

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5359600号  
(P5359600)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.	F I				
<b>G03F 7/40 (2006.01)</b>	G03F	7/40	521		
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F	7/039	601		
<b>G03F 7/095 (2006.01)</b>	G03F	7/095			
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F	7/004	521		
<b>G03F 7/20 (2006.01)</b>	G03F	7/20	501		

請求項の数 3 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-150234 (P2009-150234)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年6月24日(2009.6.24)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2011-6557 (P2011-6557A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成23年1月13日(2011.1.13)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成24年4月6日(2012.4.6)		特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

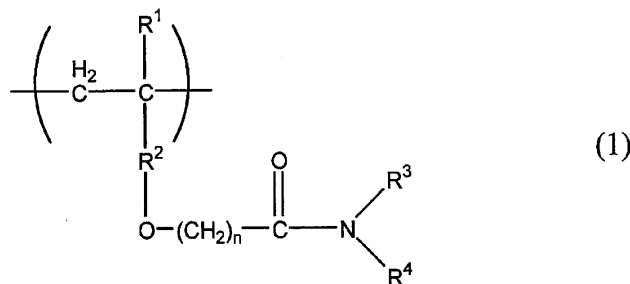
(54) 【発明の名称】 酸転写樹脂組成物及びバイオチップの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 酸に不安定な保護基を有する第1分子を固体基板上に結合させる段階、  
(b) 前記第1分子上に、(A) 下記式(1)に示す構造単位を有する重合体と、(B) 感放射線性酸発生剤とを含有するバイオチップ製造用酸転写樹脂組成物の層をコーティングする段階、

【化1】



(式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し；R<sup>2</sup>は置換基を有していてもよいアリーレン基を示し；R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリル基又はフェニル基を示すか、あるいはR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が窒素原子と一緒になって環状アミノ基を形成してもよい。nは0～8の整数を示す。)

(c) 前記樹脂組成物の層を露光させ、熱処理して、露光された部分に対応する前記第1分子から酸に不安定な保護基を除去する段階、

(d) 前記露光部分及び未露光部分から樹脂組成物層を洗浄、除去する段階、及び

(f) 露出された前記第1分子に第2分子を結合させる段階を含む、バイオチップの製造方法。

【請求項2】

前記固体基板はシリコン、二酸化ケイ素、ガラス、表面改質ガラス、ポリプロピレン又は活性化されたアクリルアミドからなるものである請求項1に記載のバイオチップの製造方法。

【請求項3】

前記第2分子が、核酸又はアミノ酸である請求項1又は2に記載のバイオチップの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオチップの製造に好適な酸転写樹脂組成物及びこれを用いたバイオチップの製造方法に関する。更に詳しくは、基板上でDNA、RNA、PNA及びLANなどの各種高分子を合成するために用いるバイオチップ製造用樹脂組成物及びこれを用いたバイオチップの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、基板上で生体高分子などの高分子を合成する方法が注目され、特にヌクレオチド等をモノマーとして用いて異なる配列及び長さを有するプローブを1つの基板上にアレイ化して配列したチップ及びこれを製造する方法が広く検討されている。

基板上で高分子を合成する方法として、光に対して不安定な保護基を有するヌクレオチドモノマー等を配列し、マスクを介した露光により特定部分からこの保護基を解離させた後に、他のヌクレオチドモノマーを結合させる操作を繰り返す方法が特許文献1～2に開示されている。

一方、半導体製造分野において、フォトリソグラフ法を用いた微細パターン形成に際して利用される光酸発生剤やこれが含まれたレジストを高分子の合成に利用しようとする技術が特許文献3～5に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第5445934号明細書

【特許文献2】米国特許第5744305号明細書

【特許文献3】米国特許第5658734号明細書

【特許文献4】特開2005-099005号公報

【特許文献5】特表2003-501640号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献1～5の方法によれば、基板上で高分子を種々合成することができるものの、バイオチップを用いた遺伝子やタンパク質の検出は、より多量の検体をより高速度でより正確に行うことが求められており、従ってバイオチップにもより多くの種類の高分子をより高密度かつ正確に基板上に形成できる技術が求められている。

従って、本発明の課題は、露光により発生した酸の拡散制御性に優れ、パターン転写性に優れた樹脂組成物層を形成でき、露光量が少ない場合にも、基板上に多種類の高分子を高密度かつ正確に形成できるバイオチップの製造に適した樹脂組成物及びこれを用いたバイオチップの製造方法を提供することにある。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

そこで本発明者は、露光により発生した酸の拡散を抑制し、パターン転写性に優れた樹脂組成物を得べく種々検討したところ、感放射線性酸発生剤と下記一般式(1)で表されるアリーレン基及びアミド基を有する重合体とを組み合わせれば、露光により発生した酸が樹脂層には拡散せず、露光量が少ない場合にも、目的とする第1分子に選択的に作用させることができることを見出し、本発明を完成した。

## 【0006】

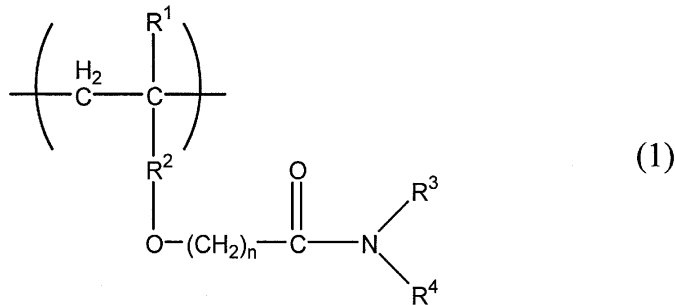
すなわち、本発明は、

(A) 下記式(1)に示す構造単位を有する重合体と、

(B) 感放射線性酸発生剤とを含有する酸転写樹脂組成物を提供するものである。

## 【0007】

## 【化1】



## 【0008】

(式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し； $\text{R}^2$ は置換基を有していてもよいアリーレン基を示し； $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリル基又はフェニル基を示すか、あるいは $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ が窒素原子と一緒に環状アミノ基を形成してもよい。 $n$ は0~8の整数を示す。)

## 【0009】

また、本発明は、(a)酸に不安定な保護基を有する第1分子の層を固体基板上に結合させる段階、

(b)前記第1分子の層上に上記の樹脂組成物の層をコーティングする段階、

(c)前記樹脂組成物の層を露光させ、熱処理して、露光された部分に対応する前記第1分子から酸に不安定な保護基を除去する段階、

(d)前記露光部分及び未露光部分から樹脂組成物層を洗浄、除去する段階、及び

(f)露出された前記第1分子に第2分子を結合させる段階

を含む、バイオチップの製造方法を提供するものである。

## 【0010】

更に本発明は、上記の製造方法により形成されるバイオチップを提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の酸転写樹脂組成物によれば、少ない露光量であっても、露光により発生された酸の不必要な拡散を抑えて優れた制御性と選択性を発揮でき、パターン転写性に優れた樹脂層を形成できる。このため、この酸転写樹脂組成物を用いることで、従来に比べて、プローブをより正確且つ精密に形成することができると共にプローブの集積率を向上させたバイオチップを得ることができる。

本発明のバイオチップ製造用樹脂組成物は、酸に対して不安定な保護基を有する第1分子を配列し、マスクを介した露光により特定部分からこの保護基を解離させた後に他の第2分子を結合させる操作を繰り返すことにより基板上に高分子を合成するバイオチップの製造に特に有用である。

本発明のバイオチップの製造方法によれば、露光により発生した酸の不必要な拡散を抑

10

20

30

40

50

えて優れた制御性を発揮でき、パターン転写性に優れた前記樹脂組成物を用いるために、プローブをより正確且つ精密に形成したバイオチップを得ることができる。加えて、プローブの集積率を従来に比べてより向上させたバイオチップを得ることができる。

基板の少なくとも表面がシリコン、二酸化ケイ素、ガラス、ポリプロピレン又はアクリルアミドからなる場合は、プローブをより正確且つ精密に形成したバイオチップを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のバイオチップの製造方法を模式的に説明する説明図である。

