

(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  
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

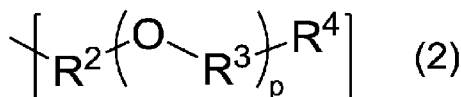
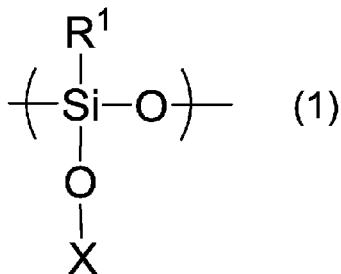
WO 2015/129405 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01) C08G 77/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052970
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 3 日(03.02.2015)
- (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 2014-035855 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 志垣 修平(SHIGAKI, Shuhei); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 境田 康志(SAKAIDA, Yasushi); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒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 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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.

[続葉有]

(54) Title: POLYMER-CONTAINING COATING LIQUID APPLIED TO RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジストパターンに塗布されるポリマー含有塗布液



(57) Abstract: [Problem] To provide a coating liquid that is applied to a resist pattern and that is used in place of a conventional rinsing liquid. [Solution] A coating liquid comprising a polymer having a structural unit represented by formula (1), and a solvent including water and/or an alcohol. (In the formula,  $R^1$  represents a  $C_{1-12}$  organic group, and X represents an organic group represented by formula (2) (wherein  $R^2$  and  $R^3$  each independently represent a linear or branched  $C_{1-3}$  alkylene group; said  $R^2$  bonds with an oxygen atom in formula (1);  $R^4$  represents a  $C_{1-4}$  alkoxy group, an allyloxy group, or a hydroxy group; and p represents 0, 1, or 2).)

(57) 要約: 【課題】従来のリンス液の代わりに用いられる、レジストパターンに塗布される塗布液を提供する。【解決手段】下記式(1)で表される構造単位を有するポリマーと、水及び／又はアルコール類を含む、レジストパターンに塗布される塗布液。(式中、 $R^1$ は炭素原子数1乃至12の有機基を表し、Xは下記式(2)で表される有機基を表す。(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至3のアルキレン基を表し、当該 $R^2$ は前記式(1)中の酸素原子と結合し、 $R^4$ は炭素原子数1乃至4のアルコキシ基、アリルオキシ基又はヒドロキシ基を表し、pは0、1又は2を表す。))



(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))

## 明 細 書

### 発明の名称：レジストパターンに塗布されるポリマー含有塗布液 技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィプロセスに用いられる、レジストパターンに塗布されるポリマー含有塗布液（リンス液）に関する。また本発明は、前記塗布液を用いた反転パターンの形成方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から半導体デバイスの製造において、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが行われている。リソグラフィプロセスにより形成されるレジストパターンの微細化に伴い、当該レジストパターンが倒壊しやすくなっている。特に、露光後のレジスト膜を現像し、その後リンス工程の際にリンス液が流動することにより、又はリンス液を乾燥させる際に、レジストパターンが倒れるという問題がしばしば発生した。従来、リンス液として、界面活性剤、有機酸等の添加剤を含む水、又は純水が用いられていた。

[0003] 特許文献1には、レジストパターン倒れによる不良の発生を抑制したパターン形成方法として、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜にエネルギー線を選択照射する工程と、前記潜像が形成された前記レジスト膜からレジストパターンを形成するために、前記レジスト膜上に現像液（アルカリ現像液）を供給する工程と、前記基板上的現像液をリンス液に置換するために、前記基板上に前記リンス液を供給する工程と、前記基板上的リンス液の少なくとも一部を溶媒と前記レジスト膜とは異なる溶質とを含む塗布膜用材料に置換するために、前記基板上に前記塗布膜用材料を供給する工程と、前記基板上にレジスト膜を覆う塗布膜を形成するために、前記塗布膜用材料中の溶媒を揮発させる工程と、前記レジストパターン上面の少なくとも一部分を露出させる及び前記塗布膜で構成されたマスクパターンを形成するために、前記塗布膜の表面の少なくとも一部分を後退させる工程と、前記マスクパターンを用いて前記基板を

加工する工程と、を含むことを特徴とするパターン形成方法が開示されている。

[0004] 特許文献2には、微細なパターンを形成するときにパターン倒れが生じない現像液として、レジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる硬化性樹脂と、有機溶剤と、を含む現像液が開示されている。そして、上記現像液に含まれる硬化性樹脂として、ノボラック樹脂及びポリシロキサン樹脂が例示されている。

[0005] 特許文献3には、ケイ素化合物又はその縮合物と、分子内に1以上の水酸基又はアミノ基を有する水溶性化合物とを接触させた後に、酸性物質を接触させることで、安定性の高い水溶性ケイ素化合物を得る製造方法が開示されている。そして、上記水溶性化合物として、グリコール類が例示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-277052号公報

特許文献2：国際公開第2012/128251号

特許文献3：特開2010-7032号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の発明は、基板上にリンス液を供給する工程を含むことから、依然としてレジストパターンが倒壊する問題が解決できていない。特許文献2に記載の発明は、現像液であり、露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成した後のリンス工程において、従来のリンス液の代わりに用いられるものではない。さらに、上記現像液のように、ポリシロキサン樹脂を含む溶液は、当該ポリシロキサン樹脂のポリマー分子がSi原子と結合したヒドロキシ基を複数有する場合、室温での保存安定性が良くないという問題がある。溶液の保存期間中、上記ヒドロキシ基を有するポリマー分子間での脱水縮合反応によりSi-O-Si結合を形成し、ポリシロキサン樹

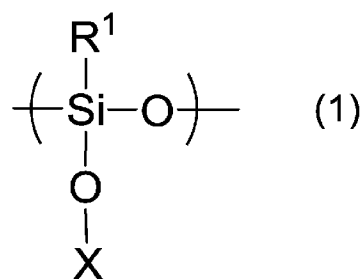
脂の平均分子量が増加するためである。特許文献３に記載の発明は、ケイ素化合物又はその縮合物と水溶性化合物とを接触させるのであって、ケイ素化合物又はその縮合物と水溶性化合物とを反応させることは意図していない。さらに特許文献３に記載の発明は、最後に酸性物質を接触させ、その後当該酸性物質は除去されないことが水溶性化合物を得るために必須であり、当該酸性物質を接触させない場合は所期の効果は得られない。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造単位を有するポリマーと、水及び／又はアルコール類を含有する溶剤とを含む組成物を塗布液として用いることにより、当該塗布液が室温にて保存されたものであっても、レジストパターンに対するリンス工程で当該レジストパターンが倒壊する問題を解決できると共に、エッチング工程でマスクとして使用される反転パターンを形成できることを見出した。

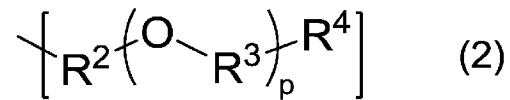
[0009] すなわち、本発明は、下記式（１）で表される構造単位を有するポリマーと、水及び／又はアルコール類を含有する溶剤とを含む、レジストパターンに塗布される塗布液である。

