

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



(10) 国際公開番号

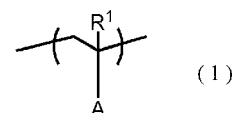
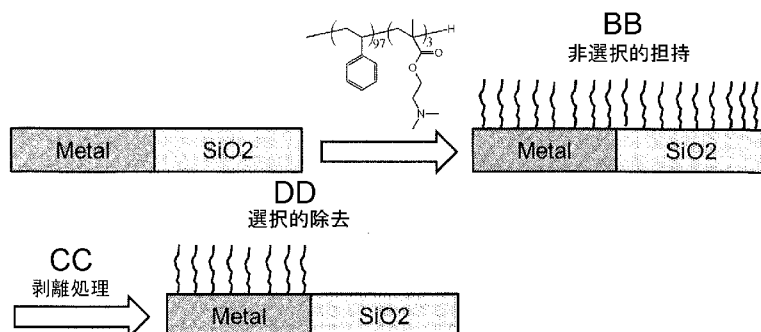
WO 2018/235877 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023506
- (22) 国際出願日: 2018年6月20日(20.06.2018)
- (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:
62/522,944 2017年6月21日(21.06.2017) US
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大 ▲ 崎 ▼ 仁 視 (OSAKI Hitoshi);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天 野 一 規 (AMANO Kazunori);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: METHOD FOR FORMING COVER FILM

(54) 発明の名称: カバー膜形成方法

【図1】



BB Non-selective support
CC Separation treatment
DD Selective removal

(57) **Abstract:** The present invention is a method for forming a cover film, which comprises: a step for preparing a substrate that has a surface layer which comprises a first region and a second region that is different from the first region in the surface state; a step for coating at least a part of the surface of the substrate with a composition that contains a first polymer and a solvent; a step for heating a coating film that is formed by the coating step; and a step for removing a portion of the coating film after the heating step by means of a rinsing liquid, said portion being formed on the second region. This method for forming a cover film is also configured such that the first polymer has a first structural unit represented by formula (1) or contains a monovalent organic group that has a nitrogen atom and is bonded to at least one end of the main chain. In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom, a methyl group, a fluorine atom or a trifluoromethyl group; and A represents a monovalent organic group having a nitrogen atom.



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、表層を有し、その表層が第1領域及びこの第1領域と表面状態の異なる第2領域を含む基材を準備する工程と、上記基材の表面の少なくとも一部に第1重合体及び溶媒を含有する組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された塗膜を加熱する工程と、上記加熱工程後の塗膜のうち上記第2領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程とを備え、上記第1重合体が下記式(1)で表される第1構造単位を有するか、又は主鎖の少なくとも一方の末端に結合し、窒素原子を有する1価の有機基を含むカバー膜形成方法である。下記式(1)中、 R^1 は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは、窒素原子を有する1価の有機基である。

明 細 書

発明の名称：カバー膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、カバー膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造等の際、金属含有基板、パターンが形成された金属含有基板、無機絶縁膜等の基材における表層の金属を含む領域を保護するためにカバー膜を形成することが行われている。このカバー膜は、プラズマアッシング等を用いて、より簡便に除去できるよう、その材料として、ポリイミド、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等の重合体を用いるものが知られている（特開2012-089904号公報及び特開2007-019528号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-089904号公報
特許文献2：特開2007-019528号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このようなカバー膜には、表面状態が互いに異なる領域のうちの一部の領域に高選択的に形成されることに加えて、膜厚が大きくかつ高密度であることが求められる。しかし、上記従来のカバー膜では、優れた物性と高選択的な形成とを両立することが難しく、上記要求を満たすことができていない。

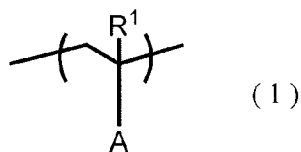
[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、膜厚が大きくかつ高密度のカバー膜を、簡便かつ高選択的に形成することができるカバー膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、第1領域及びこの第1領域と

表面状態の異なる第2領域を表層に有する基材を準備する工程と、上記基材の表面に第1重合体及び溶媒を含有する組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された塗膜を加熱する工程と、上記加熱工程後の塗膜のうち上記第2領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程とを備え、上記第1重合体が下記式(1)で表される第1構造単位を有するか、又は主鎖の少なくとも一方の末端に結合し、窒素原子を有する1価の有機基を含むカバー膜形成方法である。

[化1]



(式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは、窒素原子を有する1価の有機基である。)

[0007] ここで、「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。「主鎖」とは、重合体の原子鎖のうち最も長いものをいう。

発明の効果

[0008] 本発明のカバー膜形成方法によれば、膜厚が大きくかつ高密度のカバー膜を、簡便かつ高選択的に形成することができる。従って、当該カバー膜形成方法は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のカバー膜形成方法による高選択的形成を説明する図である。

[図2]本発明のカバー膜形成方法による高選択的形成を説明する図である。

発明を実施するための形態

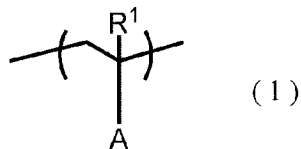
[0010] 以下、当該カバー膜形成方法の実施の形態について詳述する。

[0011] <カバー膜形成方法>

当該カバー膜形成方法は、第1領域(以下、「領域(1)」ともいう)及

びこの領域（Ⅰ）と表面状態の異なる第2領域（以下、「領域（ⅠⅠ）」ともいう）を表層に有する基材（以下、「基材（X）」ともいう）を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう）と、上記基材（X）の表面に第1重合体（以下、「[A]重合体」ともいう）及び溶媒（以下、「[B]溶媒」ともいう）を含有する組成物（以下、「組成物（Ⅰ）」ともいう）を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記塗工工程により形成された塗膜（以下、「塗膜（Y）」ともいう）を加熱する工程（以下、「加熱工程」ともいう）と、上記加熱工程後の塗膜（Y）のうち上記領域（ⅠⅠ）上に形成された部分をリンス液により除去する工程（以下、「除去工程」ともいう）とを備える。当該カバー膜形成方法では、上記[A]重合体が下記式（1）で表される第1構造単位（以下、「構造単位（Ⅰ）」ともいう）を有するか、又は主鎖の少なくとも一方の末端に結合し、窒素原子を有する1価の有機基（以下、「末端基（Ⅰ）」ともいう）を含む。

[0012] [化2]



[0013] 上記式（1）中、R¹は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは、窒素原子を有する1価の有機基（以下、「側鎖基（Ⅰ）」ともいう）である。

[0014] 当該カバー膜形成方法によれば、上記各工程を備え、組成物（Ⅰ）が[A]重合体を含有することで、膜厚が大きくかつ高密度のカバー膜を、簡便かつ高選択的に形成することができる。当該カバー膜形成方法が上記構成を備えることで、上記効果を奏する理由については、必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、[A]重合体は側鎖基（Ⅰ）又は末端基（Ⅰ）中の窒素原子により、基材（X）の表層における金属、SiO₂等を含む種々の領域に対して担持力が非常に強いため、図1に示すように、[A]重合体が種々の領域に非選択的に担持され、形成される

膜は膜厚が大きくかつ高密度になると考えられる。一方、この形成された膜は、除去工程においてリンス液により剥離処理を行うことにより、図1に示すように、表面状態の異なる領域のうちの一部の領域において選択的に膜が除去されるため、結果として、簡便かつ高選択的にカバー膜が形成され则认为られる。このリンス液による選択的な膜の剥離は、各領域中の元素の種類の差異に起因して起こると考えられ、[A]重合体の窒素原子と、例えば金属原子、非金属原子等との結合方法の差異に基づいて起こると考えられる。金属原子と窒素原子との結合は通常配位結合であるのに対し、 SiO_2 等における非金属原子（ $-\text{OH}$ 基等）と窒素原子とは、図2に示すように、イオン結合により結合していると考えられる。その結果、リンス液中の例えば酸、塩基等の作用により、このイオン結合が消滅して膜が剥離すると考えられる。

以下、各工程について説明する。

[0015] [準備工程]