【図2】本発明のバイオチップの製造方法を模式的に説明する説明図である。

10

【図3】本発明のバイオチップの製造方法を模式的に説明する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートを意味する。

【0014】

[1] 酸転写樹脂組成物

本発明のバイオチップ製造用樹脂組成物は、前記(A)成分と、(B)成分とを含有する。

20

【0015】

(1) (A)成分は、前記式(1)に示す構造単位を有する重合体(以下、単に「重合体(A)」という)である。

本発明の樹脂組成物は、後述する感放射線性酸発生剤(B)を含むと共に、重合体(A)を含有することで、酸転写樹脂組成物から得られる層(以下、「酸転写樹脂層」ともいう、尚、この層は酸発生剤含有層ともいえる)内で発生された酸の不要な拡散を防止することができる。このため、酸転写樹脂層内及び層下への意図しない酸拡散及び酸転写を防止して、得られるパターンの解像度を向上させることができる。このパターンとは、例えば、バイオチップにおける各プローブの形成領域のパターンである。従って、これらの解像度が向上されることで、プローブを正確且つ精密に形成でき、更には、基板上に形成するプローブの集積率を向上させることができるために、バイオチップの更なる小型化及び限られた面積での更なる高機能化を行うことができる。

30

【0016】

上記のように重合体(A)は、酸転写防止作用を有することが望ましい点から、実質的に酸解離性基を有さない重合体であるのが好ましい。また重合体(A)は、実質的に酸の作用によって架橋する架橋基を有さない重合体であるのが好ましい。

【0017】

前記式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、いずれでもよいが水素原子が好ましい。

【0018】

$R^2$ は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。ここでアリーレン基としては、例えば炭素数6~20のアリーレン基が挙げられる。より具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、インデニレン基、インダセニレン基、フルオレニレン基、フェナントレン基、アントラセニレン基等が挙げられ、このうちフェニレン基、ナフチレン基がより好ましい。これらのアリーレン基の結合位置は、例えばフェニレン基の場合、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基のようにいずれでもよい。

40

【0019】

当該アリーレン基に置換し得る基としては、酸で解離しない基であれば特に限定されず、例えばアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。これらのアリーレン基上の置換基は1~3個置換していてもよい。ここ

50

でアルキル基としては炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、具体例としてメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が挙げられ、具体例としてメトキシ基、エトキシ基、n - プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n - ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アシル基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルカノイル基が挙げられ、具体例としてはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、C<sub>1-12</sub>アルコキシカルボニル基が挙げられ、具体例としてメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

10

## 【0020】

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリル基又はフェニル基を示すか、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が窒素原子と一緒に環状アミノ基を形成してもよい。ここでアルキル基としては炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、具体例としてメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等が挙げられる。

## 【0021】

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基を示す場合の - NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>の具体例としては、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリルアミノ基、モノフェニルアミノ基等が挙げられる。

20

## 【0022】

R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が窒素原子と一緒に環状アミノ基としては、5 ~ 6 員の環状アミノ基、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基等が挙げられる。

## 【0023】

より好ましい - NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基等が挙げられる。

30

## 【0024】

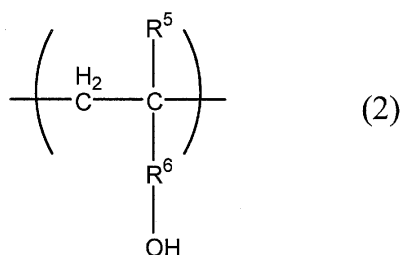
n は 0 ~ 8 の整数を示すが、1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 4 が更に好ましい。

## 【0025】

重合体 (A) は式 (1) に示す構造単位を有するが、更に下記式 (2) で示される構造単位を有していてもよい。

## 【0026】

## 【化2】



40

## 【0027】

(式 (2) 中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基を示し；R<sup>6</sup>は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。)

## 【0028】

50

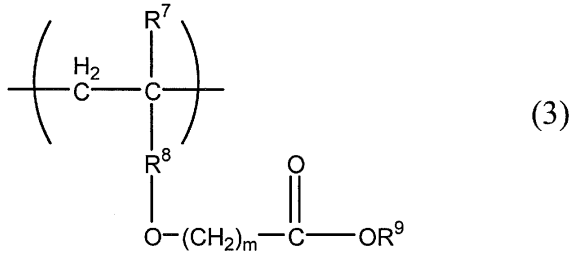
式(2)中、 $R^6$ で示されるアリーレン基及び当該アリーレン基に置換しうる基としては、前記式(1)の $R^2$ と同様のものが挙げられる。

【0029】

重合体(A)には、更に式(3)に示す構造単位を有していてもよい。

【0030】

【化3】



10

【0031】

(式(3)中、 $R^7$ は水素原子又はメチル基を示し； $R^8$ は置換基を有していてもよいアリーレン基を示し； $R^9$ は炭素数1~20の炭化水素基を示し； $m$ は0~8の整数を示す。)

【0032】

式(3)中、 $R^8$ で示されるアリーレン基及び当該アリーレン基に置換しうる基としては、前記式(1)の $R^2$ と同様のものが挙げられる。

20

【0033】

式(3)中、 $R^9$ で示される炭化水素基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。ここでアルキル基としては炭素数1~20のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ドデシル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、インデニル基、インダセニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等が挙げられる。これらの $R^9$ のうち、炭素数1~12のアルキル基が特に好ましい。

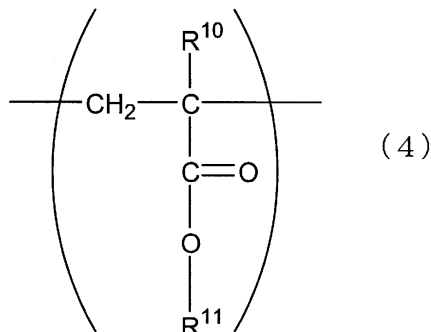
【0034】

重合体(A)には、更に次式(4)で示される構造単位を有していてもよい。

30

【0035】

【化4】



40

【0036】

(式(4)中、 $R^{10}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{11}$ は酸解離性基以外の1価の有機基を示す。)

【0037】

前記式(4)における前記 $R^{11}$ の酸解離性基を有さない1価の有機基としては、窒素原子含有基(シアノ基、1級、2級、3級アミノ基等)、酸素原子含有基(水酸基、ケトン基等)、硫黄原子含有基(メルカプト基等)、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよ

50

い炭化水素基が挙げられる。これらの有機基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素原子数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；

【0038】

フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、2,6-キシリル基、3,5-キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の芳香族炭化水素基（特に炭素数6~20の芳香族炭化水素基）；

【0039】

ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基等のヒドロキシアルキル基（特に炭素数1~8のヒドロキシアルキル基）；

【0040】

シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基、3-シアノシクロペンチル基、4-シアノシクロヘキシル基等のシアノアルキル基；などの窒素原子含有有機基（特に炭素数2~9の窒素原子含有有機基）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状炭化水素基；ボルニル基、イソボルニル基などの橋かけ環式炭化水素基；などの脂環式炭化水素基が挙げられる。

【0041】

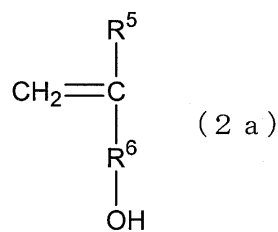
重合体(A)は、前記の構造単位に対応するモノマーを用いて重合させてもよいが；前記式(2)の構造単位に対応するモノマー及び必要に応じて式(4)の構造単位に対応するモノマーを重合させて得られた重合体に、式(1)の $-(CH_2)_nCONR^3R^4$ 、式(3)の $-(CH_2)_mCOOR^9$  ( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同じ)に対応する化合物を反応させて得ることもできる。

