

(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
2023年6月1日(01.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/095461 A1

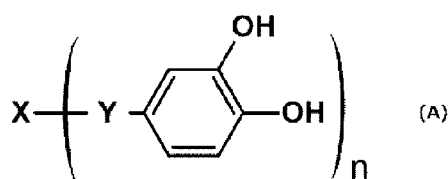
- (51) 国際特許分類:
C08F 20/28 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01) C07D 251/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037533
- (22) 国際出願日: 2022年10月7日(07.10.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-193025 2021年11月29日(29.11.2021) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL 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: 窪寺 俊(KUBODERA Shun); 〒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). 孫 軍(SON Gun); 〒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). 岸岡 高広(KISHIOKA Takahiro); 〒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: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡 I P 特許事務所 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, 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, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING CHEMICAL-RESISTANT PROTECTIVE FILM HAVING CATECHOL GROUP

(54) 発明の名称: カテコール基を有する薬液耐性保護膜形成用組成物



(57) Abstract: The present invention provides a composition for forming a protective film, the composition being capable of forming a protective film that has excellent resistance to a wet etching liquid for semiconductors such as a basic hydrogen peroxide solution and an acidic hydrogen peroxide solution. This composition also exhibits excellent resistance to a resist solvent, and can be effectively used for the purpose of forming a resist underlayer film. The present invention provides a composition for forming a protective film against a wet etching liquid for semiconductors, the composition containing (A) a compound represented by formula (A), and (B) a solvent. (In formula (A), n represents an integer of 1 to 10; in cases where n is 2, X represents a sulfinyl group, a sulfonyl group, an ether group or a divalent organic group having 2 to 50 carbon atoms; in cases where n is an integer other than 2, X represents an n-valent organic group having 2 to 50 carbon atoms; Y represents -CH₂CH(OH)CH₂OC(=O)CH₂(CH₂)_t-, -CH₂CH(OH)CH₂OC(=O)C(CN)(=CH)-; and t represents an integer of 1 to 6.)

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：塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウエットエッチング液に対し耐性に優れた保護膜を形成することができる保護膜形成用の組成物であって、レジスト溶剤に対しても優れた耐性を示し、レジスト下層膜形成用の組成物としても有効に使用することができる組成物を提供する。（A）下記式（A）で表される化合物、及び（B）溶剤、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用組成物である。（式（A）中、 n は1～10の整数を示し、 n が2の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数2～50の2価の有機基を示し、 n が2以外の整数の場合、 X は炭素原子数2～50の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、1～6の整数を示す。）

明 細 書

発明の名称： カテコール基を有する薬液耐性保護膜形成用組成物 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、前記組成物から形成される保護膜とその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、アルカリ性過酸化水素水耐性を有するレジスト下層膜材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-173520号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 保護膜形成用組成物を用いて半導体基板の保護膜を形成し、保護膜をエッチングマスクとして下地基板の加工をウエットエッチングで行う場合、保護膜には半導体用ウエ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。

[0005] さらに、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用組成物も求められている。

。

[0006] 従来、ウエ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（例えば没食子酸）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。そこで、SC-1のような塩基性過酸化水素水に対し優れた耐性を示す保護膜を形成するための保護膜形成用組成物が望まれている。

また、過酸化水素水を用いたウエットエッチングも行われることから、酸性過酸化水素水に対し優れた耐性を示す保護膜を形成するための保護膜形成用組成物も望まれている。

[0007] さらに上記目的で用いられる保護膜は、いわゆるレジスト下層膜としての機能を有することが期待されており、レジスト溶剤に対しても優れた耐性を示すことが望まれている。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウエットエッチング液に対し耐性に優れた保護膜を形成することができる保護膜形成用の組成物であって、レジスト溶剤に対しても優れた耐性を示し、レジスト下層膜形成用の組成物としても有効に使用することができる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、カテコール基を有する特定の構造式で示される化合物を含有させた保護膜形成用の組成物から得られる膜が、半導体用ウエットエッチング液に対し優れた耐性を示すことを見出し、本発明を完成した。

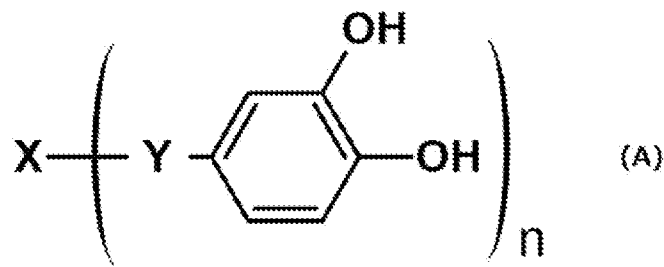
[0010] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

[1] (A) 下記式(A)で表される化合物、及び

(B) 溶剤、

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用組成物。

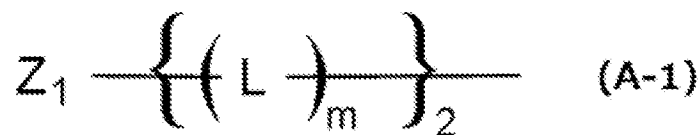
[化1]



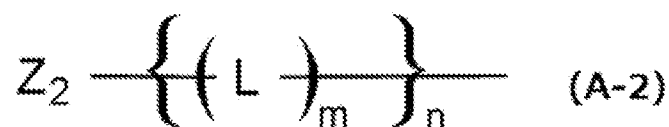
(式(A)中、 n は1～10の整数を示し、 n が2の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数2～50の2価の有機基を示し、 n が2以外の整数の場合、 X は炭素原子数2～50の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、1～6の整数を示す。)

[2] 前記式(A)中、前記 X が炭素原子数2～50の2価の有機基である場合、前記 X は、下記式(A-1)で表される2価の有機基であり、前記 X が炭素原子数2～50の2価以外の n 価の有機基である場合、前記 X は、下記式(A-2)で表される n 価の有機基である、[1]に記載の保護膜形成用組成物。

[化2]



[化3]



(式(A-1)中、 Z_1 は、炭素原子数1～6のアルキレン基、又は置換基を

有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む2価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む2価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。

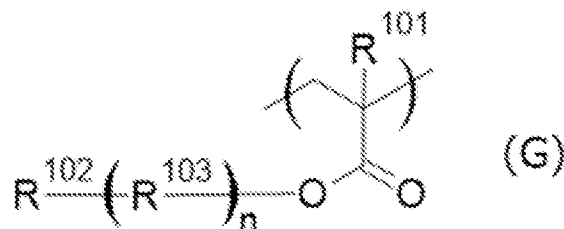
式(A-2)中、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む n 価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む n 価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。)

[3] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(C)架橋剤、(D)架橋触媒、(E)界面活性剤のうち少なくともいずれかを含有する、[1]または[2]に記載の保護膜形成用組成物。

[4] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(F)(メタ)アクリロイル基、スチレン基、フェノール性ヒドロキシ基、エーテル基、エポキシ基、もしくはオキセタニル基を含む化合物、または重合体を含有する、[1]～[3]のいずれかに記載の保護膜形成用組成物。

[5] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(G)下記式(G)で示される繰り返し構造単位を有する重合体を含有する、[4]に記載の保護膜形成用組成物。

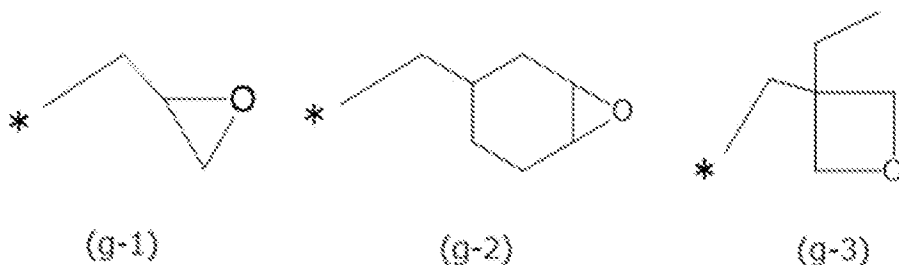
[化4]



(式(G)中、 R^{101} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{102} は、下記式(g-1)～(g-3)から選択される基、酸素で中断されてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、置換されてもよいアリール基、またはヒドロキシ

基を示し、 R^{103} は、炭素原子数1～4のアルキレン基を示し、 n は0または1を示し、式(g-1)～(g-3)中、*は結合手を示す。)

[化5]



[6] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(J) 3員環構造もしくは4員環構造を持つ環状エーテルを含む、化合物(J)又は重合体(J)を含有する、[4]に記載の保護膜形成用組成物。

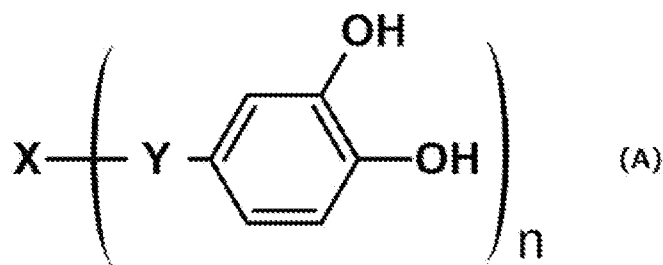
[7] [1]～[6]のいずれかに記載の保護膜形成用組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とする半導体用ウエットエッチング液に対する保護膜。

[8] (A) 下記式(A)で表される化合物、及び

(B) 溶剤、

を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[化6]

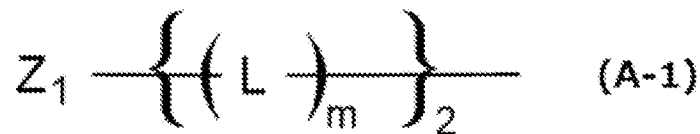


(式(A)中、 n は1～10の整数を示し、 n が2の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数2～50の2価の有機基を示し、 n が2以外の整数の場合、 X は炭素原子数2～50の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、-

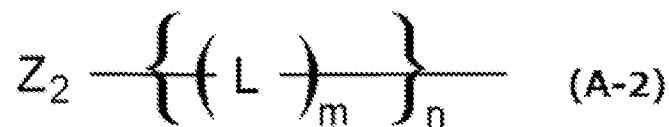
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、 $1 \sim 6$ の整数を示す。)

