

(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
2020年5月7日(07.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/090950 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/22 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08G 65/28 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/042708

(22) 国際出願日: 2019年10月31日(31.10.2019)

(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 2018-206860 2018年11月1日(01.11.2018) 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: 遠藤 貴文(ENDO Takafumi); 〒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). 西田 登喜雄(NISHITA Tokio); 〒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

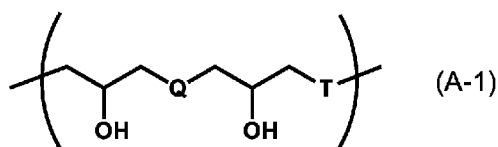
内 Toyama (JP). 水落 龍太(MIZUOCHI Ryuta); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CHEMICAL-RESISTANT PROTECTIVE FILM FORMING COMPOSITION WHICH CONTAINS POLYMERIZATION PRODUCT OF ARYLENE COMPOUND HAVING GLYCIDYL GROUP

(54) 発明の名称: グリシジル基を有するアリーレン化合物との重合生成物を含む薬液耐性保護膜形成組成物



(57) Abstract: The present invention provides: a protective film forming composition which is capable of forming a flat film that has good mask (protection) function against a wet etching liquid during processing of a semiconductor substrate, high dry etching rate and good coverage of a substrate with level difference, while having small film thickness difference after embedding; a protective film which is produced using this composition; a substrate with a resist pattern; and a method for producing a semiconductor device. A composition for forming a protective film against a wet etching liquid for semiconductors, which contains a solvent and a ring-opened polymer (C) that is obtained by reaction between a diepoxy compound (A) and a bi- or higher functional proton-generating compound (B). It is preferable that the ring-opened polymer (C) is represented by a unit structure of formula (A-1). (In formula (A-1), Q represents a divalent organic group which is generated by ring-opening polymerization of the diepoxy compound (A); and T represents a divalent organic group which is derived from the bi- or higher functional proton-generating compound (B)).

(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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：半導体基板加工時にウェットエッチング液に対する良好なマスク（保護）機能、高ドライエッチング速度を有し、さらに段差基板に対しても被覆性が良好で、埋め込み後の膜厚差が小さく、平坦な膜を形成し得る保護膜形成組成物及び該組成物を用いて製造した保護膜、レジストパターン付き基板及び半導体装置の製造方法を提供すること。ジエポキシ化合物（A）と2官能以上のプロトン発生化合物（B）との反応によって得られる開環重合物（C）と、溶剤とを含む、半導体用ウェットエッチング液に対する保護膜形成組成物。前記開環重合物（C）が、下記式（A-1）の単位構造で表されることが好ましい。（式（A-1）中、Qはジエポキシ化合物（A）の開環重合によって生じる2価の有機基を表し、Tは2官能以上のプロトン発生化合物（B）に由来する2価の有機基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

グリシジル基を有するアリーレン化合物との重合生成物を含む薬液耐性保護膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造におけるリソグラフィープロセスにおいて、特に半導体用ウエットエッチング液に対する耐性に優れた保護膜を形成するための組成物に関する。また、前記保護膜を適用したレジストパターン付き基板の製造方法、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造において、基板とその上に形成されるレジスト膜との間にレジスト下層膜を設け、所望の形状のレジストパターンを形成するリソグラフィープロセスは広く知られている。レジストパターンを形成した後に基板の加工を行うが、その工程としてはドライエッチングが主に用いられるが、基板種によってはウエットエッチングが用いられる場合がある。特許文献1には、カルボキシ基及び／又はヒドロキシ基を含む特定の化合物を含む、過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018／052130号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] レジスト下層膜をエッチングマスクとして用い、下地基板の加工をウェットエッチングで行う場合、レジスト下層膜には下地基板加工時にウェットエッチング液に対する良好なマスク機能（すなわち、マスクされている部分は基板を保護できる）が求められている。

このような場合、該レジスト下層膜は基板に対する保護膜として用いられることになる。さらに、ウェットエッチング後に不要な該保護膜をドライエッチングで除去する場合、該保護膜は下地基板にダメージが生じないように、ドライエッチングで速やかに除去できるようなエッチング速度の速い（高エッチングレート）保護膜が求められている。

さらには、いわゆる段差基板に対しても被覆性が良好で、埋め込み後の膜厚差が小さく、平坦な膜を形成し得る保護膜形成組成物も求められている。

従来、ウェットエッチング薬液の一種であるSC-1（アンモニア－過酸化水素溶液）に対する耐性を発現させるためには、低分子化合物（例えばガリック酸）を添加剤として適用する手法が用いられていたが、上記の課題を解決するには限界があった。

本発明の目的は、上記の課題を解決することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は以下を包含する。

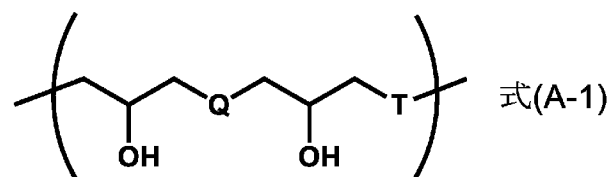
[1]

ジエポキシ化合物（A）と2官能以上のプロトン発生化合物（B）との反応によって得られる開環重合物（C）と、溶剤とを含む、半導体用ウェットエッチング液に対する保護膜形成組成物。

[2]

前記開環重合物（C）が、下記式（A-1）の単位構造で表される、[1]に記載の保護膜形成組成物。

[化1]



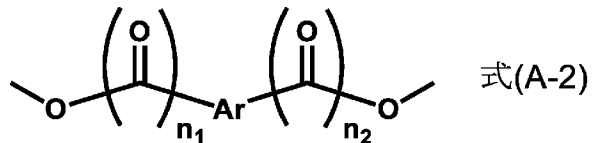
（式（A-1）中、Qはジエポキシ化合物（A）の開環重合によって生じる2価の有機基を表し、Tは2官能以上のプロトン発生化合物（B）に由来す

る 2 価の有機基を表す。)

[3]

前記式 (A - 1) 中、 Q が下記式 (A - 2) で表される、 [2] に記載の保護膜形成組成物。

[化 2]

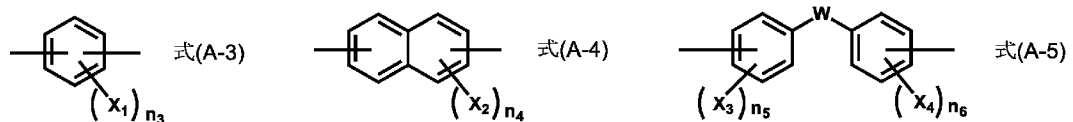


(式 (A - 2) 中、 A r は 2 価のアリーレン基を表し、 n ₁ 及び n ₂ は各々独立に 0 または 1 の整数を表す。)

[4]

前記式 (A - 2) 中の A r が、下記式 (A - 3) 、下記式 (A - 4) 及び下記式 (A - 5) のいずれかで表される、 [3] に記載の保護膜形成組成物。

[化 3]

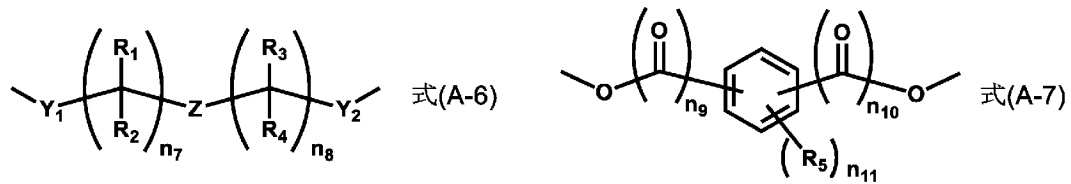


(式 (A - 3) ~ 式 (A - 5) 中、 X ₁、 X ₂、 X ₃ 及び X ₄ は各々独立に炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、 - W - は直接結合、 - C H ₂ -、 - C (C H ₃) ₂ -、 - C (C F ₃) ₂ -、 - C O -、 - O -、 - S - 又は - S O ₂ - のいずれかを表す。 n ₃、 n ₅ 及び n ₆ は各々独立に 0 乃至 4 の整数を表し、 n ₄ は 0 乃至 6 の整数を表す。)

[5]

前記式 (A - 1) 中、 T が下記式 (A - 6) 又は下記式 (A - 7) で表される、 [2] に記載の保護膜形成組成物。

[化4]

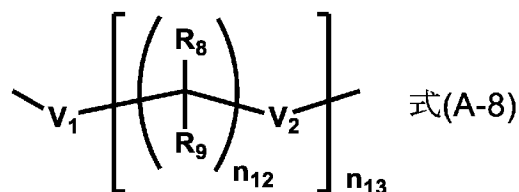


(式(A-6)又は式(A-7)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々独立に水素原子、置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、水酸基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 と R_4 が互いに結合して環を形成してもよい。 $-Y_1-$ 及び $-Y_2-$ は各々独立に $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-COO-$ を表す。 Z は直接結合又は2価の有機基を表す。 n_7 及び n_8 は各々独立に0乃至5の整数を表し、 n_9 及び n_{10} は各々独立に0又は1の整数を表し、 n_{11} は0乃至4の整数を表す。)

[6]

前記式(A-6)中、 Z で表される2価の有機基が、下記式(A-8)で表される、[5]に記載の保護膜形成組成物。

[化5]



(式(A-8)中、 $-V_1-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。 $-V_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 R_8 及び R_9 はそれぞれ水素原子、置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、水酸基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。 n_{12} は1乃至3の整数を表し、 n_{13} は0乃至2の整数を表す。)

[7]

前記式（A－2）中、 A_r が前記式（A－3）で表される、〔4〕に記載の保護膜形成組成物。

〔8〕

前記式（A－3）の n_3 が0である、〔7〕に記載の保護膜形成組成物。

〔9〕

前記式（A－1）中、 $-T-$ が前記式（A－6）で表される、〔5〕に記載の保護膜形成組成物。

〔10〕

前記式（A－6）の $-Y_1-$ 及び $-Y_2-$ が、 $-COO-$ である、〔9〕に記載の保護膜形成組成物。

〔11〕

架橋酸触媒をさらに含む、〔1〕乃至〔10〕のいずれか1に記載の保護膜形成組成物。

〔12〕

架橋剤をさらに含む、〔1〕乃至〔11〕のいずれか1に記載の保護膜形成組成物。

〔13〕

界面活性剤をさらに含む、〔1〕乃至〔12〕のいずれか1に記載の保護膜形成組成物。

〔14〕

〔1〕から〔13〕のいずれか1に記載の保護膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とする保護膜。

〔15〕

〔1〕から〔13〕のいずれか1項に記載の保護膜組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜としての保護膜を形成する工程、該保護膜上にレジスト膜を形成し、次いで露光、現像してレジストパターンを形成する工程を含み、半導体の製造に用いることを特徴とするレジストパターン付き基板の製造方法。

[1 6]