【0042】

前記式(2)の構造単位に対応するモノマーは、次式(2a)で示されるモノマーである。

【0043】

【化5】



【0044】

(式(2a)中、 $R^5$ 及び $R^6$ は前記と同じ)

【0045】

また式(4)の構造単位に対応するモノマーは、次式(4a)で示されるモノマーである。

【0046】

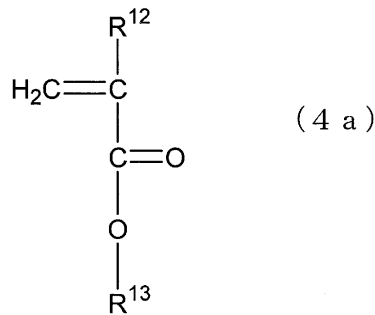
10

20

30

40

## 【化6】



10

## 【0047】

(式(4a)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は前記と同じ。)

## 【0048】

式(1)の $-(CH_2)_nCONR^3R^4$ 及び式(3)の $-(CH_2)_mCOOR^9$ に対応する化合物としては、 $X-(CH_2)_nCONR^3R^4$ 及び $X-(CH_2)_mCOOR^9$ (ここでXはハロゲン原子を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$ 、m及びnは前記と同じ)で示される化合物がそれぞれ挙げられる。

## 【0049】

重合体(A)中に占める式(1)~(4)で示される構造単位の割合は、特に限定されないが、重合体(A)の全構造単位を100モル%とした場合に、式(1)は10~100モル%、更に10~80モル%が好ましい。また式(2)は、0~10モル%、更に0~5モル%が好ましい。式(3)は0~10モル%、更に0~5モル%が好ましい。式(4)は、0~10モル%、更に0~5モル%が好ましい。

20

## 【0050】

前記重合体(A)は、式(1)~(4)で示される構造単位以外に、更に他の構造単位を含むことができる。他の構造単位としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；1,3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物等の等の単量体に由来する構造単位が挙げられる。これらの構造単位は1種のみでもよく2種以上が併用されてもよい。

30

## 【0051】

前記他の構造単位が含まれる場合、その割合は特に限定されないが、重合体(A)の全構造単位を100モル%とした場合に、前記式(1)の構造単位の割合は1~50モル%が好ましく、3~40モル%がより好ましく、5~30モル%が特に好ましく、前記式(2)~(4)で表される構造単位の割合は5~98モル%が好ましく、10~96モル%がより好ましく、15~94モル%が特に好ましく、他の構造単位の割合は、1~50モル%が好ましく、1~30モル%がより好ましく、1~20モル%が特に好ましい。

40

## 【0052】

この重合体(A)の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という)は、通常、1,000~500,000、好ましくは2,000~400,000、更に好ましくは3,000~300,000である。

また、重合体(A)のMwとGPCで測定したポリスチレン換算数分子量(以下、「Mn」という)との比(Mw/Mn)についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1~10、好ましくは1~8、更に好ましくは1~5である。

## 【0053】

(2)(B)感放射性酸発生剤

50

前記「感放射性酸発生剤」（以下、単に「酸発生剤（B）」ともいう）は、露光により酸を発生する成分である。この酸発生剤（B）から酸を発生させる際に用いる放射線の種類は特に限定されず、紫外線、遠紫外線（KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー等を含む）、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。

【0054】

酸発生剤（B）としては、露光により酸を発生する作用を有するものであれば特に限定されないが、オニウム塩化合物（チオフェニウム塩化合物を含む）、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、ジアゾメタン化合物、スルホンイミド化合物等を用いることができる。この酸発生剤（B）は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0055】

前記オニウム塩化合物としては、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物などのチオフェニウム塩化合物；ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム塩化合物、ジフェニルヨードニウム塩化合物などのヨードニウム塩化合物；トリフェニルスルホニウム塩化合物、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物などのスルホニウム塩化合物；ホスホニウム塩化合物；ジアゾニウム塩化合物；ピリジニウム塩化合物；などが挙げられる。

20

【0056】

前記ハロゲン含有化合物としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等が挙げられる。具体的には(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体などが挙げられる。

前記ジアゾケトン化合物としては、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。

前記スルホン化合物としては、-ケトスルホン、-スルホニルスルホンや、これらの化合物の-ジアゾ化合物などが挙げられる。

30

前記スルホン酸化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。

前記ジアゾメタン化合物としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0057】

前記スルホンイミド化合物としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5,6-オキシ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エ

40

50

ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ ) - 7 - オキサビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ ) - 5 , 6 - オキシ - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - メチルフェニルスルホニルオキシ ) ナフチルイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) スクシンイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) フタルイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) ジフェニルマレイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) - 7 - オキサビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) - 5 , 6 - オキシ - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ ) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ ) スクシンイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ ) - 7 - オキサビシクロ [ 2 . 1 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ ) - 5 , 6 - オキシ - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( 4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ ) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボキシイミド、N - ( 10 - カンファ - スルホニルオキシ ) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボキシイミド等が挙げられる。

10

## 【 0 0 5 8 】

20

酸発生剤 ( B ) の含有量は特に限定されないが、酸転写樹脂膜としての酸転写性を十分に確保する観点から、通常、前記重合体 ( A ) 100 質量部に対して、10 ~ 200 質量部が含有される。更に、重合体 ( A ) と酸発生剤 ( B ) との組合せによる優れた酸転写の制御性 ( 特に、第 1 分子層内での横方向への酸拡散の抑制 ) が得られる点から、この含有量は 13 ~ 200 質量部であることが好ましく、15 ~ 200 質量部であることがより好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の樹脂組成物には、( C ) 増感剤を含有させることにより、感度をより向上させることができる。

増感剤 ( C ) としては、光重合性組成物の増感剤として用いられるものであれば特に制限されないが、例えばアントラセン化合物等が好ましい。

30

## 【 0 0 6 0 】

( C ) 増感剤の含有量は特に限定されないが、感度向上、解像度向上及び発生した酸の拡散を抑制する点から、前記感放射線性酸発生剤 ( B ) 100 質量部に対して、1 ~ 500 質量部、更に 5 ~ 300 質量部、特に 10 ~ 200 質量部であることが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

本発明においては、上記の ( C ) 増感剤に加えて、増感助剤 ( D ) を使用することにより、更に感度向上、解像度向上及び酸拡散抑制効果を向上させることができる。

## 【 0 0 6 2 】

増感助剤 ( D ) は、樹脂組成物の保存安定性及び酸拡散抑制効果の点から、前記増感剤 ( C ) 100 質量部に対し、1 ~ 200 質量部、更に 30 ~ 170 質量部、特に 50 ~ 150 質量部含有するのが好ましい。

40

## 【 0 0 6 3 】

本発明の樹脂組成物は、溶媒 ( E ) を含有させることにより、樹脂組成物全体の状態を自在に制御することができ、特に任意の粘度を有する液状の樹脂組成物とすることができる。そのような有機溶媒としては、

アセトン、メチルエチルケトン、メチル i - ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3 - メチルシクロペンタノン、2 , 6 - ジメチルヘキサノン等のケトン系有機溶媒；

酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソアミル、ガンマブチロラクトン等のエステル系

50

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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールモノエーテルモノエステル類；

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エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、tert-ブチル-メチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル、tert-ブチルプロピルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチル-2-プロピルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシル-2-プロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロペンチル-tert-ブチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシル-tert-ブチルエーテル等のアルキルエーテル類；

【0064】

1-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-プロパノール、ネオペンチルアルコール、tert-アミルアルコール、イソアミルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルキルアルコール類；

デカン、ドデカン、ウンデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類等が挙げられる。

【0065】

これらの有機溶媒のうち、ケトン系有機溶媒、グリコールモノエーテルモノエステル類を使用するのが、基板上で合成するDNA、RNA、PNA及びLANなどへのダメージや酸拡散抑制効果の点で特に好ましい。更にアルキルエーテル類やエステル系溶媒を併用してもよい。