[9] 前記式(A)中、前記Xが炭素原子数 $2 \sim 50$ の2価の有機基である場合、前記Xは、下記式(A-1)で表される2価の有機基であり、前記Xが炭素原子数 $2 \sim 50$ の2価以外の n 価の有機基である場合、前記Xは、下記式(A-2)で表される n 価の有機基である、[8]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化7]



[化8]



(式(A-1)中、 Z_1 は、炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキレン基、又は置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む2価の有機基、又は前記環と炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキレン基とを含む2価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を表す。

式(A-2)中、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む n 価の有機基、又は前記環と炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキレン基とを含む n 価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を表す。)

[10] [8]または[9]に記載のレジスト下層膜形成用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レジスト下層膜。

〔11〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の保護膜形成用組成物を、段差を有する半導体基板上に塗布し焼成して保護膜を形成する工程を含む、半導体の製造に用いることを特徴とする保護膜付き基板の製造方法。

〔12〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の保護膜形成用組成物、又は〔8〕または〔9〕に記載のレジスト下層膜形成用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。

〔13〕 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〕～〔6〕のいずれかに記載の保護膜形成用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。

〔14〕 表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に、〔8〕または〔9〕に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層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レジスト下層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レジスト下層膜をマスクとして、前記無機膜又は前記半導体基板をエッチングする工程を含む半導体装置の製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明により、塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウェットエッチング液に対し耐性に優れた保護膜を形成することができる保護膜形成用の組成物であって、レジスト溶剤に対しても優れた耐性を示し、レジスト下層膜形成用の組成物としても有効に使用することができる組成物を提

供することができる。

本発明の保護膜形成用組成物は、半導体製造におけるリソグラフィプロセスにおいて、例えば下記の特性をバランス良く有していることが要求される。(1) 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すること、(2) さらに低ドライエッチング速度により基板加工時の保護膜又はレジスト下層膜へのダメージを低減すること、(3) 段差基板の平坦化性に優れること、(4) 微細なトレンチパターン基板への埋め込み性に優れること。そして、これら(1)～(4)の性能をバランスよく有することで、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

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、以下に記載する構成要件の説明は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

[0013] (半導体用ウェットエッチング液に対する保護膜形成用組成物)

本発明の半導体用ウェットエッチング液に対する保護膜形成用組成物は、
(A) 下記式(A)で表される化合物、及び
(B) 溶剤、を含む。

本発明の保護膜形成用組成物は、(A) 下記式(A)で表される化合物や
(B) 溶剤の他に、(C) 架橋剤、(D) 架橋触媒、(E) 界面活性剤のうち少なくともいずれかを含有してもよい。

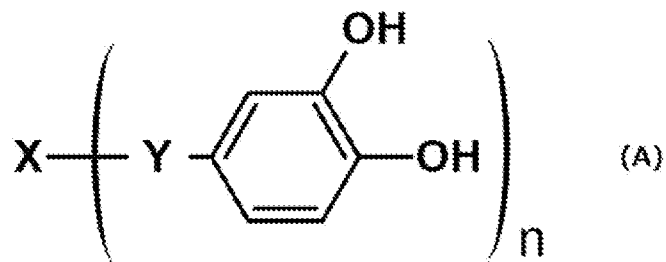
また、本発明の保護膜形成用組成物は、(A) 下記式(A)で表される化合物や(B) 溶剤の他に、(F) (メタ)アクリロイル基、スチレン基、フェノール性ヒドロキシ基、エーテル基、エポキシ基、もしくはオキセタニル基を含む化合物、または重合体を含有してもよい。

[0014] <(A) 式(A)で表される化合物>

本発明の半導体用ウェットエッチング液に対する保護膜形成用組成物は、
(A) 下記式(A)で表される化合物を含有する。

[0015]

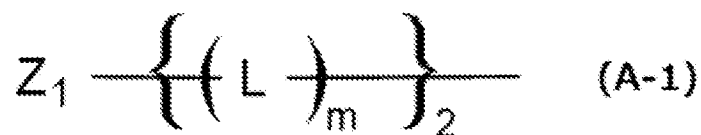
[化9]



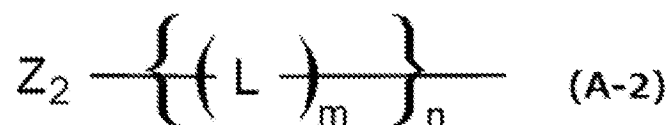
[0016] 式(A)中、 n は1～10の整数を示し、 n が2の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数2～50の2価の有機基を示し、 n が2以外の整数の場合、 X は炭素原子数2～50の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、1～6の整数を示す。

[0017] 式(A)中、 X が炭素原子数2～50の2価の有機基である場合、 X は、下記式(A-1)で表される2価の有機基であり、 X が炭素原子数2～50の2価以外の n 価の有機基である場合、 X は、下記式(A-2)で表される n 価の有機基である。

[0018] [化10]



[0019] [化11]



[0020] 式(A-1)中、 Z_1 は、炭素原子数1～6のアルキレン基、又は置換基を

有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む2価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む2価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。

式(A-2)中、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む n 価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む n 価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。

[0021] 式(A-1)、式(A-2)において、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、または置換基を有してもよい複素環でいう置換基としては、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されてもよい炭素原子数1～10のアルケニル基、又は酸素原子もしくは硫黄原子で中断されてもよい炭素原子数1～10のアルキニル基を示す。上記アルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0022] 上記式(A-1)及び式(A-2)中、アルキレン基とは、アルキル基の水素原子を更に一つ取り除いて誘導される2価の基をいう。直鎖状、または分岐鎖状でもよい。

[0023] 上記式(A-1)及び式(A-2)中、芳香族環の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アセナフテン、フルオレン、トリフェニレン、フェナレン、フェナントレン、インデン、インダン、インダセン、ピレン、クリセン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、コロネン、ヘプタセン、ベンゾ[a]アントラセン、ジベンゾフェナントレン及びジベンゾ[a, j]アントラセン等が挙げられる。

[0024] 上記式(A-1)及び式(A-2)中、複素環の具体例としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリ

ミジン、ピラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、キヌクリジン、インドール、プリン、チミン、キノリン、イソキノリン、クロメン、チアントレン、フェノチアジン、フェノキサジン、キサントエン、アクリジン、フェナジン、カルバゾール、ヒダントイン、ウラシル、バルビツール酸、トリアジン、シアヌル酸等が挙げられる。複素環が、トリアジントリオンであってよい。

[0025] 炭素原子数 1 ～ 10 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。

[0026] 「中断されている」とは、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基中の何れかの炭素-炭素原子間がヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合、硫黄の場合はスルフィド結合）で中断されていることを言う。

[0027] 上記式（A）で表される化合物について、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ の場合と、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ の場合とに分けて、以下説明する。

Yが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ の場合について、下記<<第1の態様>>の欄で詳しく説明し、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ の場合について、下記<<第2の態様>>の欄で詳しく説明する。

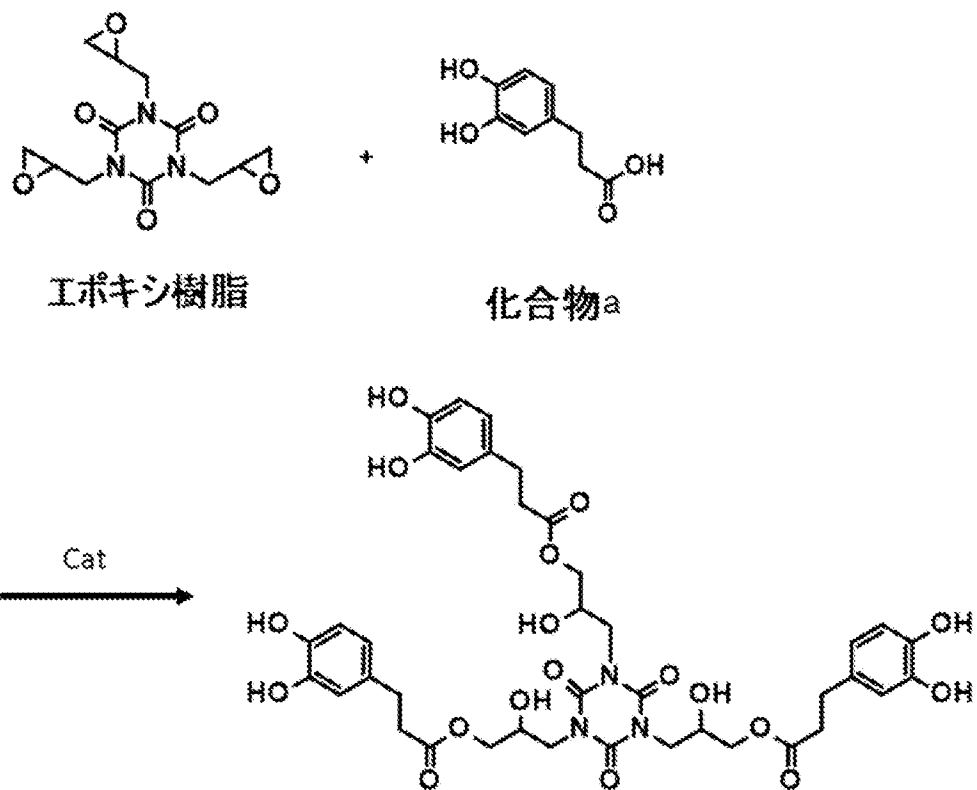
[0028] <<第1の態様>>

本発明に係る式（A）で表される化合物のうちYが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ で示される化合物は、例えば、エポキシ樹脂と下記式で表される化合物（a）とを反応させることにより得られる。

エポキシ樹脂として、例えば、トリアジントリオンを用い、Y中のtが1である場合を例に、式（A）で表される化合物を得る反応例を以下に示す。

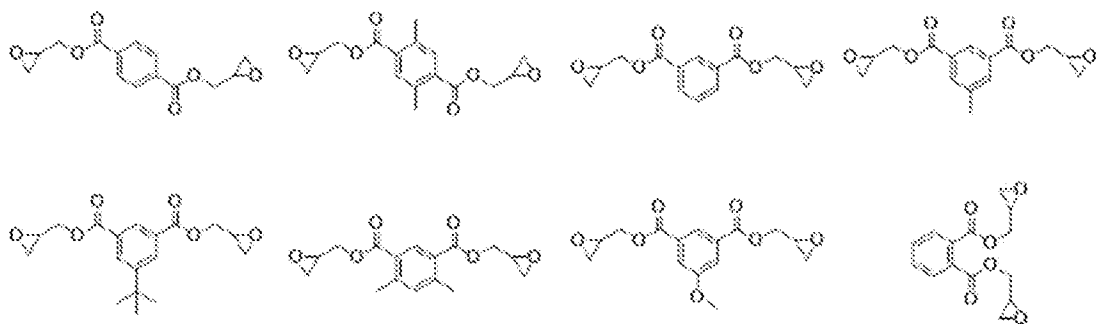
[0029]

