

(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
2010 年 7 月 22 日(22.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/082232 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 6/06 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000126
- (22) 国際出願日: 2009 年 1 月 15 日(15.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江口明良 (EGUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内 Hyogo (JP). 西村政通 (NISHIMURA, Masamichi) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内 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 1 8 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 RESIN SOLUTION FOR PHOTORESIST, PHOTORESIST COMPOSITION, AND PATTERN-FORMING METHOD

(54) 発明の名称: フォトレジスト用樹脂溶液の製造方法、フォトレジスト組成物およびパターン形成方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a resin solution for photoresists, which is characterized in that a solution containing a photoresist resin which is made alkali-soluble by an acid is heated and aged at 30-90°C for 30 minutes or longer and then filtered by a filtering member having a pore size of not more than 1 μm. Also disclosed is a photoresist composition having good filterability, which enables formation of a uniform pattern. Further disclosed is a resin solution for photoresists which is stable for a long time, namely a resin solution for photoresists which is not deteriorated in filterability even after long-time storage.

(57) 要約: 本発明のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法は、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を 30~90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径 1 μm 以下のろ材によりろ過することとを特徴とする。本発明によれば、均一なパターン形成を可能とするろ過性の良好なフォトレジスト組成物が提供される。また、長期的に安定なフォトレジスト用樹脂溶液、つまり長期間保管してもろ過性能が低下しないフォトレジスト用樹脂溶液が提供される。

WO 2010/082232 A1

明 細 書

フォトレジスト用樹脂溶液の製造方法、フォトレジスト組成物およびパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジスト用樹脂溶液の製造方法、フォトレジスト組成物およびパターン形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体の製造において、パターン形成のためのリソグラフィ技術は飛躍的な革新により、近年その線幅が極微細化されている。リソグラフィのための露光は当初、i線、g線が使用され、その線幅も広いものであった。従って、製造される半導体の容量も低かった。しかし、近年の技術開発により、KrFエキシマレーザの使用が可能となり、その線幅も飛躍的に微細なものとなった。その後も、更に短波長であるArFエキシマレーザの適用を目指して開発が進み、極近年においてその実用化がなされた。KrFエキシマレーザでの露光では、従来の樹脂であるノボラック系又はスチレン系樹脂が使用されていたが、ArFエキシマレーザの波長は193nmと更に短波長となり、ノボラック系やスチレン系樹脂のように芳香族を含むものは、その波長を吸収するために、樹脂の構造は芳香族を含まない、つまり脂環族のものに置き換えられた。フォトレジスト用の樹脂としては、酸により脱離してアルカリ可溶となる性質や、基板への均一密着性などが求められ、そのために、脂環族樹脂へ様々な極性基が導入されている。その複雑な構造のためかフォトレジスト用に使用される有機溶媒に溶解しにくい性質がみられる。

[0003] フォトレジスト組成物溶液は半導体製造に使用される前に、微細なろ過が必要であり、ろ過性能が悪い場合が多く、その対策として、特許文献1や特許文献2のような提案がなされている。しかし、ArFエキシマレーザによるリソグラフィも、更に進化を遂げて、現在液浸中での露光により更にパターンの微細化が進められている。それによりフォトレジスト用樹脂溶液のろ過

性能も更なる向上が求められている。

[0004] 特許文献1：特開2001-183837号公報

特許文献2：特開2000-231200号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、均一なパターン形成を可能とするろ過性の良好なフォトレジスト組成物を提供することを目的とし、長期的に安定なフォトレジスト用樹脂溶液、つまり長期間保管してもろ過性能が低下しないフォトレジスト用樹脂溶液を提供する事にある。

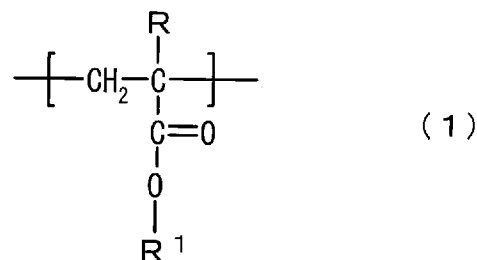
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、合成された樹脂溶液を特殊な条件下で処理することにより、飛躍的にろ過性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1μm以下のろ材によりろ過することを特徴とするフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0008] また本発明は、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式(1)

[化1]



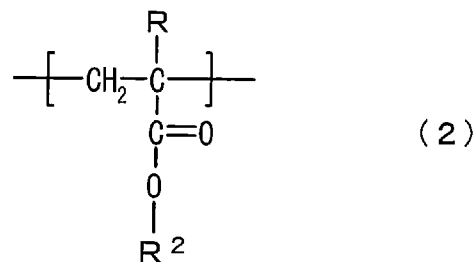
(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を示し、R¹は酸により脱離可能な保護基を示す

。)

を含むことを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0009] 更に本発明は、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式(2)

[化2]

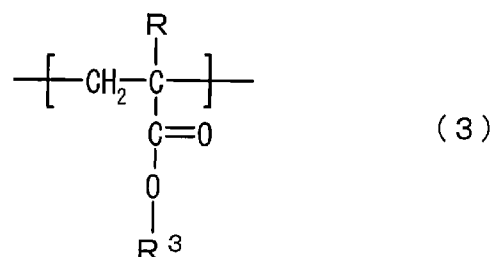


(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を示し、R²はラクトン骨格を含む炭素数4～20の基を示す。)

を含むことを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0010] 本発明はまた、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式(3)

[化3]



(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、R³は極性基を有する脂環式骨格を含む炭素数4～20の基を示す。)

を含むことを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を

提供する。

[0011] 本発明は更に、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成する工程は、重合反応し、重合溶液を貧溶媒中へ添加沈殿させ、生成した沈殿をろ過後、有機溶媒に溶解し、貧溶媒を留去後実施することを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0012] また、本発明は更に、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液に使用される溶媒が、少なくとも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）および／またはプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を含むことを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0013] 本発明はまた、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成する工程で、溶液の固形分濃度が3～40重量%であることを特徴とする前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を提供する。

[0014] 本発明は更に、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1μm以下のろ材によりろ過されたフォトレジスト用樹脂溶液を提供する。

