



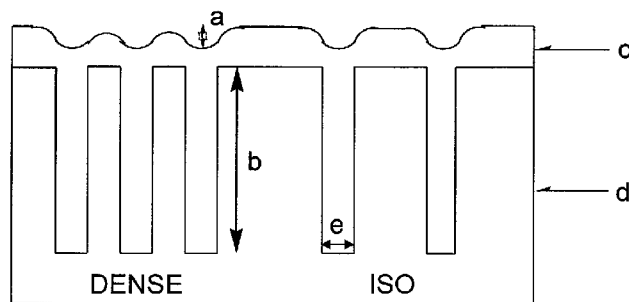
- (51) 国際特許分類:
C09D 4/00 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08F 20/26 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052798
- (22) 国際出願日: 2009年2月18日(18.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2008-039254 2008年2月20日(20.02.2008) 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3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): 竹井 敏(TAKEI, Satoshi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP). 堀口 有亮(HORIGUCHI, Yusuke) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP). 大橋 智也(OHASHI, Tomoya) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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(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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCURABLE FILM-FORMING COMPOSITION AND METHOD OF FORMING A PHOTOCURABLE FILM

(54) 発明の名称: 光硬化膜形成組成物及び光硬化膜形成方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a film-forming composition for forming by photo-irradiation a level film which is used in the process of leveling an uneven surface. A film-forming composition for forming by photo-irradiation a level film which is used in the process of leveling an uneven surface, the composition containing photo-polymerizable material and a photo-polymerization initiator. Said photo-polymerizable material is a compound which has at least one reactive group which can undergo cationic polymerization and said photo-polymerization initiator is a photo-cationic-polymerization initiator. Alternatively said photo-polymerizable material is a compound which has at least one reactive group which can undergo radical polymerization, and said photo-polymerization initiator is a photo-radical-polymerization initiator.

(57) 要約: 【課題】 凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための膜形成組成物に関する。【解決手段】 凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための組成物であって、光重合性物質及び光重合開始剤を含む膜形成組成物。前記光重合性物質がカチオン重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する化合物あり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤である。また、前記光重合性物質がラジカル重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する化合物であり、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤である。



WO 2009/104643 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

光硬化膜形成組成物及び光硬化膜形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための膜形成組成物に関する。また、当該膜形成組成物を用いた膜形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハ等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。

半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、液晶ディスプレイ等の電子部品を製造する際に、基体上の永久膜の上に平坦化膜を形成する場合があります、この平坦化膜を利用してその上部に層を重ね基体を加工する場合がある。

例えば、半導体装置のパターンルールの微細化に従い明らかになってきた配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われており、そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。そして、デュアルダマシンプロセスではビアホールが形成され、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されることになる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。この様な膜を形成するための方法が提案されている。(特許文献1、特許文献2、特許文献3を参照)

基体上に無機酸化膜、無機窒化膜、無機酸化窒化膜等の永久膜を用いるが、これら永久膜上に更に配線等の層を形成する工程でフォトレジストの被覆と露光と現像を

行う工程がある。この永久膜は表面に凹凸を有している場合があり、フォトリソの反射を防止するために平坦化する必要がある。

また、固体撮像素子や液晶ディスプレイではカラーフィルター上にマイクロレンズを形成する際にカラーフィルターを平坦化する工程があり、この平坦化膜上にマイクロレンズが形成される。

特許文献1:国際公開第2006/115044号パンフレット

特許文献2:国際公開第2007/066597号パンフレット

特許文献3:特開平1-117032号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明は凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための組成物を提供することである。また、その膜の形成方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0004] 本発明は第1観点として、凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための膜形成組成物であって、光重合性物質及び光重合開始剤を含む膜形成組成物、

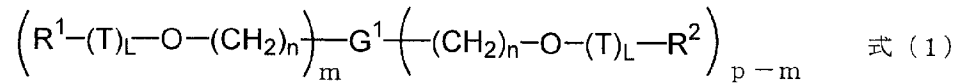
第2観点として、前記光重合性物質がカチオン重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物であり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤である第1観点到記載の膜形成組成物、

第3観点として、前記光重合性物質がラジカル重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物であり、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤である第1観点到記載の膜形成組成物、

第4観点として、前記光重合性化合物が糖化合物である第2観点又は第3観点的いずれか一つに記載の膜形成組成物、

第5観点として、前記糖化合物が式(1):

[化1]



(式中、

G^1 は糖骨格を示し、

T は2価の連結基を示し、

R^1 はビニル基又はグリシジル基を示し、

R^2 は水素原子又はヒドロキシ基を示し、

n 及び L はそれぞれ独立して0又は1の整数を示し、

p は整数であって糖が有するヒドロキシ基の総数であり、及び

m は $1 \leq m \leq (p-m)$ を満たす整数である。)で表される化合物である第4観点に記載の膜形成組成物、

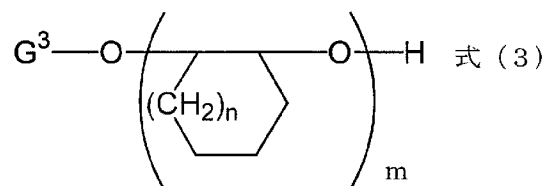
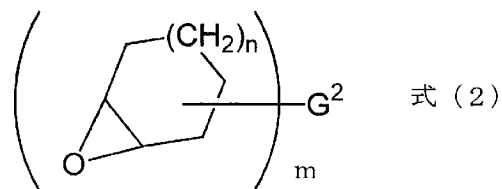
第6観点として、前記糖化合物が単糖類又は二糖類化合物である第4観点又は第5観点に記載の膜形成組成物、

第7観点として、前記光重合性化合物が脂環式エポキシ化合物、又は脂環式オキセタン化合物である第2観点に記載の膜形成組成物、

第8観点として、前記脂環式エポキシ化合物がシクロアルキレンオキシド誘導体である第7観点に記載の膜形成組成物、

第9観点として、前記脂環式エポキシ化合物が式(2)又は式(3)：

[化2]



(式中、

G^2 はアルキレン基、カルボニルオキシ基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる1価乃至5価の連結基を示し、

G^3 はアルキル基、アルキルカルボニル基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる有機基を示し、

n 及び m はそれぞれ独立して1乃至5の整数を示す。)で表される化合物である第8観
点に記載の膜形成組成物、

第10観点として、半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又は液晶ディスプレイ
を製造するための平坦化膜の形成に用いられる第1観点乃至第9観点のいずれか一
つに記載の膜形成組成物、

第11観点として、第1観点乃至第10観点のいずれか1つに記載の膜形成組成物
を基体上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化
する工程を含む平坦化膜形成方法、

第12観点として、基体上に永久膜を形成する工程、第1観点乃至第10観点のい
ずれか1つに記載の膜形成組成物を永久膜上に塗布し塗布膜を形成する工程、並
びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む平坦化膜形成方法、

第13観点として、前記光照射が波長150乃至700nmの光の波長で行われる第11
観点又は第12観点に記載の平坦化膜形成方法、

第14観点として、第1観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の膜形成組成物
を基体上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化
する工程を含む電子部品の製造方法、

第15観点として、基体上に永久膜を形成する工程、第1観点乃至第10観点のい
ずれか一つに記載の膜形成組成物を永久膜上に塗布し塗布膜を形成する工程、並
びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む電子部品の製造方法、

第16観点として、前記光照射が波長150乃至700nmの光の波長で行われる第11
観点又は第12観点に記載の電子部品の製造方法、及び

第17観点として、前記電子部品が半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又は
液晶ディスプレイである第11観点乃至第13観点のいずれか一つに記載の電子部品