本工程では、領域(Ⅰ)及びこの領域(Ⅰ)と表面状態の異なる領域(ⅠⅠ)を表層に有する基材(X)を準備する。

[0016] 「表面状態の異なる」とは、基材(X)の表層における材料が異なること、形状が異なること、表面処理の差異等によって表面における元素の存在形態が異なることなどを意味する。これらの中で、当該カバー膜形成方法の効果をより高める観点から、領域(Ⅰ)と領域(ⅠⅠ)とで表層における材料が異なることが好ましく、表層に存在する原子の種類が異なることがより好ましい。

[0017] 領域(Ⅰ)としては、例えば金属原子（以下、「金属原子(A)」ともいう）を含む領域等が挙げられる。

[0018] 金属原子(A)としては、金属元素の原子であれば特に限定されない。ケイ素及びホウ素は、金属原子(A)に含まれない。金属原子(A)としては、例えば銅、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、スズ、タングステン、ジルコニウム、チタン、タンタル、ゲルマニウム、モリブデン、ルテニウム、

金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等が挙げられる。これらの中で、チタン、銅、コバルト、アルミニウム又はタングステンが好ましく、タングステンがより好ましい。

[0019] 領域（Ⅰ）中における金属（A）の含有形態としては、例えば金属単体、合金、金属窒化物、金属酸化物、シリサイド等が挙げられる。

[0020] 金属単体としては、例えば銅、コバルト、アルミニウム、タングステン等の金属の単体等が挙げられる。

合金としては、例えばニッケル－銅合金、コバルト－ニッケル合金、金－銀合金等が挙げられる。

金属窒化物としては、例えば窒化チタン、窒化タンタル、窒化鉄、窒化アルミニウム等が挙げられる。

金属酸化物としては、例えば酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅等が挙げられる。

シリサイドとしては、例えば鉄シリサイド、モリブデンシリサイド等が挙げられる。

これらの中で、金属単体又は金属窒化物が好ましく、金属単体がより好ましく、タングステンがさらに好ましい。領域（Ⅰ）を表層に有する基材（X）としては、例えば金属単体の基板が好ましく、タングステン基板がより好ましい。

[0021] 領域（ⅠⅠ）としては、例えば実質的に非金属原子（以下、「非金属原子（B）」ともいう）のみからなる領域等が挙げられる。非金属原子（B）としては、例えばケイ素、ホウ素、炭素、酸素、窒素、水素等が挙げられる。

[0022] 領域（ⅠⅠ）中における非金属原子（B）の含有形態としては、例えば非金属単体、非金属酸化物、非金属窒化物、非金属酸窒化物、非金属炭化酸化物等が挙げられる。

[0023] 非金属単体としては、例えばケイ素、ホウ素、炭素等の非金属の単体等が挙げられる。

非金属酸化物としては、例えば二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、テトラエトキシ

シラン（TEOS）等のテトラアルコキシシランなどの加水分解性シランの加水分解縮合物、酸化ホウ素等が挙げられる。

非金属窒化物としては、例えば窒化ケイ素、窒化ホウ素等が挙げられる。

非金属窒酸化物としては、例えば窒酸化ケイ素、窒酸化ホウ素等が挙げられる。

非金属炭化酸化物としては、例えば炭化酸化ケイ素（SiOC）等が挙げられる。

これらの中で、ケイ素の単体、酸化物、窒化物、窒酸化物又は炭化酸化物が好ましく、ケイ素単体、二酸化ケイ素、加水分解性シランの加水分解縮合物、窒化ケイ素、窒酸化ケイ素又は炭化酸化ケイ素がより好ましい。

[0024] 領域（I I）を表層に有する基材（X）としては、例えば Bare-Si 基板、SiO₂ 基板、SiN 基板、SiOC 基板、TEOS 基板等が挙げられる。

[0025] 基材（X）の表層における領域（I）及び／又は領域（I I）の存在形状としては特に限定されず、例えば平面視で面状、点状、ストライプ状等が挙げられる。領域（I）及び領域（I I）の大きさは特に限定されず、適宜所望の大きさの領域とすることができる。

[0026] 基材（X）の形状としては、特に限定されず、板状（基板）、球状等、適宜所望の形状とすることができる。

[0027] 基材（X）は、例えば5質量%程度のクエン酸水溶液で、表面を洗浄しておくことが好ましい。

[0028] [塗工工程]

本工程では、上記基材（X）の表面に[A]重合体及び[B]溶媒を含有する組成物（I）を塗工する。

[0029] 組成物（I）の塗工方法としては、例えばスピコート法等が挙げられる。

[0030] [組成物（I）]

組成物（I）は、[A]重合体及び[B]溶媒を含有する。組成物（I）

は、[A] 重合体及び[B] 溶媒以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、他の成分を含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

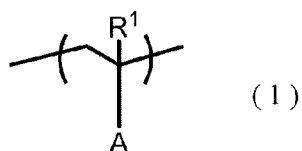
[0031] ([A] 重合体)

[A] 重合体は、構造単位(1)を有するか、又は末端基(1)を有する重合体である。[A] 重合体は、後述する第2構造単位(以下、「構造単位(11)」ともいう)を有していてもよく、構造単位(1)及び構造単位(11)以外のその他の構造単位を有していてもよい。[A] 重合体は、各構造単位及び末端基(1)を1種又は2種以上有していてもよい。以下、構造単位(1)、末端基(1)、構造単位(11)等について説明する。

[0032] (構造単位(1))

構造単位(1)は、下記式(1)で表される。

[0033] [化3]



[0034] 上記式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは、側鎖基(1)である。

[0035] R¹としては、構造単位(1)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0036] 側鎖基(1)における窒素原子(A)は、非共有電子対を有することが好ましく、また、シアノ基を構成しないことが好ましい。

[0037] 非共有電子対を有する窒素原子(A)としては、例えば1～3個の水素原子以外の原子が一重結合で結合している窒素原子、芳香族複素環基中の窒素原子等が挙げられる。

[0038] 窒素原子(A)の共役酸のpKaの下限としては、3が好ましく、5がより好ましく、7がさらに好ましく、9が特に好ましい。上記pKaの上限としては、例えば14である。窒素原子(A)の共役酸のpKaを上記範囲とすることで、カバー膜の膜厚及び密度をより高めることができる。窒素原子

(A) の共役酸とは、窒素原子 (A) が有する非共有電子対に、プロトンが配位結合したものを意味する。

[0039] 側鎖基 (I) としては、例えば炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基の炭素-炭素間に 2 価の窒素原子含有基を含む基 (α)、上記炭化水素基及び基 (α) が有する水素原子の一部又は全部を 1 価の窒素原子含有基で置換した基等が挙げられる。側鎖基 (I) は、上記炭化水素基の炭素-炭素間に窒素原子以外のヘテロ原子を含む 2 価の基をさらに含んでもよく、上記炭化水素基及び基 (α) が有する水素原子の一部又は全部を、窒素原子以外のヘテロ原子を含む 1 価の基でさらに置換していてもよい。

[0040] 「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでもよい。「環員数」とは、脂環構造、芳香環構造、脂肪族複素環構造及び芳香族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

[0041] 炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0042] 炭素数 1 ~ 20 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば
メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基；
エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

- [0043] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環の脂環式飽和炭化水素基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環の脂環式不飽和炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の多環の脂環式飽和炭化水素基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

- [0044] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

- [0045] 2価の窒素原子含有基としては、例えば —NH— 、 —NR'— 、 —C=N— 等が挙げられる。 R' は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。

- [0046] 1価の窒素原子含有基としては、例えば —NH_2 、 —NHR'' 、 —NR''_2 等が挙げられる。 R'' は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。

- [0047] 窒素原子以外のヘテロ原子を含む1価及び2価の基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

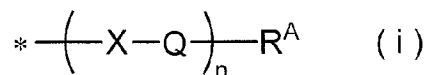
- [0048] 窒素原子以外のヘテロ原子を含む2価の基としては、例えば —O— 、 —CO— 、 —S— 、 —CS— 、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。これらの中で、 —O— が好ましい。

