

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



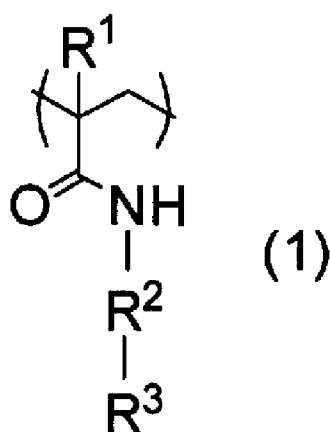
(10) 国際公開番号
WO 2012/105648 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052397
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)
- (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 2011-022822 2011 年 2 月 4 日(04.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 臼井 友輝 (USUI, Yuki) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 木村 茂雄 (KIMURA, Shi-geo) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING NON-PHOTOSENSITIVE RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: 非感光性レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel composition for forming a non- photosensitive resist underlayer film. [Solution] A composition for forming a non-photosensitive resist underlayer film, which comprises a polymer having a structural unit represented by formula (1) (wherein R¹ represents a hydrogen atom, or a methyl group; R² represents an alkylene group having 1 to 3 carbon atoms, or a phenylene group which may have a substituent; and R³ represents a hydroxy group, or a carboxyl group), a compound having at least two substituents independently selected from the group consisting of a block isocyanate group, a methylol group and an alkoxymethyl group having 1 to 5 carbon atoms, and a solvent.

(57) 要約: 【課題】新規な非感光性レジスト下層膜形成組成物を提供する。【解決手段】下記式(1): (式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素原子数1乃至3のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を表し、R³はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表す。)で表される構造単位を有するポリマー、ブロックイソシアネート基、メチロール基及び炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基からなる群から選択される置換基を少なくとも2つ有する化合物、及び溶剤を含む、非感光性レジスト下層膜形成組成物。



WO 2012/105648 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：非感光性レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ現像性に優れ、上層に形成されるレジストパターンの断面形状が概略矩形状となる、非感光性レジスト下層膜を形成するための組成物、及び当該組成物から形成されたレジスト下層膜を用いるレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置製造におけるイオン注入工程として、レジストパターンをマスクとして半導体基板に、 n 型又は p 型の導電型を付与する不純物イオンを導入する工程が採用される場合がある。そして、その工程では、基板表面に損傷を与えることを避けるため、レジストのパターン形成の際にドライエッチングをおこなうことは望ましくない。そのため、イオン注入工程のためのレジストパターンの形成においては、レジストの下層にドライエッチングによる除去を必要とする反射防止膜を使用することができなかった。しかしながら近年の微細化に伴い、イオン注入工程で用いられるレジストにも微細なパターンが必要とされ始め、レジスト下層の反射防止膜（レジスト下層膜）が必要となってきた。

[0003] このような背景から、レジストの現像に使用されるアルカリ現像液に溶解し、レジストと同時に現像除去することができるレジスト下層膜の開発が望まれていた。例えば、特許文献1及び特許文献2には、レジストと同時に現像除去することができる反射防止膜を形成するための組成物について記載されている。この組成物は、ポリアミド酸、及び架橋剤として少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物を含有するものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2006／027950号パンフレット

特許文献2：国際公開第2005/022261号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

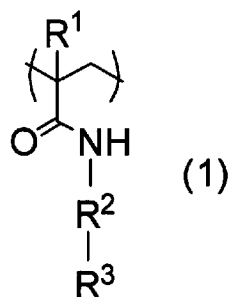
[0005] 従来の、アルカリ現像液に溶解する非感光性レジスト下層膜は、当該レジスト下層膜上に形成するレジストパターンの断面形状を矩形状にすることが困難であった。本発明は、露光後にレジスト膜をアルカリ現像する際に、共にアルカリ現像されるレジスト下層膜を形成するための非感光性レジスト下層膜形成組成物であって、所望の断面形状を有するレジストパターンを形成できる、ポリマー、架橋剤、溶剤及びその他の任意成分からなる組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、アミド構造を含むアクリルポリマーに、特定の置換基を少なくとも2つ有する化合物が添加されたことにより、当該組成物から形成されるレジスト下層膜上に、断面形状が概略矩形状のレジストパターンを形成できることを見出したことに基づく。

[0007] すなわち、本発明の第1態様は、下記式(1)：

[化1]

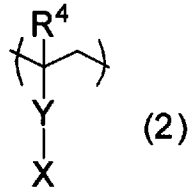


(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素原子数1乃至3のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を表し、R³はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表す。)で表される構造単位を有するポリマー、ブロックイソシアネート基、メチロール基及び炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基からなる群から選択される置換基を少なくとも2つ有する化合物、

及び溶剤を含む、非感光性レジスト下層膜形成組成物である。

また本発明の第2態様は、前記式(1)で表される構造単位以外の構造単位として、下記式(2)：

[化2]



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 Y は $-C(=O)-NH-$ 基又は $-C(=O)-O-$ 基を表し、 X はラクトン環を含む基、アダマンタン環を含む基又はベンゼン環を含む基を表し、前記 Y で表される連結基の炭素原子は前記ポリマーの主鎖と結合し、前記 Y が $-C(=O)-NH-$ 基を表し前記 X がベンゼン環を含む基を表す場合、当該基としてヒドロキシ基又はカルボキシル基で置換されたフェニレン基は除く。)