[0015] 本発明は更にまた、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1μm以下のろ材によりろ過された前記記載のフォトレジスト用樹脂溶液に、更に光酸発生剤を含むフォトレジスト用組成物を提供する。

[0016] また本発明は、前記記載のフォトレジスト組成物を基板に塗布し、露光後、アルカリ溶解を少なくとも含む工程によりパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明により、ろ過性能の良好なフォトレジスト用樹脂溶液を提供することで、良好なフォトレジスト組成物を提供することが可能となり、更に、半

導体製造工程でのろ過によるトラブルが激減することを可能とした。

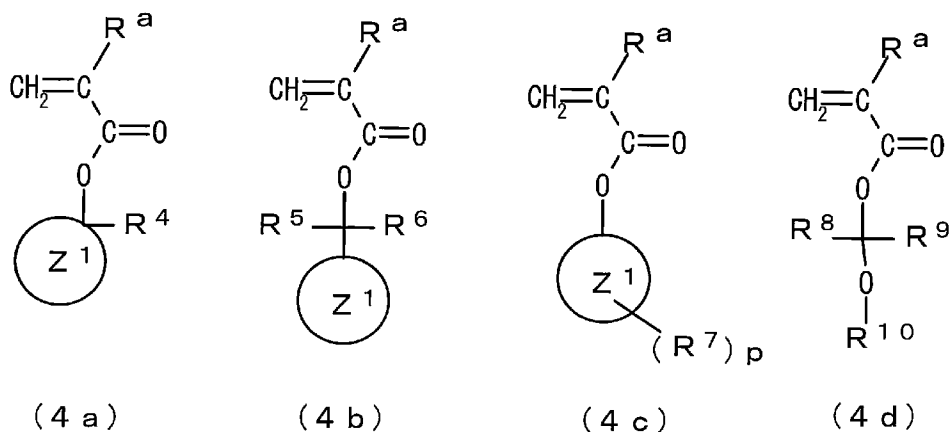
発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明のフォトレジスト用樹脂はポジ型フォトレジストに使用されることが多く、樹脂の重合単位として、例えば、酸の作用によりアルカリ可溶となる基を有する。なお、便宜上、本書においてアクリルとメタクリルを総称して（メタ）アクリルと記載することがある。

[0019] 酸によりアルカリ可溶となる基においては、アルカリ可溶性を示す酸性基、たとえば、フェノールやカルボン酸を保護していることが多い。

[0020] 酸によりアルカリ可溶となる樹脂を構成する重合単位として、前記式（１）は酸によりアルカリ可溶となる基を有する重合単位を示すものであるが、この式（１）で示される重合単位に相当するモノマーとして以下のようなものが挙げられる。

[0021] [化4]



[0022] 上記式（４a）～（４c）中、環 Z^1 は置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環を示す。 R^a 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、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 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 は環 Z^1 に結合している置換基であって、同一又は異なって、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。但し、 p 個の R^7 のうち少なくとも1つは、 $-COOR^6$ 基を示す。前記 R^6 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。 p は1～3の整数を示す。 R^8 、 R^9 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^{10} は水素原子又は有機基を示す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} のうち少なくとも2つが互いに結合して隣接する原子とともに環を形成していてもよい。

[0023] 式(4a)～(4c)中、環 Z^1 における炭素数6～20の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、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、パーヒドロインデン環、デカリン環、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、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[4.2.2.1^{2,5}]ウンデカン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基等のアルキル基(例えば、 C_{1-4} アルキル基など)、塩素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基などの置換基を有していてもよい。環 Z^1 は例えばアダマンタン環等の多環の脂環式炭化水素環(橋かけ環式炭化水素環)であるのが好ましい。

[0024] R^a [及び前記式(1)～(3)中の R]におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。 R^a (及び前記 R)における炭素数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基等が挙げられる。 R^a (及び前記 R)としては、水素原子、フッ素原子又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

[0025] 式(4a)、(4b)、(4d)中の R^4 ～ R^6 、 R^8 、 R^9 における置換基を有し

ていてもよい炭素数 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、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素 1～6 のアルキル基；トリフルオロメチル基等の炭素 1～6 のハロアルキル基などが挙げられる。式 (4c) 中、 R^7 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、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素 1～20 程度のアルキル基が挙げられる。 R^7 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としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の C_{1-4} アルコキシ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数 1～6 のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。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、 $-COOR^d$ 基などが挙げられる。前記 R^d は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、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、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 1～6 のアルキル基などが挙げられる。 R^7 において、 $-COOR^e$ 基の R^e における第 3 級炭化水素基としては、例えば、t-ブチル、t-アミル、2-メチルー2-アダマンチル、（1-メチルー1-アダマンチル）エチル基などが挙げられる。テトラヒドロフラニル基には 2-テトラヒドロフラニル基が、テトラヒドロピラニル基には 2-テトラヒドロピラニル基が、オキセパニル基には 2-オキセパニル基が含まれる。

[0026] R^{10} における有機基としては、炭化水素基及び／又は複素環式基を含有する基が挙げられる。炭化水素基には脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらが 2 以上結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、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、ヘキシル、オクチル基等の直鎖状ま

たは分岐鎖状のアルキル基（ C_{1-8} アルキル基等）；アリル基等の直鎖状または分岐鎖状のアルケニル基（ C_{2-8} アルケニル基等）；プロピニル基等の直鎖状または分岐鎖状のアルキニル基（ C_{2-8} アルキニル基等）などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基（3～8員シクロアルキル基等）；シクロペンテニル、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基（3～8員シクロアルケニル基等）；アダマンチル、ノルボルニル基等の橋架け炭素環式基（ C_{4-20} 橋架け炭素環式基等）などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の C_{6-14} 芳香族炭化水素基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基としては、ベンジル、2-フェニルエチル基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、アルキル基（ C_{1-4} アルキル基等）、ハロアルキル基（ C_{1-4} ハロアルキル基等）、ハロゲン原子、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メチル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、オキソ基などの置換基を有していてもよい。保護基としては有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

[0027] 前記複素環式基としては、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環式基が挙げられる。

