

(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
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2011/108365 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053386
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 17 日(17.02.2011)
- (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 2010-044100 2010 年 3 月 1 日(01.03.2010) 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): 新城 徹也 (SHINJO, Tetsuya) [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). 橋本 圭祐 (HASHIMOTO, Keisuke) [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). 奥山 博明 (OKUYAMA, Hiroaki) [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). 境田 康志 (SAKAIDA, Yasushi) [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

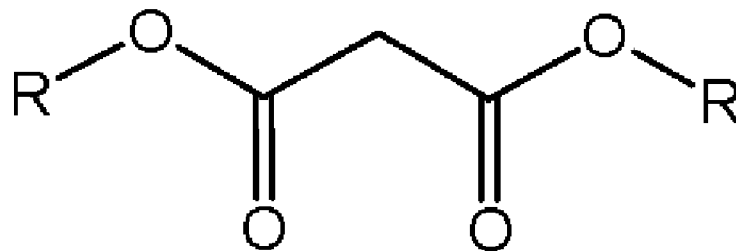
社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 加藤 雅一 (KATO, Masakazu) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).

- (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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMATION OF RESIST UNDERLAYER FILM WHICH CONTAINS FULLERENE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体を含むレジスト下層膜形成組成物



(1)

(57) Abstract: Disclosed is a composition which enables the formation of a resist underlayer film having high etching resistance (a low dry etching rate) and excellent solvent resistance. Specifically disclosed is a composition for forming a resist underlayer film, which comprises a fullerene derivative in which one to six molecules of a malonic acid diester represented by formula (1) (wherein R's independently represent an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms) are added per fullerene molecule, a compound having at least two epoxy groups or oxirane rings, and a solvent.

(57) 要約: 【課題】 高いエッチング耐性 (ドライエッチング速度が小さい) を有すると共に、溶剤耐性に優れたレジスト下層膜を形成できる組成物を提供する。【解決手段】 フラーレン 1 分子に対して下記式 (1): (式中、R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表す。) で表されるマロン酸ジエステルが 1 乃至 6 分子付加したフルーレン誘導体、エポキシ基又はオキシラン環を少なくとも 2 つ有する化合物、及び溶剤を含む、レジスト下層膜形成組成物。



WO 2011/108365 A1

WO 2011/108365 A1



(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： フラーレン誘導体を含むレジスト下層膜形成組成物 技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置を製造する際のリソグラフィープロセスにおいて使用される、レジスト下層膜を形成するための組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、C₆₀フラーレンと比較して有機溶媒への溶解度の高い、フラーレン誘導体が合成されている。そのようなフラーレン誘導体を有機溶媒に溶解させた溶液を用いることで、基板上に容易に薄膜を形成できるようになった。そのため、フラーレン誘導体をn型有機薄膜トランジスタ、太陽電池などへ適用することが研究されている。

[0003] 一方、半導体装置を製造する際のリソグラフィープロセスにおいて、フォトレジスト膜を形成するのに先立ち、レジスト下層膜を設けることによって、所望の形状のレジストパターンを形成する技術が知られている。下記特許文献1には、フラーレン誘導体として、例えばフロンティアカーボン株式会社製のフラーレン誘導体を用いて調製した、レジスト下層膜形成組成物が記載されている。下記特許文献2には、フラーレン誘導体として、マロン酸ジエチル多付加体又はマロン酸-ジ-tert-ブチル多付加体を用いた、フォトレジスト組成物が記載されている。特許文献2に記載されているようなフラーレン誘導体及びその製造方法は、下記特許文献3にも記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2008／126804号