[化１]



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数１乃至１２の有機基を表し、 $\text{X}$ は下記式（２）で表される有機基を表す。

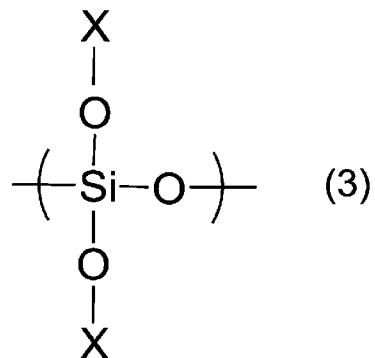
[化2]



(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至3のアルキレン基を表し、該 $R^2$ は前記式(1)中の酸素原子と結合し、 $R^4$ は炭素原子数1乃至4のアルコキシ基、アリルオキシ基又はヒドロキシ基を表し、 $p$ は0、1又は2を表す。))

[0010] 前記ポリマーは、下記式(3)で表される構造単位をさらに有していてもよい。

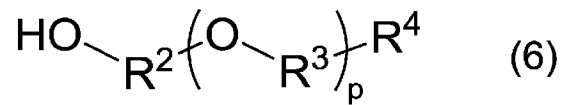
[化3]



(式中、2つの $X$ はそれぞれ前記式(1)における定義と同義である。)

[0011] 前記式(1)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位を有するポリマーは、例えば、下記式(4)で表される化合物及び下記式(5)で表される化合物の共加水分解縮合物に下記式(6)で表される化合物を反応させた生成物である。

[化4]



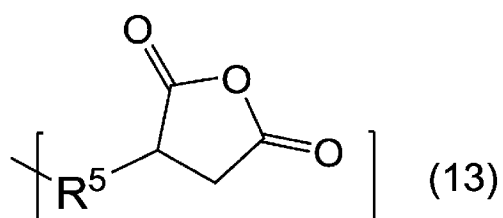
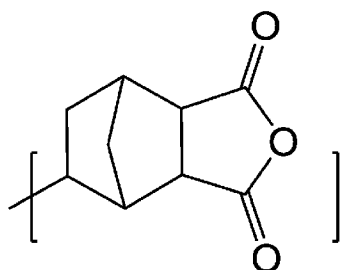
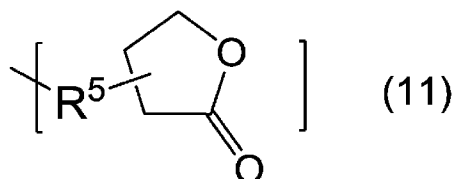
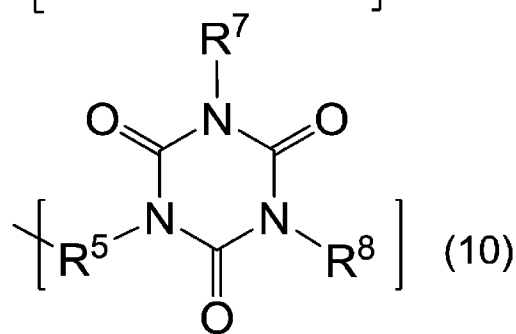
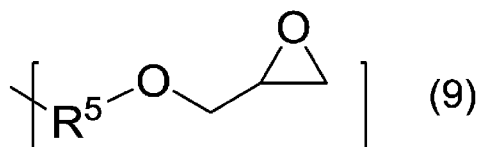
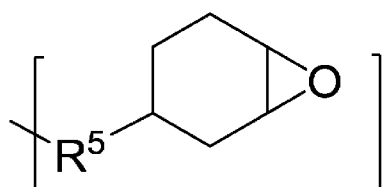
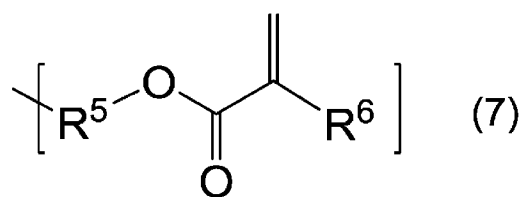
(式中、 $R^1$ は前記式(1)における定義と同義であり、 $Y$ 及び $Z$ はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $p$ はそれぞれ前記式(2)における定義と同義である。)

[0012] 前記式(4)で表される化合物は、例えば、 $\beta$ -(2-トリエトキシシリルエチル)- $\gamma$ -ブチロラクトンである。

[0013] 上記のように、式(4)で表される化合物及び式(5)で表される化合物の共加水分解縮合物に式(6)で表される化合物を反応させることにより、ポリマー分子中のSi原子と結合したヒドロキシ基の水素原子が、 $X$ を定義する前記式(2)で表される有機基に置換される。その結果、反応前と比較して、ポリマー分子中のSi原子と結合したヒドロキシ基は減少する。

[0014] 前記 $R^1$ を定義する炭素原子数1乃至12の有機基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、ビニル基、アリル基、フェニル基及び下記式(7)乃至式(13)で表される基からなる群から選択される。特に、該炭素原子数1乃至12の有機基として下記式(11)、式(12)又は式(13)で表される基が選択される場合、塗布液の保存安定性の改善において高い効果を示す。

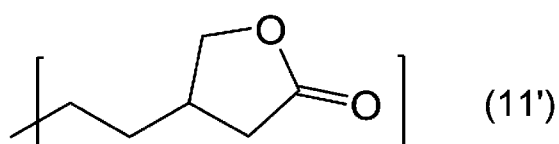
[化5]



(式中、 $\text{R}^5$ は直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至3のアルキレン基を表し、当該 $\text{R}^5$ は前記式(1)中のSi原子と結合し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立に水素原子又はアリル基を表す。)

[0015] 前記式(11)で表される基は、例えば、下記式(11')で表される基である。

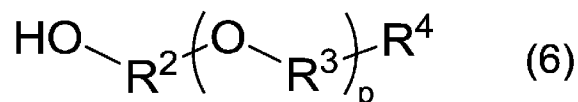
[化6]



[0016] 前記直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数 1 乃至 3 のアルキレン基としてメチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ 基)、エチレン基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基)、トリメチレン基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基) 及びプロピレン基 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 基) が挙げられ、前記炭素原子数 1 乃至 4 のアルコキシ基としてメトキシ基 ( $-\text{OCH}_3$ 基)、エトキシ基 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基)、*n*-プロポキシ基 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基)、イソプロポキシ基 ( $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 基)、*n*-ブトキシ基 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基)、イソブトキシ基 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基)、*sec*-ブトキシ基 ( $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基) 及び *tert*-ブトキシ基 ( $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基) が挙げられる。さらに、前記式 (2) において *p* が 0 を表す場合、 $\text{R}^2$  は  $\text{R}^4$  と単結合により結合する。

[0017] 前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤のうちのアルコール類は、例えば、下記式 (6) で表される化合物である。

[化7]



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び *p* はそれぞれ前記式 (2) における定義と同義である。)