[0028] 好ましい有機基として、 C_{1-8} アルキル基、環式骨格を含む有機基等が挙げられる。前記環式骨格を構成する「環」には、単環又は多環の非芳香族性又は芳香族性の炭素環又は複素環が含まれる。なかでも、単環又は多環の非芳香族性炭素環、ラクトン環（非芳香族性炭素環が縮合していてもよい）が特に好ましい。単環の非芳香族性炭素環として、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などの3～15員程度のシクロアルカン環などが挙げられる。

[0029] 多環の非芳香族性炭素環（橋架け炭素環）として、例えば、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など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}] ウンデカン環などの2環系、3環系、4環系などの橋架け炭素環（例えば、炭素数6～20程度の橋架け炭素環）などが挙げられる。前記ラクトン環として、例えば、 γ -ブチロラクトン環、4-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{3,8}] ウンデカン-5-オン環、4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン環、4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-5-オン環などが挙げられる。

[0030] 前記環式骨格を構成する環は、メチル基等のアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基（例えば、C₁₋₄ハロアルキル基など）、塩素原子やフッ素原子等のハロゲン原子、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メルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。保護基としては有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

[0031] 前記環式骨格を構成する環は、式（4d）中に示される酸素原子（R¹⁰の隣接位の酸素原子）と直接結合していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、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、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基；カルボニル基；酸素原子（エーテル結合；-O-）；オキシカルボニル基（エステル結合；-COO-）；アミノカルボニル基（アミド結合；-CONH-）；及びこれらが複数個結合した基などが挙げられる。

[0032] R⁸、R⁹、R¹⁰のうち少なくとも2つは、互いに結合して隣接する原子とともに環を形成していてもよい。該環としては、例えば、シクロプロパン環、

シクロペンタン環、シクロヘキサン環などのシクロアルカン環；テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、オキセパン環などの含酸素環；橋架け環などが挙げられる。

[0033] 式（4a）～（4d）で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在するが、それらは単独で又は2種以上の混合物として使用できる。

[0034] 式（4a）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、5-ヒドロキシ-2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン。

[0035] 式（4b）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、1-（1-エチル-1-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アダマンタン、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル）アダマンタン。

[0036] 式（4c）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。1-t-ブトキシカルボニル-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン。

[0037] 式（4d）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。1-アダマンチルオキシ-1-エチル（メタ）アクリレート、1-アダマンチルメチルオキシ-1-エチル（メタ）アクリレート、2-（1-アダマンチルエチル）オキシ-1-エチル（メタ）アクリレート、1-ボルニルオキシ-1-エチル（メタ）アクリレート、2-ノルボルニルオキシ-1-エチル（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロフラニル（メタ）

アクリレート。

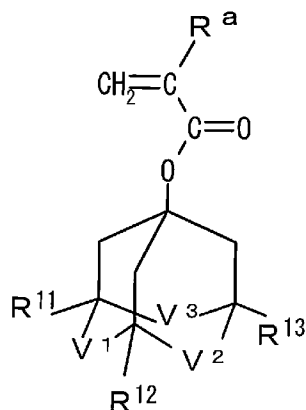
[0038] 上記式（4d）で表される化合物は、例えば、対応するビニルエーテル化合物と（メタ）アクリル酸とを酸触媒を用いた慣用の方法で反応させることにより得ることができる。例えば、1-アダマンチルオキシ-1-エチル（メタ）アクリレートは、1-アダマンチル-ビニルエーテルと（メタ）アクリル酸とを酸触媒の存在下で反応させることにより製造できる。

[0039] 本発明における酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂は、重合単位（繰り返し構造単位）として、前記酸によりアルカリ可溶となる基を有する重合単位以外の他の重合単位を有していてもよい。前記他の重合単位に対応する重合性不飽和単量体の例として、親水性や水溶性を付与又は向上しうる単量体が挙げられる。このような単量体として、例えば、ヒドロキシル基含有単量体（ヒドロキシル基が保護されている化合物を含む）、メルカプト基含有単量体（メルカプト基が保護されている化合物を含む）、カルボキシル基含有単量体（カルボキシル基が保護されている化合物を含む）、アミノ基含有単量体（アミノ基が保護されている化合物を含む）、スルホン酸基含有単量体（スルホン酸基が保護されている化合物を含む）、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体、イミド基含有単量体などの単量体などの極性基含有単量体が挙げられる。

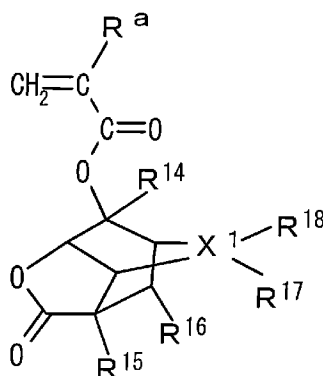
[0040] 酸によりアルカリ可溶となる樹脂を構成する重合単位として、前記式（2）はラクトン骨格を含む重合単位を示すものであるが、この式（2）で示される重合単位に相当するモノマーには以下のようなものが挙げられる。式（5a）～（5c）で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在しうるが、それらは単独で又は2種以上の混合物として使用できる。

[0041]

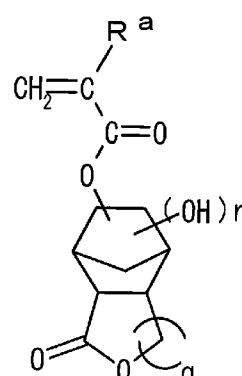
[化5]



(5 a)



(5 b)



(5 c)

[0042] 上記式中、 R^a は前記に同じ。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、同一又は異なって、水素原子、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し、 $V^1 \sim V^3$ は、同一又は異なって、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{COO}-$ を示す。但し、(i) $V^1 \sim V^3$ のうち少なくとも1つは $-\text{CO}-$ 若しくは $-\text{COO}-$ であるか、又は(ii) $R^{11} \sim R^{13}$ のうち少なくとも1つは、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、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。 X^1 は炭素原子、酸素原子又は硫黄原子を示し、炭素原子のときにのみ置換基 R^{17} 、 R^{18} が存在する。 $R^{14} \sim R^{18}$ は、同一又は異なって、水素原子、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、シアノ基、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、フッ素原子により置換されている炭素数1～6のアルキル基を示す。 q は1又は2を示し、 r は0又は1を示す。

