(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
2024年10月17日(17.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/214601 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/312 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/013678

(22) 国際出願日： 2024年4月2日(02.04.2024)

(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 2023-065122 2023年4月12日(12.04.2023) JP

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(**TOKYO ELECTRON LIMITED**) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP). 国立大学法人 鹿児島大学(**KAGOSHIMA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目２１番２４号 Kagoshima (JP).

(72) 発明者: 大和田 伸(**OOWADA, Shin**); 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 浅子 竜一(**ASAKO, Ryuichi**); 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 二井 晋(**NII, Susumu**); 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目２１番２４号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP). 小谷 涼太(**KOTANI, Ryota**); 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目２１番２４号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP).

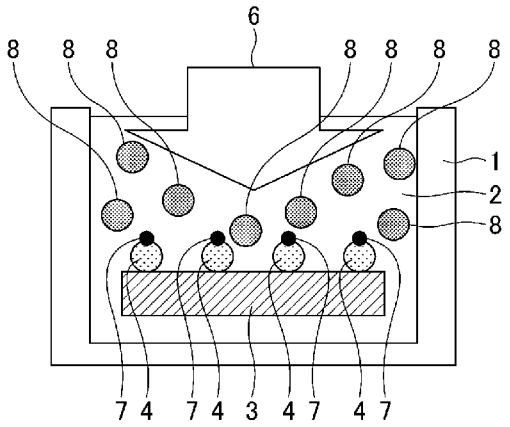
(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(**ITOH, Tadashige** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** FILM DEPOSITION METHOD

(54) 発明の名称： 成膜方法

[図3]



(57) **Abstract:** This film deposition method is for depositing a polymer film on a surface of a substrate in a solution. The method has: a step of immersing the substrate into a first solution containing a polymerization initiator; a step of bonding a polymerization initiation group to the surface of the substrate by applying ultrasonic waves to the first solution; a step of immersing the substrate having the polymerization initiation group bonded to the surface into a second solution containing a polymerizable monomer; and a step of growing the polymer on the surface of the substrate by a polymerization reaction of the polymerizable monomer, starting from the polymerization initiation group.

WO 2024/214601 A1

［続葉有］

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:成膜方法は、溶液中で基板の表面にポリマーの膜を形成する成膜方法であって、重合開始剤を含む第１溶液に基板を浸漬する工程と、前記第１溶液に超音波を付与して前記基板の表面に重合開始基を結合させる工程と、前記表面に前記重合開始基が結合した前記基板を、重合性モノマーを含む第２溶液に浸漬する工程と、前記基板の前記表面に、前記重合開始基を起点とした前記重合性モノマーの重合反応により前記ポリマーを成長させる工程と、を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 成膜方法

技術分野

[0001] 本開示は、成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１には、水素結合基および重合性ジアセチレン基を含む化合物を利用して、基材表面の部分上に自己組織化単分子層（ＳＡＭ：ｓｅｌｆ－ａｓｓｅｍｂｌｅｄ　ｍｏｎｏｌａｙｅｒｓ）を選択的に調製する技術が開示されている。また、特許文献２には、ＯＮＯＮ積層構造部のＳｉＮ膜をリセスエッチする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０２１－５２０６４０号公報

特許文献2：特開２０２２－９４９１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体製造において、特に凹凸のある基板表面に緻密な膜を形成する場合、原子層堆積法（ＡＬＤ：Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）が採用されているが、この原子層堆積法は、減圧環境下で複数の原料ガスを交互に入れることで行うプロセスであるため、工程数が多く環境負荷が大きい。

[0005] 本開示は、緻密な膜を形成する際の環境負荷を低減することができる成膜方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様に係る成膜方法は、溶液中で基板の表面にポリマーの膜を形成する成膜方法であって、重合開始剤を含む第１溶液に基板を浸漬する工程と、前記第１溶液に超音波を付与して前記基板の表面に重合開始基を結合

させる工程と、前記表面に前記重合開始基が結合した前記基板を、重合性モノマーを含む第２溶液に浸漬する工程と、前記基板の前記表面に、前記重合開始基を起点とした前記重合性モノマーの重合反応により前記ポリマーを成長させる工程と、を有する。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様によれば、緻密な膜を形成する際の環境負荷を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]成膜方法の一工程（第１浸漬工程）を示す図。