[化12]



[0030] 上記式（A）で表される化合物を得るために用いるエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、下記で表されるエポキシ樹脂が挙げられる。

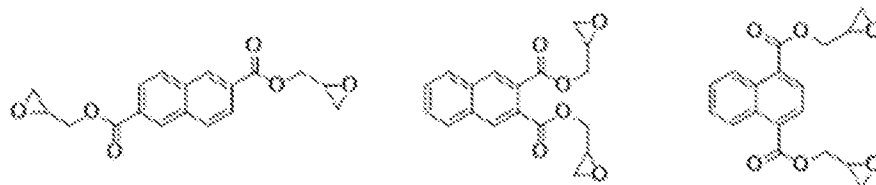
[0031] [化13]



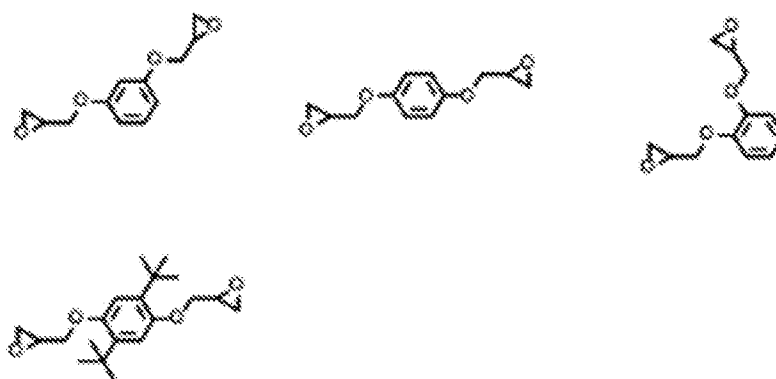
[化14]



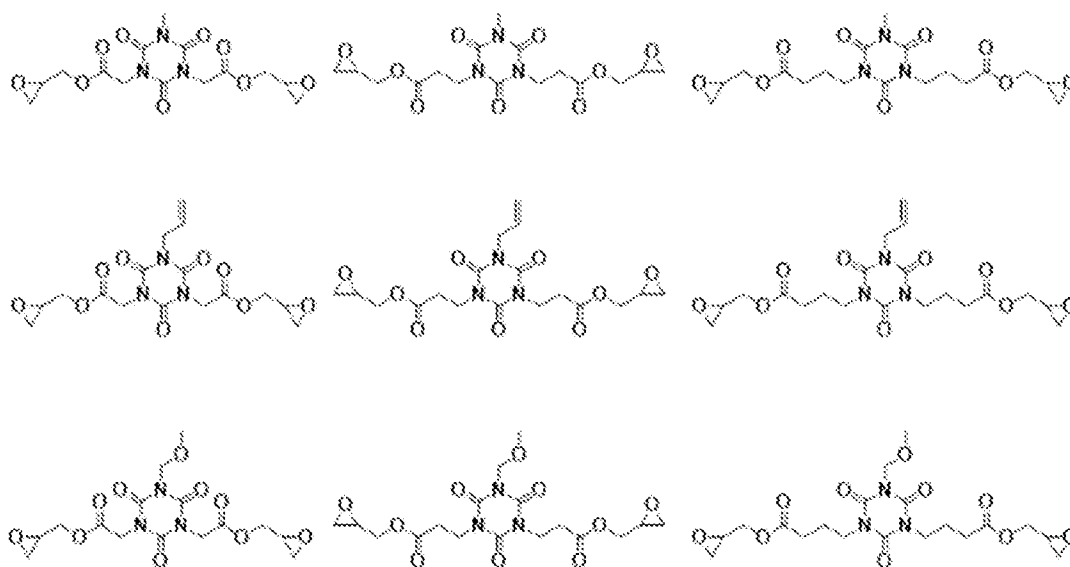
[化15]



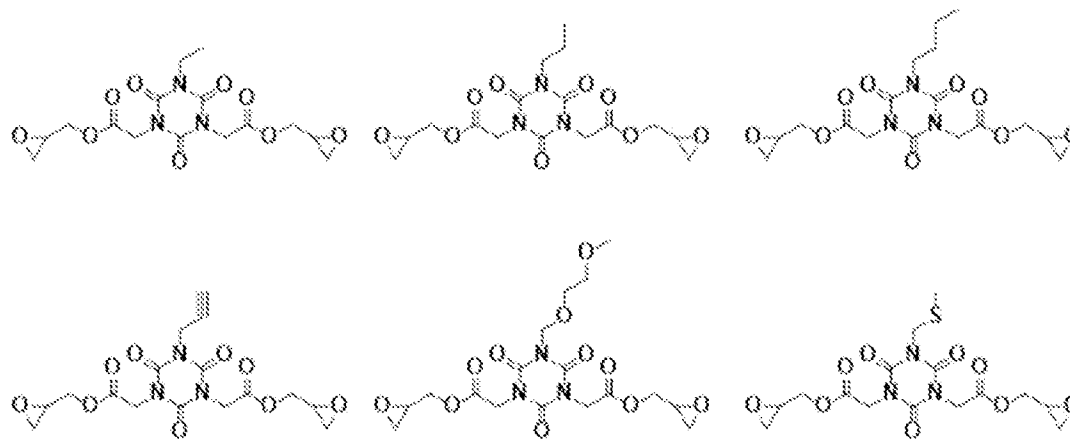
[化16]



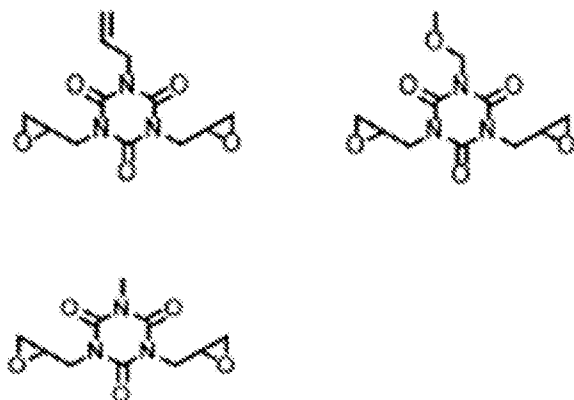
[化17]



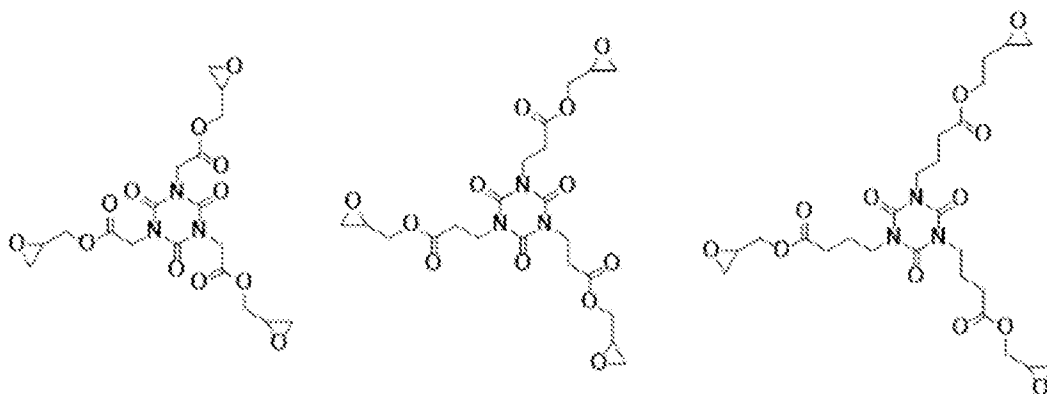
[化18]



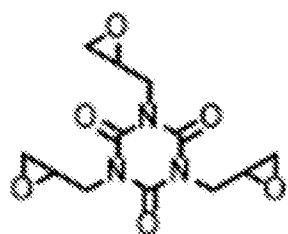
[化19]



[化20]



[化21]



