(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2011-502286
(P2011-502286A)
(43)公表日　平成23年1月20日(2011.1.20)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H096
G03F	7/09	(2006.01)	G03F	7/09	501	2H125
G03F	7/095	(2006.01)	G03F	7/095		4J031
G03F	7/38	(2006.01)	G03F	7/38	501	4J100
G03F	7/26	(2006.01)	G03F	7/26	511	5F046

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 26 頁）　最終頁に続く

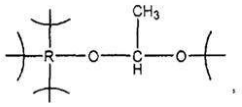
(21)出願番号　特願2010-532250 (P2010-532250)
(86)(22)出願日　平成20年10月30日 (2008.10.30)
(85)翻訳文提出日　平成22年6月2日 (2010.6.2)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/081831
(87)国際公開番号　WO2009/059031
(87)国際公開日　平成21年5月7日 (2009.5.7)
(31)優先権主張番号　60/983,778
(32)優先日　平成19年10月30日 (2007.10.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　500499508
ブルーワー　サイエンス　アイ　エヌ　シー.
アメリカ合衆国　ミズーリ州　６５４０１　ローラ　ブルーワー　ドライブ　２４０１
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子
(72)発明者　シュ　ハオ
アメリカ合衆国　６５４０１　ミズーリ州　ローラ　テンブリンク　ドライブ　２１８３

最終頁に続く

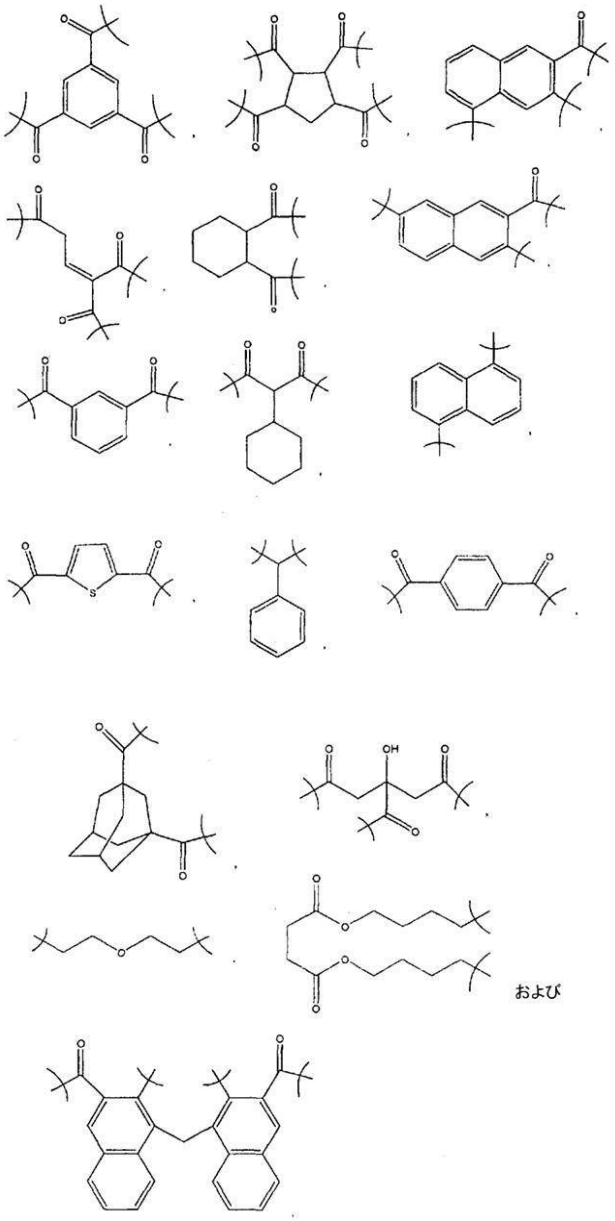
(54)【発明の名称】光像形成性分岐ポリマー

(57)【要約】
新規な現像液溶解性の反射防止膜組成物、およびこの組成物の使用方法を提供する。この組成物は、多官能性ビニルエーテルと反応して分岐ポリマーまたは分岐オリゴマーを生成する多官能性酸を含んでいる。使用時に、組成物を基板に塗布して熱的に架橋する。露光し、露光後に焼成すると、硬化したポリマー／オリゴマーが脱架橋、解重合して、通常のフォトレジスト現像溶液（例えばアルカリ現像液）に溶解する層となる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面を有する基板を準備し、
分岐ポリマー、分岐オリゴマーまたはこれらの混合物からなり、かつ第１の分子量を有する化合物を含む組成物を前記表面に塗布し、
前記組成物中の化合物を架橋し、
前記組成物を露光し、前記組成物を焼成して、前記化合物を脱架橋し、前記化合物を分解して部分とし、前記部分の少なくとも約８０％が、前記第１の分子量よりも小さい分子量を有する超小型電子構造体の形成方法。
【請求項２】
さらに、前記部分を現像液と接触させて前記部分を前記表面から除去することを含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記化合物が、ビニルエーテルと反応した酸性基を含んでいる請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記酸性基が、カルボン酸、フェノール、スルホンアミド、フッ素化アルコールおよびこれらの混合物からなる群の中から選択される請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記化合物が、最初の数の、式：
【化１】


（Ｒは、アルキル、アルケン、アリール、アリールアルキル、環式基、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、グリコール、およびアダマンチルからなる群の中から選択される）で表されるリンケージを有する請求項３に記載の方法。
【請求項６】
Ｒが、

【化２】



からなる群の中から選択される請求項５に記載の方法。

【請求項７】

前記架橋が、前記化合物を熱的に架橋することからなる請求項１に記載の方法。

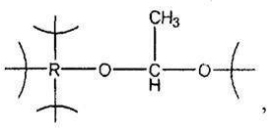
【請求項８】

前記架橋により、フォトレジスト溶剤に実質的に溶けない組成物層が得られる請求項１に記載の方法。

【請求項９】

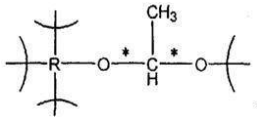
前記架橋により、式：

【化３】

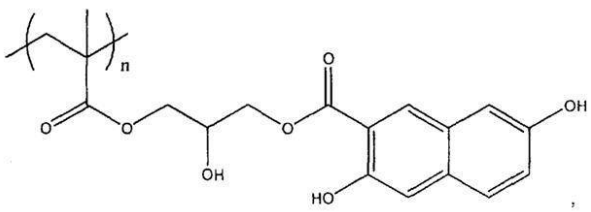


（Ｒは、アリール、アルキル、アリールアルキル、アルケン、環式基、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、グリコール、およびアダマンチルからなる群の中から選択される）で表される最終的な数のリンケージを含む架橋化合物が得られ、前記最終的な数が前記最初の数よりも大きい請求項５に記載の方法。

【請求項１０】
前記露光および焼成により、フォトレジスト現像液に実質的に溶ける層が得られる請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記露光および焼成により、式：
【化４】



（式中、Ｒはアリール、アルキル、アリールアルキル、アルケン、環式基、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、グリコール、およびアダマンチルからなる群の中から選択される）で表されるリンケージの結合（＊）の少なくとも一つが切断される請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記基板が超小型電子基板である請求項１に記載の方法。
【請求項１３】
前記基板が、シリコン、アルミニウム、タングステン、ケイ化タングステン、ヒ化ガリウム、ゲルマニウム、タンタル、亜硝酸タンタル、ＳｉＧｅ、イオン注入層、低ｋ誘電体層、および誘電体層からなる群の中から選択される請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記基板がさらに、穴を規定し、かつ側壁および底壁を有する構造を含み、
前記塗布が、前記穴の側壁および底壁の少なくとも一部に組成物を塗布することからなる請求項１２に記載の方法。
【請求項１５】
前記基板がイオン注入層を含み、前記塗布が、前記イオン注入層に隣接する前記組成物の層を形成することからなる請求項１２に記載の方法。
【請求項１６】
前記露光の前にフォトレジスト層を設けることをさらに含む請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
式：
【化５】



（式中、ｎは約４～約３０である）で表される化合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願）
本発明は、「光像形成性分岐ポリマー」と題する２００７年１０月３０日出願の米国仮出願第６０／９８３，７７８号の優先権を主張するものであり、この仮出願は引用によって本明細書の一部を構成するものとする。
【０００２】
本発明は、新規な光像形成性分岐ポリマー、このポリマーを含む現像液溶解性の感光性反射防止膜組成物、およびこのような組成物の使用方法に関する。
【背景技術】