前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤の水として、例えば、純水及び超純水が挙げられる。前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤は、水、アルコール類、水とアルコール類との混合物、のいずれでもよく、前記アルコール類は、1 種のみ、2 種以上の混合物のいずれでもよい。前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤が水とアルコール類との混合物である場合、当該混合物中のアルコール類の含有割合は、例えば 10 質量% 乃至 70 質量%、好ましくは 30 質量% 乃至 50 質量% である。このアルコール類の含有割合は、水とアルコール類との混合物 100 質量% に対する数値である。

- [0018] 本発明の塗布液中の前記ポリマーの濃度は、例えば0.5質量%乃至20質量%である。このポリマーの濃度は、本発明の塗布液100質量%に対する数値である。この濃度を、40質量%を上限として高くするほど、形成される塗膜の膜厚を厚くすることができる。
- [0019] 本発明の塗布液は、従来のリンス液に代えて使用することができるため、リンス液と称することができる。
- [0020] 本発明の他の態様は、下層膜が形成された基板上にポジ型のレジスト溶液を塗布し、プリベークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記露光後のレジスト膜を加熱（PEB: Post Exposure Bake）し、その後当該レジスト膜をアルカリ現像液で現像して前記下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、少なくとも前記レジストパターンのパターン間を充填するように本発明の塗布液を塗布し、当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、前記塗膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程、及び前記レジストパターンを除去する工程、を含む反転パターンの形成方法である。
- [0021] 当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させるには、例えば、前記塗布液が塗布された基板を、スピンドライし、又はスピンドライした後加熱することにより達成される。ここで、スピンドライとは、基板を回転させながら乾燥させることである。また、当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分とは、溶剤、及び必要に応じて添加される添加剤である。
- [0022] 前記レジストパターンを除去する工程は、例えばドライエッチング又はアッシングにより行われる。ここで、アッシングを選択する場合は、前記レジストパターン以外、特に前記下層膜は除去されない条件で実施する必要がある。
- [0023] さらに本発明の他の態様は、本発明の方法により反転パターンを形成した後、該反転パターンをマスクとして前記下層膜が形成された基板をエッチング

する工程を含む半導体装置の作製方法である。前記下層膜が形成された基板をエッチングする工程は、例えばドライエッチングにより行われる。

### 発明の効果

[0024] 本発明の塗布液は、含有するポリマー分子中の、ヒドロキシ基の水素原子のうち少なくとも一部が、前記式（２）で表される有機基で置換されていることにより、保存安定性に優れるため、室温にて保存可能である。また、本発明の塗布液は、有機酸が添加されていなくても優れた保存安定性を示す。本発明の塗布液を用いることで、従来のリンス液を用いたリンス工程が必要ないので、レジストパターンの倒壊を抑制できる。

### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]図１は、調製例３の塗布液を用いてレジストパターンに塗膜を形成し、その塗膜をドライエッチングした後に得られた反転パターンのパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

[図2]図２は、調製例７の塗布液を用いてレジストパターンに塗膜を形成し、その塗膜をドライエッチングした後に得られた反転パターンのパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

[図3]図３は、調製例１０の塗布液を用いてレジストパターンに塗膜を形成し、その塗膜をドライエッチングした後に得られた反転パターンのパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

[図4]図４は、調製例１１の塗布液を用いてレジストパターンに塗膜を形成し、その塗膜をドライエッチングした後に得られた反転パターンのパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