で表される構造単位をさらに有する、第1態様に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物である。

本発明の第3態様は、前記置換基を少なくとも2つ有する化合物は前記ポリマーに対して1質量%乃至40質量%含まれる、第1態様又は第2態様に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物である。

本発明の第4態様は、架橋触媒をさらに含む、第1態様乃至第3態様のいずれかに記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物である。

さらに本発明の第5態様は、さらに界面活性剤を含む、第1態様乃至第4態様のいずれかに記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物である。

発明の効果

- [0008] 本発明の組成物を用いることによって以下の効果を得ることができる：
- 1) 形成されるレジスト下層膜はレジスト溶剤に対する耐性を有するため、上層に形成されるレジスト膜とのインターミキシングが生じることがない、
 - 2) 形成されるレジスト下層膜はアルカリ現像液への溶解性を有するため、前

記レジスト膜と共に現像除去することができる、3) レジスト下層膜上のレジストパターン形成後の断面形状を概略矩形状とすることができる、4) 形成されるレジスト下層膜はドライエッチングを行うことなく除去可能であるため、イオン注入工程など、ドライエッチングによる基板表面の損傷に敏感な工程を含む半導体素子の製造に適用できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1で調製されたレジスト下層膜形成組成物を用いて得られたフォトリソパターン形状を示す断面SEM像である。

[図2]実施例3で調製されたレジスト下層膜形成組成物を用いて得られたフォトリソパターン形状を示す断面SEM像である。

[図3]比較例3で調製されたレジスト下層膜形成組成物を用いて得られたフォトリソパターン形状を示す断面SEM像である。

発明を実施するための形態

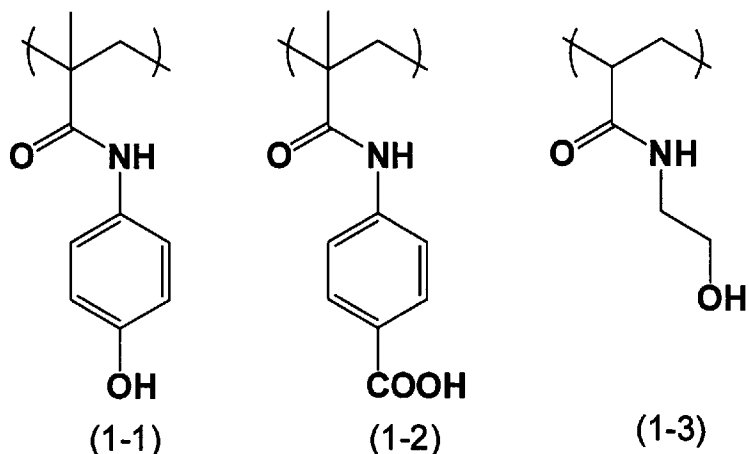
[0010] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物を構成するポリマーは、前記式(1)で表される構造単位を有する。

前記式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素原子数1乃至3のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を表し、 R^3 はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表す。

上記炭素原子数1乃至3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられ、置換基を有してもよいフェニレン基における置換基としては、例えばアルキル基、ハロゲン基が挙げられる。

[0011] 前記式(1)で表される構造単位の一例として、下記式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)に具体例を示す。なお、前記ポリマーにおいて、前記式(1)で表される構造単位として、式(1)で表される1種の構造単位のみを単独で含んでもよく、或いは式(1)で表される2種以上の複数の構造単位を含んでもよい。

[化3]



[0012] 前記ポリマーの重量平均分子量は、例えば1,000乃至200,000、好ましくは3,000乃至200,000である。このポリマーの重量平均分子量が1,000より小さいと、溶剤耐性が不十分になる場合がある。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。

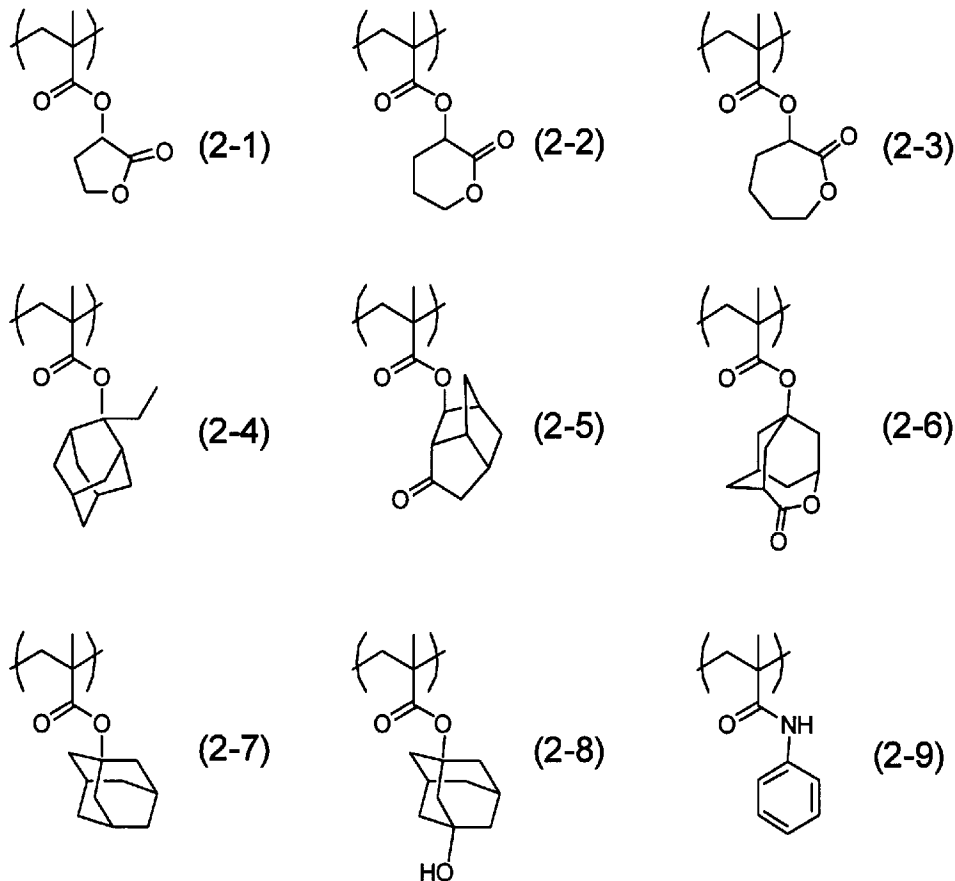
[0013] 前記ポリマーは、前記式（2）で表される構造単位をさらに有する共重合体でもよい。