[0043] 式(5a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン、1-(メタ

）アクリロイルオキシ-4, 7-ジオキサトリシクロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-5, 8-ジオン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-4, 8-ジオキサトリシクロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-5, 7-ジオン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-5, 7-ジオキサトリシクロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-4, 8-ジオン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン。

[0044] 式（5b）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、X¹が炭素原子の時には、5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-5-メチル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-9-メチル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-9-カルボキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-9-エトキシカルボニル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-9-tert-ブトキシカルボニル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オンなどが挙げられる。

[0045] また、1-シアノ-5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-フルオロ-5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-

オン、1-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-トリフルオロメチル-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-シアノ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-フルオロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-トリフルオロメチル-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン等が挙げられる。

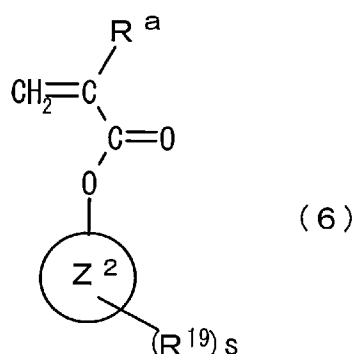
[0046] また、X¹が酸素原子の時は、1-シアノ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-フルオロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、1-トリフルオロメチル-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-シアノ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-フルオロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-クロロ-5-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 7-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-トリフルオロメチル

－５－（メタ）アクリロイルオキシ－３，７－ジオキサトリシクロ〔４．２．１．０^{4,8}〕ノナン－２－オン等が挙げられる。

[0047] 式（５ｃ）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、８－（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカン－５－オン、９－（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカン－５－オン等が挙げられる。

[0048] 前記式（３）で示される重合単位に相当する単量体（極性基含有単量体）の代表的な例として、下記式（６）で表される単量体が挙げられる。

[0049] [化６]



[0050] 上記式中、環 Z^2 は炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環を示す。 R^a は前記に同じ。 R^{19} は環 Z^2 に結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、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、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。但し、 s 個の R^{19} のうち少なくとも 1 つは、オキシ基、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、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。 s は 1 ～ 3 の整数を示す。

[0051] 環 Z^2 における炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、

例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、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、パーヒドロインデン環、デカリン環、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、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン環、トリシクロ [4. 2. 2. 1^{2,5}] ウンデカン環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基等のアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基、フッ素原子や塩素原子等のハロゲン原子、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メルカプト基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。

[0052] 式（6）中、R¹⁹におけるアルキル基としては、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、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～20程度のアルキル基が挙げられる。保護基で保護されていてもよいアミノ基としては、アミノ基、置換アミノ基（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ基等のC₁₋₄アルキルアミノ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいスルホン酸基としては、-SO₃R^e基などが挙げられる。前記R^eは水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、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、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。R¹⁹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メルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基は前記と同様である。

[0053] 式（6）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが

、これらに限定されるものではない。1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン。

[0054] 前記極性基含有単量体のさらに他の例として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイミドなどが挙げられる。

[0055] 酸によりアルカリ可溶となる樹脂を構成する重合単位として、前記式(1)～(3)以外にも必要に応じて追加することができる。具体的には、以下のようなビニル系単量体が挙げられる。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の置換基を有してもよい直鎖状又は分岐鎖上の炭素数1～20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート等の置換基を有してもよい炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物

、スチレン、 α -スチレン、*p*-メチルスチレン等の置換基を有してもよい芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

[0056] 本発明の酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を構成する重合単位（モノマー単位と同意）として、前記式（1）で示される重合単位の割合は特に限定されないが、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、一般には1～100モル%、好ましくは5～80モル%、さらに好ましくは10～60モル%程度である。また、前記式（2）で示されるラクトン骨格を有する重合単位は、例えば0～95モル%、好ましくは10～90モル%、さらに好ましくは20～60モル%程度である。更に、前記式（3）で示される重合単位の割合は例えば0～70モル%、好ましくは5～60モル%、さらに好ましくは10～50モル%程度である。なを、酸によりアルカリ可溶となるということは、更に詳細に説明すると、光酸発生剤などから生成した酸の作用により、必要に応じて加熱を加えることで保護基が脱離して樹脂がアルカリ現像液などに溶解する性質が発現するというものである。

[0057] 本発明は、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1 μ m以下のろ材によりろ過することにより非常に安定で均質なフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法を見出したものであるが、加熱熟成する温度は通常は30～90℃であるが、好ましくは35～80℃、特に好ましくは40～70℃程度である。加熱温度が30℃より低いと熟成に要する時間が非常に長くなり経済的ではない。また、加熱温度が90℃を超えるとフォトレジスト用樹脂が分解するために好ましくはない。

[0058] 本発明において、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液の加熱熟成する時間は、通常は30分以上であるが、好ましくは2時間以上、特に好ましくは4時間以上である。加熱熟成時間が30分に満たない

と長期保存安定性が悪くなる。また、加熱熟成時間の上限であるが、特に限定されないものである。長期間それなりの温度で保存後にろ過することでも、本発明の効果を実現することは可能である。

[0059] 本発明において、ろ過に使用されるろ材の細孔径は通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下であるが、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。細孔径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、樹脂溶液中に存在する粒子が十分に除去できなくなる。なお、ろ材については細孔径が重要であり、その材質は特に限定されるものではない。ろ材の材質として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどが挙げられる。

[0060] 本発明において、加熱熟成される時の樹脂濃度は、通常は 3～40 重量%であり、好ましくは 3～30 重量%、特に好ましくは 3～20 重量%程度である。樹脂濃度が 3 重量%未満では、取り扱う溶液の量が多くなり経済的ではない。また、40 重量%を超えろ過するときろ過抵抗が大きくなり好適なろ過が出来なくなる。