[図5]図５は、リンス液として純水を用い現像後のリンスを行った後の、レジストパターンのパターン形状を示す断面ＳＥＭ像である。

### 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

#### <ポリマー>

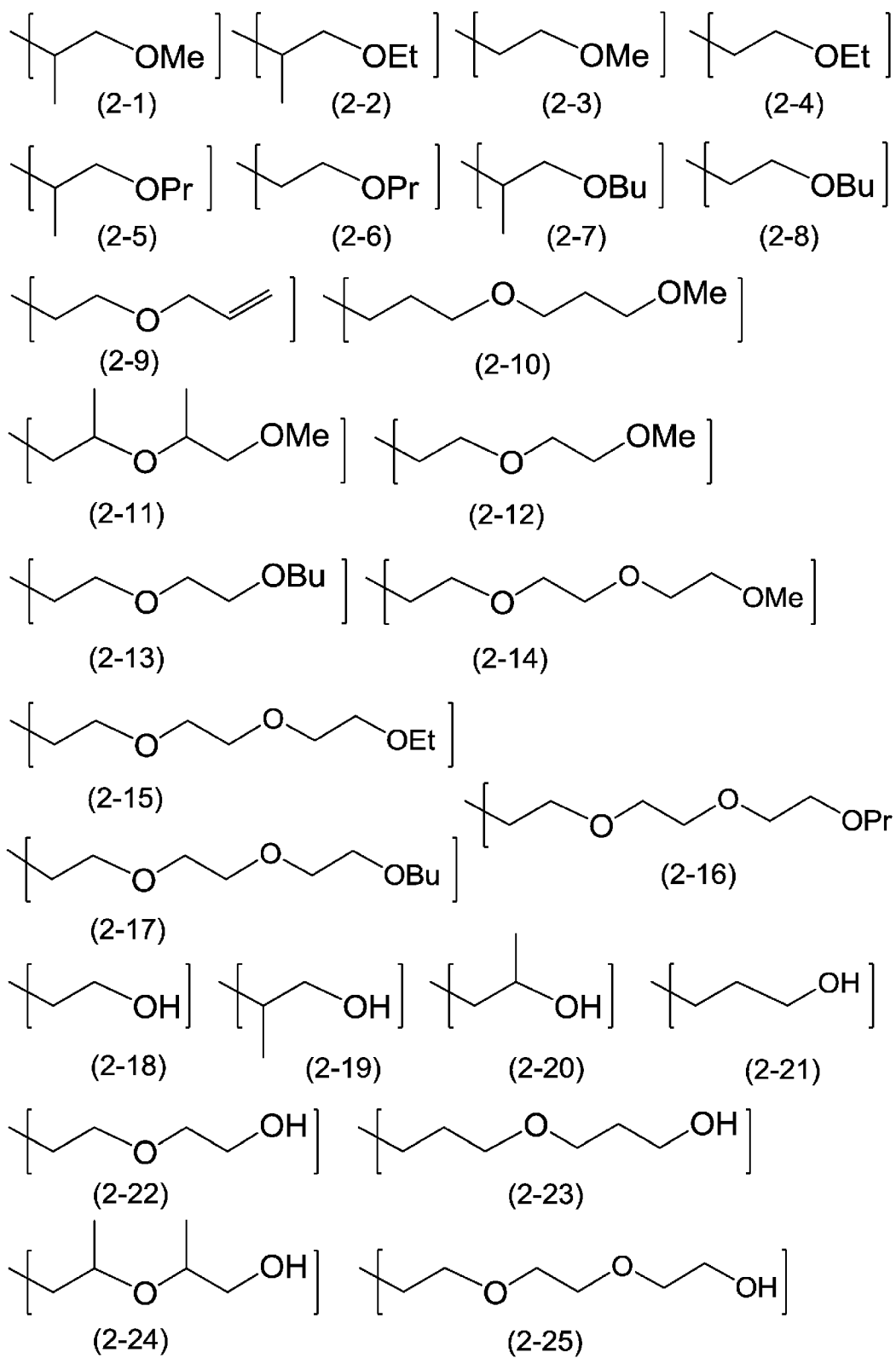
前記式（１）で表される構造単位を有するポリマーは、前記式（４）で表さ

れる化合物を、水を含有する溶剤に溶解させ、触媒の存在下、加水分解縮合反応させて得られた溶液に、式（６）で表される化合物を加え、水を含有する溶剤、触媒等を減圧留去して得ることができる。前記式（１）で表される構造単位及び前記式（３）で表される構造単位を有するポリマーは、前記式（４）で表される化合物に加えて前記式（５）で表される化合物を用い、上記同様の方法で得ることができる。式（６）で表される化合物として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール又は１，３－プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジイソプロピレングリコール及びトリエチレングリコールを挙げることができる。好ましい触媒として、例えば、塩酸、硝酸等の無機酸、及びギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、*n*－酪酸等の有機酸を挙げることができる。使用する触媒の量は、式（４）で表される化合物の質量、又は式（４）で表される化合物及び式（５）で表される化合物の全質量に対して、例えば０．００１質量％乃至１質量％である。上記加水分解縮合反応及び共加水分解縮合反応は、例えば、３０℃乃至８０℃の温度条件にて実施される。

[0027] 本発明の塗布液に含まれるポリマーの、前記式（１）で表される構造単位と前記式（３）で表される構造単位は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体の何れの構造を形成してもよい。

[0028] 前記式（１）で表される構造単位及び前記式（３）で表される構造単位において、Xを定義する有機基の具体例を、下記式（２－１）乃至式（２－２５）に示す。下記式中、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Prはn-プロピル基を表し、Buはn-ブチル基を表す。

[化8]



[0029] &lt;添加剤&gt;

本発明の塗布液は、有機酸が添加されていてもよい。当該有機酸として、例えば、マレイン酸、ギ酸、酢酸、無水マレイン酸、シュウ酸、クエン酸及びリン酸が挙げられる。本発明の塗布液が有機酸を含む場合、その含有割合は、本発明の塗布液に対して、例えば0.1質量%乃至10質量%である。添加剤としての有機酸は、pH調製剤と表現することもできる。

[0030] 本発明の塗布液は、界面活性剤が添加されてもよい。当該界面活性剤は、本発明の塗布液の塗布性を向上させるための添加物である。ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のような公知の界面活性剤を用いることができ、その含有割合は、本発明の塗布液に含まれるポリマーに対して、例えば0.1質量%以上5質量%以下である。

[0031] 上記界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R-30、同R-40、同R-40-LM（DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S

－ 3 8 2、同 SC 1 0 1、同 SC 1 0 2、同 SC 1 0 3、同 SC 1 0 4、同 SC 1 0 5、同 SC 1 0 6（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 K P 3 4 1（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また 2 種以上の組合せで添加することもできる。

[0032] [反転パターンの形成方法]

本発明の反転パターンの形成方法は、前述のとおり、下層膜が形成された基板上にポジ型のレジスト溶液を塗布し、プリベークしてレジスト膜を形成する工程を有する。前記基板として、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコン基板等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、無アルカリガラス基板、低アルカリガラス基板、結晶化ガラス基板、ITO 膜が形成されたガラス基板）を挙げることができる。そして、前記基板には、下層膜として、反射防止能を有する有機膜及び／又は無機膜が形成されている。

[0033] 具体的には上記下層膜上に、ポジ型のレジスト溶液をスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、例えば 8 0℃乃至 1 8 0℃程度の温度でプリベークすることで当該ポジ型のレジスト溶液を乾燥させてレジスト膜を形成する。このときのレジスト膜の厚さは例えば 1 0 n m 乃至 1 0 0 0 n m である。上記ポジ型のレジスト溶液として、例えば、住友化学（株）製 P A R 7 1 0、同 P A R 8 5 5、及び J S R（株）製 A R 2 7 7 2 J N が挙げられる。

[0034] 次に、前記レジスト膜を露光する工程において、露光は、所定パターンのマスクを介して、可視光線（g 線）、紫外線（i 線，K r F エキシマレーザー，A r F エキシマレーザー）、極端紫外線（E U V）、電子線等の光源を用いて行われる。

[0035] 次に、前記露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像して前記下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程において、前記アルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケ

イ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液が挙げられる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。なお、本発明の場合、上記アルカリ現像液で現像した後、従来のリンス液で洗浄し乾燥する工程は必要ない。

[0036] 次に、少なくとも前記レジストパターンのパターン間を充填するように本発明の塗布液を塗布し、当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程において、本発明の塗布液は、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布される。前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させるために、スピンドライした後加熱する場合、例えば80℃乃至180℃で加熱することにより、塗膜中の溶剤を迅速に揮発させることができる。このときの加熱時間は、例えば10秒乃至300秒間である。上記塗膜の膜厚は特に限定されないが、例えば10nm乃至1000nmである。

[0037] 次に、前記塗膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程において、エッチバックは、例えば、 $\text{CF}_4$ などのフッ素系ガスを用いるドライエッチング、有機酸若しくは有機塩基の水溶液又は有機溶剤を用いるウェットエッチング、CMP法により行われ、処理条件は適宜調整可能である。

[0038] さらに、前記レジストパターンを除去する工程において、例えば、 $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$

の混合ガス、又は $O_2$ ガスが用いられる。前記レジストパターンを除去後に残った塗膜により、所望の反転パターンが形成される。ドライエッチングを行う際は、公知の装置を使用できる。

## 実施例

[0039] 以下、本発明について実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0040] なお、本明細書の下記合成例に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する。）による測定結果である。使用する測定装置及び測定条件等は次のとおりである。

[GPC条件]

GPC装置：HLC-8220GPC（東ソー（株）製）

GPCカラム：Shodex〔登録商標〕KF803L，KF802，KF801（昭和電工（株）製）

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：1.0mL／分

標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製）

[0041] <合成例1>

テトラエトキシシラン16.7g（30mol％）、メチルトリエトキシシラン33.3g（70mol％）、アセトン100g及び超純水100gを500mLのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01mol／Lの塩酸4.8gをその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル60.0gを加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残

物換算で15質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量 $M_w$ はポリスチレン換算で700であった。

[0042] <合成例2>

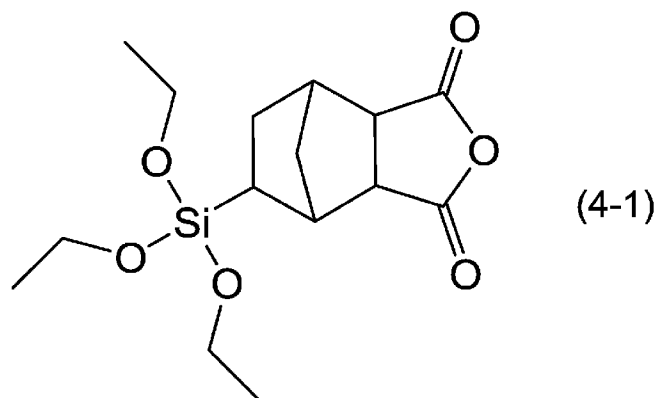
テトラエトキシシラン16.7g (30mol%)、メチルトリエトキシシラン33.3g (70mol%)、アセトン100g及び超純水100gを500mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01mol/Lの塩酸4.8gをその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液に1質量%のマレイン酸水溶液4.8gを添加し、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテル100gを加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量 $M_w$ はポリスチレン換算で1200であった。

