

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-520587

(P2007-520587A)

(43) 公表日 平成19年7月26日(2007.7.26)

| | | |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C O 8 F 220/10 (2006.01) | C O 8 F 220/10 | 2 H O 2 5 |
| G O 3 F 7/039 (2006.01) | G O 3 F 7/039 6 O 1 | 4 J O 1 1 |
| H O 1 L 21/027 (2006.01) | H O 1 L 21/30 5 O 2 R | 4 J 1 O O |
| C O 8 F 2/38 (2006.01) | C O 8 F 2/38 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-528161 (P2006-528161) | (71) 出願人 | 390023674 |
| (86) (22) 出願日 | 平成16年9月22日 (2004. 9. 22) | | イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成18年3月22日 (2006. 3. 22) | | アンド・カンパニー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2004/031242 | | E. I. DU PONT DE NEMO |
| (87) 国際公開番号 | W02005/031461 | | URS AND COMPANY |
| (87) 国際公開日 | 平成17年4月7日 (2005. 4. 7) | | アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ |
| (31) 優先権主張番号 | 60/505, 038 | | ントン、マーケット・ストリート 100 |
| (32) 優先日 | 平成15年9月22日 (2003. 9. 22) | | 7 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100077481 |
| | | | 弁理士 谷 義一 |
| | | (74) 代理人 | 100088915 |
| | | | 弁理士 阿部 和夫 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低多分散性の光画像形成可能なアクリルポリマー、フォトレジストおよびマイクロリソグラフィのための方法

(57) 【要約】

本発明は、光画像形成およびフォトレジスト組成物に有用な低多分散性アクリルポリマーに、ならびにこれらの組成物を使用する光画像形成方法に関する。本発明の低多分散性ポリマーは、R A F T (可逆付加開裂連鎖移動) 重合のような、制御ラジカル重合 (C R P) 技術を用いて製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位と、

b. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも 5 個の炭素原子を含む官能基と

を含むことを特徴とする低多分散性アクリルポリマー。

【請求項 2】

前記アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ であり、そして

R' は H、F、1 ~ 5 個の炭素原子のアルキル基、1 ~ 5 個の炭素原子のフルオロアルキル基であり、かつ、

R'' は、任意選択的に少なくとも 1 つのヒドロキシ官能基を含有する、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 非環式脂肪族基、環式 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{50}$ もしくは多環式 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{50}$ アルキル基、または式 - $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - [\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m - \text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6) - \text{OH}$ (式中、 $m = 0, 1, 2, 3, 4$ もしくは 5 である) の官能基であり、

R^1 および R^2 は独立して $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはなく、

R^3 および R^4 は独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、

R^5 および R^6 は独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであるか、または R^5 および R^6 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、または

R^1 および R^5 は - $[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m$ - と一緒になって 4 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはない

ことを特徴とする請求項 1 に記載の低多分散性アクリルポリマー。

【請求項 3】

前記アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ であり、 R''' が $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル基または 1 つまたは複数のヒドロキシ、ハロゲン、エーテル酸素、エステルもしくはケトンカルボニル基によって置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の低多分散性アクリルポリマー。

【請求項 4】

前記アクリルモノマーが PinMAc (2 - メチル - 2 - プロペン酸、2 - ヒドロキシ - 1, 1, 2 - トリメチルプロピルエステル)、PinAc、2 - メチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、2 - (1 - アダマンチル) - 2 - プロピル - (メタ) アクリレート、- (- ブチロラクトン) - (メタ) アクリレート、- (- ブチロラクトン) - (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、8 - メチルトリシクロ [5.2.1] デカン - 8 - イル - (メタ) アクリレート、8 - エチルトリシクロ [5.2.1] デカン - 8 - イル - (メタ) アクリレート、2 - (4 - メトキシブチル) - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、メバロラクトン - (メタ) アクリレート、PinAc、PinMAc、4 - ヒドロキシ - 1 - メチルシクロヘキシル - (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンチル - (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロペンチル - (メタ) アクリレート、3 - (2, 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、3 - (2, 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (プロペノイル) - ビシクロ [2.

10

20

30

40

50

2. 1] - ヘプタン、および 5 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 6 - ノルボルナンカルボラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の低多分散性アクリルポリマー。

【請求項 5】

前記官能基が構造



(式中、 R_f および $R_{f'}$ は 1 ~ 10 個の炭素原子の同じもしくは異なるフルオロアルキル基であるか、または一緒になって $(CF_2)_n$ であり、 n は 2 ~ 10 の整数であり、 X は S、O、N および P よりなる群から選択され、そして

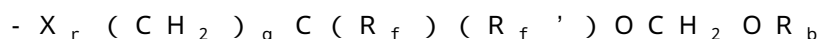
$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有するフルオロアルコール官能基であることを特徴とする請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー。

10

【請求項 6】

前記官能基が保護されたフルオロアルコール



(式中、 R_f および $R_{f'}$ は 1 ~ 10 個の炭素原子の同じもしくは異なるフルオロアルキル基であるか、または一緒になって $(CF_2)_n$ であり、 n は 2 ~ 10 の整数であり、 X は S、O、N および P よりなる群から選択され、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 であり、そして

R_b は $C_1 \sim C_{11}$ アルキルである)

であることを特徴とする請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー。

20

【請求項 7】

a. i. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位、および

i i. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であって、該保護された酸基の保護基が少なくとも 5 個の炭素原子を含む官能基

を含む低分散性ポリマーと、

b. 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

30

【請求項 8】

前記アクリルモノマーが $CH_2 = CR'CO_2R''$ であり、そして

R' は H、F、1 ~ 5 個の炭素原子のアルキル基、1 ~ 5 個の炭素原子のフルオロアルキル基であり、かつ、

R'' は、任意選択的に少なくとも 1 つのヒドロキシ官能基を含有する、 $C_1 \sim C_{20}$ 非環式脂肪族基、環式 $C_5 \sim C_{50}$ もしくは多環式 $C_7 \sim C_{50}$ アルキル基、または式 - $C(R^1)(R^2) - [C(R^3)(R^4)]_m - C(R^5)(R^6) - OH$ の官能基であり、式中、 $m = 0, 1, 2, 3, 4$ もしくは 5 であり、

R^1 および R^2 は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはなく、

40

R^3 および R^4 は独立して H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、

R^5 および R^6 は独立して H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^5 および R^6 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、または

R^1 および R^5 は - $[C(R^3)(R^4)]_m$ - と一緒になって 4 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはない

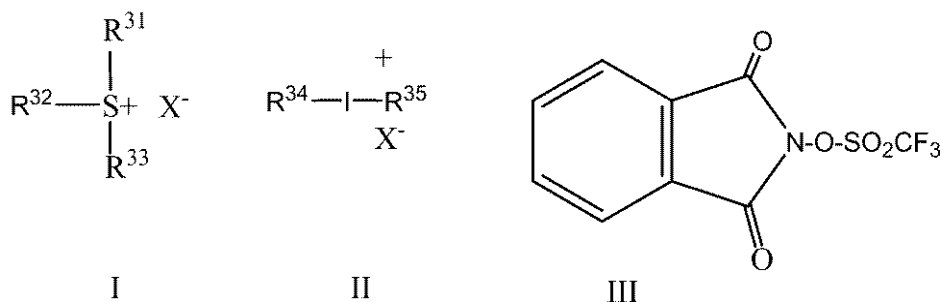
50

ことを特徴とする請求項 7 に記載のフォトレジスト。

【請求項 9】

前記光活性成分が構造 I のスルホニウム塩、構造 II のヨードニウム塩および構造 III のヒドロキサム酸エステル

【化 1】



10

(式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ は独立して置換もしくは非置換アリールまたは置換もしくは非置換 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたはアラルキルであり、 X^- は SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモネート)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメチルスルホネート=トリフレート)、または $C_4F_9SO_3^-$ (パーフルオロブチルスルホネート)である)

の群から選択されることを特徴とする請求項 8 に記載のフォトレジスト。

20

【請求項 10】

溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載のフォトレジスト。

【請求項 11】

a. 基材を、

- i. 請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー、
- ii. 光活性成分、および
- iii. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

b. 該溶媒を蒸発させる工程と

を含むことを特徴とするコートされた基材の形成方法。

30

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法によって製造されることを特徴とするコートされた基材。

【請求項 13】

a. 基材を、

- i. 請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー、
- ii. 光活性成分、および
- iii. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

b. 該溶媒を蒸発させて該基材上にフォトレジスト層を形成する工程と、

c. 該フォトレジスト層を化学線に像露光して画像形成および非画像形成区域を形成する工程と、

40

d. 画像形成および非画像形成区域を有する該露光されたフォトレジスト層を現像して画像形成された基材を形成する工程と

を含む基材上へのフォトレジスト画像の形成方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法によって製造されることを特徴とする画像形成された基材。

【請求項 15】

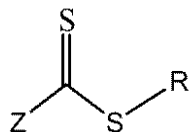
アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択される 1 つまたは複数のアクリルモノマーを含むモノマー混合物をフリーラジカル源および連鎖移動剤の存在下に重合させてアクリルポリマーを製造する工程であって、

50

少なくとも１つのモノマーがフルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも５個の炭素原子を含む官能基を含有し、

該連鎖移動剤が０．１～５００の範囲の移動定数を有し、かつ、該連鎖移動剤が次の構造

【化２】



10

（式中、

R = アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アルコキシ、またはジアルキルアミノであり、そして

Z = H、アルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アリールチオ、アルコシカルボニル、アリールオシカルボニル、カルボキシ、アシルオキシ、カルバモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリール - ホスホナト、またはジアルキル - もしくはジアリール - ホスフィナトである）を有する工程を含むことを特徴とする低多分散性ポリマーの製造方法。

20

【請求項１６】

請求項１５に記載の方法によって製造されるポリマーであって、前記ポリマーが $M_w / M_n < 1.4$ を有することを特徴とするポリマー。

【請求項１７】

前記重合が酸捕捉剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項１５に記載の方法。

【請求項１８】

前記酸捕捉剤が塩基であることを特徴とする請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

前記重合が約６０～約１００の温度で行われることを特徴とする請求項１５に記載の方法。

30

【請求項２０】

前記連鎖移動剤がトリチオカーボネートであることを特徴とする請求項１５に記載の方法。

【請求項２１】

２ - (２ , ２ - ビス (トリフルオロメチル) - ２ - ヒドロキシエチル) - エンド - ３ - ヒドロキシ - ビシクロ [２ . ２ . １] ヘプタンを含むことを特徴とする組成物。