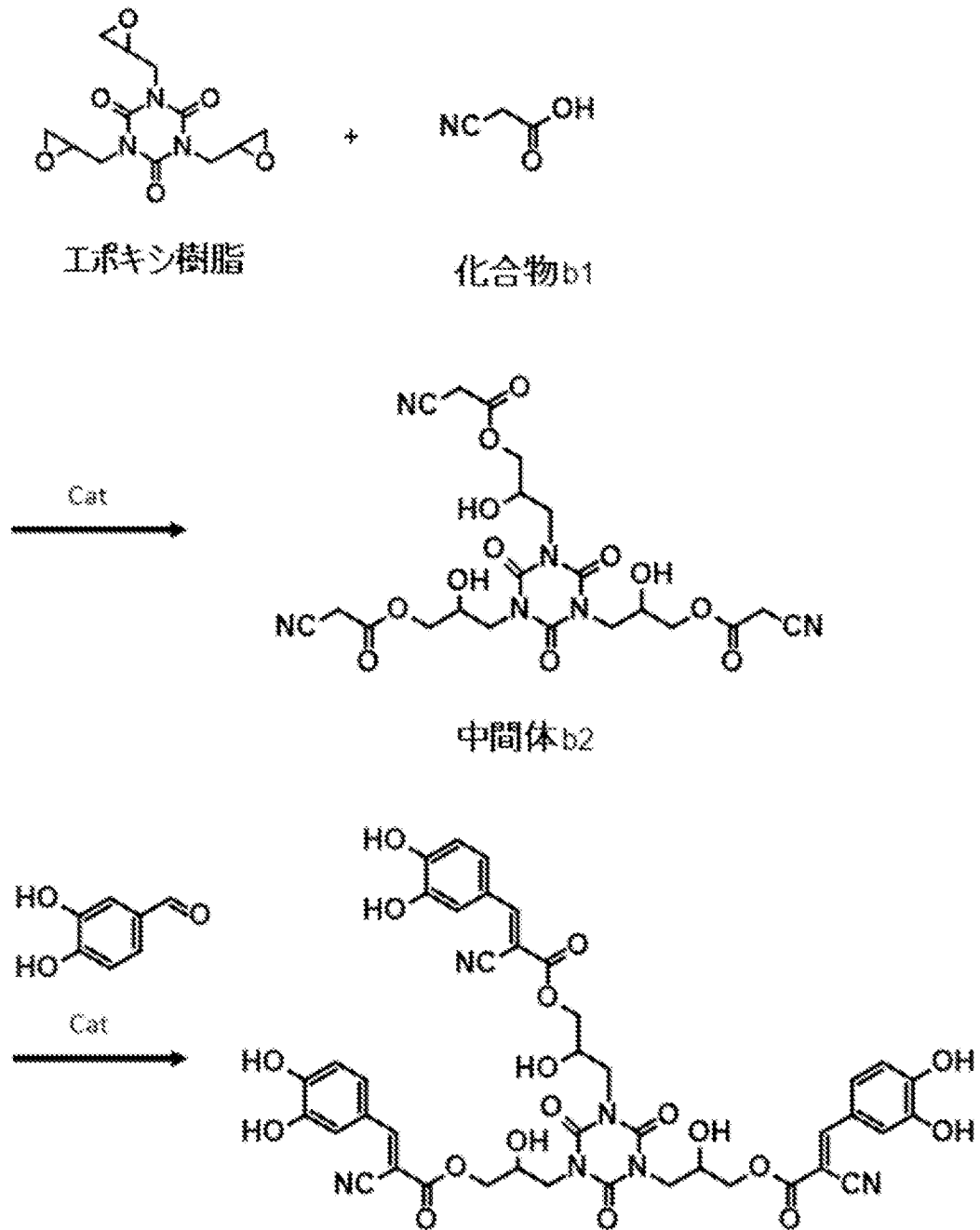
[0032] <<第2の態様>>

本発明に係る式 (A) で表される化合物のうち Y が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}$
 $\text{H}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ で示される化合物は、例えば、エポ

キシ樹脂と下記式で表される化合物（b1）とを反応させ、下記式で表される中間体（b2）を経由して得られる。

エポキシ樹脂として、例えば、トリアジントリオンを用いた場合を例に、式（A）で表される化合物を得る反応例を以下に示す。

[0033] [化22]



[0034] 第2の態様における上記式（A）で表される化合物を得るために用いるエ

ポキシ樹脂の具体例としては、上記＜＜第 1 の態様＞＞の欄で説明したエポキシ樹脂の記載のとおりである。

[0035] ＜（B）溶剤＞

本発明の保護膜形成用組成物は、上述した各成分を、溶剤、好ましくは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。

[0036] 本発明に係る保護膜形成用組成物の有機溶剤としては、上記（A）化合物、その他任意選択的な固形成分等の固形成分を溶解できる有機溶剤であれば、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用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有機溶剤を併用することが推奨される。

[0037] 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、エトキシ酢酸エチル、酢酸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、酢酸エチル、酢酸ブチル、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用いることができる。

[0038] 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。

[0039] 本発明の保護膜形成用組成物は、(A) 下記式 (A) で表される化合物や (B) 溶剤の他に、さらに、(C) 架橋剤、(D) 架橋触媒、(E) 界面活性剤のうち少なくともいずれかを含有してもよい。

さらにまた、本発明の保護膜形成用組成物は、吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤などのその他の成分を添加することができる。

[0040] < (C) 架橋剤 >

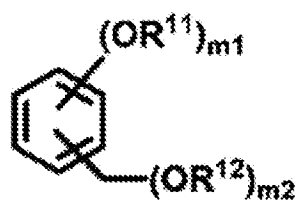
本発明の保護膜形成用組成物は、架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

[0041] 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。

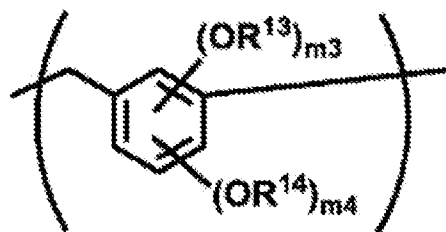
[0042] この化合物は下記式 (5-1) の部分構造を有する化合物や、下記式 (5-2) の繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

[0043]

[化23]



式(5-1)



式(5-2)

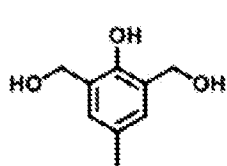
上記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。

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。

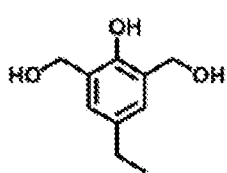
[0044] 式(5-1)及び式(5-2)の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

[0045]

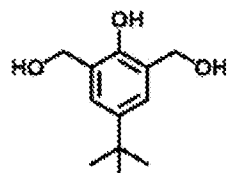
[化24]



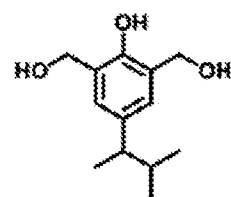
式(6-1)



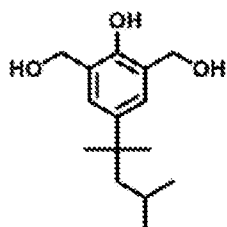
式(6-2)



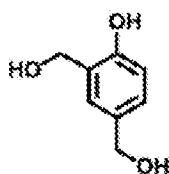
式(6-3)



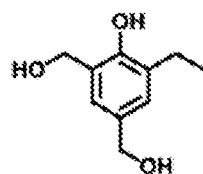
式(6-4)



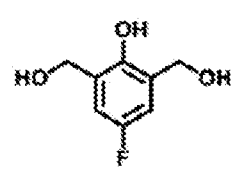
式(6-5)



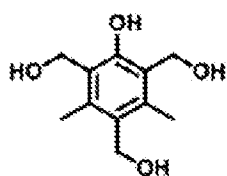
式(6-6)



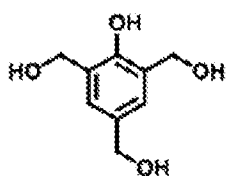
式(6-6)



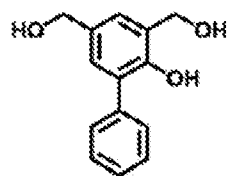
式(6-7)



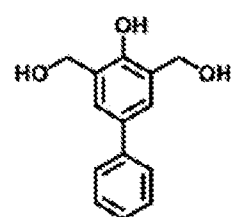
式(6-8)



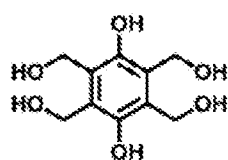
式(6-9)



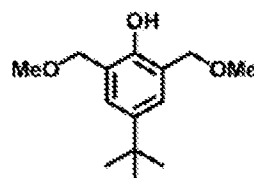
式(6-10)



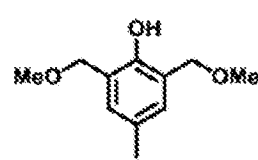
式(6-11)



式(6-12)



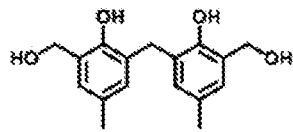
式(6-13)



式(6-14)

[0046]

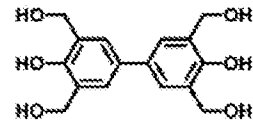
[化25]



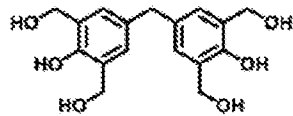
式(6-15)



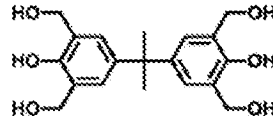
式(6-16)



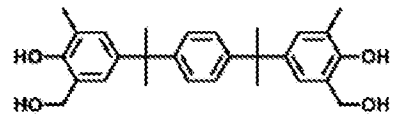
式(6-17)



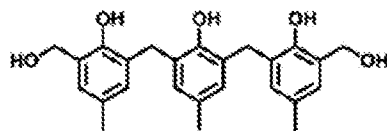
式(6-18)



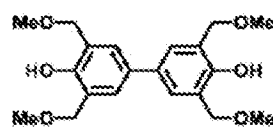
式(6-19)



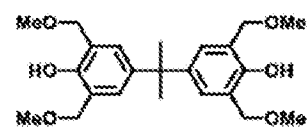
式(6-20)



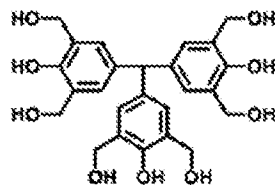
式(6-21)



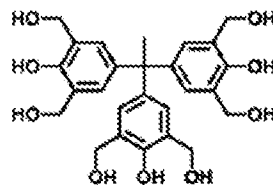
式(6-22)



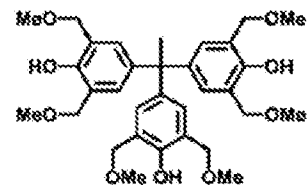
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0047] 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。

本発明においては、上記TMOM-BPのように、フェノプラスト系架橋剤を用いる方が、他の架橋剤（例えば、アミノプラスト系架橋剤）を用いるより、塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウェットエッチング液に対し優れた耐性を示す保護膜を作製することができる。

[0048] 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、保護膜形成用組成物の全固形分に対して0.001～80質量%、好ましくは0.01～50質量%、さらに好ましくは0.1～40質量%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。

[0049] < (D) 架橋触媒 >

本発明の保護膜形成用組成物は、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。該架橋触媒としては、酸性化合物、塩基性化合物に加え、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が、架橋酸触媒であることが好ましい。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。

[0050] 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、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。

[0051] 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。

[0052] これら架橋触媒は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 本発明においては、上記トリフルオロメタンスルホン酸のように、超強酸を発生するような酸強度の強い架橋酸触媒を用いる方が、架橋度が増し保護膜の膜強度を高められるため、塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウエットエッチング液に対し優れた耐性を示す保護膜を作製することができる。

[0058] 前記保護膜形成用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、0.0001～20質量%、好ましくは0.

