

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/114022 A1

- (51) 国際特許分類: **G03F 7/039**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008785
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 16 日 (16.06.2004)
- (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2003-174862 2003 年 6 月 19 日 (19.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 亮太郎 (HAYASHI, Ryotaro) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物

(57) Abstract: A positive resist composition which comprises (A) a base resin component having an acid-dissociative dissolution inhibiting group and increasing in the solubility into an alkaline solution, and (B) a component generating an acid by the irradiation with a radiation, wherein the (A) component exhibits an absorbance at 193 nm of 1.0 (1/μm) or less and has a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.5 or less. The positive resist composition exhibits excellent resolving characteristics and a wide PEB margin.

(57) 要約: 解像性に優れ、広い PEB マージンを有するポジ型レジスト組成物が提供される。このポジ型レジスト組成物は (A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記 (A) 成分は、193nm における吸光度が 1.0 (1/μm) 以下であり、かつ分散度 (Mw/Mn) が 1.5 以下である。

WO 2004/114022 A1

1

明 細 書

ポジ型レジスト組成物

技術分野

本発明はポジ型レジスト組成物に関する。より詳しくは、半導体素子、液晶表示素子などの電子素子の製造用に適したポジ型レジスト組成物に関し、特に200nm以下の波長、中でもArFエキシマレーザーを用いるプロセス用として好適な化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関する。

本願は、2003年6月19日に出願された特願2003-174862号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、及びi線に代表される紫外線が用いられていたが、現在ではKrFエキシマレーザー（248nm）が量産の中心となり、さらにArFエキシマレーザー（193nm）が量産で導入され始めている。

KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー等の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。このような条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤（photo acid generator、以下、PAGと略記する。）を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が知られている。

化学増幅型ポジ型レジストの反応機構は、露光すると、レジスト中に配合されたPAGが酸を発生し、その酸によりベース樹脂の溶解性が変化する。例えば、化学増幅型ポジ型レジストのベース樹脂に対し、酸により脱離する溶解抑制基を導入しておくことにより、露光部のみ溶解抑制基が脱離し、現像液への溶解性が

2

大きく増大する。一般的には、露光後に加熱処理（ポストエクスポージャーベーク（post exposure baking）、以下、P E Bと略記する）を行うことにより、前記溶解抑制基の脱離やレジスト内の酸の拡散が促進され、従来の非化学増幅型レジストと比較して非常に高い感度を出すことができる。

今日、半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいっそう狭まり、レジスト材料には、例えばA r Fエキシマレーザーを用いて、130 nm以下、例えば100 nm付近のレジストパターンを形成できる解像性が求められている。この微細化に対応するため、A r Fエキシマレーザー（193 nm）を用いた、微細なレジストパターンを形成できるレジスト材料の開発が精力的に進められている。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂成分としては、K r Fエキシマレーザー（248 nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したもの（以下、ヒドロキシスチレン系樹脂ということがある）が用いられた。

しかしながら、ヒドロキシスチレン系樹脂のようなベンゼン環を有する樹脂は、193 nm付近における透明性が不十分である。そのため、前記樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、解像性が低いなどの欠点がある。

これに対し、ベンゼン環を有さず、193 nm付近における透明性に優れかつ耐ドライエッチング性に優れるレジスト材料として、下記（i）、（ii）等の樹脂をベース樹脂に用いるレジスト組成物が提案されている。

（i）エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有する樹脂（例えば、特許文献1～8参照）。

（ii）ノルボルナン環等を主鎖に有するポリシクロオレフィン型樹脂、あるいはノルボルナン環と無水マレイン酸の共重合体型樹脂（COMA）（例えば、特許文献9，10参照）。

現在、半導体素子の微細化はますます進み、上記（i）や（ii）の樹脂を用いたレジスト組成物についても、さらなるレジスト特性の向上が要求されている。

3

ところで、K r Fレジスト用のベース樹脂として、上述したようなヒドロキシスチレン系樹脂については、例えば特許文献11, 12に、分子量分布を狭く（単分散化）し、分散度を1.5以下として、解像性等のレジスト特性を向上させたものが提案されている。

しかしながら、上記（i）や（ii）の樹脂については、その構造がヒドロキシスチレン系樹脂とは全く異なっていることから、単分散化が困難であった。

特許文献1：特許2881969号公報

特許文献2：特開平5-346668号公報

特許文献3：特開平7-234511号公報

特許文献4：特開平9-73173号公報

特許文献5：特開平9-90637号公報

特許文献6：特開平10-161313号公報

特許文献7：特開平10-319595号公報

特許文献8：特開平11-12326号公報

特許文献9：特開平10-10739号公報

特許文献10：特開2000-235263号公報

特許文献11：特開2001-356483号公報

特許文献12：特開2000-310859号公報

レジストパターンの微細化に伴い、レジストパターンを形成する際にPEB時の温度に多少のずれがあっても、その温度変化に依存しないで目的とするレジストパターンサイズを安定して形成できること、すなわち、PEBマージンの広さの重要性が増している。

しかしながら、従来のレジスト材料では、これらの問題の解決が不十分であり、高解像性、PEBマージンの改善が望まれている。

したがって、本発明は、高解像性で広いPEBマージンを有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物の提供を目的とする。

発明の開示

本発明者等は、鋭意検討を行った結果、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用

によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分として、193 nmにおける吸光度が1.0 ($1/\mu\text{m}$) 以下であり、かつ分散度 (M_w/M_n) が1.5以下である樹脂を用いたポジ型レジスト組成物が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記 (A) 成分は、193 nmにおける吸光度が1.0 ($1/\mu\text{m}$) 以下であり、かつ分散度 (M_w/M_n) が1.5以下であるポジ型レジスト組成物を提供する。

本明細書において、「(α -低級アルキル) アクリル酸」とは、メタクリル酸等の α -低級アルキルアクリル酸と、アクリル酸の一方あるいは両方を意味する。ここで、「 α -低級アルキルアクリル酸」とは、アクリル酸の α 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「(α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α -低級アルキル) アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分（以下、(A) 成分という）と、(B) 放射線の照射（以下、露光ということがある）により酸を発生する酸発生剤（以下、(B) 成分という）とを含む。