【０００３】
凹凸サイズが６５ｎｍ以下まで小さくなると、半導体産業で設定された目標を達成するために、新しいより高度な材料が必要となる。像形成プロセスで使用されているフォトレジスト、底部反射防止膜、およびその他の層が協働して、高分解能リソグラフィーの目標を達成しなければならない。例えば、底部反射防止膜と基板のエッチング工程中に生じるレジスト厚さの損失は重大な問題になる。何故ならば、新しいレジストは、旧世代材料よりもはるかに薄いからである。レジストの厚さは小さくなっているが、底部反射防止膜の厚さが同じ速さで小さくなるとは思えず、これがレジスト損失の問題をさらに複雑にしている。この問題の解決法は、湿式現像性または現像液溶解性の底部反射防止膜、その他の湿式現像性下層を用いて、底部反射防止膜のエッチング工程をなくすことである。湿式現像性層は通常、アルカリ媒体に溶解するポリアミド酸をポリマーバインダーとして使用していたので、レジスト現像時に膜を除去することができる。熱的に駆動されるアミド酸－イミド変換を利用して、これらの従来の湿式現像性材料をレジスト溶剤に溶けないようにする。このプロセスはうまく行くが、以下の２つの制約がある。１）膜が有機溶剤には溶けないが、アルカリ現像液に溶ける場合、焼成温度範囲が（１０℃未満と）狭くなり得る。２）湿式現像プロセスは等方性であり、このことは、膜が水平方向と同じ速度で垂直方向に除去され、レジストラインのアンダーカットにつながることを意味する。これは（０．２μｍを超える）大きい凹凸形状では問題にならないが、ラインサイズが小さくなると、容易にラインの持ち上がりや崩壊が生じる。

【発明の概要】
【０００４】
本発明は一般に、超小型電子構造体の形成方法に関する。この方法では、表面を有する基板を準備し、この表面に組成物を塗布する。上記組成物は、分岐ポリマー、分岐オリゴマーまたはこれらの混合物からなりかつ第１の分子量を有する化合物を含む。
上記組成物中の化合物を架橋し、その後組成物を露光、焼成して、化合物を脱架橋し、分解して部分とする。得られた部分の少なくとも約８０％は、上記化合物の第１の分子量よりも小さい分子量を有する。

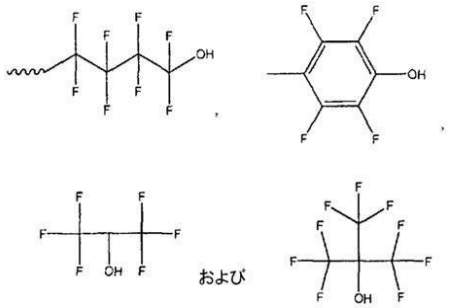
【図面の簡単な説明】
【０００５】
【図１】２４８ｎｍの染料を６０％充填した配合物を用いて実施例３で形成された膜のコントラスト曲線である。
【図２】実施例４で形成された膜のコントラスト曲線を示す。
【図３】実施例５の記載に従って形成されたパターンの顕微鏡写真である。
【図４】実施例８の組成物で形成されたパターンを示す走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真である。
【図５】実施例９の組成物で形成されたパターンを示すＳＥＭ写真である。

【発明を実施するための形態】
【０００６】
本発明は、膜を露光域のみアルカリ溶解性にする架橋／脱架橋／解重合機構を用いて従来の現像液溶解性膜における等方性現像の問題を解決する。このようにして、水平現像（アンダーカット）を最小限にするか、または排除する。さらに、露光後に巨大分子ではなく、小分子が存在するため、像形成性能が改善される。何故ならば、小分子は巨大分子に比べて簡単に除去され、すぐに溶解するからである。
【０００７】
一般に、上記組成物は、分岐ポリマー、分岐オリゴマーおよびこれらの混合物からなる群の中から選択される化合物を溶剤系に溶解または分散したものである。
【０００８】
分岐ポリマーまたは分岐オリゴマーの調製
化合物（即ち分岐または非線状ポリマーまたはオリゴマー）は、多官能性酸を多官能性ビニルエーテルと反応させて、ヘミアセタールエステルまたはアセタール構造体を形成す

ることにより生成することができる。多官能性酸としては、ビニルエーテルと反応し得る酸性基が好適である。とりわけ、ｐＫａが４～１１の酸性基が許容できる。このような好ましい酸性基としては、カルボン酸、フェノール、スルホンアミド、フッ素化アルコールおよびこれらの混合物からなる群の中から選択されるものが含まれる。好適なフッ素化アルコールの例としては、以下の式：

【０００９】

【化１】



からなる群の中から選択されるものが含まれる。

【００１０】

酸性基は、オリゴマー、ポリマーまたは化合物に存在し得る。例えば、酸性基は、置換／非置換のアクリレート、メタクリレート、ノボラック、イソシアヌレート、グリシジルエーテルおよびこれらの混合物に存在し得る。

【００１１】

多官能性酸オリゴマーまたは化合物の総重量を１００重量％として、好ましくは少なくとも約２３重量％、より好ましくは約２９重量％～約７９重量％、さらに好ましくは約３９重量％～約７８重量％の酸性基が、多官能性酸オリゴマーまたは化合物に存在する。

【００１２】

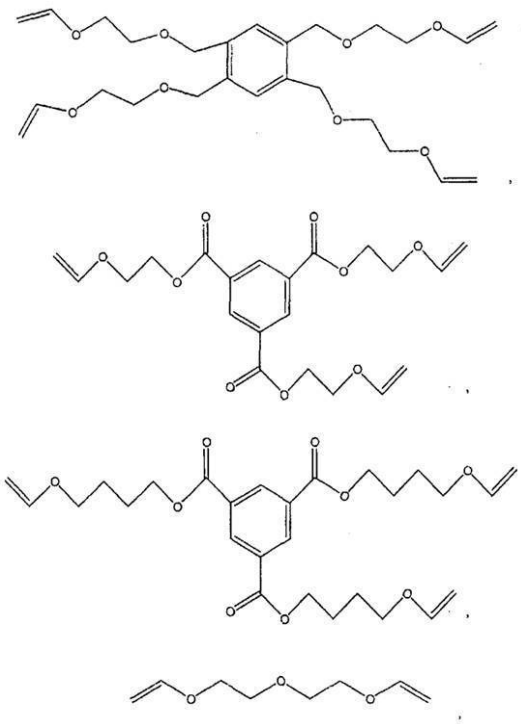
好ましい多官能性ビニルエーテルは、二官能性、三官能性および／または四官能性であり、式：

$$R'-(X-O-CH=CH_2)_n$$

［式中、Ｒ’は、（好ましくはC_6-C_{14}の）アリールおよび（好ましくはC_1-C_{18}、より好ましくはC_1-C_{10}の）アルキルからなる群の中から選択され、各Ｘは個々に、（好ましくはC_1-C_{18}、より好ましくはC_1-C_{10}の）アルキル、（好ましくはC_1-C_{18}、より好ましくはC_1-C_{10}の）アルコキシ、カルボニル、およびこれらのうちの２種以上の基の組み合わせからなる群の中から選択され、ｎは２～６である］で表される。最も好ましいビニルエーテルとしては、エチレングリコールビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルおよびこれらの混合物からなる群の中から選択されるものが含まれる。他の好ましいビニルエーテルは、

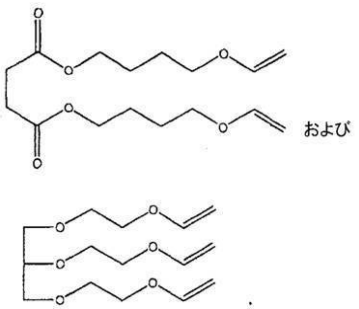
【００１３】

【化２】



【００１４】

【化３】



からなる群の中から選択される式を有する。

【００１５】

多官能性酸と多官能性ビニルエーテルを酸触媒の存在下で反応させることが好ましい。好ましい酸触媒は、ｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウム（「ＰＰＴＳ」）、ピリジニウムスルホサリチル酸、ｐ－トルエンスルホン酸（「ｐＴＳＡ」）、およびその他の熱酸発生剤（ＴＡＧ）からなる群の中から選択される。酸触媒は、反応溶液の総重量を１００重量％として、好ましくは約０．１５重量％～約０．６０重量％、より好ましくは約０．１９重量％～約０．４０重量％使用する。