の製造方法である。

発明の効果

- [0005] 本発明は凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための組成物を提供することである。本発明では電子部品を製造するための基体上に本発明の膜形成組成物を、スピンコート等の塗布法により塗布し、塗布膜を形成した後、光照射によって膜を硬化する。光照射の前又は後に、低い温度で加熱する工程を付加することができる。
- [0006] 本発明の膜形成組成物では光重合性物質と光重合開始剤と溶剤を含み、塗布時に凹凸面に浸透し、平坦な面を形成し、溶剤の蒸発後に光硬化によって平坦な面を形成することができる。
- [0007] また、本発明の膜形成組成物は塗布後に溶剤が蒸発した後に流動性を保つために、光重合性物質として常温常圧下で液状物質を用いることが好ましい。このような液状物質は溶剤が蒸発後も液体状態を保つために、凹凸面に浸透し、凹凸面を平坦化し、光硬化によって平坦な面を形成することができる。
- [0008] 本発明の膜形成組成物を例えば半導体装置製造のレジスト下層膜として用いた場合には、半導体基板に形成されたホールを隙間(ボイド)を発生することなく下層膜として充填することができる。
- [0009] また、本発明の膜形成組成物が下層膜形成組成物として用いられる場合、高温での加熱を行うことなく、光照射によって下層膜を形成することができる。そのため、低分子量の成分の揮発または昇華による周辺装置の汚染を防ぐことができる。また、高温での加熱を必要としないので、低分子量の成分を下層膜形成組成物に使用しても昇華等の懸念がなく、比較的多量の低分子量の成分を下層膜形成組成物に使用することができる。そのため、比較的低粘度の下層膜形成組成物を用いて下層膜を形成することができる。そして、ホールの充填性や半導体基板の平坦化性に優れた下層膜を形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明の膜形成組成物は凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための組成物であって、光重合性物質及び

光重合開始剤を含む。

また、本発明の膜形成組成物は光重合性物質、光重合開始剤、及び溶剤を含む。そして、本発明の膜形成組成物は界面活性剤及び増感剤等の他の成分を任意に含むことができる。

[0011] 膜形成組成物から溶剤を取り除いた残りの成分割合が固形分であり、固形分濃度は、例えば0.5乃至50質量%、または3乃至40質量%、または10乃至30質量%となるような量で使用する事ができる。

[0012] 固形分中での光重合性物質の含有量は50乃至99質量%、また50乃至97質量%、60乃至95質量%、70乃至95質量%とすることができる。

[0013] 前記光重合性物質がカチオン重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物、又はラジカル重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物である。

[0014] 光重合性物質がカチオン重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物を用いた場合には、カチオン重合開始剤として光カチオン重合開始剤を用いることができる。

[0015] また、光重合性物質がラジカル重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物を用いた場合には、ラジカル重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0016] 前記光重合性物質として糖類を用いる場合には、カチオン重合可能な反応性基を有する糖類や、ラジカル重合可能な反応性基を有する糖類を用いることができる。

[0017] 本発明の膜形成組成物における光重合性物質は、光重合開始剤の作用により重合する光重合性の部位を分子内に1個以上有する光重合性化合物である。有機溶剤等に対する溶解性の低い硬化膜を得るために、光重合性部位を2個以上、例えば2個乃至6個、または2個乃至4個有する化合物が好ましい。

[0018] 光重合性の部位としてはラジカル重合性の部位であるエチレン製不飽和結合が挙げられる。また、光重合性の部位としてカチオン重合性の部位であるエポキシ環又はオキシタン環等の環状エーテル構造等が挙げられる。光重合性化合物としては、室温(20℃程度)で液体である化合物が好ましく使用される。光重合性化合物の分子

量としては100以上であることが好ましい。分子量としては、例えば100乃至2000であり、または150乃至1500であり、または150乃至1000であり、または150乃至800である。これらの分子量はGPC分析によるポリスチレン換算で得られる分子量で求めることができる。GPCの測定条件は、例えばGPC装置(商品名HLC-8220GPC、東ソー株式会社製)、GPCカラム(商品名ShodexKF803L、KF802、KF801、昭和電工製)、カラム温度は40℃、溶離液(溶出溶媒)はテトラヒドロフラン、流量(流速)は1.0ml/min、標準試料はポリスチレン(昭和電工株式会社製)を用いて行うことができる。

- [0019] 光重合性物質としては糖化合物を用いることができる。例えば前記式(1)で示される糖化合物を用いることができる。前記式(1)中、 G^1 は糖骨格を示し、Tは2価の連結基を示し、 R^1 はビニル基又はグリシジル基を示し、 R^2 は水素原子又はヒドロキシ基を示す。n及びLはそれぞれ独立して0又は1の整数を示し、pは整数であってその糖が有するヒドロキシ基の総数である。mは $1 \leq m \leq (p - m)$ を満たす整数である。

例えばグルコース、フルクトース、ガラクトースであればヒドロキシ基総数は5個であるから $p=5$ であり、トレハロース、スクロース、ラクトース、マルトース、セルビオースであればヒドロキシ基総数は8個であるから $p=8$ である。

- [0020] この R^1 又は TR^1 は糖のヒドロキシ基と反応した光重合性基であり、糖に存在するヒドロキシ基は1個以上の割合で光重合性化合物と反応し、光重合性基を有する糖化合物を得ることがことができる。糖化合物は液体であることが好ましく、ヒドロキシ基の数は少ない方が液状化しやすく、糖全体のヒドロキシ基の8割以上、好ましくは糖全体のヒドロキシ基の総数が光重合性基に置き換えられた化合物が好ましい。

- [0021] 式(1)中のTはカルボニル基、炭素原子数1乃至6のアルキレン基、オキシアルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。これらの糖化合物は市販品を用いることができるが、以下の合成方法によっても得られる。

- [0022] ビニル基を有する糖を製造する場合、例えば糖とビニル基含有化合物を溶媒に溶解し、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンザンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウリルパーオ

キサイド、アセチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物、 α , α' -アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等のアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下に、反応温度80乃至95°Cで溶液重合法によって行なうことができる。製造時における好ましい有機溶剤としては、糖とビニル基含有化合物を溶解し、且つビニル基に対して不活性なものが好適であり、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、3-メトキシブチルアセテート、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、アジピン酸ジオクチル、シュウ酸エチル、酒石酸ジブチル、クエン酸トリブチル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、エチレングリコールモノアセテート、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤が挙げられ、これらの中から単独で、もしくは2種以上適宜選択して使用できる。ビニル基含有化合物はビニルカルボン酸、ビニルカルボン酸ブタノールエステル、ビニルカルボン酸エチレングリコールエステル、ビニルカルボン酸ジエチレングリコールエステル、ビニルカルボン酸テトラエチレングリコールエステル等が挙げられる。

グリシジル基を有する糖を製造する場合、分子内に有する化合物の置換は、例えば脱水縮合が挙げられ、糖化合物にエピハロヒドリンを反応させることによって得られる。この反応に使用されるエピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等があるが、工業的に入手し易く安価なエピクロロヒドリンが好ましい。この反応は従来公知のヒドロキシ基とエピハロヒドリンからポリグリシジルエーテルを得る方法に準じて行うことができる。

[0023] 例えば化合物と過剰のエピクロロヒドリンの混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を添加し、または、添加しながら20乃至120°Cの間の温度で反応させる。導入する化合物の反応性の強さによるが、反応時間は、好ましくは30分以上、より好ましくは30乃至300分で行われる。反応を促進させるために触媒を使用してもよい。この際アルカリ金属水酸化物は水溶液として使用して

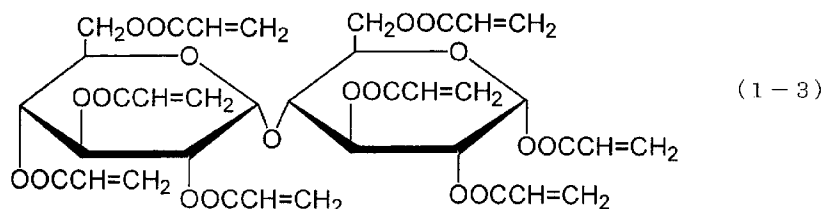
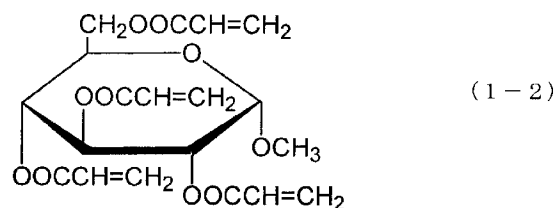
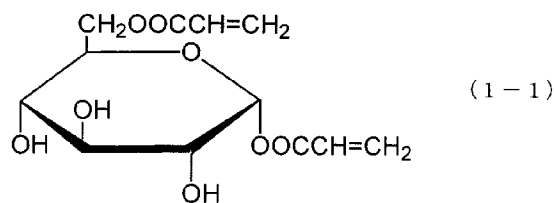
もよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物を連続的に添加すると共に反応系内から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピクロロヒドリンを留出せしめ、更に分液し、水を除去し、エピクロロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。グリシジル基含有化合物はグリシジロクチルエーテル、グリシジロシクロヘキシルエーテル、グリシジロヘキシレート、グリシジロニルエーテル等が挙げられる。

