

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 6 月 12 日 (12.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/069014 A1(51) 国際特許分類:
G03F 7/38 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)内 Kanagawa (JP). 澤野 敦 (SAWANO, Atsushi) [JP/JP];
〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/072362

(22) 国際出願日: 2007 年 11 月 19 日 (19.11.2007)

(74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒
1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号 タ
カセビル本館 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

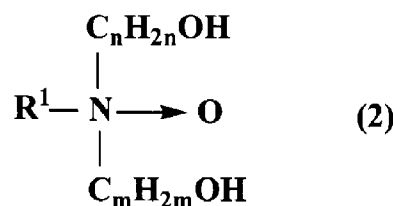
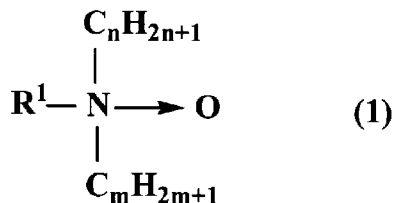
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-331852 2006 年 12 月 8 日 (08.12.2006) JP
特願2006-331853 2006 年 12 月 8 日 (08.12.2006) JP
特願2006-331854 2006 年 12 月 8 日 (08.12.2006) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応
化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子
1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 智弥 (KU-
MAGAI, Tomoya) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市
中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 越山 淳 (KOSHIYAMA, Jun) [JP/JP]; 〒
2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 脇屋 和正
(WAKIYA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川
崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書(54) Title: SURFACE MODIFIER FOR RESIST AND METHOD FOR THE FORMATION OF RESIST PATTERNS WITH THE
SAME

(54) 発明の名称: レジスト表面改質剤及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: The invention provides a surface modifier for resist
which can modify the surface of photoresist film to enhance the wetta-
bility of the surface by a developer sufficiently and which is excellent
in safety; and a method for the formation of resist patterns with the
modifier. A surface modifier for resist which consists of an aqueous
solution of at least one amine oxide represented by the general formula
(1) or (2): (1) (2) wherein R¹ is either alkyl of 8 to 20 carbon atoms
which may be interrupted by oxygen or hydroxyalkyl; and n and m are
each an integer of 1 to 5.(57) 要約: ホトレジスト膜表面を改質して現像液に対する
濡れ性を十分に高めることが可能であり、かつ安全性に優れ
たレジスト表面改質剤及びそれを用いたレジストパターン形
成方法を提供する。下記一般式 (1) 及び (2) で表さ
れるアミノキシド化合物の少なくとも 1 種を含有する水性
溶液をレジスト表面改質剤とする。(式 (1)、(2) 中、
R¹ は酸素原子で中断されていてもよい炭素数 8 ~ 20 のアル
キル基又はヒドロキシアシル基を示し、n 及び m は 1 ~
5 の整数を示す。)

WO 2008/069014 A1

明 細 書

レジスト表面改質剤及びそれを用いたレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ホトレジスト膜表面を改質し、現像液に対する濡れ性を高めることが可能なレジスト表面改質剤及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線(436nm)、i線(365nm)に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)や、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いた半導体素子の量産が開始され、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー(157nm)についても検討が行われている。

[0003] 現在、200nm以下の短波長において使用されるホトレジスト組成物のベース樹脂としては、透明性に優れることから、樹脂骨格中にフッ素原子やシロキサン結合を有する樹脂が用いられている。しかしながら、フッ素やシロキサンは撥水性の高い材料であるため、現像液が均一に行き亘らず、現像不良が発生する虞があった。

[0004] そこで、最近になり、カルボン酸又はスルホン酸のアミン塩を親水性基として有するフッ素系界面活性剤を含む水溶液でホトレジスト膜表面を処理し、現像液の濡れ性を高めた後、現像を行う手法が提案されている(特許文献1参照)。

特許文献1:特開2006-259760号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、この特許文献1に記載されているようなフッ素系界面活性剤では、ホトレジスト膜表面の濡れ性を所望の程度まで十分に高めることができず、また、毒性や残留性が高いものが多いため、ホトレジスト膜表面を改質して現像液に対する濡れ性を十分に高めることが可能であり、かつ安全性に優れたレジスト表面改質剤が求め

られていた。

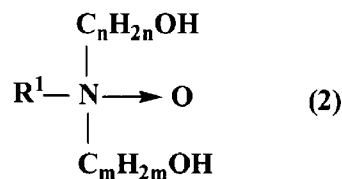
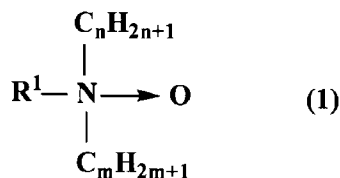
[0006] 本発明は、このような従来の実情に鑑みてなされたものであり、ホトレジスト膜表面を改質して現像液に対する濡れ性を十分に高めることが可能であり、かつ安全性に優れたレジスト表面改質剤及びそれを用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のアミノキシド化合物を含有する水性溶液を用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の第1の態様は、下記一般式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種を含有する水性溶液からなるレジスト表面改質剤である。

