和炭化水素環としては、シクロヘキサン、シクロオクタンが挙げられる。

そして、最大飽和炭化水素環の互いに隣接しない 2 以上の原子を連結する架橋基としては、2 価の基であれば特に限定されないが、アルキレン基であることが好ましく、メチレン基であることがより好ましい。

[0025] また、式 (1) および (11) 中の B を構成し得る架橋環式飽和炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。架橋環式飽和炭化水素環基が有し得る置換基としては、特に限定されることなく、メチル基、エチル基などのアルキル基や、水酸基などが挙げられる。架橋環式飽和炭化水素環基が、置換基を複数有する場合、それらの置換基は、同一であっても、異なってもよ

い。また、架橋環式飽和炭化水素環基が、置換基を複数有する場合、2つの置換基が一緒になって結合して、 γ -ブチロラクトン環等の複素環を形成していてもよい。

[0026] ここで、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基としては、具体的には、例えば、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいノルボルニル基が挙げられる。そして、重合体の電離放射線等に対する感度を向上させると共に、レジストパターンの耐ドライエッチング性を十分に向上させる観点からは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基としては、非置換のアダマンチル基が好ましい。

[0027] さらに、式(1)および(11)中のnは、重合体の電離放射線等に対する感度を向上させつつ、ガラス転移温度を高めてレジストパターンの耐熱性を十分に向上させる観点から、0であることが好ましい。

なお、式(1)および(11)中のnが0である場合、Bの架橋環式飽和炭化水素環基を構成する炭素原子であって、エステル結合($-C(=O)-O-$)の非カルボニル性酸素原子と結合する炭素原子は、重合体の熱安定性を高める観点から、置換基としてのメチル基を有さないことが好ましい。

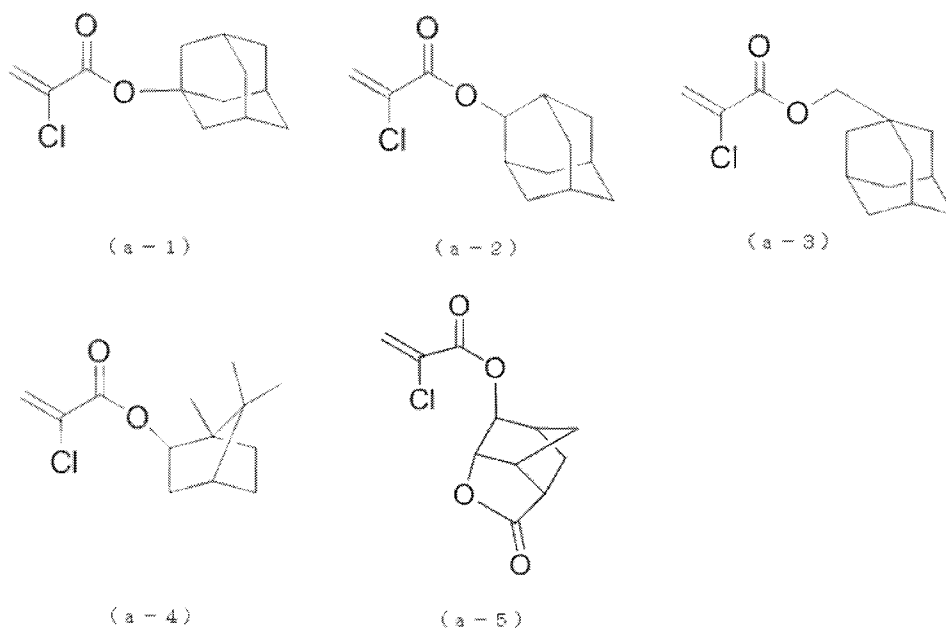
[0028] また、式(1)および(11)中において、前記Bを、置換基を有していてもよいアダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基とし、前記置換基を、メチル基および水酸基の少なくとも一方とすることができ、Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するアダマンチル基もしくは置換基としてメチル基および水酸基の少なくとも一方を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

くわえて、式(1)および(11)中において、前記Bを、置換基を有していてもよいアダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基とし、前記置換基を、水酸基とすることができ、Bが、非置換のアダマンチル基もしくは非置換のノルボルニル基であるか、または、置換基として