[図2]成膜方法の一工程（超音波付与工程）を示す図。

[図3]成膜方法の一工程（第２浸漬工程）を示す図。

[図4]成膜方法の一工程（重合工程）を示す図。

[図5]基板に薄膜が形成された状態を示すＳＥＭ画像。

[図6]基板に２層の薄膜が積層された状態を示すＳＥＭ画像。

[図7]水平方向に２種類の薄膜を積層した積層構造のイメージ図。

[図8]図７の一方の薄膜の積層構造を除去したイメージ図。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分については、同一の又は対応する符号を付して説明を省略する場合がある。

[0010] ＜基板処理方法＞

本開示の成膜方法は、溶液中で基板の表面にポリマーの膜を形成する成膜方法である。

[0011] 基板の材質は、特に限定されない。基板の材質としては、例えば、シリコン（Ｓｉ）、酸化ケイ素（SiO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）、ガラスエポキシ等が挙げられる。

[0012] 基板の形態は、特に限定されない。基板の形態としては、例えば、単結晶シリコン（Ｓｉ）からなるウェハが半導体デバイス製造工程で加工された基

板、シリコンの上にシリコン酸化膜（酸化ケイ素）および／またはシリコン窒化膜（窒化ケイ素）等の絶縁層が形成された基板、フラットパネルディスプレイ製造用のガラスエポキシ基板（ガラス基板）等が挙げられる。

[0013] また、基板の形態は、基板上にＳＯＣ膜（Silicon-on-Carbon）が形成されたもの、又は基板上に形成されたＳＯＣ膜上にさらにＳＯＧ膜（Silicon-on-Glass）が形成されたもの等でもよい。

[0014] ポリマーの膜は、モノマーの重合体で構成された薄膜を示す。ポリマーの膜は、単層または２層以上の積層体でもよい。本明細書において、薄膜とは、単層の膜厚が１μｍ以下の膜を示す。

[0015] 本開示の成膜方法は、重合開始剤を含む第１溶液に基板を浸漬する工程（以下、第１浸漬工程という）を有する。第１浸漬工程では、図１に示すように、反応容器１内で有機溶媒に重合開始剤４を溶解させた溶液２に基板３を浸漬する。ここで、重合開始剤４を溶解させた溶液２は、第１溶液の一例である。

[0016] 重合開始剤は、特に限定されないが、例えば、塩素置換アルキル基または臭素置換アルキル基を一方の末端に有し、他方の末端に重合開始基を有する有機化合物を使用することができる。このような有機化合物としては、塩素置換アルキル基または臭素置換アルキル基を末端に有するスルホニルクロリド化合物を使用することが好ましい。スルホニルクロリド化合物において、重合開始基は、－SO_2Clで表されるクロロスルホニル基である。

[0017] 重合開始剤がスルホニルクロリド化合物の場合、アルキル基に置換される塩素または臭素の数は、１個以上であればよい。また、塩素置換アルキル基または臭素置換アルキル基とクロロスルホニル基との間には、芳香族炭化水素や脂環式炭化水素などの環式有機化合物またはアルキル基、イミノ基、エーテル結合などの任意の有機基が存在していてもよい。

[0018] この場合のアルキル基は、炭素数が１～３が好ましく、より好ましくは１であり、分岐していてもよい。また、イミノ基を有する場合の一例としては、Ｎ－（２－ｃｈｌｏｒｏｅｔｈｙｌ）ｓｕｌｆａｍｏｙｌ　ｃｈｌｏｒｉ

ｄｅ等が挙げられる。さらに、エーテル結合の場合の一例としては、Ｃｈｌｏｒｏｍｅｔｈｏｘｙｓｕｌｆｏｎｙｌ　Ｃｈｌｏｒｉｄｅ等が挙げられる。

[0019] このようなスルホニルクロリド化合物としては、例えば、トリクロロメタンスルホニルクロリド、トリブロモメタンスルホニルクロリド、トリクロロメチルフェニルスルホニルクロリドなどのスルホニルクロリド化合物が挙げられる。これらの中でも、トリクロロメタンスルホニルクロリドを使用することが好ましい。これらは１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0020] 第１溶液は、有機溶媒に重合開始剤を溶解させた溶液である。有機溶媒は、特に限定されないが、後述する超音波を照射したときに発生するラジカル種を失活させる観点から、非プロトン系有機溶媒であることが好ましい。このような非プロトン系有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、キシレン、トルエン、ベンゼンなどが挙げられる。この中でも、テトラヒドロフランを使用することが好ましい。

[0021] 第１溶液における重合開始剤の濃度は、有機溶媒に対して重合開始剤が０．１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下であることがより好ましく、さらに好ましくは１質量％以上５質量％以下である。