[化1]



(式(1)、(2)中、 R^1 は酸素原子で中断されていてもよい炭素数8～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 n 及び m は1～5の整数を示す。)

[0009] また、本発明の第2の態様は、基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、マスクパターンを介して前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、露光後の前記ホトレジスト膜を本発明のレジスト表面改質剤で処理する工程と、前記レジスト表面改質剤による処理後の前記ホトレジスト膜を現像する工程と、を有するレジストパターン形成方法である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ホトレジスト膜表面を親水性に改質することができる。したがって、

現像前にホトレジスト膜をレジスト表面改質剤で処理することにより、現像液に対する濡れ性を十分に高め、現像不良の発生を防止することができる。

発明を実施するための形態

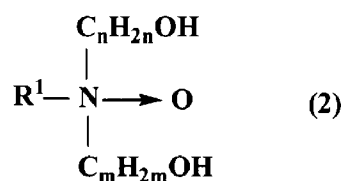
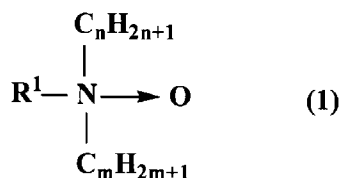
[0011] [レジスト表面改質剤]

本発明のレジスト表面改質剤は、特定のアミノキシド化合物を含有する水性溶液からなるものである。以下、このレジスト表面改質剤を構成する各成分について詳細に説明する。

[0012] <アミノキシド化合物>

レジスト表面改質剤に含有されるアミノキシド化合物としては、下記一般式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種が用いられる。

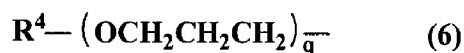
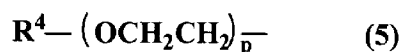
[化2]



(式(1)、(2)中、 R^1 は酸素原子で中断されていてもよい炭素数8～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 n 及び m は1～5の整数を示す。)

[0013] 式(1)、(2)中の R^1 は、炭素数8～20の直鎖状又は分岐状の長鎖アルキル基であり、例えばオクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ペンタデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基などが挙げられる。この長鎖アルキル基は、炭素鎖が酸素原子で中断されていてもよく、このような基の例としては、下記一般式(5)及び(6)で表されるアルキルオキシアルキレン化合物又はアルキル(ポリオキシアルキレン)化合物が挙げられる。

[化3]



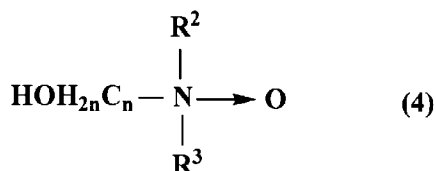
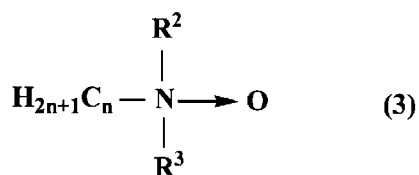
(式(5)、(6)中、 R^4 はアルキル基を示し、 p 及び q は式中の炭素数の合計が8～20となるような整数を示す。)

[0014] 式(1)中の2個の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～3の低級アルキル基がより好ましく、式(2)中の2個の低級ヒドロキシアルキル基としては、メチロール基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの炭素数1～4の低級ヒドロキシアルキル基がより好ましい。これらは直鎖状、分岐状のいずれでもよい。

[0015] 式(1)中の2個の低級アルキル基及び式(2)中の2個の低級ヒドロキシアルキル基は、それぞれ互いに同一であるのが好ましいが、異なったものであってもよい。したがって、式(1)で表されるアミノキシド化合物の好ましい例としては、オクチルジメチルアミノキシド、ドデシルジメチルアミノキシド、デシルジメチルアミノキシド、ラウリルジメチルアミノキシド、セチルジメチルアミノキシド、ステアリルジメチルアミノキシド、イソヘキシルジエチルアミノキシド、ノニルジエチルアミノキシド、ラウリルジエチルアミノキシド、イソペンタデシルメチルエチルアミノキシド、ステアリルメチルプロピルアミノキシドなどの長鎖アルキルジ低級アルキルアミノキシドが挙げられ、式(2)で表されるアミノキシド化合物の好ましい例としては、ラウリルジ(ヒドロキシエチル)アミノキシド、セチルジエタノールアミノキシド、ステアリルジ(ヒドロキシエチル)アミノキシドのような長鎖アルキルジ低級アルカノールアミノキシドやドデシルオキシエトキシエトキシエチルジ(メチル)アミノキシド、ステアリルオキシエチルジ(メチル)アミノキシドなどの長鎖アルキルオキシアルキルジ低級アルキルアミノキシドが挙げられる。