ポジ型レジストにおいては、露光により (B) 成分から発生した酸が (A) 成分に作用すると、(A) 成分中の酸解離性溶解抑制基が解離し、これによってポジ型レジスト全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介してポジ型レジストの露光を行うと、又は露光に加えてPEBを行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一

方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

< (A) 成分 >

本発明は、(A) 成分が、193 nmにおける吸光度が1.0 ($1/\mu\text{m}$) 以下であり、かつ分散度 (M_w/M_n) が1.5以下である。

まず、吸光度について説明する。「193 nmにおける吸光度が1.0 ($1/\mu\text{m}$) 以下である」とは、レジスト組成物に第一に必要なとされる解像性を達成するために必要とされる特性である。吸光度が小さいほど、透明性が高く、レジスト膜において基板底部まで露光光が到達し、解像性やレジストパターン形状に優れるので好ましい。その数値としては、好ましくは0.8 ($1/\mu\text{m}$) 以下、より好ましくは0.5 ($1/\mu\text{m}$) 以下、さらに好ましくは0.25 ($1/\mu\text{m}$) 以下である。吸光度の求め方は、公知の吸光度法にて測定すればよい。

具体的には、本発明の(A)成分を可溶な有機溶媒、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に溶解し均一な溶液とし、ガラス基板上に膜厚1.0 μm となるよう塗布し、193 nmの光を当て測定する。

次に、分散度について説明する。

分散度は、質量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) で表される値である。分散度が1.5以下であることにより、PEBマージンやレジスト耐熱性が向上するので、小さいほど好ましい。分散度の数値としては、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。下限値は理論上1.0であるが、これに近づくほど好ましい。

本発明の(A)成分の質量平均分子量 (M_w ; ゲルパーミネーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準) は、2000~50000程度、好ましくは3000~30000程度が、前記樹脂が適度なアルカリ可溶性を有し、良好なレジストパターンを形成できるので、好ましい。

また、本発明の(A)成分は、そのガラス転移点 (T_g) によっても特徴付けられる。

すなわち、従来のArFレジスト用の樹脂としては、(α -低級アルキル) アク

6

リル酸エステルから誘導される構成単位（以下、構成単位（a）と略記することがある）を含むものがある。構成単位（a）において、 α -低級アルキルアクリル酸の α 炭素原子に結合した低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基、より好ましくは炭素原子数1のメチル基が挙げられる。

構成単位（a）を含む樹脂として、より具体的には、下記（イ）～（ハ）の3種が挙げられる。

（イ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、構成単位（a a）と略記することがある）のみからなるフルアクリル酸エステル単位の重合体、

（ロ）メタクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、構成単位（m a）と略記することがある）のみからなるフルメタクリル酸エステル単位の重合体、

（ハ）構成単位（a a）と構成単位（m a）とからなるアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル単位の共重合体。

前記（イ）の重合体の T_g は約110～140℃、前記（ロ）の重合体の T_g は約140～180℃であり、前記（ハ）の共重合体の T_g はその間の数値となる。

本発明において、（A）成分は、分散度が1.5以下とされていることにより、上述のような、分散度が1.5を越える従来の樹脂であって、同じ M_w を有している樹脂に比べて、 T_g が10～30℃位上昇していることが確認されている。その T_g の上昇効果は前記（イ）、（ロ）及び（ハ）において、同様に共通していることも確認されている。

従って、本発明の（A）成分は、 T_g が、好ましくは120℃以上、より好ましくは135℃以上であることにより特徴づけることができる。 T_g の上限としては、樹脂の分解点以下であれば特に制限はないが、約200℃であることが好ましい。このような T_g を有することにより、PEBマージンやレジスト耐熱性が向上する。

特に前記（イ）と（ハ）の樹脂は、このような T_g 上昇効果が優れており、好ましい。前記（イ）と（ハ）の樹脂における構成単位（a a）の割合は多いほど好ましく、全構成単位中、50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好

ましく、100モル%でもよい。

(A)成分における酸解離性溶解抑制基は、露光前は(A)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に露光後は(B)成分から発生した酸の作用により解離することにより、(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであればよく、特に限定されず、これまで公知のものを使用することができる。

このような酸解離性溶解抑制基としては、(メタ)アクリル酸系樹脂等に用いられているものを1種又は2種以上を任意に組み合わせて使用可能であり、具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基などが挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐鎖状第3級アルキル基、2-メチルーアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基などの脂肪族多環式基含有第3級アルキル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基などの脂肪族単環式基含有第3級アルキル基などが挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基などが挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

これらの中でも第3級アルキル基が好ましく、さらには脂肪族多環式基含有第3級アルキル基がより好ましい。

脂肪族多環式基としては、ArFレジストにおいて多数提案されているものの中から任意に選択して用いることができる。具体的には、ビスクロアルカン、ト

リシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどとして、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個又は複数の水素原子を除いた基が挙げられる。中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

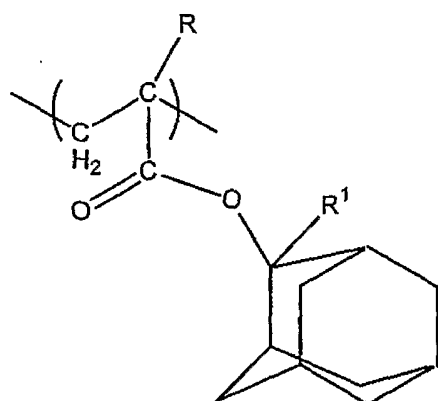
さらに、前記脂肪族多環式基含有第3級アルキル基としては、(α -低級アルキル) アクリル酸エステルのエステル部分と結合する炭素原子が第3級アルキル基を形成した脂肪族多環式基含有第3級アルキル基が好ましい。

このような酸解離性溶解抑制基は、通常、樹脂の側鎖に結合し、具体的には、カルボン酸エステルから誘導される構成単位のエステル部に結合していることが好ましい。中でも、(α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位のエステル部に結合していることが好ましく、この場合、(A)成分は、構成単位(a)を含む樹脂となる。