前記式（2）において、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、Yは—C(=O)—NH—基又は—C(=O)—O—基を表し、Xはラクトン環を含む基、アダマンタン環を含む基又はベンゼン環を含む基を表す。Xがラクトン環を含む基又はアダマンタン環を含む基を表す場合、前記ラクトン環及びアダマンタン環はヒドロキシ基、カルボキシル基などの置換基を有してもよい。但し、Yが—C(=O)—NH—基を表しXがベンゼン環を含む基を表す場合、当該ベンゼン環を含む基としてヒドロキシ基又はカルボキシル基で置換されたフェニレン基は除くものとする。

上記ラクトン環は、γ-ブチロラク톤のような5員環に限らず、δ-バレロラク톤のような6員環、ε-カプロラク톤のような7員環でもよい。前記ラクトン環は、ビスクロ環又は多環（例えば、トリシクロ環）の一部を構成していても、他の環と結合していてもよい。

当該式（２）で表される構造単位の一例として、下記式（２－１）乃至式（２－９）に具体例を示す。なお、前記式（２）で表される構造単位として、式（２）で表される１種の構造単位のみを単独で含んでもよく、或いは式（２）で表される２種以上の複数の構造単位を含んでもよい。

[化４]



[0014] 前記ポリマーにおいて、前記式（２）で表される構造単位をさらに有する場合、前記式（１）で表される構造単位と式（２）で表される構造単位の割合は、モル比で９９：１乃至４０：６０である。

前記式（２）で表される構造単位をさらに有することにより、例えば、レジスト下層膜の現像速度の調整、及び基板又は上層膜との親和性の調整を行うことが可能となる。

[0015] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物を構成する、前記置換基を少なくとも２つ有する化合物は、架橋剤としてはたらき、その含有量は、前記ポリマーに対し例えば１質量％乃至４０質量％、好ましくは１０質量％乃至

30質量%である。

前記置換基を少なくとも2つ有する化合物は、例えば、前述のブロックイソシアネート基、メチロール基及び炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基からなる群から選択される置換基を有するがエポキシ基を有さない、含窒素化合物又はアリール基を少なくとも1つ有する化合物である。前記アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

なお本明細書において、置換基を少なくとも2つ有するとは、化合物中にブロックイソシアネート基、メチロール基、又は炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基のそれぞれを単独でまたは2種以上の置換基を組み合わせ、2つ以上を含む化合物を指す。

[0016] 前記置換基を少なくとも2つ有する化合物が、置換基としてブロックイソシアネート基を少なくとも2つ有する場合、その具体例としては、例えばタケネート〔登録商標〕B-830、同B-870N（三井化学（株）製）、VESTANAT〔登録商標〕B1358/100（エボニック デグサ社製）が挙げられる。

[0017] 前記ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基（ $-N=C=O$ ）が適当な保護基によりブロックされた化合物である。ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N, N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のフェノール類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類、ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類が挙げられる。

[0018] 前記置換基を少なくとも2つ有する化合物が、置換基としてメチロール基

又は炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基を少なくとも2つ有する場合、その具体例としては、例えばニカラック〔登録商標〕MX-280、同MX-270、同MX-290（（株）三和ケミカル製）、CYMEL〔登録商標〕303、同1123、POWDERLINK〔登録商標〕1174（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）、TML-BPA-MF、TML-BPAF-MF（以上、本州化学工業（株）製）が挙げられる。

[0019] 前記置換基を少なくとも2つ有する化合物は、2種以上の化合物からなる混合物であってもよく、当該化合物が自己縮合してなるオリゴマーを含む混合物であってもよい。