【請求項２２】

３ - (２ , ２ - ビス (トリフルオロメチル) - ２ - ヒドロキシエチル) - エンド - ２ - (２ - メチルプロペノイル) - ビシクロ [２ . ２ . １] ヘプタンを含むことを特徴とする組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、光画像形成およびフォトレジスト組成物に有用な低多分散性アクリルポリマーに、ならびにこれらの組成物を使用する光画像形成方法に関する。本発明の低多分散性ポリマーは、RAFT（可逆付加開裂連鎖移動）重合のような制御ラジカル重合（CRP）技術を用いて製造される。

【背景技術】

【０００２】

ポリマー製品は、画像形成および感光システムの成分として、特に光画像形成システム

50

で使用される。かかるシステムで、紫外（UV）光または他の電磁放射線は、光活性成分を含有する材料に作用して当該材料に物理的または化学的变化を誘発する。有用なまたは潜在的な画像がそれによって生み出され、それは半導体デバイス製造に有用な画像へ処理することができる。

【0003】

半導体デバイスでサブミクロンレベルでの画像形成機能のために、遠または極紫外（UV）の電磁放射線が必要とされる。248nm露光での光リソグラフィーが現在商業的に利用されており、193nm露光が現在0.13μm以下用のデザイン・ルールを用いるマイクロエレクトロニクス製造向けに導入されつつある。157nm露光を用いる光リソグラフィーが0.07μm以下のデザイン・ルールに必要とされるかもしれない。

10

【0004】

特に所望の構造および分子量を有するポリマーを製造するために予想通りに制御することができる重合法を開発することへの関心の高まりもある。かかる結果を達成するための手段の1つは「リビング重合」の方法による。かかる方法は、通常の重合法で製造されたポリマーと比べて予想通りにうまく規定された構造と狭い分散度の分子量とを有するポリマーの合成中により高度の制御を提供する。

【0005】

RAFT（可逆付加開裂連鎖移動）重合法は、アクリル、スチレン系および選択された他のビニルモノマーからの低多分散性ポリマーの製造について開示されてきた（（特許文献4）、（特許文献5）および（特許文献6））。これらのRAFT由来ポリマーのための用途の分野には、画像形成およびエレクトロニクス（例えば、フォトレジスト）が含まれる。

20

【0006】

（非特許文献1）はRAFT法を用いるアクリレートターポリマーの製造を開示した。

【0007】

【特許文献1】国際公開第98/01478号パンフレット

【特許文献2】国際公開第99/31144号パンフレット

【特許文献3】EP0 910, 587号明細書

【特許文献4】米国特許第6, 512, 081号明細書

【特許文献5】EP0 825, 247号明細書

30

【特許文献6】国際公開第00/66575号パンフレット

【非特許文献1】ティ・ワイ・リー（T. - Y. Lee）ら著、「レジスト技術および加工の進歩（Advances in Resist Technology and Processing）XX」、テオドーレ・エッチ・フェディニシン（Theodore H. Fedynyshyn）編、SPIEの紀要、5039巻（2003）、548 - 557ページ

【非特許文献2】モードおよびソロモン（Moad and Solomon）著、「フリーラジカル重合の化学（The Chemistry of Free Radical Polymerization）」、ロンドン、ペルガモン（Pergamon）、1995年、53 - 95ページ

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

どんどん小さくなる形状の電子部品の製造を可能にするために157～248nmでの高い透明度と良好な解像度とを持ったフォトレジストに対するニーズが依然としてある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

a. アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位と、

50

b. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも5個の炭素原子を含む官能基と

を含む低多分散性アクリルポリマーを提供する。

【0010】

第2態様では、本発明はまた、

a. 光活性成分と、

b. アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される少なくとも1つの繰り返し単位を含む低多分散性ポリマーと

を含むフォトレジストも提供する。

10

【0011】

第3態様では、本発明は、

1. 基材を、

a. アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される少なくとも1つの繰り返し単位を含む低多分散性ポリマー、

b. 光活性成分、および

c. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

2. 溶媒を蒸発させる工程と

を含む、コートされた基材の形成方法を提供する。

20

【0012】

第4態様では、本発明は、

a. フォトレジストが本発明の低多分散性ポリマーおよび光活性成分を含むフォトレジスト層を基材上に形成する工程と、

b. フォトレジスト層を化学線に像露光して画像形成および非画像形成区域を形成する工程と、

c. 画像形成および非画像形成区域を有する露光されたフォトレジスト層を現像して基材上にフォトレジスト画像を形成する工程と

を含む、基材上へのフォトレジスト画像の形成方法を提供する。

30

【0013】

本発明はまた、本発明のコーティングおよび画像形成方法によって製造された、コートされたおよび/または画像形成された基材も提供する。

【0014】

本発明はまた、フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも5個の炭素原子を含む官能基を含有する第1アクリルモノマーと1つまたは複数の他のアクリルモノマーとを含むモノマー混合物をフリーラジカル源および連鎖移動剤の存在下に重合させてアクリルコポリマーを製造する工程であって、連鎖移動剤が0.1~500の範囲の移動定数を有し、かつ、連鎖移動剤が次の構造

40

(式中、

R = アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アルコキシ、またはジアルキルアミノであり、そして

Z = H、アルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシルオキシ、カルバモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリール - ホスホナト、またはジアルキル - もしくはジアリール - ホスフィナトである)

を有する工程を含む低多分散性ポリマーの製造方法も提供する。

【0015】

本発明はまた、本発明の重合法によって製造されるポリマーにも関する。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明との関連で、低多分散性ポリマーは、通常のフリーラジカル重合によって製造されたものより著しく少ない多分散性を持ったものである。通常のフリーラジカル重合では、形成されたポリマーの多分散性は典型的には低モノマー転化率（すなわち、0.1%～10%転化率）で1.5～2.0の範囲にあり、より高い転化率（すなわち、10～100%転化率）で実質的により大きい（2～10の範囲にある）。10%より大きい転化率で1.05～2.0の範囲の多分散性を有するポリマーが好ましく、高転化率で1.05～1.3の多分散性がより好ましい。

【0017】

本重合システムの利点の1つは、反応化学量論およびモノマーのポリマーへの転化の程度を制御することによって本方法が広範囲のモノマーおよび反応条件にわたって予め定められた分子量および狭い分子量分布のポリマーを製造することである。

【0018】

（アクリルモノマー）

低多分散性ポリマーは、アクリルモノマー、 $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ または $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ から誘導される繰り返し単位を含む。

【0019】

アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ である時、 R''' は、任意選択的に1つまたは複数のヒドロキシ、ハロゲン、エーテル酸素、エステルまたはケトンカルボニル基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル基である。好ましくは R''' は1～20個の炭素原子を含有する。好ましいアルキル基、 R''' は酸に不安定なものである。酸に不安定なアルキル基の例には、2-メチル-2-アダマンチルのような、5以上の炭素原子を含有する第三級アルキル基が挙げられるが、それらに限定されない。

【0020】

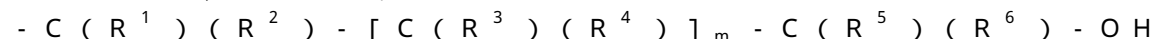
アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ である時、 R' はH、F、1～5個の炭素原子のアルキル基、または1～5個の炭素原子のフルオロアルキル基である。 R'' は、任意選択的に少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含有する、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 非環式脂肪族基または環式 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{50}$ もしくは多環式 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{50}$ アルキル基、または式 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ の官能基である。好ましくは、 R' は1～5個の炭素原子のアルキル基である。適切なモノマーの幾つかの例は下に提供される。

【0021】

アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ である時、好ましい実施形態は、 R' が、任意選択的に少なくとも1つのヒドロキシル置換基付きの、5～50個の炭素原子、好ましくは5～30個の炭素原子を含有する多環式基である時である。 R'' はまた任意選択的に1つまたは複数のハロゲン、エーテル酸素、エステルもしくはケトンカルボニル基で置換され得る。好ましい多環式アクリルモノマーには、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート（ $\text{CH}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}''$ 、式中、 R'' は3-ヒドロキシ-1-アダマンチルである）、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2,3-NBFOHMA、および5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトンが含まれる。 R'' は酸に不安定な基であることができる。好ましい環式アクリルモノマーには、 γ -ブチロラクトンメタクリレート、 γ -および δ -異性体が含まれる。 R'' は1つまたは複数のフッ素置換基を有することができる。

【0022】

あるいはまた、 R'' は式



（式中、

$m = 0, 1, 2, 3, 4$ または5であり、

10

20

30

40

50

R^1 および R^2 は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはなく、

R^3 および R^4 は独立して H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、

R^5 および R^6 は独立して H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^5 および R^6 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3 ~ 8 員環を形成し、または

R^1 および R^5 は $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ と一緒になって 4 ~ 8 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはない) の官能基であり得る。

10

【0023】

PinMAc (2 - メチル - 2 - プロペン酸、2 - ヒドロキシ - 1, 1, 2 - トリメチルプロピルエステル)、およびそのアクリレート類似体、PinAc が好ましい非環式アクリルモノマーである。

【0024】

本発明での使用に好適なアクリレートおよびメタクリレートモノマーには、2 - メチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、2 - (1 - アダマンチル) - 2 - プロピル - (メタ) アクリレート、- (- プチロラクトン) - (メタ) アクリレート、- (- プチロラクトン) - (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、8 - メチルトリシクロ [5.2.1] デカン - 8 - イル - (メタ) アクリレート、8 - エチルトリシクロ [5.2.1] デカン - 8 - イル - (メタ) アクリレート、2 - (4 - メトキシブチル) - 2 - アダマンチル - (メタ) アクリレート、メバロラクトン - (メタ) アクリレート、PinAc、PinMAc、4 - ヒドロキシ - 1 - メチルシクロヘキシル - (メタ) アクリレート、1 - メチルシクロペンチル - (メタ) アクリレート、1 - エチルシクロペンチル - (メタ) アクリレート、3 - (2, 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、3 - (2, 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (プロペノイル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、および 5 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 6 - ノルボルナンカルボラクトンが含まれるが、それらに限定されない。

