(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
2021年1月21日(21.01.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/010098 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/26 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C09D 161/10 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/024442

(22) 国際出願日： 2020年6月22日(22.06.2020)

(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 2019-132883 2019年7月18日(18.07.2019) JP

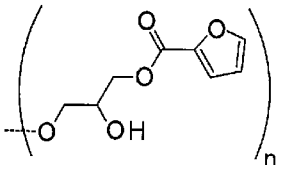
(71) 出願人：日産化学株式会社(**NISSAN CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：服部 隼人 (**HATTORI, Hayato**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). ▲徳▼永 光(**TOKUNAGA, Hikaru**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 西巻 裕和(**NISHIMAKI, Hirokazu**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 中島 誠(**NAKAJIMA, Makoto**); 〒9392792 富山県富

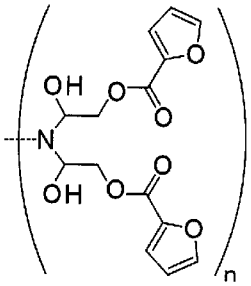
WO 2021/010098 A1

(54) **Title:** COMPOSITION FOR COATING SUBSTRATE WITH LEVEL DIFFERENCE, SAID COMPOSITION CONTAINING COMPOUND HAVING CURABLE FUNCTIONAL GROUP

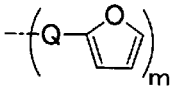
(54) 発明の名称： 硬化性官能基を有する化合物を含む段差基板被覆組成物



(A-1)



(A-2)



(A-3)

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a composition for coating a substrate with level difference, said composition forming a coating film that is capable of filling and flattening a pattern. [Solution] A composition for coating a substrate with level difference, said composition containing a solvent and a compound (A) which serves as a base material, and which contains a partial structure that is represented by formula (A-1), formula (A-2) or formula (A-3). This composition for coating a

［続葉有］

山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

substrate with level difference is cured by means of light irradiation or heating. In formula (A-1) and formula (A-2), the broken line represents a bond to an aromatic ring; the aromatic ring constitutes a polymer skeleton or a monomer; and n represents an integer of 1 or 2. In formula (A-3), the chain line represents a bond to a carbon chain, alicyclic carbon ring or aromatic ring that constitutes a polymer skeleton; Q represents a single bond or an organic group having an ether bond, an ester bond, a urethane bond, an alkylene bond having 1 to 3 carbon atoms or an amide bond; and m represents 1. Formula (A-3) does not include formula (A-1).

(57) 要約：【課題】パターンへの充填性と平坦化性を有する被膜を形成する段差基板被覆組成物を提供。【解決手段】主剤の化合物（Ａ）と溶剤を含む段差基板被覆組成物であって、該化合物（Ａ）が下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）：式（Ａ－１）式（Ａ－２）式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、ｎは１又は２の整数を示す。）式（Ａ－３）（式中、鎖線はポリマー骨格を構成する鎖状炭素鎖、脂環式炭素環または芳香族環との結合を示し、Ｑは単結合、又はエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、炭素数１乃至３のアルキレン結合、もしくはアミド結合を有する有機基を示し、ｍは１を示す。ただし、式（Ａ－３）には、式（Ａ－１）が含まれない。）で表される部分構造を含む化合物であり、光照射又は加熱で硬化される段差基板被覆組成物。

明　細　書

発明の名称 ：

硬化性官能基を有する化合物を含む段差基板被覆組成物

技術分野

[0001] 本発明は、段差を有する基板上に光照射または加熱で硬化され、平坦化膜を形成するための段差基板被覆組成物と、その段差基板被覆組成物を用いた平坦化された積層基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路装置は微細なデザインルールに加工されるようになってきた。光リソグラフィー技術により一層微細なレジストパターンを形成するためには、露光波長を短波長化する必要がある。

[0003] ところが、露光波長の短波長化に伴って焦点深度が低下するために、基板上に形成された被膜の平坦化性を向上させることが必要になる。すなわち微細なデザインルールを持つ半導体装置を製造するためには、基板上の平坦化技術が重要になってきている。

[0004] これまで、平坦化膜の形成方法としては、例えばレジスト膜の下に形成されるレジスト下層膜を光硬化により形成する方法が開示されている。

[0005] 側鎖にエポキシ基、オキセタン基を有するポリマーと光カチオン重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物、又はラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有するポリマーと光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献１参照）。

[0006] また、エポキシ基、ビニル基等のカチオン重合可能な反応性基を有するケイ素系化合物と、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献２参照）。

[0007] また、側鎖に架橋性官能基（例えばヒドロキシ基）を有するポリマーと架橋剤と光酸発生剤とを含有するレジスト下層膜を用いる半導体装置の製造方法が開示されている（特許文献３参照）。

[0008] また、光架橋系のレジスト下層膜ではないが、不飽和結合を主鎖又は側鎖に有するレジスト下層膜が開示されている（特許文献４、５参照）。

[0009] また、エポキシ基を側鎖に有するポリマーで構成されるレジスト下層膜が開示されている（特許文献６参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開パンフレットＷＯ２００６／１１５０４４

特許文献2：国際公開パンフレットＷＯ２００７／０６６５９７

特許文献3：国際公開パンフレットＷＯ２００８／０４７６３８

特許文献4：国際公開パンフレットＷＯ２００９／００８４４６

特許文献5：特表２００４－５３３６３７

特許文献6：国際公開パンフレットＷＯ２０１９／０５４４２０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 従来の光架橋材料では、例えばヒドロキシ基等の熱架橋形成官能基を有するポリマーと架橋剤と酸触媒（酸発生剤）とを含むレジスト下層膜形成組成物においては、基板上に形成されたパターン（例えば、ホールやトレンチ構造）に充填するように該組成物を加熱する際、架橋反応が進行して粘度上昇が生じ、その結果、パターンへの充填不良が問題になる。さらに脱ガスによる熱収縮が発生するために平坦性が損なわれることが問題になる。

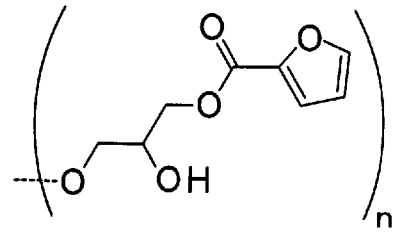
[0012] 従って、本発明の課題はパターンへの充填性が高く、脱ガスや熱収縮が発生しない塗膜形成が可能な平坦化性を有する被膜を基板上に形成するための段差基板被覆組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は第１観点として、主剤の化合物（Ａ）と溶剤を含む段差基板被覆組成物であって、

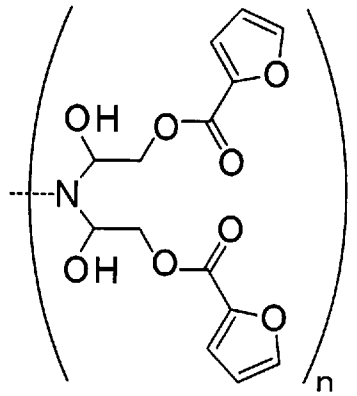
該化合物（Ａ）が下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）：

[化1]



式（A－1）

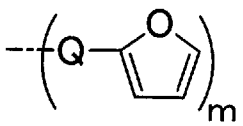
[化2]



式（A－2）

（式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、ｎは１乃至４の整数を示す。）

[化3]



式（A－3）

（式中、鎖線はポリマー骨格を構成する鎖状炭素鎖、脂環式炭素環または芳香族環との結合を示し、Ｑは単結合、又はエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、炭素数１乃至３のアルキレン結合、もしくはアミド結合を有する有機基を示し、ただし、式（Ａ－３）には、式（Ａ－１）が含まれない。ｍは１を示す。）で表される部分構造を含む化合物であり、光照射又は加熱で硬化される段差基板被覆組成物、

第２観点として、上記芳香族環がベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環である第１観点に記載の段差基板被覆組成物、

第３観点として、上記芳香族環が含まれるポリマーはヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーであって、そのヒドロキシル基が式（Ａ－１）又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたポリマーである第１観点又は第２観点に記載の段差基板被覆組成物、

第４観点として、上記芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のヒドロキシル基が式（Ａ－１）又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたモノマーである第１観点又は第２観点に記載の段差基板被覆組成物、

第５観点として、更に酸発生剤を含む第１観点乃至第４観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物、

第６観点として、更に界面活性剤を含む第１観点乃至第５観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物、