[0020] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、架橋反応を促進する架橋触媒を任意成分として含むことができる。前記架橋触媒としては、例えば5-スルホサリチル酸、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、サリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸が挙げられる。これらの架橋触媒は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0021] 上記架橋触媒が使用される場合、当該架橋触媒の含有量は、本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーに対し、例えば0.1質量%乃至10質量%、好ましくは0.5質量%乃至5質量%、より好ましくは1質量%乃至3質量%である。

[0022] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、任意成分として、基板に対する塗布性を向上させるために界面活性剤を含むことができる。前記界面活性剤としては、例えば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ーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル

類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成株式会社（旧（株）ジェムコ）製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R30（DIC株式会社（旧大日本インキ化学工業（株））製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0023] 上記界面活性剤が使用される場合、当該界面活性剤の含有量は、本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーに対し、例えば3質量%以下、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0024] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を含有することができる。例えば、現像液に対する溶解性を調整する調整剤を含むことができ、当該調整剤としては、例えば1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンが挙げられる。

[0025] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、上記各成分を適当な溶剤に溶解させることによって調製でき、均一な溶液状態で用いられる。そのよ

うな溶剤としては、例えば、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、プロピレングリコール、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、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の組合せで使用することができる。さらに、これらの溶剤に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することもできる。

[0026] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り特に限定はないが、例えば0.5質量%乃至50質量%であり、または1質量%乃至40質量%であり、または2質量%乃至30質量%である。前記固形分は、本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物から溶剤を取り除いた残りの成分である。

[0027] 調製した組成物は、孔径が例えば0.2 μm 程度のフィルタなどを用いてろ過した後、使用することが好ましい。本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物は、室温で長期間の貯蔵安定性にも優れる。

[0028] 本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法は、半導体基板上に当該組成物を塗布しベークしてレジスト下層膜

を形成し、前記レジスト下層膜上にレジスト膜を形成し、前記レジスト下層膜と前記レジスト膜で被覆された半導体基板を露光し、露光後に前記レジスト膜と前記レジスト下層膜を現像する工程を有する。

[0029] 以下、本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物の使用について詳細に説明する。基板〔例えば、酸化珪素膜で被覆されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む）、ITO膜が形成されたガラス基板等〕の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の組成物を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることによりレジスト下層膜が形成される。ベーク条件としては、ベーク温度80℃乃至250℃、ベーク時間0.3分乃至10分間の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度120℃乃至250℃、ベーク時間0.5分乃至5分間である。ここで、レジスト下層膜の膜厚としては、0.005 μm 乃至3.0 μm 、例えば0.01 μm 乃至0.05 μm 、又は0.05 μm 乃至0.1 μm である。

[0030] ベーク時の温度が、上記範囲より低い場合には架橋が不十分となり、上層に形成されるレジスト膜とインターミキシングを起こすことがある。一方、ベーク時の温度が上記範囲より高い場合は現像性の低下や架橋の切断により、当該レジスト膜とのインターミキシングを起こすことがある。

[0031] 次いで前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する。レジスト膜の形成は一般的な方法、すなわち、フォトリソ液のレジスト下層膜上への塗布及びベークによって行なうことができる。

[0032] 前記レジスト膜の形成に使用するレジストとしては、露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はなく、ネガ型、ポジ型いずれも使用できる。例えばノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトリソ液、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソ液。

レジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。例えば、ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ社製、商品名：A P E X - E、住友化学（株）製、商品名：P A R 7 1 0、及び信越化学工業（株）製、商品名：S E P R 4 3 0、東京応化工業（株）製、商品名：T D U R - P 3 4 3 5 L P が挙げられる。

[0033] レジストパターンを形成する際、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して露光が行なわれる。露光には、例えば、K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザーを使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（P o s t E x p o s u r e B a k e）が行なわれる。“露光後加熱”の条件としては、加熱温度80℃乃至150℃、加熱時間0.3分乃至10分間の中から適宜、選択される。その後、アルカリ現像液で現像する工程を経て、レジストパターンが形成される。本発明の組成物から形成されたレジスト下層膜は、アルカリ現像液に可溶であるため、露光を行った後、アルカリ現像液でレジスト膜及びレジスト下層膜両層の一括現像が可能である。

[0034] 前記アルカリ現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。

[0035] 現像の条件としては、現像温度5℃乃至50℃、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、フォトレジストの現像に汎用されている2.38質量

%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、室温で容易に現像を行なうことができる。

実施例

[0036] 以下、本発明の非感光性レジスト下層膜形成組成物の具体例を、下記実施例を用いて説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

[0037] 下記合成例で得られたポリマーの重量平均分子量の測定に用いた装置等を示す。

装置：送液ポンプ（東ソー（株）製DP-8020）、デガッサー（同社製SD-8022）、カラムオーブン（同社製CO-8020）、示差屈折率検出器（同社製RI-8020）、オートサンプラー（同社製AS-8020）