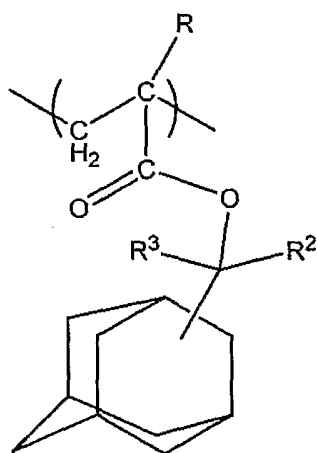
・構成単位(a-1)

(A)成分は、構成単位(a)として、酸解離性溶解抑制基含有(α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a-1)を含むことが好ましい。

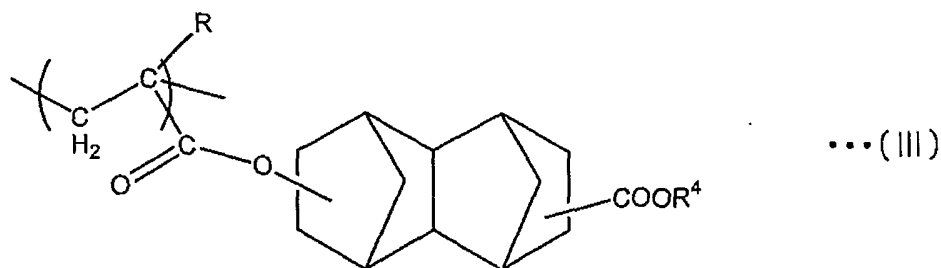
構成単位(a-1)としては、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基を有する構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を含むものが、耐ドライエッチング性に優れ、高解像性に優れ好ましい。



... (I)



... (II)



上記式 (I) ~ (III) 中、R は水素原子又は低級アルキル基、R¹ は低級アルキル基、R² 及び R³ はそれぞれ独立して低級アルキル基、R⁴ は第 3 級アルキル基である。

R の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、より好ましくは炭素原子数 1 のメチル基が挙げられる。

R¹、R²、R³ の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 2 のメチル基やエチル基が挙げられる。

R⁴ の第 3 級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐鎖状第 3 級アルキル基が挙げられる。

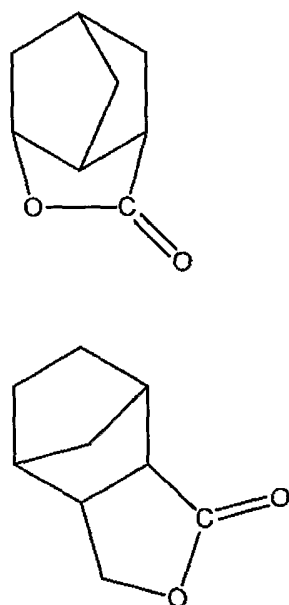
これらの中でも、一般式 (I) で表される構成単位、さらにその中でも 2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基等の 2-低級アルキルアダマンチル基を有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有すると、優れたレジストパターンが得られることから好ましい。

・構成単位 (a-2)

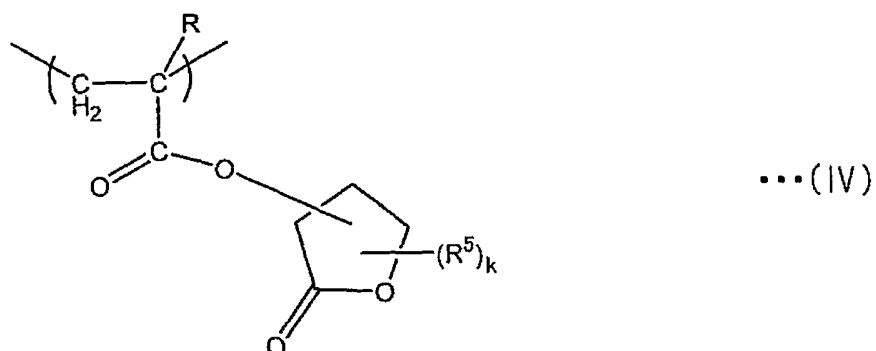
(A) 成分は、さらに、構成単位 (a) として、前記構成単位 (a-1) に加えて、ラクトン含有脂肪族単環又は多環式基含有 (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a-2) を有すると、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めることができ、微細なレジストパタ

ーンにおいても膜はがれ等が起こらず、好ましい。

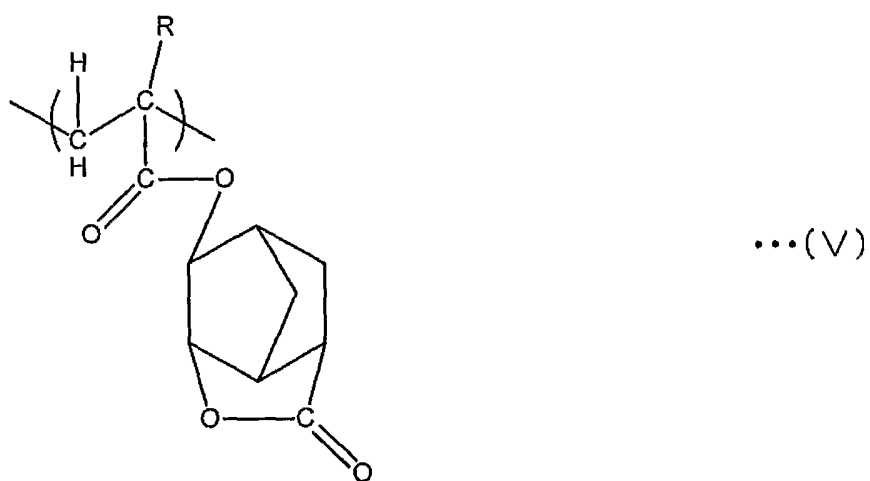
構成単位 (a-2) におけるラクトン含有脂肪族単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。構成単位 (a-2) における脂肪族多環式基としては、構成単位 (a-1) において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。好ましくは、次のような構造式を有するラクトン含有ビスクロアルカンから水素原子を1つを除いた基が挙げられる。