表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に、[1] 乃至 [1 3] のいずれか 1 項に記載の保護膜形成組成物を用いて保護膜を形成し、前記保護膜上にレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記保護膜をドライエッチングし前記無機膜又は前記半導体基板の表面を露出させ、ドライエッチング後の前記保護膜をマスクとして、半導体用ウェットエッチング液を用いて前記無機膜又は前記半導体基板をウェットエッチング及び洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明の保護膜形成組成物は、下地基板加工時にウェットエッチング液に対する良好なマスク機能を有し、さらに高ドライエッチング速度及び段差基板の平坦化性に優れるため、半導体基板の微細加工を容易に行うことができる。

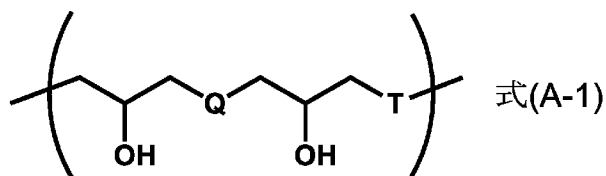
発明を実施するための形態

[0007] <保護膜形成組成物>

本願の保護膜形成組成物は、ジエポキシ化合物（A）と 2 官能以上のプロトン発生化合物（B）との反応によって得られる開環重合物（C）を含む。

[0008] ジエポキシ化合物（A）と 2 官能以上のプロトン発生化合物（B）を例えば実施例記載の自体公知の方法によって反応させた結果物としての開環重合物（C）は、下記の単位構造を有することが好ましい。

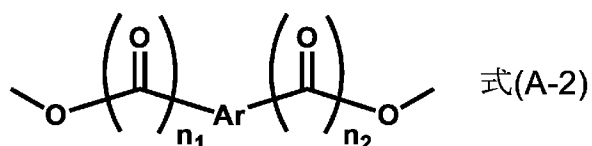
[化6]



（式（A－1）中、Qはジエポキシ化合物（A）の開環重合によって生じる 2 価の有機基を表し、Tは 2 官能以上のプロトン発生化合物（B）に由来する 2 価の有機基を表す。）

[0009] 前記式 (A-1) 中、Q が下記式 (A-2) で表されることが好ましい。

[化7]



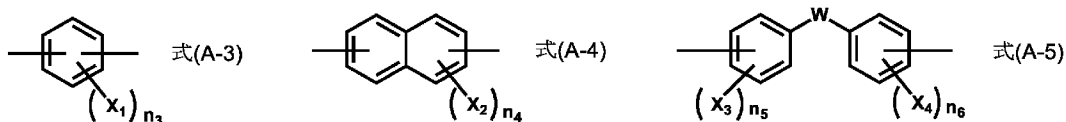
(式 (A-2) 中、Ar は 2 価のアリーレン基を表し、 n_1 及び n_2 は各々独立に 0 または 1 の整数を表す。)

[0010] 上記 Ar は、例えば炭素原子数 6 乃至 40 のアリーレン基が挙げられる。

具体例としてはフェニレン基、*o*-メチルフェニレン基、*m*-メチルフェニレン基、*p*-メチルフェニレン基、*o*-クロルフェニレン基、*m*-クロルフェニレン基、*p*-クロルフェニレン基、*o*-フルオロフェニレン基、*p*-フルオロフェニレン基、*o*-メトキシフェニレン基、*p*-メトキシフェニレン基、*p*-ニトロフェニレン基、*p*-シアノフェニレン基、 α -ナフチレン基、 β -ナフチレン基、*o*-ビフェニリレン基、*m*-ビフェニリレン基、*p*-ビフェニリレン基、1-アントリレン基、2-アントリレン基、9-アントリレン基、1-フェナントリレン基、2-フェナントリレン基、3-フェナントリレン基、4-フェナントリレン基及び 9-フェナントリレン基が挙げられる。上記炭素原子数 6 乃至 40 のアリーレン基が有する水素原子の一部または全部が、置換基で置換されていてもよい。

[0011] 又は、上記 Ar が下記式 (A-3)、下記式 (A-4) 及び下記式 (A-5) のいずれかで表されることが好ましい。

[化8]



(式 (A-3) ~ 式 (A-5) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は各々独立に炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、 $-W-$ は直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ のいずれかを表す。 n_3 、 n_5 及び n_6 は各々独立に 0 乃至 4 の整数を表し、 n_4

は0乃至6の整数を表す。)

[0012] 上記A_rが、式(A-3)～式(A-5)中、式(A-3)で表されることが好ましい。

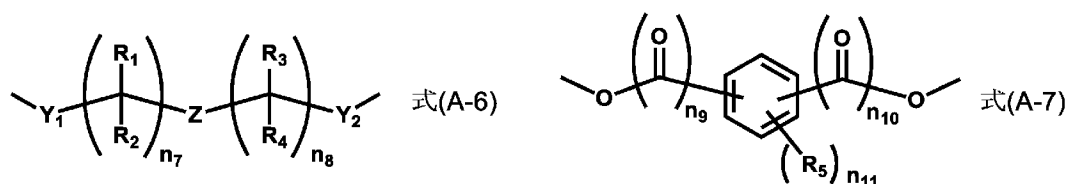
[0013] n₃は0であることが好ましい。

[0014] 上記炭素原子数1乃至6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基

、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0015] 前記式(A-1)中、Tが下記式(A-6)又は下記式(A-7)で表されることが好ましい。

[化9]



(式(A-6)又は式(A-7)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々独立に水素原子、置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、水酸基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 と R_4 が互いに結合して環を形成してもよい。 Y_1 及び Y_2 は各々独立に $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-COO-$ を表す。 Z は直接結合又は2価の有機基を表すが、好ましい2価の有機基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。 n_7 及び n_8 は各々独立に0乃至5の整数を表し、 n_9 及び n_{10} は各々独立に0又は1の整数を表し、 n_{11} は0乃至4の整数を表す。)

[0016] 炭素原子数1乃至6のアルキル基は上記のアルキル基が挙げられる。

[0017] 上記置換されていてもよいとは、上記アルキル基の一部又は全部の水素原子が、例えば、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチレンジオキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、アミノ基又は炭素

原子数 1 乃至 9 のアルコキシ基で置換されていてもよいことを言う。

[0018] 上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0019] 上記炭素原子数 2 乃至 6 のアルケニル基としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、

1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基及び3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

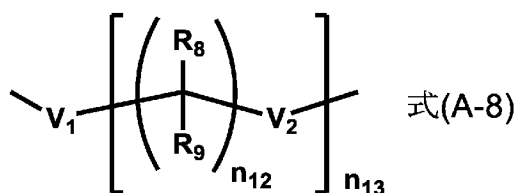
[0020] 上記炭素原子数1乃至6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポ

キシ基、 n -ヘキシルオキシ基、1-メチル- n -ペンチルオキシ基、2-メチル- n -ペンチルオキシ基、3-メチル- n -ペンチルオキシ基、4-メチル- n -ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル- n -ブトキシ基、1, 2-ジメチル- n -ブトキシ基、1, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、2, 2-ジメチル- n -ブトキシ基、2, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、3, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、1-エチル- n -ブトキシ基、2-エチル- n -ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル- n -プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル- n -プロポキシ基、1-エチル-1-メチル- n -プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル- n -プロポキシ基等が挙げられる。

[0021] R_2 と R_4 が互いに結合して環を形成してもよいとは、 R_2 と R_4 が互いに結合して例えば炭素原子数3～12の炭化水素環を形成してもよいことを言う。

[0022] 前記式(A-6)中、Zで表される2価の有機基が、下記式(A-8)で表されることが好ましい。

[化10]



(式(A-8)中、 $-V_1-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。 $-V_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 R_8 及び R_9 はそれぞれ水素原子、置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、水酸基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。 n_{12} は1乃至3の整数を表し、 n_{13} は0乃至2の整数を表す。)

[0023] 置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基及び炭素原子数1乃至6のアルコキシ基の好ましい具体例は

上述の通りである。

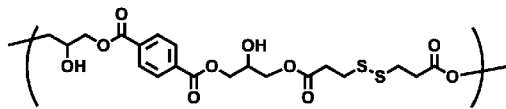
[0024] 前記式 (A-1) 中、T が下記式 (A-6) で表されることが好ましい。

[0025] 前記式 (A-6) 中、Z で表される 2 価の有機基が、下記式 (A-8) で表されることが好ましい。

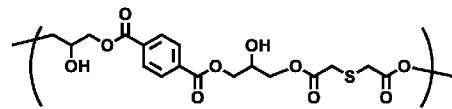
[0026] 前記式 (A-6) の $-Y_1-$ 及び $-Y_2-$ が $-COO-$ であることが好ましい。 $-COO-$ はエステル結合を表す。該エステル結合のカルボニル基が、式 (A-6) の置換基 R_1 及び R_2 を含む単位構造、又は置換基 R_3 及び R_4 を含む単位構造に近い位置に存在することが好ましい。

[0027] 上記開環重合物 (C) の単位構造は、例えば以下に例示することができる。

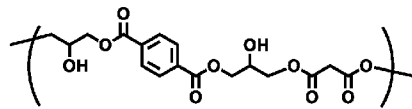
[化11]



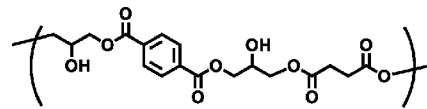
式(B-1)



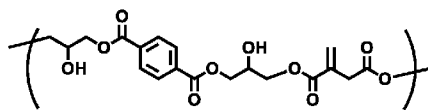
式(B-2)



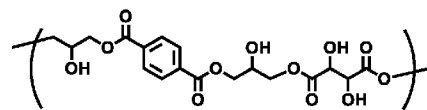
式(B-3)



式(B-4)

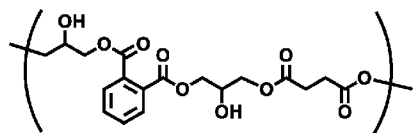


式(B-5)

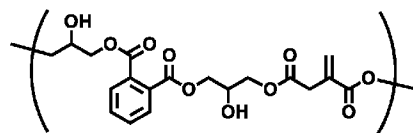


式(B-6)

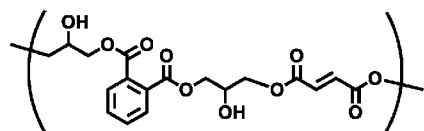
[化12]



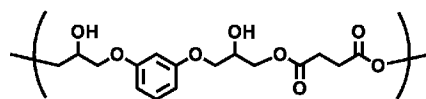
式(B-7)



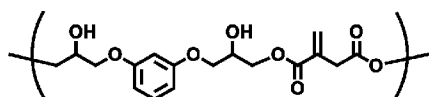
式(B-8)



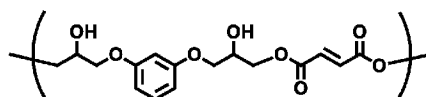
式(B-9)



式(B-10)

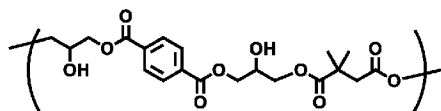


式(B-11)

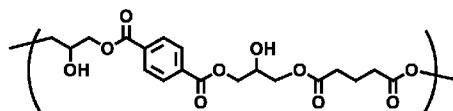


式(B-12)

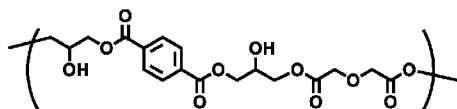
[化13]