特許文献2：特開2005-266798号公報

特許文献3：特開2005-263795号公報

発明の概要

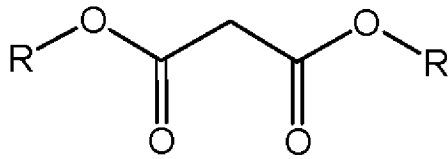
発明が解決しようとする課題

- [0005] レジスト下層膜にとって、ドライエッチング速度の制御は重要である。例えば、酸素含有ガスに対してエッチング速度を高く、逆に CF_4 等のフッ素化合物を含有するガスに対してエッチング耐性を有するためには、炭素含有率の高いレジスト下層膜を採用する必要がある。フラーレン自体は炭素原子のみからなる材料であるため、炭素含有率は100質量%であるが、溶剤に溶けにくいという問題がある。この問題は、溶剤に対する溶解性を備えたフラーレン誘導体を用いることで解決することができる。しかしながら、このようなフラーレン誘導体は通常、修飾基を有さないフラーレンと比較して炭素含有率が低い。
- [0006] ところで、特許文献2で用いられたフラーレン誘導体であるマロン酸ジ-tert-ブチル多付加体は、加熱により付加物（修飾基）が分解し、カルボキシル基が生成することが、最近わかってきた。すなわち、前記付加物（修飾基）を有するフラーレン誘導体を含む溶液を塗布し、前記付加物（修飾基）が分解する温度でベークすることによって、形成される膜の炭素含有率を分解前よりも高めることができる。
- [0007] さらにレジスト下層膜は、その上に、塗布法により中間層又はレジスト膜を形成する際、塗布する溶液に含まれる溶剤に溶解しないこと、及びムラなく均一に塗布できることが求められる。
- [0008] そこで、本発明は、高いエッチング耐性（ドライエッチング速度が小さい）を有すると共に、溶剤耐性に優れ、上に塗布する溶液の塗布性に優れたレジスト下層膜を形成できる組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の第一態様は、
フラーレン1分子に対して下記式（1）：

[化1]



(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。)
で表されるマロン酸ジエステルが1乃至6分子付加したフラーレン誘導体、
エポキシ化合物、及び溶剤を含む、レジスト下層膜形成組成物である。

[0010] 本発明の第二態様は、

前記レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、180℃乃至400℃の
温度で少なくとも1回ベークしてレジスト下層膜を形成する工程と、

前記レジスト下層膜上に中間層形成組成物を塗布し、ベークすることにより
珪素含有中間層を形成する工程と、

前記中間層上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対し少なくとも露光及び現像する工程を有する、レジスト
パターンの形成方法である。

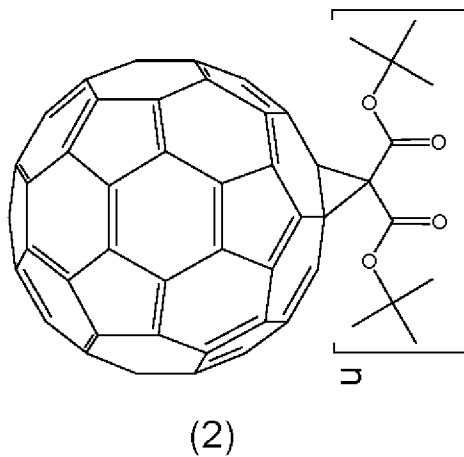
発明の効果

[0011] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、加熱により付加物（修飾基）が分
解するフラーレン誘導体と共に、エポキシ化合物を含むため、所定の温度で
ベークすることにより架橋反応が進行する。その結果、形成されるレジスト
下層膜は、高いドライエッチング耐性を有すると共に、耐溶剤性を有し、且
つ溶液塗布性のよい表面を有する。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるフラーレン誘導体は、例え
ば前記式(1)のRが分岐アルキル基（炭素原子数3以上）である、下記式
(2)：

[化2]



(式中、 n は1乃至6の整数を表す。)

で表される。しかし、この式(2)で表されるフラーレン誘導体に特定されるわけではない。

[0013] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるフラーレン誘導体は、フラーレン1分子に対して前記式(1)で表されるマロン酸ジエステルが4分子付加した、4付加体を主成分として含むことができる。

[0014] 前記マロン酸ジエステルが付加するフラーレンとして、 C_{60} に限らず、 C_{70} 、又は C_{60} と C_{70} の混合物を使用することができ、 C_{60} 及び C_{70} に加えて高次フラーレンを含む混合物も使用することもできる。高次フラーレンとは、炭素原子数が70を越えるフラーレン(例えば、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 及び C_{96})の総称である、と本明細書では定義する。前記混合物を使用することによって、 C_{60} 又は C_{70} を使用する場合と比較してコストを下げることもできる。