- [0049] 窒素原子以外のヘテロ原子を含む1価の基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボ

キシ基、スルファニル基等が挙げられる。

[0050] 側鎖基 (I) としては、下記式 (i) で表される基が好ましい。

[0051] [化4]



[0052] 上記式 (i) 中、Xは、単結合、 ---COO--- 、 ---CO--- 、 ---O--- 、 ---NH--- 、 ---NHCO--- 又は ---CONH--- である。Qは、単結合又は炭素数1～20の2価の炭化水素基である。R^Aは、炭素数0～20の1価の1級、2級若しくは3級のアミノ基又は環員数5～20の1価の窒素含有複素環基である。nは、0～10の整数である。但し、nが1以上の場合、Qが単結合である場合はない。*は、上記式 (i) におけるR^Aが結合する炭素原子との結合部位を示す。

[0053] Xとしては、単結合又は ---COO--- が好ましく、 ---COO--- がより好ましい。

[0054] Qで表される炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、例えば上記式 (i) のAにおいて例示した炭素数1～20の2価の炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

[0055] Qとしては、2価の炭化水素基が好ましく、アルカンジイル基がより好ましく、エタンジイル基がさらに好ましい。

[0056] R^Aで表される炭素数0～20の1価の1級、2級若しくは3級のアミノ基としては、例えば

---NH_2 で表される1級アミノ基；

メチルアミノ基、エチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基等の2級アミノ基；

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の3級アミノ基などが挙げられる。

[0057] R^Aで表される環員数5～20の1価の窒素含有複素環基としては、例えばアザシクロペンチル基、アザシクロヘキシル基、3, 3, 5, 5-テトラ

メチルアザシクロヘキシル基、N-メチル-3,3,5,5-テトラメチルアザシクロヘキシル基等の窒素含有脂肪族複素環基；

ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、キノリル基、イソキノリル基等の窒素含有芳香族複素環基などが挙げられる。

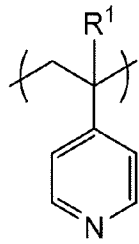
[0058] R^Aとしては、3級アミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基がより好ましい。

[0059] nとしては、0～2が好ましく、0又は1がより好ましい。

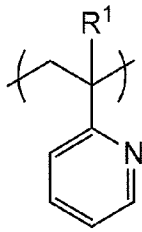
[0060] 構造単位(1)としては、例えば下記式(1-1)～(1-12)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-1)～(1-12)」ともいう)等が挙げられる。

[0061]

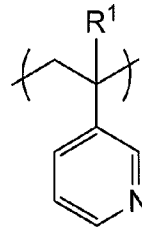
[化5]



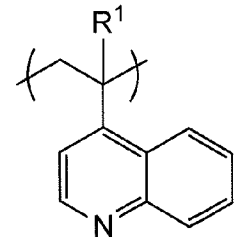
(1-1)



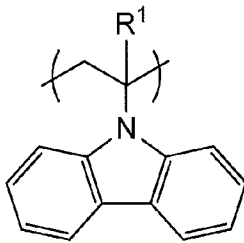
(1-2)



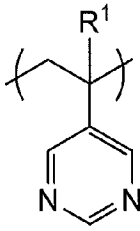
(1-3)



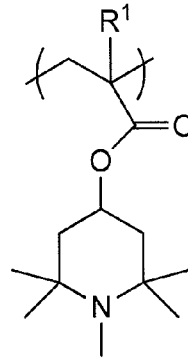
(1-4)



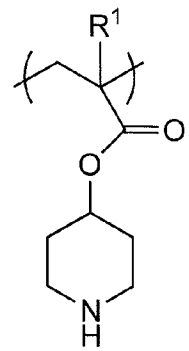
(1-5)



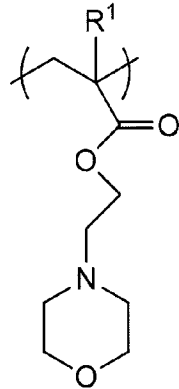
(1-6)



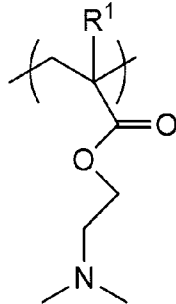
(1-7)



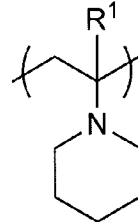
(1-8)



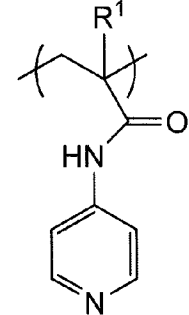
(1-9)



(1-10)



(1-11)



(1-12)

[0062] 上記式 (1-1) ~ (1-12) 中、R¹は、上記式 (1) と同義である。

[0063] これらの中で、構造単位 (1-10) が好ましい。

[0064] 構造単位 (1) を与える単量体としては、例えば

ビニルピリジン、ビニルピラジン、ビニルキノリン等の側鎖基 (1) を含むビニル化合物；

アミノスチレン、ジメチルアミノスチレン等の側鎖基 (1) を含むスチレ

ン化合物；

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチル-3,3,5,5-テトラメチルアザシクロヘキサン-1-イル（メタ）アクリレート等の側鎖基（I）を含む（メタ）アクリルエステルなどが挙げられる。

[0065] 構造単位（I）の含有割合の下限としては、0.1モル%が好ましく、0.5モル%がより好ましく、1モル%がさらに好ましく、2モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、30モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。構造単位（I）の含有割合を上記範囲とすることで、カバー膜の膜厚及び密度をより高めることができる。

[0066] 構造単位（I）は、ブロック配列していることが好ましい。[A]重合体は、この構造単位（I）のブロックを主鎖の少なくとも一方の端部に有することが好ましく、主鎖の一方の端部に有することがより好ましい。[A]重合体が構造単位（I）のブロックを主鎖の一方の端部に有することで、カバー膜の膜厚及び密度をより高めることができる。

[0067] （末端基（I））

末端基（I）は、[A]重合体の主鎖の少なくとも一方の末端に結合し、窒素原子を有する1価の有機基である。

[0068] 末端基（I）としては、例えば $-R^x$ 、 $-S-R^x$ （ R^x は、窒素原子を含む基）等が挙げられる。 R^x としては、例えば上記側鎖基（I）として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0069] 末端基（I）としては、 $-S-R^x$ が好ましく、ジメチルアミノエチルスルファニル基又はアミノエチルスルファニル基がより好ましい。

[0070] [A]重合体は、末端基（I）を主鎖の一方の末端に有することが好ましい。

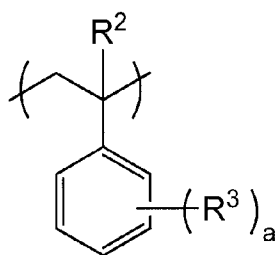
[0071] （構造単位（II））

構造単位（II）は、ビニル芳香族化合物に由来する構造単位、（メタ）

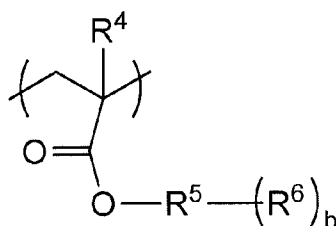
アクリル酸若しくは（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位又はこれらの組み合わせである。ビニル芳香族化合物としては、例えば置換又は非置換のスチレン、置換又は非置換のビニルナフタレン、置換又は非置換のビニルアントラセン、置換又は非置換のビニルピレン等が挙げられる。

[0072] ビニル芳香族化合物に由来する構造単位としては、例えば下記式（２－１）で表される構造単位（以下、「構造単位（１１－１）」ともいう）等が、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位としては、例えば下記式（２－２）で表される構造単位（以下、「構造単位（１１－２）」ともいう）等が挙げられる。

[0073] [化6]



(2 - 1)



(2 - 2)

[0074] 上記式（２－１）中、 R^2 は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。 a は、０～５の整数である。 a が１の場合、 R^3 は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は炭素数１～２０の１価の有機基である。 a が２以上の場合、複数の R^3 は互いに同一又は異なり、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は炭素数１～２０の１価の有機基であるか、又は複数の R^3 が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数４～２０の環構造の一部を表す。