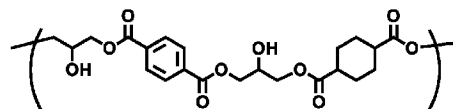
式(B-13)



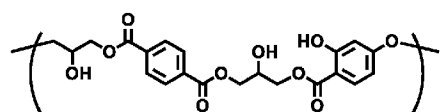
式(B-14)



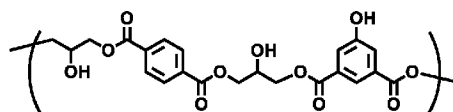
式(B-15)



式(B-16)

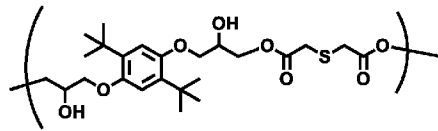


式(B-17)

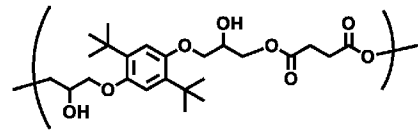


式(B-18)

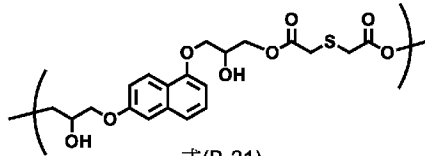
[化14]



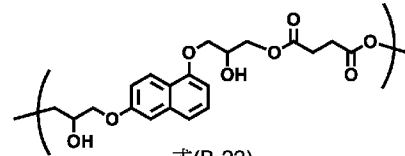
式(B-19)



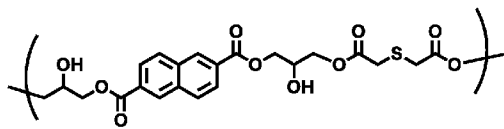
式(B-20)



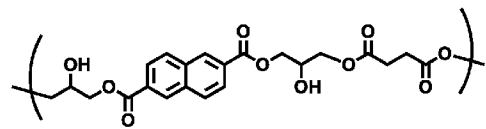
式(B-21)



式(B-22)

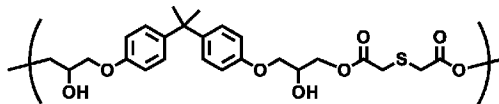


式(B-23)

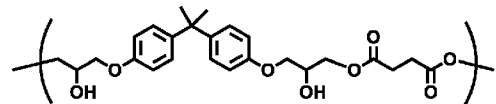


式(B-24)

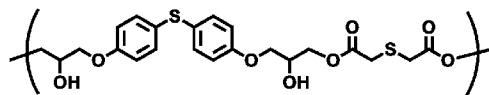
[化15]



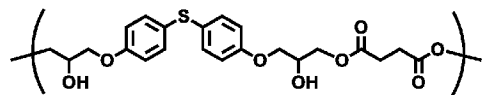
式(B-25)



式(B-26)



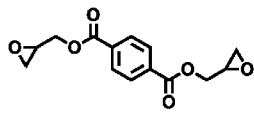
式(B-27)



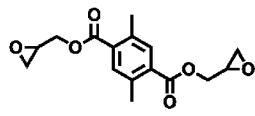
式(B-28)

[0028] 上記ジエポキシ化合物（A）はアリールジグリシジルエーテル化合物、アリールジグリシジルエステル化合物を挙げることができる。式（A-3）の構造単位を有するフェニルジグリシジルエーテル化合物、またはフェニルジグリシジルエステル化合物は例えば以下に例示することができる。

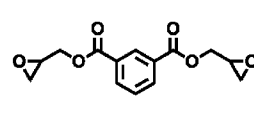
[化16]



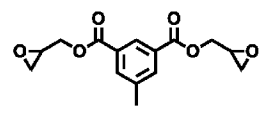
式(D-1)



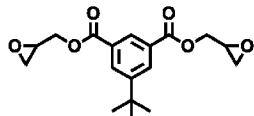
式(D-2)



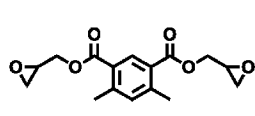
式(D-3)



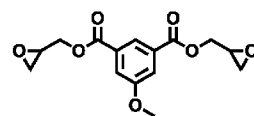
式(D-4)



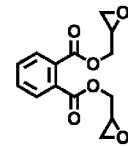
式(D-5)



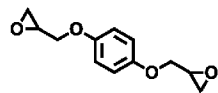
式(D-6)



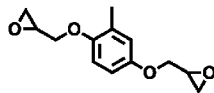
式(D-7)



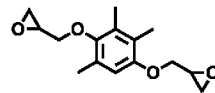
式(D-8)



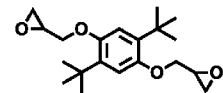
式(D-9)



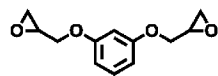
式(D-10)



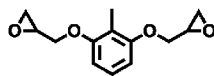
式(D-11)



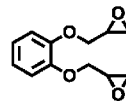
式(D-12)



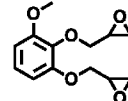
式(D-13)



式(D-14)



式(D-15)



式(D-16)

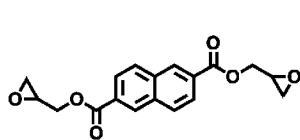
[0029] 式(D-1)で表される化合物はナガセケムテックス(株)製、商品名デナコールEX-711として入手することができる。

[0030] 式(D-8)で表される化合物はナガセケムテックス(株)製、商品名デナコールEX-721として入手することができる。

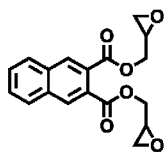
[0031] 式(D-13)で表される化合物はナガセケムテックス(株)製、商品名デナコールEX-201またはデナコールEX-201-IMとして入手することができる。

[0032] さらに、式(A-4)の構造単位を有するナフチルジグリシジルエーテル化合物、またはナフチルジグリシジルエステル化合物は例えば以下に例示することができる。

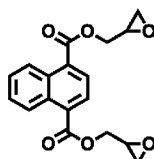
[化17]



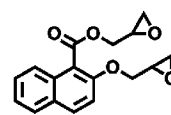
式(D-17)



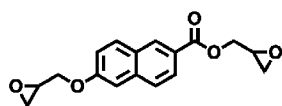
式(D-18)



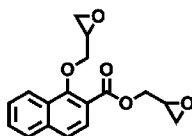
式(D-19)



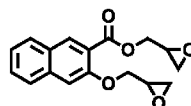
式(D-20)



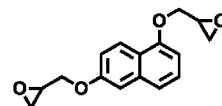
式(D-21)



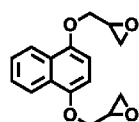
式(D-22)



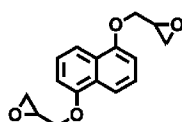
式(D-23)



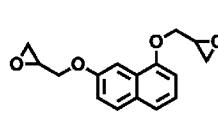
式(D-24)



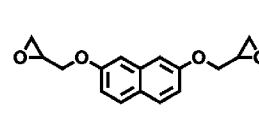
式(D-25)



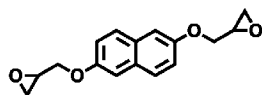
式(D-26)



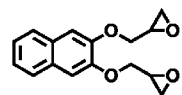
式(D-27)



式(D-28)



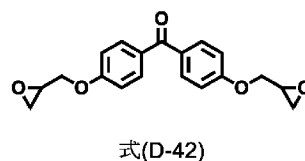
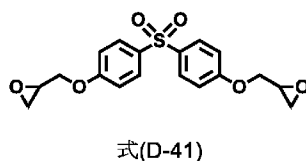
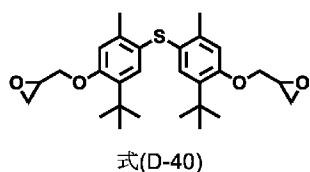
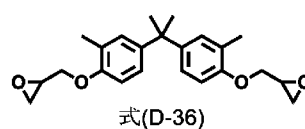
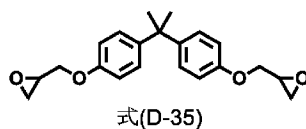
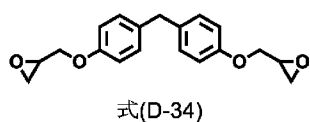
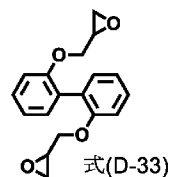
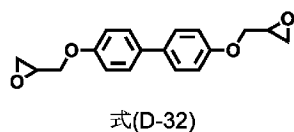
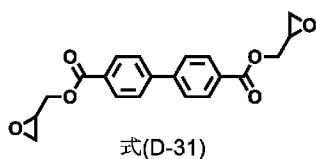
式(D-29)



式(D-30)

[0033] さらに、式（A－5）の構造単位を有するビフェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノールジグリシジルエーテル化合物、ビフェニルジグリシジルエステル化合物またはビスフェノールジグリシジルエステル化合物は例えば以下に例示することができる。

[化18]



[0034] 上記2官能以上のプロトン発生化合物（B）でいう「官能」とは、物質の化学的属性や化学反応性に着目した概念で、官能基というときにはそれぞれに固有の物性や化学反応性が想定されているが、本願では、プロトンを発生することで、他の化合物と結合できる反応性置換基のこと言う。すなわち例えば2官能とは、上記化合物中に2つの反応性置換基を有する。本願の反応性置換基の具体例としては、水酸基、エポキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリル基が挙げられる。

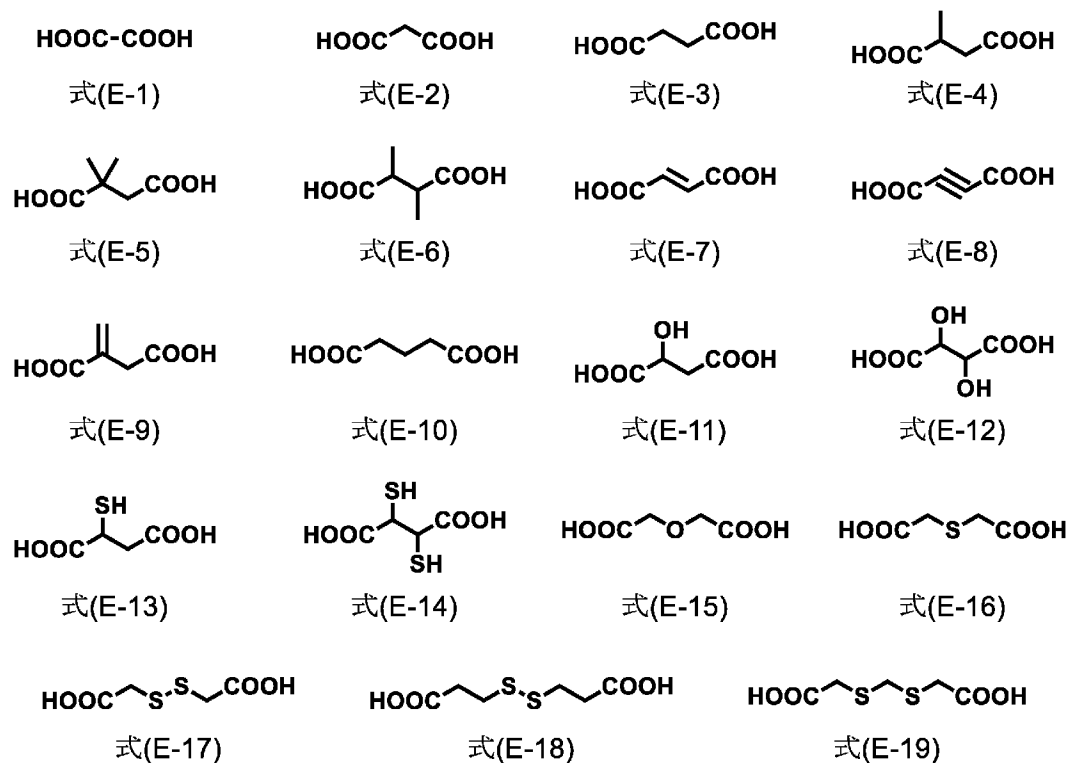
[0035] 本願のプロトン発生性化合物（B）は2官能以上であれば特に制限は無いが、4官能以下が好ましく、3官能以下が好ましく、最も好ましくは2官能である。