[0015] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるエポキシ化合物として、エポキシ基又はオキシラン環を少なくとも2つ有する化合物が好ましい。当該エポキシ化合物は、フラーレン誘導体に対し、例えば、0.1乃至500質量%、好ましくは1乃至100質量%の範囲で含まれる。

[0016] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、酸触媒又は塩基触媒をさらに含むことができる。酸触媒として、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、

グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体及びN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。塩基触媒として、例えば、イミダゾール化合物、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミン化合物、アルミニウムキレート化合物、有機ホスフィン化合物等を挙げることができる。具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリシメチルアミノメチルフェノール等のアミン化合物及びその塩、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどの4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、テトラ-n-ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-n-ブチルホスホニウム-o,o'-ジエチルホスホロジチオエートなどの有機ホスフィン化合物等が挙げられる。これらの酸触媒又は塩基触媒から選択される1種を添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。当該酸触媒又は塩基触媒は、フラーレン誘導体に対し、例えば0.1乃至50質量%、好ましくは0.5乃至40質量%の範囲で含まれ、フラーレン誘導体の付加物(修飾基)の分解反応及び架橋反応を促進するものである。

[0017] オニウム塩を以下に例示する。トリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ジフェニルヨードニウム、カンファースルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、カンファースルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム

ム、ノナフルオロブタンスルホン（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、ノナフルオロブタンスルホンビス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ヨードニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニ

ウム、トリフルオロメタンスルホン酸（２－ノルボニル）メチル（２－オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス〔メチル（２－オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート〕、１，２’－ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート、トリエチルアンモニウムノナフレート、トリブチルアンモニウムノナフレート、テトラエチルアンモニウムノナフレート、テトラブチルアンモニウムノナフレート、トリエチルアンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及びトリエチルアンモニウムトリス（パーフルオロエチルスルホニル）メチド。

[0018] ジアゾメタン誘導体を以下に例示する。ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）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（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、及び1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン。

[0019] グリオキシム誘導体を以下に例示する。ビス- O -（ p -トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -（ p -トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- O -（ p -トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- O -（ p -トルエンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- O -（ p -トルエンス

ルホニル) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - オ - (n - ブタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (n - ブタンスルホニル) - α - ジフェニルグリオキシム、ビス - オ - (n - ブタンスルホニル) - α - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - オ - (n - ブタンスルホニル) - 2, 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - オ - (n - ブタンスルホニル) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - オ - (メタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (トリフルオロメタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (1, 1, 1 - トリフルオロエタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (tert - ブタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (パーフルオロオクタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (シクロヘキサンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (ベンゼンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (p - tert - ブチルベンゼンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - オ - (キシレンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、及びビス - オ - (カンファースルホニル) - α - ジメチルグリオキシム。

[0020] ビススルホン誘導体を以下に例示する。ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス - p - トルエンスルホニルメタン、及びビスベンゼンスルホニルメタン。

[0021] β - ケトスルホン誘導体を以下に例示する。2 - シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン、及び2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン。

[0022] ジスルホン誘導体を以下に例示する。ジフェニルジスルホン誘導体及びジシクロヘキシルジスルホン誘導体。

[0023] ニトロベンジルスルホネート誘導体を以下に例示する。p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル及びp-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル。

スルホン酸エステル誘導体を以下に例示する。1, 2, 3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、及び1, 2, 3-トリス（p-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン。

[0024] N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体を以下に例示する。N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタ

ンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、及びN-ヒドロキシー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル。

[0025] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、界面活性剤をさらに含むことができる。界面活性剤として、例えば、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製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R30（DIC株式会社製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム株式会社製）、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（旭硝子株式会社製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業株式会社製）を挙げることができる。これらの界面活性剤から選択される1種を添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。当該界面活性剤は、フラーレン誘導体に対し、例えば、0.01乃至10質量%、好ましくは0.1乃至5質量%の範囲で含まれる。

[0026] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、上記の各成分が溶剤に溶解した、均一な溶液状態で用いられる。そのような溶剤として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、乳酸エチル、o-キシレン、トルエン、o-ジクロロベンゼン、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プロピルエーテル、1-メチル-2-ピロリドン及びγ-ブチロラクトンを用いることができる。これらの溶剤から選択される1種を使用してもよいし、2種以上組合せて使用することもできる。