GPCカラム：Asahipak〔登録商標〕GF-310HQ、同GF-510HQ、同GF-710HQ

カラム温度：40℃

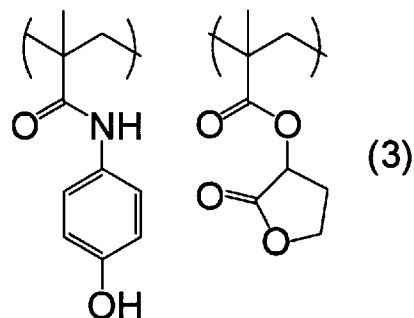
流量：0.6ml/分

溶離液：10mmol/l LiBr/DMF

[0038] <合成例1>

4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド8.0g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート3.3g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gをプロピレングリコールモノメチルエーテル150gに溶解させた後、この溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテル180gが加熱還流されているフラスコ中に2時間かけて滴下した。その後、酢酸エチルを用いてポリマーを沈殿させ、ポリマーを減圧下で乾燥し、下記式（3）で表される構造単位を有するポリマーを10g得た。得られたポリマーの重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で9,000であった。

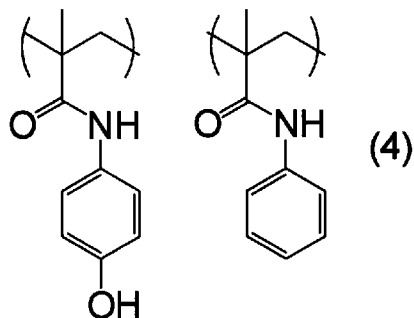
[化5]



[0039] <合成例 2>

4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド 5.0 g、N-フェニルメタクリルアミド 0.8 g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.6 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 17 g に溶解させた後、この溶液を 80℃ の加熱下で 15 時間攪拌した。その後、酢酸エチルを用いてポリマーを沈殿させ、ポリマーを減圧下で乾燥し、下記式 (5) で表される構造単位を有するポリマーを 5 g 得た。得られたポリマーの重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で 11,000 であった。

[化6]

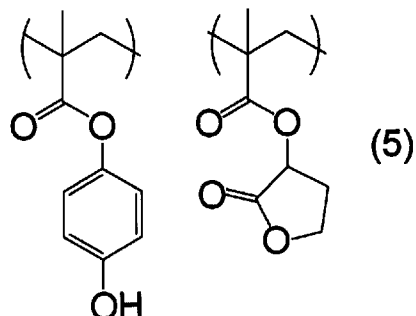


[0040] <合成例 3>

4-ヒドロキシフェニルメタクリレート（昭和高分子（株）） 5.0 g、γ-ブチロラクトンメタクリレート 2.0 g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 g に溶解させた後、この溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテル 113 g が加熱還流されているフラスコ中に 2 時間かけて滴下した。その後、酢酸エチル：ヘキサン = 6：4 混合溶液を用いてポリマーを沈殿させ、ポリマーを

減圧下で乾燥し、下記式（４）で表される構造単位を有するポリマーを５ｇ得た。得られたポリマーの重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で１３，０００であった。

[化７]

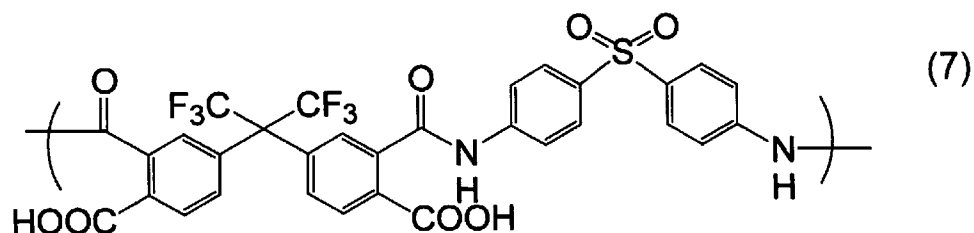
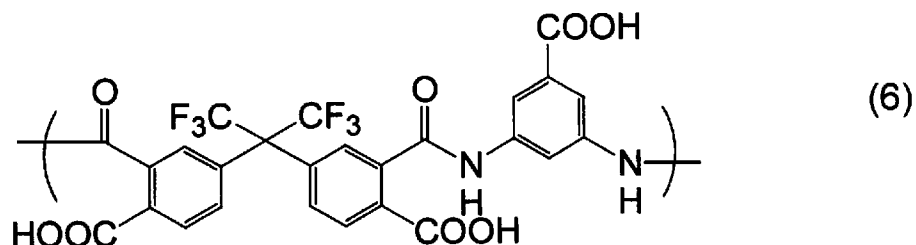


[0041] ＜合成例４＞

（ポリアミド酸の合成）

４，４′－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフタル酸二無水物 １７．８ｇ、３，５－ジアミノ安息香酸 ３．１２ｇ、ビス（４－アミノフェニル）スルホン ４．９２ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル １４５．６ｇ中、８０℃で２０時間反応させることによって、ポリアミド酸を含む溶液〔Ａ〕を得た。得られたポリアミド酸は、下記式（６）及び式（７）で表される構造単位を有し、重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で２，４００であった。

[化８]