【0066】

この溶媒(E)は、本発明の樹脂組成物において、前記重合体(A)を100質量部とした場合に、通常、10~10000質量部含有され、20~8000質量部が好ましく、30~6000質量部がより好ましく、40~4000質量部が更に好ましい。

更に、溶剤を含む場合の本樹脂組成物全体の粘度は特に限定されず、酸転写樹脂層を形成する各種方法に適宜の粘度とすればよいが、例えば、温度25℃における粘度を1~100mPa・sとすることができる。この粘度は2~80mPa・sが好ましく、3~50mPa・sがより好ましい。

【0067】

また、本発明の樹脂組成物には、上記成分以外にも他の成分を含有できる。他の成分としては、界面活性剤(F)が挙げられる。界面活性剤(F)としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤等が挙げられる。

【0068】

具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエ

10

20

30

40

50

ーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等の他、NBX - 7、NBX - 8、NBX - 15 (商品名、ネオス社製)、SH8400 FLUID (商品名、Toray Dow Corning Silicone Co. 製)、KP341 (商品名、信越化学工業株式会社製)、ポリフロ-No. 75, 同No. 95 (商品名、共栄社化学株式会社製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352 (商品名、トーケムプロダクツ株式会社製)、メガファックスF171、F172、F173、F471、R-07、R-08 (商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)、フロラードFC430、FC431 (商品名、住友スリーエム株式会社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106 (商品名、旭硝子株式会社製)等を挙げることができる。尚、これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

10

界面活性剤 (F) を用いる場合、その量は特に限定されないが、通常、前記重合体 (A) 100質量部に対して0.01~0.5質量部であり、好ましくは0.02~0.1質量部である。

更に、その他、本発明の樹脂組成物には、酸増殖剤、架橋剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、着色剤、可塑剤、消泡剤等を適宜配合することができる。

#### 【0069】

##### [2] バイオチップの製造方法

20

本発明のバイオチップの製造方法は、

(a) 酸に不安定な保護基を有する第1分子からなる第1分子層を基板上に直接的又は間接的に結合させる第1分子層形成工程、

(b) 前記第1分子層上に本発明の樹脂組成物をコーティングして樹脂組成物層を形成する樹脂組成物層形成工程、

(c) 前記樹脂組成物層を露光及び熱処理して、露光された部分に対応する前記第1分子層を構成する前記第1分子から前記保護基を除去する保護基除去工程、

(d) 前記樹脂組成物層を除去する樹脂組成物層除去工程、及び、

(f) 前記保護基が除去された第1分子に第2分子を結合させる第2分子結合工程、を含む。

30

#### 【0070】

前記「(a) 第1分子層形成工程」は、図1に例示されるように、酸に不安定な保護基Pを有する第1分子からなる第1分子層20を基板10上に直接的又は間接的に結合させる工程PR1である。

#### 【0071】

前記「第1分子」は、酸に不安定な保護基を有する分子である。この第1分子は前記保護基を有する分子であればよく、その種類及び大きさなどは特に限定されない。

この第1分子としては、例えば、(1) 基板表面と第2分子とを直接結合させるためのカップリング分子 (保護基とシリル基とを有する化合物など)、(2) カップリング剤の末端に保護基を導入するための保護基導入分子 {シリル基とアミノ基とを有するカップリング剤によって表面処理された基板表面のアミノ基と第2分子とを結合させるための分子 (アミノ基にペプチド結合できる基と保護基とを有する化合物) など}、(3) 基板と第2分子との間を離間させるためのスペーサ分子 {シリル基とアミノ基とを有するカップリング剤によって表面処理された基板表面のアミノ基と第2分子とを離間させて結合させるための分子 (アミノ基にペプチド結合できる基とアルキル鎖と保護基とを有する化合物) など}等が挙げられる。

40

#### 【0072】

これらのうち、前記(1)のカップリング分子を第1分子として用いる場合には、第1分子は基板表面に対して直接結合させることができる。また、前記(2)の保護基導入分子や前記(3)のスペーサ分子を第1分子として用いる場合には、第1分子は基板表面に

50

対して間接的に結合させることとなり、通常、この第1分子と基板との間に他のカップリング剤を要する。

前記のうち(2)の保護基導入分子としては、保護基として有するオメガ-アミノカプロン酸系化合物のようなアミノアルキルカルボン酸等が挙げられる。このような化合物としては、6-N-t-ブトキシカルボニルアミノカプロン酸、4-N-t-ブトキシカルボニルアミノブタン酸、5-N-t-ブトキシカルボニルアミノペンタン酸、7-N-t-ブトキシカルボニルアミノヘプタン酸等のt-ブトキシカルボニル基を保護基として有するカルボン酸誘導体類等が挙げられる。

また、前記(2)の保護基導入分子を用いる際に基板と第1分子(保護基導入分子)とを接続するカップリング剤としては、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基及びケイ素含有基を有するカップリング剤や、ヒドロキシル基とケイ素含有基とを有するカップリング剤が挙げられる。

10

【0073】

その他、第1分子としては、後述する第2分子として挙げた各種化合物のうちの保護基を有する化合物や、後述する第2分子として挙げた各種化合物に保護基が導入された誘導体などを用いることもできる。

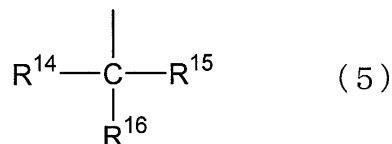
【0074】

前記「酸に不安定な保護基」は、酸の作用により解離する基である。この保護基としては、t-ブトキシカルボニル基、ジメトキシトリチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、(チオテトラヒドロピラニルスルファニル)メチル基、(チオテトラヒドロフラニルスルファニル)メチル基、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基、アセタール基、ヘミアセタール基、下記式(5)で表される基等を挙げることができる。

20

【0075】

【化7】



30

【0076】

〔式(5)中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は相互に独立に炭素数1~14の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数3~20の非有橋式若しくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいはR<sup>14</sup>~R<sup>16</sup>のうちの2つが相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数3~20の非有橋式若しくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りが炭素数1~14の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数3~20の非有橋式若しくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。〕

【0077】

前記アルコキシ置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、n-ペンチルオキシメチル基、n-ヘキシルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等を挙げることができる。

40

【0078】

また、前記アルキルスルファニル置換メチル基としては、例えば、メチルスルファニルメチル基、エチルスルファニルメチル基、メトキシエチルスルファニルメチル基、n-プロピルスルファニルメチル基、n-ブチルスルファニルメチル基、n-ペンチルスルファニルメチル基、n-ヘキシルスルファニルメチル基、ベンジルスルファニルメチル基等を挙げることができる。

50

## 【0079】

式(5)において、 $R^{14} \sim R^{16}$ の炭素数1~14の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基等を挙げることができる。

## 【0080】

前記アルキル基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコシアルコキシ基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*t*-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等)等の1個以上或いは1種以上を挙げることができる。

## 【0081】

また、式(5)の $R^{14} \sim R^{16}$ の炭素数3~20の非有橋式若しくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチル基、テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

## 【0082】

式(5)の $R^{14} \sim R^{16}$ の前記1価の脂環式炭化水素基及びこれらのうちの2つが相互に結合して形成した前記2価の脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1~14の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等)、炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコシアルコキシ基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコシアルコキシ基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*t*-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2~8の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等)、炭素数2~14の直鎖状若しくは分岐状のシアノアルキル基(例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等)、炭素数1~14の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキル基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等)等の1個以上或いは1種以上を挙げることができる。

## 【0083】

前記「基板」の種類は特に限定されず、無機材料からなってもよく、有機材料からなってもよく、これらの複合材料からなってもよい。また、基板は、その表面側と他面側とが異なる材料からなってもよい。この基板材料としては、例えば、少なくとも表面は、シリコン、二酸化ケイ素及びガラス(ホウケイ酸ガラス、表面改質ガラス、石英ガラス等を含