【００１６】

多官能性酸（「ＭＦＡ」）と多官能性ビニルエーテル（「ＭＦＶＥ」）を、好ましくは約１：１．３～約１：０．７、より好ましくは約１：１．１～約１：０．９のＭＦＡ：ＭＦＶＥ当量比で反応させる。さらに、この反応は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（「ＰＧＭＥＡ」）、プロピレングリコールメチルエーテル（「ＰＧＭＥ」）、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル（「ＰｎＰ」）、乳酸エチル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル（「ＰｎＢ」）、シクロヘキサノール、テトラヒドロフラン（「ＴＨＦ」）、エーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、g－ブチロラクトンおよびこれらの混合物からなる群の中から選択されるような溶剤を含む溶剤系で行うことが好ましい。溶剤系は、好ましくは約５０℃～約２５０℃、より好ましくは約１００℃～約１７５℃の沸点を有する。溶剤系は、反応配合物の総重量を１００重量％として約６５重量％～約９９重量％、好ましくは約６９重量％～約９８重量％使用すればよい。この反応は

、好ましくは室温で、好ましくは攪拌しながら約１４時間～約３６時間行うことが好ましい。

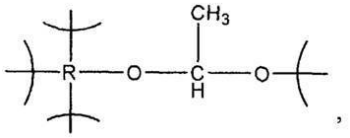
【００１７】

反応時間終了時に反応停止剤を添加して、残留する酸に加えて、反応中に熱的に生成された酸があればこの酸も中和することが好ましい。反応停止剤を使用する場合、反応溶液の総重量を１００重量％として、通常約０．７５重量％～約１．３０重量％、より好ましくは約０．８０重量％～０．８５重量％添加する。好適な反応停止剤には、トリエタノールアミン（「ＴＥＡ」）、ピリジンおよびこれらの混合物からなる群の中から選択されるものが含まれる。

【００１８】

製造工程中に、相当数の酸性基がビニルエーテル基と反応して、最初の数の、式：

【化４】

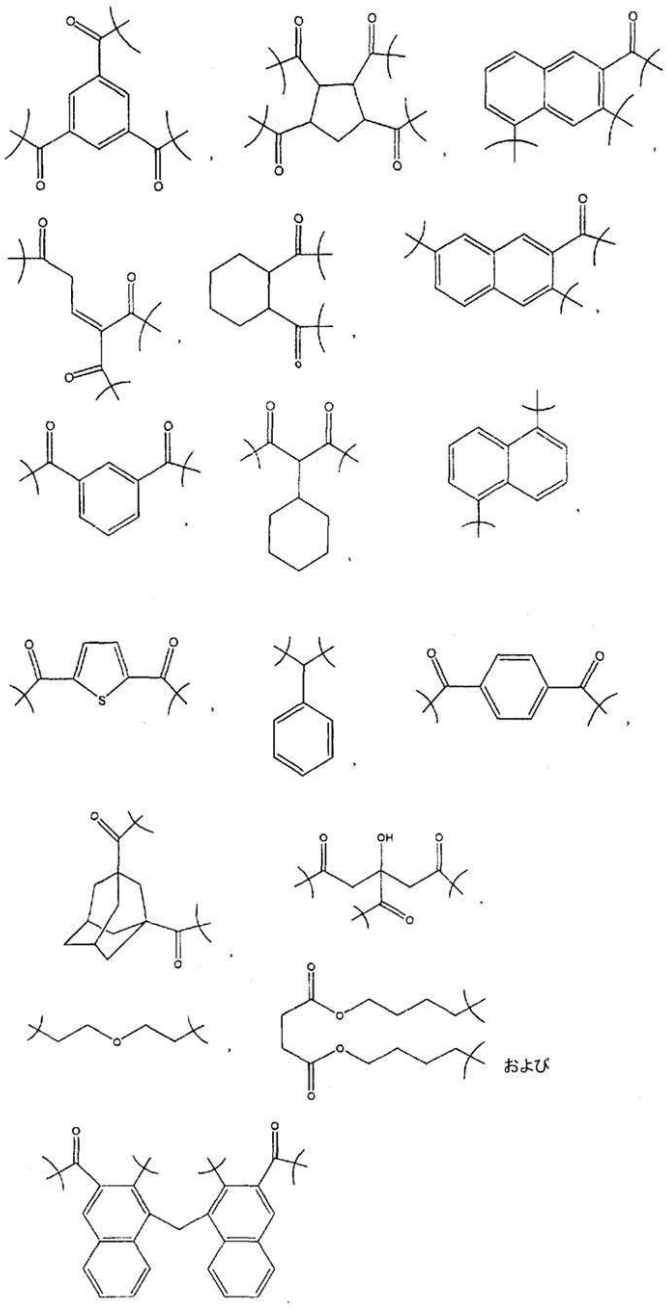


［式中、Ｒは（好ましくは約Ｃ$_{6}$～約Ｃ$_{14}$の）アリール、（好ましくは約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アルキル、（好ましくはそれぞれ約Ｃ$_{6}$～約Ｃ$_{12}$、約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アリールアルキル、（好ましくは約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アルケン、（好ましくは約Ｃ$_{5}$～約Ｃ$_{10}$の）環式基、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、グリコール、およびアダマンチルからなる群の中から選択される］で表されるヘミアセタールリンケージまたはアセタールリンケージを生成する。

【００１９】

特に好ましいＲ基は、

【化５】



からなる群の中から選択される。

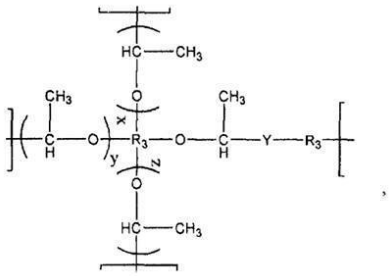
【００２０】

しかしながら、全ての酸性基がビニル基と反応するわけではない。多官能性ビニルエーテルと反応しなかった酸性基が、化合物の総重量を１００重量％として少なくとも約２重量％、好ましくは約４重量％～約６０重量％、より好ましくは約２０重量％～約５５重量％分岐化合物中に存在することが好ましい。さらに、酸性基と反応しなかったビニル基は、化合物の総重量を１００重量％として少なくとも約２重量％、好ましくは約４重量％～約６０重量％、より好ましくは約２０重量％～約５５重量％存在する。

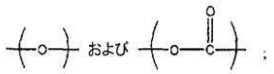
【００２１】

一実施形態において、分岐ポリマーまたはオリゴマーは、式：

【化６】



［式中、
各Ｒ$_3$は個々に、（好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_8$の）アルキル、（好ましくは約Ｃ$_6$～約Ｃ$_{14}$の）アリール、およびこれらの官能性誘導体からなる群の中から選択され、
Ｙは、
【化７】



からなる群の中から選択され、
ｘ、ｙおよびｚはそれぞれ個々に、０および１からなる群の中から選択され、
ｘ、ｙおよびｚの少なくとも一つは１である］
で表すことができる。

【００２２】
従来技術の組成物とは異なり、未反応の酸性基を保護基で保護しないことが好ましい。即ち、多官能性ビニルエーテルと反応しなかった酸性基の少なくとも約９５％、好ましくは少なくとも約９８％、より好ましくは約１００％はさらに保護基を持たない。保護基は、酸が反応しないようにする基である。

【００２３】
分岐ポリマーおよび／またはオリゴマーを含む被膜組成物の調製
上述の母液を用いて、被膜組成物を調製することができる。あるいは、上記仕様に合うポリマーの市販品を購入し、それを使用して被膜配合物を製造することができる。