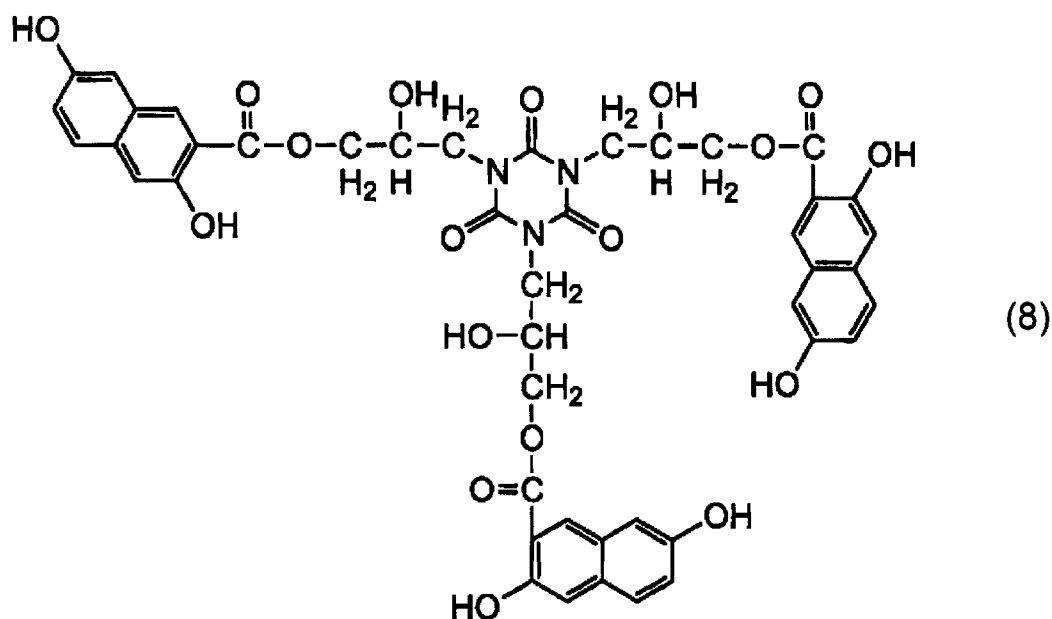


[0042] <合成例 5>

(吸光性化合物の合成)

3, 7-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸 19.0 g、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート 10 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.552 g をシクロヘキサノン 118 g 中 130℃ で 24 時間反応させることで吸光性化合物(下記式(8)で表される化合物)を含む溶液 [a] を得た。

[化9]



[0043] <実施例 1>

(レジスト下層膜形成組成物の調製)

合成例 1 で得られた式 (3) で表されるポリマー 0.2 g に、イソシアネート系架橋剤(三井化学(株)製、商品名: タケネート〔登録商標〕B-830) 0.04 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 15.8 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.2 μm のポリエチレン製ミクロフィルタを用いてろ過し、レジスト下層膜形成組成物(溶液)を調製した。

[0044] <実施例 2>

(レジスト下層形成組成物の調製)

合成例1で得られた式(3)で表されるポリマー0.1gに、アミノプラスト系架橋剤((株)三和ケミカル製、商品名:ニカラック〔登録商標〕MX-280)0.01g、及び架橋触媒として5-スルホサリチル酸二水和物0.002gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.4gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルタを用いてろ過し、レジスト下層膜形成組成物(溶液)を調製した。

[0045] <実施例3>

(レジスト下層膜形成組成物の調製)

合成例2で得られた式(4)で表されるポリマー0.1gに、イソシアネート系架橋剤(三井化学(株)製、商品名:タケネート〔登録商標〕B-830)0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル8.5gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルタを用いてろ過し、レジスト下層膜形成組成物(溶液)を調製した。

[0046] <比較例1>

(レジスト下層膜形成組成物の調製)

合成例3で得られた式(5)で表されるポリマー0.2gに、イソシアネート系架橋剤(三井化学(株)製、商品名:タケネート〔登録商標〕B-830)0.04gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル15.8gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルタを用いてろ過し、レジスト下層膜形成組成物(溶液)を調製した。

[0047] <比較例2>

(レジスト下層膜形成組成物の調製)

合成例3で得られた式(5)で表されるポリマー0.1gに、アミノプラスト系架橋剤((株)三和ケミカル製、商品名:ニカラック〔登録商標〕MX-280)0.01g、5-スルホサリチル酸二水和物0.002gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.4gに溶解させ溶液と

した。その後、孔径0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルタを用いてろ過し、レジスト下層膜形成組成物（溶液）を調製した。

[0048] <比較例3>

（レジスト下層膜形成組成物の調製）

合成例4で得られたポリアミド酸を含む溶液[A]20gに、合成例5で得られた吸光性化合物を含む溶液[a]6.5g、トリスヒドロキシフェニルエタン0.3g、エポキシ系架橋剤（東都化成（株）製、商品名：YH434L）1.1g、プロピレングリコールモノメチルエーテル121g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート154g、シクロヘキサノン11gを添加し、室温で30分間攪拌することによりレジスト下層膜形成組成物（溶液）を調製した。

[0049] [レジスト下層膜の現像性評価及びフォトレジスト溶剤への溶出試験]