[0016] また、レジスト表面改質剤には、所望により、下記一般式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種をさらに含有させることができる。

[化4]



(式(3)、(4)中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に酸素原子で中断されていてもよい炭素数8～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 n は1～5の整数を示す)

[0017] 式(3)、(4)中の R^2 、 R^3 は、炭素数8～20の直鎖状又は分岐状の長鎖アルキル基であり、例えばオクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ペンタデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基などが挙げられる。この長鎖アルキル基は、炭素鎖が酸素原子で中断されていてもよく、このような基の例としては、式(5)及び(6)で表されるアルキルオキシアルキレン化合物又はアルキル(ポリオキシアルキレン)化合物が挙げられる。

[0018] 式(3)中の1個の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～3の低級アルキル基がより好ましく、式(4)中の1個の低級ヒドロキシアルキル基としては、メチロール基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの炭素数1～4の低級ヒドロキシアルキル基がより好ましい。これらは直鎖状、分岐状のいずれでもよい。

[0019] 式(3)、(4)中の R^2 及び R^3 は、それぞれ互いに同一であるのが好ましいが、異なったものであってもよい。したがって、式(3)で表されるアミノキシド化合物の好ましい例としては、ジオクチルメチルアミノキシド、ジドデシルメチルアミノキシド、ジデシルメチルアミノキシド、ジラウリルメチルアミノキシド、ジセチルメチルアミノキシド、ジステアリルメチルアミノキシド、ジイソヘキシルエチルアミノキシド、ジノニルエチルアミノキシド、ジラウリルエチルアミノキシド、ジイソペンタデシルエチルアミノキシド、ジステアリルプロピルアミノキシドなどのジ長鎖アルキル低級アルキルアミノキシドが挙げられ、式(4)で表されるアミノキシド化合物の好ましい例

としては、ジラウリル(ヒドロキシエチル)アミノキシド、ジセチルエタノールアミノキシド、ジステアリル(ヒドロキシエチル)アミノキシドのようなジ長鎖アルキル低級アルカノールアミノキシドやジドデシルオキシエトキシエトキシエチル(メチル)アミノキシド、ジステアリルオキシエチル(メチル)アミノキシドなどのジ長鎖アルキルオキシアルキル低級アルキルアミノキシドが挙げられる。

[0020] ここで、式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物は、単独では水性溶媒に不溶性であるものの、式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物と混合することにより水性溶媒に溶解させることができる。さらに、式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物と式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物とを混合することにより、式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物のみを用いた場合よりもホトレジスト膜の表面改質効果を向上させることができる。

[0021] 式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物をレジスト表面改質剤に含有させる場合、式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物と式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物との混合割合は、質量比で99:1～80:20が好ましく、95:5～85:15がより好ましい。式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物の割合がこの範囲よりも大きくなると表面改質効果が低下する傾向があり、この範囲よりも小さくなると水性溶媒に溶解しない場合がある。

[0022] これらのアミノキシド化合物の総含有量は、レジスト表面改質剤中、0.1質量ppm～10質量%が好ましい。0.1質量ppm未満ではホトレジスト膜の表面改質効果が低下するとともに、ホトレジスト膜表面に分散、拡散しにくくなり、10質量%を超えるとレジスト表面改質剤がホトレジスト膜に浸透してホトレジスト膜を溶解し、パターン形状が悪くなる場合がある。

[0023] <溶媒>

レジスト表面改質剤の溶媒としては、水単独を用いるのが好ましいが、所望により水と水混和性有機溶剤との混合溶媒を用いることができる。この水混和性有機溶剤としては、メタノール、エタノール又はプロパノールなどの一価アルコール系有機溶剤や、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、これらのアルキルエーテル化物やエステル化物などの多価アルコール系有機溶剤が好ま

しい。

[0024] この水混和性有機溶剤の配合量は、溶媒中、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。このように水混和性有機溶剤を配合することにより、レジスト表面改質剤をホトレジスト膜表面に効率よく分散、拡散させることができる。

[0025] <その他の成分>

レジスト表面改質剤には、所望により、アニオン性界面活性剤をさらに含有させることができる。このアニオン性界面活性剤としては、公知の炭素数8～20のアルキル基（水酸基、カルボキシル基を有していてもよく、アルキル鎖の途中にフェニル基、アルキレンオキシド基を介してもよく、さらには直鎖であっても分岐鎖であってもよい。）を有するアルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルホスフェートなどの中和塩が用いられる。

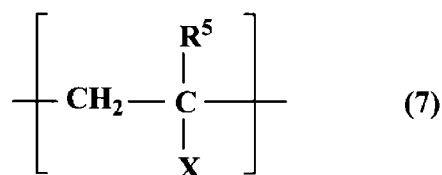
[0026] このアニオン性界面活性剤を含有させることにより、レジスト表面改質剤の表面張力を低下させることができるとともに、アミノオキシド化合物のみを含有させた場合よりもホトレジスト膜の表面改質効果を向上させることができる。