[0027] 調製されたレジスト下層膜形成組成物は、例えば $0.1\mu\text{m}$ 又は $0.1\mu\text{m}$ より小さい孔径のフィルタを用いてろ過した後、使用することが好ましい。ろ過後の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優れる。

[0028] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の使用方法について説明する。基板〔例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜が形成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レジスト下層膜形成組成物を塗布し、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。ベーク条件は、温度： 180°C 乃至 400°C 、時間： 0.3 分乃至 10 分の範囲から最適値が選択される。 180°C 乃至 250°C の温度でベークした後、当該温度よりも高い温度、例えば 300°C 乃至 400°C で再びベークしてもよい。 180°C 乃至 250°C の温度でのベークにより、塗布した組成物に含まれるフラーレン誘導体の付加物（修飾基）が分解し、カルボキシル基が生成する。その後 300°C 乃至 400°C でのベークにより、前記付加物（修飾基）の分解がさらに進み、架橋反応が進行したフラーレン誘導体になると推定される。形成されるレジスト下層膜の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $3.0\mu\text{m}$ 、例えば $0.03\mu\text{m}$ 乃至 $1.0\mu\text{m}$ 、又は $0.05\mu\text{m}$ 乃至 $0.5\mu\text{m}$ である。

[0029] 前記レジスト下層膜上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により中間層形成組成物を塗布する。前記中間層形成組成物として、例えば、1種又は2種以上のアルコキシシランの加水分解物及び／又は加水分解縮合物と必要な添加剤を含む溶液、又は市販のポリシラン及び必要な添加剤を含む溶液が挙げられる。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珪素含有中間層が形成される。ベーク条件は、温度： 180°C 乃至 300°C 、時間： 0.3 分乃至 10 分の範囲から最適値が選択される。

[0030] 次いで珪素含有中間層上に、レジスト膜が形成される。レジスト膜の形成

は一般的な方法、すなわち、レジスト溶液の中間層上への塗布及びベークによって行なうことができる。使用するレジスト溶液としては、特に制限はなく、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、住友化学株式会社製、商品名：P A R 7 1 0、及び信越化学工業株式会社製、商品名：S E P R 4 3 0等が挙げられる。

[0031] さらに、レジスト膜からレジストパターンを形成するために、フォトマスク（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エキシマレーザー及びE U V（極端紫外線）を使用することができる。露光後、必要に応じてP E B（P o s t E x p o s u r e B a k e）を行った後、現像を行う。

[0032] ポジ型のレジスト溶液を用いた場合、現像にはアルカリ性現像液が用いられる。アルカリ性現像液として、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等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、コリン等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、エチレンジアミン等のアミン水溶液が挙げられる。さらに、これらの現像液に界面活性剤を加えることもできる。

[0033] 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。本発明の場合、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。

[0034] 以下、本発明の具体例を下記合成例及び下記実施例にて説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

[0035] （合成例1）

反応容器に窒素気流下マロン酸-ジ-tert-ブチル（A l d r i c h社製）9.80gを入れ、さらに1,2,4-トリメチルベンゼン150cm³とジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（1,8-d i a z a

b i c y c l o [5 . 4 . 0] u n d e c - 7 - e n e、東京化成工業株式会社製) 6. 50 gを加えて攪拌しながら、温度を4℃に調整した。

[0036] 得られた温度調整後の反応液に、ヨウ素（和光純薬工業株式会社製）10. 9 gを130 cm³の1, 2, 4-トリメチルベンゼンに溶解させた黒紫色の溶液をゆっくり滴下した。滴下中は氷浴を用いてフラスコ内温を11℃になるよう制御した。滴下終了後、反応液の温度を室温まで戻した。フラスコ内の反応液は茶色の懸濁液の状態であった。

[0037] その後、上記反応容器内の反応液に、フラーレン混合物（C₆₀、C₇₀及びその他高次フラーレン類を含む、フロンティアカーボン株式会社製）5. 00 gを1, 2, 4-トリメチルベンゼン350 cm³に溶解させた溶液を攪拌しながら加えた。ここで、高次フラーレンとは、炭素原子数が70を超えるフラーレンの総称と本明細書では定義する。その後、フラスコ内の反応液に、ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン（1, 8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene、東京化成工業株式会社製）6. 90 gを5 cm³の1, 2, 4-トリメチルベンゼンで希釈した溶液を攪拌しながらゆっくり滴下した。室温で6. 5時間攪拌して反応させた。