【００２４】
いずれの方法でも、被膜組成物は、追加の成分を、分岐化合物を含む母液と混合して調製する。被膜組成物に含まれるべき一成分は触媒である。好ましい触媒は、酸発生剤および特に光酸発生剤（「ＰＡＧ」イオン性および／または非イオン性）である。光の存在下で酸を発生するＰＡＧが好適である。好ましいＰＡＧとしては、オニウム塩（例えばトリフェニルスルホニウムノナフレートおよびトリフェニルスルホニウムトリフレートのようなトリフェニルスルホニウムパーフルオロスルホネート）、オキシムスルホネート（例えばチバ社の市販品ＣＧＩ（登録商標））、およびトリアジン（例えばみどり化学社製ＴＡＺ１０８（登録商標））が挙げられる。

【００２５】
被膜組成物は、組成物中のポリマーおよびオリゴマー固形分の総重量を１００重量％として好ましくは約０．３５重量％～約１０重量％、より好ましくは約１重量％～約７重量％の触媒（好ましくはＰＡＧ）を含んでいる。

【００２６】
本発明の組成物にＴＡＧを含めることができるが、好ましい実施形態では組成物はＴＡＧを実質的に含有しない。即ち、ＴＡＧの含有量は、組成物の総重量を１００重量％として約０．０５重量％未満、好ましくは約０重量％と非常に少ない。

【００２７】
さらに、本発明の組成物が（光減衰化合物もしくは光減衰部分、または染料とも呼ばれる）発色団を含むことが好ましい。発色団は、分岐化合物の一部として（化合物の官能基

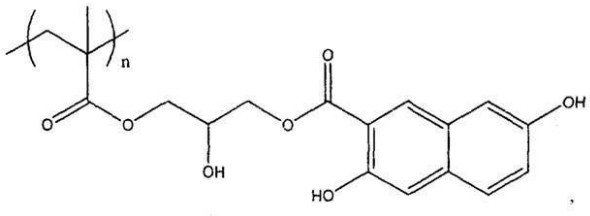
としてまたはポリマー主鎖もしくはオリゴマーコアの一部として）提供してもよいし、発色団を組成物に物理的に混合するだけでもよい。発色団は、組成物のポリマーおよびオリゴマー固形分の総重量を１００重量％として約７重量％～約７５重量％、好ましくは約１１重量％～約６５重量％ 組成物中に存在すればよい。

発色団は、組成物の処理波長に基づいて選択する。例えば、１９３ｎｍの波長で好ましい発色団には、置換および非置換フェニル（例えばポリヒドロキシスチレン）、複素環発色団（例えばフラン環、チオフェン環）、ならびにこれらの官能性部分が含まれる。

【００２８】

２４８ｎｍの波長で好ましい発色団には、ナフタレン（例えばナフトエ酸メタクリレート、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸）、複素環発色団、カルバゾール、アントラセン（例えば９－アントラセンメチルメタクリレート、９－アントラセンカルボン酸）、およびこれらのうちの官能基が含まれる。２４８ｎｍで使用する他の好ましい染料は、ポリグリシジルメタクリレートと３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸との付加物である。この付加物の生成は、実施例２に記載されており、構造式：

【化８】



（式中、ｎは約４～約３０である）で表される。

【００２９】

本発明はさらに、架橋剤を添加して使用する必要がなく、好ましくはこの使用が回避されるという点で従来技術に比べて重要な利点を提供する。即ち、被膜組成物には架橋剤が実質的に添加されないことが好ましい。とりわけ、組成物は、組成物の固形分総重量を１００重量％として約１重量％未満、好ましくは約０．５重量％未満、より好ましくは約０重量％の架橋剤を含んでいる。

【００３０】

当然のことながら、組成物中には他の幾つかの任意成分が含まれていてもよい。通常の任意の成分には、界面活性剤、アミン塩基、および接着促進剤が含まれる。

【００３１】

実施形態の如何を問わず、被膜組成物は、化合物（即ち分岐ポリマー、分岐オリゴマーまたはこれらの混合物）を、好ましくは周囲条件下で実質的に均質な分散液を生成するのに十分な時間、好適な溶剤系に分散または溶解するだけで生成される。この化合物と共に、他の成分（例えばＰＡＧ）を溶剤系に分散または溶解することが好ましい。あるいは、上述したように、分岐化合物を母液溶液の一部として提供し、追加の成分をこの溶液と混合し、所望の固形分含有量になるよう必要に応じてさらなる溶剤を添加してもよい。

【００３２】

いずれの方法でも、分岐化合物は、組成物中の固形分の総重量を１００重量％として好ましくは約８０重量％～約９９重量％、より好ましくは約９０重量％～約９９重量％最終被膜組成物中に存在する。最終被膜組成物の好ましい固形分含有量は、組成物の総重量を１００重量％として約０．５重量％～約１０重量％、より好ましくは約０．５重量％～約６重量％、さらに好ましくは約１重量％～約４重量％である。

【００３３】

好ましい溶剤系には、母液配合物に関して上述したものが含まれる。溶剤系は、好ましくは約５０～２５０℃、より好ましくは約１００～１７５℃の沸点を有する。溶剤系は、組成物の総重量を１００重量％として約９０重量％～約９９．５重量％、より好ましくは約９４重量％～約９９．５重量％、さらに好ましくは約９６重量％～約９９重量％使用す

ればよい。

【００３４】

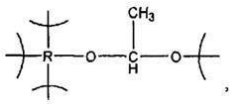
被膜組成物の使用方法

組成物を基板（例えば超小型電子基板）に塗布する方法は単に、（スピンコーティングを含む）公知の塗布方法によりある量の組成物を基板表面に塗布することからなる。基板は従来の回路基板であってもよく、好適な基板は平坦であってもよいし、（例えばコンタクトホール、ビアホール、溝等の）凹凸を有していてもよい。基板としては、シリコン、アルミニウム、タングステン、ケイ化タングステン、ヒ化ガリウム、ゲルマニウム、タンタル、亜硝酸タンタル、ＳｉＧｅ、低ｋ誘電体層、誘電体層（例えば酸化ケイ素）、およびイオン注入層が挙げられる。

【００３５】

所望の被覆率に達したら、得られた層を約８０℃～約２５０℃、好ましくは約１４０℃～約１８０℃の温度に加熱して、層中の化合物の架橋を促進すればよい。架橋によりさらにアセタール結合が形成され、アセタール結合またはリンケージの最終的な数は、架橋前の分岐化合物でのアセタール結合またはリンケージの最初の数よりも多くなる（即ち少なくとも約１．１倍、好ましくは少なくとも約１．２倍になる）。即ち、架橋したポリマーまたはオリゴマーは、式：

【化９】

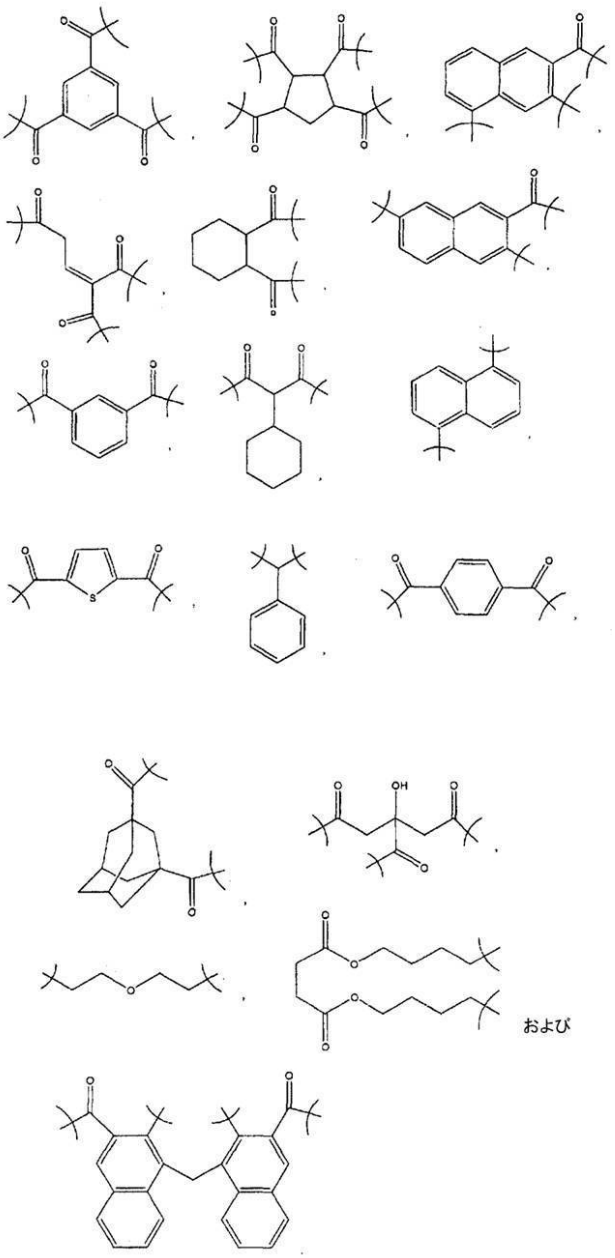


［式中、Ｒは（好ましくは約Ｃ$_{6}$～約Ｃ$_{14}$の）アリール、（好ましくは約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アルキル、（好ましくはそれぞれ約Ｃ$_{6}$～約Ｃ$_{12}$、約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アリールアルキル、（好ましくは約Ｃ$_{1}$～約Ｃ$_{8}$の）アルケン、（好ましくは約Ｃ$_{5}$～約Ｃ$_{10}$の）環式基、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、グリコール、およびアダマンチルからなる群の中から選択される］で表されるリンケージを有する。