[0027] アニオン性界面活性剤をレジスト表面改質剤に含有させる場合、アミノオキシド化合物の含有量は、レジスト表面改質剤中、1質量ppm～1質量%、好ましくは10質量ppm～1000質量ppm、より好ましくは30質量ppm～300質量ppm、特に好ましくは30質量ppm～200質量ppmが好適である。また、アニオン性界面活性剤の含有量は、レジスト表面改質剤中、1質量ppm～1質量%、好ましくは10質量ppm～2000質量ppm、より好ましくは50質量ppm～1000質量ppm、特に好ましくは200質量ppm～700質量ppmが好適である。

[0028] また、レジスト表面改質剤には、所望により、ポリアルキレングリコール（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール））や、そのアルキルエーテル（例えばメチルエーテル、エチルエーテル）をさらに含有させることができる。これらの含有量は、レジスト表面改質剤中、1質量ppm～5質量%が好ましく、0.1～3質量%がより好ましい。このポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルを含有させることにより、レジスト表面改質剤をホトレジスト膜表面に効率よく分散、拡散させることができる。

- [0029] また、レジスト表面改質剤には、所望により、分子構造中に窒素原子を含む可溶性ポリマー、すなわち使用される溶媒に可溶のポリマーをさらに含有させることができる。この窒素原子は、重合体の基幹分子鎖中に含まれていてもよく、含窒素置換基として側鎖中に含まれていてもよい。
- [0030] 窒素原子が基幹分子鎖中に含まれている可溶性ポリマーとしては、例えば、低級アルキレンイミンの重合体又は低級アルキレンイミンと単独で水溶性重合体を形成する他の単量体との共重合体が挙げられるが、入手が容易であるという点で、特にポリエチレンイミンが好ましい。このポリエチレンイミンは、例えば、エチレンイミンを二酸化炭素、塩素、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で閉環重合させることによって容易に製造することができ、市販品として入手することができる。
- [0031] また、含窒素置換基を側鎖中に含む可溶性ポリマーとしては、アミノ基若しくは置換アミノ基や含窒素複素環基を有する不飽和炭化水素の重合体又は共重合体が挙げられる。アミノ基を有する不飽和炭化水素の重合体としては、例えばポリアリルアミンを挙げることができる。このポリアリルアミンは、例えばアリルアミン塩酸塩をラジカル重合開始剤の存在下で加熱することにより容易に得ることができる。
- [0032] 本発明において用いる含窒素置換基を含む可溶性ポリマーとして好ましいのは、下記一般式(7)で表される含窒素複素環基を有する単量体単位を含む水溶性樹脂である。

[化5]



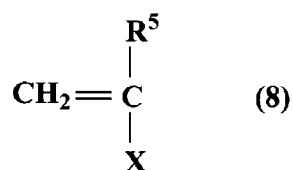
(式(7)中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、Xは含窒素複素環基を示す。)

- [0033] 式(7)中のXとしては、例えばピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、トリアゾリル基、インドリル基、キノリル基、ブチロラクタム基、カプロラクタム基などが挙げられるが、これ以外の含窒素複素環基であってもよい。これらの複素環基

の結合位置は特に制限はなく、窒素原子でもよく、炭素原子でもよい。

[0034] このような含窒素複素環基を有する単量体単位を含む可溶性ポリマーは、例えば下記一般式(8)で表される含窒素複素環基を有する単量体、又はこの単量体と単独で水溶性重合体を形成する窒素原子を含まない単量体との混合物を、重合又は共重合させることによって製造することができる。この重合又は共重合は、溶液重合法、懸濁重合法などの通常の重合体又は共重合体の製造に慣用されている方法によって行うことができる。

[化6]



(式(8)中、 R^5 及びXは式(7)と同義である。)

[0035] 式(8)で表される単量体の中で好ましいものとしては、ビニルイミダゾール、ビニルイミダゾリン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルモルホリン、及びビニルカプロラクタムが挙げられ、その中でもビニルイミダゾール、ビニルイミダゾリン、及びビニルピロリドンが特に好ましい。

[0036] また、上記の単独で水溶性重合体を形成する窒素原子を含まない単量体としては、例えばビニルアルコール、アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0037] 含窒素複素環基を有する単量体と単独で水溶性重合体を形成する窒素原子を含まない単量体とを共重合させる場合、混合割合は、質量比で10:0～1:9が好ましく、9:1～2:8がより好ましい。また、共重合体の質量平均分子量は、500～1500000が好ましく、1000～50000がより好ましい。この共重合体としては、特にカチオン性の単量体を含むものが好ましい。このような共重合体は、例えば、ビー・エー・エス・エフ(BASF)社から市販されており(製品名「ルビテック(LUVITEC)VPI55K72W」及び「ソーカラン(Sokalan)HP56」)、ポリビニルイミダゾリンは東ソー社から市販さ