[0043] <合成例3>

テトラエトキシシラン5.8g (30mol%)、メチルトリエトキシシラン6.7g (40mol%)、下記式(4-1)で表される化合物である5-(トリエトキシシリル)ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物9.2g (30mol%)、アセトン43g及び超純水43gを200mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01mol/Lの塩酸1.7gをその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル24.0gを加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で15質量

%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で1000であった。

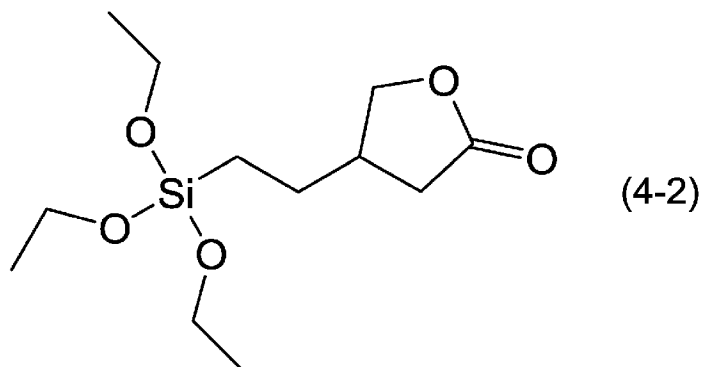
[化9]



[0044] ＜合成例4＞

テトラエトキシシラン5.8g(30mol%)、メチルトリエトキシシラン6.7g(40mol%)、下記式(4-2)で表される化合物であるβ-(2-トリエトキシシリルエチル)-γ-ブチロラクトン7.7g(30mol%)、アセトン40g及び超純水40gを200mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01mol/Lの塩酸1.7gをその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル24.0gを加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物(ポリマー)のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で15質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で800であった。

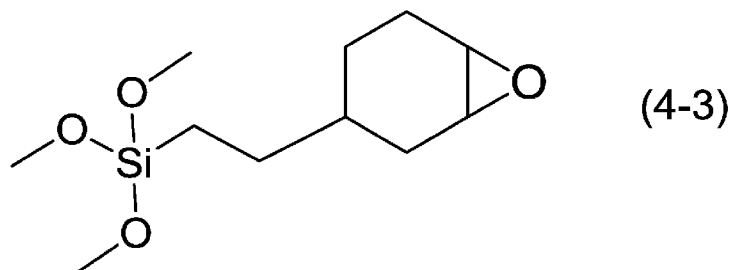
[化10]



## [0045] ＜合成例 5＞

テトラエトキシシラン 5.8 g (30 mol %)、メチルトリエトキシシラン 6.7 g (40 mol %)、下記式 (4-3) で表される化合物である 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 6.9 g (30 mol %)、アセトン 43 g 及び超純水 43 g を 200 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/L の塩酸 1.7 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル 24.0 g を加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は 140℃における固形残物換算で 15 質量%となるように調整した。GPC による重量平均分子量 Mw はポリスチレン換算で 2000 であった。

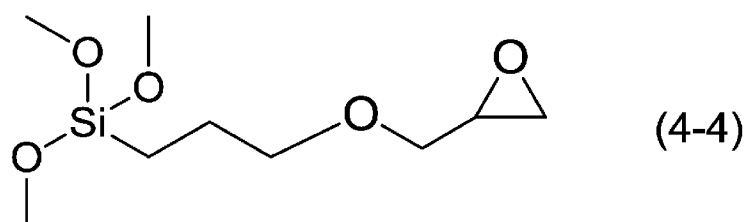
[化11]



[0046] &lt;合成例 6&gt;

テトラエトキシシラン 5.8 g (30 mol %)、メチルトリエトキシシラン 6.7 g (40 mol %)、下記式 (4-4) で表される化合物である 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 6.6 g (30 mol %)、アセトン 43 g 及び超純水 43 g を 200 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/L の塩酸 1.7 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル 24.0 g を加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。固形分濃度は 140℃ における固形残物換算で 15 質量% となるように調整した。GPC による重量平均分子量  $M_w$  はポリスチレン換算で 2000 であった。

[化12]



[0047] &lt;比較合成例 1&gt;

テトラエトキシシラン 16.7 g (30 mol %)、メチルトリエトキシシラン 33.3 g (70 mol %)、アセトン 100 g 及び超純水 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol / L の塩酸 4.8 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）の水溶液を得た。GPC による重量平均分子量 Mw はポリスチレン換算で 600 であった。

[0048] 〔塗布液の調製〕

上記合成例 1 乃至合成例 6 及び比較合成例 1 で得られたポリマー溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び水を下記表 1 に示す割合で含有する溶剤を加え、塗布液をそれぞれ調製した。水として超純水を用いた。表 1 に示すポリマーの含有割合は、ポリマー溶液ではなく、ポリマー溶液から溶剤を除いた固形分の含有割合を示す。各成分の含有割合は質量部で表す。表 1 中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルを PGME と略記する。

[表1]

[表 1]

|                 | ポリマー         | 溶剤                       |
|-----------------|--------------|--------------------------|
| 調製例 1<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>0 / 1 0 0 |
| 調製例 2<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>1 0 / 9 0 |
| 調製例 3<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 調製例 4<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>5 0 / 5 0 |
| 調製例 5<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>7 0 / 3 0 |
| 調製例 6<br>含有割合   | 合成例 1<br>4   | P G M E / 水<br>1 0 0 / 0 |
| 調製例 7<br>含有割合   | 合成例 2<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 調製例 8<br>含有割合   | 合成例 3<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 調製例 9<br>含有割合   | 合成例 4<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 調製例 1 0<br>含有割合 | 合成例 5<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 調製例 1 1<br>含有割合 | 合成例 6<br>4   | P G M E / 水<br>3 0 / 7 0 |
| 比較調製例 1<br>含有割合 | 比較合成例 1<br>4 | P G M E / 水<br>0 / 1 0 0 |

[0049] 以下に本発明の塗布液を用いた評価結果を示す。

〔塗布液の保存安定性〕

上記調製例 1 乃至調製例 1 1 及び比較調製例 1 の塗布液を、23℃の恒温槽

で１ヶ月間保管し、これらの塗布液の１ヶ月後の保存安定性を目視により観察した。その結果を下記表２にまとめた。表２において、「良好」とは塗布液が透明な溶液を維持していることを表し、「不良」とは塗布液中に白色の沈殿物が生成し半透明な溶液に変化したことを表す。調製例１乃至調製例１１の塗布液を用いた実施例１乃至実施例１１のみ、「良好」と評価することができた。