20

30

【0025】

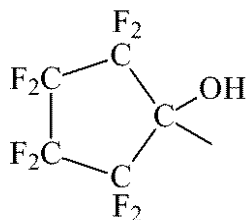
(官能基)

本発明のポリマーは、フルオロアルコール官能基から誘導される官能基を含有するアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位を含むことができる。この官能基は、部分または完全フッ素化アルキル基であり得る、 R_f および R_f' と称される、フルオロアルキル基を含有する。 R_f および R_f' は 1 ~ 10 個の炭素原子の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるかまたは一緒になって $(CF_2)_n$ (式中、 n は 2 ~ 10 である) である。語句「一緒になって」は、 R_f および R_f' が個々の、別個のフッ素化アルキル基ではないこと、しかし一緒にそれらが 5 員環のケースで下に例示されるような環構造を形成することを示す。

40

【0026】

【化 1】



【0027】

10

R_f および R_f' は、ヒドロキシルプロトンが塩基性媒体（例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液）中で実質的に除去され得るように、対応するフルオロアルコール官能基のヒドロキシル（-OH）に酸性を与えるのに十分なほどフッ素化されていなければならない。好ましくは、ヒドロキシル基が 5 ~ 11 の pK_a 値を有するようにフルオロアルコール官能基中に十分なフッ素が存在する。好ましくは、R_f および R_f' は独立して 1 ~ 5 個の炭素原子のパーフルオロアルキル基であり、最も好ましくは、トリフルオロメチル（CF₃）である。フルオロアルコール基の数は、水性アルカリ現像液での良好な現像に必要とされる量を最適化することによって所与の組成物について決定される。

【0028】

20

より具体的には、低多分散性ポリマーは、構造



（式中、R_f および R_f' は、1 ~ 10 個の炭素原子の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるか、または一緒になって（CF₂）_n であり、n は 2 ~ 10 の整数であり、X は S、O、N、および P よりなる群から選択され、q = 0 および r = 0 か、または q = 1 および r = 0 もしくは 1 である。好ましくは、r = 0 である。r = 1 の時、好ましくは、X は O（酸素）である）

を有するフルオロアルコール官能基を含有するアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位を含むことができる。

【0029】

30

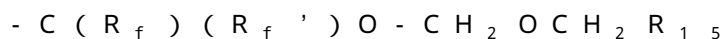
（PAC 触媒作用による除去のための保護基）

フルオロアルコール基に加えて、またはその代わりに、本発明のレジスト組成物のポリマーは、保護された酸性フッ素化アルコール基（例えば、-C(R_f)(R_f')OR_a、ここで、R_a は H ではない）または光活性化合物（PAC）から光化学的に発生する酸または塩基との反応によって親水性基をもたらすことができる他の酸基を有する 1 つまたは複数の成分を含有することができる。所与の保護されたフッ素化アルコール基は、フッ素化アルコール基または他の酸基がこの保護された形にある間ずっとその酸性を示すのを防ぐ保護基を含有する。所与の保護された酸基は通常、酸が像露光で生み出された時に、それが保護された酸性フッ素化アルコール基の脱保護と水性条件下での現像に必要である親水性酸基の生成とを触媒するであろうように、その酸に不安定であることに基づいて

40

【0030】

アルファ - アルコキシアルキルエーテル基（すなわち、R_a = OCH₂R_b、R_b = C₁ ~ C₁₁ アルキル）が、フォトレジスト組成物で高度の透明性を維持するためにフルオロアルコール基にとって好ましい保護基である。保護基として有効であるアルファ - アルコキシアルキルエーテル基の例示的な、しかし非限定的な例は、メトキシメチルエーテル（MOM）である。この独特の保護基で保護されたフルオロアルコールは、クロロメチルメチルエーテルとフルオロアルコールとの反応によって得ることができる。特に好ましい保護されたフルオロアルコール基は構造



50

(式中、 R_f および R_f' は 1 ~ 10 個の炭素原子の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるかまたは一緒になって $(CF_2)_n$ (ここで、 n は 2 ~ 10 である) であり、 R_{15} は H、1 ~ 10 個の炭素原子の線状アルキル基、または 3 ~ 10 個の炭素原子の分岐アルキル基である) を有する。

【0031】

フッ素化アルコールと第三級脂肪族アルコールとから形成されたカーボネートもまた保護された酸性フッ素化アルコール基として使用することができる。

【0032】

本発明のポリマーはまた、酸への曝露で酸性基をもたらす他のタイプの保護された酸性基を含有することもできる。かかるタイプの保護された酸性基の例には、A) 5 以上の炭素原子を含有する第三級カチオンを形成する、またはそれに転位することができる、アルキルエステル、または置換アルキルエステル、B) ラクトンのエステル、C) アセタールエステル、D) 環式ケトンエステル、E) 環式エーテルエステル、および F) MEMA (メトキシエトキシエチルメタクリレート) のような、隣接基関与のために容易に加水分解できるエステルが挙げられるが、それらに限定されない。

【0033】

カテゴリ A) の幾つかの具体的な例は、2 - メチル - 2 - アダマンチルエステルおよびイソボルニルエステルである。

【0034】

本発明では、官能基 (例えば、フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールまたは保護された酸基) は一般に、本発明の所与のポリマーベース樹脂を形成するために重合させられる少なくとも 1 つのモノマー中に存在する。あるいはまた、ポリマーベース樹脂は酸含有モノマーの重合によって形成することができ、次にその後、生じた酸含有ポリマー中の酸官能性は、保護された酸基を有する誘導体に適切な手段によって部分的にまたは完全に変換することができる。

【0035】

(RAFT 重合法)

本発明者らは、新規フリーラジカル重合法およびそれから製造された新規ポリマーを発見した。本方法は、リビング特性を授与するように選ばれた、フリーラジカル源および少なくとも 1 つのある種の硫黄ベース連鎖移動剤 (CTA) の存在下でモノマー混合物を重合させることに関する。これらの CTA を用いることによって、制御された分子量および低多分散性のアクリルポリマーを得ることができる。

【0036】

本発明での使用に好適な硫黄ベース CTA は、0.1 ~ 5000 の範囲の、好ましくは 1 ~ 2000 の範囲の、より好ましくは 10 ~ 500 の範囲の連鎖移動定数を有する。CTA の連鎖移動定数が該範囲の上限を超える場合、実質的に何の重合も起こらず、それが下限を下回る場合、低多分散性を有するポリマーを製造することはできない。

【0037】

「連鎖移動定数」は、連鎖移動の速度定数対モノマーおよび CTA のゼロ転化での成長の速度定数の比を意味する。連鎖移動が付加 - 開裂によって起こる場合、連鎖移動の速度定数 (k_{tr}) は次の通り定義される。

【0038】

【数 1】

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

【0039】

ここで、 k_{add} は CTA への付加の速度定数であり、 k_{-add} および k_{β} はそれぞれ

10

20

30

40

50

れ、逆方向および順方向での開裂の速度定数である。

【0040】

好適な連鎖移動剤は次式を有する。

式中、

R = アルキル、アルケニル、アリール、置換アルキル、置換アリール、アラルキル、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、またはジアルキルアミノであり、そして

Z = H、アルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、置換アルキルチオ、アリールチオ、置換アリールチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシルオキシ、カルバモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリール - ホスホナト、またはジアルキル - もしくはジアリール - ホスフィナトである。

10

【0041】

好適なCTAの例の製造は、参照により本明細書によって援用される、米国特許公報（特許文献4）、（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献5）、および（特許文献3）に開示されている。好適なCTAには、ジチオエステル、チオカルボニルチオ化合物、ベンジル（1, 2 - ベンゼンジカルボキシミド）カルボジチオエート、2 - シアノプロピ - 2 - イル 1 - ピロールカルボジチオエート、2 - シアノブチ - 2 - イル 1 - ピロールカルボジチオエート、ベンジル 1 - イミダゾールカルボ - ジチオエート、O - エチル S - （1 - フェニルエチル）ザンテート、O - エチル S - （2 - エトキシカルボニルプロピ - 2 - イル）ザンテート、およびO - エチル S - （2 - シアノイソプロピル）ザンテートのよ
うなザンテート誘導体が含まれる。好ましいCTAには、ジチオエステルおよびトリチオ
カーボネート、特にS - シアノメチル - S - ドデシルトリチオカーボネートおよび4 - シ
アノ - 4 - （ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニルペンタン酸が含まれる。
一般に、Rは、安定性の点で成長中のポリマーラジカルに匹敵するラジカルを生み出す
ことができなければならない。従ってアクリレートおよびスチレン系については、Rは、
それがCN、CO₂H、CO₂Rまたはフェニル基で置換されている限り第一級または好
ましくは第二級アルキル基であることができる。メタクリレートについては、第三級脱離
基のCTAが好ましい。これらのCTAは少なくとも1つの第四級炭素 - 硫黄結合を含有
し、例えば、Rが - C(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂HであるCTAである。

20

【0042】

本発明での使用に好適なフリーラジカル源には、モノマーに付加して成長ラジカルを生み出すフリーラジカルを提供するそれらの化合物が含まれる。成長ラジカルは、1つまたは複数のモノマー単位を付加した、さらなるモノマー単位を付加することができるラジカル化学種である。

30

【0043】

使用されるフリーラジカル開始剤の量は、フリーラジカル濃度を低く保つように選ば
るべきである。フリーラジカル開始剤対RAFT連鎖移動剤のモル比は約0.05 ~ 10
、好ましくは0.1 ~ 2、最も好ましくは0.2 ~ 1であるべきである。

【0044】

ポリマーの分子量はRAFT連鎖移動剤対モノマーのモル比によって決定されることが
留意されるべきである。原理上、各ポリマー鎖はRAFT末端基を有し、だからRAFT
分子の数がポリマー鎖の数、従って分子量を決定するであろう。

40

【0045】

開始ラジカルのソースは、モノマーに付加して成長ラジカルを生み出すフリーラジカル
を提供する、フリーラジカルを発生する任意の好適な方法であることができる。これには
、好適な化合物（過氧化物、ペルオキシエステル、ヒドロペルオキシド、過硫酸塩、過ホ
ウ酸塩、またはアゾ化合物のような）の熱誘起均一切断、モノマー、レドックス開始シス
テム、光化学開始システムまたは電子ビーム、X - もしくは γ - 線のような高エネルギー
放射線からの自然発生のようなソースが含まれる。開始システムは、反応の条件下で開始
剤または開始ラジカルと連鎖移動剤との何の実質的な不都合な相互作用も反応条件下でな