[0022] 本開示の成膜方法では、基板がシリコンおよび／または酸化ケイ素の場合、基板を第１溶液に浸漬する前に予め基板をオゾン処理してもよい。

[0023] 具体的には、基板３の材質がシリコンまたは酸化ケイ素である場合は、第１浸漬工程で溶液２に浸漬する前の前処理として基板３をオゾン（O_3）雰囲気に晒す。これにより、基板３の表面に水酸基等の極性基が結合した状態となり、この状態で第１浸漬工程を実施すると、クロロスルホニル基等の重合開始基４が、水酸基等の極性基が結合した基板３の表面に結合しやすくなる。

[0024] 本開示の成膜方法は、第１溶液に超音波を付与して基板の表面に重合開始

基を結合させる工程（以下、超音波付与工程という）を有する。超音波付与工程では、図２に示すように、反応容器１内で重合開始剤を溶解させた溶液２に基板３を浸漬させた状態で、溶液２に超音波５を照射すると、基板３の表面に重合開始基４が結合する。

[0025] 本明細書において、超音波は、可聴域を超えた周波数（１６ｋＨｚ以上３０００ｋＨｚ以下）の音波を示す。また、超音波は、指向性が高く、広がりにくいため、液体中では減衰しにくい。さらに、超音波は、キャビテーション（液中での気泡生成と圧壊）により、液体中で局所的な高温、高圧場を形成し、ミクロ流動を生じさせる性質を有する。

[0026] なお、基板３の表面には複雑な凹凸パターンが形成されていることがある。この場合においても、超音波５が溶液２中を伝わって凹凸部に到達しキャビテーションを生じる。結果として、基板３の表面に凹凸が形成されている場合でも、凹凸のある場所に均一な成膜を行うことができる。

[0027] 超音波を照射する条件は、特に限定されないが、例えば、周波数が１６～３０００ｋＨｚ、出力が５０～６００Wの超音波を１０～９０分照射することが好ましい。

[0028] 重合開始基は、重合開始剤に由来する重合開始基である。例えば、重合開始剤がスルホニルクロリド化合物の場合、重合開始基は、上述のクロロスルホニル基である。

[0029] 重合開始基は、所定の極性基を持つ基板の表面に選択的に結合するものであることが好ましい。例えば、基板の表面に、水酸基等の極性基を持つ領域（極性領域）と、極性基を持たない領域（非極性領域）を予め設けることで、重合開始基を基板の表面の極性領域のみに結合させることができる。

[0030] 重合開始剤がスルホニルクロリド化合物の場合、重合開始基であるクロロスルホニル基は、水酸基と反応性が高いため、水酸基が結合した基板の表面に選択的に結合させることができる。

[0031] 本開示の成膜方法は、表面に重合開始基が結合した基板を、重合性モノマーを含む第２溶液に浸漬する工程（以下、第２浸漬工程という）を有する。

第２浸漬工程では、図３に示すように、基板３の表面に重合開始基４が結合した状態で、反応容器１内で有機溶媒に重合性モノマー８を溶解させた溶液２に基板３を浸漬する。ここで、重合性モノマー８を溶解させた溶液２は、第２溶液の一例である。

[0032] なお、第２溶液は、超音波付与工程後の反応容器１内で調製し、超音波付与工程後の基板３を反応容器１内で第２溶液に浸漬してもよいし、反応容器１とは別の反応容器で第２溶液を調製し、超音波付与工程後の基板３を該別の反応容器内で第２溶液に浸漬してもよい。

[0033] 重合性モノマーは、特に限定されないが、例えば、１分子中に１つ以上の炭素不飽和二重結合を有するラジカル重合性モノマーを使用することができる。

[0034] １分子中に１つ以上の炭素不飽和二重結合を有する単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、塩化ビニル、メチルメタクリレート、ジシクロペンタジエンジメタクリレート、ジシクロペンタジエンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、及び無水メタクリル酸等が挙げられる。これらの中でもエチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

[0035] 第２溶液における重合性モノマーの濃度は、有機溶媒に対して重合性モノマーが０．１体積％以上４０体積％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５体積％以上２０体積％以下、さらに好ましくは１質量％以上１０質量％以下である。

[0036] また、第２浸漬工程では、重合開始基が結合する基板の表面にラジカル活性種を発生させてもよい。具体的には、図３に示すように、反応容器１内で重合性モノマー８を溶解させた溶液２に基板３を浸漬した状態で、基板３に