水酸基を有するアダマンチル基もしくは置換基として水酸基を有するノルボルニル基であれば、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させることができる。

[0029] そして、単量体（a）としては、重合体の電離放射線等に対する感度を高めると共に、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させる観点から、以下の単量体（a-1）～（a-5）の少なくとも何れかを採用することが好ましく、（a-1）、（a-2）の少なくとも何れかを採用することがより好ましい。

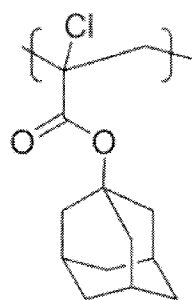
[0030] [化7]



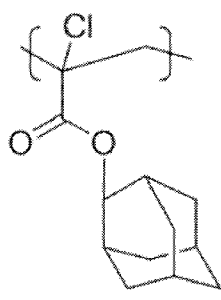
[0031] 即ち、単量体（a）に由来する単量体単位（A）としては、重合体の電離放射線等に対する感度を高めると共に、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を十分に向上させる観点から、以下の単量体単位（A-1）～（A-5）の少なくとも何れかを採用することが好ましく、（A-1）、（A-2）の少なくとも何れかを採用することがより好ましい。

[0032]

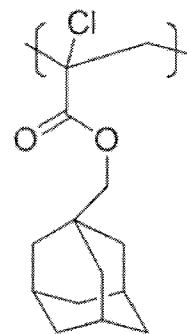
[化8]



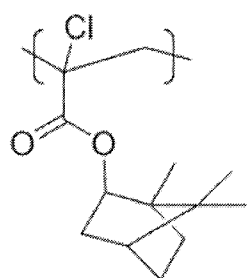
(A-1)



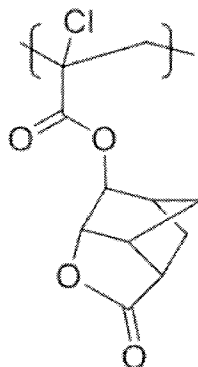
(A-2)



(A-3)



(A-4)



(A-5)

[0033] なお、単量体（a）の調製方法は特に限定されない。例えば、2，3－ジクロロプロピオン酸と、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基を有するアルコールとの反応によりエステルを得て、このエステルから塩化水素を脱離させることで、単量体（a）を得ることができる。

[0034] <その他の単量体単位>

本発明の重合体は、上述した単量体単位（A）に加え、単量体単位（A）以外の単量体単位を有していてもよい。重合体を構成する全単量体単位中のその他の単量体単位の割合は、例えば、70mol%以下とすることができ、50mol%以下とすることができ、30mol%以下とすることができ、10mol%以下とすることができ、0mol%とすることができる。

その他の単量体単位としては、特に限定されず、例えば、 α -メチルスチ

レンおよびその誘導体に由来する構造単位が挙げられる。

[0035] ここで、本発明の重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは30,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下、更に好ましくは200,000以下である。

[0036] (重合体の調製方法)

そして、上述した単量体単位(A)を有する重合体は、例えば、単量体(a)を含む単量体組成物を重合させた後、任意に得られた重合物を精製することにより調製することができる。

[0037] <単量体組成物の重合>

ここで、本発明の重合体の調製に用いる単量体組成物としては、単量体(a)および任意に添加されるその他の単量体を含む単量体成分と、任意の溶媒と、重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノンなどを用いることが好ましく、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

また、単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収することができる。

[0038] <重合物の精製>

なお、得られた重合物を精製する場合に用いる精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法などの既知の精製方法が挙げられる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0039] そして、再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテト

ラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の良溶媒とメタノール等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。

[0040] なお、再沈殿法により重合物を精製する場合、本発明の重合体としては、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合物を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合物（即ち、混合溶媒中に溶解している重合物）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合物は、濃縮乾固などの既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0041] （ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体と、溶剤とを含み、任意に、レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤をさらに含有する。そして、本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した重合体をポジ型レジストとして含有しているので、本発明のポジ型レジスト組成物をレジストパターンの形成に用いれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成することができる。