第７観点として、段差を有する基板に第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は露光中乃至露光後に加熱する工程（ｉｉ）を含む被覆基板の製造方法、

第８観点として、上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える第７観点に記載の被覆基板の製造方法、

第９観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である第７観点又は第８観点に記載の被覆基板の製造方法、

第１０観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である第７観点乃至第９観点のいずれか一つに記載の被覆基板の製造方法、

第１１観点として、上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する第７観点に記載の被覆基板の製造方法、

第１２観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターン

エリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である第７観点乃至第１１観点のいずれか一つに記載の被覆基板の製造方法、

第１３観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、オープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）が１ｎｍ乃至５０ｎｍである第７観点乃至第１２観点のいずれか１項に記載の被覆基板の製造方法、

第１４観点として、段差を有する基板上に第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物からなる下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、

第１５観点として、上記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含む第１４観点に記載の半導体装置の製造方法、

第１６観点として、上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える第１５観点に記載の半導体装置の製造方法、

第１７観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である第１５観点又は第１６観点に記載の半導体装置の製造方法、

第１８観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である第１５観点乃至第１７観点のいずれか一

つに記載の半導体装置の製造方法、

第１９観点として、上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する第１５観点に記載の半導体装置の製造方法、

第２０観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアと有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である基板である第１４観点乃至第１９観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第２１観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が１ｎｍ乃至５０ｎｍのオープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）を有する第１４観点乃至第２０観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第２２観点として、段差を有する基板に第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物からなる下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、

第２３観点として、上記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含む第２２観点に記載の半導体装置の製造方法、

第２４観点として、上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える第２３観点に記載

の半導体装置の製造方法、

第２５観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である第２３観点又は第２４観点に記載の半導体装置の製造方法、

第２６観点として、上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である第２３観点乃至第２５観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第２７観点として、上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する第２３観点に記載の半導体装置の製造方法、

第２８観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である基板である第２２観点乃至第２７観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、及び

第２９観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が１ｎｍ乃至５０ｎｍのオープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）を有する第２２観点乃至第２８観点のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明の段差基板被覆組成物が光照射で硬化する場合に、まず低温で加熱するため、その温度で架橋反応が起こらない。つまり段差基板上で十分な平坦化性が得られる。更に光によって硬化することで良好な平坦化膜を得ることが出来る。また、加熱のみで硬化する場合は、ポリマー内に有する架橋基の架橋開始温度が高いため、高温で十分にリフローさせた後に架橋反応が開始することで良好な平坦化膜が得られる。

[0015] また、本発明の段差基板被覆組成物は、段差基板上に塗布され、段差基板上のオープンエリア（非パターンエリア）や、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ

（粗）からなるパターンエリアを問わず、平坦な膜を形成することができる。さらに、本発明の段差基板被覆組成物により形成された段差基板被覆膜（平坦化膜）は、架橋剤が必須ではないため、熱リフロー時に架橋剤と酸触媒による架橋反応は生じない。また、光照射の場合に、硬化は脱ガスを伴わない光反応であるため熱収縮は生じない。

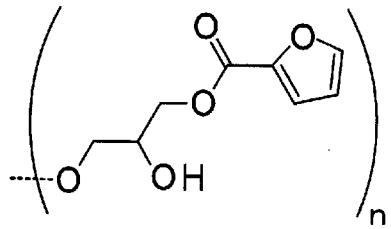
[0016] つまり、本発明の段差基板被覆組成物により、パターンへの良好な充填性と、充填後の平坦性が同時に満たされた、優れた平坦化膜を提供することができる。

[0017] さらに、本発明の段差基板被覆組成物は、加熱または露光により硬化するができる。特に加熱のみで硬化できることで操作上に便利であり、生産効率を上げることができる。

発明を実施するための形態

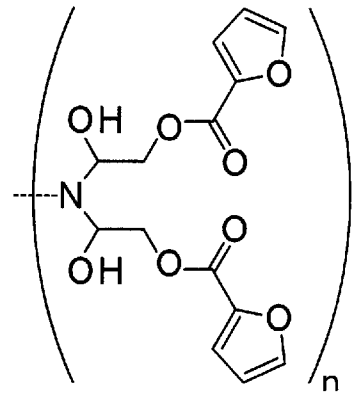
[0018] 本発明は、主剤の化合物（Ａ）と溶剤を含む段差基板被覆組成物であって、該化合物（Ａ）が下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）：

[化4]



式（Ａ－１）

[化5]

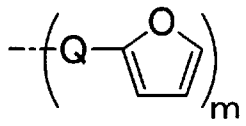


式（Ａ－２）

（式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成す

る芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、ｎは１又は２の整数を示す。）

[化6]



式（Ａ－３）

（式中、鎖線はポリマー骨格を構成する鎖状炭素鎖、脂環式炭素環または芳香族環との結合を示し、Ｑは単結合、又はエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、炭素数１乃至３のアルキレン結合、もしくはアミド結合を有する有機基を示し、ｍは１を示す。ただし、式（Ａ－３）には、式（Ａ－１）が含まれない。）で表される部分構造を含む化合物であり、光照射又は加熱で硬化される段差基板被覆組成物である。

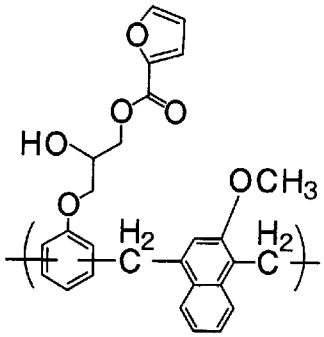
[0019] 式（Ａ－１）中、ｎは１又は２の整数を示し、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環である。

[0020] 上記芳香族環はベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環とすることができる。

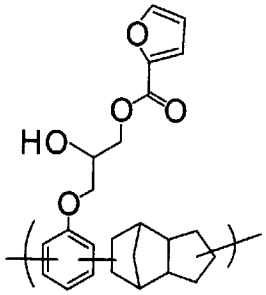
[0021] 芳香族環が含まれるポリマーがヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーのヒドロキシル基が式（Ａ－１）の部分構造又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたポリマーとすることができる。これらアリール基はベンゼン、ナフタレンに由来する芳香族基を用いることができる。このようなポリマーは限定されるものではないが例えば以下のようなものが挙げられる。

[0022]

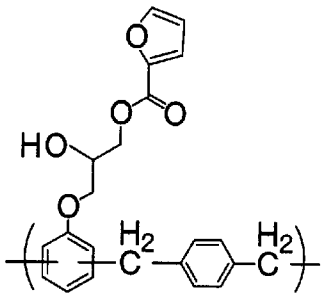
[化7]



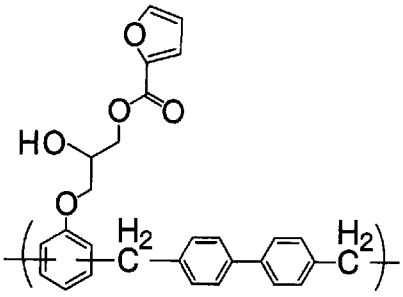
式(a−1)



式(a−2)



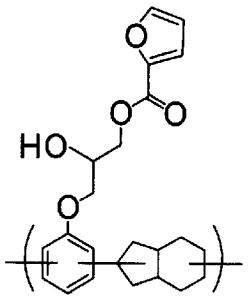
式(a−3)



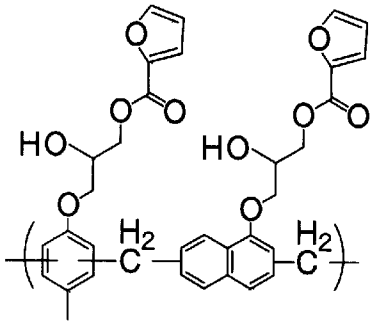
式(a−4)

[0023]

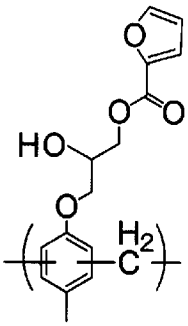
[化8]



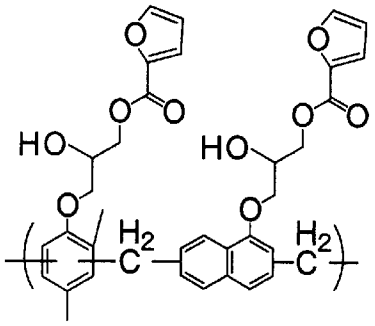
式(a−5)