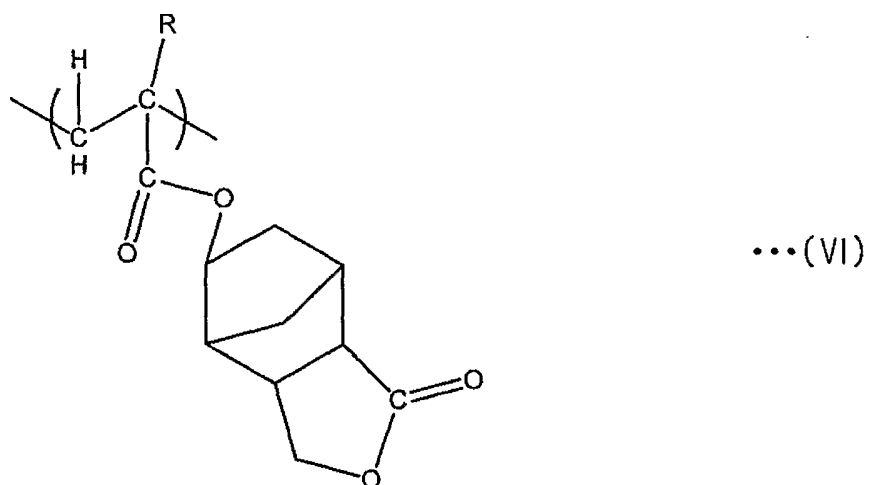
構成単位 (a-2) としては、ラクトン含有脂肪族単環式基又は脂肪族多環式基を含む (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される次の一般式 (I V)、(V)、(V I) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。



(式中、Rは前記に同じであり、 R^5 は、水素原子又は低級アルキル基であり、 R^5 が低級アルキル基である場合はkは1～4の整数であり、 R^5 が水素原子である場合はkは1～2の整数である。。 R^5 としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは1～3のアルキル基が挙げられる。



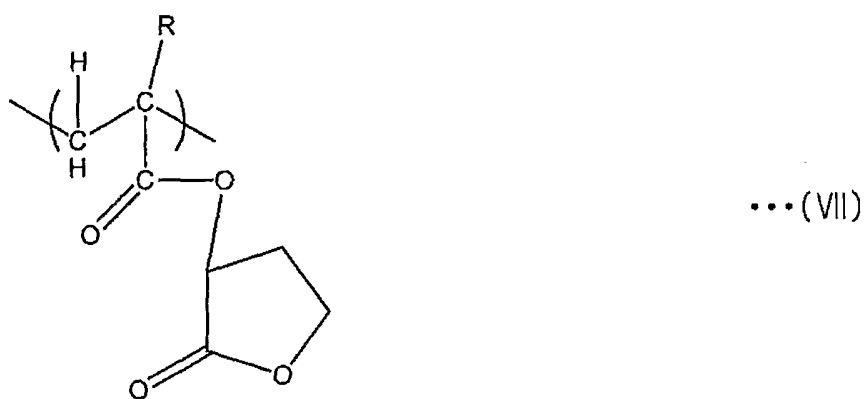
(Rは前記に同じである。)



(Rは前記に同じである。)

これらの中でも、一般式 (I V) で表される構成単位が、得られた (A) 成分の単分散化に適しており、解像性、PEBマージンに優れるため、最も好ましい。

一般式 (I V) のより好ましいものとしては、次の一般式 (V I I) が挙げられる。



(Rは前記に同じである。)

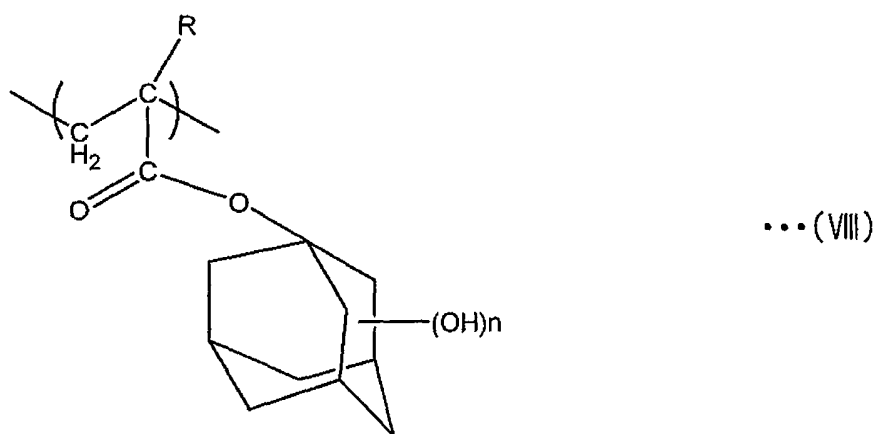
・構成単位 (a - 3)

また、(A)成分は、構成単位(a)として、前記構成単位(a-1)に加えて、或いは前記構成単位(a-1)単位及び構成単位(a-2)に加えて、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a-3)を有すると、(A)成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部でアルカリ溶解性が向上する。従って、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基等が挙げられるが、水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基(アルキレン基)や脂肪族多環式基が挙げられる。構成単位(a-3)における脂肪族多環式基としては、構成単位(a-1)において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

構成単位(a-3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における前記炭化水素基が炭素数1~10の鎖状炭化水素基のときは、(α -低級アルキル)アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位、前記炭化水素基が脂肪族多環式基のときは、下記一般式(VIII)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。



(式中、Rは前記に同じであり、nは1~3の整数である)

これらの中でも、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合し

ているものが好ましい。

各構成単位の割合は、構成単位 (a-1) が 30～60 モル%、好ましくは 30～50 モル% の範囲であると解像性に優れ好ましい。構成単位 (a-2) が 20～60 モル%、好ましくは 20～50 モル% の範囲であると解像性に優れ好ましい。構成単位 (a-3) が 0～50 モル% の範囲、好ましくは 10～40 モル% の範囲であるとレジストパターン形状に優れ好ましい。