50

いように選ばれる。開始剤はまた、反応媒体またはモノマー混合物への必要な溶解性を有するべきである。

【0046】

本方法に好適なフリーラジカル源の例には、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シアノ-2-ブタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン-1-オール)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-ヒドロキシエチル]-プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス-(N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス-(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、過酢酸t-ブチル、過安息香酸t-ブチル、過オクタン酸t-ブチル、過ネオデカン酸t-ブチル、過イソ酪酸t-ブチル、過ピバル酸t-アミル、過ピバル酸t-ブチル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウロイル、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジ-t-ブチルハイポナイトライト、ジ-t-ブチルペルオキシドまたはジクミルハイポナイトライトのようなアゾ化合物および過酸化物が挙げられる。

10

20

【0047】

光化学開始剤システムは、反応媒体またはモノマー混合物への必要な溶解性を有し、かつ、重合の条件下でラジカル生成に適切な量子収率を有するように選ばれる。例には、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルホスフィンオキシド、および光レドックスシステムが挙げられる。

30

【0048】

レドックス開始剤システムは、反応媒体またはモノマー混合物への必要な溶解性を有し、かつ、重合の条件下でラジカル生成の適切な速度を有するように選ばれる。これらの開始システムには、酸化剤(ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド)と還元剤(鉄(II)、チタン(III)、チオ亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム)との組み合わせが含まれるかもしれない。他の好適な開始システムは最近の教科書に記載されている。例えば、(非特許文献2)を参照されたい。

【0049】

モノマー混合物のモノマーまたはコモノマーには一般に、1つまたは複数のアクリレートおよび/またはメタクリレートエステルが含まれる。

40

【0050】

必要ならば、本発明の重合法にわたってCTAの制御された添加によって、広い、依然として制御された、多分散性または多峰性分子量分布のポリマーを製造することもまた可能であることが理解されるべきである。

【0051】

本発明は、広いまたは非常に広い多分散性のポリマーをさもなければ生み出すであろう重合で形成されるポリマーの多分散性を狭くするために用いることができる。この状況で好ましい多分散性は、CTAがない場合に形成されるもの未満であるものである。

【0052】

本発明の方法によって製造されるポリマーの分子量および多分散性は、下記の1つまた

50

は複数によって制御される。

【0053】

重合条件は、開始剤由来ラジカルから形成される鎖の数を、許容される速度の重合を得ることに相反さない程度まで最小限にするように選択される。ラジカル-ラジカル反応による重合の停止は何の活性基も含有しない鎖につながり、それ故再活性化することはできない。ラジカル-ラジカル停止の速度はラジカル濃度の二乗に比例する。さらに、ブロック、星形または分岐ポリマーの合成で、開始剤由来ラジカルから形成された鎖は、最終生成物中で構造的に異なるポリマー不純物を構成するであろう。これらの反応条件はそれ故、開始剤濃度および、必要に応じて、開始剤フィード速度の注意深い選択を必要とする。

【0054】

重合媒体の他の成分（例えば、溶媒、界面活性剤、添加剤、および開始剤）を、それらが成長ラジカルへの低い移動定数を有するように選ぶこともまた望ましい。これらの化学種への連鎖移動は、活性基を含有しない鎖の形成につながるであろう。

【0055】

狭い多分散性ポリマーの重合のための条件を選ぶ際の一般的指針として、開始剤の濃度および他の反応条件〔もしあれば溶媒、反応温度、反応圧力、もしあれば界面活性剤、他の添加剤〕は、CTAなしで形成されたポリマーの分子量がその存在下に形成されたものの少なくとも2倍であるように選ばれるべきである。ラジカル-ラジカル停止がもたらす不均化による重合では、これは、重合中に形成される開始ラジカルの全モルがCTAの全モルのその10⁻⁶倍～1.0倍の範囲にあるように開始剤濃度を選ぶことと同じである。

【0056】

このように、CTAのモルの総数対重合媒体に添加されたフリーラジカル開始剤のモルの総数の比を変えることによって、生じるポリマーの多分散性は制御される。このように、前述の比を下げることによって、より低い多分散性のポリマーが得られ、該比を上げることによって、より高い多分散性のポリマーが得られる。

【0057】

これらの条件をつけて、本発明による重合法は、通常のフリーラジカル重合に特有の条件下で行われる。本発明のCTAを用いる重合は、反応の間ずっと30～120の範囲の、好ましくは60～100の範囲の温度で適切に実施される。

【0058】

本発明の方法は、バッチ、セミバッチ、連続、またはフィードモードのどれかで乳化、溶液または懸濁で実施することができる。通常とは異なった重合手順でのCTAの使用を、本発明の方法による狭い多分散性ポリマーを製造するために用いることができる。最低の多分散性ポリマーのためには、CTAは重合が開始される前に添加される。例えば、溶液でバッチ・モードで実施される時、反応器に、CTAおよびモノマーまたは媒体プラスモノマーが典型的には装入される。この混合物に次に所望量の開始剤が加えられ、混合物は、所望の転化率および分子量によって決定される時間加熱される。

【0059】

乳化または懸濁重合のケースでは、重合媒体はしばしば主に水であろうし、通常の安定剤、分散剤および他の添加剤が存在することができる。

【0060】

溶液重合については、重合媒体は、使用中のモノマーと合うように広範囲の媒体から選ぶことができる。好適な重合媒体には、石油ナフサまたはキシレンのような芳香族炭化水素；1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンのようなフルオロカーボン；メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンおよびアセトンのようなケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルおよび酢酸ヘキシルのようなエステル；ならび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のようなグリコールエーテルエステルが含まれる。

【0061】

10

20

30

40

50

既に述べられたように、フィード重合条件の使用は、より低い移動定数の C T A の使用を可能にし、バッチ重合法を用いて容易には達成されないポリマーの合成を可能にする。重合がフィードシステムとして実施される場合、反応は次の通り実施することができる。反応器に、選ばれた重合媒体、C T A および任意選択的にモノマー混合物の一部が装入される。別の容器中へ残りのモノマー混合物が入れられる。フリーラジカル開始剤は、別の別個の容器で重合媒体に溶解されるかまたは懸濁される。モノマー混合物 + 媒体および開始剤 + 媒体が、例えばシリンジ・ポンプまたは他のポンプ送液装置によって導入される間ずっと、反応器中の媒体は加熱され、攪拌される。フィードの速度および継続期間は、溶液の量、所望のモノマー / C T A / 開始剤比および重合の速度によって主として決定される。フィードが完了した時、加熱は追加期間継続されてもよい。異なるモノマーの逐次添加はブロックコポリマーまたはグラジエントコポリマーを与え得る。 10

【 0 0 6 2 】

好ましい C T A は、S - シアノメチル - S - ドデシルトリチオカーボネートおよび 4 - シアノ - 4 - (ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニルペンタン酸のようなジチオエステルおよびトリチオカーボネートである。重合圧力は 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 p s i g 、好ましくは約 0 p s i g ~ 約 1 , 0 0 0 p s i g に及ぶことができる。

【 0 0 6 3 】

本発明の方法の利点は、異なるモノマーを反応混合物に逐次的に加えることによって低多分散性および所望の分子量のブロックポリマーを製造できることである。

【 0 0 6 4 】

重合の完了後に、ポリマーは、媒体および未反応モノマーをストリップすることによってまたは非溶媒での沈澱によって単離することができる。あるいはまた、ポリマー溶液 / 乳濁液は、その用途に適切な場合、そのようなものとして使用することができる。 20

【 0 0 6 5 】

本発明の方法は、低多分散性を有するポリマーを製造するための様々な反応条件下で用いることができる。モノマー添加の速度を変えることによってまたはモノマーが重合媒体に加えられる順番を変えることによって、本発明の方法は、ランダムだが組成的には均質のポリマーからブロックおよび多ブロックならびにグラジエントポリマーに及ぶ構造的に異なるポリマーを製造するために用いることができる。所望の官能性を選択することによって、特有の最終機能性の末端官能性ポリマーを容易に製造することができる。 30

【 0 0 6 6 】

(光活性成分 (P A C))

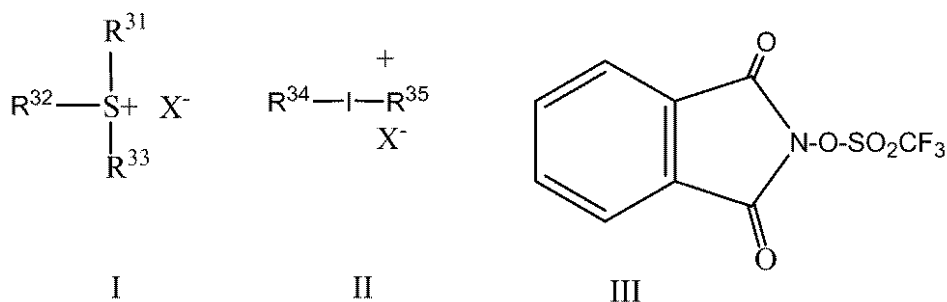
本発明のポリマーは、ポリマーを少なくとも 1 つの光活性成分、化学線への曝露で酸か塩基かのどちらかを与える化合物と組み合わせることによってフォトレジストを製造するために使用することができる。酸が化学線への曝露で生み出される場合、P A C は光酸発生剤 (P A G) と命名される。塩基が化学線への曝露で生み出される場合、P A C は光塩基発生剤 (P B G) と命名される。幾つかの好適な光酸発生剤は (特許文献 6) に開示されている。

【 0 0 6 7 】

本発明に好適な光酸発生剤には、1) スルホニウム塩 (構造 I)、2) ヨードニウム塩 (構造 I I)、および 3) 構造 I I I のようなヒドロキサム酸エステルが含まれるが、それらに限定されない。 40

【 0 0 6 8 】

【化 2】



10

【0069】

構造 I ~ II で、 $R^{31} \sim R^{35}$ は独立して置換もしくは非置換アリールまたは置換もしくは非置換 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたはアラルキルである。代表的なアリール基には、フェニルおよびナフチルが含まれるが、それらに限定されない。好適な置換基には、ヒドロキシル ($-OH$) および $C_1 \sim C_{20}$ アルキルオキシ (例えば、 $-OC_{10}H_{21}$) が含まれるが、それらに限定されない。アニオン、 X^- は、構造 I ~ II において、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモネート)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメチルスルホネート=トリフレート)、および $C_4F_9SO_3^-$ (パーフルオロブチルスルホネート) であり得るが、それらに限定されない。