[0038] 得られた反応液について、反応層（有機相）を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液で4回洗浄した。得られた有機相を、1 N硫酸水溶液100 cm³を用いて2回洗浄した後、純水200 cm³を用いて3回洗浄した。溶剤（1, 2, 4-トリメチルベンゼン）を減圧下留去し、赤茶色の固体9. 50 gを得た。

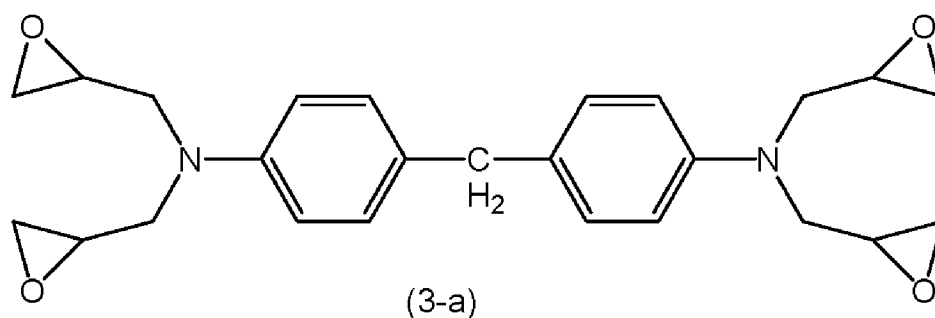
[0039] 得られた固体をシリカゲルクロマトグラフでn-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒にて分別して、フラーレン誘導体（マロン酸-ジ-tert-ブチルエステル付加体）を得た。

[0040] （実施例1）

合成例1で得たフラーレン誘導体1. 0 gに、式（3-a）で表されるエポキシ化合物（東都化成株式会社製、商品名：YH434L）0. 15 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30（DIC株式会社）0

． 0.01 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[化3]



[0041] (実施例 2)

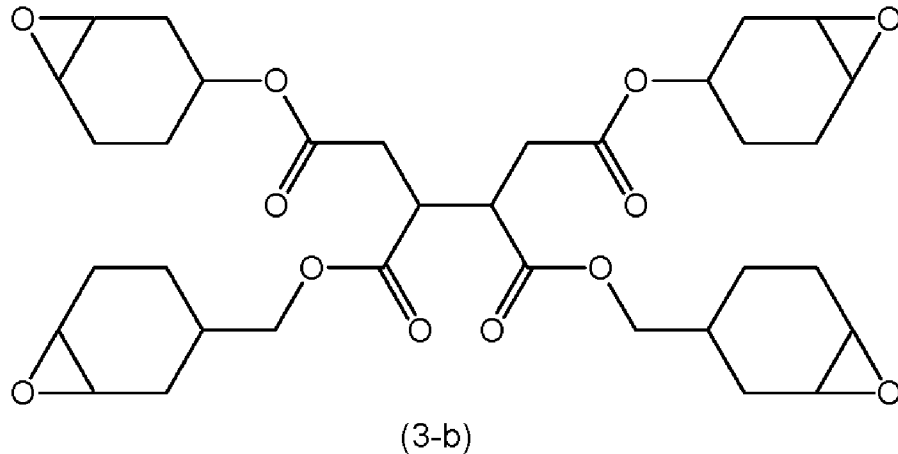
合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1.0 g に、実施例 1 で用いたエポキシ化合物（東都化成株式会社製、商品名：YH434L）0.3 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30（DIC株式会社製）0.001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。本実施例は、使用したエポキシ化合物の質量が前述の実施例 1 と異なる。

[0042] (実施例 3)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1.0 g に、式（3-b）で表されるエポキシ化合物（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：GT401）0.1 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30（DIC株式会社製）0.001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエ

チレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 $0.05\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