0.1～15質量%、さらに好ましくは0.1～10質量%である。

[0059] < (E) 界面活性剤 >

本発明の保護膜形成用組成物は、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。

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アルエーテル類、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る用いることができる。

保護膜形成用組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、保護膜形成用組成物の全固形分に対して、0.0001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

[0060] <その他の成分>

本発明の保護膜形成用組成物には、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、保護膜形成用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。

[0061] 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。

上記吸光剤は通常、保護膜形成用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、主に保護膜形成用組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、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用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、保護膜形成用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用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、トリメチルククロシラン、ジメチルメチロールククロシラン、メチルジフェニルククロシラン、クロロメチルジメチルククロシラン等のククロシラン類、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、メチロールトリククロシラン、 γ -クク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、保護膜形成用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] 本発明の保護膜形成用組成物は、(A) 下記式 (A) で表される化合物や (B) 溶剤の他に、さらに、(メタ) アクリロイル基、スチレン基、フェノール性ヒドロキシ基、エーテル基、エポキシ基、もしくはオキセタニル基を含む化合物、または重合体（以下、(F) その他の化合物または重合体ともいう）を含有してもよい。

ここで、(メタ) アクリロイル基とは、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を意味する。

- [0065] <(F) その他の化合物または重合体>

本発明の保護膜形成用組成物は、(F) その他の化合物または重合体として、(メタ) アクリロイル基、スチレン基、フェノール性ヒドロキシ基、エーテル基、エポキシ基、もしくはオキセタニル基を含む化合物、または重合体を含有することができる。

- [0066] 本発明に係る保護膜形成用組成物の固形分は、通常0.1～70質量％、好ましくは0.1～60質量％とする。固形分は保護膜形成用組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中における上記 (A) 式 (A) で表される化合物の含有割合は、1～100質量％が好ましく、1～99.9質量％がより好ましく、50～99.9質量％がさらに好ましく、50～95質量％がさらにより好ましく、50～90質量％が特に好ましい。

なお、本発明の保護膜形成用組成物においては、上記 (F) その他の化合物または重合体に対し、上記 (A) 式 (A) で表される化合物を添加剤的に比較的少量添加する態様であっても、塩基性過酸化水素水や酸性過酸化水素水等の半導体用ウエットエッチング液に対する耐性効果や、レジスト溶剤に対する耐性効果は発揮される（下記実施例の結果参照）。

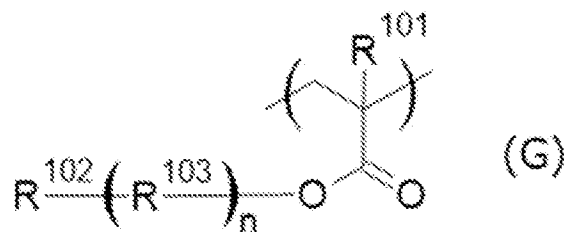
上記 (A) 式 (A) で表される化合物を、(F) その他の化合物または重合体に対し、添加的に含有させる場合には、保護膜形成用組成物中の固形成分に対して、上記 (A) 式 (A) で表される化合物を5～50質量％含有させるとよい。

[0067] (F) その他の化合物または重合体の好ましい実施態様としては、例えば、(G) 下記式 (G) で示される繰り返し構造単位を有する重合体や、(J) 3員環構造もしくは4員環構造を持つ環状エーテルを含む、化合物(J) 又は重合体(J) 等が挙げられる。なお、場合によっては、上記(G) 及び(J) のいずれにも該当する重合体が存在するが、本発明においては、(G) または(J) の間での厳密な区別は必要なく、(G) であっても、(J) であっても、いずれかに該当する重合体であれば、本発明の保護膜形成用組成物に含有させる成分として、使用可能である。

[0068] < (G) 下記式 (G) で示される繰り返し構造単位を有する重合体 >

本発明の保護膜形成用組成物は、上記式 (A) で表される化合物や (B) 溶剤の他に、(G) 下記式 (G) で示される繰り返し構造単位を有する重合体を含んでもよい。

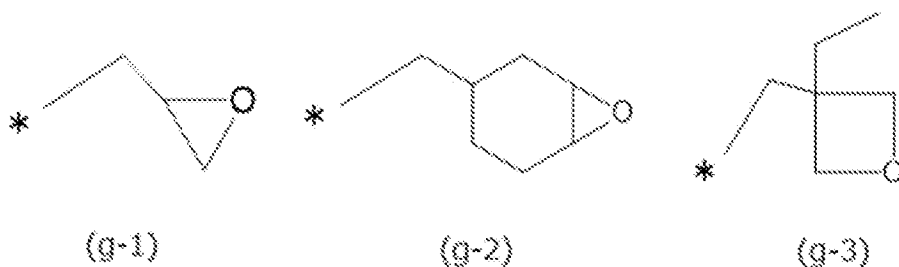
[0069] [化26]



式 (G) 中、 R^{101} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{102} は、下記式 (g-1) ~ (g-3) から選択される基、酸素で中断されてもよい炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、置換されてもよいアリール基、またはヒドロキシ基を示し、 R^{103} は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し、 n は 0 または 1 を示し、式 (g-1) ~ (g-3) 中、* は結合手を示す。

[0070]

[化27]



[0071] 式 (G) 中、置換されてもよいアリール基という置換基としては、アミノ基又はヒドロキシ基が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などが挙げられる。

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状あるいは環状のいずれであってもよい。

「中断されていてもよい」、とは、アルキル基中の何れかの炭素—炭素原子間がヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合）で中断されていることを言う。

アルキレン基とは、アルキル基の水素原子を更に一つ取り除いて誘導される2価の基をいう。

[0072] < (J) 化合物又は重合体 >

本発明の保護膜形成用組成物は、上記式 (A) で表される化合物や (B) 溶剤の他に、(J) 3員環構造もしくは4員環構造を持つ環状エーテルを含む、化合物 (J) 又は重合体 (J) を含んでもよい。

ここで、3員環構造を持つ環状エーテルとしては例えば、エポキシ基が挙げられる。また、4員環構造を持つ環状エーテルとしては、例えば、オキセタニル基が挙げられる。

(J) 化合物又は重合体のより好ましい実施態様としては、下記第3の態様で示される化合物、あるいは第4の態様で示される重合体などが挙げられる。

[0073] <<第3の態様>>

本発明で使用される（Ｊ）化合物として、例えば、以下の化合物が挙げられる。

係る化合物（以下、第３の態様における化合物ともいう）は、繰り返し構造単位を有しない化合物であって、

末端基（Ｊ１）、多価基（Ｊ２）、及び連結基（Ｊ３）を含み、

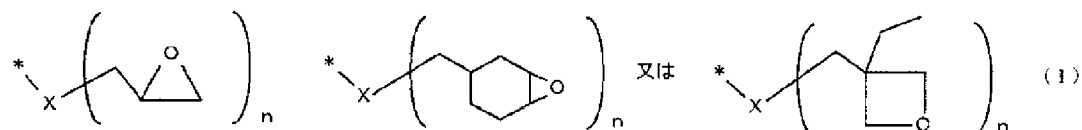
末端基（Ｊ１）は連結基（Ｊ３）のみと結合し、

多価基（Ｊ２）は連結基（Ｊ３）のみと結合し、

連結基（Ｊ３）は一方で末端基（Ｊ１）と、他方で多価基（Ｊ２）と結合し、任意選択的に別の連結基（Ｊ３）と結合してもよく、

末端基（Ｊ１）は下記式（１）の構造のいずれかであり、

[化28]



（式（１）中、＊は連結基（Ｊ３）との結合部位を示す。

Xはエーテル結合、エステル結合又は窒素原子を表し、Xがエーテル結合又はエステル結合のとき $n = 1$ であり、Xが窒素原子のとき $n = 2$ である。）

多価基（Ｊ２）は、

－Ｏ－、

脂肪族炭化水素基、

炭素原子数１０未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基との組合せ、及び

炭素原子数１０以上の芳香族炭化水素基と－Ｏ－との組合せからなる群より選択される２～４価の基であり、

連結基（Ｊ３）は芳香族炭化水素基を表す、化合物である。

[0074] 「繰り返し構造単位を有しない」とは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリレート等の、繰り返し構造単位を有する、

いわゆるポリマーを除く趣旨である。好ましくは、(J)化合物の重量平均分子量は、300以上、1,500以下である。

[0075] 末端基(J1)、多価基(J2)、及び連結基(J3)の間の「結合」は化学結合を意味し、通常は共有結合を意味するが、イオン結合であることを妨げるものではない。

[0076] 多価基(J2)は2～4価の基である。

[0077] したがって、多価基(J2)の定義における脂肪族炭化水素基は、2～4価の脂肪族炭化水素基である。

非限定的な例として、2価の脂肪族炭化水素基を例示すると、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、シクロブチレン基、1-メチル-シクロプロピレン基、2-メチル-シクロプロピレン基、n-ペンチレン基、1-メチル-n-ブチレン基、2-メチル-n-ブチレン基、3-メチル-n-ブチレン基、1,1-ジメチル-n-プロピレン基、1,2-ジメチル-n-プロピレン基、2,2-ジメチル-n-プロピレン基、1-エチル-n-プロピレン基、シクロペンチレン基、1-メチル-シクロブチレン基、2-メチル-シクロブチレン基、3-メチル-シクロブチレン基、1,2-ジメチル-シクロプロピレン基、2,3-ジメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-シクロプロピレン基、2-エチル-シクロプロピレン基、n-ヘキシレン基、1-メチル-n-ペンチレン基、2-メチル-n-ペンチレン基、3-メチル-n-ペンチレン基、4-メチル-n-ペンチレン基、1,1-ジメチル-n-ブチレン基、1,2-ジメチル-n-ブチレン基、1,3-ジメチル-n-ブチレン基、2,2-ジメチル-n-ブチレン基、2,3-ジメチル-n-ブチレン基、3,3-ジメチル-n-ブチレン基、1-エチル-n-ブチレン基、2-エチル-n-ブチレン基、1,1,2-トリメチル-n-プロピレン基、1,2,2-トリメチル-n-プロピレン基、1-エチル-1-メチル-n-プロピレン基、1-エチル-2-メチル-n-プロピレン基、シクロヘキシレン基、1