20

【0070】

(溶解抑制剤および添加剤)

様々な溶解抑制剤を、本発明のポリマーから誘導されるフォトレジストに添加することができる。理想的には、遠および極 UV レジスト (例えば、193 nm レジスト) 用の溶解抑制剤 (DI) は、溶解抑制、耐プラズマエッチ性、および所与の DI 添加剤を含むレジスト組成物の付着挙動をはじめとする複合的な材料ニーズを満足するようにデザインされる / 選ばれるべきである。ある溶解抑制化合物はまた、レジスト組成物で可塑剤としても機能する。幾つかの好適な溶解抑制剤は (特許文献 6) に開示されている。

【0071】

(ポジティブ・ワーキングおよびネガティブ・ワーキング・フォトレジスト)

本発明のフォトレジストは、ポリマー中の成分の選択、任意の溶解抑制剤および架橋剤の存在または欠如、ならびに現像液 (現像に使用される溶媒) の選択に依存して、ポジティブ・ワーキング・フォトレジストかネガティブ・ワーキング・フォトレジストかのどちらかであり得る。ポジティブ・ワーキング・フォトレジストでは、レジストポリマーは、画像形成または照射区域で現像に使用される溶媒により可溶性および / または分散性になるが、ネガティブ・ワーキング・フォトレジストでは、レジストポリマーは、画像形成または照射区域でより可溶性および / または分散性でなくなる。本発明の好ましい実施形態では、照射は、上に議論された光活性成分による酸または塩基の発生を引き起こす。酸または塩基は、ポリマー中に存在する保護されたフルオロアルコールおよび任意選択的に他の保護された酸基からの保護基の除去を触媒することができる。

30

40

【0072】

水酸化テトラメチルアンモニウムのような水性塩基での現像は、ポジティブ画像の形成をもたらすが、有機溶媒または臨界流体 (中程度 ~ 低い極性を有する) での現像はネガティブ・ワーキング・システムをもたらす、該システムでは露光区域が残り、非露光区域が除去される。ポジティブ・ワーキング・フォトレジストが好ましい。様々な異なる架橋剤を、本発明のネガティブ・ワーキング・モードで必要に応じてまたは任意の光活性成分として用いることができる。(架橋剤は、架橋の結果として現像液への不溶化を伴う実施形態では必要とされるが、中程度 / 低い極性を有する有機溶媒および臨界流体に不溶である露光区域に極性基が形成される結果として現像液への不溶化を伴う好ましい実施形態では任意である)。好適な架橋剤には、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィドおよび 3,

50

3' - ジアジドジフェニルスルホンのような様々なビス - アジドが含まれるが、それらに限定されない。好ましくは、架橋剤を含有するネガティブ - ワーキング・レジスト組成物はまた好適な官能性（例えば、不飽和 C = C 結合）も含有し、該官能性は、UV への露光で発生する反応性化学種（例えば、ナイトレン）と反応して現像液に溶けない、分散しない、または実質的に膨潤しない架橋したポリマーを生み出し、その結果としてネガティブ - ワーキング特性を組成物に与える。

【0073】

（他の成分）

本発明のフォトレジストは追加の任意の成分を含有することができる。任意の成分の例には、解像度増強剤、接着促進剤、残渣低減剤、コーティング助剤、可塑剤、および T_g （ガラス転移温度）調節剤が挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0074】

（画像形成プロセス）

（像様露光）

本発明のフォトレジスト組成物は、電磁スペクトルの紫外領域でそして特に 365 nm 以下のそれら波長に敏感である。本発明のレジスト組成物の像様露光は、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、およびより低い波長を含むが、それらに限定されない多くの異なる UV 波長で行うことができる。像様露光は好ましくは、248 nm、193 nm、157 nm、またはより低い波長の紫外光で行われ、最も好ましくはそれは 193 nm、157 nm、またはより低い波長の紫外光で行われる。像様露光は、レーザーもしくは同等デバイスでデジタル処理でかフォトマスクの使用で非デジタル処理でかのどちらかで行うことができる。レーザー光もまたフォトマスクで使用する。レーザー光でのデジタル画像形成が好ましい。本発明の組成物のデジタル画像形成に好適なレーザーデバイスには、193 nm での UV 出力のアルゴン - フッ素エキシマーレーザー、248 nm での UV 出力のクリプトン - フッ素エキシマーレーザー、および 157 nm での出力のフッ素（F₂）レーザーが含まれるが、それらに限定されない。像様露光のためにより低い波長の UV 光の使用はより高い解像度（より低い解像度限界）に相当するので、より低い波長（例えば、193 nm または 157 nm 以下）の使用はより高い波長（例えば、248 nm 以上）の使用よりも一般に好ましい。

20

【0075】

（現像）

本発明のレジスト組成物中のポリマーは、UV 光への像様露光後の現像のために十分な官能性を含有しなければならない。好ましくは、該官能性は、水性現像が水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、水酸化アルキルアンモニウムまたは水酸化アンモニウム溶液のような塩基性現像液を用いて可能であるように酸または保護された酸である。

30

【0076】

水性処理可能なフォトレジストが基材にコートされまたは別のやり方で塗布され、UV 光に像様露光される時、フォトレジスト組成物の現像は、バインダー材料が露光で少なくとも部分的に脱保護されてフォトレジスト（または他の光画像形成可能なコーティング組成物）を水性アルカリ現像液で処理可能にするのに十分な酸基（例えば、フルオロアルコール基）および / または保護された酸基を含有することを必要とするかもしれない。ポジティブ - ワーキング・フォトレジストのケースでは、フォトレジスト層は UV 放射線に露光された部分で現像中に除去されるが、非露光部分では実質的に影響を受けないであろう。ポジティブ - ワーキング・レジストの現像は典型的には、0.262 N 水酸化テトラメチルアンモニウムを含有する水溶液のような、水性アルカリシステムによる 25 で 2 分間以下の処理よりなる。ネガティブ - ワーキング・フォトレジストのケースでは、フォトレジスト層は UV 放射線に露光されていない部分で現像中に除去されるが、露光部分では実質的に影響を受けないであろう。ネガティブ - ワーキング・レジストの現像は典型的には、臨界流体または有機溶媒での処理よりなる。

40

【0077】

50

臨界流体は、本明細書で用いるところでは、その臨界温度近くまたはそれより高い温度に加熱され、かつ、その臨界圧力近くまたはそれより高い圧力に圧縮された物質である。本発明での臨界流体は、流体の臨界温度より15以上低い温度にあり、流体の臨界圧力より5気圧以上低い圧力にある。二酸化炭素を本発明で臨界流体に使用することができる。様々な有機溶媒もまた本発明で現像液として使用することができる。これらには、ハロゲン化溶媒および非ハロゲン化溶媒が含まれるが、それらに限定されない。ハロゲン化溶媒が好ましく、フッ素化溶媒がより好ましい。臨界流体は、1つまたは複数の化学化合物を含むことができる。

【0078】

(基材)

10

本発明で用いられる基材は例示的に、シリコン、酸化ケイ素、シリコンオキシナイトライド、窒化ケイ素、または半導体製造で使用される様々な他の材料であることができる。

【実施例】

【0079】

【表1】

化学薬品/モノマー

| | | |
|-------------------------------|---|----|
| 2, 3-NBFOHMA | 3-(2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-2-(2-メチルプロペノイル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン | |
| HADMA | ヒドロキシアダマンチルメタクリレート、イデミツ・ケミカル米国、ミネソタ州サウスフィールド (Idemitsu Chemical USA, Southfield, MI) | 20 |
| PGMEA | プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、アルドリッチ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) | |
| PinMAc | 2-プロペン酸、2-ヒドロキシ-1, 1, 2-トリメチルプロピルエステル [CAS 登録番号 97325-36-5] | |
| THF | テトラヒドロフラン、アルドリッチ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー | |
| ヴァゾ (Vazo) [®] 88 | 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル) [CAS 登録番号 2094-98-6] 本願特許出願人 | 30 |
| V601 | 2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、ワコー・ケミカルズ米国、バージニア州リッチモンド (Waco Chemicals USA, Richmond, VA) | |

【0080】

(実施例1)

(エキソ-2-(2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-3-ヒドロキシ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタンおよびエキソ-2-(2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エキソ-3-ヒドロキシ-ビスクロ[2.2.1]ヘプタンの製造。ジオールのジアステレオマー混合物を与える逐次付加法)

40

サーモウェル、オーバーヘッド攪拌機、セプタムおよびN₂注入口を備え付けた3首フラスコに、ノルカンファー(22.0g、200ミリモル)およびt-ブチルメチルエーテル(50mL)を装入した。溶液を-15に冷却し、カニューレによってヘキサフルオロブテンエポキシド(41g、228ミリモル)で、次に2/1のt-ブチルメチルエーテル/ヘプタン中のリチウムビス(トリメチルシリル)アミド(36.8g、220ミリモル)の溶液で温度を-15にコントロールするような速度で滴々処理した。混合物を-15で15分間攪拌し、次に0まで暖まるに任せて40分間攪拌した。混合物をさらに室温まで、次に発熱が起こるにつれて28.5まで暖めた。反応が室温に戻った

50

後、混合物を追加の 1.75 時間撹拌した。生じたヘミケタールのリチウム塩を、次の通り水素化ホウ素リチウムでの処理によって直接還元した。

【0081】

上の反応混合物を約 0℃ に冷却し、THF (10 mL) 中の水素化ホウ素リチウム (1.45 g、66.7 ミリモル) の溶液で滴々処理した。混合物を 0℃ で 30 時間撹拌し、次に室温までゆっくり暖まるに任せ、周囲温度で 16 時間撹拌した。混合物を 0℃ に冷却し、水 (5 mL) で滴々、次に 100 mL の 2 N HCl で滴々処理した。混合物を室温まで暖め、pH を追加の HCl の添加によって約 5 に調整した。有機層を分離し、乾燥し (Na₂SO₄、MgSO₄)、ストリップして 69 g の粗オイルを与えた。