[0061] 本発明のフォトレジスト樹脂溶液を加熱熟成する時に使用される溶媒としては、樹脂を溶解する溶媒であれば特に限定はされないが、レジスト組成物に使用される溶媒を使用することが好ましい。例えば、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、これらの混合溶媒などが挙げられる。これらのなかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、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）、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、これらの混合液（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び／又はプロピレングリコールモノメチルエーテルを少なくとも含む溶媒）が好ましく、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルアセテートとシクロヘキサノンとの混合溶媒などの、少なくともプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶媒が好適に用いられる。

[0062] 本発明における高分子化合物（酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂）を得るに際し、使用される重合方法としては、特に限定はされないが、ラジカル重合が好ましい。モノマー混合物の重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合、乳化重合など、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により行うことができるが、特に、溶液重合が好適である。さらに、溶液重合のなかでも滴下重合が好ましい。滴下重合は、具体的には、例えば、（i）予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、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た混合溶液を、一定温度に保持した有機溶媒中に滴下する方法、（iii）予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、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などの方法により行われる。

[0063] 重合開始剤として、ラジカル重合を使用するのであれば、ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化化合物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、特にジメチル 2, 2'－アゾビスイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）、t－ブチルパーオキシピバレート、ジ－t－ブチルパーオキシド、イソ－ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ－n－プロピルパーオキシジカーボネート、t－ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

[0064] 重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、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等グリコールエーテル類などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類など）、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、シクロヘキサノンなど）、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など）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノールなど）、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など）、これらの混合溶媒などが挙げられる。重合温度は、例えば30～150℃程度の範囲で適宜選択できる。

[0065] 重合により得られたポリマーは、沈殿又は再沈殿により精製できる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また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、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、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など）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、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など）、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、ブタノールなど）、カル

ボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

[0066] 中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

[0067] 高分子化合物の重量平均分子量（M_w）は、例えば1000～50000程度、好ましくは3000～50000程度であり、分子量分布（M_w／M_n）は、例えば1.2～2.5程度である。なお、前記M_nは数平均分子量を示し、M_n、M_wともにポリスチレン換算の値である。

[0068] 上記高分子化合物は、耐薬品性等の安定性が高く、有機溶剤に対する溶解性に優れ、しかも加水分解性及び加水分解後の水に対する溶解性に優れるため、種々の分野における高機能性ポリマーとして使用できる。

[0069] 本発明のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法においては、酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成する工程は、上記のように重合反応し、重合溶液を貧溶媒中へ添加沈殿させ、生成した沈殿をろ過（濾別）後、有機溶媒に溶解し、貧溶媒を留去後実施するのが好ましい。

[0070] 本発明のフォトレジスト組成物は、例えば上記の方法で製造されたフォトレジスト用樹脂（高分子化合物）と光酸発生剤とレジスト用溶剤とを含む。フォトレジスト組成物は、例えば、上記のようにして得られるフォトレジスト用樹脂溶液に光酸発生剤を添加することにより調製できる。

[0071] 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乃至公知の化合物、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など）、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など）、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-ベンゾイルメタンなど〕、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など）、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などを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は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ポリマー（フォトレジスト用樹脂）における各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、ポリマー100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

[0073] レジスト用溶剤としては、前記重合溶媒として例示したグリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、これらの混合溶媒などが挙げられる。これらのなかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、これらの混合液が好ましく、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとシクロヘキサノンとの混合溶媒などの、少なくともプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶媒が好適に用いられる。

[0074] フォトレジスト組成物中のポリマー濃度は、例えば、3～40重量%程度

である。フォトレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）などを含んでいてもよい。

[0075] こうして得られるフォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

[0076] 基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.05～20 μm 、好ましくは0.1～2 μm 程度である。

[0077] 露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1～1000 mJ/cm^2 、好ましくは10～500 mJ/cm^2 程度である。

[0078] 光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えばフォトレジスト用樹脂の酸の作用によりアルカリ可溶となる繰返し単位（酸脱離性基を有する繰返し単位）のカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像（アルカリ溶解）により、所定のパターンを精度よく形成できる。

実施例

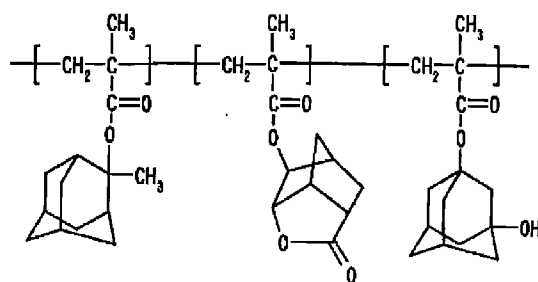
[0079] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。ポリマーの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、屈折率系（RI）を用い、テトラヒドロ

フラン溶媒を用いたGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算値を示す。GPCは、昭和電工株式会社製カラム「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0.8m l /分の条件で行った。

[0080] 実施例 1

下記高分子化合物の合成

[化7]



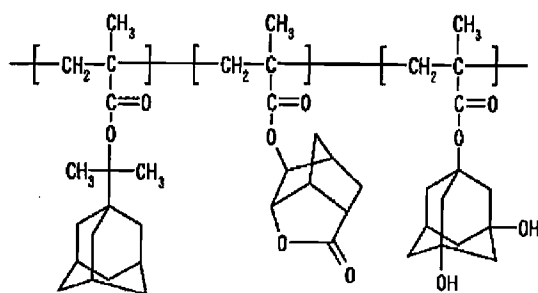
還流管、攪拌子、3方コック、温度計を備えた丸底フラスコに、窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）35.7g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）23.8gを入れて温度を80℃に保ち、攪拌しながら、2-メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン12.23g、5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン11.60g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン6.17g、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート〔和光純薬工業（株）製、商品名「V-601」〕1.80g、PGMEA66.3g及びPGME44.2g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時間攪拌を続けた。重合反応終了後、得られた反応溶液を孔径0.1μmのフィルターでろ過した後、該反応溶液の7倍量のヘキサンと酢酸エチルの9:1（体積比；25℃）混合液中に攪拌しながら滴下した。生じた沈殿物を濾別し、得られた湿結晶を固形分15重量%となるように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）を添加し、攪拌して溶解した。得られた溶液を20torr（=2.67Pa）の圧力で