ＵＶ等を照射することにより、重合開始基４が結合する基板３の表面にラジカル７が発生し、重合開始基４がラジカル活性種になる。

[0037] 本開示の成膜方法は、基板の表面に、重合開始基を起点とした重合性モノマーの重合反応によりポリマーを成長させる工程（重合工程）を有する。重合工程では、図４に示すように、反応容器１内で重合性モノマーを溶解させた溶液２に、表面に重合開始基４が結合した基板３を浸漬させた状態で、重合性モノマーの重合反応が起こり、重合開始基４を起点として基板３の表面に重合性モノマー８が結合した状態で、基板３の表面でポリマー（重合性モノマー８の重合体）が成長する。

[0038] 重合反応の条件は、特に限定されないが、重合時間は、例えば、３分以上５時間以下であり、好ましくは１０分以上３時間以下、より好ましくは３０分以上２時間以下である。また、重合温度は、例えば、３℃以上８０℃以下であり、好ましくは５℃以上６０℃以下、より好ましくは１０℃以上４０℃以下である。また、重合反応時は第２溶液を撹拌してもよいし、上述の超音波を照射してもよい。

[0039] 重合反応の種類は、特に限定されないが、リビングラジカル重合反応であることが好ましい。リビングラジカル重合反応とは、連鎖移動反応や停止反応などポリマーの末端を失活させる副反応を伴わない反応である。重合反応がリビングラジカル重合反応であると、長さのそろったポリマーが得られ、またそのポリマーの末端に再度ポリマーを修飾することが可能であり、重合度が制御しやすい、シャープな分子量分布が得られる。

[0040] 重合工程において、リビングラジカル重合反応を行うには、上述のように、第２浸漬工程で重合開始基４をラジカル活性種にすることが好ましい。また、重合工程において、基板３にＵＶ等を照射することにより、リビングラジカル重合反応を行うことができる。

[0041] 本開示の成膜方法では、上述のように、第１溶液に超音波を付与して重合開始基を結合させた基板の表面に、重合性モノマーの重合反応によりポリマーを成長させることで、低エネルギーで、工程数が少ない半導体製造プロセ

スを提供することができる。そのため、本開示の成膜方法は、ＡＬＤのような減圧環境下でなくても実施可能であり、少ない工程数で緻密な膜を形成できるので、環境負荷の低減に寄与する。

[0042] また、重合性モノマーが低分子量のモノマーであっても、数十ｎｍ程度の寸法の溝や穴の形状を有する微細なパターンの表面あるいは内部への成膜が可能である。なお、重合性の低分子量のモノマーとは、重合度が１００程度になっても成膜時の膜厚が数十ｎｍに満たない大きさの分子を示す。さらに、低分子量のモノマーを重合させることで、等方性で緻密な膜を形成することができるため、高品質な成膜が可能である。

[0043] 具体的には、超音波付与工程により、基板３の側面９に、重合開始基４を結合させることができ、重合工程により、重合開始基４を起点に水平方向に重合性モノマー８の重合体（異種のポリマー８１、８２）の膜を形成することができる（図７参照）。また、異種のポリマー８１、８２の膜は、いずれもナノスケールの微細な薄膜となり得る。

[0044] さらに、ポリマー８１はプラズマ（例えば、酸素プラズマ）によって分解され、ポリマー８２はプラズマで分解されないように、重合性モノマーを選択することで、基板３にプラズマを照射すると、ポリマー８１の膜が除去され、ポリマー８２の膜が残る（図８参照）。これにより、基板３に側面９と残存するポリマー８２との間にナノスケールの微小なスペースを持つ薄膜を形成することができる。

実施例

[0045] 以下、本開示の成膜方法について、さらに実施例を用いて説明する。

[0046] ［実施例１］

容量５０ｍＬのバイアル瓶に、有機溶媒としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）約４０ｍＬと、重合開始剤としてトリクロロメタンスルホニルクロリド１ｇを入れて攪拌し、有機溶媒に重合開始剤が溶解する溶液（第１溶液）を調製した。

[0047] バイアル瓶に、シリコン（Ｓｉ）基板を入れ、水１．５Ｌを入れた超音波

照射装置内にバイアル瓶をセットして、窒素雰囲気下で、周波数４３０ｋＨｚ、出力８０Ｗ、照射時間３０分の条件で、バイアル瓶に超音波を照射した。

[0048] 超音波の照射後のバイアル瓶内に、重合性モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート２ｍＬを入れ（第２溶液）、４５分間静置（重合反応）した後、バイアル瓶から取り出した基板をＴＨＦで洗浄し乾燥させた。

[0049] 乾燥後の基板の断面を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ：Scanning Electron Microscope）で観察した。その結果、実施例１では、基板表面に緻密な薄膜が形成されていることを確認した。