れている。

[0038] この可溶性ポリマーの含有量は、レジスト表面改質剤中、0.1質量ppm～10質量%が好ましく、0.5質量ppm～5質量%がより好ましい。この可溶性ポリマーを含有させることにより、さらにホトレジスト膜表面を親水性に改質することができ、現像液に対する濡れ性を高め、現像不良の発生を防止することができる。

[0039] また、レジスト表面改質剤には、所望により、酸を添加してpH6以下の酸性に調整してもよく、アミン化合物や4級アンモニウム水酸化物を添加してpH8以上の塩基性に調整してもよい。これらを添加することにより、レジスト表面改質剤の経時的劣化を防止することができる。

[0040] このような酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、グリコール酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、過酢酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

[0041] また、アミン化合物としては、モノエタノールアミンや2-(2-アミノエトキシ)エタノールなどが挙げられ、4級アンモニウム水酸化物としては、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム水酸化物、テトラプロピルアンモニウム水酸化物、メチルトリプロピルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物、メチルトリブチルアンモニウム水酸化物などが挙げられる。

[0042] このようなレジスト表面改質剤は、ホトレジスト膜表面を親水性に改質することができる。したがって、現像前にホトレジスト膜をこのレジスト表面改質剤で処理することにより、現像液に対する濡れ性を高め、現像不良の発生を防止することができる。

[0043] [レジストパターン形成方法]

本発明のレジストパターン形成方法は、基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、マスクパターンを介してホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、露光後のホトレジスト膜を本発明のレジスト表面改質剤で処理する工程と、レジスト表面改質剤による処理後のホトレジスト膜を現像する工程と、を有するものである。以下、このレジストパターン形成方法の各工程について詳細に説明する。

[0044] まず、基板上にホトレジスト膜を設ける。基板としては、一般にシリコンウェーハが用

いられるが、特に限定されるものではない。また、ホトレジスト膜を形成するためのホトレジスト組成物としては公知のものを用いることができるが、本発明のレジスト表面改質剤は、樹脂骨格中にフッ素原子やシロキサン結合を有する樹脂をベース樹脂としたホトレジスト組成物を用いる場合に特に有効である。この工程では、シリコンウェーハのような基板上に、ホトレジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥処理してホトレジスト膜を形成させる。

[0045] 次に、マスクパターンを介してホトレジスト膜を選択的に露光する。この工程では、形成されたホトレジスト膜に対し、マスクパターンを介して選択的に露光処理して潜像を形成させた後、露光後加熱処理(PEB)を施す。

[0046] 次に、露光後のホトレジスト膜を本発明のレジスト表面改質剤で処理する。この工程では、ホトレジスト膜表面にレジスト表面改質剤をスピナーなどで塗布し、乾燥処理する。この処理により、ホトレジスト膜表面が親水性に改質される。

[0047] 次に、レジスト表面改質剤による処理後のホトレジスト膜を現像する。この工程では、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリ現像液を用いて現像処理を行う。上記のように、本発明のレジスト表面改質剤で処理することによりホトレジスト膜表面は親水性に改質されているため、現像液の濡れ性が高くなり、良好に現像処理を行うことができる。

実施例

[0048] (実施例1、2、比較例1)

[レジスト表面改質剤に対するホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。そして、ラウリルジメチルアミンオキシドを脱イオン水中に表1の濃度となるように溶解したレジスト表

面改質剤をホトレジスト膜上に滴下し、レジスト表面改質剤の接触角を測定した。結果を表1に示す。

[0049] [表1]

	ラウリルジメチルアミノキシド濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 1	5 0 0	2 5
実施例 2	2 5 0	3 5
比較例 1	0	7 3

[0050] 表1の結果より、ラウリルジメチルアミノキシドを含有させた実施例1、2のレジスト表面改質剤は、ラウリルジメチルアミノキシドを含有させていない比較例1のレジスト表面改質剤よりも、ホトレジスト膜に対する接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例1、2のレジスト表面改質剤は、ホトレジスト膜表面に効率よく行き届くものと考えられる。

[0051] [脱イオン水に対する表面改質後のホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。そして、ラウリルジメチルアミノキシドを脱イオン水中に表2の濃度となるように溶解したレジスト表面改質剤中に、シリコンウェーハを60秒間浸漬した後、乾燥させた。その後、ホトレジスト膜上に脱イオン水を滴下し、脱イオン水の接触角を測定した。結果を表2に示す。

[0052] [表2]

	ラウリルジメチルアミノキシド濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 1	5 0 0	5 5
実施例 2	2 5 0	6 3
比較例 1	0	7 1