[0075] 上記式（２－２）中、 R^4 は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。 R^5 は、単結合又は炭素数１～２０の（１＋ b ）価の炭化水素基である。 b は、１～３の整数である。 R^5 が単結合の場合、 b は１である。 b が１の場合、 R^6 は、水素原子又はヘテロ原子を有する１価の基である。 b が２以上の場合、複数の R^6 は、互いに同一又は異なり、水素原子又

はヘテロ原子を有する 1 価の基であるか、又は複数の R^6 が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子若しくは炭素鎖と共に構成される環員数 4 ~ 20 の環構造の一部を表す。

[0076] R^2 としては、構造単位 (I I) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0077] R^4 としては、構造単位 (I I) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0078] R^3 で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基としては、例えば炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、カルボキシ基、シアノ基等が挙げられる。

[0079] 複数の R^3 が構成する環員数 4 ~ 20 の環構造としては、例えばシクロペンタン構造、シクロヘキサン構造等の脂環構造；ベンゼン構造、ナフタレン構造等の芳香環構造などが挙げられる。

[0080] a としては、0 ~ 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

[0081] R^5 で表される炭素数 1 ~ 20 の $(1 + b)$ 価の炭化水素基としては、例えば上記式 (1) の A において例示した 1 価の炭化水素基のうち、炭素数 1 ~ 20 のものから b 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0082] b としては、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

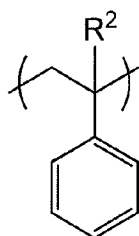
[0083] R^6 で表されるヘテロ原子を有する 1 価の基としては、例えば
ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基等の酸素原子を有する基；
スルファニル基、スルファニルメチル基等の硫黄原子を有する基；
フッ素原子、トリフルオロメチル基等のフッ素原子を有する基などが挙げられる。

[0084] 複数の R^6 が構成する環員数 4 ~ 20 の環構造としては、例えばシクロペンタン構造、シクロヘキサン構造等の脂環構造；ベンゼン構造、ナフタレン構造等の芳香環構造などが挙げられる。

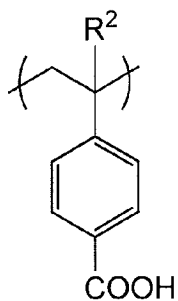
[0085] 構造単位 (I I) としては、例えば構造単位 (I I - 1) として下記式 (2 - 1 - 1) ~ (2 - 1 - 4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (I

「(1-1-1)～(1-1-4)」ともいう)が、構造単位(1-2)として下記式(2-2-1)～(2-2-6)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-2-1)～(1-2-6)」ともいう)等が挙げられる。

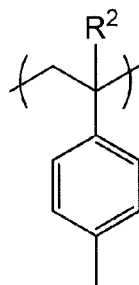
[0086] [化7]



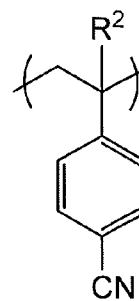
(2-1-1)



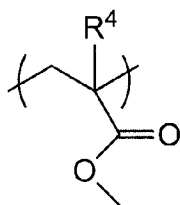
(2-1-2)



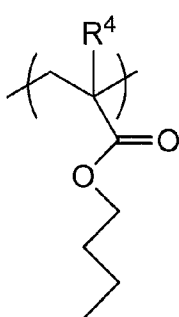
(2-1-3)



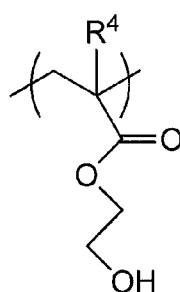
(2-1-4)



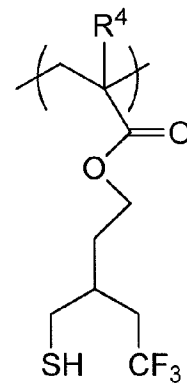
(2-2-1)



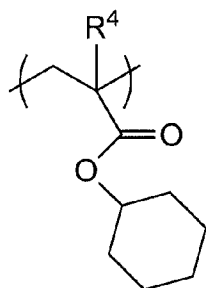
(2-2-2)



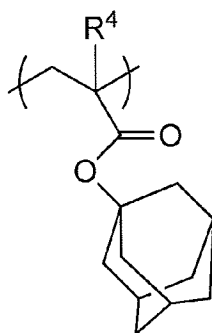
(2-2-3)



(2-2-4)



(2-2-5)



(2-2-6)

[0087] 上記式 (2-1-1) ~ (2-1-4) 中、 R^2 は、上記式 (2-1) と同義である。

上記式 (2-2-1) ~ (2-2-6) 中、 R^4 は、上記式 (2-2) と同義である。

[0088] これらの中で、構造単位 (11-1-1) が好ましい。

[0089] [A] 重合体が構造単位 (11) を有する場合、構造単位 (11) の含有割合の下限としては、5モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、80モル%がさらに好ましく、90モル%が特に好ましく、95モル%がさらに特に好ましい。上記含有割合の上限としては、例えば100モル%であり、99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、98モル%がさらに好ましい。構造単位 (11) の含有割合を上記範囲とすることで、脱着性能及びマスク性能をより向上させることができる。

[0090] (その他の構造単位)

構造単位 (1) 及び構造単位 (11) 以外のその他の構造単位としては、例えば置換又は非置換のエチレンに由来する構造単位等が挙げられる (但し、構造単位 (1) 及び構造単位 (11) に該当するものを除く)。

[0091] [A] 重合体がその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の上限としては、10モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、1モル%がさらに好ましい。上記含有割合の下限としては、例えば0.1モル%である。

[0092] (他の末端基)

[A] 重合体は、上記末端基 (1) 以外に、主鎖の少なくとも一方の末端に結合する他の末端基を有していてもよい。他の末端基としては、例えばシアノ基、スルファニル基、エチレン性炭素-炭素二重結合含有基、オキサゾリン環含有基、リン酸基、エポキシ基、ジスルフィド基等を含む1価の基などが挙げられる。

[0093] ([A] 重合体の合成方法)

[A] 重合体は、例えば構造単位 (1) を与える単量体、必要に応じて構

造単位（ⅠⅠ）を与える単量体等を用い、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合等により、適当な溶媒中で重合することにより合成することができる。これらの中で、構造単位（Ⅰ）のブロックを有する重合体を得るには、アニオン重合が好ましく、リビングアニオン重合がより好ましい。ランダム共重合体を得るには、ラジカル重合が好ましい。

[0094] リビングアニオン重合に用いるアニオン重合開始剤としては、例えばアルキルリチウム、アルキルマグネシウムハライド、ナフタレンナトリウム、アルキル化ランタノイド化合物；
t-ブトキシカリウム等のカリウムアルコキシド；
ジメチル亜鉛等のアルキル亜鉛；
トリメチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム；
ベンジルカリウム等の芳香族系金属化合物などが挙げられる。これらの中で、アルキルリチウムが好ましい。

[0095] リビングアニオン重合に用いる溶媒としては、例えばn-ヘキサン等のアルカン；
シクロヘキサン等のシクロアルカン；
トルエン等の芳香族炭化水素；
酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル；
2-ブタノン、シクロヘキサノン等のケトン；
テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテルなどが挙げられる。これらの溶媒は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0096] リビングアニオン重合における反応温度は、アニオン重合開始剤の種類に応じて適宜選択することができるが、反応温度の下限としては、-150℃が好ましく、-80℃がより好ましい。反応温度の上限としては、50℃が好ましく、40℃がより好ましい。反応時間の下限としては、5分が好ましく、20分がより好ましい。反応時間の上限としては、24時間が好ましく、12時間がより好ましい。