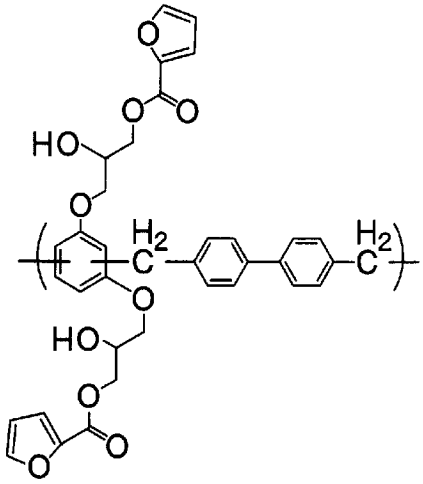
式(a−6)



式(a−7)



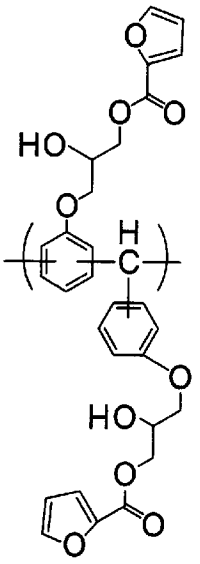
式(a−8)



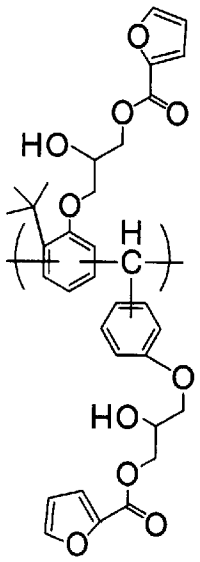
式(a−9)

[0024]

[化9]

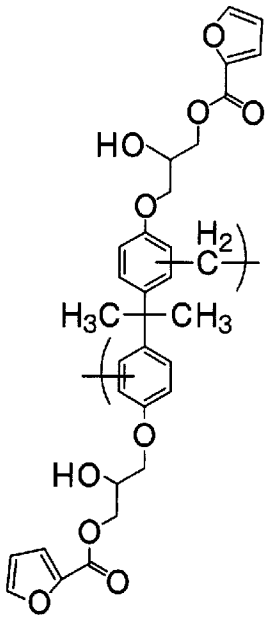


式(a－10)

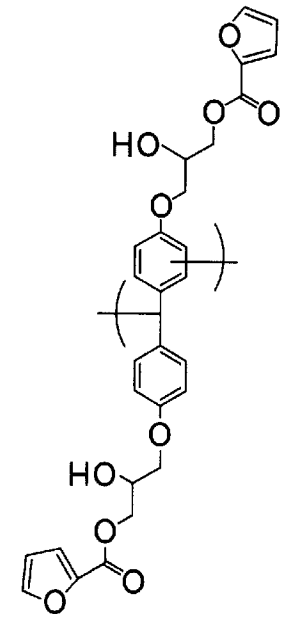


式(a－11)

[0025] [化10]



式(a－12)



式(a－13)

[0026] 式（ａ－１）乃至式（ａ－１３）のポリマーは、製法は限定されるものではないが公知の方法に従い例えば前駆体ポリマーのエポキシ基が２－フランカルボン酸と縮合反応することによって合成される。

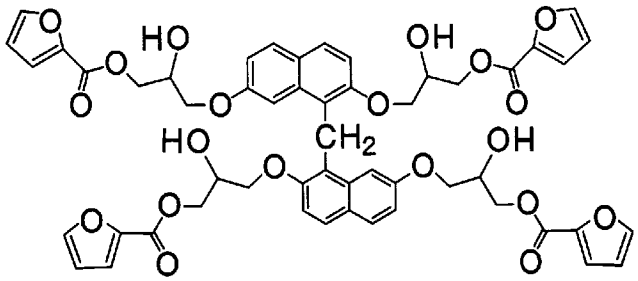
[0027] 上記ポリマーの重量平均分子量は６００乃至１０００００、又は６００乃至２０００００、又は１５００乃至１５０００である。

[0028] また、本発明では、芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のグリシジル

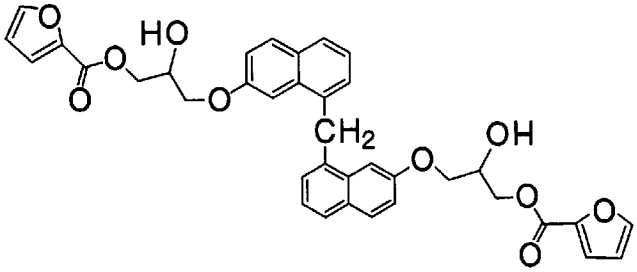
エーテル基が式（Ａ－１）の部分構造又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたモノマーとすることができる。このようなモノマーは限定されるものではないが例えば以下のようなものが挙げられる。

[0029]

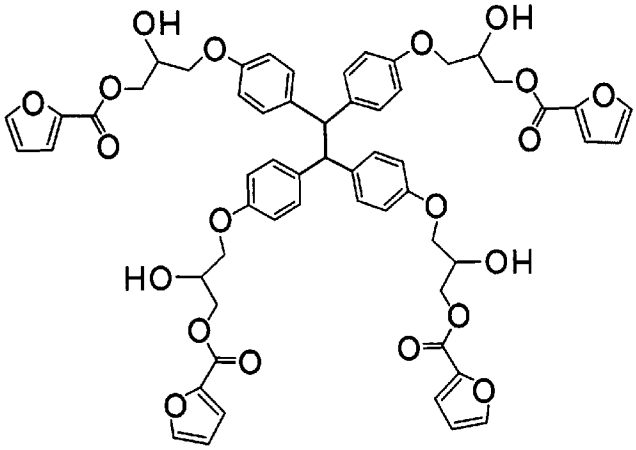
[化11]



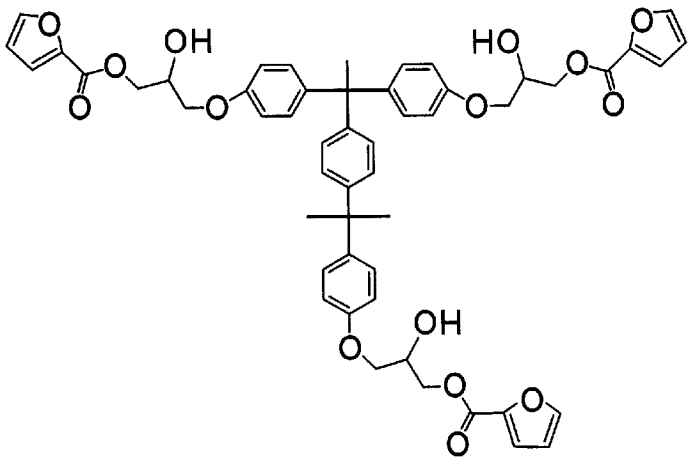
式(aa－1)



式(aa－2)



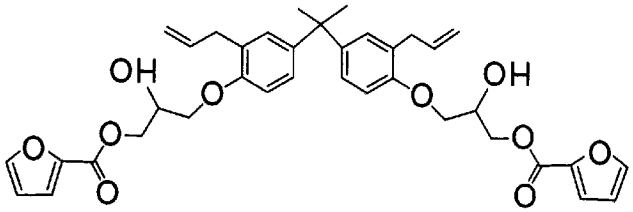
式(aa－3)



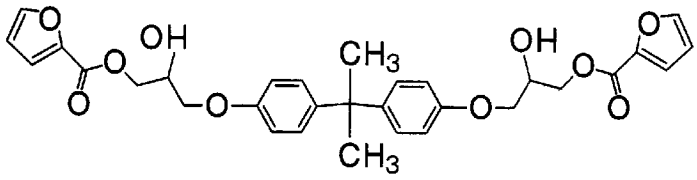
式(aa－4)

[0030]

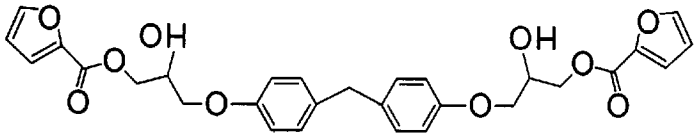
[化12]