【００３６】

特に好ましいＲ基は、

【化１０】



からなる群の中から選択される。

【００３７】

架橋層は、通常のフォトレジスト溶剤に実質的に溶解しないよう十分に架橋させる。従って、剥離試験を行うと、本発明の被膜層の剥離率は約５％未満、好ましくは約１％未満、さらに好ましくは約０％である。剥離試験は、（異なる５地点の測定値の平均を取ることで）硬化した層の厚さを最初に求めることからなる。これが平均初期膜厚である。次に、溶剤（例えば乳酸エチル）を硬化した膜に約１０秒間パドリングし（ｐｕｄｄｌｅｄ）、次いで約２０００～３５００ｒｐｍで約２０～３０秒間スピン乾燥して、溶剤を除去する。偏光解析法を用いてウエハ上の異なる５地点で再度厚さを計測し、これらの測定値の平均を求める。これが最終平均膜厚である。

【００３８】

剥離量は、初期平均膜厚と最終平均膜厚との差である。剥離率は、

剥離率（％）　＝　（　剥離量　／　初期平均膜厚　）　×　１００

で表される。

【００３９】

架橋層はまた、優れた吸光度を示す。（例えば１５７ｎｍ、１９３ｎｍ、２４８ｎｍ、

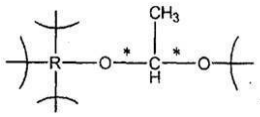
３６５ｎｍの）波長を使用した場合、この硬化した反射防止層または膜のｎ値は少なくとも約１．３，好ましくは約１．４～約２．０であり、ｋ値は少なくとも約０．０１、好ましくは少なくとも約０．１、より好ましくは約０．２～約０．８である。（例えば１５７ｎｍ、１９３ｎｍ、２４８ｎｍ、３６５ｎｍの）波長を使用した場合、硬化した層の光学濃度は少なくとも約４／μｍ、好ましくは約４～約１７／μｍ、さらに好ましくは約９～約１５μｍである。

【００４０】

層を硬化した後、必要に応じて特定の製造プロセスのためにさらなる工程を行うことができる。例えば、硬化した層にフォトレジストを塗布し、次に適切な波長の光で露光してパターン化し、次いで露光後に（好ましくは約７０℃～約１５０℃、より好ましくは約９０℃～約１３０℃で）焼成し、露光したフォトレジストを現像する。好適には、フォトレジストを露光すれば、本発明の被膜になる。露光すると、ＰＡＧから酸が発生し、この酸が層中の化合物を「脱架橋」する。酸はさらに、化合物を解重合する。即ち、酸は、分岐化合物中に存在していたヘミアセタールエステルまたはアセタールのＣ－Ｏ結合（以下「＊」で表す）、および熱架橋中に生成したＣ－Ｏ結合の少なくとも一方（好ましくは両方）の切断を触媒する。

【００４１】

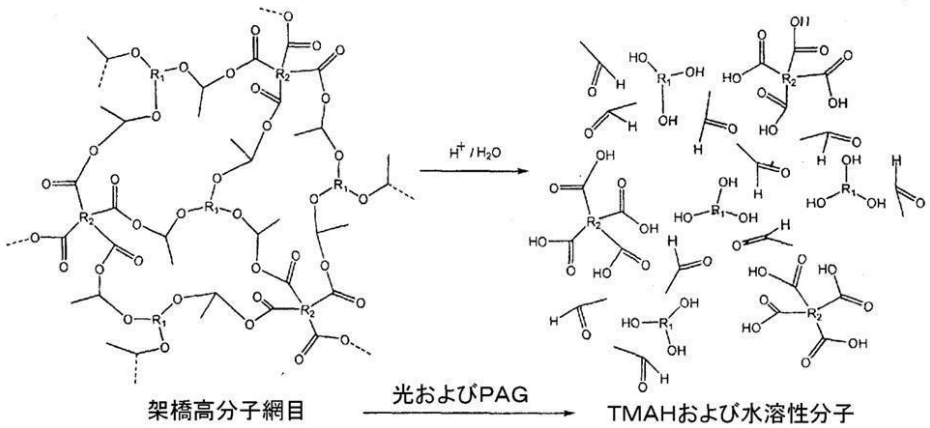
【化１１】



この反応を以下に示す。

【００４２】

【化１２】



上記式中、R_1およびR_2は同じであっても異なっていてもよく、先にＲについて定義した通りである。

【００４３】

これらの結合を切断すると、元の分岐化合物よりも小さい小分子または小部分が形成される。露光で形成された部分の少なくとも約８０％、好ましくは少なくとも約９０％、より好ましくは少なくとも約９５％、さらに好ましくは約１００％が、出発時の化合物の重量平均分子量よりも小さい分子量を有する。これらの部分は現像工程中にすぐに除去することができる。即ち、硬化した組成物は、露光すると、水酸化テトラメチルアンモニウム現像液およびＫＯＨ現像液のような従来の水性現像液で実質的に（好ましくは完全に）除去することができる。これらの現像液の幾つかは、ＰＤ５２３ＡＤ（ＪＳＲマイクロ社製）、ＭＦ－３１９（マサチューセッツ州のローム・アンド・ハース社製）、ＮＭＤ３（日本の東京応化工業社製）現像液として市販されている。露光後に水酸化テトラメチルアンモニウム現像液および／またはＫＯＨ現像液のような塩基性現像液により、本発明の被膜

の少なくとも約９５％、好ましくは少なくとも約９９％、さらに好ましくは１００％が約１２０秒以内に除去される。露光後に市販の現像液への溶解度がこのように高いことは、従来技術に比べて重要な利点である。何故ならばこれにより製造工程が短くなり、コストが下がるからである。

【実施例】

【００４４】

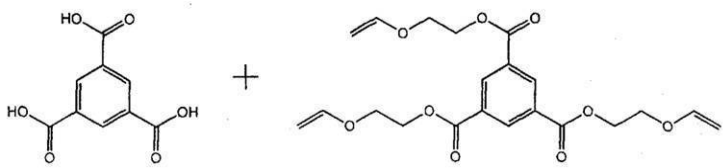
以下の実施例で本発明の好ましい方法を説明する。しかしながら、これらの実施例は一例に過ぎず、本発明の全体の範囲を限定するものではない。

【００４５】

（実施例１）

１９３ｎｍで強く吸収する、分岐ポリマーを用いて調製した被膜配合物

【化１３】



【００４６】

この手順では、トリメシン酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのフルカ社製）　２１０ｍｇを、２０ｍｌのガラスバイアル中のプロピレングリコールモノメチルエーテル（ミズーリ州セントルイスのハルクロス社製「ＰＧＭＥ」）　２ｍｌに溶解した。次に、ＰＰＴＳ（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　５ｍｇと共に、三官能性ビニルエーテル（米国特許出願第２００７／０１１７０４９号の第２頁にその製造方法が記載されている）　４２０ｍｇを溶液に添加した（上記出願の全体は、引用によって本発明の一部を構成するものとする）。反応混合物を一晩室温で攪拌し、次いでＴＥＡ（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　２０ｍｇを添加して、残留する酸分（および焼成中に熱的に生成された酸）を中和した。