[0036] 本願の2官能以上のプロトン発生化合物（B）は例えば、2つ以上のカルボキシ基を含有する化合物、2つ以上の水酸基を含有する化合物、2つ以上のチオール基を含有する化合物を挙げることができる。

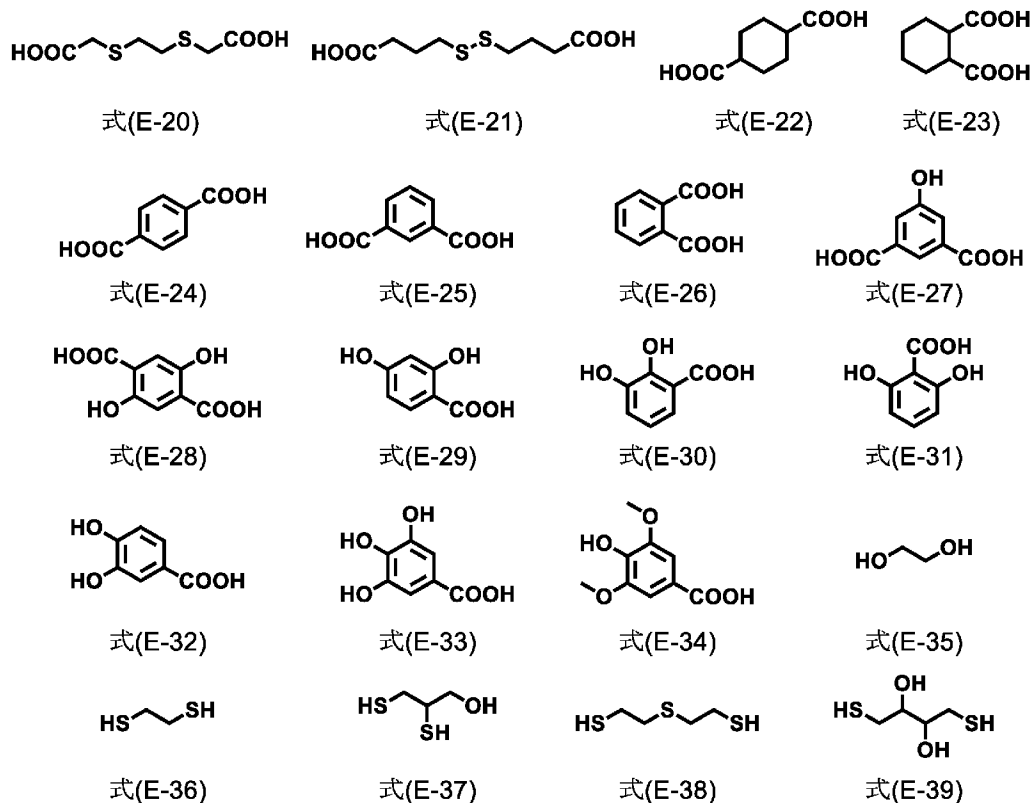
[0037] 上記官能基は、化合物中に1種又は2種以上含んでいてもよいが、好ましくは2種以下の官能基を含む。好ましくは1種の官能基を含む。

[0038] 上記式(A-6)の構造単位を有するカルボキシ基含有化合物、水酸基含有化合物、チオール基含有化合物は例えば以下に例示することができる。

[化19]



[化20]



[0039] 本願の重合生成物の重量平均分子量は、500～10,000であることが好ましく、700～5,000であることがさらに好ましい。

[0040] <溶媒>

本発明の保護膜形成組成物は、上記各成分を、有機溶剤に溶解させることによって調製でき、均一な溶液状態で用いられる。

[0041] 本発明に係る保護膜形成組成物の溶媒としては、上記開環重合物(C)を溶解できる溶媒であれば、特に制限なく使用することができる。特に、本発明に係る保護膜形成組成物は均一な溶液状態で用いられるものであるため、その塗布性能を考慮すると、リソグラフィー工程に一般的に使用される溶媒を併用することが推奨される。

[0042] 前記有機溶剤としては、例えば、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、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、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エチルエーテル、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酪酸エチル、酪酸2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-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、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] これらの溶媒の中で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メチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノン等が好ましい。特に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メチルエーテルアセテートが好ましい。

[0044] <架橋触媒>

本発明の保護膜形成組成物は、任意成分として、架橋反応を促進させるために、架橋触媒を含有することができる。当該架橋触媒としては、酸性化合物に加え、熱により酸又は塩基が発生する化合物を用いることができる。酸性化合物としては、スルホン酸化合物又はカルボン酸化合物を用いることができ、熱により酸が発生する化合物としては、熱酸発生剤を用いることができる。

[0045] スルホン酸化合物又はカルボン酸化合物として、例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、ピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート、サリチル酸、カンファースルホン

酸、5-スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、4-ニトロベンゼンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸が挙げられる。

[0046] 熱酸発生剤として、例えば、K-PURE〔登録商標〕CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689（以上、King Industries社製）、及びSI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150（以上、三新化学工業株式会社製）が挙げられる。

[0047] また、塩基性化合物としては、アミン化合物又は水酸化アンモニウム化合物を用いることができ、熱により塩基が発生する化合物としては、尿素を用いることができる。

アミン化合物として、例えば、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリノルマルプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリノルマルブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリノルマルオクチルアミン、トリイソプロパノールアミン、フェニルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、及びジアザビシクロオクタン等の第3級アミン、ピリジン及び4-ジメチルアミノピリジン等の芳香族アミンが挙げられる。また、ベンジルアミン及びノルマルブチルアミン等の第1級アミン、ジエチルアミン及びジノルマルブチルアミン等の第2級アミンもアミン化合物として挙げられる。これらのアミン化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

水酸化アンモニウム化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリエチルアンモニウム、水酸化セチルトリメチルアンモニウム、水酸化フェニルトリメチルアンモニウム、水酸化フェニルトリエチルアンモニウムが挙げられる。

また、熱により塩基が発生する化合物としては、例えば、アミド基、ウレタン基又はアジリジン基のような熱不安定性基を有し、加熱することでアミンを生成する化合物を使用することができる。その他、尿素、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムクロリド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、コリンクロリドも熱により塩基が発生する化合物として挙げられる。

[0048] これらの架橋触媒は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

前記保護膜形成組成物が架橋触媒を含む場合、その含有量は、保護膜形成組成物の全固形分に対して、0.0001乃至20重量%、好ましくは0.01乃至15重量%、さらに好ましくは0.1乃至10質量%である。

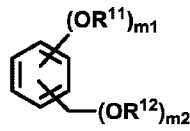
[0049] <架橋剤>

本発明のレジスト下層膜形成組成物は架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

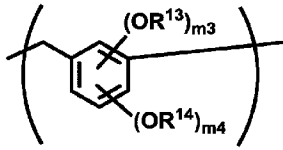
[0050] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を用いることができる。

[0051] この化合物は下記式（5-1）の部分構造を有する化合物や、下記式（5-2）の繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

[化21]



式(5-1)



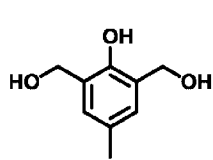
式(5-2)

[0052] 上記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子又は炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。

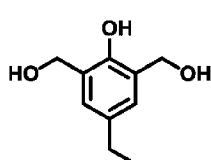
[0053] m_1 は $1 \leq m_1 \leq 6 - m_2$ 、 m_2 は $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 m_3 は $1 \leq m_3 \leq 4 - m_2$ 、 m_4 は $1 \leq m_4 \leq 3$ である。

[0054] 式 (5-1) 及び式 (5-2) の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

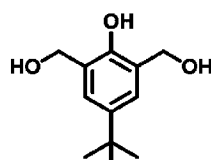
[化22]



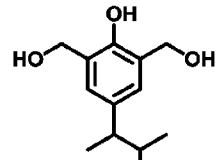
式(6-1)



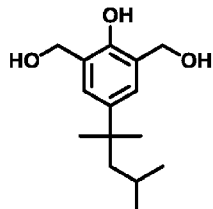
式(6-2)



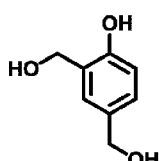
式(6-3)



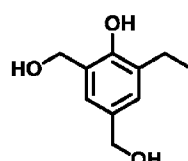
式(6-4)



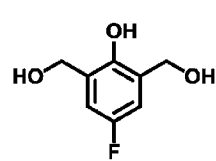
式(6-5)



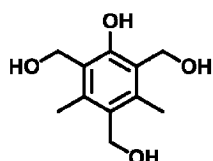
式(6-6)



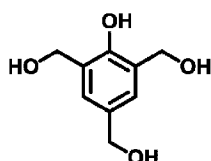
式(6-6)



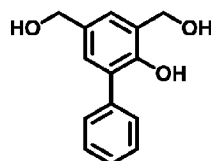
式(6-7)



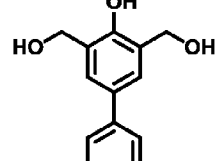
式(6-8)



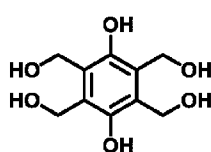
式(6-9)



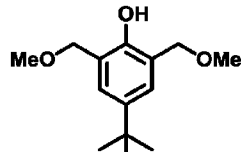
式(6-10)



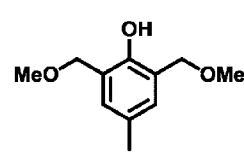
式(6-11)



式(6-12)

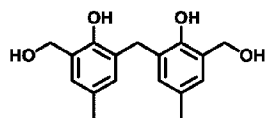


式(6-13)

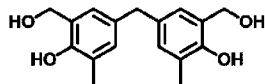


式(6-14)

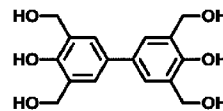
[化23]



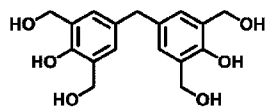
式(6-15)