[表２]

[表 2]

|         | 塗布液     | 保存安定性 |
|---------|---------|-------|
| 実施例 1   | 調製例 1   | 良好    |
| 実施例 2   | 調製例 2   | 良好    |
| 実施例 3   | 調製例 3   | 良好    |
| 実施例 4   | 調製例 4   | 良好    |
| 実施例 5   | 調製例 5   | 良好    |
| 実施例 6   | 調製例 6   | 良好    |
| 実施例 7   | 調製例 7   | 良好    |
| 実施例 8   | 調製例 8   | 良好    |
| 実施例 9   | 調製例 9   | 良好    |
| 実施例 1 0 | 調製例 1 0 | 良好    |
| 実施例 1 1 | 調製例 1 1 | 良好    |
| 比較例 1   | 比較調製例 1 | 不良    |

[0050] [A r F 露光によるレジストパターンの埋め込み]

シリコン基板上に市販のレジスト下層膜形成組成物（樹脂成分はメタクリレート共重合体）を、スピナーを用いて塗布し、２０５℃で６０秒間加熱することにより膜厚２８ｎｍのレジスト下層膜を形成し、その膜上にＡｒＦ用レ

ジスト溶液（JSR（株）製、商品名：AR2772JN）を、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、110℃で90秒間加熱することにより、膜厚210nmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザー用露光装置（（株）ニコン製、S307E）を用い、そのレジスト膜に対し所定の条件で露光した。目的の線幅を65nm、スペース幅を195nmとした上記露光後、110℃で90秒間加熱（PEB）を行い、クーリングプレート上で上記シリコン基板を室温まで冷却した。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて現像して、レジストパターンが形成された。続いて、このレジストパターンに調製例3、調製例7、調製例10又は調製例11の塗布液を塗布し、現像に用いた2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液をこの塗布液に置き換えた。その後、上記シリコン基板を1500rpmで60秒間スピニングして塗布液中の溶剤を乾燥させた後、100℃で60秒間加熱して塗膜を形成し、上記レジストパターンの埋め込みを行った。

[0051] 調製例3、調製例7、調製例10又は調製例11の塗布液を用いて形成した塗膜を、 $\text{CF}_4$ （流量50sccm）とAr（流量200sccm）の混合ガスを用いたドライエッチングによりエッチバックし、レジストパターンの上部を露出させた。その後、 $\text{O}_2$ （流量10sccm）と $\text{N}_2$ （流量20sccm）の混合ガスを用いたドライエッチングにより上記レジストパターンを除去し、反転パターンを得た。

[0052] 調製例3、調製例7、調製例10、調製例11それぞれの塗布液にて埋め込みを行った結果を、断面SEMにより観察した。さらに、ドライエッチング後に得られた反転パターンのパターン形状を断面SEMにより観察した。図1、図2、図3及び図4にその結果を示す。さらに比較例2として、現像後のレジストパターンに調製例3、調製例7、調製例10又は調製例11の塗布液を塗布する替わりに、従来のリンス液として純水を用い現像後のリンスを行った後のレジストパターンのパターン形状を、断面SEMにより観察した。図5にその結果を示す。下記表3に、パターンの埋め込み性及びパター

ン形状の評価結果をまとめた。表3において、「良好」とは、パターン埋め込み性に関してはボイドが発生することなくレジストパターンを埋め込めたことを表し、パターン形状に関してはパターンが倒れることなく反転パターンが形成されたことを表す。

[0053] [表3]

[表 3]

|         | 塗布液     | パターン埋め込み性 | パターン形状 |
|---------|---------|-----------|--------|
| 実施例 3   | 調製例 3   | 良好        | 良好     |
| 実施例 7   | 調製例 7   | 良好        | 良好     |
| 実施例 1 0 | 調製例 1 0 | 良好        | 良好     |
| 実施例 1 1 | 調製例 1 1 | 良好        | 良好     |
| 比較例 2   | なし      | なし        | パターン倒れ |

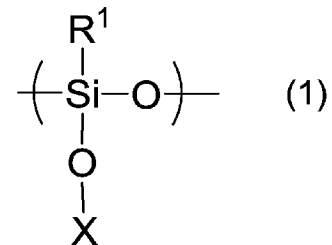
### 産業上の利用可能性

[0054] 本発明の塗布液は、例えば、紫外線用又は極端紫外線用レジスト溶液のリンス液、及び反転パターン形成用組成物に利用することができる。

## 請求の範囲

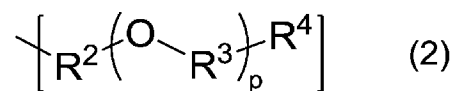
[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位を有するポリマーと、水及び／又はアルコール類を含有する溶剤とを含む、レジストパターンに塗布される塗布液。

[化1]



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数１乃至１２の有機基を表し、 $\text{X}$ は下記式（２）で表される有機基を表す。

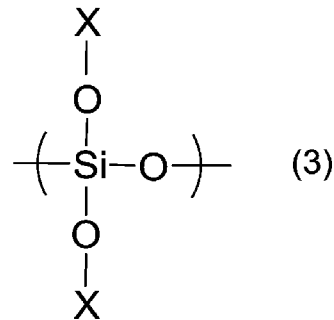
[化2]



（式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数１乃至３のアルキレン基を表し、当該 $\text{R}^2$ は前記式（１）中の酸素原子と結合し、 $\text{R}^4$ は炭素原子数１乃至４のアルコキシ基、アリルオキシ基又はヒドロキシ基を表し、 $p$ は０、１又は２を表す。））

[請求項2] 前記ポリマーは下記式（３）で表される構造単位をさらに有する、請求項１に記載の塗布液。

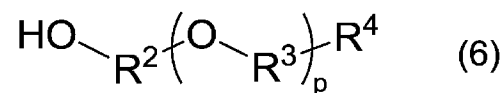
[化3]



(式中、2つのXはそれぞれ前記式(1)における定義と同義である。)

[請求項3] 前記ポリマーは、下記式(4)で表される化合物及び下記式(5)で表される化合物の共加水分解縮合物に下記式(6)で表される化合物を反応させた生成物である、請求項2に記載の塗布液。

[化4]