ーメチルーシクロペンチレン基、2ーメチルーシクロペンチレン基、3ーメチルーシクロペンチレン基、1ーエチルーシクロブチレン基、2ーエチルーシクロブチレン基、3ーエチルーシクロブチレン基、1, 2ージメチルーシクロブチレン基、1, 3ージメチルーシクロブチレン基、2, 2ージメチルーシクロブチレン基、2, 3ージメチルーシクロブチレン基、2, 4ージメチルーシクロブチレン基、3, 3ージメチルーシクロブチレン基、1ーnープロピルーシクロプロピレン基、2ーnープロピルーシクロプロピレン基、1ーイソプロピルーシクロプロピレン基、2ーイソプロピルーシクロプロピレン基、1, 2, 2ートリメチルーシクロプロピレン基、1, 2, 3ートリメチルーシクロプロピレン基、2, 2, 3ートリメチルーシクロプロピレン基、1ーエチルー2ーメチルーシクロプロピレン基、2ーエチルー1ーメチルーシクロプロピレン基、2ーエチルー2ーメチルーシクロプロピレン基、2ーエチルー3ーメチルーシクロプロピレン基、nーヘプチレン基、nーオクチレン基、nーノニレン基又はnーデカニレン基のアルキレン基が挙げられる。

[0078] これらの基から任意の部位の水素が取り去られ、結合手に変えられることにより、3価、4価の基が誘導される。

[0079] 多価基（J 2）の定義における炭素原子数10未満の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、スチレン、インデン等が挙げられる。

[0080] 炭素原子数10未満の芳香族炭化水素基と組合せられる脂肪族炭化水素基としては、上記アルキレン基のほか、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、シクロプロピル基、nーブチル基、iーブチル基、sーブチル基、tーブチル基、シクロブチル基、1ーメチルーシクロプロピル基、2ーメチルーシクロプロピル基、nーペンチル基、1ーメチルーnーブチル基、2ーメチルーnーブチル基、3ーメチルーnーブチル基、1, 1ージメチルーnープロピル基、1, 2ージメチルーnープロピル基、2, 2ージメチルーnープロピル基、1ーエチルーnープロピル基、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、 2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基、 デシル基等のアルキル基が挙げられる。

[0081] 多価基（J 2）の定義における炭素原子数 10 未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とは、いずれが連結基（J 3）と結合していてもよい。

[0082] 多価基（J 2）の定義における炭素原子数 10 以上の芳香族炭化水素基としては、ナフタレン、アズレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセ

ン、トリフェニレン、ピレン、クリセン等が挙げられる。

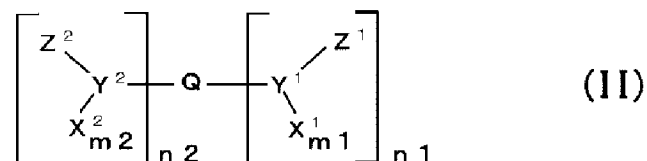
[0083] 多価基（J 2）の定義における炭素原子数 10 以上の芳香族炭化水素基は
ーOーを介して連結基（J 3）と結合していることが好ましい。

[0084] 連結基（J 3）の定義における芳香族炭化水素基としては、上記炭素原子
数 10 未満の芳香族炭化水素基、及び上記炭素原子数 10 以上の芳香族炭化
水素基が例示される。

[0085] 好ましくは、化合物（J）は連結基（J 3）を 2 個以上有する。

[0086] 第 3 の態様における化合物は、好ましくは、例えば、下記式（I I）で表
される。

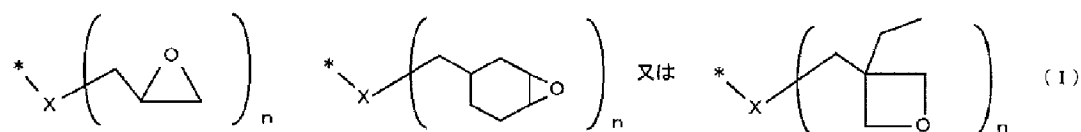
[化29]



（式（I I）中、

Z¹、Z²はそれぞれ独立に

[化30]



（式（I）中、*はY¹、又はY²との結合部位を示す。

Xはエーテル結合、エステル結合又は窒素原子を表し、Xがエーテル結合又は
エステル結合のとき n = 1 であり、Xが窒素原子のとき n = 2 である。）
を表し、

Y¹、Y²はそれぞれ独立に芳香族炭化水素基を表し、

X¹、X²はそれぞれ独立にーY¹ーZ¹又はーY²ーZ²を表し、

n 1、n 2 はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表し、但しいずれかは 1 以上で
あり、

（X¹）m 1 で規定する m 1 は 0 又は 1 を表し、

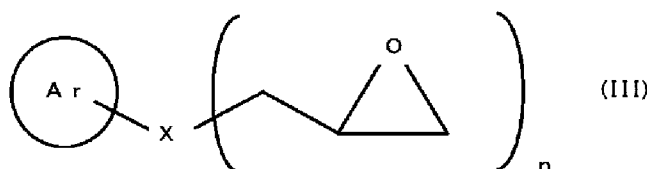
(X^2) m^2 で規定する m^2 は 0 又は 1 を表し、
 Q は $-O-$ 、脂肪族炭化水素基、炭素原子数 10 未満の芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基との組合せ、及び炭素原子数 10 以上の芳香族炭化水素基と $-O-$ との組合せからなる群より選択される ($n^1 + n^2$) 価の基を表す。
)

Q は、2～4 価の基であることが好ましい。

[0087] 式 (I I) において、 Z^1 、 Z^2 は上記末端基 (J^1)、Q は上記多価基 (J^2)、 Y^1 、 Y^2 は上記連結基 (J^3) にそれぞれ相当するものであり、それらについての説明、例示等は上述したとおりである。

[0088] 第 3 の態様における化合物は、好ましくは、例えば、下記式 (I I I) で表される部分構造を含む。

[化 31]



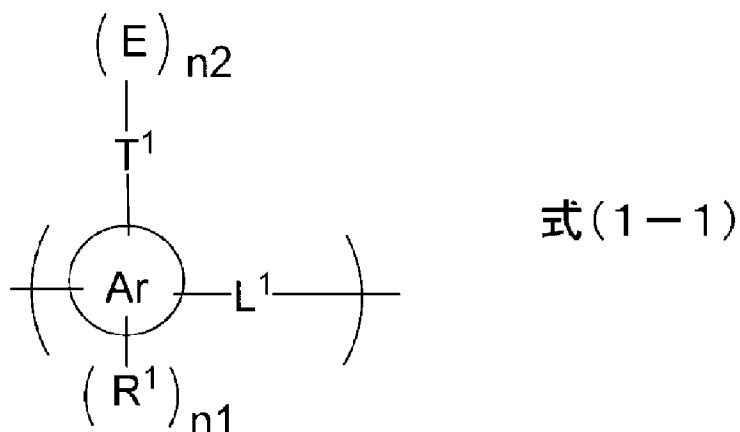
(式 (I I I) 中、 A_r はベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。 X はエーテル結合、エステル結合又は窒素原子を表し、 X がエーテル結合又はエステル結合のとき $n = 1$ であり、 X が窒素原子のとき $n = 2$ である。)

[0089] <<第 4 の態様>>

本発明で使用される (J) 重合体として、例えば、以下の重合体が挙げられる。

係る重合体 (以下、第 4 の態様における重合体ともいう) は、下記式 (1-1) で表される単位構造を有する重合体である：

[化32]



(式(1-1)中、Arはベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表し、R¹はヒドロキシ基、メチル基で保護されていてもよいメルカプト基、メチル基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲノ基又は、ヘテロ原子で置換若しくは中断されていてもよくヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基を表し、n₁は0～3の整数を表し、L¹は単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、n₂は、1又は2を表し、Eはエポキシ基を有する基、またはオキセタニル基を有する基を表し、T¹はn₂=1のとき、単結合、エーテル結合、エステル結合又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、T¹はn₂=2のとき、窒素原子又はアミド結合を表す。)

[0090] 炭素原子数1～10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

ルーシクロプロピル基、*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、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基、デシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、メチルチオ基、エチルチオ基、メルカプトメチル基、1-メルカプトエチル基、2-メルカプトエチル基、等が挙げられる。

[0091] 炭素原子数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、

n-プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、シクロブチレン基、1-メチル-シクロプロピレン基、2-メチル-シクロプロピレン基、n-ペンチレン基、1-メチル-n-ブチレン基、2-メチル-n-ブチレン基、3-メチル-n-ブチレン基、1, 1-ジメチル-n-プロピレン基、1, 2-ジメチル-n-プロピレン基、2, 2-ジメチル-n-プロピレン基、1-エチル-n-プロピレン基、シクロペンチレン基、1-メチル-シクロブチレン基、2-メチル-シクロブチレン基、3-メチル-シクロブチレン基、1, 2-ジメチル-シクロプロピレン基、2, 3-ジメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-シクロプロピレン基、2-エチル-シクロプロピレン基、n-ヘキシレン基、1-メチル-n-ペンチレン基、2-メチル-n-ペンチレン基、3-メチル-n-ペンチレン基、4-メチル-n-ペンチレン基、1, 1-ジメチル-n-ブチレン基、1, 2-ジメチル-n-ブチレン基、1, 3-ジメチル-n-ブチレン基、2, 2-ジメチル-n-ブチレン基、2, 3-ジメチル-n-ブチレン基、3, 3-ジメチル-n-ブチレン基、1-エチル-n-ブチレン基、2-エチル-n-ブチレン基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピレン基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピレン基、1-エチル-1-メチル-n-プロピレン基、1-エチル-2-メチル-n-プロピレン基、シクロヘキシレン基、1-メチル-シクロペンチレン基、2-メチル-シクロペンチレン基、3-メチル-シクロペンチレン基、1-エチル-シクロブチレン基、2-エチル-シクロブチレン基、3-エチル-シクロブチレン基、1, 2-ジメチル-シクロブチレン基、1, 3-ジメチル-シクロブチレン基、2, 2-ジメチル-シクロブチレン基、2, 3-ジメチル-シクロブチレン基、2, 4-ジメチル-シクロブチレン基、3, 3-ジメチル-シクロブチレン基、1-n-プロピル-シクロプロピレン基、2-n-プロピル-シクロプロピレン基、1-イソプロピル-シクロプロピレン基、2-イソプロピル-シクロプロピレン基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピレン基、1, 2, 3-トリメチル-シクロ