【0082】

クーゲルロール (Kugelrohr) 蒸留は、80 ~ 105 (0.05 mm) で集められた 49.1 g の生成物を与えた。¹⁹F NMR 分析はジオールの異性体混合物 (異性体比 = 75 / 25) および約 95% 純度を示し、¹H NMR 分析は 3.8 (m, a = 0.7)、3.28 ~ 3.2 (m, a = 5.3) にシグナルを特徴付けた。蒸留した物質を熱ヘキサン (約 75 mL) から、時折のかき混ぜで -10℃ への徐冷を用いて結晶化させて第 1 クロップ、41.5 g を与えた。¹⁹F NMR (C₆D₆): 2 セットのカルテット、-74.83 および -79.10 (J = 9.8; a = 32.3)、ならびに -76.79 および -78.73 (J = 9.8; a = 100)。¹H NMR: 7.02 (s, a = 0.24)、5.35 (s, a = 0.76)、3.22 (m) および 3.17 (d, J = 6.6 Hz, 結合 a = 1.00; これらの 2 つのシグナルの比は 75 / 25 である)、2.1 ~ 0.52 (一連の m, 結合 a = 12.6); 3.22 および 3.17 のシグナルは C₂H₄OH に帰属され、低磁場シングレットはフルオロアルコール OH 基に帰属される。

【0083】

(実施例 2)

(エキソ - 3 - (2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよびエキソ - 3 - (2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エキソ - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの製造)

t - ブチルメチルエーテル (40 mL) 中のエキソ - 2 - (2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - 3 - ヒドロキシ - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン (11.68 g、40.0 ミリモル) の溶液を -15℃ に冷却し、-10℃ より下の温度を維持しながらテトラヒドロフラン (50 mL) 中のカリウム t - ブトキシド (9.42 g、80 ミリモル) の溶液で滴々処理した。混合物を -15℃ で 10 分間撹拌し、次にシリンジによってメタクリル酸無水物 (6.78 g、44 ミリモル) で滴々処理した。混合物を -15℃ で 1 時間撹拌し、次に 3 時間 0℃ に暖めた。反応を、20 mL の 2 N HCl の滴加によってクエンチした。ボトム層の pH を約 6 ~ 7 に調整し、層を分離した。有機層を t - ブチルメチルエーテルで希釈し、メタクリル酸を除去するために炭酸水素ナトリウムで 2 回、次に蒸留水で洗浄した。有機層を乾燥し、メトキシフェノール (30 mg) およびフェノチアジン (50 mg) を添加した。溶媒をストリップして 15 g の粗生成物を与え、それを、80 / 20 ヘキサン / t - ブチルメチルエーテルを使用して中性アルミナのカラム (4 インチ x 3 / 4 インチ) を通した。最初の 250 mL 溶出液の蒸発は 11.1 g の無色液体を与えた。フェノチアジン (50 mg) を安定剤として添加した。クーゲルロール蒸留は、9.54 g、73 ~ 78 / 0.03 mm を与えた。GC は 2 成分、8.18 および 8.26 分、面積比 = 30 / 70 を示し、¹⁹F NMR 分析 (C₆D₆): 2 異性体、-75.26 および -78.80 に等しい強度カルテットの大きい方 (70%)、-76.86 および -78.66 にカルテットの小さい方 (30%) と良く一致した。純度 > 98%。

【0084】

¹H NMR (C₆D₆) は、5.98 および 5.15 (m) に小さい方のビニルシグ

10

20

30

40

50

ナル、5.93および5.08 (m) に大きい方のビニルシグナル、5.25 に大きい方のOH、4.80 に小さい方のOH、4.45 (非分解のmのd, J = 7.3) に小さい方のCHO、3.85 (擬トリプレット) に大きい方のCHO、他のマルチプレット約2.25 ~ 0.70 で、2 異性体 (30 / 70) と一致するスペクトルを示した。

【0085】

(実施例3)

(ヘキサフルオロブテンエポキシドでのビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オンエノレートのその場合アルキル化：環状ヘミケタールの形成)

サーモウェル、オーバーヘッド攪拌機、セプタムおよび窒素雰囲気注入口を備え付けた3首フラスコに、ノルカンファー(14.9 g、135ミリモル)およびt-ブチルメチルエーテル(35 mL)を装入した。溶液を-15 に冷却し、HFIBO(28 g、154ミリモル)をカニユーレによって加えた。生じた溶液を、2/1のt-ブチルメチルエーテル/ヘプタン中のリチウムビス(トリメチルシリル)アミド(24.8 g、148.5ミリモル)の溶液で温度を-15 にコントロールするような速度で滴々処理した。混合物を-15 で15分間攪拌し、次に0 まで暖まるに任せて40分間攪拌した。混合物を室温まで暖め、2時間攪拌した。反応混合物を冷却し、水(5 mL)、引き続き75 mLの2 N HClの添加によってクエンチした。追加のHClを加えてpHを約3.5に下げた。層を分離し、有機相を乾燥し(Na_2SO_4 、 MgSO_4)、濾過し、ストリップした。小容量のヘキサンを加え、減圧下に蒸発させて34.31 g (87.5%)の白色固体を与えた。 ^{19}F NMRは-75.62、-75.82に A_3B_3 パターン(約90%)および-76.6、-79.0に別の A_3X_3 セット(約10%)を示した。小さい方のセットのシグナルは、開環した、すなわちケトン形によると考えられる。ヘキサン(60 mL、種晶を入れ、次に冷却した)からの再結晶は27.3 g (70%)の白色固体、mp = 75 ~ 82 を与えた。単結晶X線構造分析は、新しい炭素-炭素結合が二環式構造のエキソ面に形成されたことを実証した。

【0086】

(実施例4)

(エキソ-2-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-3-ヒドロキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの製造)

(ノルカンファー/HFIBO付加体-プロトン化形の水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム還元)

実施例3で上に記載したようにビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オンとヘキサフルオロブテンエポキシドとから製造した環状ヘミケタールを本実施例のために使用した。t-ブチルメチルエーテル(150 mL)中の環状ヘミケタール(21.8 g、75.3ミリモル)の溶液を0 に冷却し、トルエン中の水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウムの溶液(24.6 gの65%溶液)を40分間にわたって滴々処理した。ガス発生が直ちに起こった。生じた混合物を0 で0.5時間攪拌し、次に室温まで暖め、2時間攪拌した。冷却した反応混合物を、水(7.5 mL)および120 mLの3 N HClの添加によってクエンチした。層を分離し、水相をt-ブチルメチルエーテル(80 mL)で1回抽出した。組み合わせた有機層を飽和塩化ナトリウムで洗浄し、乾燥し、ストリップして23.4 gの固体を与えた。クーゲルロール蒸留は21.56 g (98%)の白色固体(bp 74 ~ 89 °C / 0.06 mm)を与えた。

【0087】

^{19}F NMR (C_6D_6) は-76.78および-78.72に生成物カルテットを示し、少量の出発原料(-75.6および-75.8)もまた存在した。立体選択性は99%と推定された。

【0088】

(実施例5)

(2,3-NBFOHMA/PinMACのコポリマー)

還流冷却器および開始前に反応混合物を脱ガスするための真空へのアダプター付き窒素

10

20

30

40

50

ガス注入口、サーモウェル、ならびに攪拌棒を備え付けた3首フラスコに、分岐トリチオカーボネートRAFT剤、 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2H$ (FW = 403.66; 464 mg = 1.15ミリモル)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(20 mL)、実施例2(上記)に記載したように製造したジアステロマーモノマー混合物、PinMac (FW = 186; 重量 = 1.64 g、8.82ミリモル)、およびヴァゾ(登録商標)88(38 mg、0.15ミリモル)を装入した。反応混合物を水中で冷却し、数回の減圧/窒素充填サイクルをシステムにかけた。温度を0.5時間間隔にわたって90℃まで上げた。温度を90℃に23時間維持した。

【0089】

反応液を室温に冷却し、速やかに攪拌しながら滴々ヘキサン(350 mL)に加えた。沈澱したポリマーを濾過によって集めた。生成物を風乾し、次に真空オーブン(60℃、 N_2 パージ、18時間)中で乾燥して9.91 g(88.6%)を与えた。 1H NMR (THF-d8): 6.9~6.1 (bd シングレット, 6.7および6.4に最大で; 結合 $a = 1.00$; 約30/70比)、4.7~4.15 (bd m, $a = 1.02$)、2.7~0.85 (bd m's, 溶媒ピークによってあいまいな積分; 1.55および1.25にジェミナル CH_3 基シグナル。 ^{19}F NMR (THF-d8): -78.40および-80.21に等しい強度bd シングレット。

【0090】

最終生成物のサイズ排除クロマトグラフィ(THF、RI検出器、ポリスチレン標準)分析は $M_n = 6520$ 、 $M_w = 7690$ および $M_w / M_n = 1.18$ を与えた。

【0091】

TGA (N_2 、80℃でサンプルを再乾燥後): 201℃で10%減量。

【0092】

(実施例6)

次の溶液を調製し、一晚磁気攪拌した。

【0093】

【表2】

| 成分 | 重量(gm) |
|--|--------|
| 実施例5の2,3-NBFOHMA/PinMac ポリマー | 2.352 |
| 2-ヘプタノン | 16.064 |
| 次の通り調製した2-ヘプタノン中の乳酸テトラブチルアンモニウムの溶液: 2.5gの水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液(40%、アルドリッチ)を97.5g乳酸エチル(アルドリッチ)に溶解し、この溶液の8.5gを後で8.5gの2-ヘプタノンに溶解した | 0.88 |
| 0.45 μ m PTFEシリンジフィルターを通して濾過した、2-ヘプタノンに溶解したトリフェニルスルホニウムノナプレート6.82%(重量)溶液 | 0.704 |

【0094】

シリコンウェハーを、YES-3蒸気プライムオーブンをういてHMDS(ヘキサメチルジシラザン)プライマー層を塗布することによって製造した。アーチ・ケミカル社(Arch Chemical Co.)製の100%HMDS接着促進剤を使用した。オーブンを、150~300℃で160秒間プライムを与えるようにプログラムした。

【0095】

サンプルを、ブルーアー・サイエンス社(Brewer Science Inc.)モデル-100CB連結スピンコーター/ホットプレートを用いて4インチ直径タイプ「

P₁、〈100〉配向、シリコンウェハー上にスピンコートした。コーティングを作るために、2 ml の上記溶液を、0.45 μm の PTFE シリンジフィルターを通して濾過した後に溶着し、2500 rpm で 60 秒間回転させ、次に 150 で 60 秒間ベーキングした。