[0024] 糖化合物としては、単糖類、二糖類を好ましく用いることができる。単糖類としては例えば5員環、6員環の糖類である。5員環の糖類としてはフルクトース誘導体が挙げられ、6員環の糖類としてはグルコース誘導体、ガラクトース誘導体が挙げられる。

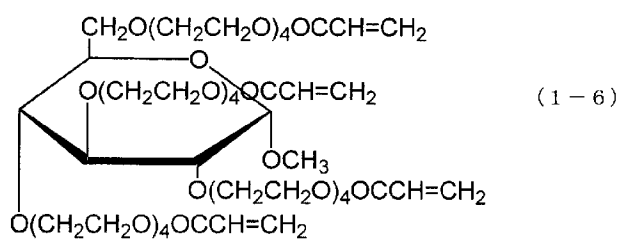
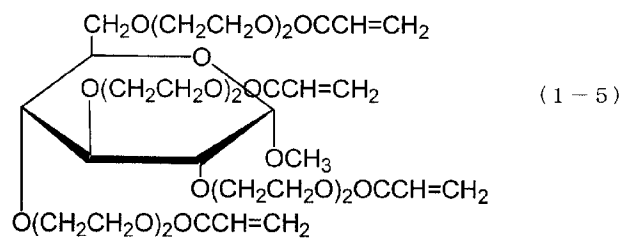
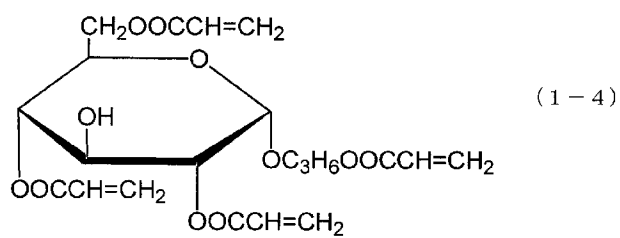
[0025] 二糖類としてはスクロール誘導体、ラクトース誘導体、マントース誘導体、セロビオース誘導体が挙げられる。

これらの糖類は例えば以下に例示される。

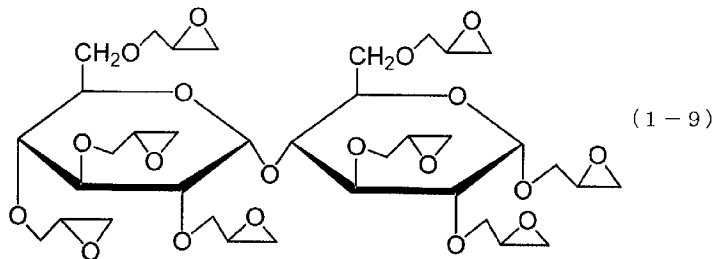
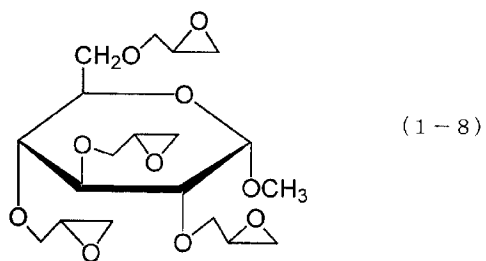
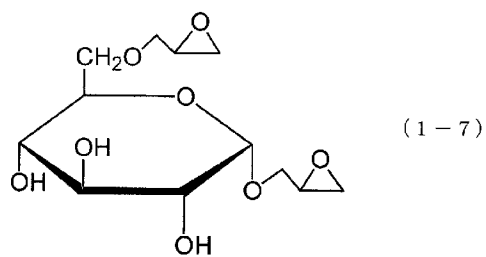
[化3]



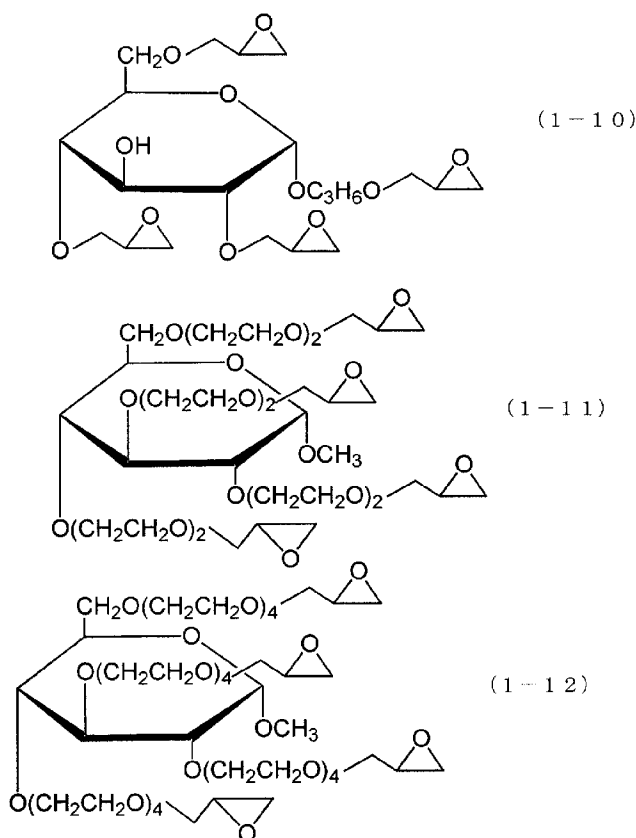
[化4]



[化5]



[化6]



[0026] 前記光重合性化合物は脂環式エポキシ化合物を用いることができる。脂環式エポキシ化合物はシクロアルキレンオキシド誘導体を用いることができる。

シクロアルキレンオキシド誘導体は前記式(2)の構造を有することができる。

前記式(2)において、G²はアルキレン基、カルボニルオキシ基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる1価乃至5価の連結基である。G³はアルキル基、アルキルカルボニル基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる有機基である。

[0027] アルキル基は例えば炭素原子数1乃至6の以下の例示基が挙げられる。メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチルーシクロプロピル基、2-メチルーシクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチルーn-ブチル基、2-メチルーn-ブチル基、3-メチルーn-ブチル基、1, 1-ジメチルーn-プロピル基、1, 2-ジメチルーn-プロピル基、2, 2-ジメチルーn-プロピル基、1-エチルーn

ープロピル基、シクロペンチル基、1-メチルーシクロブチル基、2-メチルーシクロブチル基、3-メチルーシクロブチル基、1, 2-ジメチルーシクロプロピル基、2, 3-ジメチルーシクロプロピル基、1-エチルーシクロプロピル基、2-エチルーシクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルーn-ペンチル基、2-メチルーn-ペンチル基、3-メチルーn-ペンチル基、4-メチルーn-ペンチル基、1, 1-ジメチルーn-ブチル基、1, 2-ジメチルーn-ブチル基、1, 3-ジメチルーn-ブチル基、2, 2-ジメチルーn-ブチル基、2, 3-ジメチルーn-ブチル基、3, 3-ジメチルーn-ブチル基、1-エチルーn-ブチル基、2-エチルーn-ブチル基、1, 1, 2-トリメチルーn-プロピル基、1, 2, 2-トリメチルーn-プロピル基、1-エチルー1-メチルーn-プロピル基、1-エチルー2-メチルーn-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチルーシクロペンチル基、2-メチルーシクロペンチル基、3-メチルーシクロペンチル基、1-エチルーシクロブチル基、2-エチルーシクロブチル基、3-エチルーシクロブチル基、1, 2-ジメチルーシクロブチル基、1, 3-ジメチルーシクロブチル基、2, 2-ジメチルーシクロブチル基、2, 3-ジメチルーシクロブチル基、2, 4-ジメチルーシクロブチル基、3, 3-ジメチルーシクロブチル基、1-n-プロピルーシクロプロピル基、2-n-プロピルーシクロプロピル基、1-i-プロピルーシクロプロピル基、2-i-プロピルーシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチルーシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、1-エチルー2-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー1-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー2-メチルーシクロプロピル基及び2-エチルー3-メチルーシクロプロピル基等が挙げられる。