[0053] 表2の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシドを含有させた実施例1、2のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、ラウリルジメチルアミノオキシドを含有させていない比較例1のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜よりも、脱イオン水の接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例1、2のレジスト表面改質剤でホトレジスト膜を処理することにより、現像液が効率よくホトレジスト膜表面に行き亘るものと考えられる。

[0054] [レジスト表面改質剤による表面改質後の現像性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。そして、ラウリルジメチルアミノオキシドを脱イオン水中に表3の濃度となるように溶解したレジスト表面改質剤を、ホトレジスト膜表面に2000rpmで7秒間塗布した後、乾燥させた。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃にて60秒間現像処理することにより、130nmコンタクトホールのレジストパターンを形成した。このときの現像液のはじきを目視観察した。また、パターン形状を走査型電子顕微鏡で観察し、良好なレジストパターンが形成されたものを○、現像不良に起因すると思われるレジストパターン不良が観察されたものを×として評価した。結果を表3に示す。

[0055] [表3]

	ラウリルジメチルアミノオキシド濃度 (質量ppm)	現像液の はじき	パターン 形状
実施例 1	5 0 0	なし	○
実施例 2	2 5 0	なし	○
比較例 1	0	あり	×

[0056] 表3の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシドを含有させた実施例1、2のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、ラウリルジメチルアミノオキシドを含有させ

ていない比較例1のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜と比較して、現像液のはじきが観察されず、良好なレジストパターンが形成されることが確認された。

[0057] (実施例3～5、比較例2)

[レジスト表面改質剤に対するホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)とジデシルメチルアミノオキシド(DDMAO)とを脱イオン水中に表4の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、調製したレジスト表面改質剤をホトレジスト膜上に滴下し、レジスト表面改質剤の接触角を測定した。結果を表4に示す。

[0058] [表4]

	RDMAO:DDMAO (質量比)	総濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 3	9 : 1	5 0 0	1 1
実施例 4	9 . 5 : 0 . 5	5 0 0	1 5
実施例 5	9 : 1	2 5 0	2 4
比較例 2	—	0	7 3

[0059] 表4の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシド及びジデシルメチルアミノオキシドを含有させた実施例3～5のレジスト表面改質剤は、アミノオキシド化合物を含有させていない比較例2のレジスト表面改質剤よりも、ホトレジスト膜に対する接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例3～5のレジスト表面改質剤は、ホトレジスト膜表面に効率よく行き亘るものと考えられる。

[0060] [脱イオン水に対する表面改質後のホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの

反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)とジデシルメチルアミノオキシド(DDMAO)とを脱イオン水中に表5の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、調製したレジスト表面改質剤中に、シリコンウェーハを60秒間浸漬した後、乾燥させた。その後、ホトレジスト膜上に脱イオン水を滴下し、脱イオン水の接触角を測定した。結果を表5に示す。

[0061] [表5]

	RDMAO:DDMAO (質量比)	総濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 3	9 : 1	5 0 0	7
実施例 4	9 . 5 : 0 . 5	5 0 0	1 5
実施例 5	9 : 1	2 5 0	2 4
比較例 2	—	0	7 1

[0062] 表5の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシド及びジデシルメチルアミノオキシドを含有させた実施例3～5のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、アミノオキシド化合物を含有させていない比較例2のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜よりも、脱イオン水の接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例3～5のレジスト表面改質剤でホトレジスト膜を処理することにより、現像液が効率よくホトレジスト膜表面に行き亘るものと考えられる。

[0063] [レジスト表面改質剤による表面改質後の現像性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコ

ン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)とジデシルメチルアミノオキシド(DDMAO)とを脱イオン水中に表6の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、調製したレジスト表面改質剤を、ホトレジスト膜表面に2000rpmで7秒間塗布した後、乾燥させた。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃にて60秒間現像処理することにより、130nmコンタクトホールのレジストパターンを形成した。このときの現像液のはじきを目視観察した。また、パターン形状を走査型電子顕微鏡で観察し、良好なレジストパターンが形成されたものを○、現像不良に起因すると思われるレジストパターン不良が観察されたものを×として評価した。結果を表6に示す。

[0064] [表6]

	RDMAO:DDMAO (質量比)	総濃度 (質量ppm)	現像液の はじき	パターン 形状
実施例 3	9 : 1	5 0 0	なし	○
実施例 4	9 . 5 : 0 . 5	5 0 0	なし	○
実施例 5	9 : 1	2 5 0	なし	○
比較例 2	—	0	あり	×

[0065] 表6の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシド及びジデシルメチルアミノオキシドを含有させた実施例3～5のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、アミノオキシド化合物を含有させていない比較例2のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜と比較して、現像液のはじきが観察されず、良好なレジストパターンが形成されることが確認された。

[0066] (実施例6～8、比較例3)