濃縮した。固形分が約40重量%となった時点で濃縮を停止し、PGMEA及びPGMEを添加して、ポリマー濃度10重量%のPGMEA/PGME（重量比6/4）溶液を調製した。この溶液を60℃で8時間加熱し25℃まで空冷した後に、孔径0.1μmのフィルターでろ過することによりポリマー溶液を得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8900、分子量分布（Mw/Mn）が1.90であった。

[0081] 実施例2

下記高分子化合物の合成

[化8]

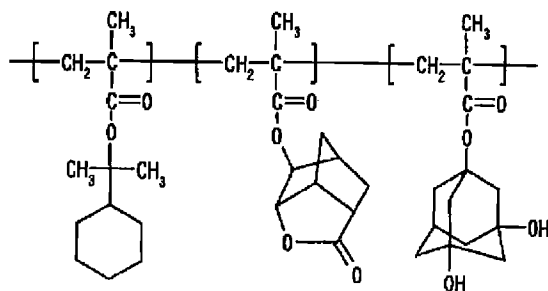


実施例1の3つのモノマーを1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン12.89g、5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン10.92g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン6.20gへ変更した以外は実施例1と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が8500、分子量分布（Mw/Mn）が1.87であった。

[0082] 実施例3

下記高分子化合物の合成

[化9]

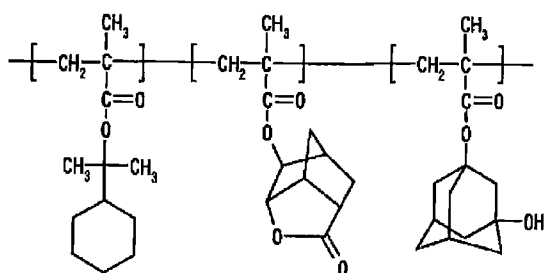


実施例 1 の 3 つのモノマーを 1- (1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) シクロヘキサン 11. 29 g、5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン 11. 94 g、1, 3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 6. 77 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w (重量平均分子量) が 9100、分子量分布 (M_w/M_n) が 1. 95 であった。

[0083] 実施例 4

下記高分子化合物の合成

[化10]

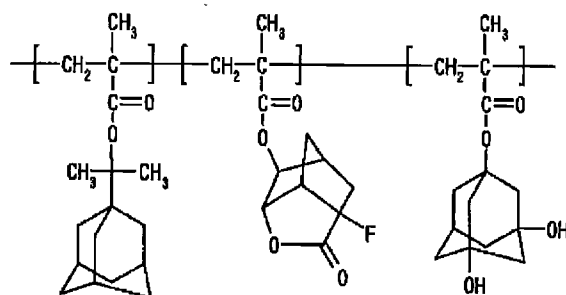


実施例 1 の 3 つのモノマーを 1- (1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) シクロヘキサン 11. 45 g、5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン 12. 11 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 6. 44 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w (重量平均分子量) が 9400、分子量分布 (M_w/M_n) が 1. 98 であった。

[0084] 実施例 5

下記高分子化合物の合成

[化11]

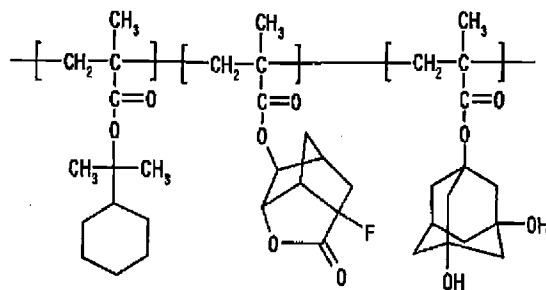


実施例 1 の 3 つのモノマーを 1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン 12.52 g、1-フロロ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン 11.46 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 6.02 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w（重量平均分子量）が 8300、分子量分布（M_w/M_n）が 1.83 であった。

[0085] 実施例 6

下記高分子化合物の合成

[化12]



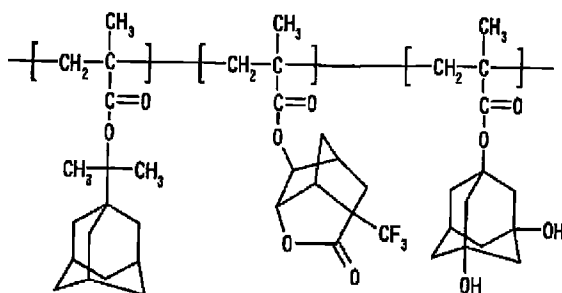
実施例 1 の 3 つのモノマーを 1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）シクロヘキサン 10.94 g、1-フロロ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン 12.50 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 6

56 gへ変更した以外は実施例1と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、 M_w （重量平均分子量）が8800、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.85であった。

[0086] 実施例7

下記高分子化合物の合成

[化13]

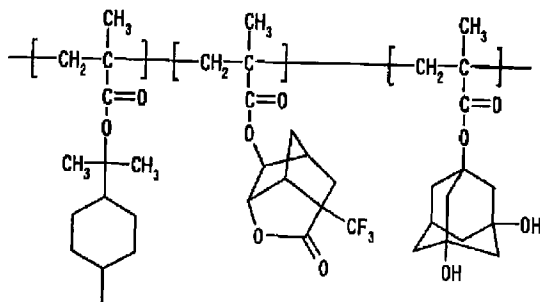


実施例1の3つのモノマーを1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン11.59 g、1-トリフロロメチル-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン12.83 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン5.58 gへ変更した以外は実施例1と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、 M_w （重量平均分子量）が7800、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.79であった。

[0087] 実施例8

下記高分子化合物の合成

[化14]



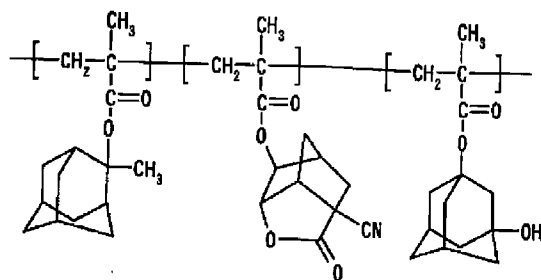
実施例1の3つのモノマーを1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチル