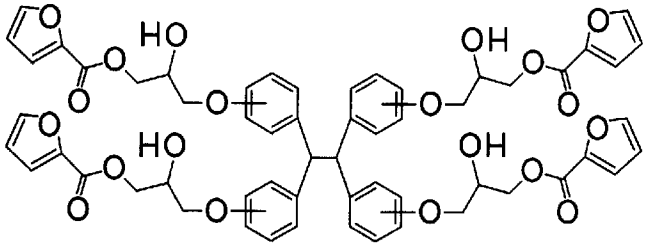
式(aa－5)



式(aa－6)



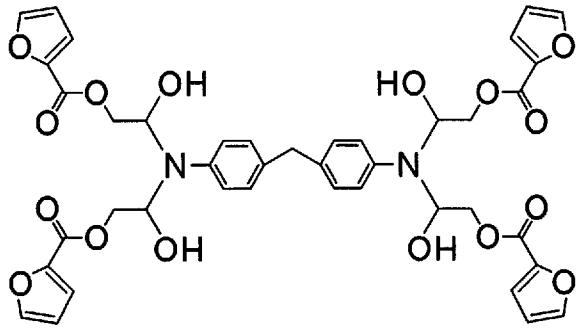
式(aa－7)



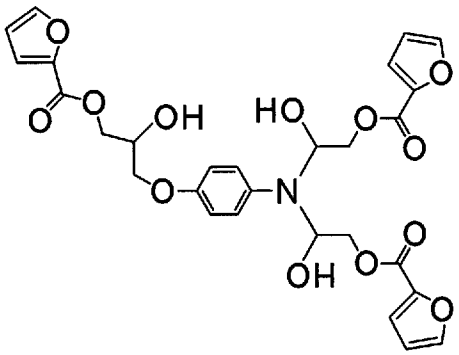
式(aa－8)

[0031]

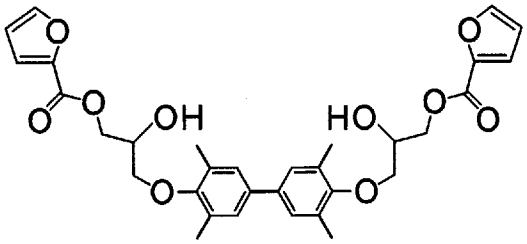
[化13]



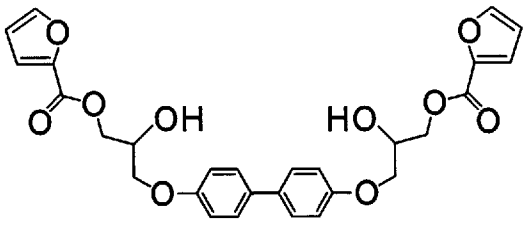
式(aa－9)



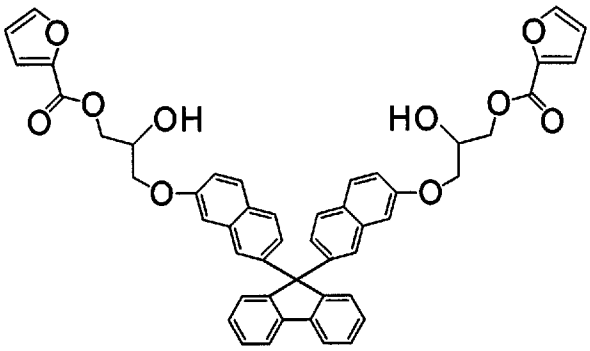
式(aa－10)



式(aa－11)



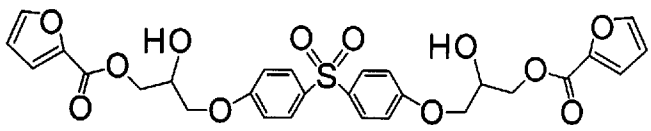
式(aa－12)



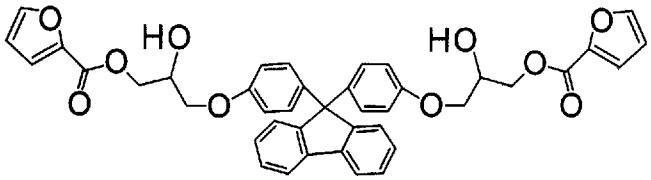
式(aa－13)

[0032]

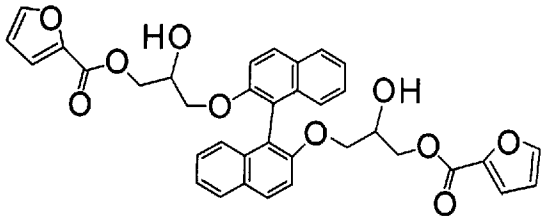
[化14]



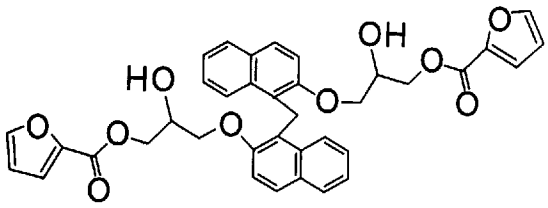
式(aa－14)



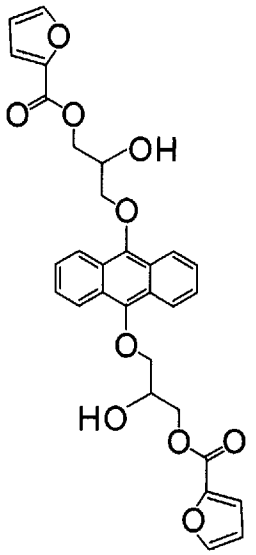
式(aa－15)



式(aa－16)



式(aa－17)



式(aa－18)

[0033] 式（ａａ－１）乃至式（ａａ－１８）のモノマー化合物は、前駆体モノマーのエポキシ基が２－フランカルボン酸との縮合によって置換されることで

合成される。

[0034] 上記芳香族環が含まれるモノマーは分子量が２００乃至１００００、又は２００乃至２０００、又は２００乃至１０００の範囲で使用することができる。

[0035] また、式（Ａ－３）について、鎖線はポリマー骨格を構成する鎖状炭素鎖、脂環式炭素環または芳香族環との結合を示す。Ｑは、単結合、又はエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、炭素数１乃至３のアルキレン結合、もしくはアミド結合等を有する有機基を示す。ただし、式（Ａ－３）には、式（Ａ－１）が含まれない。ｍは１を示す。

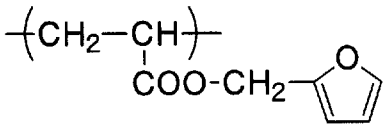
[0036] 挙げられたエーテル結合（－Ｏ－）、エステル結合（－ＣＯＯ－）、ウレタン結合（－ＮＨＣＯＯ－）、炭素数１乃至３のアルキレン結合（－CH_2－、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－）、アミド結合（－ＣＯＮＨ－）の結合方式は、ポリマー骨格とフランの間を直接結合する方式でも、該連結基を含む有機基として用いる方式でも、いずれの方式も適用することが可能である。

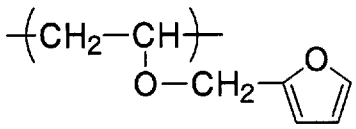
[0037] 前記式（Ａ－３）で示される高分子化合物を合成する際に、それらの原料となるモノマーと共に共重合可能な他のモノマーを用いて共重合体を製造し、本発明の高分子化合物として使用することができる。この共重合可能な他のモノマーとしてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニル化合物、スチレン、マレイミド、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等の付加重合性モノマーを使用することができる。この場合、得られる高分子化合物において、式（Ａ－３）で示される単位構造と、付加重合性モノマーによる単位構造の比率は質量比で、１０／１～１／１０であり、また５／１～１／５であり、また３／１～１／３である。

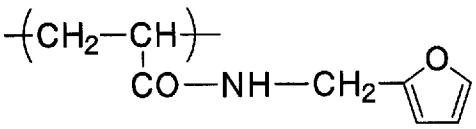
[0038] 前記高分子化合物の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は１００以上であり、例えば１０００～２０００００であり、又は１５００～５００００であり、又は３０００～５００００であり、又は４０００～３００００で

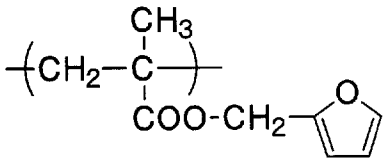
ある。これらの高分子化合物は例えば以下のものが例示される。

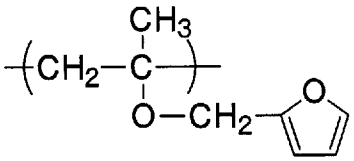
[0039] [化15]