10

20

30

40

50

む)等のケイ素を主成分とする無機材料が挙げられる。また、ポリプロピレン及びアクリルアミド(活性化されたアクリルアミドを含む)等の有機材料が挙げられる。この他、不安定な保護基を有する分子の層を固定化するのに適した反応性部位を有する表面を有する当該分野において既知の他の基板を適宜用いることができる。

#### 【0084】

前記第1分子層は、どのようにして基板上に結合させてもよいが、通常、第1分子を含む液体を基板(表面処理されていない基板及び表面処理された基板を含む)表面に塗布して、第1分子と基板表面とを反応させて結合させる。この際の塗布方法等は特に限定されず、従来公知の回転塗布、流延塗布、ロール塗布及び印刷等の種々の方法を用いることができる。

10

#### 【0085】

前記「(b)樹脂組成物層形成工程」は、図1に例示されるように、第1分子層20上に前記本発明の樹脂組成物(即ち、酸転写樹脂組成物)をコーティングして樹脂組成物層(即ち、酸転写樹脂層)30を形成する工程PR2である。

#### 【0086】

この酸転写樹脂組成物のコーティング手段は、特に限定されないが、例えば、回転塗布、流延塗布、ロール塗布及び印刷等の適宜の塗布手段が挙げられる。

更に、この酸転写樹脂組成物を塗布した後、必要に応じて、プレベーク(PB)することによって塗膜中の溶剤を揮発させることで酸転写樹脂層を形成してもよい。このプレベークの加熱条件は、酸転写樹脂組成物の配合組成によって適宜選択されるが、加熱温度は、通常、30~150程度、好ましくは50~130である。更に、加熱時間は、通常、30~300秒間、好ましくは60~180秒間である。

20

また、酸転写樹脂層の厚みは特に限定されないが、通常、1~10000nmとすることが好ましく、5~800nmとすることがより好ましく、10~500nmとすることが更に好ましい。

#### 【0087】

前記「(c)保護基除去工程」は、図1及び図2に例示されるように、酸転写樹脂層30を露光及び熱処理して、露光された部分に対応する第1分子層30を構成する第1分子から保護基Pを除去する工程PR3及びPR4である。この保護基除去工程には、通常、酸転写樹脂層30に対して放射線を露光する露光工程PR3と、露光により酸転写樹脂層30内に生じた酸を第1分子層20へと転写(拡散)する転写工程PR4とを備える。

30

#### 【0088】

このうち露光工程PR3は、マスク50を介して酸転写樹脂層30に露光し、酸転写樹脂層30内で酸を発生させる工程である。これにより図1に例示するように、酸転写樹脂層30の露光された部位が酸発生部位31となる。

露光に使用される放射線の種類は特に限定されず、酸転写樹脂層30に含まれる酸発生剤(B)の種類に応じて、紫外線、遠紫外線(KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー等を含む)、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。更に、露光量等も酸転写樹脂層30に含まれる酸発生剤(B)の種類に応じて適宜選択される。

40

#### 【0089】

また、酸転写工程PR4は、酸転写樹脂層30に発生した酸を第1分子層20へ転写する工程である。これにより図2に例示するように、酸発生部位31に対応した第1分子層20の一部が酸転写部位21(保護基が解離された第1分子の残基からなる部位)となる。

この酸を転写する方法は特に限定されないが、具体的には、(1)加熱により転写する方法、(2)常温において放置することによって転写する方法、(3)浸透圧を利用して転写する方法などが挙げられる。これらの方法は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよいが、これらの中でも(1)加熱により転写する方法が転写効率に優れるため好ましい。

50

加熱により転写を行う場合の加熱条件は、特に限定されないが、加熱温度は、50～200 が好ましく、70～150 が更に好ましい。更に、加熱時間は、30～300秒間が好ましく、60～180秒間が更に好ましい。

また、加熱により転写を行う場合は、上記加熱条件により1回の加熱で完了してもよいが、結果的に上記加熱条件と同様の結果となるように、2回以上の加熱を行うこともできる。

#### 【0090】

尚、前記(2)常温において放置することによって転写する方法とは、加熱を行わず、通常、温度20～30の常温の環境に放置することで、酸転写樹脂層30内に発生された酸を自然に第1分子層20へと拡散させて転写する方法である。

10

更に、前記(3)浸透圧を利用して転写する方法とは、酸の濃度差を利用することによって、酸転写樹脂層30と第1分子層20との間に酸成分の浸透圧差を生じさせることで、自然拡散よりも高い拡散速度で酸転写樹脂層30内の酸を第1分子層20へと拡散させる転写する方法である。

#### 【0091】

前記「(d)樹脂組成物層除去工程」は、図2に例示されるように樹脂組成物層30を除去する工程PR5である。即ち、酸転写樹脂層30を除去すると共に、その層下に酸が転写された第1分子層20を露出させる工程である。

酸転写樹脂層30の除去はどのような方法で行ってもよいが、通常、酸転写樹脂層30を有機溶剤により溶解させて行う。この有機溶剤は、酸転写樹脂層30を溶解させるもの、酸が転写された第1分子層20を溶解させないものである。

20

#### 【0092】

このような有機溶剤は、酸転写樹脂層30及び第1分子層20の各樹脂組成によって適宜選択することが好ましく、第1分子層20が溶解されず且つ酸転写樹脂層30が溶解される有機溶剤であれば限定されないが、具体的には、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン及びピリジン等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

#### 【0093】

前記「(f)第2分子結合工程」は、図2に例示されるように、保護基Pが除去された第1分子(基板10に結合されており且つ保護基Pが除去された第1分子の残基)に第2分子を結合させる工程PR6である。すなわち、第1分子層20のうち酸転写されて第1分子の保護基Pが解離された部位21上に、第2分子からなる部位41を積層する工程である。

30

#### 【0094】

前記「第2分子」の種類は特に限定されず種々の分子を用いることができる。この第2分子としては、例えば、(1)ヌクレオチド{ヌクレオチド、デオキシヌクレオチド及びこれらを除く類似体(合成ヌクレオチド類似体、合成デオキシヌクレオチド類似体など)を含む}、(2)アミノ酸、(3)単糖類、又は(4)これらヌクレオチド、アミノ酸及び単糖類から選択される2以上の分子が結合された結合体、(5)ペプチド核酸(PNA)を合成するためのペプチド核酸形成用分子(ペプチド核酸モノマー)、(6)各種の端部形成用分子等が挙げられる。これらの第2分子は保護基及び活性基を有していてもよい。また、これらの第2分子は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0095】

前記(1)ヌクレオチドとしては、ヌクレオチド、デオキシヌクレオチド、合成ヌクレオチド類似体が挙げられる。

このうちヌクレオチドとしては、アデノシンホスフェート、グアノシンホスフェート、シチジンホスフェート、ウリジンホスフェート等が挙げられる。

また、デオキシヌクレオチドとしては、デオキシアデノシンホスフェート、デオキシグアノシンホスフェート、デオキシチジンホスフェート及びデオキシチミジンホスフェート等が挙げられる。

50

更に、合成ヌクレオチド類似体としては、2' - 4' 架橋ヌクレオチド類似体、3' - 4' 架橋ヌクレオチド類似体、5' - アミノ - 3' , 5' 架橋ヌクレオチド類似体等の架橋型ヌクレオチド類似体等が挙げられる。

【0096】

前記(2)アミノ酸(L体及びD体を含む)としては、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン、プロリンフェニルアラニン、チロシン、トリプトファン等が挙げられる。

前記(3)単糖類としては、グルコース、ガラクトース、マンノース、フコース、キシロース、N - アセチルグルコサミン、N - アセチルガラクトサミン等が挙げられる。