ルエチル) - 3 - メチルシクロヘキサン 10. 50 g、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. 0^{4,8}] ノナン - 2 - オン 13. 59 g、1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - メタクリロイルオキシアダマンタン 5. 91 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w (重量平均分子量) が 8000、分子量分布 (M_w/M_n) が 1. 81 であった。

[0088] 実施例 9

下記高分子化合物の合成

[化15]

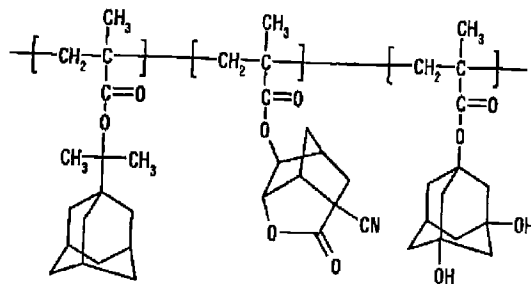


実施例 1 の 3 つのモノマーを 2 - メチル - 2 - メタクリロイルオキシアダマンタン 11. 72 g、1 - シアノ - 5 - メタクリロイルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン - 2 - オン 12. 37 g、1 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシアダマンタン 5. 91 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w (重量平均分子量) が 8700、分子量分布 (M_w/M_n) が 1. 82 であった。

[0089] 実施例 10

下記高分子化合物の合成

[化16]

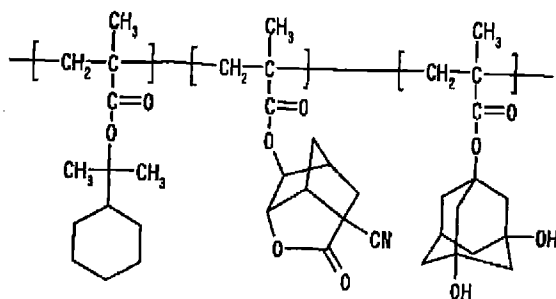


実施例 1 の 3 つのモノマーを 1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン 12.38 g、1-シアノ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン 11.67 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 5.95 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w（重量平均分子量）が 8100、分子量分布（M_w/M_n）が 1.80 であった。

[0090] 実施例 1 1

下記高分子化合物の合成

[化17]



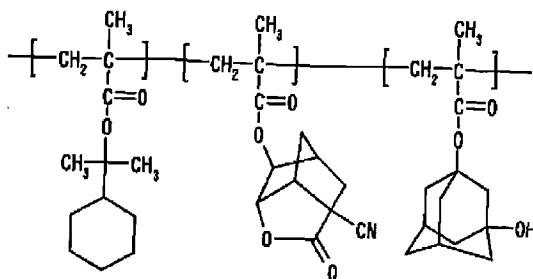
実施例 1 の 3 つのモノマーを 1-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）シクロヘキサン 10.81 g、1-シアノ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン 12.71 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 6.48 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、M_w（重量平均分子量）が

8900、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.88 であった。

[0091] 実施例 12

下記高分子化合物の合成

[化18]

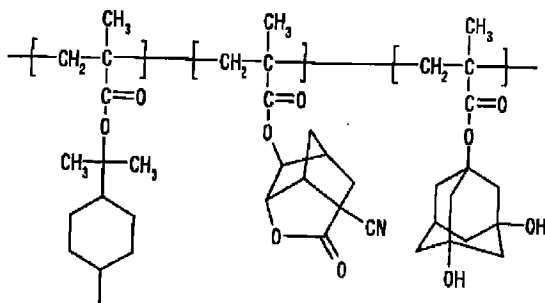


実施例 1 の 3 つのモノマーを 1- (1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) シクロヘキサン 10.96 g、1-シアノ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン 12.89 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 6.16 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、 M_w (重量平均分子量) が 9100、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.91 であった。

[0092] 実施例 13

下記高分子化合物の合成

[化19]



実施例 1 の 3 つのモノマーを 1- (1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) -3-メチルシクロヘキサン 11.26 g、1-シアノ-5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2

ーオン 12.41 g、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン 6.33 g へ変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーを GPC 分析したところ、 M_w （重量平均分子量）が 8800、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.88 であった。

[0093] 比較例 1-13

実施例の番号に対応した比較例について、実施例における 60℃、8 時間の加熱処理を行わない以外は実施例と同様の操作を行った。

[0094] ろ過性評価試験

実施例および比較例で得られたポリマー溶液を、固形分濃度 5 重量%、溶媒組成 PGMEA/PGME（重量比 6/4）になるように調製し、1 日間および 10 日間 25℃ で放置した。その後、調整したポリマー溶液 50 g を、孔径 0.02 μm のフィルターを装着したステンレスホルダー（アドバンテック東洋製、KST-47）に入れ、0.15 MPa の圧力でろ過し、その性能を評価した。

[0095] ろ過性の結果は表 1 に示した。ポリマー溶液が詰まりなくろ過できたものは○、途中詰まってろ過できなくなるものは×で示した。

[0096] [表 1]

表 1

	1日後	10日後		1日後	10日後
実施例1	○	○	比較例1	○	×
実施例2	○	○	比較例2	×	—
実施例3	○	○	比較例3	○	×
実施例4	○	○	比較例4	○	×
実施例5	○	○	比較例5	×	—
実施例6	○	○	比較例6	×	—
実施例7	○	○	比較例7	×	—
実施例8	○	○	比較例8	○	×
実施例9	○	○	比較例9	×	—
実施例10	○	○	比較例10	×	—
実施例11	○	○	比較例11	○	×
実施例12	○	○	比較例12	○	×
実施例13	○	○	比較例13	×	—

産業上の利用可能性

[0097] 本発明によれば、均一なパターン形成を可能とするろ過性の良好なフォト

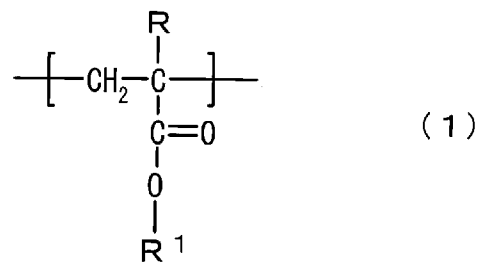
レジスト組成物が提供される。また、長期的に安定なフォトレジスト用樹脂溶液、つまり長期間保管してもろ過性能が低下しないフォトレジスト用樹脂溶液が提供される。