[0042] ＜溶剤＞

なお、溶剤としては、上述した重合体を溶解可能な溶剤であれば特に限定されることはなく、例えば特許第5938536号公報に記載の溶剤などの既知の溶剤を用いることができる。中でも、適度な粘度のポジ型レジスト組成物を得てポジ型レジスト組成物の塗工性を向上させる観点からは、溶剤としてはアニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは3-メトキシプロピオン酸メチルを用いることが好ましい。

実施例

[0043] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

そして、実施例および比較例において、重合体の重量平均分子量（M_w）

および数平均分子量 (M_n)、ガラス転移温度 (耐熱性)、並びに感度、そして、レジストパターンの耐ドライエッチング性は、下記の方法で測定および評価した。

[0044] <重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) >

重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフ (東ソー製、HLC-8220) にカラムとしてTSKgel G4000HXL、TSKgel G2000HXL、TSKgel G1000HXL (何れも東ソー製) を連結したものを使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランまたはジメチルホルムアミドを用いて、標準ポリスチレン換算値として求めた。

<ガラス転移温度 (耐熱性) >

得られた重合体約 25 mg を、示差走査熱量計 (日立ハイテクサイエンス社製、DSC7000) を用いて、窒素ガス気流中、40℃から240℃の範囲で昇温速度 10℃/分で2回の測定を行った。2回目の測定におけるDSC曲線のベースラインと、変曲点での接線の交点をガラス転移温度 (℃) とし、以下の基準に従って評価した。重合体のガラス転移温度が高いほど、得られるレジストパターンの耐熱性が高いことを示す。

A : ガラス転移温度が 150℃超

B : ガラス転移温度が 130℃以上 150℃以下

C : ガラス転移温度が 130℃未満

<感度>

まず、得られた重合体の数平均分子量 (M_n) を測定した。また、得られた重合体から採取した重合体試料 0.5 g を、窒素ガス気流中において、ガラス製サンプル管に密封した。さらに、重合体試料に対して γ 線 (60Co 源) を4水準の強度 (40 kGy、80 kGy、120 kGy、160 kGy) で照射し、 γ 線照射後の重合体試料をテトラヒドロフランまたはジメチルホルムアミドに溶解させて γ 線照射後の数平均分子量 (M_n) を測定した。

[0045] そして、各測定値 (M_n , M_n) と、下記式 (1) とから「Gs (10

0 e V のエネルギーが吸収された際に切断される結合の数)」を算出した。具体的には、縦軸を「重合体の数平均分子量の逆数（ $1/M_n$ ）」とし、横軸を「 γ 線吸収線量（G y）」としたグラフをプロットし、「重合体の数平均分子量の逆数（ $1/M_n$ ）」の傾きから「G s」を算出し、以下の基準に従って感度を評価した。G s の値が大きいほど、感度が高いことを示す。

A : G s が 2. 0 超

B : G s が 1. 5 以上 2. 0 以下

C : G s が 1. 5 未満

[0046] [数1]

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + 1.04 \times 10^{-10} G_s D \quad \dots (1)$$

M_n : γ 線照射後の数平均分子量

M_{n0} : γ 線照射前の数平均分子量

D : γ 線吸収線量（G y）

[0047] <耐ドライエッチング性>

重合体をシクロペンタノンに溶解させて、0. 25 μ m のポリエチレンフィルターでろ過することで、ポジ型レジスト組成物（重合体の濃度：2. 5 質量%）を得た。得られたポジ型レジスト組成物を直径4 インチシリコンウェハ上にスピコートで塗布した後、温度180℃のホットプレートで3分間加熱して、厚さ約150 nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜の厚み T_0 （nm）を測定した。次いで、レジスト膜付きのシリコンウェハをスパッタ装置に導入し、酸素プラズマで逆スパッタリングを1分間行った。逆スパッタリング後のレジスト膜の厚み T_1 （nm）を測定した。そして、減膜レート= $T_0 - T_1$ （1分間当たりの減膜量、単位：nm/分）を算出し、以下の基準に従って耐ドライエッチング性を評価した。減膜レートの値が小さいほど、耐ドライエッチング性が高いことを示す。