現像液（東京応化工業（株）製、商品名：NMD-3、2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）に対する溶解性を評価した。実施例1乃至実施例3並びに比較例1乃至比較例3で調製された各レジスト下層膜形成組成物を、スピナーにより、半導体基板（シリコンウェハー）上に塗布した。その後、ホットプレート上で130℃から195℃まで5℃刻みの温度で1分間半導体基板をバークし、レジスト下層膜（膜厚0.04 μm ）を形成した。形成した膜付きシリコンウェハーを現像液へ1分間浸漬し、現像液への溶解性を確認した。浸漬後に水ですすぎ、窒素ブローにより乾燥させ、残膜を確認した。下記表1に、現像液へ浸漬した際の現像液への溶解性及び、現像後に残膜が確認されなかったバーク温度を示す。表1において、現像時に膜が均一に溶解し、かつ現像後にレジスト下層膜の残膜が確認できなかった場合を現像液溶解性が“良好”と評価し、一方、前記レジスト下層膜が現像時に均一に溶解せず、半導体基板から溶解しなかった膜の剥離が観察される（剥離現像）場合、または現像後に残膜が確認された場合を“不良”と評価した。

[0050] 続いてフォトレジスト溶剤への溶出試験を行った。実施例1乃至実施例3

、並びに比較例 1 乃至比較例 3 で調製された各レジスト下層膜形成組成物をスピナーにより、半導体基板（シリコンウェハー）上に塗布した。その後、ホットプレート上で 1 分間、表 1 に記載の「現像後に残膜が確認されないベーク温度」にてベークし、レジスト下層膜（膜厚 0.04 μm ）を形成した。このレジスト下層膜を、フォトリソに使用する溶剤である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 1 分間浸漬した。評価の結果を下記表 1 に併せて示す。表 1 において、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浸漬する前後でレジスト下層膜の膜厚変化が 1 % 未満の場合を溶剤耐性が“あり”と評価し、前記膜厚変化が 1 % 以上の場合を“なし”と評価した。

[0051] [表1]

表1

	現像液溶解性	現像後に残膜が確認されない ベーク温度	溶剤耐性
実施例1	良好	185℃	あり
実施例2	良好	130℃	あり
実施例3	良好	195℃	あり
比較例1	良好	150℃	なし
比較例2	不良(剥離現像)	130℃	あり
比較例3	良好	185℃	あり

[0052] [光学パラメーターの試験]

実施例 1 乃至実施例 3、並びに比較例 3 で調製された各レジスト下層膜形成組成物をスピナーにより、半導体基板（シリコンウェハー）上に塗布した。その後、実施例 1 及び比較例 3 は 185℃、実施例 2 は 130℃、実施例 3 は 195℃のホットプレート上で 1 分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚 0.05 μm ）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を光エリプソメーター（J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長 248 nm 及び 193 nm での屈折率（n 値）及び減衰係数

(k 値) を測定した。評価の結果を下記表 2 に示す。

[表2]

表2

	248nm		193nm	
	屈折率(n値)	減衰係数(k値)	屈折率(n値)	減衰係数(k値)
実施例1	1.72	0.21	1.60	0.36
実施例2	1.67	0.19	1.63	0.36
実施例3	1.77	0.30	1.57	0.48
比較例3	1.79	0.42	1.49	0.43

[0053] [パターン形状の評価]

実施例 1 及び実施例 3、並びに比較例 3 で調製された各レジスト下層膜形成組成物をスピナーにより、半導体基板（シリコンウェハー）上に塗布した。その後、実施例 1 は 185℃、実施例 3 は 195℃、比較例 3 は 185℃のホットプレート上で 1 分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚 0.04 μm ）を形成した。このレジスト下層膜の上に、市販のフォトレジスト溶液（東京応化工業（株）製、商品名：TDUR-P3435LP）をスピナーにより塗布し、90℃のホットプレート上で 1 分間加熱してフォトレジスト膜（膜厚 0.265 μm ）を形成した。次いで、（株）ニコン製 NSR-S205C レンズスキャニング方式ステッパー（波長 248 nm、NA：0.75、 σ ：0.85（CONVENTIONAL））を用い、現像後にフォトレジストパターンのライン幅及びそのライン間の幅が 0.20 μm になるよう設定されたマスクを通して、露光を行った。その後、110℃のホットプレート上で 1 分間“露光後加熱”を行なった。冷却後、現像液として 0.26 規定の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した。

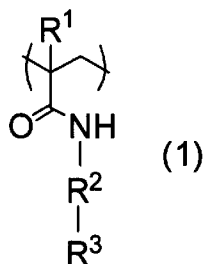
[0054] 現像後、得られた各フォトレジストパターンの、基板と垂直方向の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。得られた断面 SEM 像を図 1（実施例 1）、図 2（実施例 3）及び図 3（比較例 3）に示す。その結果、実施例 1 及び実施例 3 で調製されたレジスト下層膜形成組成物を用いた場合、得

られたフォトリジストパターンの断面形状は、図 1 及び図 2 に示すように概略矩形状であった。一方、比較例 3 で調製されたレジスト下層膜形成組成物を用いた場合、得られたフォトリジストパターンの断面形状はレジスト下層膜との界面近傍において瘤状となり、図 3 に示すように矩形状とはならなかった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1) :

[化1]



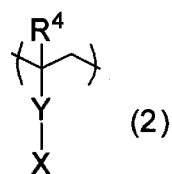
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素原子数1乃至3のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を表し、 R^3 はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表す。)で表される構造単位を有するポリマー、

ブロックイソシアネート基、メチロール基及び炭素原子数1乃至5のアルコキシメチル基からなる群から選択される置換基を少なくとも2つ有する化合物、

及び溶剤を含む、非感光性レジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] 前記ポリマーは、下記式 (2) :