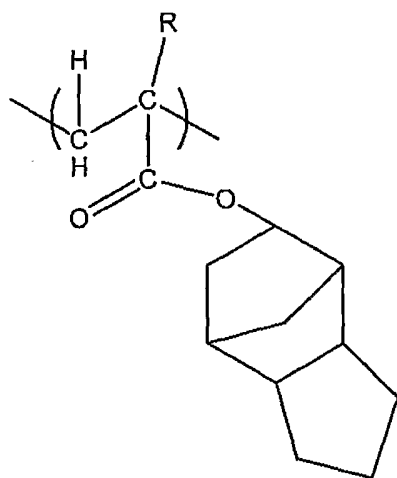
・構成単位 (a-4)

また、(A) 成分は、構成単位 (a-4) として、前記構成単位 (a-1)、(a-2)、(a-3) 以外の、脂肪族多環式基を含む (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含んでもよい。

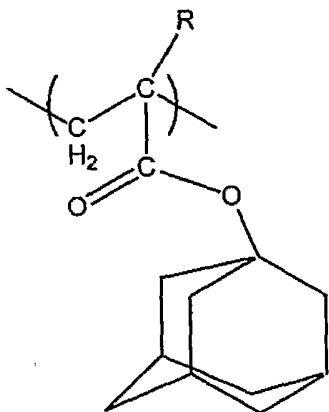
ここで、構成単位 (a-1)、(a-2)、(a-3) 以外とは、これらと重複しないという意味であり、脂肪族多環式基としては、前記した (a-1)、(a-2)、

(a-3) におけるものと同様な多数の脂肪族多環式基が挙げられる。このような構成単位 (a-4) は、これまで ArF ポジレジスト材料として多数のものが知られているが、特には、トリシクロデカニル (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) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種から誘導される単位が工業上入手しやすい点で好ましい。

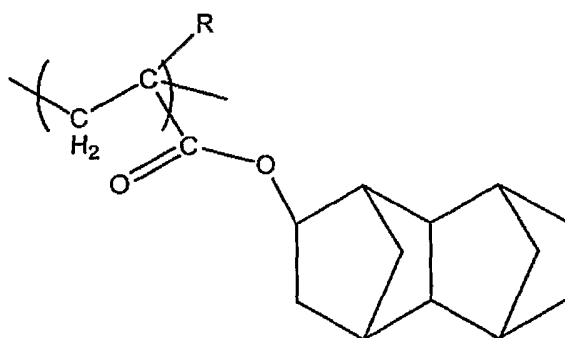
これらの構成単位を以下に構造式として示す。



(Rは前記に同じである。)



(Rは前記に同じである。)



(Rは前記に同じである。)

4元系とする場合の各単位の割合は、構成単位(a-1)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-2)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-3)が10～30モル%、好ましくは10～20モル%の範囲であり、構成単位(a-4)が5～25モル%、好ましくは10～20モル%の範囲である場合が、孤立パターンの焦点深度幅を向上させ、近接効果の低減が可能であることから、好ましい。この範囲を逸脱すると解像性が低下するといった不具合があり好ましくない。

・(A) 成分の合成法について

本発明において、(A) 成分は、リビング・ラジカル重合法により合成される樹脂である。

従来の最もよく知られた慣用的な合成法はフリーラジカル重合である。しかし、フリーラジカル重合では、例えば、特開 2001-48931 号公報にあるように、狭(単)分散化できても 1.8 程度であり、それ以上の単分散化は困難であった。

また、リビング・アニオン重合という方法も知られている。しかし、リビング・アニオン重合では、例えばブチルリチウムのような触媒が用いられるが、ある種のモノマーに対しては、触媒が失活して連鎖反応が進行しない(モノマー選択性)という問題がある。より詳しくは、前記構成単位(a-2)に含まれる、γ-ブチロラクトン残基を含有するモノマーや、構成単位(a-3)に含まれる、水酸基を含有するモノマーを用いると、前記触媒が、エチレン性二重結合よりも、それらのカルボニル基や水酸基を優先的に攻撃するため、重合反応が進行しない。

これに対し、リビング・ラジカル重合では、リビング・アニオン重合に見られるモノマー選択性の問題がなく、広くモノマーが選択できる。また、フリーラジカル重合に比べて大幅に単分散化できる。

従って、本発明においては、(A) 成分の各構成単位として、上述したリビング・アニオン重合では用いることが困難な、構成単位(a-2)に含まれる γ-ブチロラクトン残基や構成単位(a-3)に含まれる水酸基を含む場合に、特にリビング・ラジカル重合における長所が発揮される。

リビング・ラジカル重合は、Macromolecular Symposia 1999, 143, 291 や Macromolecules 2000, 34, 402 等の文献に記載されるように、活性・不活性サイクルを制御する媒体物として $S=C-Z-SR'$ [式中、Z はアリール基、を表し、R' はアルキル基を表す] で表されるジチオ化合物を用いる重合法である Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization(RAFT)にて行なうことができる。

具体的には、フリーラジカル重合において、上記ジチオ化合物を用いて重合行

えばよく、より具体的には、各モノマーと重合開始剤と上記ジチオ化合物を有機溶剤に溶解し加熱・攪拌等により反応させればよい。重合の際の温度や時間はフリーラジカル重合とほぼ同様でよいし、目的とする構成単位を有する重合体やその質量平均分子量などにより適宜調整すればよい。

このようにして得られる (A) 成分の M_w 、分散度 (M_w/M_n) は、ポリスチレン換算基準のゲルパーミネーションクロマトグラフィにより求めることができる。

< (B) 成分 >

(B) 成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

前記酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ (p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩が好ましく、特にはそのノナフルオロブタンスルホネート塩が好ましい。

(B) 成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み

合わせて用いてもよい。

(B) 成分の使用量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.5～30 質量部、好ましくは 1～10 質量部とされる。0.5 質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30 質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