【００４７】

組成物の総重量を１００重量％として５重量％のトリフェニルスルホニウムトリフレート（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製「ＴＰＳ－Ｔｆ」）をＰＡＧとして添加した。反応混合物をＰＧＭＥで希釈して、固形分含有量を２．５％とし、０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。配合物をシリコン基板上に２０００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成した。可変角分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．ウーラム社製「ＶＡＳＥ」）を用いて光学定数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．３７９、１９３ｎｍのｋ値が０．３７４であることが分かった。

【００４８】

膜を乳酸エチル（ミズーリ州セントルイスのハルクロス社製「ＥＬ」）で洗浄して、膜の耐溶剤性を試験し、未露光でフォトレジスト現像液（ＰＤ５２３ＡＤ）に浸漬してダークロスを評価した。次いで、膜を水銀－キセノンランプで露光し、露光後に１３０℃で６０秒間焼成し（以下、露光後の焼成を「ＰＥＢ」と称する）、ＰＤ５２３ＡＤを用いて６０秒間現像した。結果を以下の表１に示す。以下の結果は、この材料が良好な耐溶剤性を示し、ダークロスがほとんどないが、露光後にアルカリ現像液で除去できることを示している。

【００４９】

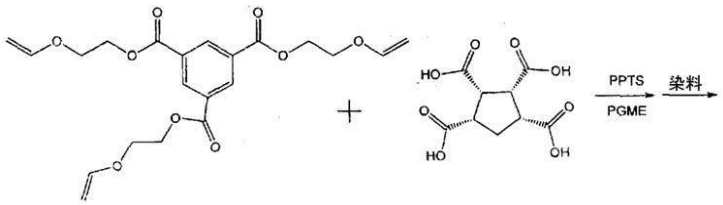
【表１】

表1 実施例1の膜特性

	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	736	787	751
処理後厚さ(Å)	751	0	839
変化%	0.7%	-100%	11.7%

【００５０】

（実施例２）
ＰＧＭ／３，７－ＤＮＡ染料の合成
ホモポリグリシジルメタクリレート（ＰＧＭ）を調製するために、５００ｍｌのきれいな三つ口丸底フラスコに溶剤として添加したシクロヘキサノン（ミズーリ州セントルイスのハルクロス社製）　１６１．５２ｇに、グリシジルメタクリレート（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　３７．５ｇを溶解した。均質な溶液が生成されるまでこの混合物を室温で５分間攪拌した。滴下漏斗および冷却器をフラスコに取付け、全体の装置を窒素流下で保護した。滴下漏斗にシクロヘキサノン（ミズーリ州セントルイスのハルクロス社製）　６９．３ｇ、過酸化ジクミル（ニュージャージー州のアクロス・オーガニクス社製）　３．６５ｇを含有する溶液を充填した。当初１２１℃の反応溶液を含む窒素流下のフラスコに、この過酸化物溶液をゆっくりと、即ち１．５分かけて添加した。添加が終了すると、反応混合物を約１２０℃～１２６℃で２４時間攪拌した。４－メトキシフェノール（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　約６９～７０ｍｇを阻害剤として攪拌しながら添加して溶解した。ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）分析のためにこの母液から試料を採取した。分析によればM_wは１３８５０であった。この母液をさらに精製することなる反応の次の工程で使用した。
【００５１】
１０５ｇのシクロヘキサノンを充填した５００ｍｌの三つ口フラスコに、上記反応で得られた母液１００ｇを導入した。混合物を攪拌して均質にした後、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのＡｌｄｒｉｃｈ社製「３，７－ＤＮＡ」）　１８．６３ｇを３回に分けて添加した。次に、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム（マサチューセッツ州ワードヒルのアルファ・エイサー社製）　５２０ｍｇを添加し、反応混合物を窒素保護下に１１５～１２４℃で２４時間攪拌した。この反応では、ポリマーのM_wは２８７００であった。重量比が３５：６５のＰＧＭＥ／脱イオン水に沈殿させ、ＰＧＭＥに再度溶解し、ヘキサンに再度沈殿させ、５０℃で真空乾燥することにより、ＰＧＭ／３，７－ＤＮＡ高分子染料を得た。
【００５２】
（実施例３）
調節可能な光学定数を特徴とする高分子染料を充填した分岐ポリマーを用いた被膜配合物
【化１４】



【００５３】
最初に、実施例１に記載の方法に従って分岐ポリマー足場を合成した。２０ｍｌのガラスバイアル中で、シクロペンタンテトラカルボン酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　２４６ｍｇをＰＧＭＥ　２ｍｌに溶解した。次いで、ＰＰＴＳ　５ｍｇと共に、実施例１に記載の三官能性ビニルエーテル　５６０ｍｇを溶液に添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌し、次いでＴＥＡ　２０ｍｇを添加した。
【００５４】
分岐ポリヒドロキシスチレン（ウィスコンシン州ブルックフィールドのハイドライト・ケミカル社製）を１９３ｎｍ染料として選択して、上記反応混合物に添加した。この染料は、反応混合物の総固形分を基準に３０重量％使用した。得られた溶液をさらにＰＧＭＥで希釈して、総固形分含有量を２．５重量％にし、配合物の総固形分を１００重量％として５重量％のＴＰＳ－ＴｆをＰＡＧとして添加した。配合物をシリコン基板上に２０００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定

数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．５２４、１９３ｎｍのｋ値が０．５３９であることが分かった。ＥＬ剥離、ダークロス、および露光／ＰＥＢ／現像試験の結果を表２に示す。

【００５５】

【表２】

表2 ポリヒドロキシスチレン充填分岐ポリマーの膜特性

	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	637	687	643
処理後厚さ(Å)	660	0	667
変化%	3.6%	−100%	3.7%

【００５６】

実施例２で調製したＰＧＭ／３，７－ＤＮＡを２４８ｎｍ染料として使用して、元の分岐ポリマー溶液に添加した。染料の量を配合物の総固形分含有量の０重量％～６０重量％で変えたところ、様々な光学定数が得られた。配合物の総固形分含有量の５重量％のＴＰＳ－ＴｆをＰＡＧとして添加した。得られた溶液をさらにＰＧＭＥで希釈して、総固形分含有量を２．５重量％にした。配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成し、ＥＬ剥離およびダークロスの試験を行った。全ての結果を表３に示す。スピンコートした膜を、時間を変えて２４８ｎｍフィルターで紫外線に露光した。１３０℃で６０秒間のＰＥＢおよびＰＤ５２３ＡＤを用いた現像の後に、残りの厚さ（ナノメーター）を測定し、照射線量（ｍＪ／ｃｍ^2）に対してプロットした。図１に示す代表的なコントラスト曲線（染料％＝６０％）は、得られた膜に２４８ｎｍの紫外線を照射するとフォトレジスト現像液に溶解したことを明示している。

【００５７】

【表３】

表3 PGM／3, 7−DNA充填分岐ポリマー配合物の膜特性および光学定数

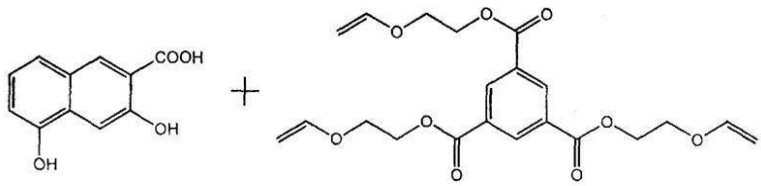
染料%	EL剥離	ダークロス	n (248 nm)	k (248 nm)
0%	2.5%	0%	1.736	0.028
29%	−0.1%	0%	1.742	0.199
50%	−1.2%	−2.8%	1.762	0.340
60%	−1.0%	−5.7%	1.771	0.389

【００５８】

（実施例４）

２４８ｎｍおよび１９３ｎｍで吸収する、分岐ポリマーを用いた被膜配合物

【化１５】



【００５９】

この手順では、２０ｍｌのガラスバイアル中の２ｍｌのＰＧＭＥに、３，５－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　２０４ｍｇを溶解した。次に、この溶液に、ＰＰＴＳ　５ｍｇと共に、実施例１で使用した三官能性ビニルエーテル　４２０ｍｇを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌し、次いでＴＥＡ　２０ｍｇを添加して、残留酸分（および焼成中に熱的に生成された酸）を中和した。