[0050] ［実施例２］

シリコン（Ｓｉ）基板を酸化ケイ素（SiO_2）基板に替えた以外は、実施例１と同様に操作し、観察した。その結果、実施例２では、基板表面に緻密な薄膜が形成されていることを確認した。

[0051] ［実施例３］

シリコン（Ｓｉ）基板を、バイアル瓶に入れる前に予めオゾン（O_3）ガスに晒した（オゾン処理した）以外は、実施例１と同様に操作し、観察した。その結果、実施例３では、基板表面に緻密な薄膜が形成されていることを確認した。

[0052] ［実施例４］

酸化ケイ素（SiO_2）基板を、バイアル瓶に入れる前に予めオゾンガスに晒した（オゾン処理）以外は、実施例２と同様に操作し、観察した。その結果、実施例４では、基板表面に緻密な薄膜が形成されていることを確認した（図５参照）。

[0053] ［実施例５］

重合反応後、さらに重合性モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート２ｍＬを入れ、４５分間静置（重合反応）した以外は、実施例４と同様に操作し、観察した。その結果、実施例５では、基板表面に緻密な薄膜が積層されていることを確認した（図６参照）。

[0054] 実施例１～５より、第１溶液に超音波を付与して重合開始基を結合させた基板の表面に、重合性モノマーの重合反応によりポリマーを成長させることで、基板の表面に緻密な薄膜を形成できることが分かった（図５参照）。また、実施例５では、重合性モノマーの重合反応を繰り返すことで、基板表面に複数の緻密な薄膜を積層できることが分かった（図６参照）。

[0055] 以上に開示された実施形態は、例えば、以下の態様を含む。

[0056] （付記１）

溶液中で基板の表面にポリマーの膜を形成する成膜方法であって、

重合開始剤を含む第１溶液に基板を浸漬する工程と、

前記第１溶液に超音波を付与して前記基板の表面に重合開始基を結合させる工程と、

前記表面に前記重合開始基が結合した前記基板を、重合性モノマーを含む第２溶液に浸漬する工程と、

前記基板の前記表面に、前記重合開始基を起点とした前記重合性モノマーの重合反応により前記ポリマーを成長させる工程と、を有する、

成膜方法。

[0057] （付記２）

前記重合開始基は、所定の極性基を持つ基板の表面に選択的に結合する、

付記１に記載の成膜方法。

[0058] （付記３）

前記重合反応は、リビングラジカル重合反応である、

付記１または２に記載の成膜方法。

[0059] （付記４）

前記重合開始基が結合する前記基板の前記表面にラジカル活性種を発生させる、

付記１乃至３のいずれか一項に記載の成膜方法。

[0060] （付記５）

前記基板は、シリコンまたは酸化ケイ素であり、

前記基板を前記第１溶液に浸漬する前に予め前記基板をオゾン処理する、付記１乃至４のいずれか１項に記載の成膜方法。

[0061] （付記６）

前記基板の前記表面には凹凸が形成されている、付記１乃至５のいずれか１項に記載の成膜方法。

[0062] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示はこれらの実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された開示の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0063] 本出願は、２０２３年４月１２日に出願された日本国特許出願２０２３－０６５１２２号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