<有機溶剤 (C)>

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤 (C) に溶解させて製造することができる。

(C) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2 種以上の混合溶剤として用いてもよい。

使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度とされる。

<含窒素有機化合物 (D)>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise

exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5質量部の範囲で用いられる。

<その他の任意成分>

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。

(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステル

のような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

上述した本発明のポジ型レジスト組成物は、広いPEBマージンを有する。また、耐熱性にも優れている。さらに、PEBマージンの広さから波及する効果として、基板面内の加熱むらが生じにくいことから、前記ポジ型レジスト組成物を用いて基板上に形成されるレジスト層の面内均一性が高く、例えば今後量産されると予想される300mmウェーハにおいても、目的とする微細なサイズのレジストパターンを安定して形成することができる。

<レジストパターンの形成方法>

レジストパターンの形成は例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、

E B（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。

特に、本発明にかかるレジスト組成物は、A r Fエキシマレーザーに対して有効である。

実施例

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

実施例 1

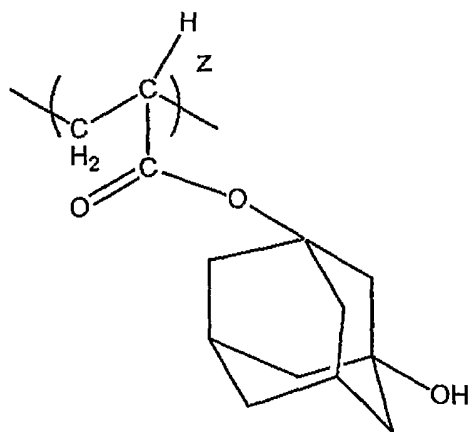
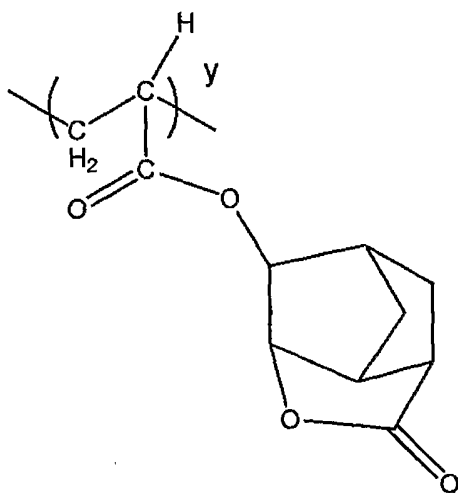
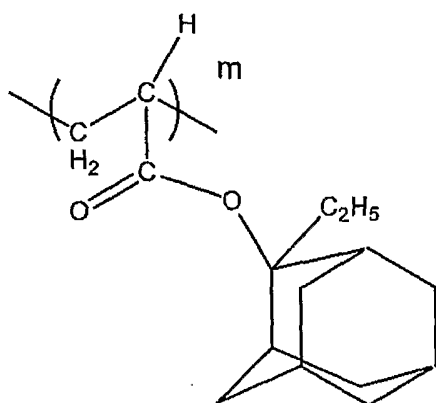
下記（A）成分100質量部、（B）成分3.5質量部、（D）成分0.25質量部を γ -ブチロラクトン25質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチル質量比8：2の混合物900質量部の混合溶媒に溶解して均一なポジ型レジスト溶液を得た。

（A）成分

次の構造式（ $m=40$ モル%、 $y=40$ モル%、 $z=20$ モル%）で表されるアクリル酸エステル系共重合体（A1）を準備した。

前記共重合体（A1）はリビング・ラジカル法により重合された。

前記共重合体（A1）のMwは9100であり、193nmにおける吸光度は0.485（1/ μ m）以下であり、分散度（Mw/Mn）は1.3、Tgは143℃であった。



(B) 成分トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

(D) 成分トリエタノールアミン

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いて、有機反射防止膜『ARC-29A (ブリュウサイエンス社製)』が77nm膜厚で設けられたシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で100℃ (pre bake) で90秒間乾燥することにより、膜厚300nmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置NSR-S302 (ニコン社製、NA=0.60, 2/3輪帯) により、ArFエキシマレーザー (193nm) をハーフトーンマスクを介して選択的に照射したのち、95℃、90秒間PEB処理し、次いで23℃にて2.38質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

このような操作により、120nmのラインアンドスペースパターン (1:1) が良好な形状で形成された。その焦点深度幅は700nmであった。限界解像度は110nmであった。

PEBマージンは、単位時間当りのレジストパターン寸法変化量 (nm/℃) で表した。前記数値が小さいほどPEBマージンが優れている。本実施例のPEBマージンは5.7nm/℃であった。

比較例1

実施例1において、(A) 成分のアクリル酸エステル共重合体 (A1) の重合方法を、リビングラジカル法からフリーラジカル重合に変えた以外は、同様な各モノマー単位を同割合で有するアクリル酸エステル系共重合体 (A2) を準備した。

前記共重合体 (A2) の質量平均分子量は10500であり、193nmにおける吸光度は0.232 (1/μm) 以下であり、分散度 (Mw/Mn) は1.82、T_gは115℃であった。

以下、実施例1と同様な組成のポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様にしてパターンニングした。

その結果、120nmのラインアンドスペースパターン (1:1) が良好な形

状で形成され、その焦点深度幅、限界解像度は、実施例 1 と同様な結果が得られたが、P E B マージンは、 $8.1 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ と悪かった。

このように、実施例 1 のポジ型レジスト組成物は、広い P E B マージンを有していた。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明のポジ型レジスト組成物は、高解像性で広い P E B マージンを有する。

請求の範囲

1. (A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分は、193 nmにおける吸光度が1.0 ($1/\mu\text{m}$) 以下であり、かつ分散度 (M_w/M_n) が1.5以下であるポジ型レジスト組成物。

2. 前記 (A) 成分のガラス転移点 (T_g) が120℃以上である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

3. 前記酸解離性溶解抑制基が第3級アルキル基である請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

4. 前記第3級アルキル基が、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

5. 前記 (A) 成分が、(α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を有する請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