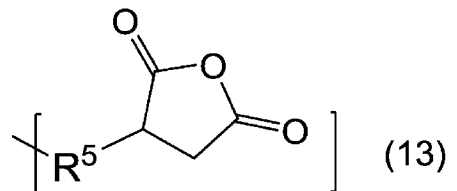
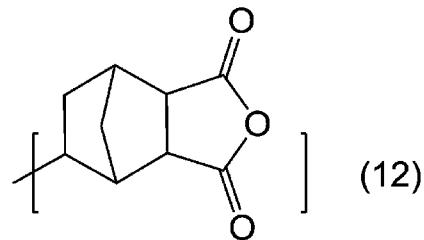
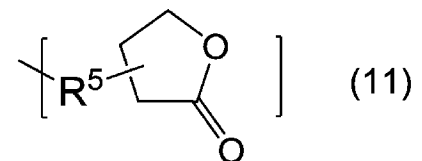
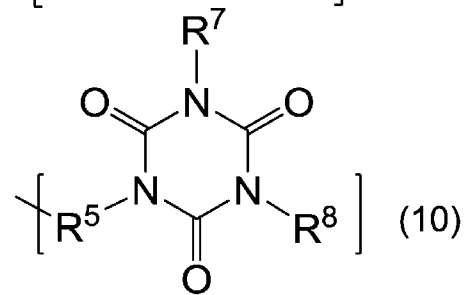
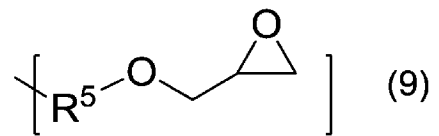
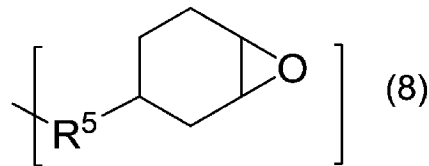
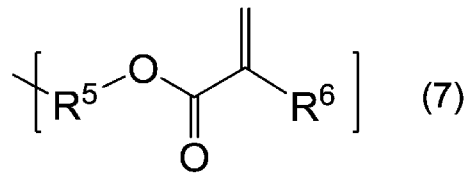


(式中、R<sup>1</sup>は前記式(1)における定義と同義であり、Y及びZはそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びpはそれぞれ前記式(2)における定義と同義である。)

[請求項4] 前記式(4)で表される化合物はβ-(2-トリエトキシシリルエチル)-γ-ブチロラクトンである、請求項3に記載の塗布液。

[請求項5] 前記R<sup>1</sup>を定義する炭素原子数1乃至12の有機基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、ビニル基、アリル基、フェニル基及び下記式(7)乃至式(13)で表される基からなる群から選択される、請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の塗布液。

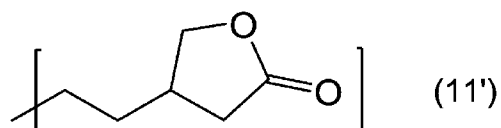
[化5]



(式中、 $\text{R}^5$ は直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至3のアルキレン基を表し、当該 $\text{R}^5$ は前記式(1)中のSi原子と結合し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立に水素原子又はアリル基を表す。)

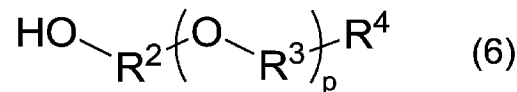
[請求項6] 前記 $\text{R}^1$ を定義する炭素原子数1乃至12の有機基は前記式(11)で表される基、特に下記式(11')で表される基である、請求項5に記載の塗布液。

[化6]



[請求項7] 前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤のうちのアルコール類は下記式（6）で表される化合物である、請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の塗布液。

[化7]



（式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $p$ はそれぞれ前記式（2）における定義と同義である。）

[請求項8] 前記水及び／又はアルコール類を含有する溶剤が水とアルコール類との混合物であり、該混合物中のアルコール類の含有割合は10質量%乃至70質量%である、請求項7に記載の塗布液。

[請求項9] 前記ポリマーの濃度が0.5質量%乃至20質量%である請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の塗布液。

[請求項10] 前記塗布液はリンス液に該当する請求項1乃至請求項9のいずれか一項に記載の塗布液。

[請求項11] 下層膜が形成された基板上にポジ型のレジスト溶液を塗布し、プリベークしてレジスト膜を形成する工程、  
前記レジスト膜を露光する工程、  
前記露光後のレジスト膜を加熱し、その後当該レジスト膜をアルカリ現像液で現像して前記下層膜が形成された基板上にレジストパターンを形成する工程、  
少なくとも前記レジストパターンのパターン間を充填するように請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の塗布液を塗布し、当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させて塗膜を形成する工程、  
前記塗膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させ

る工程、及び

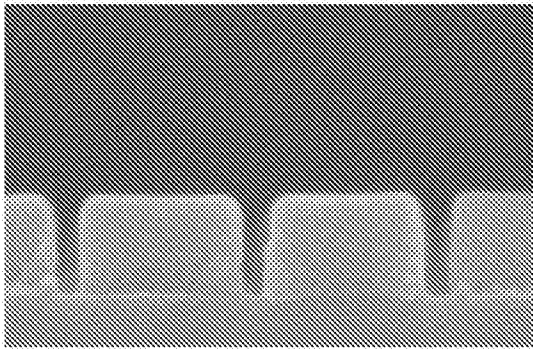
前記レジストパターンを除去する工程、  
を含む反転パターンの形成方法。

[請求項12] 前記塗布液が塗布された前記基板をスピンドライし、又はスピンドライした後加熱することにより、当該塗布液に含まれる前記ポリマー以外の成分及び前記アルカリ現像液を除去し又は減少させる、請求項11に記載の反転パターンの形成方法。

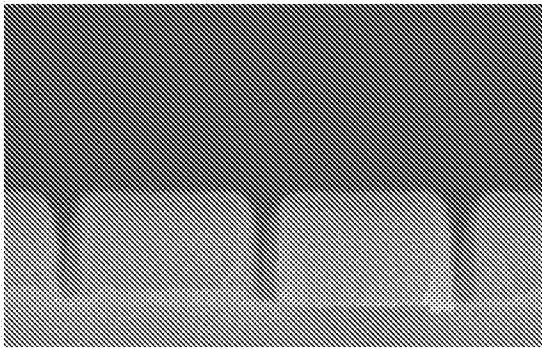
[請求項13] 前記レジストパターンを除去する工程はドライエッチング又はアッシングにより行われる請求項11又は請求項12に記載の反転パターンの形成方法。

[請求項14] 請求項11乃至請求項13のいずれか一項に記載の方法で反転パターンを形成した後、該反転パターンをマスクとして前記下層膜が形成された基板をエッチングする工程を含む半導体装置の作製方法。

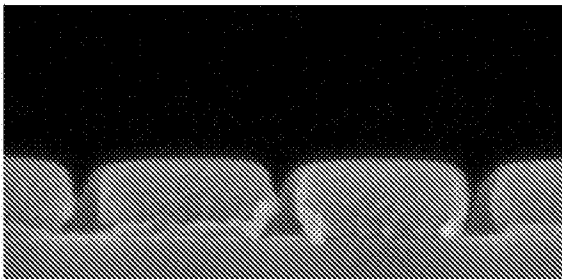
[図1]



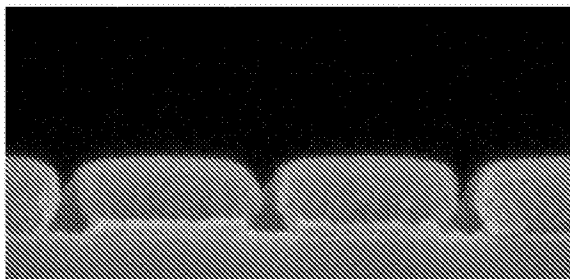
[図2]