- [0097] ラジカル重合に用いるラジカル重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、AIBN又はジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレートが好ましく、AIBNがより好ましい。これらのラジカル重合開始剤は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。
- [0098] ラジカル重合に用いる溶媒としては、上記リビングアニオン重合の場合と同様の溶媒等が挙げられる。
- [0099] ラジカル重合における反応温度の下限としては、40℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記反応温度の上限としては、150℃が好ましく、120℃がより好ましい。重合における反応時間の下限としては、1時間が好ましく、2時間がより好ましい。上記反応時間の上限としては、48時間が好ましく、24時間がより好ましい。
- [0100] 重合により形成された[A]重合体は、再沈殿法により回収することが好ましい。すなわち反応終了後、反応液を再沈溶媒に投入することにより、目的の重合体を粉体として回収する。再沈溶媒としては、アルコール、超純水、アルカン等を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。再沈殿法の他に分液操作やカラム操作、限外濾過操作等により、単量体、オリゴマー等の低分子量成分を除去して重合体を回収することもできる。
- [0101] [A]重合体の数平均分子量（ M_n ）の下限としては、1,000が好ましく、2,000がより好ましく、3,000がさらに好ましく、4,000が特に好ましい。上記 M_n の上限としては、100,000が好ましく、70,000がより好ましく、50,000がさらに好ましく、30,000が特に好ましい。
- [0102] [A]重合体の重量平均分子量（ M_w ）の M_n に対する比（分散度）の上限としては、5が好ましく、2がより好ましく、1.5がより好ましく、1.1が特に好ましい。上記比の下限としては、通常1であり、1.05が好

ましい。

[0103] [A] 重合体の含有量の下限としては、組成物 (I) における全固形分に対して、60質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%が特に好ましい。上記含有量の上限としては、例えば100質量%である。「全固形分」とは、組成物 (I) における[B] 溶媒以外の成分の総和をいう。

[0104] ([B] 溶媒)

[B] 溶媒としては、少なくとも[A] 重合体及び他の成分等を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。

[0105] [B] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0106] アルコール系溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒；

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、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等の多価アルコール部分エーテル系溶媒；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル等の乳酸エステル系溶媒などが挙げられる。

[0107] エーテル系溶媒としては、例えば

ジエチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶媒；

テトラヒドロフラン等の環状エーテル系溶媒；

アニソール等の芳香環含有エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0108] ケトン系溶媒としては、例えば

ブタノン、メチルイソブチルケトン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒などが挙げられる。

[0109] アミド系溶媒としては、例えば

N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状アミド系溶媒；

N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の鎖状アミド系溶媒などが挙げられる。

[0110] エステル系溶媒としては、例えば

酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の酢酸エステル系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキレート系溶媒；

γ-ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒などが挙げられる。

[0111] 炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0112] これらの中で、アルコール系溶媒及び／又はエステル系溶媒が好ましく、アルコール系溶媒がより好ましく、乳酸エステル系溶媒がさらに好ましく、乳酸エチルが特に好ましい。エステル系溶媒としては、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。組成物（I）は、[B] 溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0113] （他の成分）

他の成分としては、例えば酸発生剤又は塩基発生剤、架橋剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0114] （酸発生剤又は塩基発生剤）

酸発生剤は、熱や放射線の作用により酸を発生する成分である。塩基発生剤は、熱や放射線の作用により塩基を発生する成分である。組成物（I）が

酸発生剤又は塩基発生剤を含有する場合、放射線の照射や加熱工程等における加熱により、酸又は塩基が発生するので、除去工程において、リンス液として酸性溶液、アルカリ性溶液等を用いなくても、領域（１１）上に形成された部分を除去することが可能になる。組成物（１）は酸発生剤又は塩基発生剤を１種又は２種以上を含有していてもよい。

- [0115] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物等が挙げられる。
- [0116] 上記オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。
- [0117] スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。
- [0118] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート等が挙げられる。
- [0119] ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。
- [0120] アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリエチルアンモニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート等が挙げられる。
- [0121] N-スルホニルオキシイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,

3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0122] 酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩がより好ましく、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネートがさらに好ましい。

[0123] 塩基発生剤としては、例えば4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ピロリジン、1-(アントラキノ-2-イル)エチルイミダゾールカルボキシレート、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサ-1, 6-ジアミン、トリフェニルメタノール、o-カルバモイルヒドロキシルアミド、o-カルバモイルオキシム、ヘキサアンミンコバルト(III)トリス(トリフェニルメチルボレート)等が挙げられる。

[0124] 組成物(1)が酸発生剤又は塩基発生剤を含有する場合、酸発生剤又は塩基発生剤の含有量の下限としては、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、20質量部が好ましく、10質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましい。酸発生剤又は塩基発生剤の含有量を上記範囲とすることで、カバー膜形成の選択性をより向上させることができる。

[0125] (架橋剤)

架橋剤は、熱や酸の作用により、[A]重合体等の成分同士の架橋結合を形成するか、又は自らが架橋構造を形成する成分である。組成物(1)が架橋剤を含有すると、形成されるカバー膜の硬度を高めることができる。組成物(1)は、架橋剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0126] 架橋剤としては、例えば多官能(メタ)アクリレート化合物、エポキシ化

合物、ヒドロキシメチル基置換フェノール化合物、アルコシアルキル基含有フェノール化合物、アルコシアルキル化されたアミノ基を有する化合物、アセナフチレンとヒドロキシメチルアセナフチレンとのランダム共重合体等が挙げられる。

[0127] 上記多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0128] 上記エポキシ化合物としては、例えばノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0129] 上記ヒドロキシメチル基置換フェノール化合物としては、例えば2-ヒドロキシメチル-4,6-ジメチルフェノール、3,5-ジヒドロキシメチル-4-メトキシトルエン（2,6-ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾール）等が挙げられる。

[0130] 上記アルコシアルキル基含有フェノール化合物としては、例えば、4,4'-（1-（4-（1-（4-ヒドロキシ-3,5-ビス（メトキシメチル）フェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビス（2,6-ビス（メトキシメチル）フェノール）等が挙げられる。

[0131] 上記アルコシアルキル化されたアミノ基を有する化合物としては、例えば（ポリ）メチロール化メラミン、（ポリ）メチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

[0132] 架橋剤としては、アルコシアルキル基含有フェノール化合物が好ましく、4,4'-（1-（4-（1-（4-ヒドロキシ-3,5-ビス（メトキシメチル）フェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビス（2,6-ビス（メトキシメチル）フェノール）がより好ましい。

[0133] 組成物（I）が架橋剤を含有する場合、架橋剤の含有量の下限としては、
[A] 重合体100質量部に対して、1質量部が好ましく、5質量部がより

好ましく、10質量部がさらに好ましく、20質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量部が好ましく、70質量部がより好ましく、40質量部がさらに好ましく、30質量部が特に好ましい。架橋剤の含有量を上記範囲とすることで、カバー膜の硬度をより高めることができる。

[0134] (界面活性剤)

界面活性剤は、組成物(1)の基材表面への塗工性を向上させることができる成分である。

[0135] 組成物(1)が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量の上限としては、[A]重合体100質量部に対して、10質量部が好ましく、2質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましい。上記含有量の下限としては、例えば0.1質量部である。

[0136] [組成物(1)の調製方法]

組成物(1)は、例えば[A]重合体、[B]溶媒及び必要に応じて他の成分を所定の割合で混合し、好ましくは孔径200nm程度のメンブランフィルターで濾過することにより調製することができる。組成物(1)の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.7質量%がさらに好ましい。上記固形分濃度の上限としては、30質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、3質量%がさらに好ましい。

[0137] [加熱工程]

本工程では、上記塗工工程により形成された塗膜(Y)を加熱する。これにより、基材表層の領域(1)及び領域(11)中の金属原子、非金属原子等と、組成物(1)の[A]重合体とが相互作用すると考えられ、領域(1)及び領域(11)に、[A]重合体を含む塗膜(Y)が積層される。

[0138] 加熱の手段としては、例えばオーブン、ホットプレート等が挙げられる。加熱の温度の下限としては、80℃が好ましく、150℃がより好ましく、180℃がさらに好ましい。加熱の温度の上限としては、400℃が好ましく、300℃がより好ましく、250℃がさらに好ましい。加熱の時間の下

限としては、10秒が好ましく、1分がより好ましく、3分がさらに好ましい。加熱の時間の上限としては、120分が好ましく、30分がより好ましく、10分がさらに好ましい。