前記(4)の結合体としては、ヌクレオチド同士の結合体であるオリゴヌクレオチド、アミノ酸同士の結合体であるペプチド及び蛋白質等が挙げられる。

10

【0097】

前記ペプチド核酸形成用分子としては、N - (2 - t - ブチルオキシカルボニル - アミノエチル) - N - チミン - 1 - イルアセチル)グリシン、N - (N - 4 - (ベンジルオキシカルボニル)シトシン - 1 - イル)アセチル - N - (2 - t - ブチルオキシカルボニル - アミノエチル)グリシン、N - (N - 6 - (ベンジルオキシカルボニル)アデニン - 9 - イル)アセチル - N - (2 - t - ブチルオキシカルボニル - アミノエチル)グリシン及びN - (N - 4 - (ベンジルオキシカルボニル)グアニン - 1 - イル)アセチル - N - (2 - t - ブチルオキシカルボニル - アミノエチル)グリシン等が挙げられる。

【0098】

前記(5)端部形成用分子としては、分子鎖末端を形成する分子であり、各種保護基を有する保護基形成用分子、各種キャッピング用分子及び標識用分子等が含まれる。このうち標識用分子としては、各種蛍光標識用化合物(フロレンシンイソチオシアネート等のフルオレセイン誘導体など)及び放射性同位体標識用化合物が含まれる。

20

【0099】

更に、前記第2分子が有することができる保護基としては、前記第1分子における酸に不安定な保護基がそのまま適用できる他、光に不安定な保護基を用いることもできる。

【0100】

また、前記第2分子が有することができる活性基としては、ホスホルアミダイト基、H - ホスホネート、ホスホジエステル、ホスホトリエステル及びリン酸トリエステル等の遊離の水酸基と反応し得るリン含有基が挙げられる。即ち、例えば、活性化されたヌクレオチドとしては、ホスホルアミダイトヌクレオチド分子が挙げられる。その他、光化学的活性基及び熱化学的活性基としては、アミノ基、チオール基、マレイミド基、N - ヒドロキシスクシンイミジルエステル基、ホルミル基、カルボキシル基、アクリルアミド基、エポキシ基等が挙げられる。

30

【0101】

そして、図3に例示されるように、前述の第1分子から保護基を解離させる操作と同様の操作(樹脂組成物層形成工程PR7、露光工程PR8、酸転写工程PR9、樹脂組成物層除去工程PR10)を施すことにより、残存された(第2分子が結合されていない)第1分子から保護基を解離させ、その後、第3分子結合工程PR11を施すことによって、第1分子の残基に対して第3分子を結合させて、第3分子の残基からなる部位42を形成することができる。

40

【0102】

更に、図2の最下図に例示するように、前記第2分子が酸に不安定な保護基Pを有する場合には、前記と同様の操作を施すことで、第2分子の残基からなる部位41上に他の分子(第4分子、第5分子など)を結合させることができる。このように同様の操作を繰り返すことによって、基板上で高い自由度をもって高分子を合成できる。

尚、第2分子に関する説明は、前記第3分子、前記第4分子及び前記第5分子にそのまま適用できる。また、第1分子、第2分子、第3分子、第4分子及び第5分子等は各々同じであってもよく異なってもよい。

50

## 【0103】

本発明の製造方法によれば、バイオチップ基板上で高い自由度で高分子を設計することができる。この方法により合成される高分子は特に限定されないが、生体高分子及び擬似生体高分子の合成に特に好適である。このような高分子としては、核酸及び蛋白質が挙げられる。核酸としては、DNA、RNA及びPNA (Peptide Nucleic Acid) の他、架橋型ヌクレオチド類似体を一部又は全部に用いて合成された人工核酸 [LNA {Locked Nucleic Acid (Proligo LLC社商標)} 及びBNAなど] が挙げられる。このうちPNAは、DNA及びRNAがリン酸結合骨格を有するのに対して、ペプチド結合骨格を有する擬似生体高分子である。このPNAは、通常、アミノエチルグリシン誘導体を単量体とする高分子である。

10

## 【実施例】

## 【0104】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。但し、本発明は、この実施例に何ら制約されるものではない。尚、実施例の記載における「部」及び「%」は、特記しない限り質量基準である。

## 【0105】

## [1] 樹脂組成物の調製

## (1) 重合体(A)の合成

## 合成例1 (重合体(A1)の合成)

4-ヒドロキシスチレン：50モル%とメタクリル酸メチル：50モル%の共重合体 (商品名「マルカリンカーCMM」、丸善石油化学社製) 30gをアセトン250gに溶解させた後、N,N-ジプロピルプロモアセトアミド5.4g、ヨウ化カリウム54g、炭酸カリウム135gを攪拌しながら順次付加する。この反応物を80℃で5時間攪拌させた後、常温に冷却し氷酢酸で中和し、その後、過量の蒸留水を用いて重合体を析出させた。析出された重合体を濾過し蒸留水で洗浄、脱水、乾燥し、次いでアセトンに溶かした後、析出、洗浄、脱水及び乾燥作業を繰返して重合体(A1)を得た。重合体(A1)は、N,N-ジプロピルアセトアミド基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位を10モル%、ヒドロキシスチレン由来の構造単位を40モル%、メタクリル酸メチル由来の構造単位を50モル%含有する重合体であった。重合体(A1)のポリスチレン換算のゲル・パーミエーションカラムクロマトグラフによる重量平均分子量は、10,000であった。

20

30

## 【0106】

## 合成例2

4-ヒドロキシスチレン：50モル%とメタクリル酸メチル：50モル%の共重合体 (商品名「マルカリンカーCMM」、丸善石油化学社製) 30gをアセトン250gに溶解させた後、N,N-ジプロピルプロモアセトアミド2.7g、t-ブチルプロモアセテート3.1gヨウ化カリウム54g、炭酸カリウム135gを攪拌しながら順次付加する。この反応物を80℃で5時間攪拌させた後、常温に冷却し氷酢酸で中和し、その後、過量の蒸留水を用いて重合体を析出させた。析出された重合体を濾過し蒸留水で洗浄、脱水、乾燥し、次いでアセトンに溶かした後、析出、洗浄、脱水及び乾燥作業を繰返して重合体(A2)を得た。重合体(A2)は、N,N-ジプロピルアセトアミド基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位を5モル%、t-ブチルアセテート基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位を5モル%、ヒドロキシスチレン由来の構造単位を40モル%、メタクリル酸メチル由来の構造単位を50モル%含有する重合体であった。重合体(A2)のポリスチレン換算のゲル・パーミエーションカラムクロマトグラフによる重量平均分子量は、11,000であった。

40

## 【0107】

## 比較合成例1

4-ヒドロキシスチレン：50モル%とメタクリル酸メチル：50モル%の共重合体 (商品名「マルカリンカーCMM」、丸善石油化学社製) 30gをアセトン250gに溶解

50

させた後、*t*-ブチルプロモアセテート 6.2 g、ヨウ化カリウム 5.4 g、炭酸カリウム 1.35 g を攪拌しながら順次付加する。この反応物を 80 で 5 時間攪拌させた後、常温に冷却し氷酢酸で中和し、その後、過量の蒸留水を用いて重合体を析出させた。析出された重合体を濾過し蒸留水で洗浄、脱水、乾燥し、次いでアセトンに溶かした後、析出、洗浄、脱水及び乾燥作業を繰返して重合体 (AR1) を得た。重合体 (AR1) は、*t*-ブチルアセテート基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位を 10 モル%、ヒドロキシスチレン由来の構造単位を 40 モル%、メタクリル酸メチル由来の構造単位を 50 モル% 含有する重合体であった。重合体 (AR1) のポリスチレン換算のゲル・パーミエーションカラムクロマトグラフによる重量平均分子量は、10,000 であった。

【0108】

【表1】

重合体	成分(単位:モル%)		
	A1	A2	AR1
N, N-ジプロピルアセトアミド基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位	10	5	—
<i>t</i> -ブチルアセテート基を有するヒドロキシスチレン由来の構造単位	—	5	10
ヒドロキシスチレン由来の構造単位	40	40	40
メタクリル酸メチル由来の構造単位	50	50	50
重量平均分子量	10000	11000	10000