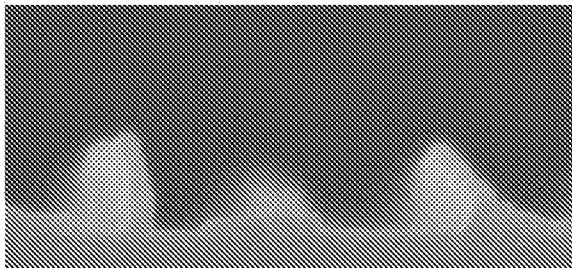
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052970

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)n

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)

G03F7/00-7/42, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2011-118373 A (JSR Corp.),<br>16 June 2011 (16.06.2011),<br>claims; examples 1 to 7; comparative example 2<br>& US 2010/0178620 A1 & WO 2011/052611 A1<br>& TW 201132706 A & KR 10-2012-0091138 A | 1-3, 5, 7-14          |
| X         | JP 2010-020109 A (JSR Corp.),<br>28 January 2010 (28.01.2010),<br>claims; paragraph [0030]; examples 3 to 4<br>(Family: none)                                                                        | 1-3, 5, 7-14          |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 February 2015 (26.02.15)Date of mailing of the international search report  
10 March 2015 (10.03.15)Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052970

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2013/012068 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>24 January 2013 (24.01.2013),<br>claims; synthesis examples 1 to 8; comparative synthesis examples 1 to 2; paragraph [0171]<br>& US 2014/0120730 A & EP 2735904 A1<br>& WO 2013/012068 A1 & CN 103718111 A<br>& KR 10-2014-0037889 A & TW 201316127 A | 1-3, 5, 7-14          |
| Y         | JP 2012-533778 A (Dow Corning Corp.),<br>27 December 2012 (27.12.2012),<br>claims; each example<br>& US 2012/0122037 A1 & EP 2457125 A2<br>& WO 2011/011139 A2 & TW 201111917 A<br>& SG 177240 A1 & CN 102439522 A<br>& KR 10-2012-0044366 A                                                                   | 1-3, 5, 7-14          |
| Y         | JP 2011-137050 A (Toagosei Co., Ltd.),<br>14 July 2011 (14.07.2011),<br>claims; paragraphs [0002], [0042]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                    | 1-14                  |
| Y         | JP 2002-040668 A (JSR Corp.),<br>06 February 2002 (06.02.2002),<br>paragraph [0017]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                          | 1-14                  |
| Y         | JP 11-124501 A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>11 May 1999 (11.05.1999),<br>claims; paragraph [0127]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                            | 1-14                  |
| Y         | JP 2012-533674 A (Dow Corning Corp.),<br>27 December 2012 (27.12.2012),<br>claims; paragraph [0010]; each example<br>& US 2012/0123135 A1 & EP 2456811 A2<br>& WO 2011/011142 A2 & TW 201114839 A<br>& SG 176550 A1 & CN 102439069 A<br>& KR 10-2012-0044368 A                                                 | 1-3, 5, 7-14          |
| Y         | JP 2010-256626 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>11 November 2010 (11.11.2010),<br>claims; paragraph [0072]; examples<br>& US 2010/0273110 A1                                                                                                                                                               | 1-10                  |
| A         | JP 2002-040668 A (JSR Corp.),<br>06 February 2002 (06.02.2002),<br>paragraph [0017]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                          | 1-14                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| <b>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</b><br>Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)n                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| <b>B. 調査を行った分野</b><br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. G03F7/00-7/42<br>H01L21/027                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  | 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                         | 1922-1996年                                                                                                                                                                                                                 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1922-1996年                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1971-2015年                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1996-2015年                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1994-2015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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| <b>C. 関連すると認められる文献</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | JP 2011-118373 A (J S R株式会社) 2011.06.16, 特許請求の範囲, 実施例1～7, 比較例2 & US 2010/0178620 A1 & WO 2011/052611 A1 & TW 201132706 A & KR 10-2012-0091138 A                                                                            | 1-3, 5, 7-14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | JP 2010-020109 A (J S R株式会社) 2010.01.28, 特許請求の範囲, [0030], 実施例3～4（ファミリーなし）                                                                                                                                                  | 1-3, 5, 7-14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           * 引用文献のカテゴリー<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「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）<br/>           「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br/>           「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           の日の後に公表された文献<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「&amp;」同一パテントファミリー文献         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  | * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |             |            |             |            |             |            |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br><div style="text-align: right;">26.02.2015</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                            | 国際調査報告の発送日<br><div style="text-align: right;">10.03.2015</div>                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                            | <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 70%; border: none;">           特許庁審査官（権限のある職員）<br/>           石附 直弥<br/>           電話番号 03-3581-1101 内線 3231         </td> <td style="width: 30%; border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">           2H 4006         </td> </tr> </table> |  | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>石附 直弥<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3231                                                                                                                                                             | 2H 4006                                                                                                                                                                                                                    |             |            |             |            |             |            |
| 特許庁審査官（権限のある職員）<br>石附 直弥<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3231                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 2H 4006                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                            |             |            |             |            |             |            |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | WO 2013/012068 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.01.24, 請求の範囲, 合成例 1 ~ 8, 比較合成例 1 ~ 2, [O 1 7 1] & US 2014/0120730 A & EP 2735904 A1 & WO 2013/012068 A1 & CN 103718111 A & KR 10-2014-0037889 A & TW 201316127 A       | 1-3, 5, 7-14   |
| Y                     | JP 2012-533778 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2012.12.27, 特許請求の範囲, 各実施例 & US 2012/0122037 A1 & EP 2457125 A2 & WO 2011/011139 A2 & TW 201111917 A & SG 177240 A1 & CN 102439522 A & KR 10-2012-0044366 A            | 1-3, 5, 7-14   |
| Y                     | JP 2011-137050 A (東亜合成株式会社) 2011.07.14, 特許請求の範囲, [O O O 2], [O O 4 2] (ファミリーなし)                                                                                                                            | 1-14           |
| Y                     | JP 2002-040668 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.02.06, [O O 1 7] (ファミリーなし)                                                                                                                                            | 1-14           |
| Y                     | JP 11-124501 A (日本ペイント株式会社) 1999.05.11, 特許請求の範囲, [O 1 2 7] (ファミリーなし)                                                                                                                                       | 1-14           |
| Y                     | JP 2012-533674 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2012.12.27, 特許請求の範囲, [O O 1 O], 各実施例 & US 2012/0123135 A1 & EP 2456811 A2 & WO 2011/011142 A2 & TW 201114839 A & SG 176550 A1 & CN 102439069 A & KR 10-2012-0044368 A | 1-3, 5, 7-14   |
| Y                     | JP 2010-256626 A (信越化学工業株式会社) 2010.11.11, 特許請求の範囲, [O O 7 2], 実施例 & US 2010/0273110 A1                                                                                                                     | 1-10           |
| A                     | JP 2002-040668 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.02.06, [O O 1 7] (ファミリーなし)                                                                                                                                            | 1-14           |