A : 減膜レートが23 nm/分未満

B：減膜レートが23 nm／分以上26 nm／分未満

C：減膜レートが26 nm／分以上

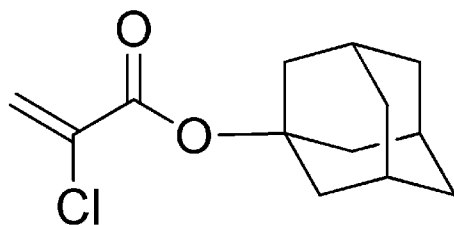
[0048]（実施例1）

<単量体（a-1）の合成>

ディーンスターク装置を取り付けた3つ口フラスコに窒素気流下、2, 3-ジクロロプロピオン酸56.3 g、1-アダマンタノール50.0 g、ジメチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホナート1.9 g、トルエン200 mlを加えた後、昇温し、80℃で12時間、110℃で5時間、生成する水を留去しながら、17時間反応を行った。

反応液を室温まで冷却後、ヘキサン300 mlを加えて0℃に冷却した。次いで、トリエチルアミン50 gをゆっくり滴下し、室温まで昇温して5時間反応を行った。析出した塩を桐山ロートでろ過し、塩をヘキサン50 mlで2回洗浄した。ろ液および洗浄液に対し、1 M塩酸で2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で2回、分液操作を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えた後にろ過を行い、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮物にヘキサンを加えて、60℃に加温して溶解させた後に0℃に冷却することで、結晶を析出させた。結晶を桐山ロートでろ過し、室温で24時間減圧乾燥することで、下記式の構造を有する単量体（a-1）を得た。

[化9]



(a-1)

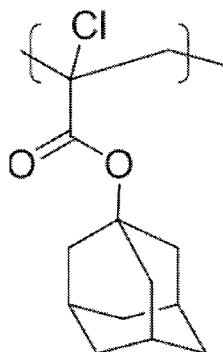
<重合体1の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンプルに、単量体（a-1）1.00 gと、単

量重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 0.0136 g と、溶媒としてのシクロペンタノン 4.00 g とを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を 10 回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を 78℃ に加温し、6 時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン 10 g を加え、得られた溶液をメタノール 300 mL 中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン 10 g に溶解させ、得られた溶液をメタノール 300 mL 中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して 50℃ で 24 時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の以下の単量体単位 (A-1) の割合が 100% である重合体 1 を得た。

[化10]



(A-1)

得られた重合体 1 の重量平均分子量は 61000、分子量分布 (M_w/M_n) は 3.62 であった。そして得られた重合体 1 を用いてガラス転移温度 (耐熱性)、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0049] (実施例 2)

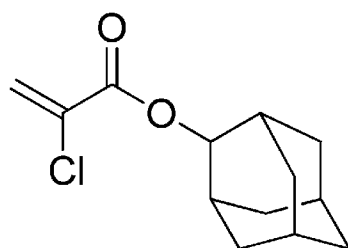
<単量体 (a-2) の合成>

ディーンスターク装置を取り付けた 3 口フラスコに窒素気流下、2,3-ジクロロプロピオン酸 56.3 g、2-アダマンタノール 50.0 g、ジメシチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホナート 1.9 g、トルエン 200 mL を加えた後、120℃ まで昇温し、生成する水を留去しながら

ら、24時間反応を行った。

反応液を室温まで冷却後、ヘキサン300mLを加えて0℃に冷却した。次いで、トリエチルアミン50gをゆっくり滴下し、室温まで昇温して5時間反応を行った。析出した塩を桐山ロートでろ過し、塩をヘキサン50mLで2回洗浄した。ろ液および洗浄液に対し、1M塩酸で2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で2回、分液操作を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えた後にろ過を行い、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮物にヘキサンを加えて60℃に加温して溶解させたのちに0℃に冷却することで、結晶を析出させた。結晶を桐山ロートでろ過し、室温で24時間減圧乾燥することで、下記式の構造を有する単量体(a-2)を得た。