符号の説明

[0064] １　反応容器

２　溶液

３　基板

４　重合開始剤（重合開始基）

５　超音波

６　ＵＶ

７　ラジカル

８　重合性モノマー

８１　ポリマー

８２　ポリマー

９　側面

請求の範囲

[請求項1] 溶液中で基板の表面にポリマーの膜を形成する成膜方法であって、

重合開始剤を含む第１溶液に基板を浸漬する工程と、

前記第１溶液に超音波を付与して前記基板の表面に重合開始基を結合させる工程と、

前記表面に前記重合開始基が結合した前記基板を、重合性モノマーを含む第２溶液に浸漬する工程と、

前記基板の前記表面に、前記重合開始基を起点とした前記重合性モノマーの重合反応により前記ポリマーを成長させる工程と、を有する、

成膜方法。

[請求項2] 前記重合開始基は、所定の極性基を持つ基板の表面に選択的に結合する、

請求項１に記載の成膜方法。

[請求項3] 前記重合反応は、リビングラジカル重合反応である、

請求項１に記載の成膜方法。

[請求項4] 前記重合開始基が結合する前記基板の前記表面にラジカル活性種を発生させる、

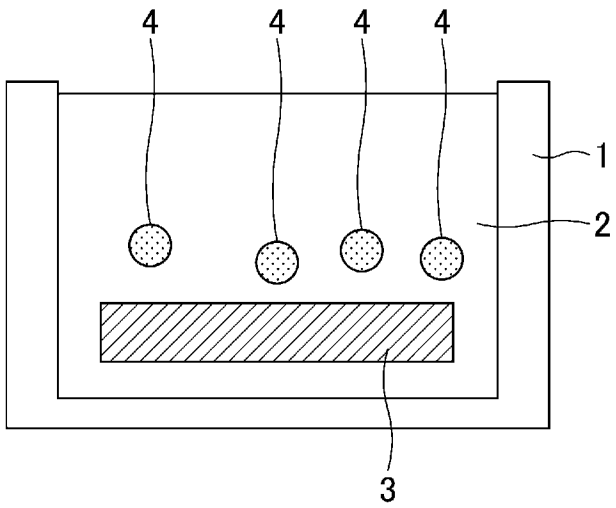
請求項１に記載の成膜方法。

[請求項5] 前記基板は、シリコンまたは酸化ケイ素であり、

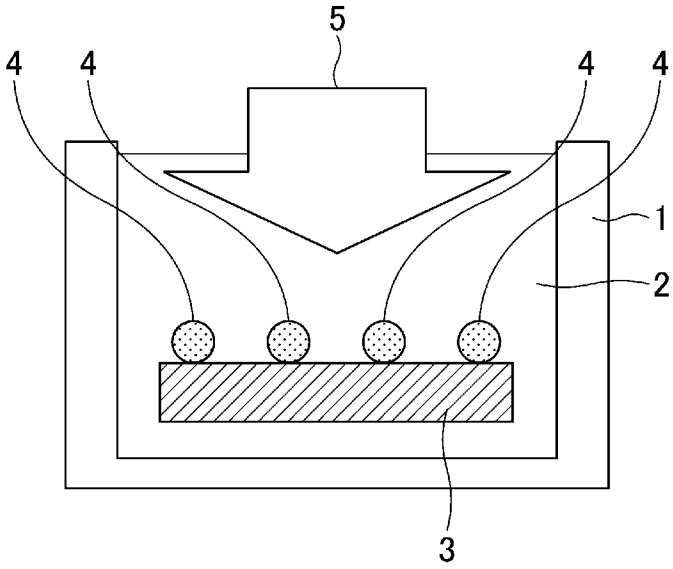
前記基板を前記第１溶液に浸漬する前に予め前記基板をオゾン処理する、請求項１に記載の成膜方法。

[請求項6] 前記基板の前記表面には凹凸が形成されている、請求項１乃至５のいずれか１項に記載の成膜方法。

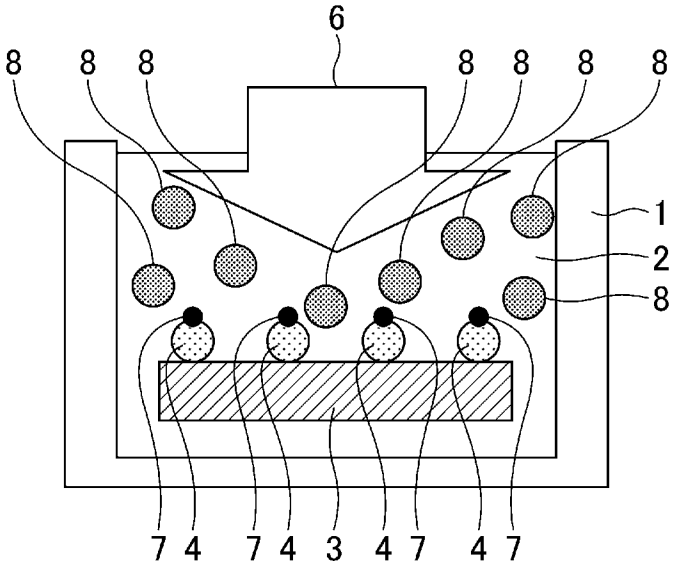
[図1]



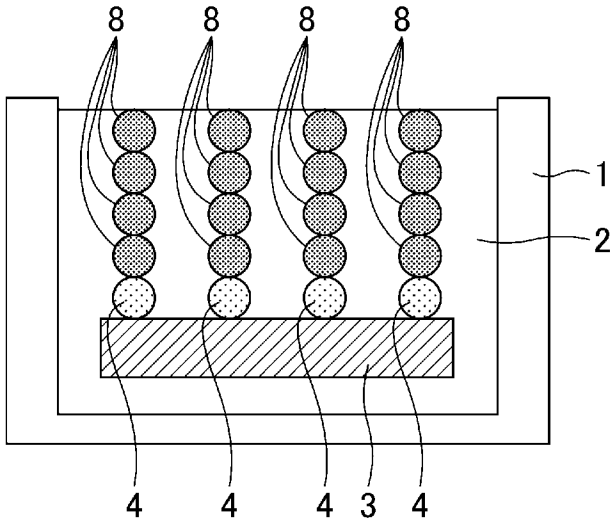
[図2]