プロピレン基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピレン基、*n*-ヘプチレン基、*n*-オクチレン基、*n*-ノニレン基又は*n*-デカニレン基が挙げられる。

[0092] R¹は、炭素原子数1～10のアルコキシ基であってもよい。

[0093] 炭素原子数1～10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*-ペントキシ基、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, 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、1-エチル-2-メチル-*n*-プロポキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基及び*n*-ノニルオキシ基等が挙げられる。

[0094] 式(1-1)で表される単位構造は、1種類でも2種以上の組み合わせでもよい。例えばA_rが同一種類である複数の単位構造を有する共重合体であってもよく、例えばA_rがベンゼン環を含む単位構造と、ナフタレン環とを有する単位構造を有するような、A_rの種類が異なる、複数の単位構造を有する共重合体も本願の技術範囲から排除されない。

[0095] 上記「中断されていてもよい」、とは、炭素原子数2～10のアルキレン

基の場合、左記アルキレン基中の何れかの炭素—炭素原子間がヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合、硫黄の場合はスルフィド結合）、エステル結合若しくはアミド結合で中断されていることを言い、炭素原子数 1（すなわちメチレン基）では、メチレン基の炭素のどちらか一方にヘテロ原子（すなわち酸素の場合はエーテル結合、硫黄の場合はスルフィド結合）、エステル結合若しくはアミド結合を有することを言う。

[0096] T^1 は $n^2 = 1$ のとき、単結合、エーテル結合、エステル結合又はアミド結合で中断されていてもよい炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表すが、エーテル結合とメチレン基との組み合わせ（すなわち式 (1-1) の「 $-T^1-$ (E) n^2 」がグリシジルエーテル基の場合）、エステル結合とメチレン基との組み合わせ、又はアミド結合とメチレン基との組み合わせであることが好ましい。

[0097] ヘテロ原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基とは、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基が有する 1 つ以上の水素原子が、ヘテロ原子（好ましくはハロゲノ基）で置換されていることをいう。

[0098] L^1 は単結合又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表すが、下記式 (1-2) :

[化33]



（式 (1-2) 中、 R^2 、 R^3 は、互いに独立して水素原子、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、シクロブチル基を表し、 R^2 、 R^3 は互いに結合して炭素原子数 3 ～ 6 の環を形成してもよい）で表されることが好ましい。これらの中でも R^2 、 R^3 いずれも水素原子（すなわち $-CR^2R^3-$ がメチレン基）であることが好ましい。

[0099] ハロゲノ基とは、水素と置換したハロゲン $-X$ (F 、 Cl 、 Br 、 I) をいう。

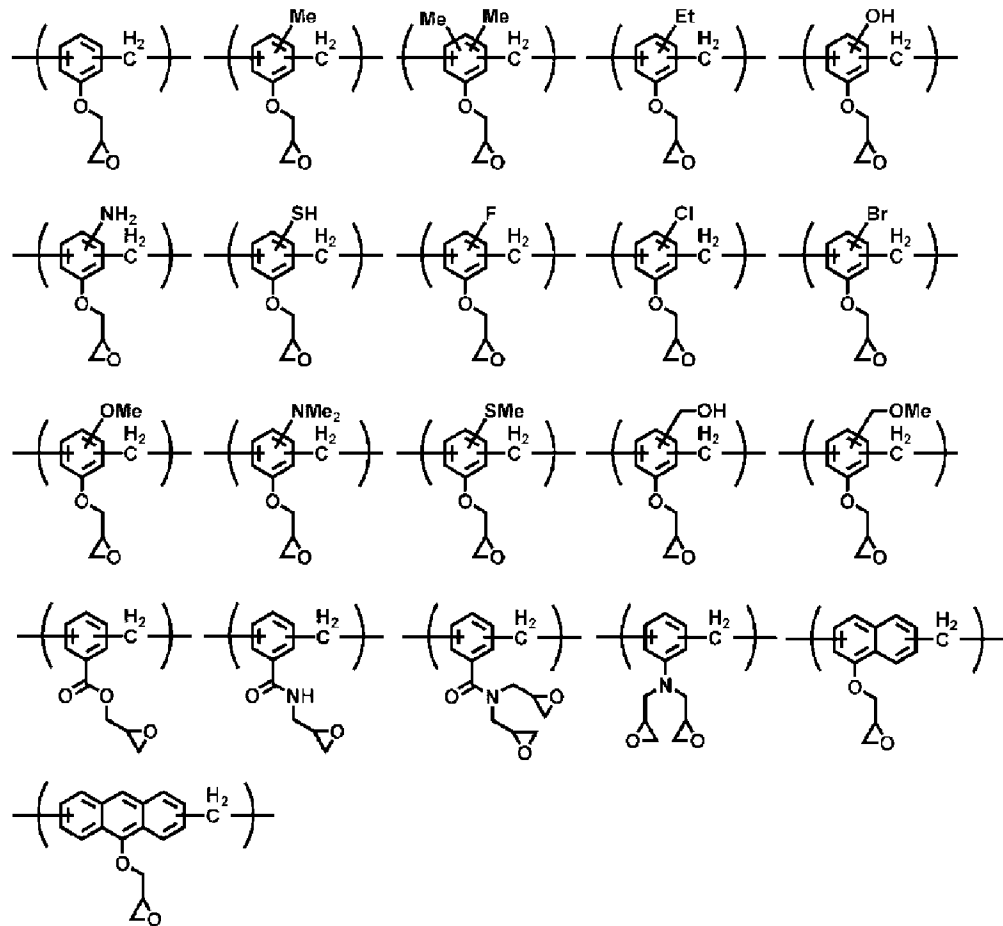
[0100] 式（１－１）中のEは、エポキシ基を有する基であることがより好ましい。

[0101] 第４の態様における重合体は、例えば、式（１－１）の単位構造を満たすものであれば、特に制限されない。自体公知の方法で製造されたものでよい。市販品を使用してもよい。市販品としては、耐熱性エポキシノボラック樹脂E O C N（登録商標）シリーズ（日本化薬（株）製、エポキシノボラック樹脂D．E．N（登録商標）シリーズ（ダウ・ケミカル日本（株）製）等が挙げられる。

[0102] 第４の態様における重合体の重量平均分子量としては１００以上であり、５００～２００，０００であり、６００～５０，０００であり、又は７００～１０，０００である。

[0103] 第４の態様における重合体としては、下記の単位構造を有するものが挙げられる。

[化34]



[0104] (レジスト下層膜形成用組成物)

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、

(A) 上記式 (A) で表される化合物、及び

(B) 溶剤、を含む。

上述した本発明の保護膜形成用組成物は、半導体用ウェットエッチング液に対し優れた耐性を示すだけでなく、レジスト下層膜形成用の組成物としても有効に使用することができる。

本発明のレジスト下層膜形成用組成物に係る用語の説明は、上記保護膜形成用組成物での説明内容と同一である。

[0105] (保護膜、レジスト下層膜、レジストパターン付き基板及び半導体装置の製造方法)

以下、本発明に係る保護膜形成用組成物 (レジスト下層膜形成用組成物)

を用い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ついて説明する。

[0106] 本発明に係るレジストパターン付き基板は、上述した保護膜形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）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。

[0107] 本発明の保護膜形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）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、酸化チタンウエハ、窒化チタンウエハ、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム、窒化タングステン等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0108] 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（スピコングラス：SOG）により形成される。上記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜、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。上記半導体基板は、いわゆるビア（穴）、トレンチ（溝）等が形成された段差基板であってもよい。例えばビアは、上面から見ると略円形の形状であり、略円の直径は例えば2 nm～20 nm、深さは50 nm～500 nm、トレンチは例えば溝（基板の凹部）の幅が2 nm～20 nm、深さは50 nm～500 nmである。本発明の保護膜形成用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）は組成物中に含まれる化合物の重量平均分子量及び平均粒径が小さいため、上記のような段差基板にも、ボイド（空隙）等の欠陥なく、該組成物を埋め込むことができる。半導体製造の次工程（半導体基板のウエットエッチング／ドライエッチング、レジストパターン形成）のために、ボイド等の欠陥が無いのは重要な特性である。

[0109] 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用組成物（レジスト下層膜形成用組成物）を塗布する。その後、塗布された膜を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塗布膜の焼成物として保護膜（レジスト下層膜）を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.3\text{分}\sim 60\text{分}$ の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度 $120^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.5\text{分}\sim 30\text{分}$ 、より好ましくは、ベーク温度 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.8\text{分}\sim 10\text{分}$ 間である。形成される保護膜の膜厚としては、例えば $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.002\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 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（（レジスト下層膜）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、ベーク時の温度が前記範囲より高い場合は、保護膜（レジスト下層膜）が熱によって分解してしまうことがある。

[0110] 上記のように形成した保護膜付き基板の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。

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 $5^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、現像時間 $10\text{秒}\sim 300\text{秒}$ 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。

[0111] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、保護膜（レジスト下層膜）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上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上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。

[0112] さらに、ドライエッチング後の保護膜（レジスト下層膜）（その保護膜／レジスト下層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及び洗浄することにより、所望のパターンが形成される。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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、pH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、SC-1（アンモニア－過酸化水素溶液）が挙げられる。その他、pHを塩基性にする事ができるも

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pHを塩基性にするものも、ウェットエッチングの薬液として使用できる。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 半導体用ウェットエッチング液の使用温度は25℃～90℃であることが望ましく、40℃～80℃であることがさらに望ましい。ウェットエッチング時間としては、0.5分～30分であることが望ましく、1分～20分であることがさらに望ましい。

実施例

[0119] 以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

[0120] 本明細書の下記実施例で合成されたポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製HLC-8320GPC装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

[0121] 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℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：0.35mL／分