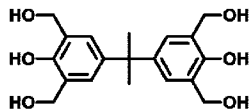
式(6-16)



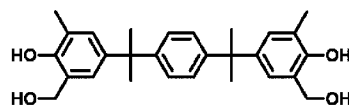
式(6-17)



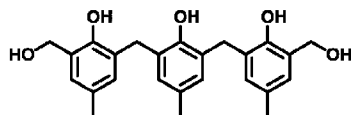
式(6-18)



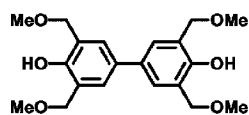
式(6-19)



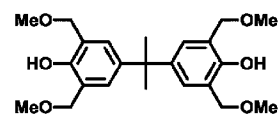
式(6-20)



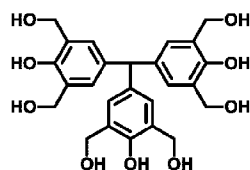
式(6-21)



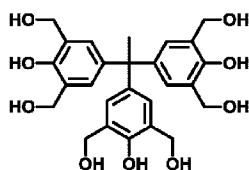
式(6-22)



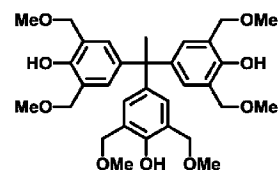
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0055] 上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）の製品として入手することができる。例えば上記架橋剤の中で式（6-22）の化合物は旭有機材工業（株）、商品名TMOM-BPとして入手することができる。

[0056] これらの架橋剤は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0057] 架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、保護膜形成組成物の全固形分に対して0.001乃至80重量%、好ましくは0.01乃至50重量%、さらに好ましくは0.1乃至40重量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記のポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0058] <界面活性剤>

本発明の保護膜形成組成物は、任意成分として、半導体基板に対する塗布

性を向上させるために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式会社製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R-30、同R-30N、同R-40、同R-40-LM（DIC株式会社製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム株式会社製）、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（旭硝子株式会社製）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（信越化学工業株式会社製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。前記保護膜形成組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、保護膜形成組成物の全固形分に対して、0.0001乃至10重量%、好ましくは0.01乃至5重量%である。

[0059] <その他の成分>

本発明の保護膜形成組成物には、吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤

などを添加することができる。レオロジー調整剤は、保護膜形成組成物の流動性を向上させるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板またはレジストと下層膜の密着性を向上させるのに有効である。

[0060] 吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や「染料便覧」(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124; C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73; C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210; C. I. Disperse Violet 43; C. I. Disperse Blue 96; C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163; C. I. Solvent Orange 2及び45; C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49; C. I. Pigment Green 10; C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。

[0061] 上記吸光剤は通常、保護膜形成組成物の全固形分に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下の割合で配合される。

[0062] レオロジー調整剤は、主に保護膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベークング工程において、レジスト下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部への保護膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メ

チルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、保護膜形成組成物の全固形分に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0063] 接着補助剤は、主に基板あるいはレジストと保護膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルメチロールクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメチロールエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、メチロールトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、保護膜形成組成物の全固形分に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

[0064] <保護膜形成組成物>

本発明に係る保護膜形成組成物の固形分は通常0.1乃至70質量%、好ましくは0.1乃至60質量%とする。固形分は保護膜形成組成物から溶媒を除いた全成分の含有割合である。固形分中における開環重合物の割合は、

1 乃至 100 質量%、1 乃至 99.9 質量%、50 乃至 99.9 質量%、50 乃至 95 質量%、50 乃至 90 質量%の順で好ましい。

[0065] <保護膜、レジストパターン付き基板の製造方法、半導体装置の製造方法>

以下、本発明に係る保護膜形成組成物を用いた製造される保護膜、レジストパターン付き基板の製造方法、及び半導体装置の製造方法について説明する。

[0066] 本発明に係るレジストパターン付き基板は、上記した保護膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

[0067] 本発明の保護膜形成組成物が塗布される半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0068] 表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ALD（原子層堆積）法、CVD（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコーティング法（スピノングラス：SOG）により形成される。前記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、BPSG（Boro-Phospho Silicate Glass）膜、窒化チタン膜、酸窒化チタン膜、窒化タングステン膜、窒化ガリウム膜、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。

[0069] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の保護膜形成組成物を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることにより保護膜を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度100℃乃至400℃、ベーク時間0.3分乃至60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度120℃乃至350℃、ベーク時間0.5分乃至30分間、より好ましくは、ベーク温度150℃乃至300℃、ベーク時間0.8分乃至10分間である。形成される保護膜の膜厚としては、例えば0.001μm乃至10μm、好ましくは0.002μm

m乃至1 μm 、より好ましくは0.005 μm 乃至0.5 μm である。ベーク時の温度が、上記範囲より低い場合には架橋が不十分となり、形成される保護膜の、レジスト溶剤又は塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性が得られにくくなることがある。一方、ベーク時の温度が上記範囲より高い場合は、保護膜が熱によって分解してしまうことがある。

[0070] 露光は、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われ、例えば、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV（極端紫外線）またはEB（電子線）が使用される。現像にはアルカリ現像液が用いられ、現像温度5℃乃至50℃、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液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。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。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

[0071] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、前記保護膜をドライエッチングする。その際、用いた半導体基板の表面に前記無機膜が形成されている場合、その無機膜の表面を露出させ、用いた半導体基板の表面に前記

無機膜が形成されていない場合、その半導体基板の表面を露出させる。

[0072] さらに、ドライエッチング後の保護膜（その保護膜上にレジストパターンが残存している場合、そのレジストパターンも）をマスクとして、半導体用ウエットエッチング液を用いてウエットエッチングすることにより、所望のパターンが形成される。

[0073] <半導体用ウエットエッチング液>

半導体用ウエットエッチング液としては、半導体用ウエハをエッチング加工するための一般的な薬液を使用することが出来、例えば酸性を示す物質、塩基性を示す物質何れも使用することができる。

[0074] 酸性を示す物質としては、例えば過酸化水素、フッ酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、バッファードフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸又はこれらの混合液が挙げられる。具体例としては、S C - 2（塩酸－過酸化水素溶液）が挙げられる。

[0075] 塩基性を示す物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリエタノールアミン等の有機アミンと過酸化水素水とを混合し、p Hを塩基性にした、塩基性過酸化水素水を挙げることができる。具体例としては、S C - 1（アンモニア－過酸化水素溶液）が挙げられる。その他、p Hを塩基性にするもの、例えば、尿素と過酸化水素水を混合し、加熱により尿素の熱分解を引き起こすことでアンモニアを発生させ、最終的にp Hを塩基性にするもの、ウエットエッチングの薬液として使用できる。

[0076] これらの中でも、酸性過酸化水素水又は塩基性過酸化水素水であることが好ましい。

[0077] これらの薬液は、界面活性剤等の添加剤が含まれていてもよい。

[0078] 半導体用ウエットエッチング液の使用温度は25℃乃至90℃であることが望ましく、40℃乃至80℃であることがさらに望ましい。ウエットエッチング時間としては、0.5分乃至30分であることが望ましく、1分乃至20分であることがさらに望ましい。

実施例

[0079] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] 下記合成例で得られたポリマーの重量平均分子量の測定に用いた装置等を示す。

装置：東ソー株式会社製HLC-8320GPC

GPCカラム：Shodex〔登録商標〕・Asahipak〔登録商標〕
(昭和電工(株))

カラム温度：40℃

流量：0.35mL/分

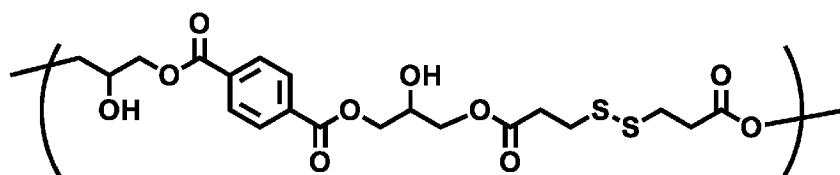
溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

標準試料：ポリスチレン（東ソー株式会社）

[0081] <実施例1>

テレフタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX-711、ナガセケムテックス株式会社製）10.00g、3,3'-ジチオプロピオン酸8.70g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.31g、プロピレングリコールモノメチルエーテル107.76gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で24時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式（B-1）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは3200であった。

[0082] [化24]



式(B-1)

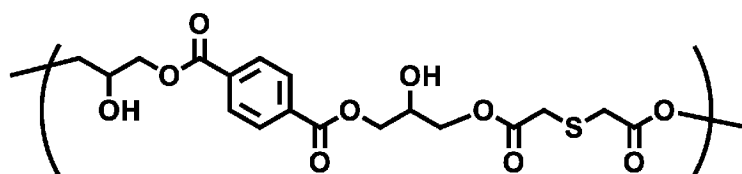
前記式（B-1）に相当する反応生成物の溶液（固形分は16.2重量%）4.04gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本

州化学工業株式会社製) 0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファック R-40、DIC 株式会社製) 0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 13.89 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0083] <実施例 2>

テレフタル酸ジグリシジルエステル(製品名:デナコール EX-711、ナガセケムテックス株式会社製) 10.00 g、2,2'-チオジグリコール酸 6.21 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.64 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 67.42 g を加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で23時間加熱攪拌した。得られた反応生成物は式(B-2)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 2700 であった。

[0084] [化25]



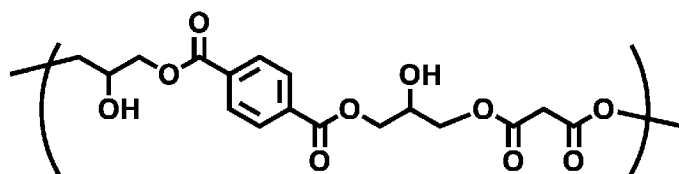
式(B-2)

前記式(B-2)に相当する反応生成物の溶液(固形分は16.7重量%) 3.93 g に、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(製品名:TMOM-BP、本州化学工業株式会社製) 0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファック R-40、DIC 株式会社製) 0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.00 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0085] <実施例 3>

テレフタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX-711、ナガセケムテックス株式会社製）10.00 g、マロン酸3.77 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.64 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.41 gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で24時間加熱攪拌後、プロピレングリコールモノメチルエーテル43.23 gを加えて希釈した。得られた反応生成物は式（B-3）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2600であった。

[0086] [化26]



式(B-3)

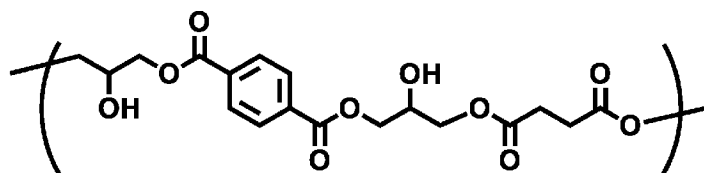
前記式（B-3）に相当する反応生成物の溶液（固形分は17.3重量%）3.79 gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製）0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR-40、DIC株式会社製）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.15 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92 gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0087] <実施例 4>

テレフタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX-711、ナガセケムテックス株式会社製）10.00 g、コハク酸4.89 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.64 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル62.11 gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で24時間加熱攪拌後、プロピレングリコールモノメチルエーテル43.23 gを加えて希釈した。得られた反応生成物は式（B-3）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2600であった。