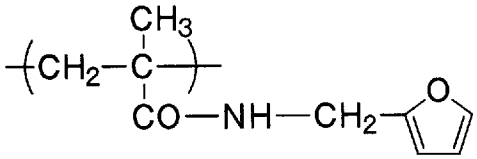

式(1)


式(2)


式(3)

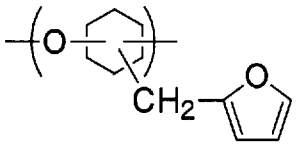

式(4)

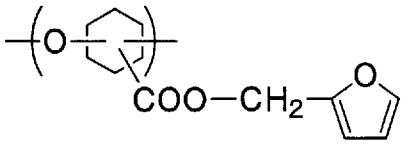

式(5)

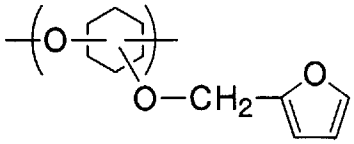

式(6)

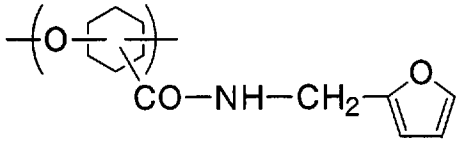
[0040]

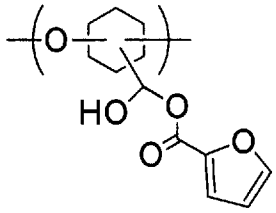
[化16]


式(7)

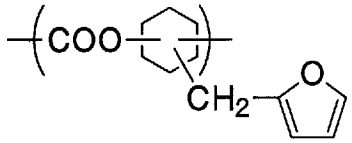

式(8)

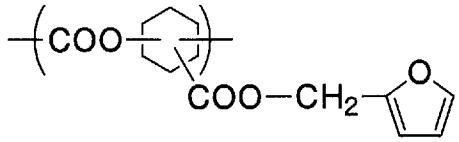

式(9)

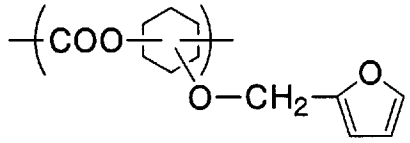

式(10)

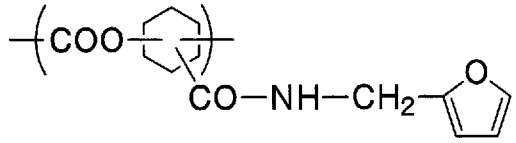

式(11)

[0041] [化17]


式(12)

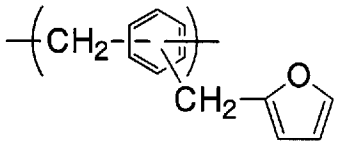

式(13)

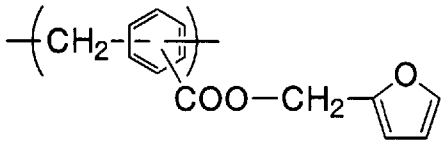

式(14)

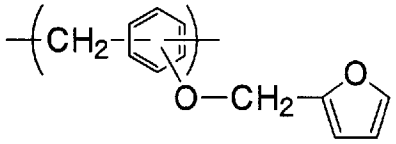

式(15)

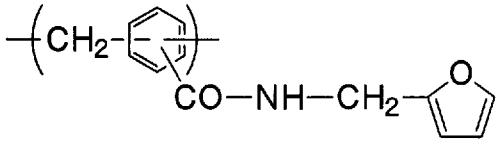
[0042]

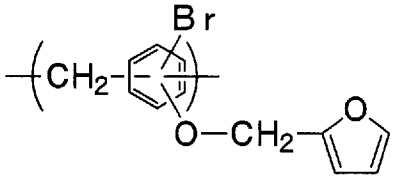
[化18]


式(16)


式(17)


式(18)


式(19)


式(20)

[0043] 本発明は酸発生剤を含有する事ができる。酸発生剤は光酸発生剤と熱酸発生剤を用いる事ができる。

光酸発生剤としては、例えば、ビス（４－ｔ－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、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のオニウム塩系光酸発生剤類、フェニル－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤は全固形分に対して、０．２乃至５質量％、又は０．４乃至５質量％、又は０．４乃至４．９質量％、又は０．４乃至４．８質量％である。

熱酸発生剤としては、例えば２，４，４，６－テトラブロモシクロヘキサンジエノン、ベンゾイントシラート、２－ニトロベンジルトシラート、ピリジニウムｐ－トルエンスルホン酸、ピリジニウムｐ－ヒドロキシベンゼンス

ルホナート、その他有機スルホン酸アルキルエステル及びそれらの塩等が挙げられ、市販品として、Ｋ－ＰＵＲＥ〔登録商標〕ＣＸＣ－１６１２、同ＣＸＣ－１６１４、同ＣＸＣ－１７４２、同ＣＸＣ－１８０２、同ＴＡＧ－２６７８、同ＴＡＧ２６８１、同ＴＡＧ２６８９、同ＴＡＧ２６９０、同ＴＡＧ２７００（Ｋｉｎｇ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ社製）、及びＳＩ－４５、ＳＩ－６０、ＳＩ－８０、ＳＩ－１００、ＳＩ－１１０、ＳＩ－１５０（三新化学工業（株）製）が挙げられる。

これら熱酸発生剤は、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。当該熱酸発生剤の含有量は、前記（Ａ）のフラン化合物の総質量に対して、例えば０．０１質量％乃至２０質量％、好ましくは０．１質量％乃至１０質量％である。

[0044] 本発明の段差基板被覆組成物は界面活性剤を含有することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、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ールエーテル類、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Ｒ３０、同Ｒ－３０Ｎ、Ｒ－４０、同Ｒ－４０ＬＭ

（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－３８２、同ＳＣ１０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤から選択された１種類を添加してもよいし、２種以上を組合せて添加することもできる。前記界面活性剤の含有割合は、本発明の段差基板被覆組成物から後述する溶剤を除いた固形分に対して、例えば０．０１質量％乃至５質量％、又は０．０１質量％乃至２質量％、又は０．０１質量％乃至０．２質量％、又は０．０１質量％乃至０．１質量％、又は０．０１質量％乃至０．０９質量％である。

[0045] 本発明で化合物（Ａ）を溶解させる溶剤としては、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ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、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、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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ブチルエーテル、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モノエチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピ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ジメチルエーテル、トルエン、キシレン、スチレン、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

、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２ーヒドロキシー３ーメチルブタン酸メチル、３ーメトキシプロピオン酸メチル、３ーメトキシプロピオン酸エチル、３ーエトキシプロピオン酸エチル、３ー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、１－オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、１－メトキシ－２－ブタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、γ－ブチルラクトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルノーマルブチルケトン、酢酸イソプロピルケトン、酢酸ノーマルプロピル、酢酸イソブチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、アリルアルコール、ノーマルプロパノール、２－メチル－２－ブタノール、イソブタノール、ノーマルブタノール、２－メチル－１－ブタノール、１－ペンタノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－エチルヘキサノール、イソプロピルエーテル、１，４－ジオキサン、Ｎ，Ｎ－ジメチルパーンムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、Ｎ－シクロヘキシル－２－ピロリジノン等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または２種以上の組合せで使用される。

[0046] 次に本発明の段差基板被覆組成物を用いた平坦化膜形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ＩＴＯ基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により段差基板被覆組成物を塗布後、ベーク（加熱）するかまたは露光することで被膜を作成する。即ち、段差を有する基板に段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含み被覆基板が製造される

。

[0047] スピナーを用いて塗布する時、例えば回転数１００乃至５０００で、１０乃至１８０秒間行って塗布することができる。

[0048] 上記基板はオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１０、又は０．１乃至１００であるものを用いることができる。

[0049] 非パターンエリアとは基板上でパターン（例えば、ホールやトレンチ構造）のない部分を示し、ＤＥＮＣＥ（密）は基板上でパターンが密集している部分を示し、ＩＳＯ（粗）は基板上でパターンとパターンの間隔が広くパターンが点在している部分を示す。パターンのアスペクト比はパターンの幅に対するパターン深さの比率である。パターン深さは通常数百ｎｍ（例えば、１００乃至３００ｎｍ程度）であり、ＤＥＮＣＥ（密）にはパターンが数十ｎｍ（例えば３０乃至８０ｎｍ）程度のパターンが１００ｎｍ程度の間隔で密集した場所である。ＩＳＯ（粗）はパターンが数百ｎｍ（例えば２００乃至１０００ｎｍ程度）のパターンが点在している場所である。