【0109】

(2) 各成分の混合

前記重合体 A (A1 ~ AR1) と下記成分を下記表 2 に示す配合となるように、重合体 A (100 質量部)、酸発生剤 (B) (20 質量部)、溶媒 (E) (固形分濃度が 10.0 % となる量)、界面活性剤 (F) (0.05 質量部) を混合し、攪拌して均一な溶液 (表 2 に示す各固形分濃度) とした。この溶液を孔径 0.5 μm のカプセルフィルターでろ過して 6 種類の各樹脂組成物 (実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2) を得た。

【0110】

【表2】

		重合体(A)		酸発生剤(B)		溶剤(E)	界面活性剤(F)	固形分濃度 (%)
		種類	配合 (質量部)	種類	配合 (質量部)	配合 (質量部)	配合 (質量部)	
実施例	1	A1	100	B1	20	E1/E2=80/20	0.05	10.0
	2	A2	100	B1	20	E1/E2=80/20	0.05	10.0
	3	A1	100	B1	30	E1/E2=80/20	0.05	10.0
	4	A2	100	B1	30	E1/E2=80/20	0.05	10.0
比較例	1	AR1	100	B1	20	E1/E2=80/20	0.05	10.0
	2	AR1	100	B1	30	E1/E2=80/20	0.05	10.0

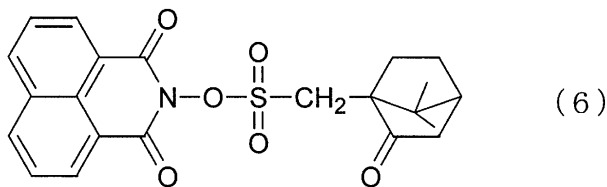
【0111】

A 成分：表 1 の重合体。

B 1：[下記式(6)]；みどり化学株式会社製、品名「NAI-106」

【0112】

## 【化 8】



## 【 0 1 1 3 】

D 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A )

10

D 2 : - ブチルラクトン

E 1 : 4 - エトキシ - 1 - ナフトール

E 2 : 1 , 4 - ジトキシナフタレン

界面活性剤 : J S R 株式会社製の商品名ダイナフロー。

## 【 0 1 1 4 】

## [ 2 ] 樹脂組成物の評価

前記 [ 1 ] で得られた各樹脂組成物の特性を評価するために各々の樹脂組成物を用いて第 1 分子層が有する保護基を選択的に除去した後、蛍光標識を行い、各スポットの形状評価を行った。

## 【 0 1 1 5 】

20

## ( 1 ) 第 1 分子層形成工程

ガラス基板を洗浄溶液 ( 9 5 % のエタノール水溶液 1 L 、水 1 2 m L 、水酸化ナトリウム 1 2 0 g ) に 1 2 時間浸漬した後、数回水洗して空気中で乾燥させた。次いで、このガラス基板にアミノ基を固定するための表面処理を施した。即ち、ガラス基板を 0 . 1 体積 % のアミノプロピルトリエトキシシランのエタノール溶液に浸漬し、常温で 5 分間撹拌した。その後、エタノールで 3 回洗浄し、真空オーブンをを用いて 1 2 0 ° C で 2 0 分間乾燥し、更に、アルゴンガス雰囲気中で 1 2 時間放置した後、N , N - ジメチルホルムアミド ( 以下、単に「DMF」という ) に浸漬し、更に、ジクロロメタンで洗浄して前記表面処理を行った。

## 【 0 1 1 6 】

30

その後、表面処理されたガラス基板を、3 0 m M の 6 - N - t - ブトキシカルボニルアミノカプロン酸 ( 本実施例における第 1 分子 ) 、及び、3 g のジシクロヘキシルカルボジイミド ( D C C ) を、含む D M F 溶液 0 . 5 m L に浸漬し、8 0 ° C で 1 時間撹拌しながら反応させた。その後、未反応のアミノ基をアセチル基により保護するために、無水酢酸とピリジンとの混合溶液 ( 無水酢酸 1 体積部 + ピリジン 3 体積部 ) 内で 1 時間撹拌しながら反応させた。その結果、アミノ基が酸に不安定な保護基 ( アセチル基 ) で保護された第 1 分子からなる第 1 分子層 ( リンカー層 ) が、ガラス基板上に形成された。

## 【 0 1 1 7 】

## ( 2 ) 樹脂組成物層形成工程

前記 [ 1 ] で得られた各樹脂組成物 ( 実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 ) を、前記 [ 2 ] ( 1 ) で得られた第 1 分子層が形成されたガラス基板上にスピンコーターを用いてコーティングした後、ホットプレート上にて 1 1 0 ° C で 1 分間加熱して、厚さ 1 5 0 n m の各樹脂組成物層を形成した。

40

## 【 0 1 1 8 】

## ( 3 ) 保護基除去工程

パターンマスク ( 5 0 μ m × 5 0 μ m のスクエアパターン ) を介して、前記 ( 2 ) まですで得られたガラス基板の樹脂組成物層の表面に、超高压水銀灯 ( O S R A M 社製、形式「HBO」、出力 1 , 0 0 0 W ) を用いて 1 0 0 ~ 1 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の紫外光を照射し、樹脂組成物層内で酸を発生させた。尚、露光量は、照度計 [ 株式会社オーク製作所製、形式「UV - M 1 0」( 照度計 ) に、形式「プローブ UV - 3 5」( 受光器 ) をつない

50

だ装置〕により確認した。

次いで、前記露光後のガラス基板を、再度、ホットプレート上にて110 で1分間加熱して、樹脂組成物層内に発生された酸を第1分子層へ転写した。

【0119】

(4) 樹脂組成物層除去工程

前記(3)までに得られたガラス基板をアセトニトリルに30秒間浸漬して、前記樹脂組成物層を除去した。

【0120】

(5) 第2分子結合工程

前記(3)の工程で第1分子から保護基が解離されて形成されると共に、前記(4)の工程でガラス基板表面に露出されアミノ基(遊離アミノ基)に、1mMのフロレシニソチオシアネート(Aldrich社製、本実施例における第2分子)を含むDMF溶液中において、常温で1時間反応させて蛍光標識を形成した。その後、エタノール、水及びエタノールの順に洗浄した後、乾燥させて暗室に保管した。

【0121】

(6) スポット形状の評価

前記(5)までに得られたガラス基板を、顕微レーザーラマン分光装置(Renishaw社製)を用いて観察すると共に、各スポットの形状を下記基準に基づいて評価し、下記表3に示した。

「 $\square$ 」; イソチオシアネート基の吸収が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ のスクエア内全面に均一に観察され、スクエア外にはイソチオシアネート基の吸収は観察された場合。

「 $\square$ 」; イソチオシアネート基の吸収が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ のスクエア内の一部に観察され、スクエア外にはイソチオシアネート基の吸収は観察された場合。

「 $\times$ 」; イソチオシアネート基の吸収が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ のスクエア内にも、スクエア外にも観察された場合。

【0122】

(感度の評価方法)

[1] 感度評価用第1樹脂膜形成用組成物の調製

酸解離性基含有樹脂を形成する単量体として、酸解離性基を有する単量体にビス-(4-メトキシフェニル)-ベンジルアクリレート、フェノール性水酸基を有する単量体にp-イソプロペニルフェノール、その他の単量体にp-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート及びフェノキシポリエチレングリコールアクリレートを用いた。

そして、各単量体のビス-(4-メトキシフェニル)-ベンジルアクリレート20g、p-イソプロペニルフェノール30g、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド20g、ヒドロキシエチルアクリレート20g、及びフェノキシポリエチレングリコールアクリレート10g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート1gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒)120gと、を混合して攪拌し、均一な溶液に調製した。その後、得られた溶液を30分間窒素ガスによりバブリングした。次いで、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)4g添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しながら、反応温度を70 に維持して3時間重合を行った。次いで、更にAIBN1gを添加して3時間反応した後、100 で1時間反応させて、重合を終了した。その後、得られた反応溶液と多量のヘキサンと混合し、反応溶液内の生成物を凝固させた。次いで、凝固された生成物をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して未反応モノマーを除去し、減圧下50 で乾燥して酸解離性基含有樹脂を得た。