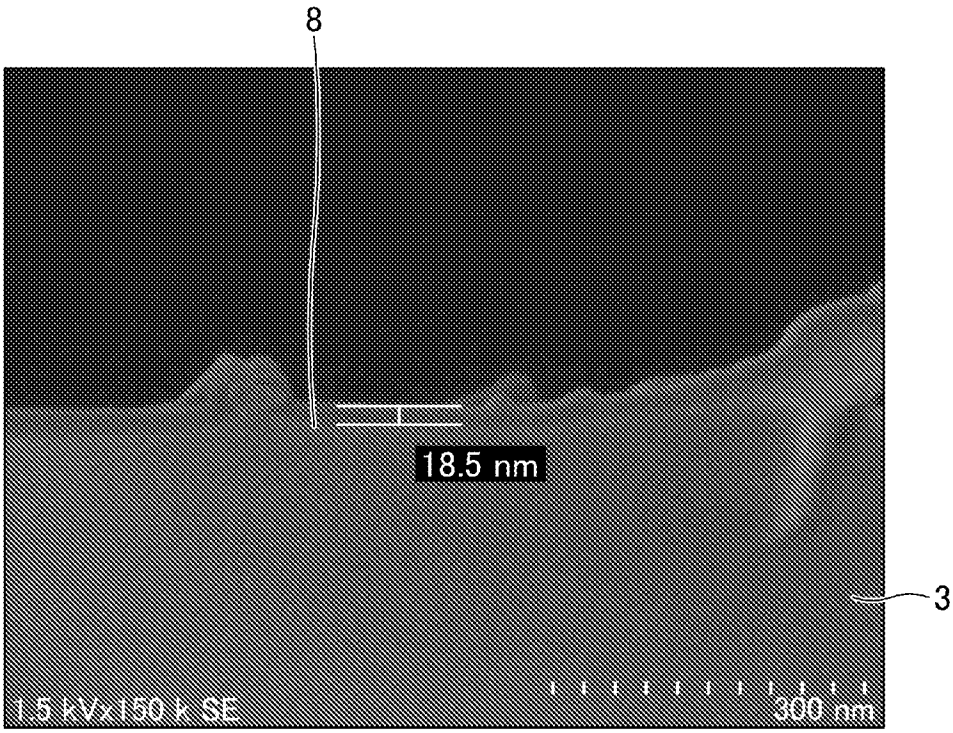
[図3]



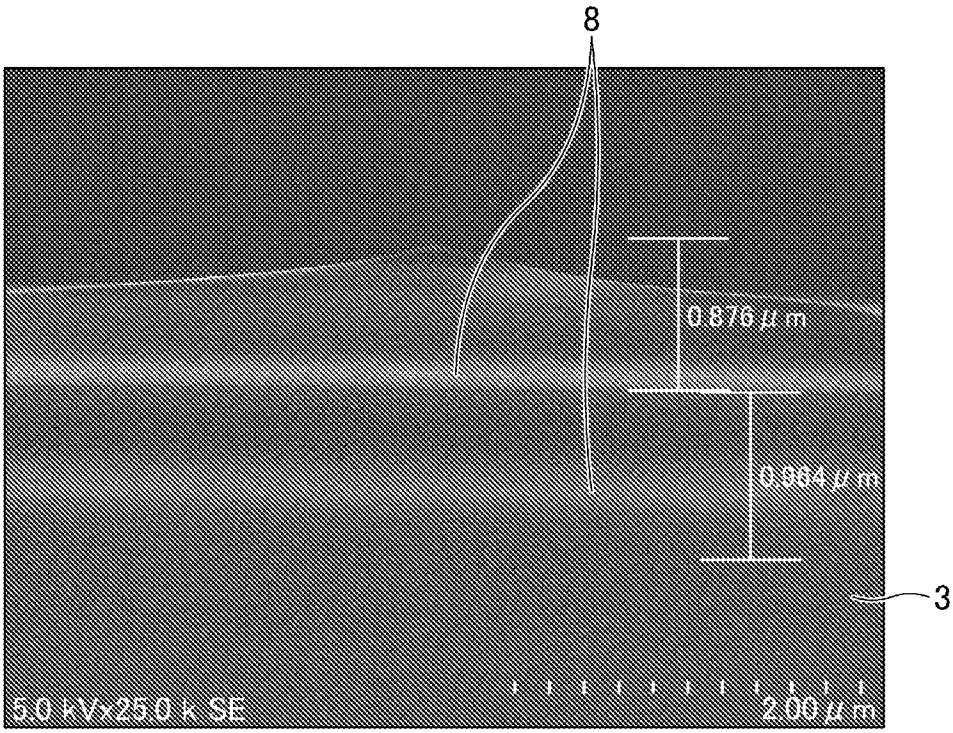
[図4]