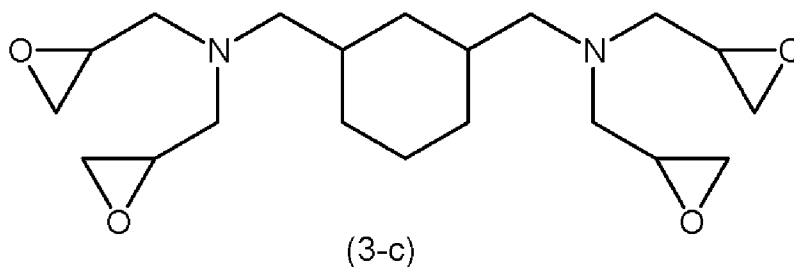
[化4]



[0043] (実施例 4)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1.0 g に、式 (3-c) で表されるエポキシ化合物 (三菱ガス化学株式会社製、商品名: TETRAD-C) 0.2 g 、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30 (DIC 株式会社製) 0.001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 $0.10\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 $0.05\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

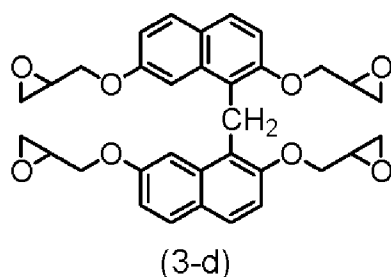
[化5]



[0044] (実施例 5)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1. 0 g に、式 (3-d) で表されるエポキシ化合物 (D I C 株式会社製、商品名 : H P - 4 7 0 0) 0. 3 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30 (D I C 株式会社製) 0. 001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7. 0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0. 10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0. 05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[化6]



[0045] (実施例 6)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1. 0 g に、前記式 (3-a) で表されるエポキシ化合物 (東都化成株式会社製、商品名 : Y H 4 3 4 L) 0. 15 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30 (D I C 株式会社) 0. 001 g、触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム 0. 05 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7. 0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0. 10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0. 05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[0046] (比較例 1)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1. 0 g に、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30 (D I C 株式会社製) 0. 001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7. 0 g に溶解させ溶液

とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。本比較例は、前述の実施例1乃至実施例6とは異なり、エポキシ化合物を含まない例である。

[0047] [フォトレジスト溶剤への溶出試験]

実施例1乃至実施例6で調製した各レジスト下層膜形成組成物溶液（エポキシ化合物を含む）を、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃の温度で1分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚0.2 μm ）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を、フォトレジストに使用する溶剤である、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び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し、その溶剤に不溶であることを確認した。

[0048] 次に、比較例1で調製したレジスト下層膜形成組成物溶液を、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃の温度で1分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚0.2 μm ）を形成した。このレジスト下層膜を、フォトレジストに使用する溶剤である、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び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したところ、その溶剤に溶解することを確認した。比較例1で調製したレジスト下層膜形成組成物を塗布した膜は、上記加熱により耐溶剤性が発現しないため、形成されたレジスト下層膜の上層へ、塗布法により中間層形成材料（例えば、ポリシロキサン又はポリシランを含有する組成物）を成膜することが困難である。

[0049] [光学パラメーターの試験]

実施例1乃至実施例6及び比較例1で調製した各レジスト下層膜形成組成物を、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃の温度で1分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚0.2 μm ）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター（J. A

WooIlam社製、VUV-VASE VU-302)を用い、波長193nmでの屈折率(n値)及び光学吸光係数(k値、減衰係数とも称する)を測定した。その結果を下記表1に示す。

[0050] [表1]

[表 1]

	193nm	
	n 値	k 値
実施例 1	1.44	0.46
実施例 2	1.46	0.48
実施例 3	1.49	0.40
実施例 4	1.44	0.44
実施例 5	1.45	0.38
実施例 6	1.47	0.50

[0051] 表1に示す結果は、本発明に係るレジスト下層膜形成組成物より得られたレジスト下層膜を、珪素含有中間層と組み合わせて用いる際に、基板からの波長193nmの光の反射を低減することができるn値及びk値を有していることを示している。

[0052] [ドライエッチング速度の測定]

ドライエッチング速度の測定には、下記のエッチング装置及びエッチングガスを用いた。

エッチング装置：RIE-10NR (サムコ株式会社製)