[0028] アルキレン基は上記アルキル基から誘導されるものであり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の有機基が挙げられる。

[0029] アルキルカルボニル基としては、例えば炭素原子数2乃至7の以下の例示基が挙げられる。メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、i-プロピルカルボニル基、シクロプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i-ブチルカルボニル基、s-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、シクロブチルカルボニル基、1-メチルーシクロプロピルカルボニル基、2-メチルーシクロブ

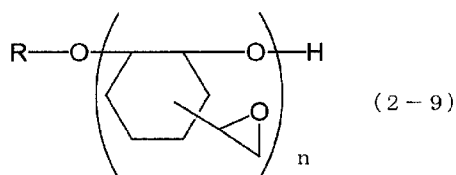
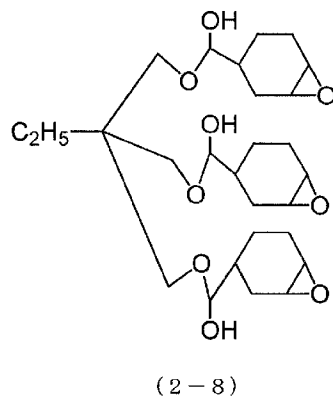
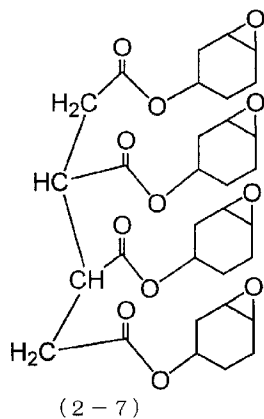
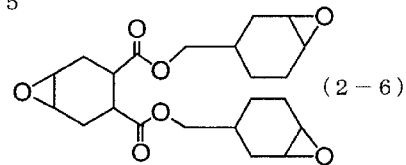
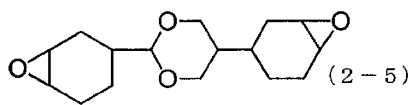
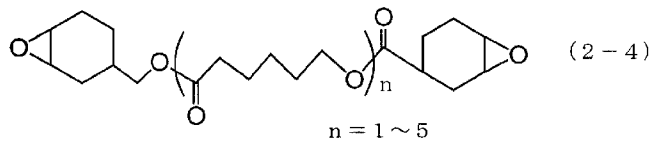
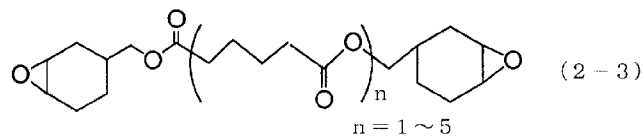
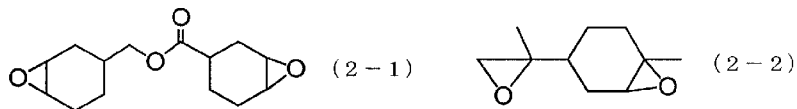
ロピルカルボニル基、 n -ペンチルカルボニル基、1-メチル- n -ブチルカルボニル基、2-メチル- n -ブチルカルボニル基、3-メチル- n -ブチルカルボニル基、1, 1-ジメチル- n -プロピルカルボニル基、1, 2-ジメチル- n -プロピルカルボニル基、2, 2-ジメチル- n -プロピルカルボニル基、1-エチル- n -プロピルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基、1-メチル-シクロブチルカルボニル基、2-メチル-シクロブチルカルボニル基、3-メチル-シクロブチルカルボニル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピルカルボニル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピルカルボニル基、1-エチル-シクロプロピルカルボニル基、2-エチル-シクロプロピルカルボニル基、 n -ヘキシルカルボニル基、1-メチル- n -ペンチルカルボニル基、2-メチル- n -ペンチルカルボニル基、3-メチル- n -ペンチルカルボニル基、4-メチル- n -ペンチルカルボニル基、1, 1-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、1, 2-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、1, 3-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、2, 2-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、2, 3-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、3, 3-ジメチル- n -ブチルカルボニル基、1-エチル- n -ブチルカルボニル基、2-エチル- n -ブチルカルボニル基、1, 1, 2-トリメチル- n -プロピルカルボニル基、1, 2, 2-トリメチル- n -プロピルカルボニル基、1-エチル-1-メチル- n -プロピルカルボニル基、1-エチル-2-メチル- n -プロピルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、1-メチル-シクロペンチルカルボニル基、2-メチル-シクロペンチルカルボニル基、3-メチル-シクロペンチルカルボニル基、1-エチル-シクロブチルカルボニル基、2-エチル-シクロブチルカルボニル基、3-エチル-シクロブチルカルボニル基、1, 2-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、1, 3-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、2, 2-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、2, 3-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、2, 4-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、3, 3-ジメチル-シクロブチルカルボニル基、1- n -プロピル-シクロプロピルカルボニル基、2- n -プロピル-シクロプロピルカルボニル基、1- i -プロピル-シクロプロピルカルボニル基、2- i -プロピル-シクロプロピルカルボニル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピルカルボニル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピルカルボニル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピルカルボニル基、1-

エチルー２－メチルーシクロプロピルカルボニル基、２－エチルー１－メチルーシクロプロピルカルボニル基、２－エチルー２－メチルーシクロプロピルカルボニル基及び２－エチルー３－メチルーシクロプロピルカルボニル基等が挙げられる。

[0030] ヘテロ環基はエポキシ環基やトリアジン環基を用いることができる。芳香環基はベンゼン環基、ナフタレン環基、アントラセン環基等を用いることができる。n及びmはそれぞれ独立して1乃至5の整数である。

[0031] 脂環式エポキシ化合物は具体例として例えば以下に例示することができる。

[化7]



[0032] 光重合開始剤

本発明の膜形成組成物における光重合開始剤は、光照射によって前記光重合性物質の重合を開始することができる作用を有する化合物であれば特に限定はない。光照射により酸(ブレンステッド酸またはルイス酸)、塩基、ラジカル、又はカチオンを発生する化合物を使用することができる。

例えば、光照射によって活性ラジカルを生じ前記光重合性化合物のラジカル重合を起こすことのできる化合物、すなわち光ラジカル重合開始剤、及び光照射によってプロトン酸及び炭素陽イオン等のカチオン種を生じ前記光重合性化合物及び光重合性基を有する高分子化合物がカチオン重合を起こすことのできる化合物、すなわち光カチオン重合開始剤等を挙げることができる。

[0033] 光照射は、例えば、波長が150nm乃至700nm、または193乃至700nm、または300乃至600nmである光を用いて行うことができる。そして、露光量1乃至2000mJ/cm²、または10乃至1500mJ/cm²、または50乃至1000mJ/cm²によって活性ラジカルを生じる光ラジカル重合開始剤、またはカチオン種を生じる光カチオン重合開始剤が、光重合開始剤として好ましく使用される。

[0034] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、イミダゾール化合物、ジアゾ化合物、ビスイミダゾール化合物、N-アリールグリシン化合物、有機アジド化合物、チタノセン化合物、アルミナート化合物、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩化合物、及びチオキサントン化合物等が挙げられる。アジド化合物としては、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジド安息香酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、4, 4'-ジアジドカルコン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルフィド、及び2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン等を挙げることができる。ジアゾ化合物としては、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼンボロフルオリド、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼンクロリド、及び1-ジアゾ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼンボロフルオリド等を挙げることができる。ビスイミダゾール化合物としては、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラキス(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)1, 2'-ビスイミダゾール、及び2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール等を挙

げることができる。チタノセン化合物としては、ジシクロペンタジエニル－チタン－ジクロリド、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビスフェニル、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 3, 4, 5, 6－ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 3, 5, 6－テトラフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 6－ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 4－ジフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)－チタン－ビス(2, 3, 4, 5, 6－ペンタフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)－チタン－ビス(2, 3, 5, 6－テトラフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)－チタン－ビス(2, 6－ジフルオロフェニル)、及びジシクロペンタジエニル－チタン－ビス(2, 6－ジフルオロ－3－(1H－ピロール－1－イル)－フェニル)等を挙げることができる。