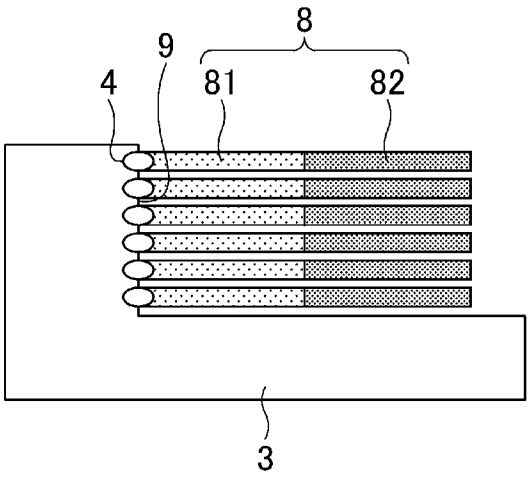
[図5]


8
18.5 nm
3
1.5 kV×150 k SE
300 nm

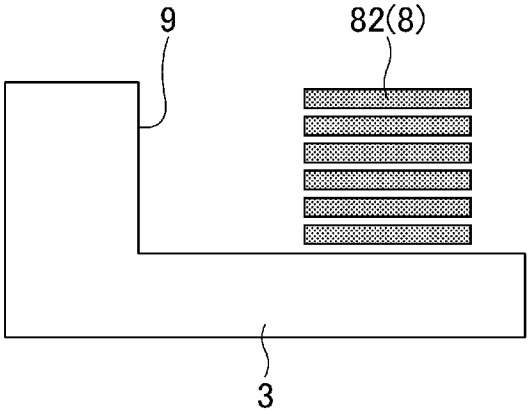
[図6]


8
0.876 μm
0.984 μm
3
5.0 kV×25.0 k SE
2.00 μm

[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/013678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/312(2006.01)i
FI: H01L21/312 A

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)

H01L21/312

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/225693 A1 (INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY JAPAN) 13 December 2018 (2018-12-13) paragraphs [0012], [0013], [0035]-[0040], [0071]-[0073], [0086]-[0088], fig. 1	1-6
Y	JP 2010-168468 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraphs [0022]-[0025], [0031]-[0047], [0050]-[0053], [0085]	1-6
Y	JP 2018-001087 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 11 January 2018 (2018-01-11) paragraph [0036]	5
A	JP 2008-104909 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 May 2008 (2008-05-08) entire text	1–6

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
04 June 2024	**18 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/013678

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/225693 A1	13 December 2018	DE 112018002879 T5	
JP 2010-168468 A	05 August 2010	(Family: none)	
JP 2018-001087 A	11 January 2018	(Family: none)	
JP 2008-104909 A	08 May 2008	US 2010/0323174 A1 entire text WO 2008/050631 A1 EP 2087942 A1 KR 10-2009-0079913 A CN 101547751 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/013678

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/312(2006.01)i
FI: H01L21/312 A

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））

H01L21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2018/225693 A1 (独立行政法人国立高等専門学校機構) 13.12.2018 (2018-12-13) 段落[0012]-[0013], [0035]-[0040], [0071]-[0073], [0086]-[0088], 図1	1-6
Y	JP 2010-168468 A (日揮触媒化成株式会社) 05.08.2010 (2010-08-05) 段落[0022]-[0025], [0031]-[0047], [0050]-[0053], [0085]	1-6
Y	JP 2018-001087 A (関西ペイント株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11) 段落[0036]	5
A	JP 2008-104909 A (富士フイルム株式会社) 08.05.2008 (2008-05-08) 全文	1-6

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
04.06.2024	18.06.2024

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）
長谷川　直也 50 4549

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

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/JP2024/013678

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/225693 A1	13.12.2018	DE 112018002879 T5	
JP 2010-168468 A	05.08.2010	（ファミリーなし）	
JP 2018-001087 A	11.01.2018	（ファミリーなし）	
JP 2008-104909 A	08.05.2008	US 2010/0323174 A1 全文 WO 2008/050631 A1 EP 2087942 A1 KR 10-2009-0079913 A CN 101547751 A	