得られた酸解離性基含有樹脂の収率は95%であり、Mwは10,000であり、Mw/Mnは9.0であった。

その後、得られた酸解離性基含有樹脂(100質量部)、界面活性剤としてNBX-15〔ネオス社製〕(0.05質量部)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエー

10

20

30

40

50

テルアセテート（2000質量部）を混合し、攪拌により均一な溶液とした後、この溶液を孔径0.5μmのカプセルフィルターでろ過して第1樹脂膜形成用組成物を得た。

尚、上記合成における測定及び評価は下記の要領で行った。更に、後述する各合成においても同様である。

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL2本、G3000HXL1本、4000HXL1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。また、分散度Mw/Mnは測定結果より算出した。

## 【0123】

10

### [2] 感度評価

#### (1) 第1樹脂膜形成工程

シリコン基板の表面にスピンコーターを用いて、前記[1]で得られた感度評価用第1樹脂膜形成用組成物を塗布した。その後、ホットプレート上で110で1分間加熱して、厚さ200nmの第1樹脂膜を形成した。

#### (2) 酸転写膜形成工程(I)

前記(1)で得られた第1樹脂膜の表面にスピンコーターを用いて、各樹脂組成物（実施例及び比較例）を塗布した。その後、ホットプレート上で110で1分間加熱して、厚さ150nmの酸転写膜を形成した。

#### (3) 露光工程(II)

20

パターンマスクを介して、前記(2)で得られた酸転写膜の表面に、超高圧水銀灯（OSRAM社製、形式「HBO」、出力1,000W）を用いて100~1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射した。露光量は、照度計〔株式会社オーク製作所製、形式「UV-M10」（照度計）に、形式「プローブUV-35」（受光器）をつないだ装置〕により確認した。

#### (4) 酸転写工程(III)

前記(3)までに得られた積層体をホットプレート上にて、110で1分間加熱処理を行った。

#### (5) 酸転写膜除去工程(IV)

前記(4)までに得られた積層体をアセトニトリルに30秒間浸漬して、酸転写樹脂膜のみを除去した。

30

#### (6) 現像工程(V)

前記(5)までに得られた積層体を、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に室温で1分間浸漬して現像を行った。その後、流水洗浄し、窒素ブローを行ってパターンを得た。

尚、以下、このパターンが形成された基板を「パターンニング基板」という。

#### (7) 感度評価

前記パターンニング基板を光学顕微鏡で観察し、感度評価を行った。ここで、感度とはライン/スペース=50/50μmのパターンが残渣なく解像する最小露光量を指し、その露光量を「最適露光量」とした。

40

## 【0124】

【表 3】

		感度	スポット形状
		(mJ/cm <sup>2</sup> )	
実施例	1	150	○
	2	300	○
	3	120	○
	4	400	○
比較例	1	300	×
	2	440	×

10

## 【0125】

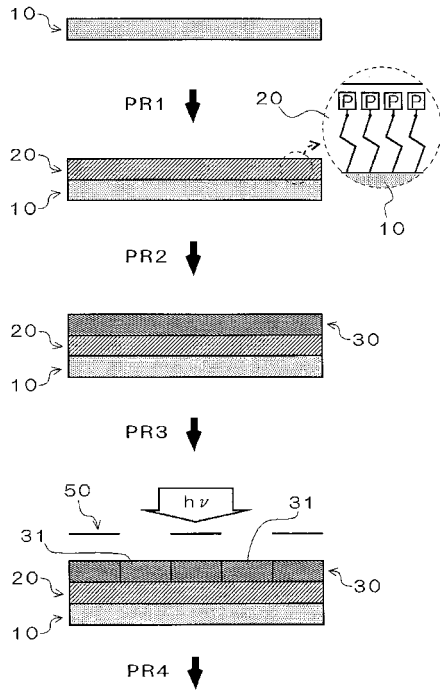
尚、本発明においては、上記の具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

## 【符号の説明】

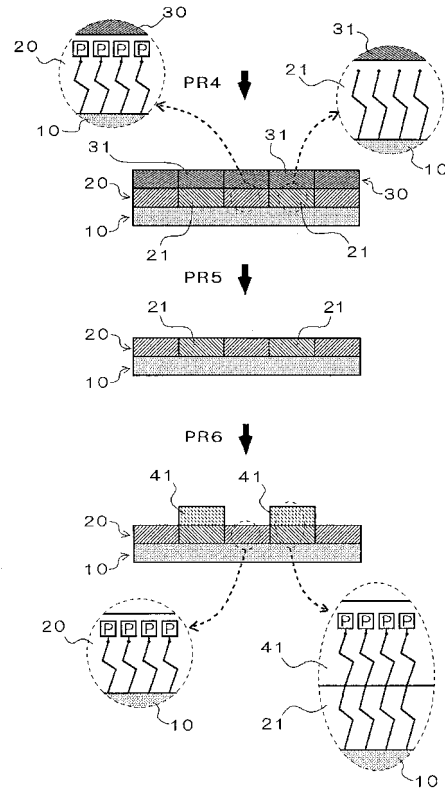
## 【0126】

10；基板、  
 20；第1分子層、21；保護基が解離された部位、P；保護基、  
 30；樹脂組成物層（酸転写樹脂層）、31；酸発生部位、  
 41；第2分子の残基からなる部位、42；第3分子（他の第2分子）の残基からなる 20  
 部位、  
 50；マスク、  
 PR1；第1分子層形成工程、PR2；樹脂組成物層（酸転写樹脂層）形成工程、PR  
 3；露光工程（保護基除去工程の一部）、PR4；酸転写工程（保護基除去工程の一部）  
 、PR5；樹脂組成物層（酸転写樹脂層）除去工程、PR6；第2分子結合工程、  
 PR7；樹脂組成物層（酸転写樹脂層）形成工程、PR8；露光工程、PR9；酸転写  
 工程、PR10；樹脂組成物層（酸転写樹脂層）除去工程、PR11；第3分子結合工程  
 。

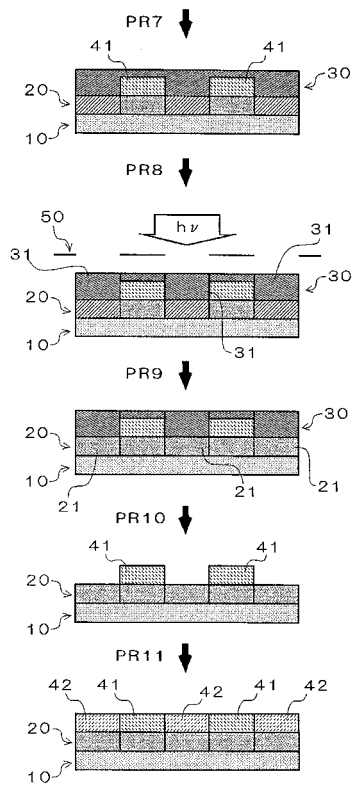
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 25/18	(2006.01)	C 0 8 L 25/18
C 0 8 K 5/00	(2006.01)	C 0 8 K 5/00
C 0 8 F 8/30	(2006.01)	C 0 8 F 8/30
C 0 8 F 212/14	(2006.01)	C 0 8 F 212/14
C 0 7 D 221/14	(2006.01)	C 0 7 D 221/14

- (72)発明者 西川 耕二  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 後藤 宏文  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 宮本 秀俊  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開平10-207071(JP,A)  
特開2003-280199(JP,A)  
国際公開第2008/016032(WO,A1)  
特開2008-032657(JP,A)  
特開2007-178366(JP,A)  
特開2005-148048(JP,A)  
特表平04-505763(JP,A)  
特開2010-263819(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 2 5 / 1 8  
C 0 8 K 5 / 0 0