請求の範囲

[1] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を 30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径 1 μm 以下のろ材によりろ過することを特徴とするフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

[2] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式 (1)

[化1]

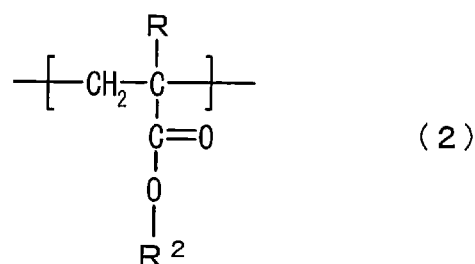


(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を示し、R¹は酸により脱離可能な保護基を示す。)

を含むことを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

[3] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式 (2)

[化2]



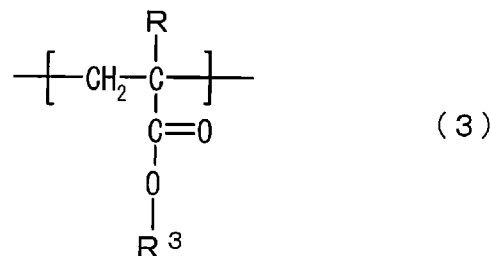
(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を示し、R²はラクトン骨格を含む炭素数 4～2

Oの基を示す。)

を含むことを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

- [4] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂が重合単位として、少なくとも下記式(3)

[化3]



(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、R³は極性基を有する脂環式骨格を含む炭素数4～20の基を示す。)

を含むことを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

- [5] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成する工程は、重合反応し、重合溶液を貧溶媒中へ添加沈殿させ、生成した沈殿をろ過後、有機溶媒に溶解し、貧溶媒を留去後実施することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

- [6] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液に使用される溶媒が、少なくとも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)および／またはプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)を含むことを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

- [7] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成する工程で、溶液の固形分濃度が3～4

0重量%であることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト用樹脂溶液の製造方法。

- [8] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1 μm 以下のろ材によりろ過されたフォトレジスト用樹脂溶液。
- [9] 酸によりアルカリ可溶となるフォトレジスト用樹脂を含む溶液を30～90℃において、30分以上加熱熟成後、細孔径1 μm 以下のろ材によりろ過された請求項8記載のフォトレジスト用樹脂溶液に、更に光酸発生剤を含有させたフォトレジスト組成物。
- [10] 請求項9記載のフォトレジスト組成物を基板に塗布し、露光後、アルカリ溶解を少なくとも含む工程によりパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F6/06(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i, G03F7/26(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)

C08F6/00-6/28, G03F7/039, G03F7/26

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2007-34049 A (Fujifilm Corp.), 08 February, 2007 (08.02.07), Claims 10, 11; Par. Nos. [0064] to [0069], [0089] to [0101], [0226] to [0227], [0231] to [0232] & US 2007/0026343 A1 & EP 1748318 A2 & KR 10-2007-0015055 A	1-10
Y	JP 2001-125269 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0058] to [0059], [0181] to [0185], [0272] (Family: none)	1-3, 6-10

☒ 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

"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
09 March, 2009 (09.03.09)

Date of mailing of the international search report
17 March, 2009 (17.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-256565 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 September, 1994 (13.09.94), Claim 1; Par. Nos. [0002] to [0003], [0012], [0018] to [0019] (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-268235 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0020]; table 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2006-126818 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims 1 to 20; Par. Nos. [0005] to [0007], [0040], [0081] to [0084], [0115] to [0119] & US 2006/0073411 A1 & KR 10-2006-0051603 A & CN 1755523 A	1-10
Y	JP 7-74073 A (Fuji Photo Film Co., Ltd., Fuji Hanto Erektoronikusu Tekunoroji Kabushiki Kaisha), 17 March, 1995 (17.03.95), Claim 1; Par. No. [0080] (Family: none)	1-10
E,X	JP 2009-37108 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 19 February, 2009 (19.02.09), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-502055 A (Clariant International Ltd.), 22 January, 2002 (22.01.02), Full text & EP 1053510 A & WO 1999/039246 A1 & DE 69905014 T & TW 536666 B & CN 1292891 A	1-10
A	JP 2004-199019 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F6/06(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/26(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（I P C））

Int.Cl. C08F6/00-6/28, G03F7/039, G03F7/26

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-34049 A（富士フイルム株式会社）2007.02.08, 請求項 10, 11, [0064]-[0069][0089]-[0101], [0226]-[0227], [0231]-[0232] & US 2007/0026343 A1 & EP 1748318 A2 & KR 10-2007-0015055 A	1-10
Y	JP 2001-125269 A（富士写真フイルム株式会社）2001.05.11, 請求項 1-3, [0058]-[0059], [0181]-[0185], [0272] （ファミリーなし）	1-3, 6-10

☒ 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

0 9 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

武 貞 亜弓

4 J

3 1 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求の範囲の番号
Y	JP 6-256565 A (住友化学工業株式会社) 1994. 09. 13, 請求項 1, [0002]-[0003], [0012], [0018]-[0019] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-268235 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 09. 18, 請求項 1, [0002], [0020], [表 1] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2006-126818 A (住友化学株式会社) 2006. 05. 18, 請求項 1-20, [0005]-[0007], [0040], [0081]-[0084], [0115]-[0119] & US 2006/0073411 A1 & KR 10-2006-0051603 A & CN 1755523 A	1-10
Y	JP 7-74073 A (富士写真フイルム株式会社、富士ハントエレクトロ ニクステクノロジー株式会社) 1995. 03. 17, 請求項 1, [0080] (ファミリーなし)	1-10
EX	JP 2009-37108 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009. 02. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-502055 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッ ド) 2002. 01. 22, 全文 & EP 1053510 A & WO 1999/039246 A1 & DE 69905014 T & TW 536666 B & CN 1292891 A	1-10
A	JP 2004-199019 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 07. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-10