[レジスト表面改質剤に対するホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホ

トレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)(日本油脂社製、商品名「ユニセーフA-LM」)と平均炭素数15のアルキルスルホネートトリメチルアミン塩(ASTMA)(竹本油脂社製)とを脱イオン水中に表7の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、調製したレジスト表面改質剤をホトレジスト膜上に滴下し、レジスト表面改質剤の接触角を測定した。結果を表7に示す。

[0067] [表7]

	RDMAO:ASTMA (質量比)	合計濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 6	1 : 1	4 0 0	8
実施例 7	8 : 2	4 0 0	1 0
実施例 8	2 : 8	4 0 0	9
比較例 3	—	0	7 3

[0068] 表7の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシド及びアルキルスルホネートトリメチルアミン塩を含有させた実施例6～8のレジスト表面改質剤は、そのいずれも含有させていない比較例3のレジスト表面改質剤よりも、ホトレジスト膜に対する接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例6～8のレジスト表面改質剤は、ホトレジスト膜表面に効率よく行き亘るものと考えられる。

[0069] [脱イオン水に対する表面改質後のホトレジスト膜の濡れ性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)(日本油脂社製、商品名「ユニセーフA-LM」)

)と平均炭素数15のアルキルスルホネートトリメチルアミン塩 (ASTMA) (竹本油脂社製)とを脱イオン水中に表8の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、調製したレジスト表面改質剤中に、シリコンウェーハを60秒間浸漬した後、乾燥させた。その後、ホトレジスト膜上に脱イオン水を滴下し、脱イオン水の接触角を測定した。結果を表8に示す。

[0070] [表8]

	RDMAO:ASTMA (質量比)	合計濃度 (質量ppm)	接触角 (degree)
実施例 6	1 : 1	4 0 0	5 5
実施例 7	8 : 2	4 0 0	5 4
実施例 8	2 : 8	4 0 0	5 2
比較例 3	—	0	7 3

[0071] 表8の結果より、ラウリルジメチルアミノオキシド及びアルキルスルホネートトリメチルアミン塩を含有させた実施例6～8のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、そのいずれも含有させていない比較例3のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜よりも、脱イオン水の接触角が小さいことが確認された。したがって、実施例6～8のレジスト表面改質剤でホトレジスト膜を処理することにより、現像液が効率よくホトレジスト膜表面に行き亘るものと考えられる。

[0072] [レジスト表面改質剤による表面改質後の現像性評価]

8インチシリコンウェーハ上に反射防止膜形成用塗布液(ブリューワ(Brewer)社製、製品名「ARC-29A」)を塗布し、215℃にて60秒間加熱処理して膜厚77nmの反射防止膜を設けた後、この反射防止膜上に、ホトレジスト(東京応化工業社製、製品名「TARF-P7145」)を塗布し、145℃で60秒間加熱処理し、膜厚180nmのホトレジスト膜を形成させた。このようにして得たホトレジスト膜に対して、露光装置(ニコン社製、製品名「Nikon NSR-S302A」)を用い、直径130nmコンタクトホールのマスクパターンを介して露光処理した後、110℃で60秒加熱処理した。一方、ラウリルジメチルアミノオキシド(RDMAO)(日本油脂社製、商品名「ユニセーフA-LM」)と平均炭素数15のアルキルスルホネートトリメチルアミン塩 (ASTMA) (竹本油脂社製)とを脱イオン水中に表9の組成で溶解し、レジスト表面改質剤を調製した。そして、

て、調製したレジスト表面改質剤を、ホトレジスト膜表面に2000rpmで7秒間塗布した後、乾燥させた。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃にて60秒間現像処理することにより、130nmコンタクトホールのレジストパターンを形成した。このときの現像液のはじきを目視観察した。また、パターン形状を走査型電子顕微鏡で観察し、良好なレジストパターンが形成されたものを○、現像不良に起因すると思われるレジストパターン不良が観察されたものを×として評価した。結果を表9に示す。

[0073] [表9]

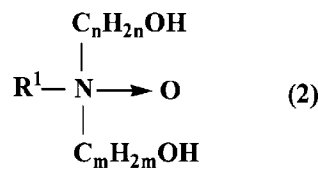
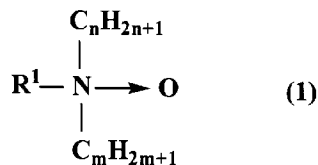
	RDMAO:ASTMA (質量比)	合計濃度 (質量ppm)	現像液の はじき	パターン 形状
実施例 6	1 : 1	4 0 0	なし	○
実施例 7	8 : 2	4 0 0	なし	○
実施例 8	2 : 8	4 0 0	なし	○
比較例 3	—	0	あり	×