[化11]



(a-2)

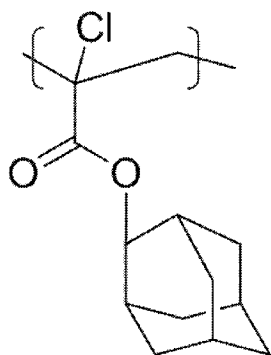
<重合体2の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンフルに、単量体(a-2)1.00gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.0136gと、溶媒としてのシクロペンタノン4.00gとを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を10回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を78℃に加温し、6時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン10gを加え、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン10gに溶解させ、得られた溶液をメタノール300m

L中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して50℃で24時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の以下の単量体単位（A-2）の割合が100%である重合体2を得た。

[化12]



(A-2)

得られた重合体2の重量平均分子量は38000、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.79であった。そして得られた重合体2を用いてガラス転移温度（耐熱性）、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表1に示す。

[0050]（実施例3）

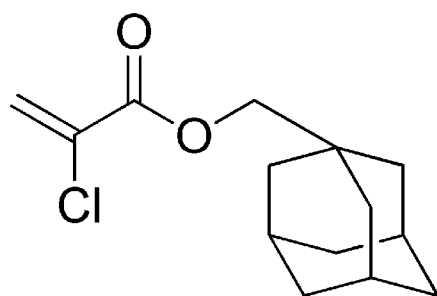
<単量体（a-3）の合成>

ディーンスターク装置を取り付けた3つ口フラスコに窒素気流下、2,3-ジクロロプロピオン酸25.3g、1-アダマンタンメタノール24.5g、ジメシチルアンモニウムペンタフルオロロベンゼンスルホナート0.7g、トルエン100mlを加えた後、昇温し、80℃で12時間、130℃で4時間、生成する水を留去しながら、16時間反応を行った。

反応液を室温まで冷却後、ヘキサン150mlを加えて0℃に冷却した。次いで、トリエチルアミン22.5gをゆっくり滴下し、室温まで昇温して5時間反応を行った。析出した塩を桐山ロートでろ過し、塩をヘキサン25mlで2回洗浄した。ろ液および洗浄液に対し、1M塩酸で2回、飽和炭酸

水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で2回、分液操作を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えた後にろ過を行い、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮物に少量のヘキサンを加えて桐山ロートでろ過し、室温で24時間減圧乾燥することで、下記式の構造を有する単量体(a-3)を得た。

[化13]



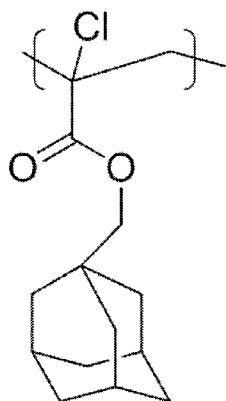
(a-3)

<重合体3の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンプルに、単量体(a-3) 1.00gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.0129gと、溶媒としてのシクロペンタノン4.00gを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を10回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を78℃に加温し、6時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン10gを加え、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン10gに溶解させ、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して50℃で24時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の以下の単量体単位(A-3)の割合が100%である重合体3を得た。

[化14]



(A-3)

得られた重合体3の重量平均分子量は30600、分子量分布 (M_w/M_n) は2.76であった。そして得られた重合体3を用いてガラス転移温度 (耐熱性)、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表1に示す。

[0051] (実施例4)

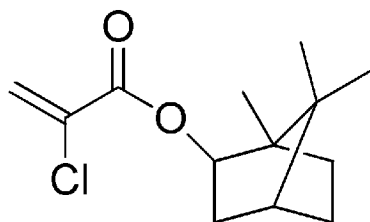
＜単量体 (a-4) の合成＞

ディーンスターク装置を取り付けた3つ口フラスコに窒素気流下、2, 3-ジクロロプロピオン酸38.6g、イソボルネオール50.0g、ジメチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホナート1.4g、トルエン200mlを加えた後、昇温し、110℃から130℃で12時間、生成する水を留去しながら反応を行った。