[0035] 光ラジカル重合開始剤としては、また、1, 3－ジ(tert－ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'－テトラキス(tert－ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3－フェニル－5－イソオキサゾロン、2－メルカプトベンズイミダゾール、2, 2－ジメトキシ－1, 2－ジフェニルエタン－1－オン、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、及び2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－(4－モルフォリノフェニル)－ブタノン等を挙げることができる。

[0036] 光カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、スルホンイミド化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジアルキル－4－ヒドロキシルスルホニウム塩、アリールスルホン酸－p－ニトロベンジルエステル、シラノール－アルミニウム錯体、(η 6－ベンゼン)(η 5－シクロペンタジエニル)鉄(II)等が挙げられる。

[0037] スルホン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)スクシンイミド、N－(ノナフルオローノルマルブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N－(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド及びN－(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフタルイミド等が挙げられる。

[0038] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p－トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4－ジメチル

ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-*p*-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0039] 光カチオン重合開始剤としては、また、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンを挙げることができる。

また、芳香族ヨードニウム塩化合物、芳香族スルホニウム塩化合物、芳香族ジアゾニウム塩化合物、芳香族ホスホニウム塩化合物、トリアジン化合物及び鉄アレーン錯体化合物等は、光ラジカル重合開始剤としても、光カチオン重合開始剤としても用いることができる。

[0040] 芳香族ヨードニウム塩化合物としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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ノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート及びビス(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。

[0041] 芳香族スルホニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及び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等が挙げられる。

[0042] 本発明の膜形成組成物において光重合開始剤は、一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0043] 本発明の膜形成組成物における光重合性物質と光重合開始剤の含有量としては、光重合性物質100質量部に対して、光重合開始剤が、例えば、1乃至20質量部であり、または3乃至10質量部である。光重合開始剤の量がこれより少ないと、重合反応が十分に進行せず、膜の硬度及び耐摩耗性が不十分なものとなる場合がある。光重合開始剤の量がこれより多くなると膜の表面近傍のみで硬化が起こり、膜内部まで完全に硬化し難くなる場合がある。

[0044] 本発明の膜形成組成物において、光重合性物質としてラジカル重合性の部位であるエチレン性不飽和結合を有する化合物が使用された場合には、光重合開始剤とし

ては光ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。光重合性物質としてカチオン重合性の部位であるビニルエーテル構造、エポキシ環またはオキセタン環を有する化合物が使用された場合には、光重合開始剤としては光カチオン重合開始剤が好ましく用いられる。

[0045] 本発明の膜形成組成物には、上記光重合性物質と光重合開始剤の他、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、アミン化合物、ポリマー化合物、酸化防止剤、熱重合禁止剤、表面改質剤及び脱泡剤等を添加することができる。

[0046] 界面活性剤を添加することによって、ピンホールやストレーション等の発生を抑え、また、下層膜形成組成物の塗布性を向上させることができる。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及び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化合物、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル及びポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル化合物、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロッコポリマー化合物、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、ソルビタントリオレエート及びソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル化合物、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及びポリオキシエチレンソルビタントリス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化合物が挙げられる。また、商品名エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)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)製)等を上げることができる。界面活性剤が使用される場合、その添加量としては、光重合性物質100質量部に対して、例えば、0.1乃至5質量部であり、または0.5乃至2質量部である。

[0047] 増感剤は前記光重合開始剤の光に対する感度を増加させるために用いることがで

きる。増感剤としては、例えば、2, 6-ジエチル-1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルピロメテン-BF₂錯体及び1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルピロメテン-BF₂錯体等のピロメテン錯体化合物、エオシン、エチルエオシン、エリスロシン、フルオレセイン及びローズベンガル等のキサンテン系色素、1-(1-メチルナフト[1, 2-d]チアゾール-2(1H)-イリデン-4-(2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-3-ブテン-2-オン、1-(3-メチルベンゾチアゾール-2(3H)-イリデン-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-ブテン-2-オン等のケトチアゾリン化合物、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ナフト[1, 2-d]チアゾール、2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル]-ナフト[1, 2-d]チアゾール等のスチリルまたはフェニルブタジエニル複素環化合物等が挙げられる。また、2, 4-ジフェニル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(((2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-1-エテン-2-イル)-1, 3, 5-トリアゾンナンスリル-(((2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-1-エテン-2-イル)ケトン及び2, 5-ビス(p-ジメチルアミノシンナリデン)シクロペンタノン、5, 10, 15, 20テトラフェニルポルフィリン等が挙げられる。増感剤が使用される場合、その添加量としては、光重合性物質100質量部に対して、例えば、0.1乃至20質量部である。

[0048] アミン化合物は前記光重合開始剤の酸素阻害による感度の低下を防止するために使用することができる。アミン化合物としては脂肪族アミン化合物及び芳香族アミン化合物等、様々なアミン化合物を使用することができる。アミン化合物が使用される場合、その添加量としては光重合性物質100質量部に対して、例えば、0.1乃至10質量部である。

[0049] ポリマー化合物を使用することにより、本発明の膜形成組成物から形成される膜の屈折率、減衰係数、及び吸光性能等を調節することができる。例えば、ベンゼン環を有するポリマー化合物を使用することにより、ArFエキシマレーザ(波長193nm)に対する膜の吸光性能を高めることができる。また、例えば、ナフタレン環またはアントラセン環を有するポリマー化合物を使用することにより、KrFエキシマレーザ(波長248nm)に対する膜の吸収性能を高めることができる。

[0050] ポリマー化合物としては、その種類に特に制限はなく、重量平均分子量が1000乃至1000000程度の種々のポリマー化合物を用いることができる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環を有するアクリレートポリマー、メタクリレートポリマー、ノボラックポリマー、スチレンポリマー、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリエステル及びポリイミド等を挙げることができる。

また、本発明の膜形成組成物が半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて、フォトレジスト下層の反射防止膜に使用される場合に、吸光性能に優れたポリマー化合物を使用することもできる。このようなポリマー化合物の使用によって、本発明の膜形成組成物から形成される膜の反射防止膜としての性能を高めることができる。

[0051] ポリマー化合物が使用される場合、その添加量としては、光重合性物質100質量部に対して、例えば、0.1乃至50質量部である。

[0052] 本発明の膜形成組成物は、前記光重合性化合物等の各成分(以下、「固形分」という)を溶剤に溶かした溶液状態で使用されることが好ましい。溶剤としては、固形分を溶解し、均一溶液にできるものであれば使用することができる。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-ジメチルホルムアミド、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド及びN-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。溶剤としては、沸点が80乃至250℃、または100乃至200℃、または120乃至180℃である溶剤が好ましく使用

される。溶剤の沸点が低い場合には、膜形成組成物の塗布中に溶剤が多く蒸発し、粘度の上昇が生じ、塗布性の低下を招くことがある。溶剤の沸点が高い場合には、膜形成組成物の塗布後の乾燥に時間を要することが考えられる。溶剤は、膜形成組成物の固形分の濃度が、例えば0.5乃至50質量%、または3乃至40質量%、または10乃至30質量%、となるような量で使用する事ができる。

[0053] 以下、本発明の膜形成組成物をレジスト下層膜に用いた場合について説明する。例えば、半導体装置に製造に使用される半導体基板(例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンウエハ基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板及び低誘電率材料(low-k材料)被覆基板等)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膜形成組成物が塗布され塗布膜が形成される。そして、塗布膜に光照射を行う前に、必要に応じて乾燥工程をおくことができる。溶剤を含む膜形成組成物が使用された場合は、乾燥工程をおくことが好ましい。

[0054] 乾燥工程は、高温での加熱という方法でなければ特に制限はない。高温(例えば150℃、またはそれ以上の温度)で加熱されると、塗布膜に含まれる固形分の昇華等が起こり、装置を汚染することが考えられるからである。乾燥工程は、例えば、ホットプレート上、基板を50乃至100℃で0.1乃至10分間加熱することによって行うことができる。また、例えば、室温(20℃程度)で風乾することで行うことができる。