0℃で23時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式(B-4)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは3100であった。

[0088] [化27]



式(B-4)

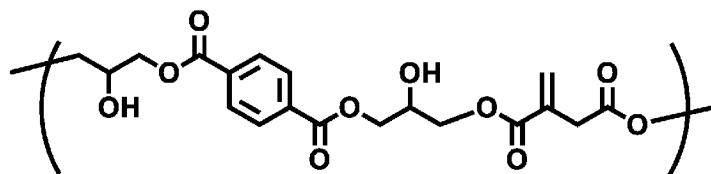
前記式(B-4)に相当する反応生成物の溶液(固形分は16.3重量%) 4.03gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(製品名:TMOM-BP、本州化学工業株式会社製)0.13g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファックR-40、DIC株式会社製)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.91g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0089] <実施例5>

テレフタル酸ジグリシジルエステル(製品名:デナコールEX-711、ナガセケムテックス株式会社製)10.00g、イタコン酸5.38g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.64g、ヒドロキノン0.02g、プロピレングリコールモノメチルエーテル64.10gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で27時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式(B-5)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2000であった。

[0090]

[化28]



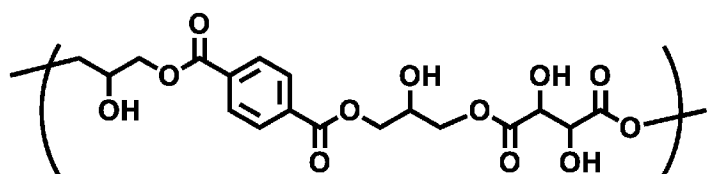
式(B-5)

前記式（B－5）に相当する反応生成物の溶液（固形分は17.6重量%）3.73gに、架橋剤として3,3',5,5'－テトラキス（メトキシメチル）－4,4'－ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM－BP、本州化学工業株式会社製）0.13g、架橋触媒としてピリジニウム－4－ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR－40、DIC株式会社製）0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.21g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0091] <実施例6>

テレフタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX－711、ナガセケムテックス株式会社製）10.00g、酒石酸6.21g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.64g、プロピレングリコールモノメチルエーテル67.41gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で18時間加熱攪拌した。得られた反応生成物は式（B－6）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2600であった。

[0092] [化29]



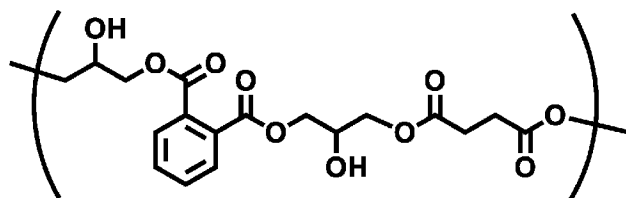
式(B-6)

前記式（B－6）に相当する反応生成物の溶液（固形分は18.6重量％）3.52gに、架橋剤として3,3',5,5'－テトラキス（メトキシメチル）－4,4'－ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM－BP、本州化学工業株式会社製）0.13g、架橋触媒としてピリジニウム－4－ヒドロキシフェニルベンゼン0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR－40、DIC株式会社製）0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.41g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0093] <実施例7>

フタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX－721、ナガセケムテックス株式会社製）10.00g、コハク酸4.62g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.61g、プロピレングリコールモノメチルエーテル60.91gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で27時間加熱攪拌した。得られた反応生成物は式（B－7）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1900であった。

[0094] [化30]



式(B-7)

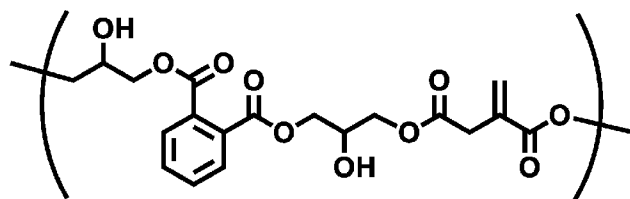
前記式（B－7）に相当する反応生成物の溶液（固形分は16.1重量％）4.07gに、架橋剤として3,3',5,5'－テトラキス（メトキシメチル）－4,4'－ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM－BP、本州化学工業株式会社製）0.13g、架橋触媒としてピリジニウム－4－ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面

活性剤（製品名：メガファック R-40、DIC 株式会社製）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 13.87 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0095] <実施例 8>

フタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコール EX-721、ナガセケムテックス株式会社製）10.00 g、イタコン酸 5.09 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.61 g、ヒドロキノン 0.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 36.63 g を加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で27時間加熱攪拌し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 18.31 g を加えて希釈した。得られた反応生成物は式（B-8）に相当し、GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 1500 であった。

[0096] [化31]



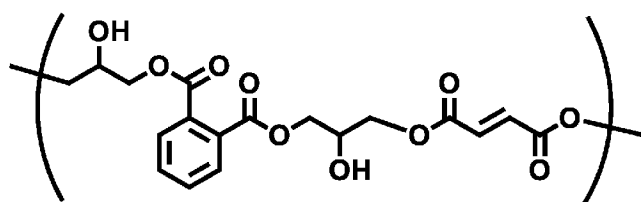
式(B-8)

前記式（B-8）に相当する反応生成物の溶液（固形分は 18.2 重量%）3.59 g に、架橋剤として 3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製）0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファック R-40、DIC 株式会社製）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.31 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0097] <実施例 9>

フタル酸ジグリシジルエステル（製品名：デナコールEX-721、ナガセケムテックス株式会社製）10.00 g、フマル酸4.54 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.61 g、ヒドロキノン0.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル60.59 gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で26時間加熱攪拌した。得られた反応生成物は式（B-9）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは3500であった。

[0098] [化32]



式(B-9)

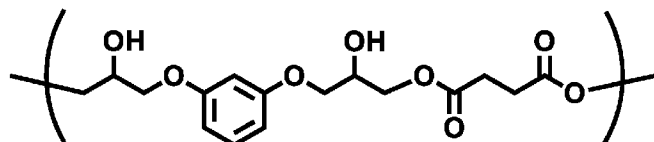
前記式（B-9）に相当する反応生成物の溶液（固形分は16.8重量%）4.16 gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製）0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR-40、DIC株式会社製）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.78 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92 gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0099] <実施例 10>

レソルシノールジグリシジルエーテル（製品名：デナコールEX-201-IM、ナガセケムテックス株式会社製）10.00 g、コハク酸6.09 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.80 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル67.55 gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気

下、100℃で27時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式(B-10)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は3000であった。

[0100] [化33]



式(B-10)

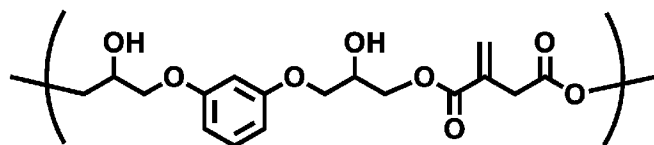
前記式(B-10)に相当する反応生成物の溶液(固形分は16.7重量%) 3.93gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(製品名:TMOM-BP、本州化学工業株式会社製)0.13g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファックR-40、DIC株式会社製)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.94g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0101] <実施例11>

レソルシノールジグリシジルエーテル(製品名:デナコールEX-201-IM、ナガセケムテックス株式会社製)10.00g、イタコン酸6.71g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.80g、ヒドロキノン0.03g、プロピレングリコールモノメチルエーテル70.03gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で25時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式(B-11)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は1700であった。

[0102]

[化34]



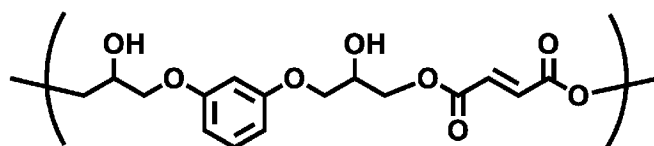
式(B-11)

前記式（B－１１）に相当する反応生成物の溶液（固形分は１８．２重量％）３．６０ｇに、架橋剤として３，３′，５，５′－テトラキス（メトキシメチル）－４，４′－ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM－BP、本州化学工業株式会社製）０．１３ｇ、架橋触媒としてピリジニウム－４－ヒドロキシベンゼンスルホナート０．０１ｇ、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR－４０、DIC株式会社製）０．００１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１４．３４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１．９２ｇを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0103] ＜実施例１２＞

レソルシノールジグリシジルエーテル（製品名：デナコールEX－２０１－IM、ナガセケムテックス株式会社製）１０．００ｇ、フマル酸５．９９ｇ、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド０．８０ｇ、ヒドロキノン０．０３ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル６７．１４ｇを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、１００℃で２６時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式（B－１２）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは４５００であった。

[0104] [化35]



式(B-12)

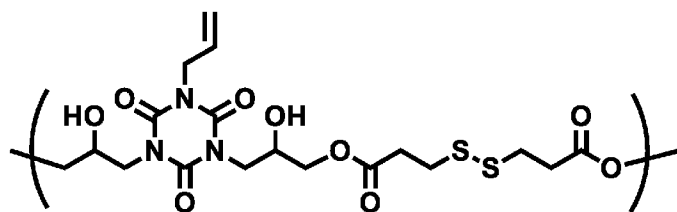
前記式（B－１２）に相当する反応生成物の溶液（固形分は１６．７重量％

） 3.92 g に、架橋剤として 3, 3', 5, 5' - テトラキス（メトキシメチル） - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製） 0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム - 4 - ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファック R-40、DIC 株式会社製） 0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.01 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0105] <比較例 1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（製品名：MA-DGICA、四国化成工業株式会社製） 10.00 g、3, 3' - ジチオプロピオン酸 8.96 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.66 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 78.47 g を加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で 23 時間加熱攪拌した。得られた反応生成物は式（C-1）に相当し、GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 2800 であった。

[0106] [化36]



式(C-1)

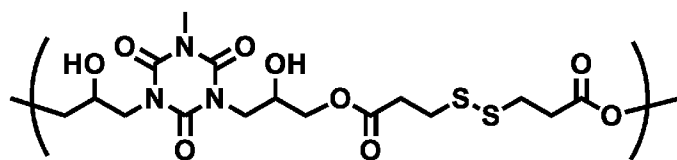
前記式（C-1）に相当する反応生成物の溶液（固形分は 16.5 重量％） 3.97 g に、架橋剤として 3, 3', 5, 5' - テトラキス（メトキシメチル） - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製） 0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム - 4 - ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファック R-40、DIC 株式会社製） 0.001 g

、プロピレングリコールモノメチルエーテル 13.96 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 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0107] <比較例 2>

モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸（製品名：Me-DGICA、四国化成工業株式会社製、50重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）20.00 g、3,3'-ジチオプロピオン酸 9.90 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.73 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 72.51 g を加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で22時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式（C-2）に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1900であった。

[0108] [化37]



式(C-2)