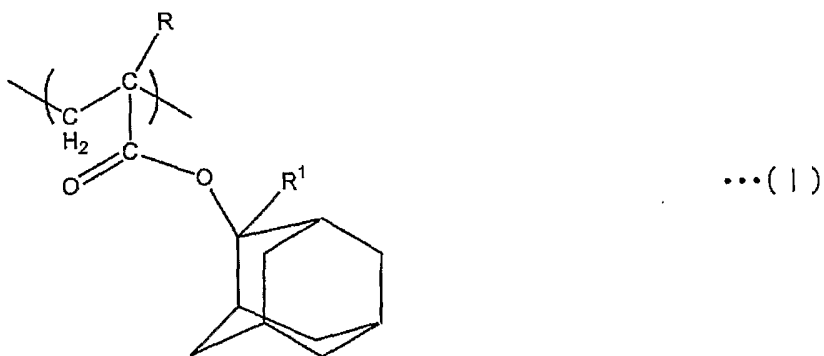
6. 前記 (A) 成分が、前記構成単位 (a) として、酸解離性溶解抑制基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a-1) を有する請求項5に記載のポジ型レジスト組成物。

7. 前記 (A) 成分が、前記構成単位 (a) として、さらにラクトン含有単環又は多環式基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a-2) を有する請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

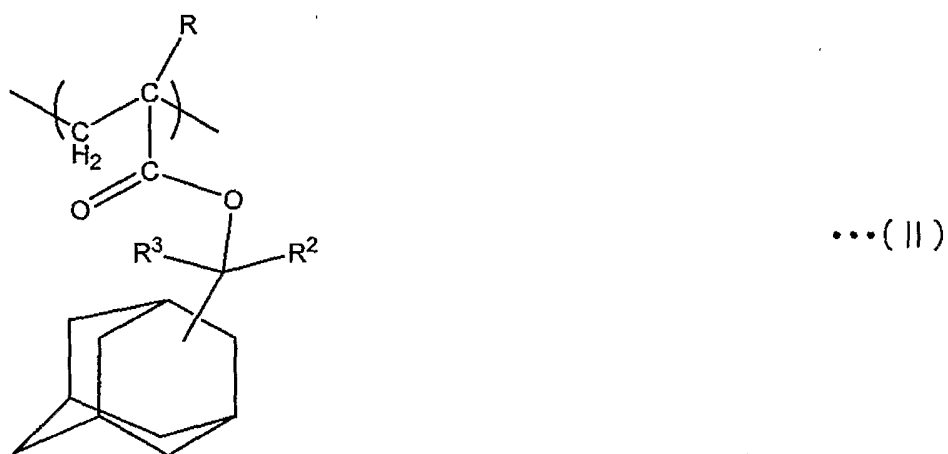
8. 前記 (A) 成分が、前記構成単位 (a) として、さらに極性基含有脂肪族炭

化水素基を含有する（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a-3）を有する請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

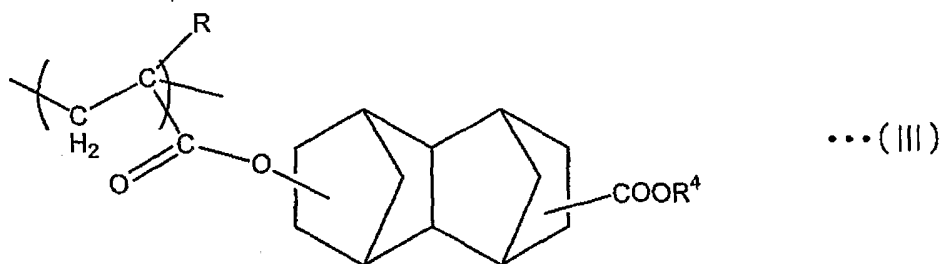
9. 前記構成単位（a-1）が、下記一般式（I）、（II）及び（III）：



（式中、Rは水素原子又は低級アルキル基、R¹は低級アルキル基である）

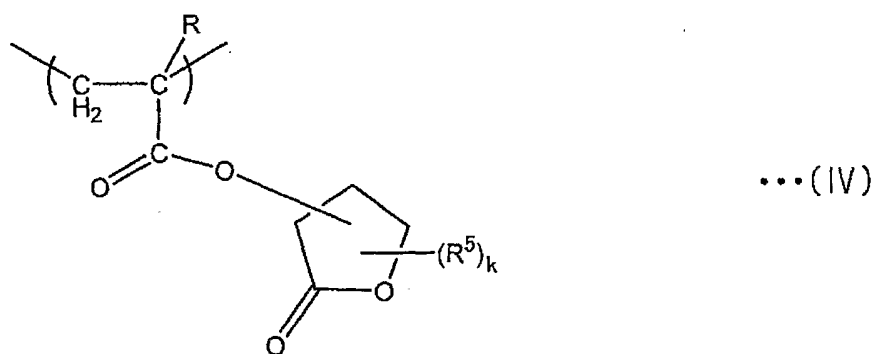


（式中、Rは水素原子又は低級アルキル基、R²及びR³はそれぞれ独立して低級アルキル基である）

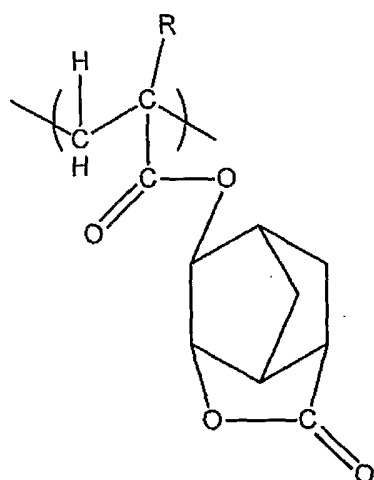


(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基、R⁴は第3級アルキル基である)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

10. 前記構成単位(a-2)が、下記一般式

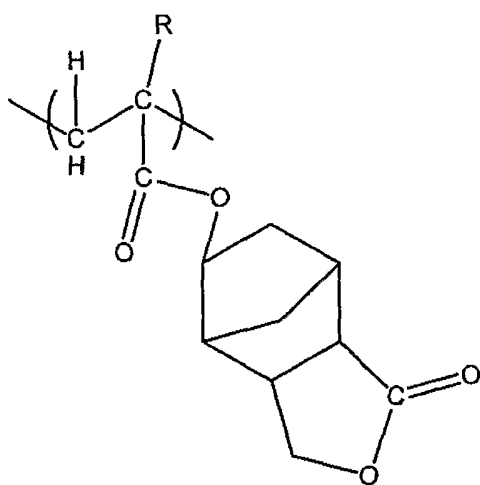


(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基、R⁵は水素原子又は低級アルキル基であり、R⁵が低級アルキル基である場合はkは1～4の整数であり、R⁵が水素原子である場合はkは1～2の整数である。)