【0096】

248 nm 画像形成を、248 nm でエネルギーの約 30% を通す 248 nm 干渉フィルターを通してオリエル (ORIEL) モデル - 82421 ソーラー・シミュレーター (1000 ワット) からのブロードバンド UV 光を通過させることによって得られた光にコートされたウェハーを露光することによって成し遂げた。露光時間は 30 秒であり、45 mJ/cm² の非減衰線量を提供した。マスクを様々なニュートラル光学密度の 18 の位置で使用するによって、多種多様な露光線量を発生させた。露光後に露光されたウェハーを 150 で 60 秒間ベーキングした。

10

【0097】

現像を、リソテックジャパン株式会社レジスト現像分析器 (Resist Development Analyzer) (モデル 790) で行った。ウェハーを水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (シップレイ (Shipley) LDD-026 W、2.38% TMAH 溶液) 中で 60 秒間現像した。

【0098】

本試験は、約 9.7 mJ/cm² のクリアリング線量でポジティブ画像を生み出した。

【0099】

20

(実施例 7)

(ノルカンファー / HFIBO 付加体の製造)

サーモウェル、オーバーヘッド攪拌機、セプタムおよび N₂ 注入口を備え付けた 3 首フラスコに、ノルカンファー (74.5 g、0.675 モル)、t-ブチルメチルエーテル (175 mL)、ヘキサフルオロ-2-ブテンエポキシド (140 g、0.77 モル) をカニューレによって装入し、-15 に冷却した。本混合物を、t-ブチルメチルエーテル (350 mL) 中のリチウムビス(トリメチルシリル)アミド (124 g、0.743 モル) の溶液で温度を -15 にコントロールするような速度で滴々処理した。混合物を -15 で 30 分間、0 で 40 分間、そして室温で追加の 1 時間攪拌した。反応混合物を 0 に冷却し、水 (5 mL) および 4 N HCl (200 mL) の添加によってクエンチした。追加の HCl を加えて水層の pH を約 3.5 に下げた。層を分離し、有機相を食塩溶液で洗浄し、乾燥し (Na₂SO₄、MgSO₄)、濾過し、そしてストリップして 176.5 g (90%) の白色固体を与えた。

30

【0100】

¹⁹F は、-75.62、-75.82 に A₃B₃ (約 90%) および -76.6、-79.0 に別の A₃X₃ セット (約 10%) を示した。小さい方のセットのシグナルは、開環した、すなわちケトン形によると考えられる。

【0101】

熱ヘキサン (300 mL、種晶を入れ、0) からの再結晶は 152.1 g (78%) の白色固体を与えた。濾液をさらに処理してわずかにより低い純度の第 2 クロップ、11.9 g を与えた。

40

【0102】

(実施例 8)

(エキソ-2-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-3-ヒドロキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの製造)

t-ブチルメチルエーテル (1000 mL) 中のノルカンファー / HFIBO 付加体 (146.3 g、0.505 モル) の溶液を -5 に冷却し、温度を -5 ~ 0 にコントロールして、トルエン中の水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム (112.2 g、0.56 モル) の溶液で滴々処理した。混合物を 0 で 2 時間攪拌し、次に室温まで暖め、2 時間攪拌した。混合物を冷却し、水 (25 mL; H₂ が発生した) お

50

よび 700 mL の 3 N HCl のゆっくりした添加によってクエンチした。層を分離し、水相を t - ブチルメチルエーテル (500 mL) で 1 回抽出した。組み合わせた有機層を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥し、ストリップして白色固体、145.3 g (95 % と推定される収率) を与えた。

【 0 1 0 3 】

ヘキサン (約 300 mL) を加え、生成物を高温で溶解した。結晶化 (室温) はクロップ 1、129.3 g、mp = 77 ~ 80 を与えた。¹⁹F NMR (C₆D₆) は、約 - 75 および - 79 の残留シグナルに基づいて、99.8 % と推定される高い異性体純度を示した。

【 0 1 0 4 】

(実施例 9)

(エステル交換によるエキソ - 3 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの製造)

エキソ - 2 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 3 - ヒドロキシ - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン (14.6 g、50 ミリモル) およびメタクリル酸メチル (50 mL、0.50 モル) の溶液を、フェノチアジン (15 mg) およびチタン 2 - エチル - ヘキソキシド (0.85 g、1.5 ミリモル) で処理した。反応容器に、メタノール / メタクリル酸メチル共沸混合物を除去できるように蒸留ヘッドを備え付けた。混合物を油浴中で 100 ~ 110 に加熱した。5 時間およびより低い沸点留分 (7 g) の除去後に、¹⁹F NMR 分析は、出発ジオールの 95 % より大きい転化率およびシグナル強度の約 95 % を構成する単一主生成物の生成を示した。

【 0 1 0 5 】

ヘキサンを加えて少量のポリマーを沈澱させた。液相を濾過後に集め、固体を追加のヘキサンで洗浄した。組み合わせた濾液を蒸発させて 17.41 g の残渣を与え、それは結晶化した。固体を冷 (- 20) ヘキサンで 2 回洗浄し、次にヘキサンから再結晶して非常に良好な切子面の結晶、10.48 g (クロップ 1)、mp 46 ~ 47 を与えた。第 2 クロップ、95 % と推定される純度の 2.50 g を、クロップ 1 からデカンテーションした液体をより低い温度 (約 - 50) に冷却することによって得た。¹⁹F NMR 分析 (クロップ 1、C₆D₆) : - 75.39 および - 78.92 に等しい強度カルテット (純度 > 99.5 %)。¹H NMR (クロップ 1、C₆D₆) : 5.93 (非分解の m, a = 0.99, ビニル)、5.23 (s, a = 0.99, OH)、5.07 (カルテットの d, a = 1.00, ビニル)、3.84 (m, a = 1.00)、2.22 (AB パターンの低磁場部分, J_{AB} = 15.6 Hz, a = 1.00)、2.01 (m, a = 0.99)、1.92 (dd, J = 15.6, 6.08, a = 1.00)、1.85 (m, a = 1.00)、1.72 ~ 1.63 (m) および 1.58 (s, a = 5.04)、1.36 ~ 1.25 (m, a = 1.01)、1.17 ~ 1.02 (m, a = 2.01)、0.86 および 0.82 (追加カップリングの AB パターン, a = 2.08)。

【 0 1 0 6 】

(実施例 10)

(2 , 3 - NBF₃OHMA / MAMA / PinMac のターポリマー)

還流冷却器および開始前に反応混合物を脱ガスするための真空へのアダプター付き窒素ガス注入口、サーモウェル、ならびに攪拌棒を備え付けた 3 首フラスコに、トリチオカーボネート RAFT 剤 C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂CH₃ (0.259 g、0.619 ミリモル) ; 2,3 - NBF₃OHMA (2.10 g、5.83 ミリモル)、メチルアダマンチルメタクリレート (MAMA、2.47 g、10.5 ミリモル)、および PinMac (0.10 g、0.54 ミリモル) よりなるモノマー装入材料 ; メチルエチルケトン (10 mL)、ならびにヴァゾ (登録商標) 88 (45 mg、0.19 ミリモル) を装入した。反応器を窒素で満たし、あと 2 回の排気 / 充填サイクルを行った。温度を 1.0 時間間隔にわたって 83.4 まで直線的に上げた。モノ

10

20

30

40

50

マーフィード溶液を、3時間間隔にわたってメチルエチルケトン(15 mL)中の2,3-NBFOHMA(8.38 g、23.3ミリモル)およびPinMac(0.38 g、2.04ミリモル)を使用して次に開始した。反応を83.4~81.6に19時間維持した。
【0107】

冷却した反応混合物をヘプタン(400 mL)に加えて10.70 gの固体ポリマーを与えた。THF/ヘプタンを使用する第2の沈澱は、オープン乾燥後に9.58 gを与えた。SEC分析は $M_w = 14,600$ 、 $M_n = 11,900$ 、 $M_w/M_n = 1.23$ を示した。 ^{13}C NMRは、2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac = 75.4/18.4/6.2を示した。MDS Cは161.5に T_g を示した。

【0108】

10

(実施例11)

(2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMAのターポリマー)

還流冷却器および開始前に反応混合物を脱ガスするための真空へのアダプター付き窒素ガス注入口、サーモウェル、ならびに攪拌棒を備え付けた3首フラスコに、トリチオカーボネートRAFT剤 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.920 g、2.20ミリモル)；2,3-NBFOHMA(2.16 g、6.0ミリモル)、MAMA(8.25 g、35.2ミリモル)、HADMA(1.42 g、6.0ミリモル)よりなるモノマー装入材料；メチルエチルケトン(10 mL)、およびV601(164 mg、0.7ミリモル)を装入した。反応器を窒素でフラッシュし、あと2回の排気/充填サイクルを行った。温度を1.0時間間隔にわたって67まで上げた。2,3-NBFOHMA(8.64 g)、MAMA(2.06 g)、HADMA(5.67 g)およびメチルエチルケトン(22 mL)よりなるモノマー溶液を3時間間隔にわたってフィードした。反応を67に22.3時間維持した。アリコートサンプルを、残留モノマー含有率とポリマー組成および分布とを測定するために間を置いて採取した。

20

【0109】

【表3】

| サンプル# | 経過時間 | 残留モノマー比 N/M/H | モノマー転化率 N/M/H (%) | 計算された ポリマー組成 (累積) | 累積モノマー フィード N/M/H |
|-------|--------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 11-0 | t=0 | 12.7/74.6/12.7 | | | |
| 11-1 | 1.0hr | NA | NA | NA | 14/38.1/14 |
| 11-2 | 2.0hr | 26.5/44.9/28.6 | 9.0/17.2/1.7 | 21.0/74.9/4.0 | 22/41/22 |
| 11-3 | 3.5hr | 29.9/39.6/30.4 | 13.1/21.6/11.7 | 23.2/56.2/20.6 | 30/44/30 |
| 11-4 | 5.0hr | 29.9/41.4/28.7 | 37.0/40.7/39.7 | 27.1/43.8/29.1 | 30/44/30 |
| 11-5 | 22.3hr | 24.8/60.2/14.9 | 97.5/95.9/98.5 | 29.0/41.8/29.3 | 30/44/30 |