[0055] 次に塗布膜に対して光照射が行われる。光照射には、前記の光重合開始剤に作用し光重合性物質の重合を起こすことができる方法であれば、特に制限なく使用することができる。光照射は、例えば、波長が150nm乃至700nm、または193乃至700nm、または300乃至600nmである光を用いて行うことができる。光照射は例えば、超高圧水銀ランプ、フラッシュUVランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、DEEP-UV(深紫外)ランプ、キセノンショートアークランプ、ショートアークメタルハライドランプ、YAGレーザ励起用ランプ及びキセノンフラッシュランプ等を使用して行うことができる。例えば、超高圧水銀ランプを用い、紫外域の289nm、297nm、303nm、313nm(j線)、334nm、365nm(i線)や、可視光域の405nm(h線)、436nm(g線)、546nm、579nmの波長をピークとした輝線スペクトルを含めた波長150nm程度から700nm程度までの全波長を照射することによって行うことができる。

- [0056] 光照射によって塗布膜中の光重合開始剤よりカチオン種や活性ラジカルが生じ、そして、これらにより塗布膜中の光重合性化合物の重合反応が起こる。そして、この重合反応の結果、膜が形成される。このようにして形成された膜は、例えばその上層にフォトレジストを塗布する場合に、塗布されるフォトレジスト用組成物に使用されている溶剤、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、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、メチルエチルケトン、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、ピルビン酸メチル、乳酸エチル及び乳酸ブチル等に対する溶解性が低いものとなる。このため、本発明の膜形成組成物より形成される膜はフォトレジストとのインターミキシングを起こさないものとなる。
- [0057] 本発明の膜形成組成物を、図1に示すようなホールの深さ(b)／直径(e)で示されるアスペクト比が1以上、例えば1乃至10、または2乃至5、のホールを有する半導体基板に適用することができる。そして、本発明の膜形成組成物は、そのようなホールを隙間(ボイド)を発生させることなく膜で充填するために使用することができる。また、アスペクト比が1以上のホールを密疎に有する半導体基板(ホールが密に存在する部分と疎に存在する部分とを有する基板)に本発明の膜形成組成物を適用することができる。そして、本発明の膜形成組成物は、そのようなホールが密疎に存在する基板の表面に平坦な膜を形成するために使用することができる。
- [0058] また、本発明の膜形成組成物を1より小さいアスペクト比のホールを有する半導体基板や、段差を有する半導体基板に対しても使用することができる。
- [0059] 本発明の膜形成組成物より形成される膜の膜厚としては、基体表面上で、例えば20乃至2000nmであり、または30乃至1000nmであり、または50乃至800nmである。
- [0060] 本発明の膜形成組成物より形成された膜の上にフォトレジストを形成することができる。これによって、半導体基板上に下層膜及びフォトレジストの積層構造が形成される。フォトレジストの形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト用組成物溶液の下

層膜上への塗布及び加熱によって行なうことができる。本発明の膜の上に形成されるフォトレジストとしては特に制限はなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストの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光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、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り、例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業(株)製商品名PAR710、信越化学工業(株)製商品名SEPR430等が挙げられる。

[0061] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)及びF2エキシマレーザ(波長157nm)等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(post exposure bake)を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃乃至150℃、加熱時間0.3乃至10分間から適宜、選択される。

[0062] 次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

[0063] 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。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間0.1乃至5分間から適宜選択される。

[0064] そして、このようにして形成されたフォトレジストのパターンを保護膜として、下層膜の除去及び半導体基板の加工が行なわれる。下層膜の除去は、テトラフルオロメタン

(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いたドライエッチングにより行うことができる。下層膜の除去によって、半導体基板上に下層膜及びフォトレジストからなるパターンが形成される。

[0065] また、本発明の膜形成組成物を下層膜形成のために用いた場合に、その下層膜の上にはフォトレジストの形成前に反射防止膜層を形成することができる。その反射防止膜としては特に制限はなく、既存の反射防止膜が使用可能である。例えば、これまでリソグラフィプロセスにおいて慣用されている反射防止膜形成用の組成物を用いて、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる下層膜上への塗布、及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。反射防止膜組成物としては、例えば、吸光性化合物、樹脂及び溶剤を主成分とするもの、化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性化合物、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性を有する高分子架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、等が挙げられる。これらの反射防止膜組成物はまた、必要に応じて、酸成分、酸発生剤成分、レオロジー調整剤等を含むことができる。吸光性化合物としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば用いることができ、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノ化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。樹脂としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂としては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環といった吸光性芳香環構造を有する樹脂を挙げることができる。

[0066] 本発明の膜形成組成物より形成された下層膜は、また、リソグラフィプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層、すなわち反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明の膜は、基板とフォトレジストとの相互

作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の半導体基板への悪作用を防ぐための層、加熱焼成時に半導体基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐための層、等として使用することも可能である。

[0067] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

[0068] 実施例1

シクロヘキサノン13.57g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.05gに前記式(1-3)で表される光重合性トレハロース化合物誘導体3.47g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-TG001)、光重合開始剤:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE184)0.35g、及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE819)0.17gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0069] 実施例2

シクロヘキサノン13.81g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.21gに前記式(1-4)で表される光重合性ブチルグルコシド化合物誘導体3.53g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-BG001)、光重合開始剤:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE184)0.35g、及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE819)0.18gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0070] 実施例3

シクロヘキサノン12.63g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.42gに前記式(1-5)で表される光重合性メチルグルコースエチレンオキサイド化合物

誘導体3. 23g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-EoG001)、光重合開始剤:1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE184)0.32g、及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE819)0.16gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0071] 実施例4

シクロヘキサノン12.54g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.36gに前記式(1-6)で表される光重合性メチルグルコースエチレンオキサイド化合物誘導体3.21g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-EoG002)、光重合開始剤:1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE184)0.32g、及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE819)0.16gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0072] 実施例5

シクロヘキサノン25.09g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.72gに前記式(1-6)で表される光重合性メチルグルコースエチレンオキサイド化合物誘導体3.21g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-EoG002)、前記式(1-2)で表される光重合性メチルグルコース化合物誘導体3.21g(群栄化学工業(株)製、商品名GS-MG002)光重合開始剤:1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE184)0.64g、及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(チバススペシャルティケミカルズ(株)製、商品名IRGACURE819)0.32g、及び界面活性剤(大日本インキ化学工業(株)製、商品名メガファックR30)0.01gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0073] 実施例6

シクロヘキサノン39. 10g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート26. 07gに、光重合化合物:2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロセキサン付加物と3, 4-エポキシシクロヘキセンルメチルー3, '4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名液状タイプEHPEL3150CE、前記式(2-9)で表される化合物と前記式(2-1)で表される化合物の混合物、前記式(2-9)で表される化合物は分子量2234である。)10. 00g、及び光重合開始剤: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(みどり化学(株)製、商品名TPS105)1. 00gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0. 2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0074] 実施例7

シクロヘキサノン39. 10gに前記式(2-1)で表される光重合性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名セロキサイド2021P)10. 00g、及び光重合開始剤: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(みどり化学(株)製、商品名TPS105)0. 25gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0. 2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0075] 実施例8

シクロヘキサノン39. 10gに前記式(2-4)で表される光重合性シクロヘキセンオキシド骨格を有する脂環式エポキシ樹脂化合物(ダイセル化学工業(株)製、商品名セロキサイド2081、nは1)10. 00g、及び光重合開始剤: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(みどり化学(株)製、商品名TPS105)0. 25gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0. 2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0076] 比較合成例1

乳酸エチル216gに、グルシジルメタクリレート30. 0g(東京化成工業株式会社)、メチルメタクリレート24. 1gを溶解させ、溶液中に窒素を30分流した後、70°Cに昇温した。反応溶液を70°Cに保ちながらアゾビスイソブチロニトリル1. 62gと1-ドデカンチ

オール1.62gを添加した。窒素雰囲気下、70℃で8時間攪拌後、4-メトキシフェノール0.1gを添加し、グルシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体の溶液を得た。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n は6000、重量平均分子量(標準ポリスチレン換算) M_w は12000であった。