[0139] 加熱工程において、加熱の後に、PGMEA等の有機溶媒などを用いて塗膜（Y）を洗浄することが好ましい。

[0140] [除去工程]

本工程では、上記加熱工程後の塗膜（Y）のうち上記領域（I1）上に形成された部分をリンス液により除去する。

[0141] リンス液としては、例えば酸性溶液、アルカリ性溶液等が挙げられる。

[0142] リンス液としては、酸性化合物又は塩基性化合物（以下、「[C]化合物」ともいう）を、溶媒（以下、「[D]溶媒」ともいう）に溶解させた組成物（以下、「組成物（I1）」ともいう）等が挙げられる。

[0143] （組成物（I1））

[C]化合物としては、例えば

酸性化合物として、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、安息香酸、トルエンスルホン酸等の有機酸などが、

塩基性化合物として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基；トリエチルアミン、ピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、ジアザビシクロウンデセン（DBU）等の有機塩基などが挙げられる。

これらの中で、有機酸又は有機塩基が好ましく、酢酸、安息香酸、トルエンスルホン酸、DABCO又はDBUがより好ましい。

[0144] リンス液が酸性溶液の場合、酸性度が高い方が、カバー膜形成の領域選択性がより高くなる傾向にある。

[0145] [D]溶媒としては、例えば上記組成物（I）の[B]溶媒として例示した溶媒と同様の溶媒、水等が挙げられる。これらの中で、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒又は水が好ましく、モノアルコール系溶媒、環状ケトン系溶媒、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒

又は水がより好ましく、メタノール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は水がさらに好ましい。

[0146] 組成物 (I I) における [C] 化合物の含有量の下限としては、0.01 質量%が好ましく、0.1 質量%がより好ましく、0.5 質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、10 質量%が好ましく、5 質量%がより好ましく、3 質量%がさらに好ましい。

[0147] リンス液の塗膜 (Y) 表面との接触方法としては、例えばリンス液を塗膜 (Y) 上に盛り、1 分間程度放置した後に、スピンドーター等により除去する方法等が挙げられる。

[0148] 除去工程におけるリンス液の接触は、1 回でもよいが、2 回以上、好ましくは 3 回以上行うことが好ましい。リンス液の接触を複数回繰り返すことで、領域 (I I) 上の部分の除去をより行うことができ、その結果、領域 (I I) 上における膜厚をより低減させることができる。

[0149] 形成されるカバー膜の平均厚みは、組成物 (I) における [A] 重合体の種類及び濃度、並びに加熱工程における加熱温度、加熱時間等の条件、除去工程におけるリンス液の種類、濃度、リンス回数等を適宜選択することで、所望の値にすることができる。領域 (I) におけるカバー膜の膜厚の下限としては、35 Å が好ましく、50 Å がより好ましく、60 Å がさらに好ましい。上記膜厚の上限としては、例えば 300 Å である。領域 (I I) におけるカバー膜の膜厚の上限としては、50 Å が好ましく、40 Å がより好ましく、30 Å がさらに好ましい。上記膜厚の下限としては、例えば 1 Å である。

[0150] このように、当該カバー膜形成方法によれば、膜厚が大きくかつ高密度のカバー膜を、簡便かつ高選択的に形成することができる。

実施例

[0151] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各物性値の測定方法を下記に示す。

[0152] [M_w 及び M_n]

重合体の M_w 及び M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により東ソー社のGPCカラム（「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本）を使用し、以下の条件により測定した。

溶離液：テトラヒドロフラン（和光純薬工業社）

流量：1.0 mL／分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μ L

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0153] [^{13}C －NMR分析]

^{13}C －NMR分析は、核磁気共鳴装置（日本電子社の「JNM－EX400」）を使用し、測定溶媒としてDMSO- d_6 を用いて行った。重合体における各構造単位の含有割合は、 ^{13}C －NMRで得られたスペクトルにおける各構造単位に対応するピークの面積比から算出した。

[0154] <[A] 重合体の合成>

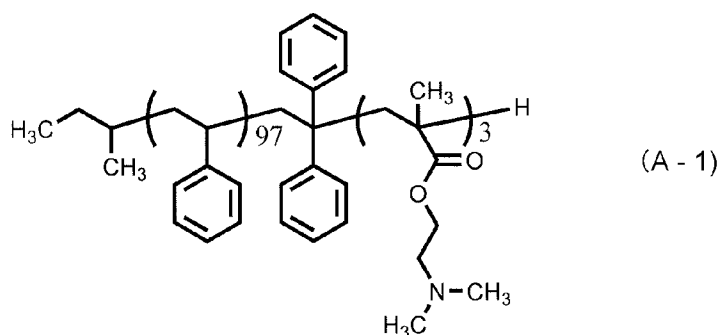
[合成例1]（重合体（A－1）の合成）

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったテトラヒドロフラン120 gを注入し、 -78°C まで冷却した。次に、このテトラヒドロフランにsec-ブチルリチウム（sec-BuLi）の1 Nシクロヘキサン溶液2.30 mL（2.30 mmol）を注入し、次いで、重合禁止剤除去のためのシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン13.3 mL（0.115 mol）を30分かけて滴下注入し、重合系が橙色であることを確認した。この滴下注入のとき、反応溶液の内温が -60°C 以上にならないように注意した。滴下終了後に30分間熟成した。この後、1,1-ジフェニルエチレン1.0 mL（6.90 mmol）及び0.5 N塩化リチウムテトラヒドロフラン溶液9.2 mL

(4.6 mmol)を加え、暗赤色な溶液であることを確認したのち、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート0.60 mL (3.80 mmol)を加えて1時間攪拌した後、メタノール1 mLを注入し重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してメチルイソブチルケトンで置換した。この液に超純水500 gを注入攪拌し、下層の水層を取り除く作業を6回繰り返し、下層が中性になることを確認した。その後、溶液を濃縮してメタノール500 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナーロートにて固体を回収した。この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-1)で表される重合体11.6 gを得た。

[0155] この重合体(A-1)は、Mwが5,600、Mnが5,100、Mw/Mnが1.09であった。¹³C-NMR分析により、構造単位の含有割合は、スチレン由来のブロックが97 mol%、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート由来のブロックが3 mol%であり、重合体(A-1)は、下記式(A-1)で表されるように、スチレン由来のブロックに隣接してN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート由来のブロックが結合した重合体であった。

[0156] [化8]



[0157] [合成例2] (重合体(A-2)の合成)

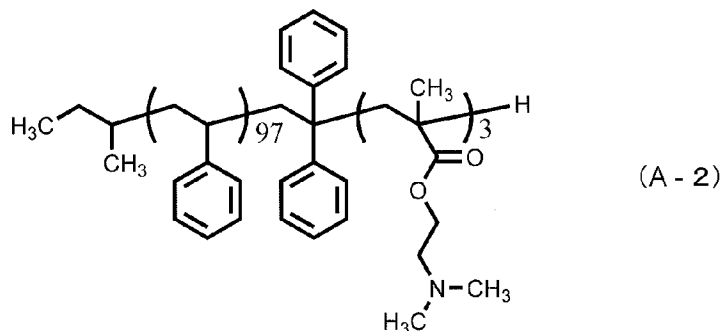
500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったテトラヒドロフラン120 gを注入し、-78℃まで冷却した。次に、このテトラヒドロフランにsec-ブチルリチウム(sec-B

uLi) の1 Nシクロヘキサン溶液0.42 mL (0.41 mmol) を注入し、次いで、重合禁止剤除去のためのシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン13.3 mL (0.115 mmol) を30分かけて滴下注入し、重合系が橙色であることを確認した。この滴下注入のとき、反応溶液の内温が -60°C 以上にならないように注意した。滴下終了後に30分間熟成した。この後、1, 1-ジフェニルエチレン0.17 mL (1.23 mmol) 及び0.5 N塩化リチウムテトラヒドロフラン溶液1.64 mL (0.83 mmol) を加え、暗赤色な溶液であることを確認したのち、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート0.60 mL (3.80 mmol) を加えて1時間攪拌した後、メタノール1 mL を注入し重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してメチルイソブチルケトンで置換した。この液に超純水500 g を注入攪拌し、下層の水層を取り除く作業を6回繰り返し、水層が中性になることを確認した。その後、溶液を濃縮してメタノール500 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナーロートにて固体を回収した。この固体を 60°C で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-2)で表される重合体11.3 gを得た。