【００６０】

１００ｍｇの量のＴＰＳ－ＴｆをＰＡＧとして配合物に添加した。ＰＧＭＥを添加して反応物を希釈して、総固形分含有量を２．５重量％とし、ついで０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．４３０、１９３ｎｍのｋ値が０．２４６、２４８ｎｍのｎ値が１

．７５２、２４８ｎｍのｋ値が０．２７５であることが分かった。

【００６１】

ＥＬ剥離、ダークロス、および露光／ＰＥＢ／現像試験の結果を表４に示す。スピンコートした膜を、時間を変えて２４８ｎｍフィルターで紫外線に露光した。１３０℃で６０秒間のＰＥＢおよびＰＤ５２３ＡＤを用いた現像の後に、残りの厚さ（ナノメーター）を測定し、図２に示すように照射線量（ｍＪ／ｃｍ^2）に対してプロットした。結果は、得られた膜に２４８ｎｍの紫外線を照射すると、フォトレジスト現像液に溶解したことをうまく対比させて明示している。

【００６２】

【表４】

表4 実施例4の膜特性

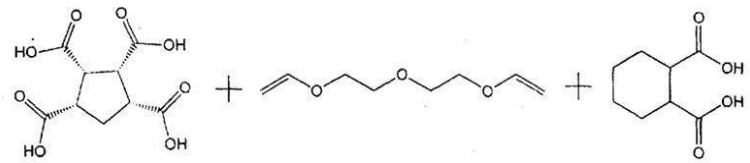
	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	782	790	742
処理後厚さ(Å)	749	0	727
変化%	−4.2%	−100%	−2.0%

【００６３】

（実施例５）

２４８ｎｍおよび１９３ｎｍで透明な被膜配合物

【化１６】



【００６４】

この手順では、２０ｍｌのガラスバイアルを用いて、２ｍｌのＰＧＭＥに、シクロペンタンテトラカルボン酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　１２３ｍｇおよび１，２－シクロヘキサンジカルボン酸（日本、東京の東京化成工業社製）　１７２ｍｇを溶解した後、ＰＰＴＳ　１０ｍｇと共に、ジ（エチレングリコール）ジビニルエーテル（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　３１６ｍｇを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌し、次いでＴＥＡ　２０ｍｇを添加して、残留酸分（および焼成中に熱的に生成された酸）を中和した。

【００６５】

総固形分重量の５重量％のＴＰＳ－ＴｆをＰＡＧとして添加した。反応混合物をＰＧＭＥで２．５％に希釈し、０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１６０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．７０４、１９３ｎｍのｋ値が０．０１５、２４８ｎｍのｎ値が１．５８７、２４８ｎｍのｋ値が０．００３であることが分かった。ＥＬ剥離、ダークロス、および露光／ＰＥＢ／現像試験の結果を表５に示す。

【００６６】

【表５】

表5 実施例5の膜特性

	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	405	408	408
処理後厚さ(Å)	400	0	407
変化%	−1.2%	−100%	−0.2%

【００６７】

この実施例の被膜配合物で形成した膜に、フォトマスクをして２４８ｎｍフィルターを備えた水銀キセノンランプで露光し（接触モード）、次いで１３０℃で６０秒間ＰＥＢを行い、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）現像液で洗浄して像を形成した。最小限必要な照射線量は２０ｍＪ／ｃｍ^{2}未満であった。図３は、パターン化した膜の顕微

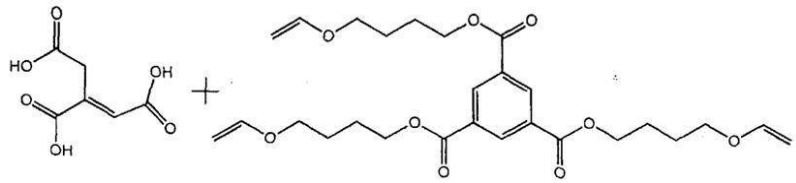
鏡写真を示す。

【００６８】

（実施例６）

トリカルボン酸とトリビニルブチルエーテルとの反応

【化１７】



【００６９】

この手順では、攪拌棒を備えた２０ｍｌのガラスバイアル中の２ｍｌのＰＧＭＥに、アコニット酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　１７４ｍｇを溶解した。次に、ＰＰＴＳ　７．５ｍｇと共に、実施例１に記載した三官能性ビニルエーテル　５０４ｍｇを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌し、次いでＴＥＡ　３０ｍｇを添加して、残留酸分（および焼成中に熱的に生成された酸）を中和した。

【００７０】

配合物の総固形分含有量の５重量％のＴＰＳ－ＴｆをＰＡＧとして添加した。反応混合物をＰＧＭＥで２．５％に希釈し、０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。配合物をシリコン基板上に２０００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．４４７、１９３ｎｍのｋ値が０．２４６、２４８ｎｍのｎ値が１．７３１、２４８ｎｍのｋ値が０．０２４であることが分かった。ＥＬ剥離、ダークロス、および露光／ＰＥＢ／現像試験の結果を表６に示す。

【００７１】

【表６】

表6 実施例6の膜特性

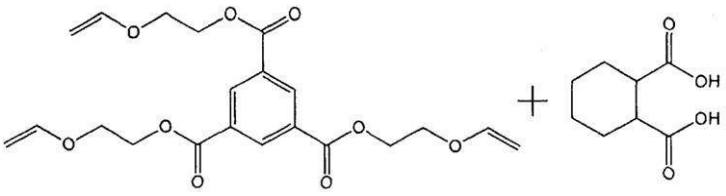
	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	520	555	524
処理後厚さ(Å)	502	0	520
変化%	-3.4%	-100%	-0.7%

【００７２】

（実施例７）

ジカルボン酸とトリビニルブチルエーテルとの反応

【化１８】



【００７３】

この手順では、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸２５８ｍｇ、実施例１で調製した三官能性ビニルエーテル　４２０ｍｇ、およびＰＰＴＳ　１０ｍｇを、琥珀色の６０ｍｌプラスチック瓶内のＰＧＭＥ　２７．５２ｇに溶解して、配合物中の固形分濃度を２．５重量％にした。室温で一晩振とうさせて均質溶液を生成した後に、総固形分含有量の５重量％のＴＰＳ－Ｔｆを添加した。配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１５０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定数を測定したところ、１９３ｎｍのｎ値が１．４４６、１９３ｎｍのｋ値が０．２７６であることが分かった。ＥＬ剥離、ダークロス、および露光／ＰＥＢ／現像試験の結果を表７に示す。表７は、この材料が良好な耐溶剤性を示し、ダークロスがほとんどないが、露光後にアルカリ現像

液で除去できることを示している。

【００７４】

【表７】

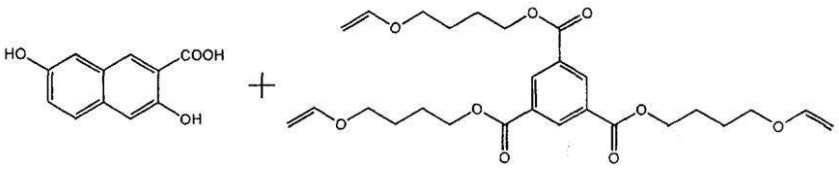
表7 実施例7の膜特性

	30秒間EL剥離	露光、PEBおよび現像	露光なしの現像
初期厚さ(Å)	502	488	480
処理後厚さ(Å)	502	0	474
変化%	0%	-100%	-1.3%

【００７５】

（実施例８）

【化１９】



【００７６】

２０ｍｌのガラスバイアル中で、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社製）　２０４ｍｇをＰＧＭＥ２ｍｌに溶解した。次いで、ＰＰＴＳ　５ｍｇと共に、実施例１に記載の三官能性ビニルエーテル　６７２ｍｇを溶液に添加した。反応混合物を一晩室温で撹拌し、次いでＴＥＡ　４．３８ｍｇ（総固形分の０．５重量％）を添加して、残留酸分（および焼成中に熱的に生成された酸）を中和した。