[0077] 比較例1

乳酸エチル30gに比較合成例1で得たグルシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体を含む溶液(固形分濃度20.0%)50g、光重合開始剤: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(みどり化学(株)製、商品名TPS105)0.50g、及び界面活性剤(大日本インキ化学工業(株)製、商品名メガファックR30)0.05gを加え15質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0078] フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例1乃至8、及び比較例1で得た膜形成組成物の溶液をスピナーにより、それぞれ、半導体基板(シリコンウエハ基板)上に塗布し塗布膜を形成した。そして、塗布膜を超高圧水銀ランプ(ウシオ電気(株)製、型式UIS-5011MIKY、出力500W)を用い、ランプの全波長を5.5mWの照射条件で2分間照射した(露光量660mJ/ cm^2)。次いで、溶剤を除去して乾燥させるため、ホットプレート上、100℃で1分間加熱し、犠牲膜(膜厚450-500nm)を形成した。これらの犠牲膜をフォトレジスト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に浸漬し、その溶剤に不溶であり、光反応により光硬化膜が形成できたことを確認した。

[0079] 平坦化率および充填性の試験

実施例1乃至8で得た膜形成組成物の溶液をスピナーにより、それぞれ、ホール(直径0.30 μm 、深さ1.0 μm 、即ちアスペクト比3.3)、及びホール(直径1.0 μm 、深さ1.0 μm 、即ちアスペクト比1.0)を有する二酸化シリコン(SiO_2 ウエハ)基板上に塗布して塗布膜を形成した。使用した基板は図1に示すようなホールのIso(粗)とDense(密)パターンを有する基板である。Isoパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の5倍であるパターンである。また、Denseパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の

1倍であるパターンである。ホールの深さは $1.0\mu\text{m}$ であり、ホールの直径は 0.30 、又は $1.0\mu\text{m}$ である。

塗布膜を超高圧水銀ランプ(ウシオ電気(株)製、型式UIS-5011MIKY、出力500W)を用い、ランプの全波長を5.5mWの照射条件で2分間照射した(露光量 $660\text{mJ}/\text{cm}^2$)。次いで、溶剤を除去して乾燥させるため、ホットプレート上、 130°C で2分間加熱し、犠牲膜として形成した。膜厚は、ホールパターンが近傍に無いオープンエリアで膜厚460-480nmであった。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて基板の断面形状を観察することにより、犠牲膜による平坦化率を評価した。平坦化率は、下式に従い求めた。基板上のホールを、完全に平坦化できたときの平坦化率は100%である。結果を表1に示す。

$$\text{平坦化率} = \{1 - (\text{ホール中心部での下層膜の凹み深さ}a) / (\text{ホールの深さ}b)\} \times 100$$

また、ホール内部にボイド(隙間)の発生は観察されず、ホール内部が下層膜で充填されていることが観察された。

[表1]

表1 ホール(直径 $0.30\mu\text{m}$ 、深さ $1.0\mu\text{m}$ 、即ちアスペクト比3.3)

	膜厚 (nm)			平坦化率 (%)		
	I s o	D e n s e	B i a s	I s o	D e n s e	B i a s
実施例1	470	380	90	100	100	0
実施例2	480	400	80	100	100	0
実施例3	480	400	80	100	100	0
実施例4	460	390	70	100	100	0
実施例5	470	400	70	100	100	0
実施例6	480	450	30	100	100	0
実施例7	460	450	10	100	100	0
実施例8	480	460	20	100	100	0

[表2]

表2 ホール（直径1.0 μm 、深さ1.0 μm 、即ちアスペクト比1.0）

	膜厚 (nm)			平坦化率 (%)		
	I s o	D e n s e	B i a s	I s o	D e n s e	B i a s
実施例1	470	350	120	100	99	1
実施例2	480	370	110	100	100	0
実施例3	480	370	110	100	100	0
実施例4	460	360	100	100	100	0
実施例5	470	470	100	100	100	0
実施例6	480	420	60	100	100	0
実施例7	460	410	50	100	100	0
実施例8	480	430	50	100	100	0

実施例1乃至8の犠牲膜のIso(粗)とDense(密)パターン上の膜厚差(Bias)は小さい。実施例1乃至8の犠牲膜は、特に膜厚一定が困難である微細Denseホールパターン上での流動性に優れる。これは、ホール基板上の単位面積当たりのホール数(ホール密度)が、Iso部に比べ大きいDense部においても、それら多数の犠牲膜形成組成物の溶液がスムーズに流れ込み、一定の膜厚が得られるためであり、その結果、Iso部とDense部の膜厚差が小さく、かつ平坦化率が大きくなったものと考えられる。また、実施例1乃至8の犠牲膜は、Iso部とDense部に関わらず平坦化できた。

[0080] ドライエッチング速度の試験

実施例1乃至8で得た膜形成組成物の溶液をスピナーにより、それぞれ、半導体基板(シリコンウエハ基板)上に塗布し犠牲膜を形成した。この膜を超高圧水銀ランプ(ウシオ電気(株)製、型式UIS-5011MIKY、出力500W)を用い、ランプの全波長を5.5mWの照射条件で2分間照射した(露光量660mJ/cm²)。次いで、溶剤を除去して乾燥させるため、ホットプレート上、130℃で2分間加熱し、犠牲膜を形成した。膜厚は、460乃至480nmであった。そして、これらの犠牲膜について、日本サイエ

ンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF₄を使用した条件下でドライエッチング速度(単位時間当たりの膜厚の減少量)を測定した。結果を表3に示す。表中、選択性は、KrFレーザーリソグラフィー用のフォトレジスト(信越化学工業(株)製、商品名SEPR430)の同様の条件下でのドライエッチング速度を1.00とした時に、フォトレジストのドライエッチング速度に対する犠牲膜のドライエッチング速度を比で示したものである。

[表3]

表 3

速度比	
実施例 1	2 . 5
実施例 2	2 . 2
実施例 3	2 . 3
実施例 4	2 . 2
実施例 5	2 . 3
実施例 6	1 . 1
実施例 7	1 . 5
実施例 8	1 . 4

実施例1乃至8の膜形成組成物から得られた犠牲膜のエッチング速度は、フォトレジストドライエッチング速度に比較して大きいことが確認された。半導体製造工程において犠牲膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高いことの必要性は、犠牲膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程で、犠牲膜のドライエッチング速度の方がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高くなる事により、フォトレジストが削り取られる前に犠牲膜が除去されるので、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基

板に転写する事ができるためである。また、発光ダイオード、固体撮像素子、又はディスプレイ装置製造のプロセスにおいて、無機酸化膜、無機窒化膜、及び無機酸化窒化膜等の下地永久膜のドライエッチング速度に適合させる必要がある。実施例1乃至8の膜形成組成物から得られた犠牲膜は、1.1乃至2.5倍の広範囲なドライエッチング選択比を有するため、発光ダイオード、固体撮像素子、又はディスプレイ装置製造工程で使用される種々の下地永久膜やドライエッチング条件に優れた適合性を有することがわかった。

[0081] 膜収縮性の試験

実施例1乃至8、及び比較例1で得た膜形成組成物の溶液をスピナーにより、それぞれ、半導体基板(シリコンウエハ基板)上に塗布し塗布膜を形成した。塗布膜を超高圧水銀ランプ(ウシオ電気(株)製、型式UIS-5011MIKY、出力500W)を用い、ランプの全波長を5.5mWの照射条件で2分間照射した(露光量660mJ/cm²)。光干渉膜厚計により熱焼成前の膜厚を測定した。光照射前の実施例1乃至8で得た膜形成組成物の膜厚は500乃至530nmであった。次いで、溶剤を除去して乾燥させるため、ホットプレート上、130℃で2分間加熱し、光反応促進と溶媒除去を行い目的とする犠牲膜を形成した。

熱焼成前後の膜厚差から膜収縮率を評価した。

膜収縮率(%) = [(熱焼成前の膜厚 - 熱焼成後の膜厚) / 熱焼成前の膜厚] × 100
結果を表4に示す。

[表4]

表 4

膜収縮率 %	
実施例 1	1 . 5
実施例 2	1 . 6
実施例 3	1 . 9
実施例 4	2 . 0
実施例 5	1 . 9
実施例 6	3 . 7
実施例 7	2 . 8
実施例 8	3 . 0
比較例 1	5 . 8