反応液を室温まで冷却後、ヘキサン300mlを加えて0℃に冷却した。次いで、トリエチルアミン50gをゆっくり滴下し、室温まで昇温して5時間反応を行った。析出した塩を桐山ロートでろ過し、塩をヘキサン50mlで2回洗浄した。ろ液および洗浄液に対し、1M塩酸で2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で2回、分液操作を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えた後にろ過を行い、ろ液をエバポレーターで濃

縮した。濃縮物を減圧蒸留することで、下記式の構造を有する単量体（a-4）を得た。

[化15]



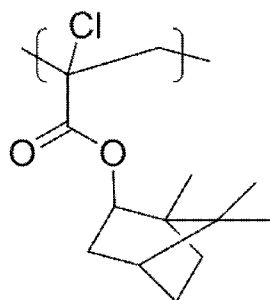
（a-4）

<重合体4の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンフルに、単量体（a-4）1.00gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.0108gと、溶媒としてのシクロペンタノン4.00gを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を10回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を78℃に加温し、6時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン10gを加え、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン10gに溶解させ、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して50℃で24時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の以下の単量体単位（A-4）の割合が100%である重合体4を得た。

[化16]



(A-4)

得られた重合体4の重量平均分子量は31000、分子量分布(M_w/M_n)は1.74であった。そして得られた重合体4を用いてガラス転移温度(耐熱性)、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表1に示す。

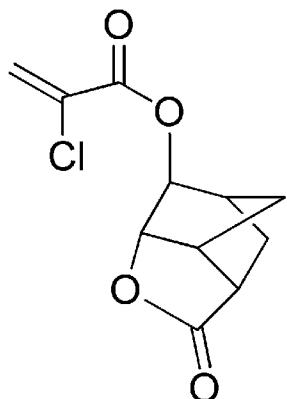
[0052] (実施例5)

＜単量体(a-5)の合成＞

ディーンスターク装置を取り付けた3つ口フラスコに窒素気流下、2, 3-ジクロロプロピオン酸27.8g、ヒドロキシノルボルナラクトン25.0g、ジメシチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホナート1.0g、トルエン150mlを加えた後、130℃まで昇温し、生成する水を除去しながら、24時間反応を行った。

反応液を室温まで冷却後、ジエチルエーテル150mlを加えて0℃に冷却した。次いで、トリエチルアミン24.6gをゆっくり滴下し、室温まで昇温して5時間反応を行った。析出した塩を桐山ロートでろ過し、塩をジエチルエーテル25mlで2回洗浄した。ろ液および洗浄液に対し、1M塩酸で2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で2回、分液操作を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えた後にろ過を行い、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮物を少量のテトラヒドロフランに溶解させ、多量のヘキサンに投入することで、析出物を得た。析出物をろ過により回収して、室温で24時間減圧乾燥することで、下記式の構造を有する単量体(a-5)を得た。

[化17]



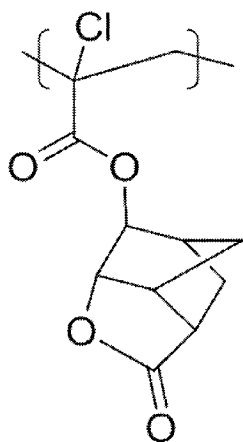
(a-5)

<重合体5の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンプルに、単量体 (a-5) 1.00gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.0136gと、溶媒としてのシクロペンタノン4.00gを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を10回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を78℃に加熱し、6時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン10gを加え、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン10gに溶解させ、得られた溶液をメタノール300mL中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して50℃で24時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の以下の単量体単位 (A-5) の割合が100%である重合体5を得た。

[化18]



(A-5)

得られた重合体5の重量平均分子量は109600、分子量分布(M_w/M_n)は3.80であった。そして得られた重合体5を用いてガラス転移温度(耐熱性)、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表1に示す。

[0053] (比較例1)

<重合体6の合成>

撹拌子を入れたガラス製のアンフルに、 α -クロロアクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル5.00gと、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.087gと、溶媒としてのシクロペンタノン5.00gを加えて密封し、窒素ガスで加圧、脱圧を10回繰り返して系内の酸素を除去した。