[0050] ここで、段差基板被覆膜（平坦化膜）の膜厚としては０．０１μｍ乃至３．０μｍが好ましい。また工程（ｉａ）として、塗布後、光照射の前に加熱することができ、その条件としては７０℃乃至４００℃、又は１００℃乃至２５０℃で１０秒乃至５分間、又は３０秒乃至２分間である。この加熱により段差基板被覆組成物がリフローして平坦な段差基板被覆膜（平坦化膜）が形成される。

[0051] 工程（ｉｉ）において、露光光は、近紫外線、遠紫外線、等の化学線であり、例えば２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザー光）、１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザー光）、１７２ｎｍ（キセノンエキシマ光）、１５７ｎｍ（F_2レーザー光）等の波長の光が用いられる。また、露光波長は１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの紫外光を用いることができ、そして１７２ｎｍの波長を好ましく用いることができる。

[0052] この露光により段差基板被覆膜（平坦化膜）の架橋が行われる。工程（ｉｉ）において露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至３０００ｍＪ／ｃｍ^2、又は１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とすることができる。この範囲の露光光量で光反応が生じ、架橋が形成され、溶剤耐性を生じるものである。

[0053] また、工程（ｉｉ）において、光照射がなく、加熱のみで段差基板被覆膜（平坦化膜）の架橋が行われることも可能である。加熱は、１００℃乃至５００℃、または２００℃乃至４００℃の温度が好ましい。この範囲の温度で、酸が発生し、硬化反応がおこることで、溶剤耐性を生じるものである。

[0054] この様に形成された段差基板被覆膜（平坦化膜）は、オープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）はゼロであることが望ましいが、１ｎｍ乃至５０ｎｍ、又は１ｎｍ乃至２５ｎｍの範囲となるように平坦化することができる。オープンエリアとＤＥＮＣＥエリアのＢｉａｓは１５ｎｍ乃至２０ｎｍ程度であり、オープンエリアとＩＳＯエリアのＢｉａｓは１ｎｍ乃至１０ｎｍ程度である。

[0055] 本発明により得られた段差基板被覆膜（平坦化膜）は、その上にレジスト膜を被覆し、リソグラフィーによりレジスト膜を露光と現像してレジストパターンを形成し、そのレジストパターンに従って基板加工を行うことができる。その場合、段差基板被覆膜（平坦化膜）はレジスト下層膜であり、段差基板被覆組成物はレジスト下層膜形成組成物でもある。

[0056] レジスト下層膜上にレジストを塗布し、所定のマスクを通して光又は電子線の照射を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて光又は電子線の照射後加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を行うこともできる。そして、レジスト膜が前記工程により現像除去された部分のレジスト下層膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

[0057] 本発明に用いられるレジストとはフォトレジストや電子線レジストである。

[0058] 本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布されるフォ

トレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、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、アルカリ可溶性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、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、骨格にＳｉ原子を有するフォトレジスト等があり、例えば、ロームアンドハース社製、商品名ＡＰＥＸ－Ｅが挙げられる。

[0059] また本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布される電子線レジストとしては、例えば主鎖にＳｉ－Ｓｉ結合を含み末端に芳香族環を含んだ樹脂と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物、又は水酸基がＮ－カルボキシアミンを含む有機基で置換されたポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物等が挙げられる。後者の電子線レジスト組成物では、電子線照射によって酸発生剤から生じた酸がポリマー側鎖のＮ－カルボキシアミノキシ基と反応し、ポリマー側鎖が水酸基に分解しアルカリ可溶性を示しアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンを形成するものである。この電子線の照射により酸を発生する酸発生剤は１，１－ビス［ｐ－クロロフェニル］－２，２，２－トリクロロエタン、１，１－ビス［ｐ－メトキシフェニル］－２，２，２－トリクロロエタン、１，１－ビス［ｐ－クロロフェニル］－２，２－ジクロロエタン、２－クロロ－６－（トリクロロメチル）ピリジン等のハロゲン化有機化合物、トリフェニルスルフォニウム塩、ジフェニルヨウドニウム塩等のオニウム塩、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート等のスルホン酸エステルが挙げられる。

[0060] 上記フォトレジストの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（

例えば、ＥＵＶ、波長１３．５ｎｍ）等の化学線であり、例えば２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザー光）、１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザー光）、１７２ｎｍ等の波長の光が用いられる。光照射には、レジスト膜中の光酸発生剤から酸を発生させる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、露光光量１乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^2、または１０乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^2、または１０乃至１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}による。

[0061] また電子線レジストの電子線照射は、例えば電子線照射装置を用い照射することができる。

[0062] 本発明の段差基板被覆組成物を使用して形成したレジスト下層膜を有するレジスト膜の現像液としては、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、ジー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を使用することができる。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、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及びコリンである。

[0063] また、現像液としては有機溶剤を用いることができる。例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピ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アセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルア

セテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、２－メトキシブチルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、４－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－エチル－３－メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、２－エトキシブチルアセテート、４－エトキシブチルアセテート、４－プロポキシブチルアセテート、２－メトキシペンチルアセテート、３－メトキシペンチルアセテート、４－メトキシペンチルアセテート、２－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、４－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－エトキシプロピオネート、プロピル－３－メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度５乃至５０℃、時間１０乃至６００秒から適宜選択される。

[0064] 本発明では、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により該レジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、次いでこれを光又は電子線照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパ

ターンにより該レジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0065] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に充分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジスト膜と加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性レジスト下層膜とは異なり、レジスト膜に近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜、レジスト膜に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0066] 一方、微細なレジストパターンを得るために、レジスト下層膜ドライエッチング時にレジストパターンとレジスト下層膜をレジスト現像時のパターン幅より細くするプロセスも使用され始めている。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性反射防止膜とは異なり、レジスト膜に近いドライエッチング速度の選択比を持つレジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0067] 本発明では基板上に本発明のレジスト下層膜を成膜した後、レジスト下層膜上に直接、または必要に応じて１層乃至数層の塗膜材料をレジスト下層膜上に成膜した後、レジストを塗布することができる。これによりレジスト膜のパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にレジスト膜を薄く被覆し

た場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。

[0068] 即ち、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により該レジスト下層膜を形成する工程、その上にケイ素成分等を含有する塗膜材料によるハードマスク又は蒸着によるハードマスク（例えば、窒化酸化ケイ素）を形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンによりハードマスクをハロゲン系ガスでエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該レジスト下層膜を酸素系ガス又は水素系ガスでエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜によりハロゲン系ガスで半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0069] 本発明の段差基板被覆組成物は、反射防止膜としての効果を考慮した場合、光吸収部位が骨格に取りこまれているため、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、また、光吸収部位は十分に大きな吸光性能を有しているため反射光防止効果が高い。

[0070] 本発明の段差基板被覆組成物は、熱安定性が高く、焼成時の分解物による上層膜への汚染が防げ、また、焼成工程の温度マージンに余裕を持たせることができるものである。

[0071] さらに、本発明の段差基板被覆組成物は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止或いは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基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

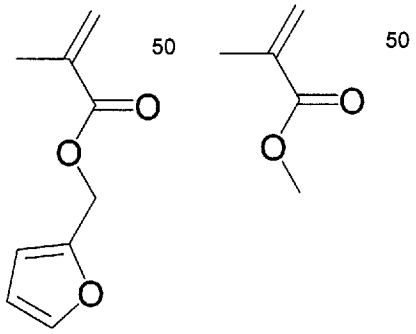
実施例

[0072] ＜合成例１＞

二口フラスコにアクリル酸テトラヒドロフルフリル（東京化成工業株式会社製）５ｇ、メタクリル酸メチル（東京化成工業株式会社製）３．０１ｇ、２，２‘アゾビス（イソ酪酸メチル）（東京化成工業株式会社製）０．４２

ｇプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４８ｇを入れた。その後１２０℃まで加熱し、約６時間攪拌した。反応終了後メタノール（関東化学株式会社製）に対してポリマー溶液を滴下することで、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過後、ろ物を６０℃で一晩減圧乾燥した。そして、化合物１樹脂を５ｇ得た。得られた化合物は、ＧＰＣによりポリスチレン換算で推定される重量平均分子量Ｍｗは６５００であった。