[0158] この重合体(A-2)は、 M_w が30,000、 M_n が28,000、 M_w/M_n が1.07であった。 ^{13}C -NMR分析により、構造単位の含有割合は、スチレン由来のブロックが97 mol%、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート由来のブロックが3 mol%であり、重合体(A-2)は、下記式(A-2)で表されるように、スチレン由来のブロックに隣接してN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート由来のブロックが結合した重合体であった。

[0159]

[化9]



[0160] <組成物（１）の調製>

組成物（１）の調製に用いた〔Ａ〕重合体及び〔Ｂ〕溶媒について以下に示す。

[0161] 「[A] 重合体」

A-1 : 合成例 1 で合成した重合体 ($M_n = 5,100$ 、 $M_w/M_n = 1.09$)

A-2: 合成例2で合成した重合体 ($M_n = 28,000$ 、 $M_w/M_n = 1.07$)

A-3: ω -チオール末端ポリスチレン (Polymer Source 社製、Sample # : P4430-SSH、 $M_n=5,300$ 、 $M_w/M_n=1.10$)

A-4: ω -チオール末端ポリスチレン (Polymer Source 社製、Sample # : P8660-SSH、 $M_n = 29,000$ 、 $M_w / M_n = 1.07$)

[0162] [[B] 溶媒]

B-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

[0163] [調製例 1 ~ 4]

下記表 1 に示す種類の [A] 重合体及び [B] 溶媒を用い、[A] 重合体 100 質量部と [B] 溶媒 9,900 質量部とを混合し、得られた混合溶液を孔径 200 nm のメンブランフィルターで濾過して、表 1 に示す組成物（

1) を調製した。

[0164] [表1]

	組成物(I)	[A]重合体	[B]溶媒
調製例1	(I-1)	(A-1)	(B-1)
調製例2	(I-2)	(A-2)	(B-1)
調製例3	(I-3)	(A-3)	(B-1)
調製例4	(I-4)	(A-4)	(B-1)

[0165] <リンス液の調製>

リンス液（組成物（I I））の調製に用いた [C] 化合物及び [D] 溶媒について以下に示す。

[0166] [[C] 化合物]

C-1 : 酢酸

C-2 : 安息香酸

C-3 : トルエンスルホン酸

C-4 : 1,4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (D A B C O)

C-5 : ジアザビシクロウンデセン (D B U)

[0167] [[D] 溶媒]

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

D-2 : シクロヘキサノン

D-3 : メタノール

D-4 : 水

[0168] [調製例5～12]

下記表2に示す種類の [C] 化合物及び [D] 溶媒を用い、[C] 化合物 100質量部と [D] 溶媒 9, 900質量部とを混合し、得られた混合溶液を孔径 200nm のメンブランフィルターで濾過し、リンス液として、表2に示す組成物（I I）を調製した。

[0169]

[表2]

	組成物(II)	[C]化合物	[D]溶媒
調製例5	(II-1)	(C-1)	(D-1)
調製例6	(II-2)	(C-2)	(D-1)
調製例7	(II-3)	(C-3)	(D-1)
調製例8	(II-4)	(C-4)	(D-1)
調製例9	(II-5)	(C-5)	(D-1)
調製例10	(II-6)	(C-3)	(D-2)
調製例11	(II-7)	(C-3)	(D-3)
調製例12	(II-8)	(C-3)	(D-4)

[0170] <カバー膜の形成>

[実施例1]

層間絶縁膜としての二酸化ケイ素 (SiO_2) 基板と、金属膜としてのタングステン (W) 基板とを準備し、5質量%クエン酸水溶液で基板表面を洗浄した。続いて、組成物 (I-1) を用い、スピコート (1500 rpm、30秒間) を行って成膜し、ホットプレートにて200℃、5分間ベークした後、基板を室温まで冷却し、PGMEAを用いてリンスを行った。この時のポリマーブラシ膜の膜厚をエリプソメーター (J. A. Woollam社の「alpha-SE」) により測定したところ、W上に70 Å、 SiO_2 上に57 Åのポリマーブラシ膜が形成されていることが確認できた。この形成されたポリマーブラシ膜に対して、膜上にリンス液としての組成物 (I-1) を盛り1分間放置した後に1500 rpmで30秒間スピンし、その後PGMEAを用いて洗浄する剥離処理を行った。次いで、上記エリプソメーターにより最終的なポリマーブラシ膜 (カバー膜) の膜厚を測定した。測定結果を下記表3に合わせて示す。

[0171] [実施例2～8]

リンス液として、組成物 (I-1) の代わりに組成物 (I-2) ～ (I-8) を用いた以外は、実施例1と同様にしてカバー膜を形成し、評価を行った。評価結果を下記表3に合わせて示す。

[0172] [比較例1]

層間絶縁膜としての SiO_2 基板と、金属膜としてのタングステン基板とを準備し、5質量%クエン酸水溶液で基板表面を洗浄した。続いて、組成物(I-3)を用い、スピコート(1500rpm、30秒間)を行って成膜し、ホットプレートにて200℃、5分間ベークした後、基板を室温まで冷却し、PGMEAを用いてリンスを行い、ポリマーブラシ膜を形成し、評価を行った。評価結果を下記表3に合わせて示す。

[0173] [表3]

	組成物(I)	組成物(II)	W上 ブラシ膜厚 (Å)	SiO_2 上 ブラシ膜厚 (Å)	W上と SiO_2 上との ブラシ膜厚差 (Å)
実施例1	(I-1)	(II-1)	64	32	32
実施例2	(I-1)	(II-2)	62	17	45
実施例3	(I-1)	(II-3)	55	7	48
実施例4	(I-1)	(II-4)	55	33	22
実施例5	(I-1)	(II-5)	76	27	49
実施例6	(I-1)	(II-6)	57	5	52
実施例7	(I-1)	(II-7)	65	19	46
実施例8	(I-1)	(II-8)	71	15	56
比較例1	(I-3)	PGMEA	31	0	31

[0174] タングステン(W)基板上のポリマーブラシ膜厚と、 SiO_2 基板上のポリマーブラシ膜厚との差が大きい程、基板選択性が良好であると評価できる。

[0175] 表3の結果から分かるように、類似する分子量の[A]重合体を用いた場合、タングステン基板上のポリマーブラシ膜厚が大きいほど、ブラシ密度が高くなる傾向がある。

[0176] [実施例9]

層間絶縁膜として二酸化ケイ素(SiO_2)基板、金属膜としてタングステン(W)基板を用意し、5質量パーセントクエン酸水溶液で基板表面を洗浄した。続いて組成物(I-2)をスピコート(1500rpm、30秒間)を用いて成膜し、ホットプレートにて200℃、5分間ベークした後、基板を室温まで冷却し、PGMEAを用いてリンスを行った。この時のポリマーブラシ膜の膜厚をエリプソメーター(J. A. Woollam社のalp

h a - S E) により測定したところ、W上に143 Å、SiO₂上に86 Åのポリマーブラシ膜が形成されていることが確認できた。当該ポリマーブラシ膜に対して、膜上に組成物(11-3)を盛り1分間放置した後に1500 rpmで30秒間スピンし、その後PGMEAを用いてリンスする剥離処理を行った。その後、エリプソメーターにより最終的なポリマーブラシ膜厚を測定した。結果を表4に示す。

[0177] [実施例10]

実施例9で剥離処理を行った後、もう一度組成物(11-3)を盛り1分間放置した後に1500 rpm、30秒間スピンし、PGMEAを用いてリンスする処理を行った。その後、エリプソメトリーによりポリマーブラシ膜厚を測定した。結果を表4に合わせて示す。

[0178] [実施例11]