そして、系内を78℃に加温し、6時間反応を行った。次に、系内にテトラヒドロフラン10gを加え、得られた溶液をメタノール500mL中に滴下して重合物を析出させた。その後、析出した重合物をろ過で回収した後、テトラヒドロフラン10gに溶解させ、得られた溶液をメタノール500mL中に滴下し、生成した沈殿物をろ過により回収して50℃で24時間減圧乾燥させることにより、全単量体単位中の α -クロロアクリル酸2, 2, 2

ートリフルオロエチル単位の割合が100%である重合体6を得た。

得られた重合体6の重量平均分子量は54000、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.90であった。そして得られた重合体6を用いてガラス転移温度（耐熱性）、感度、および耐ドライエッチング性を評価した。結果を表1に示す。

[0054] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
重合体の種類	重合体 1	重合体 2	重合体 3	重合体 4	重合体 5	重合体 6
ガラス転移温度（耐熱性）	A	A	A	A	A	B
感度	A	A	B	A	A	B
耐ドライエッチング性	A	A	A	B	B	C

[0055] 表1より、単量体単位（A）を有する実施例1～5の重合体は、単量体単位（A）を有さない比較例1の重合体に比して、レジストパターンの耐熱性および耐ドライエッチング性を、より向上させうることが分かる。

産業上の利用可能性

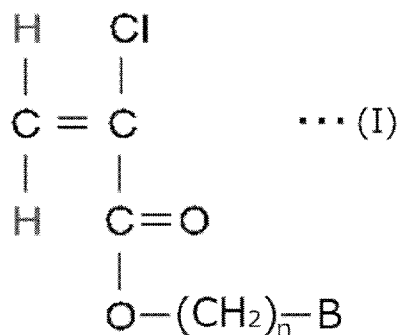
[0056] 本発明によれば、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用した際に、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能な重合体、並びに該重合体の調製に使用可能な単量体を提供することができる。

また、本発明によれば、耐熱性および耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) :

[化1]



〔式 (I) 中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。〕

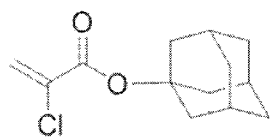
で表される単量体。

[請求項2] 前記Bが、置換基を有していてもよいアダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基であり、前記置換基は、メチル基および水酸基の少なくとも一方である、請求項1に記載の単量体。

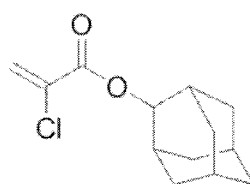
[請求項3] 前記置換基が、水酸基である、請求項2に記載の単量体。

[請求項4] 下記式 (a-1) ~ (a-5) の何れかで表される、請求項1に記載の単量体。

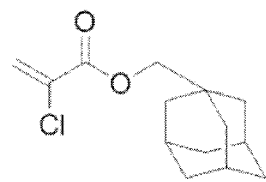
[化2]



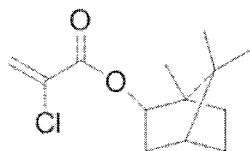
(a-1)



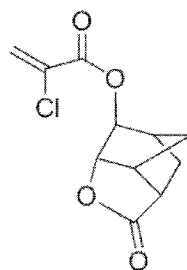
(a-2)



(a-3)



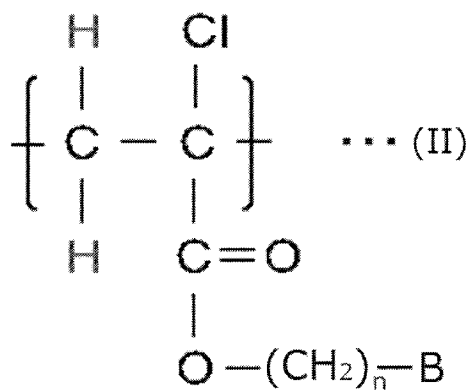
(a-4)



(a-5)

[請求項5] 下記式 (I I) :

[化3]