[0074] 表9の結果より、ラウリルジメチルアミノキシド及びアルキルスルホネートトリメチルアミン塩を含有させた実施例6～8のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜では、そのいずれも含有させていない比較例3のレジスト表面改質剤で処理したホトレジスト膜と比較して、現像液のはじきが観察されず、良好なレジストパターンが形成されることが確認された。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種を含有する水性溶液からなるレジスト表面改質剤。

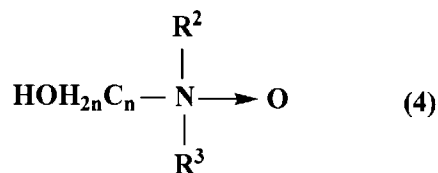
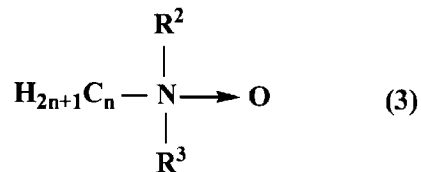
[化1]



(式(1)、(2)中、 R^1 は酸素原子で中断されていてもよい炭素数8～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 n 及び m は1～5の整数を示す。)

- [2] さらに、下記一般式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種を含有する請求項1記載のレジスト表面改質剤。

[化2]



(式(3)、(4)中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に酸素原子で中断されていてもよい炭素数8～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 n は1～5の整数を示す)

- [3] 前記一般式(1)及び(2)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種と、前記一般式(3)及び(4)で表されるアミノキシド化合物の少なくとも1種とを、99:1～80:20の質量比で含有する請求項2記載のレジスト表面改質剤。

- [4] 前記アミノオキシド化合物を0.01～10質量%含有する請求項1又は2記載のレジスト表面改質剤。
- [5] さらに、アニオン性界面活性剤を含有する請求項1又は2記載のレジスト表面改質剤。
- [6] 前記アミノオキシド化合物と前記アニオン性界面活性剤とをそれぞれ1質量ppm～1質量%含有する請求項5記載のレジスト表面改質剤。
- [7] 前記アニオン性界面活性剤が、炭素数8～20のアルキル基(水酸基、カルボキシ基を有していてもよく、アルキル鎖の途中にフェニル基、アルキレンオキシド基を介してもよく、さらには直鎖であっても分岐鎖であってもよい。)を有するアルキルサルフェート、アルキルスルホネート、及びアルキルホスフェートの中から選ばれる少なくとも1種の中和塩である請求項5記載のレジスト表面改質剤。
- [8] 前記水性溶液が水を溶媒とするものである請求項1記載のレジスト表面改質剤。
- [9] 前記水性溶液が水と水混和性有機溶剤との混合物を溶媒とするものである請求項1記載のレジスト表面改質剤。
- [10] 前記水混和性有機溶剤が一価又は多価アルコール系有機溶剤である請求項9記載のレジスト表面改質剤。
- [11] 前記溶媒中の前記水混和性有機溶剤の配合量が0.01～10質量%である請求項9記載のレジスト表面改質剤。
- [12] さらに、ポリオキシアルキレングリコール及びそのアルキルエーテルの中から選ばれた化合物を1質量ppm～5質量%含有する請求項1記載のレジスト表面改質剤。
- [13] さらに、分子構造中に窒素原子を含む可溶性ポリマーを0.1質量ppm～10質量%含有する請求項1記載のレジスト表面改質剤。
- [14] ホトレジスト膜の現像工程前のレジスト表面処理液として使用される請求項1記載のレジスト表面改質剤。
- [15] 基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、
マスクパターンを介して前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、
露光後の前記ホトレジスト膜を請求項1から14のいずれか1項記載のレジスト表面改質剤で処理する工程と、

前記レジスト表面改質剤による処理後の前記ホトレジスト膜を現像する工程と、
を有するレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/38(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/38, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-288877 A (Texas Instruments Japan Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), (Family: none)	1-15
A	JP 2002-148821 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), & JP 3835521 B2	1-15
A	WO 2005/006083 A1 (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 20 January, 2005 (20.01.05), & EP 1650605 A1 & KR 2006055515 A & CN 1823303 A & US 2007/059650 A1	1-15

☒ 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
10 December, 2007 (10.12.07)

Date of mailing of the international search report
25 December, 2007 (25.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-295899 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), & JP 3611715 B2	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/38, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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(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 請求の範囲の番号
A	JP 11-288877 A（日本テキサス・インスツルメンツ株式会社） 1999. 10. 19, (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2002-148821 A（信越化学工業株式会社）2002. 05. 22, & JP 3835521 B2	1 - 1 5
A	WO 2005/006083 A1（クラリアントジャパン株式会社）2005. 01. 20, & EP 1650605 A1 & KR 2006055515 A & CN 1823303 A	1 - 1 5

☒ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
1 0 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日
2 5 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	2 H	3 7 1 8
外川 敬之		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& US 2007/059650 A1 JP 11-295899 A (三菱製紙株式会社) 1999. 10. 29, & JP 3611715 B2	1 - 1 5