実施例1乃至8の膜形成組成物から得られた犠牲膜の膜収縮率は、比較例1のそれに比べ小さいことが確認された。半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又はディスプレイ装置製造工程において犠牲膜の膜収縮率が小さいことの必要性は、凹凸のある下地永久膜上に塗布される際に、優れた表面平滑性、光沢性、光散乱防止、及び薬液保護のための比表面積を下げる効果を得るためである。実施例1乃至8の膜形成組成物から得られた犠牲膜は、半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又はディスプレイ装置製造工程で使用される種々の下地永久膜に優れた適合性を有することがわかった。

産業上の利用可能性

[0082] 半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、液晶ディスプレイ糖の電子部品を製造する際に、基体上の永久膜の上に平坦化膜を形成する場合があり、これらの平坦化膜の作成に有用である。

図面の簡単な説明

[0083] [図1]図1はホールを有する半導体基板に下層膜を形成した状態の断面図である。

符号の説明

[0084] aはホール中心での下層膜の凹み深さである。

bは使用した半導体基板における当初のホールの深さである。

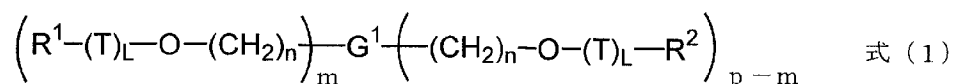
cは下層膜である。

dは半導体基板である。

eはホールの直径である。

請求の範囲

- [1] 凹凸を有する面を平坦化するプロセスにおいて使用される平坦化膜を光照射によって形成するための膜形成組成物であって、光重合性物質及び光重合開始剤を含む膜形成組成物。
- [2] 前記光重合性物質がカチオン重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物であり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤である請求項1に記載の膜形成組成物。
- [3] 前記光重合性物質がラジカル重合可能な反応性基を少なくとも一つ有する光重合性化合物であり、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤である請求項1に記載の膜形成組成物。
- [4] 前記光重合性化合物が糖化合物である請求項2又は請求項3に記載の膜形成組成物。
- [5] 前記糖化合物が式(1):
[化1]



(式中、

G^1 は糖骨格を示し、

T は2価の連結基を示し、

R^1 はビニル基又はグリシジル基を示し、

R^2 は水素原子又はヒドロキシ基を示し、

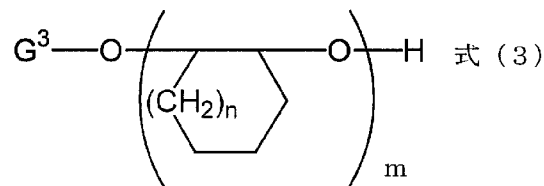
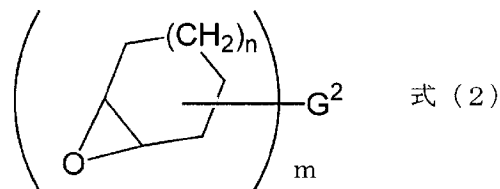
n 及び L はそれぞれ独立して0又は1の整数を示し、

p は整数であって糖が有するヒドロキシ基の総数であり、及び

m は $1 \leq m \leq (p-m)$ を満たす整数である。)で表される化合物である請求項4に記載の膜形成組成物。

- [6] 前記糖化合物が単糖類又は二糖類化合物である請求項4又は請求項5に記載の膜形成組成物。

- [7] 前記光重合性化合物が脂環式エポキシ化合物、又は脂環式オキセタン化合物である請求項2に記載の膜形成組成物。
- [8] 前記脂環式エポキシ化合物がシクロアルキレンオキシド誘導体である請求項7に記載の膜形成組成物。
- [9] 前記脂環式エポキシ化合物が式(2)又は式(3):
[化2]



(式中、

G^2 はアルキレン基、カルボニルオキシ基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる1価乃至5価の連結基を示し、

G^3 はアルキル基、アルキルカルボニル基、ヘテロ環基もしくは芳香環基、又はこれらの組み合わせからなる有機基を示し、

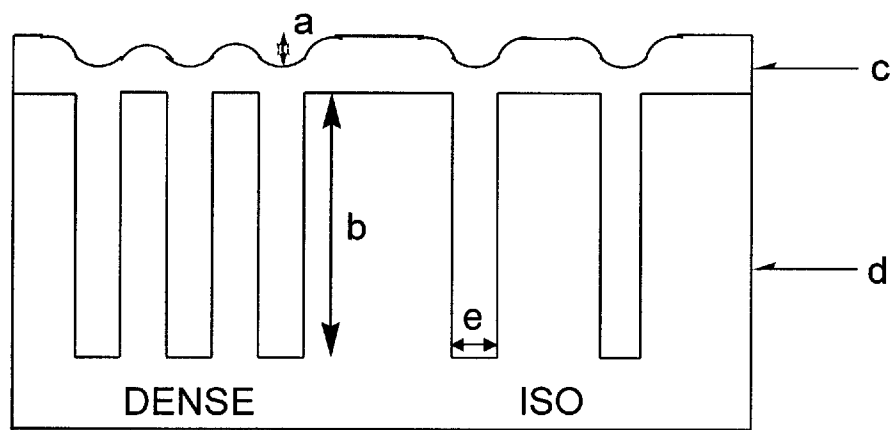
n 及び m はそれぞれ独立して1乃至5の整数を示す。)で表される化合物である請求項8に記載の膜形成組成物。

- [10] 半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又は液晶ディスプレイを製造するための平坦化膜の形成に用いられる請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の膜形成組成物。
- [11] 請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の膜形成組成物を基体上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む平坦化膜形成方法。
- [12] 基体上に永久膜を形成する工程、請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の

膜形成組成物を永久膜上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む平坦化膜形成方法。

- [13] 前記光照射が波長150乃至700nmの光の波長で行われる請求項11又は請求項12に記載の平坦化膜形成方法。
- [14] 請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の膜形成組成物を基体上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む電子部品の製造方法。
- [15] 基体上に永久膜を形成する工程、請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の膜形成組成物を永久膜上に塗布し塗布膜を形成する工程、並びに前記塗布膜を光照射により、硬化する工程を含む電子部品の製造方法。
- [16] 前記光照射が波長150乃至700nmの光の波長で行われる請求項11又は請求項12に記載の電子部品の製造方法。
- [17] 前記電子部品が半導体、発光ダイオード、固体撮像素子、又は液晶ディスプレイである請求項11乃至請求項13のいずれか1項に記載の電子部品の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/00(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(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)

C09D4/00, C08F20/26, C09D7/12, G03F7/11, H01L21/027, H01L21/312

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 A	WO 2006/115044 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 November, 2006 (02.11.06), Claims 1 to 14; examples 1 to 16 & EP 1879070 A1	1-3, 7-17 4-6
X A	WO 2007/066597 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 June, 2007 (14.06.07), Claims 1 to 14; examples 1 to 5 & EP 1972998 A1	1-3, 7-17 4-6
X A	JP 2007-017950 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 January, 2007 (25.01.07), Claims 1 to 9; Par. No. [0035]; example 10 (Family: none)	1-6, 10-17 7-9

☒ 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
13 May, 2009 (13.05.09)

Date of mailing of the international search report
26 May, 2009 (26.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-043501 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims 1 to 7; Par. No. [0001] & US 6054545 A & EP 894808 A1	1-6, 10-17 7-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D4/00(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i,
H01L21/027(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（I P C））

Int.Cl. C09D4/00, C08F20/26, C09D7/12, G03F7/11, H01L21/027, 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	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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 A	WO 2006/115044 A1（日産化学工業株式会社）2006. 11. 02, 請求の範囲 1 - 1 4、実施例 1 - 1 6 & EP 1879070 A1	1-3, 7-17 4-6
X A	WO 2007/066597 A1（日産化学工業株式会社）2007. 06. 14, 請求の範囲 1 - 1 4、実施例 1 - 5 & EP 1972998 A1	1-3, 7-17 4-6
X A	JP 2007-017950 A（信越化学工業株式会社）2007. 01. 25, 請求項 1 - 9、【0 0 3 5】、実施例 1 0（ファミリーなし）	1-6, 10-17 7-9

☒ 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

1 3 . 0 5 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 0 9

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）

小川 由美

4 V

3 4 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 A	JP 11-043501 A (東京応化工業株式会社) 1999. 02. 16, 請求項 1 - 7、【 0 0 0 1 】 & US 6054545 A & EP 894808 A1	1-6, 10-17 7-9