[0073] [化19]

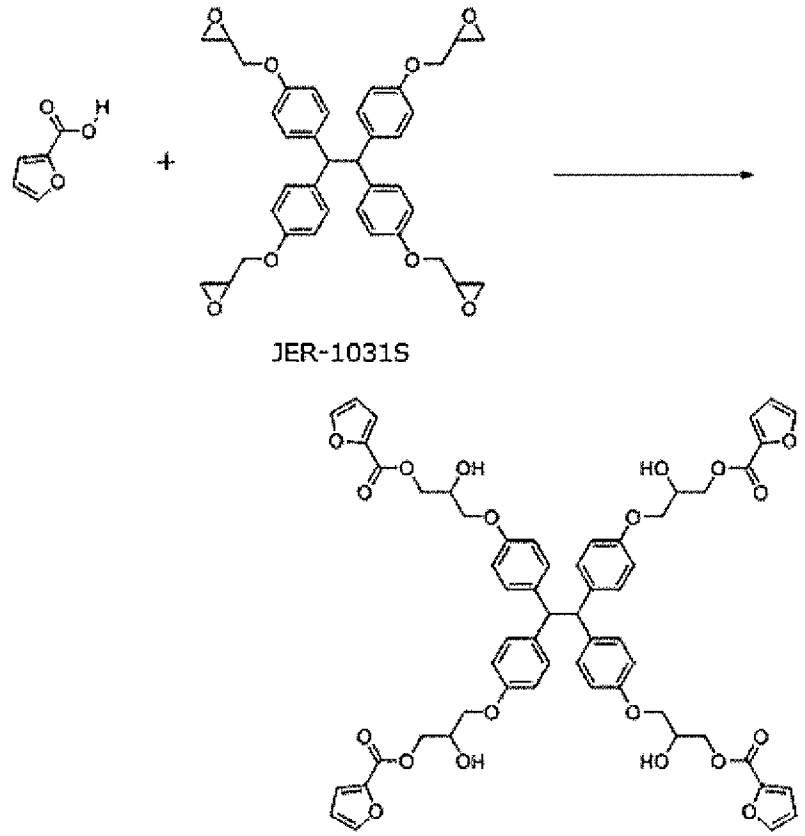


[0074] ＜合成例２＞

二口フラスコに製品名ＪＥＲ－１０３１Ｓ（三菱ケミカル株式会社製）（テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）７ｇ、２－フランカルボン酸（東京化成株式会社製）４．１ｇ、テトラブチルホスホニウムブロミド（東京化成株式会社製）０．００６ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２６ｇを入れた。その後１００℃まで加熱し、約６時間攪拌した。得られた溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１１ｇ、陰イオン交換樹脂（製品名：アーバンライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１１ｇを加えて室温で４時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物２溶液が得られた。得られた化合物はＧＰＣによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは１６００であった。

[0075]

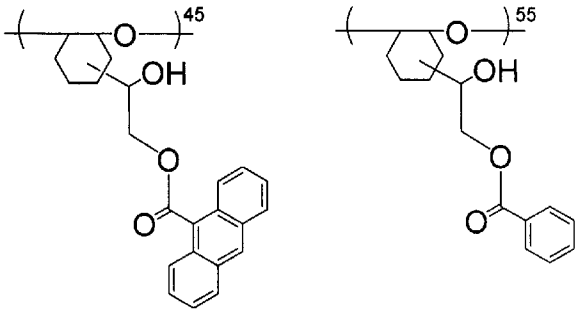
[化20]



[0076] ＜比較合成例３＞

二口フラスコに商品名ＥＨＰＥ３１５０（ダイセル化学工業（株）製）（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）シクロヘキサン付加物）４０．０ｇと９－アントラセンカルボン酸２０．３ｇと安息香酸１３．７ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル３０２．０ｇに溶解させた後、ベンジルトリエチルアンモニウム１．５ｇを加え２４時間還流し反応させた。得られた溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス［登録商標］５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１１ｇ、陰イオン交換樹脂（製品名：アーバンライト［登録商標］１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１１ｇを加えて室温で４時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物３溶液が得られた。得られた化合物はＧＰＣによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは４，１００であった。

[0077] [化21]



[0078] ＜実施例１＞

合成例１で得た樹脂を０．９５ｇに５％のＴＰＳ－Ｔｆ（東洋合成株式会社製、光酸発生剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル０．９５ｇ、１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．０９ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１．８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート６．２ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0079] ＜実施例２＞

合成例２で得た樹脂溶液（固形分は２０．４％）８．４ｇに５％のＴＰＳ－Ｔｆ（東洋合成株式会社製、光酸発生剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル１．７１ｇ、１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１７ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２．３ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0080] ＜実施例３＞

合成例２で得た樹脂溶液（固形分は２０．４％）８．４ｇに５％のＴＡＧ

２６８９（米国、Ｋｉｎｇ（株）製、商品名。成分はトリフルオロメタンスルホン酸の第４級アンモニウム塩）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル１．７１ｇ、１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１７ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２．３ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0081] ＜実施例４＞

合成例２で得た樹脂溶液（固形分は２０．４％）８．４ｇに５％のピリジニウムｐ－ヒドロキシベンゼンスルホナートを含むプロピレングリコールモノメチルエーテル１．７１ｇ、１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１７ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２．３ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0082] ＜比較例１＞

合成例１で得た樹脂を１．０ｇに１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．７ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート６．２ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0083] ＜比較例２＞

合成例２で得た樹脂を８．８ｇに１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．２ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４．０ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0084] ＜比較例３＞

比較合成例３で得た樹脂溶液（固形分は１６．０％）４．９ｇにテトラメトキシメチルグリコールウリル０．２ｇ、５％のピリジニウムｐ－トルエンスルホナートを含むプロピレングリコールモノメチルエーテル０．２ｇ、１％の界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、品名：メガファック［商品名］Ｒ－４０、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．０８ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル２．１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２．６ｇを混合した。その後、口径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0085] （熱硬化性試験）

実施例３，４および比較例１，２で調整されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で３００℃、６０行間加熱し膜厚２００ｎｍのレジスト下層膜を形成した。溶剤剥離性は焼成後の塗布膜をプロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの７対３の混合溶剤に１分間浸積し、スピンドライ後に１００℃で６０秒間焼成し、膜厚を測定することで残膜率を算出した。（表１）

実施例３および４は熱により発生した酸の影響で硬化反応が起こることで溶剤に対して耐性が得られ残膜率１００％となるのに対して、比較例１および２は残膜率が０％であった。

[0086] [表1]

表１

レジスト下層膜形成用組成物	残膜率
実施例３	１００％
実施例４	１００％
比較例１	０％
比較例２	０％

[0087] （光硬化性試験）

実施例１，２および比較例１，２で調整されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で１７０℃、６０秒間加熱し、膜厚１５０ｎｍのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜をウシオ電機（株）製、ＵＶ照射ユニット（１７２ｎｍ）を用いた紫外線照射装置により、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線照射を行った後、ホットプレート上で１６０℃、６０秒間加熱し、光照射（紫外線照射）での溶剤剥離性を確認した。溶剤剥離性は紫外線照射後の塗布膜をプロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの７対３の混合溶剤に１分間浸積し、スピンドライ後に１００℃で６０秒間焼成し、膜厚を測定することで残膜率を算出した。（表２）

実施例１および２は光によって発生した酸の影響で硬化反応が起こることで溶剤に対して耐性が得られ残膜率１００％となるのに対して、比較例１および２は残膜率が０％であった。

[0088] [表2]

表２

レジスト下層膜形成用組成物	残膜率
実施例１	１００％
実施例２	１００％
比較例１	７％
比較例２	０％

[0089] （段差基板への平坦化性及び埋め込み性評価）

段差基板への平坦化性評価として、２００ｎｍ膜厚のＳｉＯ$_2$基板で、トレ

ンチ幅５０ｎｍ、ピッチ１００ｎｍのデンスパターンエリア（ＤＥＮＳＥ）とパターンが形成されていないオープンエリア（ＯＰＥＮ）の被覆膜厚の比較を行った。実施例１および実施例２で調整されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピンコーターを用いて上記基板に塗布後、ホットプレート上で１７０℃、６０秒間加熱し、膜厚１５０ｎｍおよび２００ｎｍのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜をウシオ電機（株）製、ＵＶ照射ユニット（１７２ｎｍ）を用いた紫外線照射装置により、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線照射を行った後、ホットプレート上で１６０℃、６０秒間加熱した。また、実施例３、実施例４および比較例３で調整されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピンコーターを用いて上記基板で塗布後、ホットプレート上で２１５℃および３００℃、６０秒間加熱した。これらの基板の平坦化性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（Ｓ－４８００）を用いて観察し、段差基板のデンスエリア（パターン部）とオープンエリア（パターンなし部）との膜厚差（デンスエリアとオープンエリアとの塗布段差でありバイアスと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。ここで、平坦化性とは、パターンが存在する部分（デンスエリア（パターン部））と、パターンが存在しない部分（オープンエリア（パターンなし部））とで、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差（ｉｓｏ－ｄｅｎｓｅバイアス）が小さいことを意味する。（表３）