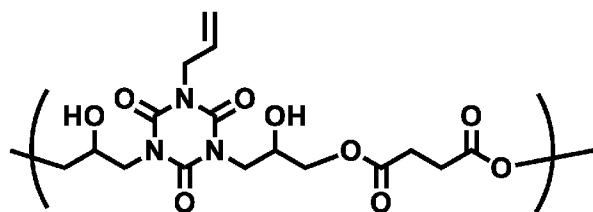
前記式（C-2）に相当する反応生成物の溶液（固形分は16.1重量%）4.08 g、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM-BP、本州化学工業株式会社製）0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート 0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR-40、DIC株式会社製）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 13.86 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.92 g を加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0109] <比較例 3>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（製品名：MA-DGICA、四

国化成工業株式会社製) 10.00 g、コハク酸5.03 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.66 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル62.76 gを加えた反応フラスコを窒素雰囲気下、100℃で23時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式(C-3)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4400であった。

[0110] [化38]



式(C-3)

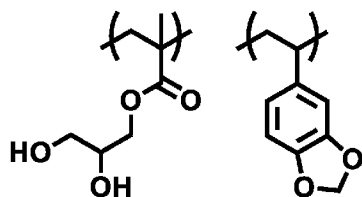
前記式(C-3)に相当する反応生成物の溶液(固形分は17.2重量%) 3.81 g、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(製品名:TMOM-BP、本州化学工業株式会社製)0.13 g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファックR-40、DIC株式会社製)0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.12 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92 gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0111] <比較例4>

グリシジルメタクリレート5.00 g、5-ビニルベンゾ[d][1,3]ジオキソール(Cool Pharm LTD.製)5.21 g、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.58 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル34.53 gの溶液を滴下ロートに加え、プロピレングリコールモノメチルエーテル8.63 gを加えた反応フラスコ中に窒素雰囲気下、100℃で滴下させ、20時間加熱撹拌した。得られた反応生成物は式

(C-4) に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は9000であった。

[0112] [化39]



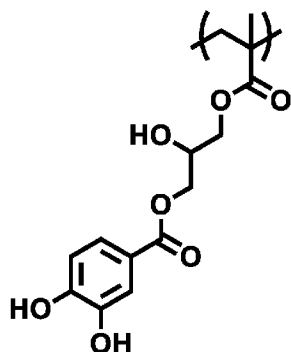
式(C-4)

前記式(C-4)に相当する反応生成物の溶液(固形分は16.1重量%) 4.06gに、架橋剤として3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(製品名:TMOM-BP、本州化学工業株式会社製)0.13g、架橋触媒としてピリジニウム-4-ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(製品名:メガファックR-40、DIC株式会社製)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.87g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0113] <比較例5>

グリシジルメタクリレート16.00g、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)4.53g、プロピレングリコールモノメチルエーテル65.68gの溶液を滴下ロートに加え、プロピレングリコールモノメチルエーテル16.48gを加えた反応フラスコ中に窒素雰囲気下、100℃で滴下させ、13時間加熱撹拌した。得られた溶液30.00g(エポキシ価676g/eq)に、3,4-ジヒドロキシ安息香酸5.31g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.20g、プロピレングリコールモノメチルエーテル17.89gを加え、窒素雰囲気下、20時間加熱還流撹拌した。得られた反応生成物は式(C-5)に相当し、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は24400であった。

[0114] [化40]



式(C-5)

前記式（C－5）に相当する反応生成物の溶液（固形分は19.5重量％）3.36gに、架橋剤として3,3',5,5'－テトラキス（メトキシメチル）－4,4'－ジヒドロキシビフェニル（製品名：TMOM－BP、本州化学工業株式会社製）0.13g、架橋触媒としてピリジニウム－4－ヒドロキシベンゼンスルホナート0.01g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（製品名：メガファックR－40、DIC株式会社製）0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル14.58g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.92gを加え、保護膜形成組成物の溶液を調製した。

[0115] [レジスト溶剤耐性試験]

実施例1乃至実施例12及び比較例1乃至比較例5で調製された保護膜形成組成物のそれぞれをスピコーターにてシリコンウェハー上に塗布（スピコート）した。塗布後のシリコンウェハーをホットプレート上で250℃、1分間加熱し、膜厚100nmの被膜（保護膜）を形成した。次に、保護膜のレジスト溶剤耐性を確認するため、保護膜形成後のシリコンウェハーを、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とを重量比7対3で混合した溶剤に1分間浸漬し、スピンドライ後に100℃、30秒間ベークした。混合溶剤を浸漬する前後の保護膜の膜厚を光干渉膜厚計（製品名：ナノスペック6100、ナノメトリクス・ジャパン株式会社製）で測定した。

[0116] レジスト溶剤耐性の評価は、 $\left(\left(\text{溶剤浸漬前の膜厚} \right) - \left(\text{溶剤浸漬後の膜厚} \right) \right) \div \left(\text{溶剤浸漬前の膜厚} \right) \times 100$ の計算式から、溶剤浸漬によって除去された保護膜の膜厚減少率（％）を算出、評価した。結果を表 1 に示す。なお、膜厚減少率が約 1％以下であれば十分なレジスト溶剤耐性を有すると言える。

[0117] [表1]

表 1

例	膜厚減少率
実施例 1	0.0%
実施例 2	0.0%
実施例 3	0.0%
実施例 4	0.2%
実施例 5	0.3%
実施例 6	0.0%
実施例 7	0.1%
実施例 8	0.1%
実施例 9	0.0%
実施例 10	0.1%
実施例 11	-0.2%
実施例 12	0.1%
比較例 1	0.1%
比較例 2	0.2%
比較例 3	0.2%
比較例 4	0.0%
比較例 5	0.0%

[0118] 上記の結果から、実施例 1 乃至実施例 12 及び比較例 1 乃至 5 の保護膜形成組成物はレジスト溶剤に浸漬後も膜厚変化が非常に小さかった。よって、実施例 1 乃至実施例 12 の保護膜形成組成物は保護膜として機能するに十分なレジスト溶剤耐性を有している。

[0119] [塩基性過酸化水素水への耐性試験]

塩基性過酸化水素水への耐性評価として、実施例 1 乃至実施例 12 及び比較例 1 乃至比較例 5 で調製された保護膜形成組成物のそれぞれを 50 nm 膜厚の TiN 蒸着基板に塗布し、250℃、1 分間加熱することで、膜厚 10

0 nmとなるように保護膜を成膜した。次に、28%アンモニア水、33%過酸化水素、水をそれぞれ重量比1対1対2となるように混合し、塩基性過酸化水素水を調製した。前記の保護膜形成組成物を塗布したTiN蒸着基板を50℃に加温したこの塩基性過酸化水素水中に浸漬し、浸漬直後から保護膜が基板から剥離するまでの時間（剥離時間）を測定した。塩基性過酸化水素水への耐性試験の結果を表2に示す。尚、剥離時間が長くなるほど、塩基性過酸化水素水を用いたウェットエッチング液への耐性が高いと言える。

[0120] [酸性過酸化水素水への耐性試験]

酸性過酸化水素水への耐性評価として、実施例1乃至実施例12及び比較例1乃至比較例5で調製された保護膜形成組成物のそれぞれを50 nm膜厚のTiN蒸着基板に塗布し、250℃、1分間加熱することで、膜厚100 nmとなるように保護膜を成膜した。次に、85%リン酸、水をそれぞれ重量比1対1となるように混合し、酸性過酸化水素水を調製した。前記の保護膜形成組成物を塗布したTiN蒸着基板を60℃に加温したこの酸性過酸化水素水中に浸漬し、浸漬直後から保護膜が基板から剥離するまでの時間（剥離時間）を測定した。酸性過酸化水素水への耐性試験の結果を表2に示す。尚、剥離時間が長くなるほど、酸性過酸化水素水を用いたウェットエッチング液への耐性が高いと言える。

[0121]

[表2]

表 2

例	保護膜の剥離時間 (塩基性過酸化水素水)	保護膜の剥離時間 (酸性過酸化水素水)
実施例 1	5 1 秒	< 5 分
実施例 2	5 8 秒	5 ~ 1 0 分
実施例 3	6 7 秒	5 ~ 1 0 分
実施例 4	9 2 秒	5 ~ 1 0 分
実施例 5	1 2 3 秒	> 1 0 分
実施例 6	3 9 秒	> 1 0 分
実施例 7	5 7 秒	5 ~ 1 0 分
実施例 8	6 9 秒	> 1 0 分
実施例 9	5 5 秒	> 1 0 分
実施例 1 0	1 3 9 秒	> 1 0 分
実施例 1 1	1 4 7 秒	> 1 0 分
実施例 1 2	6 1 秒	> 1 0 分
比較例 1	4 5 秒	< 5 分
比較例 2	4 8 秒	< 5 分
比較例 3	4 6 秒	< 5 分

[0122] 上記の結果から、実施例 1 乃至実施例 5 及び実施例 7 乃至実施例 1 2 は、比較例 1 乃至比較例 3 と比較して、塩基性過酸化水素水に対する保護膜の剥離時間が長いことが示された。すなわち、実施例 1 乃至実施例 5 及び実施例 7 乃至 1 2 は、比較例 1 乃至比較例 3 よりも良好な塩基性過酸化水素水を用いたウェットエッチング液への耐性を有する。

[0123] また、実施例 2 乃至実施例 1 2 は、比較例 1 乃至比較例 3 と比較して、酸性過酸化水素水に対する保護膜の剥離時間が長いことが示された。すなわち、実施例 2 乃至実施例 1 2 は、比較例 1 乃至比較例 3 よりも良好な酸性過酸化水素水への薬液耐性を示し、酸性過酸化水素水を用いたウェットエッチング液への耐性を有する。

[0124] したがって、実施例 1 乃至実施例 1 2 は、比較例 1 乃至 3 と比較して、塩基性過酸化水素水もしくは酸性過酸化水素水もしくはその両方に対して、良好な薬液耐性を示すことから、半導体用ウェットエッチング液に対する保護

膜として有用である。

[0125] [エッチング選択比の評価]

エッチング選択比の評価として、前記の実施例 1 乃至実施例 12 及び比較例 4 乃至 5 で調製された保護膜形成組成物のそれぞれをシリコンウェハー上に塗布し、250℃、1 分間加熱することで、膜厚 100 nm となるように保護膜を成膜した。次に、成膜した保護膜と半導体リソグラフィー用レジスト下層膜（製品名：ARC（登録商標）29A、日産化学株式会社製）をドライエッチング装置（製品名：RIE-10NR、サムコ株式会社製）を用い、窒素ガスによるドライエッチングを行うことで、保護膜のドライエッチング速度の比（ドライエッチング速度の選択比）を測定した。エッチング選択比の測定結果を表 3 に示す。尚、エッチング選択比が大きくなるほど、ドライエッチング速度が速いと言える。

[0126] [パターン基板上での平坦化性試験]

パターン基板上での平坦化性試験として、膜厚 5 nm で TiN を蒸着した深さ 200 nm、トレンチ幅 50 nm を有するシリコン基板に、実施例 1 乃至実施例 12 及び比較例 4 乃至比較例 5 で調製された保護膜形成組成物を塗布し、250℃、1 分間加熱した。尚、保護膜形成組成物はシリコンウェハー上で 250℃、1 分間加熱した際に膜厚 100 nm となるように調製した。パターン基板上に保護膜を成膜後、ピッチ 100 nm のデンスパターンエリアとパターンが形成されていないオープンエリアにおける膜厚を走査型電子顕微鏡（製品名：S-4800、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、デンスエリアとオープンエリアの膜厚の差（膜厚バイアス）を測定した。膜厚バイアスの測定結果を表 3 に示す。尚、膜厚バイアスが小さくなるほど、デンスエリアとオープンエリアの膜厚差が小さくなるため、パターンを有する下地基板上でより高平坦に塗布できると言える。