エッチングガス：CF₄

実施例1乃至実施例6及び比較例1で調製した各レジスト下層膜形成組成物溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃の温度で1分間加熱し、レジスト下層膜(膜厚0.2μm)を形成した。そのレジスト下層膜に対し、エッチングガスとしてCF₄ガスを使用してドライエッチング速度を測定した。さらに、フェノールノボラック樹脂0.7gをプロピレングリコールモノメチルエーテル10gに溶解させた溶液を、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布し、240℃の温度で

1 分間加熱してフェノールノボラック樹脂膜を形成した。その樹脂膜に対し、エッチングガスとして CF_4 ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、実施例 1 乃至実施例 6 及び比較例 1 のレジスト下層膜形成組成物から形成された各レジスト下層膜のドライエッチング速度との比較を行った。その結果を下記表 2 に示す。表 2 のドライエッチング速度比は、上記フェノールノボラック樹脂膜のドライエッチング速度に対する各レジスト下層膜のドライエッチング速度（レジスト下層膜）／（フェノールノボラック樹脂膜）である。

[0053] [表2]

[表 2]

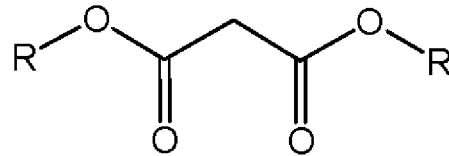
ドライエッチング速度比	
実施例 1	0.72
実施例 2	0.69
実施例 3	0.74
実施例 4	0.70
実施例 5	0.74
実施例 6	0.61

[0054] 上記表 2 の結果から、実施例 6 で調製した、触媒を含むレジスト下層膜形成組成物より得られたレジスト下層膜は、他の実施例で調製したレジスト下層膜形成組成物より得られたレジスト下層膜と比較して、ドライエッチング速度比が小さい結果となった。この結果は、レジスト下層膜形成組成物が触媒を含有することにより、形成される膜のドライエッチング耐性が向上することを示している。

請求の範囲

[請求項1] フラーレン 1 分子に対して下記式 (1) :

[化1]



(1)

(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表す。)

で表されるマロン酸ジエステルが 1 乃至 6 分子付加したフラーレン誘導体、エポキシ基又はオキシラン環を少なくとも 2 つ有する化合物、及び溶剤を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] さらに酸触媒又は塩基触媒を含む、請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] さらに界面活性剤を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4] 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、180℃乃至400℃の温度で少なくとも 1 回バークしてレジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜上に中間層形成組成物を塗布し、バークすることにより珪素含有中間層を形成する工程と、
前記中間層上にレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に対し少なくとも露光及び現像する工程を有する、レジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11 (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)

G03F7/004-7/18, 7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	WO 2008/126804 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text; "Cited in the present application" & US 2010/0035181 A & CN 101641644 A & KR 10-2010-0014377 A	1-4
A	JP 2004-264709 A (JSR Corp.), 24 September 2004 (24.09.2004), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2006-227391 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text (Family: none)	1-4

☒ 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
07 March, 2011 (07.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-227389 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-266798 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), entire text; "Cited in the present application" & US 2007/0190447 A1 & WO 2005/081061 A1	1-4
A	JP 2008-513820 A (The University of Birmingham), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text & GB 420702 D0 & EP 1789849 A & WO 2006/030234 A2 & DE 602005014369 D & AT 430952 T	1-4

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

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. G03F7/004-7/18, 7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	WO 2008/126804 A1 (日産化学工業株式会社) 2008. 10. 23, 全文 [出願において引用された] & US 2010/0035181 A & CN 101641644 A & KR 10-2010-0014377 A	1-4
A	JP 2004-264709 A (J S R 株式会社) 2004. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-227391 A (信越化学工業株式会社) 2006. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 2006-227389 A (信越化学工業株式会社) 2006. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-266798 A (東京応化工業株式会社) 2005. 09. 29, 全文 [出願において引用された] & US 2007/0190447 A1 & WO 2005/081061 A1	1-4
A	JP 2008-513820 A (ザ ユニバーシティ オブ バーミンガム) 2008. 05. 01, 全文 & GB 420702 D0 & EP 1789849 A & WO 2006/030234 A2 & DE 602005014369 D & AT 430952 T	1-4