30

NA=利用できない

【0110】

40

混合物を冷却し、18 mLのメチルエチルケトンで希釈し、ヘプタン(1000 mL)に加えた。生じた固体をTHF(40 mL)に溶解し、ヘプタン(1000 mL)で沈澱させた。濾過、乾燥、および48時間の真空オープン乾燥(56、 N_2 フィード)は24.85 gの固体(85%)を与えた。

【0111】

組み合わせた ^{13}C NMRおよび ^1H NMR分析は、平均組成を2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA/MAA = 30%/36%/30%/4%と示唆した。SEC分析は $M_w = 11,800$ 、 $M_n = 8,770$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ を示した。UV分析(THF、1.00 g/リットル)は $A_{311.5} = 0.752$ を示した。MDS C: 168に弱い T_g 。

50

TGA : 約 170 で減量の開始。

【0112】

(実施例12)

(2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMAのターポリマー)

還流冷却器および開始前に反応混合物を脱ガスするための真空へのアダプター付き窒素ガス注入口、サーモウェル、ならびに攪拌棒を備え付けた3首フラスコに、トリチオカーボネートRAFT剤 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (0.920g、2.20ミリモル)；2,3-NBFOHMA (10.80g、30ミリモル)、MAMA (9.84g、42ミリモル)、およびHADMA (7.09g、30ミリモル)よりなるモノマー混合物；メチルエチルケトン (32mL)、V601 (164mg、0.7ミリモル)、ならびに $NaHCO_3$ (0.145g)を装入した。反応器を窒素で満たし、あと2回の排気/充填サイクルを行った。温度を1.0時間間隔にわたって67まで(段階的な、しかしおおそ直線的な昇温で)上げた。反応を67に20時間維持した。アリコートを経時的に採取した。

【0113】

【表4】

| サンプル# | 経過時間 | 残留モノマー比 N/M/H | モノマー転化率 N/M/H | 計算された ポリマー組成 (累積) |
|-------|--------|------------------|------------------|-------------------------|
| 12-1 | 2.0hr | 29.7/43.7/26.6 | 45.1/42.4/50.7 | 29.0/38.3/32.7 |
| 12-2 | 3.0hr | 29.8/45.5/24.7 | 64.5/61.3/70.6 | 29.2/38.9/31.9 |
| 12-3 | 5.0hr | 28.8/51.8/19.5 | 85.7/81.6/90.3 | 29.5/39.4/31.1 |
| 12-4 | 20.0hr | 22.8/64.7/12.4 | 96.3/92.5/98.0 | 29.7/40.0/30.2 |

【0114】

反応混合物を50mLのMEKで希釈し、 N_2 圧力下で5ミクロン膜を通して濾過した。ヘプタン(1000mL)での沈殿は一樣な固体を与え、それを濾過し、風乾して23.9gの固体を与えた。真空乾燥は23.2gを与えた。 1H NMRは、何の検出可能なモノマーも、何のメタクリル酸機能も示さなかった。

MDS C : Tg 約 178。

【0115】

【表5】

SEC 分析

| サンプル | M_w | M_n | 多分散性 |
|------|--------|-------|------|
| 12-1 | 6,540 | 5,320 | 1.23 |
| 12-2 | 8,260 | 6,910 | 1.20 |
| 12-3 | 9,990 | 8,260 | 1.21 |
| 12-4 | 11,000 | 9,200 | 1.20 |
| 沈殿 | 11,000 | 9,230 | 1.19 |

UV分析: THF, 1.00g/リットル; $A_{311.5}=0.724$

^{13}C NMR 分析は、2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA=28.8/39.5/31.6を示した

【0116】

(実施例13)

(2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMAのテトラポリマー)

還流冷却器および開始前に反応混合物を脱ガスするための真空へのアダプター付き窒素

ガス注入口、サーモウェル、ならびに攪拌棒を備え付けた 3 首フラスコに、トリチオカーボネート R A F T 剤 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (0.748 g、1.79 ミリモル)；2, 3 - N B F O H M A (10.24 g、28.46 ミリモル)、M A M A (2.86 g、12.2 ミリモル)、P i n M a c (2.27 g、12.2 ミリモル)、および H A D M A (6.72 g、28.46 ミリモル)よりなるモノマー装入材料；メチルエチルケトン (26 mL)、V 6 0 1 (133 mg、0.57 ミリモル)、および $NaHCO_3$ (0.118 g) を装入した。反応器を窒素で満たし、あと 2 回の排気 / 充填サイクルを行った。温度を 1.0 時間間隔にわたって 67 まで上げた。反応を 67 に 21.4 時間維持した。アリコートを経時的に採取して残留モノマー含有率およびポリマー組成を分析した。

10

【 0 1 1 7 】

【 表 6 】

| サンプル# | 経過時間 | 残留モノマー比 N/M/P/H | モノマー転化率 N/M/P/H | 計算された ポリマー組成 (累積) |
|-------|--------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 13-1 | 1.0hr | 35.2/15.0/14.5/35.3 | 5.1/5.7/8.2/4.8 | 32.3/15.5/22.1/30.1 |
| 13-2 | 2.0hr | 36.4/16.0/15.1/32.4 | 38.8/37.2/40.7/45.5 | 32.9/13.6/14.9/38.6 |
| 13-3 | 3.0hr | 38.6/17.4/15.9/28.2 | 75.3/74.1/76.3/81.9 | 33.9/14.3/14.8/37.0 |
| 13-4 | 5.0hr | 40.3/21.2/16.7/21.8 | 93.1/91.6/93.4/96.3 | 34.6/14.6/14.9/35.8 |
| 13-5 | 21.4hr | 27.6/43.9/18.3/10.1 | 99.4/97.8/99.1/99.8 | 35.1/14.7/15.0/35.2 |

20

【 0 1 1 8 】

混合物を 45 mL の M E K で希釈し、ガラス繊維紙を通して濾過し、ヘプタン (1400 mL) 中で沈澱させて一様な固体を与え、それを濾過し、風乾して 22.67 g の固体を与えた。生成物を 2 日間オープン乾燥して (56 / N_2 パージしながら減圧) 20.98 g (理論の 91.9%) を与えた。 1H N M R は何の検出可能なモノマーも、何のメタクリル酸も示さなかった。

M D S C : T_g 約 175 。

30

【 0 1 1 9 】

【 表 7 】

SEC 分析

| サンプル# | M_w | M_n | 多分散性 |
|-------|--------|-------|------|
| 13-1 | 3,250 | 2,480 | 1.31 |
| 13-2 | 6,320 | 5,060 | 1.25 |
| 13-3 | 9,250 | 7,830 | 1.18 |
| 13-4 | 10,800 | 9,250 | 1.17 |
| 13-5 | 11,500 | 9,830 | 1.17 |
| 沈殿 | 11,600 | 9,840 | 1.18 |

40

UV分析: THF, 1.00g/リットル; $A_{311.0}=0.656$

^{13}C NMR は、2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA =37.3/13.6/12.4/36.7

と一致した

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PC17US2004/031242 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/004 C08F20/10 C08F20/22 C08F2/38 C09D133/14 C07C35/29 C07C69/54 | | |
| 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) IPC 7 G03F C08F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 03/075094 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; FEIRING, ANDREW, EDWARD; SCHADT,) 12 September 2003 (2003-09-12) claims; examples page 1, lines 10-19 page 8, lines 11-19 | 1-14 |
| X | WO 03/077029 A1 (SHIPLEY COMPANY, LLC) 18 September 2003 (2003-09-18) examples 2,5 page 1, lines 6-11 page 12, lines 6-9 page 15, line 12 - page 16, line 15 ----- -/-- | 1-14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. "B" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 3 February 2005 | | Date of mailing of the international search report 11/02/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Simmerl, R |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/031242

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 1 103 856 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 30 May 2001 (2001-05-30) claims; examples page 3, line 19 - page 4, line 6 page 4, line 40 - page 5, line 23 ----- | 1-14 |
| X | US 6 441 115 B1 (CHANG SHANG-WERN ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) claims ----- | 1-14 |
| X | WO 99/31144 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUS) 24 June 1999 (1999-06-24) claims 1,9,18 page 20, line 8 - page 21, line 7 ----- | 1-6,11, 12,15-20 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l Application No
 PC1/US2004/031242

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03075094 | A1 | 12-09-2003 | AU 2003213568 A1 | 16-09-2003 |
| | | | EP 1347334 A1 | 24-09-2003 |
| | | | EP 1481285 A1 | 01-12-2004 |
| | | | JP 2004038141 A | 05-02-2004 |
| | | | US 2003228474 A1 | 11-12-2003 |
| | | | US 2005020793 A1 | 27-01-2005 |
| WO 03077029 | A1 | 18-09-2003 | EP 1481282 A1 | 01-12-2004 |
| | | | US 2003235785 A1 | 25-12-2003 |
| EP 1103856 | A | 30-05-2001 | JP 2001154362 A | 08-06-2001 |
| | | | EP 1103856 A1 | 30-05-2001 |
| | | | TW 563000 B | 21-11-2003 |
| | | | US 6723485 B1 | 20-04-2004 |
| US 6441115 | B1 | 27-08-2002 | NONE | |
| WO 9931144 | A | 24-06-1999 | AU 1911399 A | 05-07-1999 |
| | | | BR 9815179 A | 10-10-2000 |
| | | | CA 2309279 A1 | 24-06-1999 |
| | | | EP 1054906 A1 | 29-11-2000 |
| | | | JP 2002508409 T | 19-03-2002 |
| | | | NZ 505654 A | 28-03-2002 |
| | | | TW 512153 B | 01-12-2002 |
| | | | WO 9931144 A1 | 24-06-1999 |
| | | | US 6642318 B1 | 04-11-2003 |
| | | | US 2004024132 A1 | 05-02-2004 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72)発明者 ウィリアム ブラウン ファーナム

アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン デュウベリー ドライブ 1 2 3

(72)発明者 マイケル フライド

アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 ペンシルベニア州 フィラデルフィア サウス ローレンス コート 3 1 7

(72)発明者 フランク レオナルド シャット ザ サード

アメリカ合衆国 1 9 8 0 6 デラウェア州 ウィルミントン デラウェア アベニュー 2 4 0 7

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BG00 BJ10

CB08 CB14 CB41 CB45 CB56 FA17

4J011 NA26 NB04 NC07

4J100 AL08P AL08Q BA03P BA03Q BA05P BA11P BB18Q BC03P BC07P BC08Q

BC09P BC53P CA04 DA04 FA04 JA38