実施例10でリンスを行った後、さらにもう一度組成物(11-3)を盛り1分間放置した後に1500 rpm、30秒間スピンし、PGMEAを用いてリンスする処理を行った。その後、エリプソメトリーによりポリマーブラシ膜厚を測定した。結果を表4に合わせて示す。

[0179] [比較例2]

層間絶縁膜としてSiO₂基板、金属膜としてタングステン基板を用意し、5質量パーセントクエン酸水溶液で基板表面を洗浄した。続いて組成物(11-4)をスピンコート(1500 rpm、30秒間)を用いて成膜し、ホットプレートにて200℃、5分間ベークした後、基板を室温まで冷却し、PGMEAを用いてリンスを行ってポリマーブラシ膜を形成し評価を行った。結果を表4に合わせて示す。

[0180]

[表4]

	組成物(I)	組成物(II)	W上 ブラシ膜厚 (Å)	SiO ₂ 上 ブラシ膜厚 (Å)	W上とSiO ₂ 上との ブラシ膜厚差 (Å)
実施例9	(I-2)	(II-3)	134	39	95
実施例10	(I-2)	(II-3)	130	9	121
実施例11	(I-2)	(II-3)	127	3	124
比較例2	(I-4)	PGMEA	60	0	60

[0181] 表4の結果から分かるように、除去工程におけるリンス液の接触を繰り返すことにより、領域(11)における膜厚をより低減することができる。

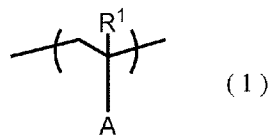
産業上の利用可能性

[0182] 本発明のカバー膜形成方法によれば、膜厚が大きくかつ高密度のカバー膜を、簡便かつ高選択的に形成することができる。従って、当該カバー膜形成方法は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 第1領域及びこの第1領域と表面状態の異なる第2領域を表層に有する基材を準備する工程と、
 上記基材の表面に第1重合体及び溶媒を含有する組成物を塗工する工程と、
 上記塗工工程により形成された塗膜を加熱する工程と、
 上記加熱工程後の塗膜のうち上記第2領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程と
 を備え、
 上記第1重合体下記式(1)で表される第1構造単位を有するか、又は主鎖の少なくとも一方の末端に結合し、窒素原子を有する1価の有機基を含むカバー膜形成方法。

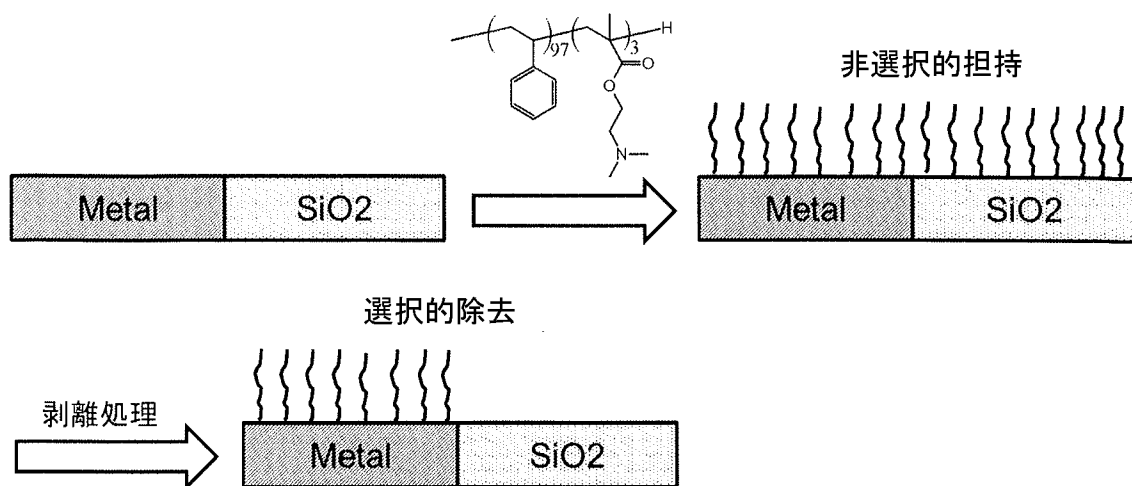
[化1]



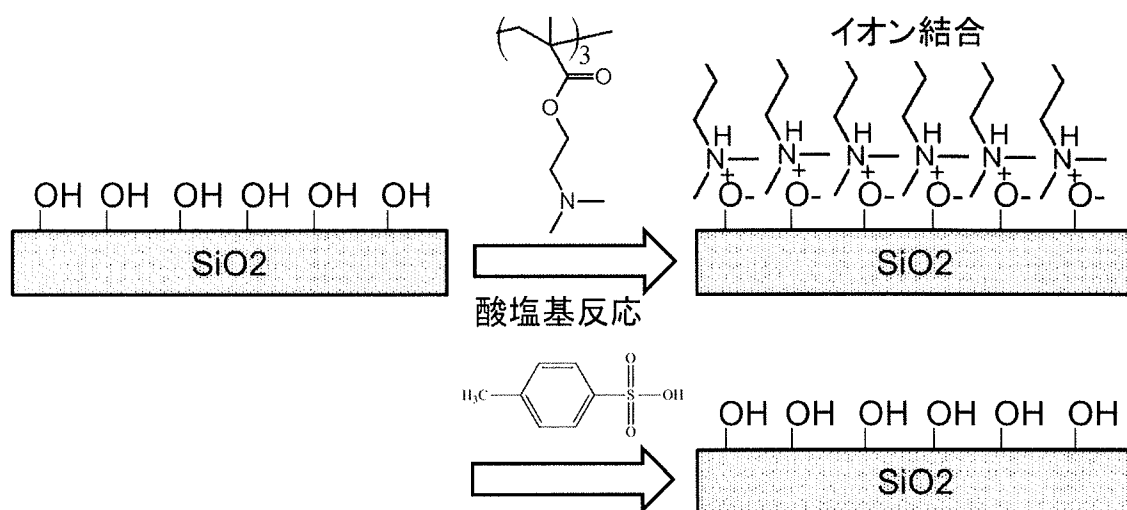
(式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Aは、窒素原子を有する1価の有機基である。)

- [請求項2] 上記リンス液が、酸性溶液又はアルカリ性溶液である請求項1に記載のカバー膜形成方法。
- [請求項3] 上記第1領域が金属原子を含む領域である請求項1又は請求項2に記載のカバー膜形成方法。
- [請求項4] 上記第2領域がケイ素原子を含む領域である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のカバー膜形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/316(2006.01) i, H01L21/312(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)

Int.Cl. H01L21/316, H01L21/312

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2016/021648 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 February 2016, entire text, all drawings & US 2017/0162382 A1 & EP 3159917 A1 & CN 106537564 A & KR 10-2017-0023091 A & TW 201618188 A	1-4
A	WO 2016/017678 A1 (MERCK PERFORMANCE MATERIALS MANUFACTURING G.K.) 04 February 2016, entire text, all drawings & US 2017/0218227 A1 & EP 3176811 A1 & CN 106575617 A & KR 10-2017-0040271 A & TW 201612240 A	1-4
A	JP 2001-223087 A (SHARP CORP.) 17 August 2001, entire text, all drawings (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
31 July 2018 (31.07.2018)

Date of mailing of the international search report
14 August 2018 (14.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, H01L21/312(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（IPC））

Int.Cl. H01L21/316, H01L21/312

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2016/021648 A1（三井化学株式会社）2016.02.11, 全文、全図 & US 2017/0162382 A1 & EP 3159917 A1 & CN 106537564 A & KR 10-2017-0023091 A & TW 201618188 A	1-4
A	WO 2016/017678 A1（メルクパフォーマンスマテリアルズマニュファクチャリング合同会社）2016.02.04, 全文、全図 & US 2017/0218227 A1 & EP 3176811 A1 & CN 106575617 A & KR 10-2017-0040271 A & TW 201612240 A	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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

31.07.2018

国際調査報告の発送日

14.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 一郎

50

8395

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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 2001-223087 A (シャープ株式会社) 2001.08.17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4