...(V)

(Rは前記に同じである。)

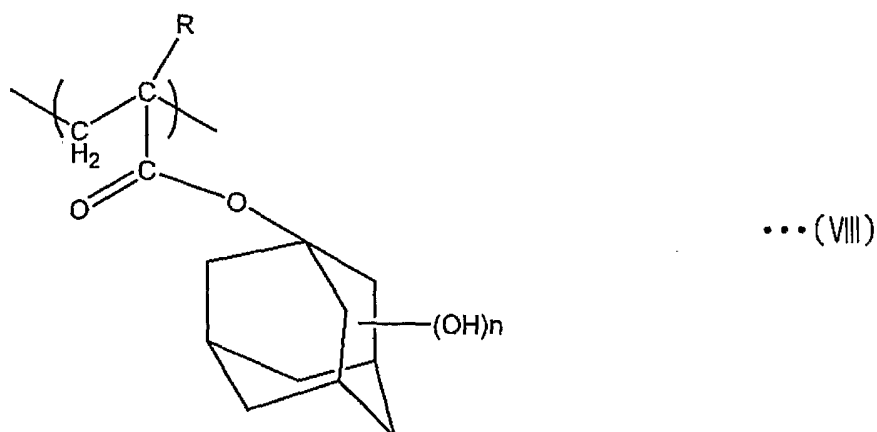


...(VI)

(Rは前記に同じである。)

(I V) ~ (V I) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 7 に記載のポジ型レジスト組成物。

1 1. 前記構成単位 (a - 3) が、下記一般式 (V I I I) :



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、nは1～3の整数である)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項8に記載のポジ型レジスト組成物。

12. 前記(A)成分が、アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a a)を有する樹脂を含む請求項5に記載のポジ型レジスト組成物。

13. 前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記構成単位(a a)の割合が50モル%以上である請求項12に記載のポジ型レジスト組成物。

14. 前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記構成単位(a a)の割合が80モル%以上である請求項12に記載のポジ型レジスト組成物。

15. さらに含窒素有機化合物を、前記(A)成分に対して0.01～2質量%含有する請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

16. 前記(A)成分がリビング・ラジカル重合で製造されるものである請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039

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.Cl⁷ G03F7/039, C08F220/18, 220/28

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 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

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 Y	JP 2003-84436 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text (Family: none)	1-10, 12, 15 11, 13, 14, 16
Y	JP 2002-251009 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-3553 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-16

☒ 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 July, 2004 (09.07.04)

Date of mailing of the international search report

27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-183836 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text & US 2001/14428 A1 & GB 2358256 A & DE 10063064 A1	1-12,15 13,14,16
X Y	JP 2002-275215 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text & WO 02/46179 A & EP 1352904 A1 & US 2004/63882 A1	1-7,9,10, 12-14 8,11,15,16
X Y	JP 2002-155118 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text; all drawings & US 2002/51936 A1	1-7,9,10,12, 15 8,11,13,14, 16
X Y	JP 2003-122014 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Full text (Family: none)	1-10,12 11,13-16
Y	JP 2003-167346 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text & WO 03/48862 A1 & US 2004/58270 A1	1-16
Y	WO 03/48861 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 June, 2003 (12.06.03), Full text & JP 2003-241385 A & US 2004/110085 A1	1-16
Y A	JP 2003-167347 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text & WO 03/48863 A1 & US 2004/58269 A1	1-12,15,16 13,14
Y A	JP 11-352695 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text (Family: none)	16 1-15
P,X P,Y	JP 2003-238629 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-6,9,12,16 7,8,10,11, 13-15
P,X P,Y	JP 2003-215806 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text & US 2003/180659 A1	1-12,15 13,14,16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/039

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. Cl⁷ G03F7/039, C08F220/18, 220/28

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	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004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
X Y	J P 2003-84436 A (東京応化工業株式会社) 2003. 03. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10, 12, 15 11, 13, 14, 16
Y	J P 2002-251009 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 09. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P 2002-3553 A (日本曹達株式会社) 2002. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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

09. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

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)

伊藤 裕美

2 H

3 2 0 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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
X Y	JP 2001-183836 A (住友化学工業株式会社) 2001. 07. 06, 全文 & US 2001/14428 A1 & GB 2358256 A & DE 10063064 A1	1-12, 15 13, 14, 16
X Y	JP 2002-275215 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 09. 25, 全文 & WO 02/46179 A & EP 1352904 A1 & US 2004/63882 A1	1-7, 9, 10, 12-14 8, 11, 15, 16
X Y	JP 2002-155118 A (信越化学工業株式会社) 2002. 05. 28, 全文, 全図 & US 2002/51936 A1	1-7, 9, 10, 12, 15 8, 11, 13, 14, 16
X Y	JP 2003-122014 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 04. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-10, 12 11, 13-16
Y	JP 2003-167346 A (東京応化工業株式会社) 2003. 06. 13, 全文 & WO03/48862 A1 & US 2004/58270 A1	1-16
Y	WO 03/48861 A1 (東京応化工業株式会社) 2003. 06. 12, 全文 & JP 2003-241385 A & US 2004/110085 A1	1-16
Y A	JP 2003-167347 A (東京応化工業株式会社) 2003. 06. 13, 全文 & WO 03/48863 A1 & US 2004/58269 A1	1-12, 15, 16 13, 14
Y A	JP 11-352695 A (住友化学工業株式会社) 1999. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	16 1-15
PX PY	JP 2003-238629 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 08. 27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6, 9, 12, 16 7, 8, 10, 11, 13-15
PX PY	JP 2003-215806 A (住友化学工業株式会社) 2003. 07. 30, 全文 & US 2003/180659 A1	1-12, 15 13, 14, 16