[0090] 実施例１及び実施例２は１７０℃において架橋反応が起こらないためこの段階において十分なリフロー性が得られ、段差基板上で十分な平坦化性が得られる。更に光によって硬化することで良好な平坦化膜を得ることが出来る。実施例３及び実施例４はポリマー内に有する架橋基の架橋開始温度が高いため、高温で十分にリフローさせた後に架橋反応が開始することで良好な平坦化膜が得られる。一方で、比較例３は架橋剤の架橋開始温度が低く、十分なリフロー性が得られないため平坦化性が低い。

[0091]

[表3]

表３

		DENSE 膜厚（ｎｍ）	OPEN 膜厚（ｎｍ）	DENSE／OPEN 塗布段差（ｎｍ）
実施例１	１７０℃／６０ｓ＋５００ｍＪ@１７２ｎｍ＋１６０℃／６０ｓ	５３	９７	４４
実施例２	１７０℃／６０ｓ＋５００ｍＪ@１７２ｎｍ＋１６０℃／６０ｓ	７９	９５	１６
実施例３	３００℃／６０ｓ	１５６	１９８	４２
実施例４	３００℃／６０ｓ	１７８	２０２	２４
比較例３	２１５℃／６０ｓ	１３４	２００	６６

産業上の利用可能性

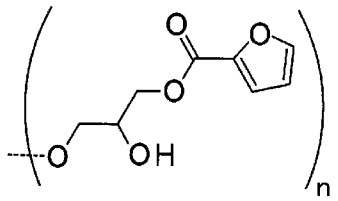
[0092] 本発明の段差基板被覆組成物はフリル基をもつことで、段差基板被覆組成物を合成する際に、従来のエポキシ基よりイオン交換樹脂による精製を安定的に行うことができ、最終的に高純度の段差基板被覆組成物を得ることができる。また、パターンへの充填性が高く、平坦化性を有する被膜を基板上に形成するための段差基板被覆組成物として利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 主剤の化合物（Ａ）と溶剤を含む段差基板被覆組成物であって、

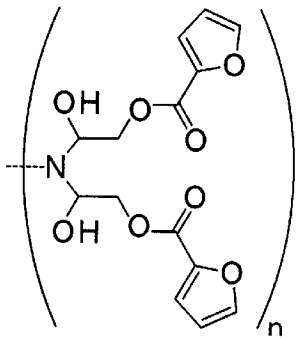
該化合物（Ａ）が下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）：

[化1]



式（Ａ－１）

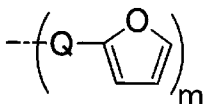
[化2]



式（Ａ－２）

（式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、ｎは１又は２の整数を示す。）

[化3]



式（Ａ－３）

（式中、鎖線はポリマー骨格を構成する鎖状炭素鎖、脂環式炭素環または芳香族環との結合を示し、Ｑは単結合、又はエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、炭素数１乃至３のアルキレン結合、もしくはアミド結合を有する有機基を示し、ｍは１を示す。ただし、式（Ａ－３）には、式（Ａ－１）が含まれない。）で表される部分構造を含む化合物であり、光照射又は加熱で硬化される段差基板被覆組成物。

[請求項2] 上記芳香族環がベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環である請求項１に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項3] 上記芳香族環が含まれるポリマーはヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーであって、そのヒドロキシル基が式（Ａ－１）又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたポリマーである請求項１又は請求項２に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項4] 上記芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のヒドロキシル基が式（Ａ－１）又は式（Ａ－２）の部分構造で置換されたモノマーである請求項１又は請求項２に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項5] 更に酸発生剤を含む請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項6] 更に界面活性剤を含む請求項１乃至請求項５のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項7] 段差を有する基板に請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含む被覆基板の製造方法。

[請求項8] 上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える請求項７に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項9] 上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である請求項７又は請求項８に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項10] 上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である請求項７乃至請求項９のいずれか１項に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項11] 上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する

請求項７に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項12] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である請求項７乃至請求項１１のいずれか１項に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項13] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、オープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）が１ｎｍ乃至５０ｎｍである請求項７乃至請求項１２のいずれか１項に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項14] 段差を有する基板上に請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物からなる下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項15] 上記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含む請求項１４に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] 上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える請求項１５に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] 上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である請求項１５又は請求項１６に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項18] 上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５００ｍＪ／ｃｍ^{2}である請求項１５乃至請求項１７のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項19] 上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する請求項１５に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項20] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である基板である請求項１４乃至請求項１９のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項21] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が１ｎｍ乃至５０ｎｍのオープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）を有する請求項１４乃至請求項２０のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項22] 段差を有する基板に請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物からなる下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項23] 上記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（ｉ）、及び工程（ｉ）で塗布された組成物を露光するか又は加熱する工程（ｉｉ）を含む請求項２２に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項24] 上記工程（ｉ）において、上記露光する工程（ｉｉ）の前に、段差を有する基板上の段差基板被覆組成物を７０℃乃至４００℃の温度で、１０秒乃至５分間加熱する工程（ｉａ）を加える請求項２３に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項25] 上記工程（ｉｉ）において、露光に用いる光は波長が１５０ｎｍ乃至７００ｎｍの光である請求項２３又は請求項２４に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項26] 上記工程（ｉｉ）において、露光光量が１０ｍＪ／ｃｍ^{2}乃至５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である請求項２３乃至請求項２５のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項27] 上記工程（ｉｉ）において、１００℃乃至５００℃の温度で加熱する請求項２３に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項28] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が０．１乃至１００である基板である請求項２２乃至請求項２７のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項29] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、ＤＥＮＣＥ（密）及びＩＳＯ（粗）からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が１ｎｍ乃至５０ｎｍのオープンエリアとパターンエリアとのＢｉａｓ（塗布段差）を有する請求項２２乃至請求項２８のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/024442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F20/26(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, C09D161/10(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i
FI: G03F7/11502, G03F7/11503, G03F7/20521, G03F7/20501, C08F20/26, C08G59/16, C09D161/10, C09D7/63
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-084431 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 19.03.2003 (2003-03-19), paragraphs [0002], [0026], [0035]-[0066], example 8	1-21 22-29
X A	JP 2002-207295 A (JSR CORPORATION) 26.07.2002 (2002-07-26), paragraphs [0066], [0072]-[0092], example 1	1-21 22-29
X A	JP 2009-020496 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 29.01.2009 (2009-01-29), paragraphs [0079], [0081], [0124]-[0143], examples 4, 5	1-13 14-29

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17.08.2020	01.09.2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024442

JP 2003-084431 A 19.03.2003 (Family: none)

JP 2002-207295 A 26.07.2002 (Family: none)

JP 2009-020496 A 29.01.2009 (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/024442

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 20/26(2006.01)i; C08G 59/16(2006.01)i; C09D 161/10(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F20/26; C08G59/16; C09D161/10; C09D7/63

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2003-084431 A (日産化学工業株式会社) 19.03.2003 (2003-03-19) ［０００２］，［００２６］，［００３５］－［００６６］，実施例８	1-21
A		22-29
X	JP 2002-207295 A (ジェイエスアール株式会社) 26.07.2002 (2002-07-26) ［００６６］，［００７２］－［００９２］，実施例１	1-21
A		22-29
X	JP 2009-020496 A (日立化成工業株式会社) 29.01.2009 (2009-01-29) ［００７９］，［００８１］，［０１２４］－［０１４３］，実施例４－５	1-13
A		14-29

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
17.08.2020	01.09.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
塚田　剛士 2H 8359
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/024442

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-084431 A	19.03.2003	（ファミリーなし）	
JP 2002-207295 A	26.07.2002	（ファミリーなし）	
JP 2009-020496 A	29.01.2009	（ファミリーなし）	