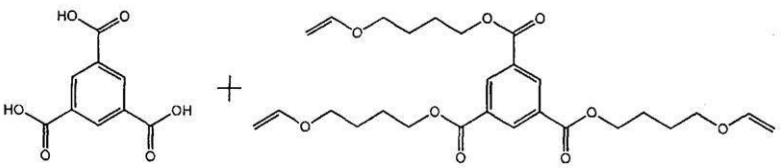
【００７７】

さらに精製することなく、ＢＢＩ－１０９（チバ社製）　２６．２８ｍｇ（総固形分の３重量％）をＰＡＧとして添加し、反応混合物をＰＧＭＥで２．５％に希釈し、０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１６０℃で６０秒間焼成した。ＶＡＳＥを用いて光学定数を測定したところ、２４８ｎｍのｎ値が１．７７１、２４８ｎｍのｋ値が０．３８９であることが分かった。次に、Ｍ５２９Ｙレジスト（ＪＳＲマイクロ社製）を１７５０ｒｐｍで上塗りし、１３０℃で１分間焼成した。次いで、１２０ｎｍ密集線パターニングをターゲットとするインハウスインターフェロメーターリトグラフツールで、ウエハを露光した。１３０℃で６０秒間のＰＥＢおよびＰＤ５２３ＡＤを用いた現像の後に、ＳＥＭ撮像のためにウエハを横断面でカットした（図４参照）。反射防止膜底層はフォトレジスト上層と共に除去され、明らかなフッティングもアンダーカットもなかった。

【００７８】

（実施例９）

【化２０】



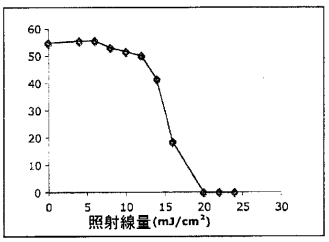
【００７９】

この手順では、２０ｍｌのガラスバイアル中の３ｍｌのＰＧＭＥに、トリメシン酸（アルドリッチ社製）　２１０ｍｇを溶解した。次に、この溶液に、ＰＰＴＳ　１０ｍｇと共に、実施例１に記載の三官能性ビニルエーテル　６７２ｍｇを添加した。反応混合物を一晩室温で撹拌した。次いでＴＥＡ　５．６ｍｇを反応停止剤として添加し、ＴＰＳ－トリフレート　３０．０ｍｇをＰＡＧとして添加し、混合物をＰＧＭＥで２．５％に希釈し、０．１ミクロンエンドポイントフィルターで濾過した。

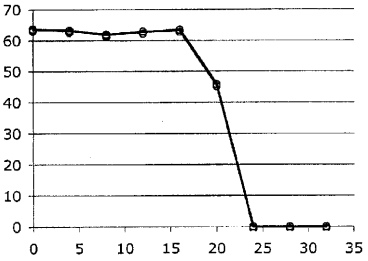
【００８０】

配合物をシリコン基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いで１６０℃で６０秒間焼成した。１０３６ｒｐｍでＡＲＸ　３００１レジスト（ＪＳＲマイクロ社製）を上塗りし、１１０℃で１分間焼成した。次いで、１５０ｎｍの密集線パターニングをターゲットとするインハウスインターフェロメーターリトグラフツールで、ウエハを露光した。１１０℃で６０秒間のＰＥＢおよびＰＤ５２３ＡＤを用いた現像の後に、ＳＥＭ撮像のためにウエハを横断面でカットした（図５参照）。反射防止底層はフォトレジスト上層と共に除去され、明らかなフッティングもアンダーカットもなかった。

【図１】



【図２】



【図３】

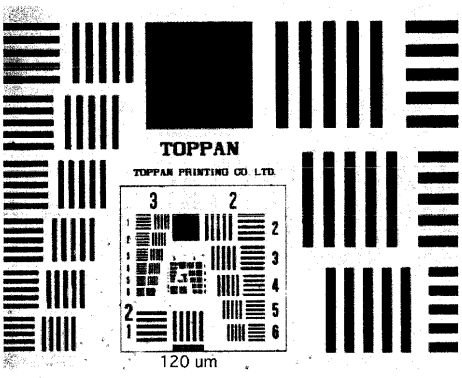


Fig. 3

【図４】

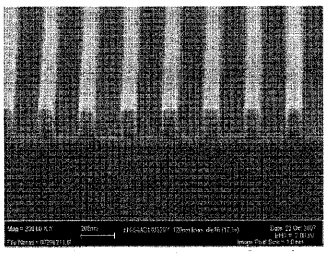


Fig. 4

【図５】

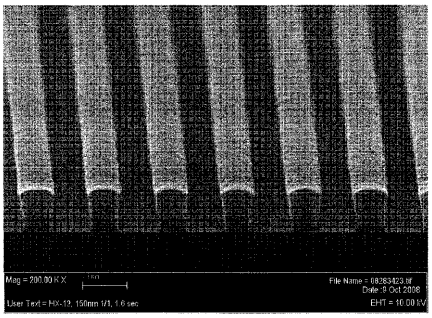

Mag = 200.00 K X
File Name = 08283423.tif
Date :9 Oct 2008
EHT = 10.00 kV

Fig. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/081831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/30(2006.01)i, C08G 65/48(2006.01)i, C08J 3/28(2006.01)i, G03F 7/038(2006.01)i, G03F 7/16(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)
IPC: C08G, C08J, G03F, H01L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/0117049 A1 (GUERRERO, D. J. et al.) 24 May 2007 See abstract; Par. [0013]; Par. [0018]-[0019]; Par. [0025]-[0026]; Par. [0030]-[0031]; examples; claims.	1-16
A	US 6,110,653 A (HOLMES, S. J. et al.) 29 Aug. 2000 See the whole document.	1-16
X	EP 989 463 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 29 Mar. 2000 See abstract; Par. [0038]; Par. [0050]; Synthesis Example 6.	17
X	JP 2001-222112 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 17 Aug. 2001 See abstract; Par. [0041].	17

☐ 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 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
23 JUNE 2009 (23.06.2009)	**23 JUNE 2009 (23.06.2009)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer
SHIN, JIN SUP
Telephone No. 82-42-481-8290

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2008)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/081831

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

I. Claims 1-16 are directed to a method of forming a microelectronic structure.
II. Claim 17 is directed a compound as chromophore including naphthalene.

Sinch the abovementioned groups of claims do not share any of the technical features identified, a technically special relationship between the inventions does not exist.

1. ☐ As all required addtional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2008/081831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0117049 A1	24.05.2007	CN 1981240 A	13.06.2007
		EP 1743219 A2	17.01.2007
		JP 2007-536389	13.12.2007
		KR 10-2007-0012812	29.01.2007
		US 2005-0255410 A1	17.11.2005
		US 2007-0207406 A1	06.09.2007
		WO 2005-111719 A2	24.11.2005
		WO 2005-111719 A3	09.11.2006
US 6110653 A	29.08.2000	US 6319651 B1	20.11.2001
EP 0989463 A2	29.03.2000	DE 69906901 D1	22.05.2003
		EP 0989463 A3	13.09.2000
		EP 0989463 B1	16.04.2003
		JP 2000-098595 A	07.04.2000
		JP 3852889 B2	06.12.2006
		KR 10-2000-0023107	25.04.2000
		US 10-2002-0015909 A1	07.02.2002
		US 6399269 B2	04.06.2002
JP 2001-222112 A	17.08.2001	none	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｆ 120/30	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 120/30		
Ｃ０８Ｆ 16/12	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 16/12		
Ｃ０８Ｇ 83/00	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ 83/00		
Ｈ０１Ｌ 21/027	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｌ 21/30	５７４	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 メルカド ラミルーマルセロ エル.
アメリカ合衆国 ６５４０１ ミズーリ州 ローラ サンドストーン ドライブ １８２４
(72)発明者 ゲレロ ダグラス ジェイ.
アメリカ合衆国 ６５４０１ ミズーリ州 ローラ ブリーデン ドライブ １１１４５
(72)発明者 ミーダー ジム ディー.
アメリカ合衆国 ６３０２１ ミズーリ州 マンチェスター グレナディア レーン １１２６

Ｆターム(参考) 2H096 AA25 BA11 DA01 EA02 EA03 FA01 GA08 JA02 JA03 KA03
KA06
2H125 AF17P AF33P AL07 AM16P AM22P AN38P CA12 CB02 CB08 CC03
CC15 DA12
4J031 BA07 BA09 BB01 BB02 BD22
4J100 AL08P BA03P BA15P BC49P JA37
5F046 PA07