[0127]

[表3]

表 3

例	エッチング選択比 (ARC (登録商標) 29A比)	膜厚バイアス (デンス／オープン)
実施例 1	1.08	54 nm
実施例 2	1.01	22 nm
実施例 3	0.91	32 nm
実施例 4	1.00	14 nm
実施例 5	0.88	42 nm
実施例 6	0.94	58 nm
実施例 7	0.90	18 nm
実施例 8	0.83	30 nm
実施例 9	0.88	46 nm
実施例 10	0.89	40 nm
実施例 11	0.80	48 nm
実施例 12	0.86	60 nm
比較例 4	0.65	81 nm
比較例 5	0.78	81 nm

[0128] 上記の結果から、実施例 1 乃至実施例 12 は、比較例 4 乃至比較例 5 と比較してドライエッチング選択比が高く、ドライエッチング速度が速いと言える。すなわち、実施例 1 乃至実施例 12 は、保護膜を除去するために必要なドライエッチング時間を短縮できることから、下地基板へのダメージを低減することができるために有用である。

[0129] また、実施例 1 乃至実施例 12 は、比較例 4 乃至比較例 5 と比較してデンスエリアとオープンエリアの膜厚差（膜厚バイアス）が小さく、パターンを有する下地基板上でより平坦に塗布できると言える。すなわち、実施例 1 乃至実施例 12 は、パターンを有する下地基板で膜厚の不均一性が発生しにくく、所望のエッチング時間で一定量の保護膜を均一に除去できるために有用である。

[0130] すなわち、実施例 1 乃至実施例 12 は、比較例 1 乃至比較例 3 よりも塩基性過酸化水素水または酸性過酸化水素水を用いた半導体用ウェットエッチング液への耐性に優れ、比較例 4 乃至 5 よりもエッチング速度が速く、パター

ンを有する下地基板上へ平坦に塗布することができる。よって、本発明によれば、高ウェットエッチング耐性、高エッチング速度、高平坦化性を併せ有する保護膜形成組成物を提供することができる。

産業上の利用可能性

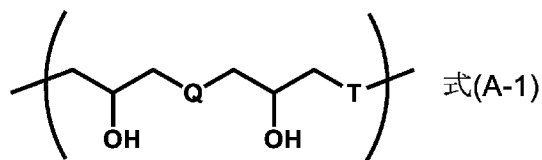
[0131] 本発明に係る保護膜形成組成物は、基板加工にウェットエッチング液を適用する際に耐性に優れ、高ドライエッチング速度を有するため、基板加工が容易であり、段差基板に塗布した場合平坦化性に優れる保護膜を提供するものである。

請求の範囲

[請求項1] ジエポキシ化合物（A）と2官能以上のプロトン発生化合物（B）との反応によって得られる開環重合物（C）と、溶剤とを含む、半導体用ウエットエッチング液に対する保護膜形成組成物。

[請求項2] 前記開環重合物（C）が、下記式（A-1）の単位構造で表される、請求項1に記載の保護膜形成組成物。

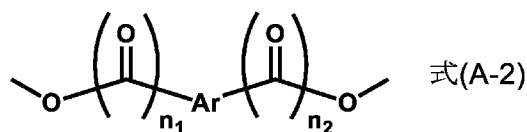
[化1]



（式（A-1）中、Qはジエポキシ化合物（A）の開環重合によって生じる2価の有機基を表し、Tは2官能以上のプロトン発生化合物（B）に由来する2価の有機基を表す。）

[請求項3] 前記式（A-1）中、Qが下記式（A-2）で表される、請求項2に記載の保護膜形成組成物。

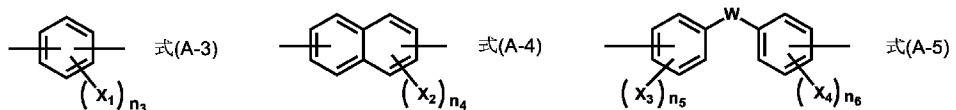
[化2]



（式（A-2）中、Arは2価のアリーレン基を表し、 n_1 及び n_2 は各々独立に0または1の整数を表す。）

[請求項4] 前記式（A-2）中のArが、下記式（A-3）、下記式（A-4）及び下記式（A-5）のいずれかで表される、請求項3に記載の保護膜形成組成物。

[化3]

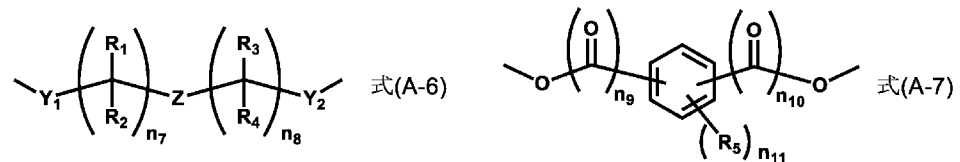


（式（A-3）～式（A-5）中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は各々独

立に炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、 $-W-$ は直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ のいずれかを表す。 n_3 、 n_5 及び n_6 は各々独立に 0 乃至 4 の整数を表し、 n_4 は 0 乃至 6 の整数を表す。)

[請求項5] 前記式 (A-1) 中、T が下記式 (A-6) 又は下記式 (A-7) で表される、請求項 2 に記載の保護膜形成組成物。

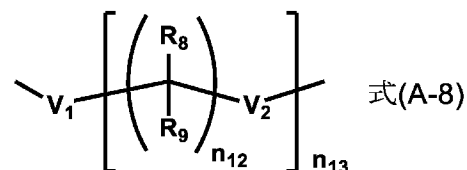
[化4]



(式 (A-6) 又は式 (A-7) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々独立に水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 6 のアルケニル基、水酸基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 と R_4 が互いに結合して環を形成してもよい。 $-Y_1-$ 及び $-Y_2-$ は各々独立に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 又は $-COO-$ を表す。 Z は直接結合又は 2 価の有機基を表す。 n_7 及び n_8 は各々独立に 0 乃至 5 の整数を表し、 n_9 及び n_{10} は各々独立に 0 又は 1 の整数を表し、 n_{11} は 0 乃至 4 の整数を表す。)

[請求項6] 前記式 (A-6) 中、 Z で表される 2 価の有機基が、下記式 (A-8) で表される、請求項 5 に記載の保護膜形成組成物。

[化5]



(式 (A-8) 中、 $-V_1-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 $-V_2-$ は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立に水素原子、置換されてもよい炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基、水酸基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。 n_{12} は1乃至3の整数を表し、 n_{13} は0乃至2の整数を表す。)

- [請求項7] 前記式(A-2)中、 A_r が前記式(A-3)で表される、請求項4に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項8] 前記式(A-3)の n_3 が0である、請求項7に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項9] 前記式(A-1)中、 $-T-$ が前記式(A-6)で表される、請求項5に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項10] 前記式(A-6)の $-Y_1-$ 及び $-Y_2-$ が、 $-COO-$ である、請求項9に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項11] 架橋触媒をさらに含む、請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項12] 架橋剤をさらに含む、請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項13] 界面活性剤をさらに含む、請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の保護膜形成組成物。
- [請求項14] 請求項1から請求項13のいずれか1項に記載の保護膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とする保護膜。
- [請求項15] 請求項1から請求項13のいずれか1項に記載の保護膜組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜としての保護膜を形成する工程、及び該保護膜上にレジスト膜を形成し、次いで露光、現像してレジストパターンを形成する工程を含み、半導体の製造に用いることを特徴とするレジストパターン付き基板の製造方法。
- [請求項16] 表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に、請求項1乃至請求項15のいずれか1項に記載の保護膜形成組成物を塗布し焼成してレジスト下層膜としての保護膜を形成する工程、及び該保護膜上にレジスト膜を形成し、次いで露光、現像してレジストパターンを形成する工程を含み、半導体の製造に用いることを特徴とするレジストパターン付き基板の製造方法。

至請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の保護膜形成組成物を用いて保護膜を形成し、前記保護膜上にレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記保護膜をドライエッチングし前記無機膜又は前記半導体基板の表面を露出させ、ドライエッチング後の前記保護膜をマスクとして、半導体用ウエットエッチング液を用いて前記無機膜又は前記半導体基板をウエットエッチング及び洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/042708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/22(2006.01)i; C08G 65/28(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G65/28; C08G59/22; H01L21/30 563;
G03F7/20 521

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/22; C08G65/28; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26; H01L21/027

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2018/052130 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22.03.2018 (2018-03-22) example 10	1-6, 9-16 7-8
A	WO 2017/158930 A1 (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21.09.2017 (2017-09-21)	1-16
P, X P, A	WO 2018/203540 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 08.11.2018 (2018-11-08) example 1	1-6, 9-16 7-8
P, X P, A	WO 2018/203464 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 08.11.2018 (2018-11-08) example 21	1-2, 11-16 3-10

☐ 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

"I" 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
14 January 2020 (14.01.2020)

Date of mailing of the international search report
28 January 2020 (28.01.2020)

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/JP2019/042708

Patent referred in the Report	Documents in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/052130	A1	22 Mar. 2018	KR 10-2019-0057281 A	
			CN 109952631 A	
			TW 201827480 A	
WO 2017/158930	A1	21 Sep. 2017	US 2019/0088501 A1	
			TW 201801187 A	
			CN 108885987 A	
			KR 10-2018-0125467 A	
WO 2018/203540	A1	08 Nov. 2018	TW 201906888 A	
WO 2018/203464	A1	08 Nov. 2018	TW 201906921 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/22(2006.01)i; C08G 65/28(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G65/28; C08G59/22; H01L21/30 563; G03F7/20 521		
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）） C08G59/22; C08G65/28; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26; 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 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）		
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	WO 2018/052130 A1（日産化学工業株式会社）22.03.2018（2018-03-22） 実施例 10	1-6, 9-16
A		7-8
A	WO 2017/158930 A1（国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学）21.09.2017 （2017-09-21）	1-16
P, X	WO 2018/203540 A1（日産化学株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 実施例 1	1-6, 9-16
P, A		7-8
P, X	WO 2018/203464 A1（日産化学株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 実施例 2 1	1-2, 11-16
P, A		3-10
☐ 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、一般的な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 14.01.2020		国際調査報告の発送日 28.01.2020
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） 外川 敬之 2H 3718 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/JP2019/042708

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/052130	A1	22.03.2018	KR	10-2019-0057281	A	
				CN	109952631	A	
				TW	201827480	A	
WO	2017/158930	A1	21.09.2017	US	2019/0088501	A1	
				TW	201801187	A	
				CN	108885987	A	
				KR	10-2018-0125467	A	
WO	2018/203540	A1	08.11.2018	TW	201906888	A	
WO	2018/203464	A1	08.11.2018	TW	201906921	A	