[化2]



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 Y は ---C(=O)---NH--- 基又は ---C(=O)---O--- 基を表し、 X はラクトン環を含む基、アダマンタン環を含む基又はベンゼン環を含む基を表し、前記 Y で表される連結基の炭素原子は前記ポリマーの主鎖と結合し、前記 Y が ---C(=O)---NH--- 基を表し前記 X がベンゼン環を含む基を表す場合、当該ベンゼン環を含む基としてヒドロキシ基又はカルボキシル基で置換されたフェニレン基は除く。)で表される構造単位をさらに有す

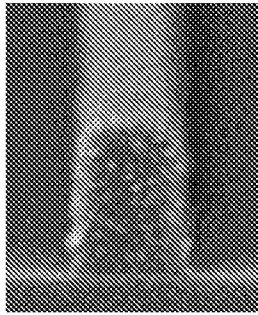
る、請求項 1 に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 前記置換基を少なくとも 2 つ有する化合物は前記ポリマーに対して 1 質量%乃至 40 質量%含まれる、請求項 1 又は請求項 2 に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物。

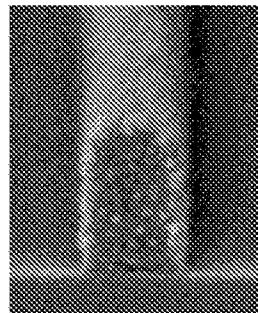
[請求項4] 架橋触媒をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] さらに界面活性剤を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の非感光性レジスト下層膜形成組成物。

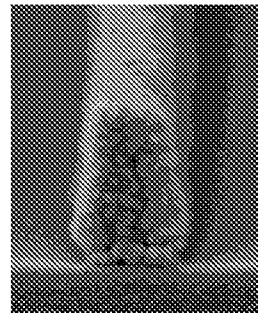
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, H01L21/027

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2001-502439 A (Clariant International Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), claims; page 18, lines 15 to 25; examples 3, 9, 10 & US 5733714 A & EP 929844 A & WO 1998/014834 A1 & DE 69709140 D & DE 69709140 T & TW 419618 B & KR 10-2000-0048649 A & CN 1232552 A	1-5

☒ 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
14 March, 2012 (14.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-505234 A (Clariant International Ltd.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims; page 12, lines 18 to 25; examples 5, 7, 12 & JP 2001-500982 A & US 5652317 A & EP 919014 A & EP 919013 A & WO 1998/007070 A1 & WO 1998/007071 A1 & DE 69708301 D & DE 69709874 D & DE 69708301 T & DE 69709874 T & TW 382024 B & KR 10-2000-0029929 A & KR 10-2000-0029961 A & CN 1228172 A & CN 1227638 A	1,3-5
X	JP 10-186671 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 July 1998 (14.07.1998), claims; paragraphs [0053], [0070], [0083] to [0096] (examples 6, 12) & US 6165684 A & US 6808869 B1 & EP 851300 A1 & DE 69707635 D & DE 69707635 T	1,3-5
A	JP 2002-539282 A (Arch Specialty Chemicals Inc.), 19 November 2002 (19.11.2002), entire text & US 6492092 B1 & EP 1169357 A & WO 2000/053645 A1	1-5
A	WO 2005/111724 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), entire text & JP 4509106 B & US 2008/0138744 A1 & EP 1757987 A1 & KR 10-2007-0012512 A & CN 1954265 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11, H01L21/027

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 請求項の番号
X	JP 2001-502439 A（クラリアント・インターナショナル・リミテッド）2001.02.20, [特許請求の範囲], 第18頁第15-25行, 実施例3, 実施例9, 実施例10 & US 5733714 A & EP 929844 A & WO 1998/014834 A1 & DE 69709140 D & DE 69709140 T & TW 419618 B & KR 10-2000-0048649 A & CN 1232552 A	1-5

☒ 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

14.03.2012

国際調査報告の発送日

27.03.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号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）

中村 博之

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

3709

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-505234 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2001.04.17, [特許請求の範囲], 第12頁第18-25行, 実施例5, 実施例7, 実施例12 & JP 2001-500982 A & US 5652317 A & EP 919014 A & EP 919013 A & WO 1998/007070 A1 & WO 1998/007071 A1 & DE 69708301 D & DE 69709874 D & DE 69708301 T & DE 69709874 T & TW 382024 B & KR 10-2000-0029929 A & KR 10-2000-0029961 A & CN 1228172 A & CN 1227638 A	1, 3-5
X	JP 10-186671 A (富士写真フイルム株式会社) 1998.07.14, [特許請求の範囲], [0053], [0070], [0083]-[0096] (実施例6, 12) & US 6165684 A & US 6808869 B1 & EP 851300 A1 & DE 69707635 D & DE 69707635 T	1-3, 5
A	JP 2002-539282 A (アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド) 2002.11.19, 全文 & US 6492092 B1 & EP 1169357 A & WO 2000/053645 A1	1-5
A	WO 2005/111724 A1 (日産化学工業株式会社) 2005.11.24, 全文 & JP 4509106 B & US 2008/0138744 A1 & EP 1757987 A1 & KR 10-2007-0012512 A & CN 1954265 A	1-5