〔式 (I I) 中、Bは、置換基を有していてもよい架橋環式飽和炭化水素環基であり、nは0または1である。〕

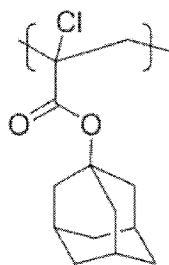
で表される単量体単位 (A) を有する、重合体。

[請求項6] 前記Bが、置換基を有していてもよいアダマンチル基または置換基を有していてもよいノルボルニル基であり、前記置換基は、メチル基および水酸基の少なくとも一方である、請求項5に記載の重合体。

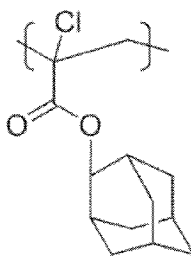
[請求項7] 前記置換基が、水酸基である、請求項6に記載の重合体。

[請求項8] 前記式 (I I) が、下記式 (A-1) ~ (A-5) の何れかで表される、請求項5に記載の重合体。

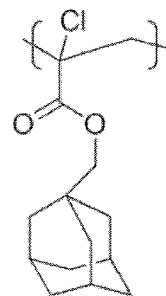
[化4]



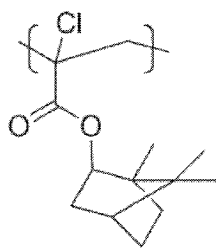
(A-1)



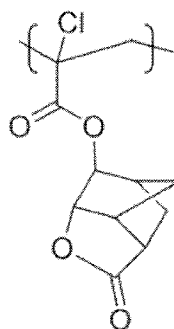
(A-2)



(A-3)



(A-4)



(A-5)

[請求項9] 前記重合体を構成する全単量体単位中の前記単量体単位 (A) の割合が、30mol%以上である、請求項5~8の何れかに記載の重合体。

[請求項10] 請求項5~9の何れかに記載の重合体と、溶剤とを含む、ポジ型レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F20/22 (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)

Int.Cl. C08F20/22, G03F7/039

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-40661 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 February 2002, claims, paragraphs [0001]-[0012], [0016]-[0032], [0050], [0051], [0054]-[0059] (Family: none)	1-10
X	JP 2001-201854 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 July 2001, claims, paragraphs [0001]-[0021], [0039]-[0040], [0042]-[0047] (Family: none)	1-10

☒ 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

"I" 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

11 April 2018 (11.04.2018)

Date of mailing of the international search report

24 April 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006273

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 2016-74897 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 May 2016, claims, paragraphs [0020], [0061]-[0075] & US 2010/0323296 A1 claims, paragraphs [0056], [0088]-[0104] & US 2015/0132698 A1	1-10
X	JP 2011-85814 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 April 2011, claims, paragraphs [0001]-[0010], [0015]-[0059], [0236], [0237] (Family: none)	1-10
X	JP 2011-85811 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 April 2011, claims, paragraphs [0001]-[0010], [0110]-[0141], [0200] (Family: none)	1-3, 5-7, 9, 10
A	JP 8-82925 A (TOSHIBA CORP.) 26 March 1996, entire text & US 6060207 A entire text	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F20/22(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. C08F20/22, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2002-40661 A（東レ株式会社） 2002.02.06, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0012], [0016]-[0032], [0050], [0051], [0054]-[0059] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2001-201854 A（東レ株式会社） 2001.07.27, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0021], [0039]-[0040], [0042]-[0047] (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

11.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

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）

藤井 勲

4 J

1153

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 2016-74897 A (住友化学株式会社) 2016.05.12, 特許請求の範囲, 段落[0020], [0061]-[0075] & US 2010/0323296 A1 特許請求の範囲, 段落[0056], [0088]-[0104] & US 2015/0132698 A1	1-10
X	JP 2011-85814 A (住友化学株式会社) 2011.04.28, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0010], [0015]-[0059], [0236], [0237] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2011-85811 A (住友化学株式会社) 2011.04.28, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0010], [0110]-[0141], [0200] (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9, 10
A	JP 8-82925 A (株式会社東芝) 1996.03.26, 全文 & US 6060207 A 全文	1-10