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

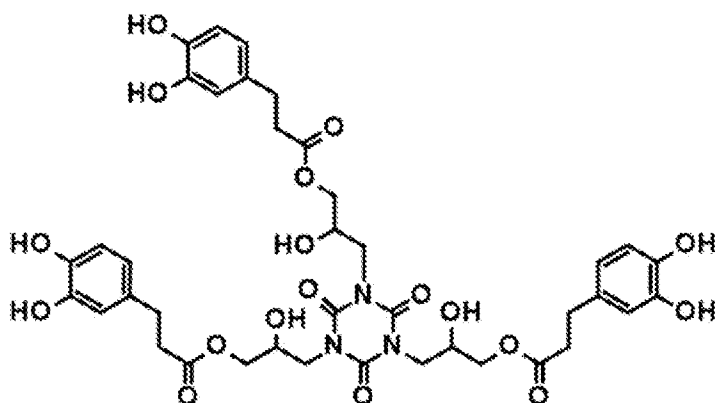
[0122] ＜合成例1＞

トリアジントリオン型エポキシ樹脂（製品名：TEPIC、日産化学株式会社製）5.00g、3,4-ジヒドロキシヒドロ柱皮酸9.31g、テトラブチルホスホニウムブロマイド0.43g、プロピレングリコールモノメチルエーテル58.95gを反応フラスコに加え、窒素雰囲気下、内温10

5℃で24時間加熱撹拌した。

得られた反応生成物は下記式（1-1）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Mwは768であった。

[0123] [化35]



式（1-1）

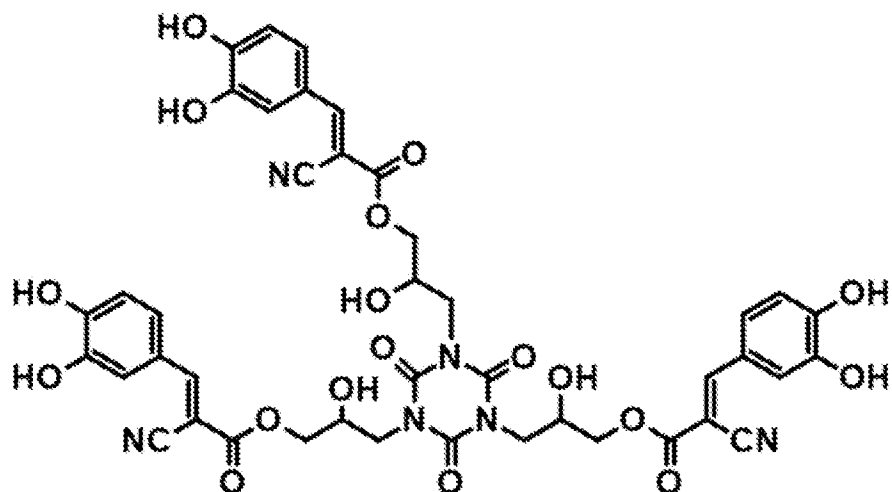
[0124] <合成例2>

トリアジントリオン型エポキシ樹脂（製品名：TEPIC、日産化学株式会社製）3.00g、シアノ酢酸2.61g、テトラブチルホスホニウムブロマイド0.26g、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.46gを反応フラスコに加え、窒素雰囲気下、内温80℃で24時間加熱撹拌した。続いて、酢酸アンモニウム0.12g、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド4.24gをプロピレングリコールモノメチルエーテル17.42gで溶解させた溶液を系内に加え、さらに内温80℃で24時間加熱撹拌した。

得られた反応生成物は下記式（1-2）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773であった。

[0125]

[化36]



式 (1-2)

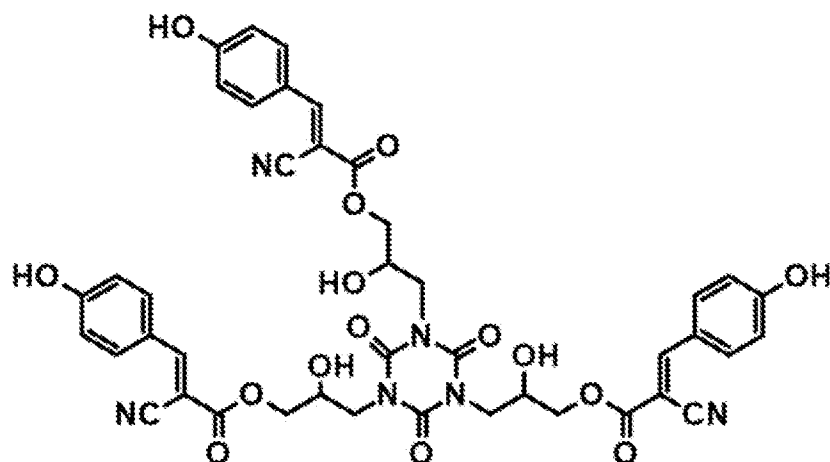
[0126] <合成例3>

トリアジントリオン型エポキシ樹脂（製品名：TEPIC、日産化学株式会社製）3.00 g、シアノ酢酸2.61 g、テトラブチルホスホニウムブロマイド0.26 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.46 gを反応フラスコに加え、窒素雰囲気下、内温80℃で24時間加熱撹拌した。続いて、4-ヒドロキシベンズアルデヒド3.67 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル14.68 gで溶解させた溶液を系内に加え、さらに内温80℃で24時間加熱撹拌した。

得られた反応生成物は下記式(1-3)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M_wは655であった。

[0127]

[化37]



式（１－３）

[0128] ＜実施例１＞

上記式（１－１）に相当する反応生成物の溶液（固形分１６．７質量％）２．８７５ｇに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDER LINK〔登録商標〕１１７４、日本サイエンティックインダストリーズ（株）製）０．０９６ｇ、架橋触媒としてピリジニウムートリフルオロメタンスルホナート０．０２４ｇ、界面活性剤としてメガファックＲ－３０Ｎ（ＤＩＣ（株）製、商品名）０．００１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル７．００ｇを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0129] ＜実施例２＞

上記式（１－１）に相当する反応生成物の溶液（固形分１６．７質量％）２．８７５ｇに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDER LINK〔登録商標〕１１７４、日本サイエンティックインダストリーズ（株）製）０．０９６ｇ、架橋触媒としてピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート０．０２４ｇ、界面活性剤としてメガファックＲ－３０Ｎ（ＤＩＣ（株）製、商品名）０．００１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル７．００ｇを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0130] <実施例3>

上記式(1-1)に相当する反応生成物の溶液(固形分16.7質量%)
2.875gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル(商品名:POWDER LINK [登録商標] 1174、日本サイエンティックインダストリーズ(株)製)0.096g、架橋触媒としてピリジニウム-p-フェノールスルホナート0.024g、界面活性剤としてメガファックR-30N(DIC(株)製、商品名)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.00gを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0131] <実施例4>

上記式(1-1)に相当する反応生成物の溶液(固形分16.7質量%)
2.875g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)0.096g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート0.024g、界面活性剤としてメガファックR-30N(DIC(株)製、商品名)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.00gを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0132] <実施例5>

上記式(1-1)に相当する反応生成物の溶液(固形分16.7質量%)
2.875g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)0.096g、架橋触媒としてピリジニウム-p-トルエンスルホナート0.024g、界面活性剤としてメガファックR-30N(DIC(株)製、商品名)0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル7.00gを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0133] <実施例6>

上記式（１－１）に相当する反応生成物の溶液（固形分１６．７質量％）２．８７５ｇ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）０．０９６ｇ、架橋触媒としてピリジニウム－ｐ－フェノールスルホナート０．０２４ｇ、界面活性剤としてメガファックR－３０N（DIC（株）製、商品名）０．００１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル７．００ｇを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

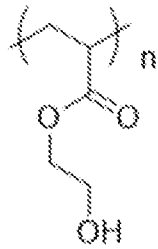
[0134] ＜実施例７＞

上記式（１－２）に相当する反応生成物の溶液（固形分１７．３質量％）４．１４９ｇ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）０．１４４ｇ、架橋触媒としてピリジニウム－トリフルオロメタンスルホナート０．０３６ｇ、界面活性剤としてメガファックR－３０N（DIC（株）製、商品名）０．００１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１０．６７ｇを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0135] ＜実施例８＞

下記式（１－４）で示される薬液耐性保護膜形成組成物のアクリル樹脂の溶液（固形分２０．０質量％）４．４９０ｇに、添加剤として上記式（１－１）に相当する反応生成物の溶液（固形分１６．７質量％）１．０７３ｇ、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDER LINK [登録商標] １１７４、日本サイエンティックインダストリーズ（株）製）０．１７９ｇ、架橋触媒としてピリジニウム－トリフルオロメタンスルホナート０．０４５ｇ、界面活性剤としてメガファックR－３０N（DIC（株）製、商品名）０．００１ｇ、乳酸エチル９．５０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル４．７１ｇを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0136] [化38]



式（１－４）

[0137] <実施例 9>

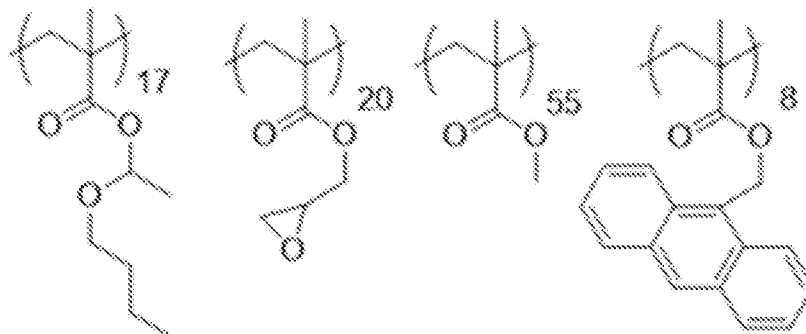
上記式（１－４）で示される薬液耐性保護膜形成組成物のアクリル樹脂の溶液（固形分 20.0 質量％）4.491 g に、添加剤として上記式（１－２）に相当する反応生成物の溶液（固形分 17.3 質量％）1.033 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDER LINK [登録商標] 1174、日本サイエンティックインダストリーズ（株）製）0.179 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート 0.045 g、界面活性剤としてメガファック R-30N（DIC（株）製、商品名）0.001 g、乳酸エチル 9.50 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.76 g を加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0138] <実施例 10>

下記式（１－５）で示される薬液耐性保護膜形成組成物のアクリル樹脂の溶液（固形分 30.2 質量％）3.909 g に、添加剤として上記式（１－１）に相当する反応生成物の溶液（固形分 16.7 質量％）0.708 g、界面活性剤としてメガファック R-30N（DIC（株）製、商品名）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.02 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 10.36 g を加え、保護膜形成用組成物の溶液を調整した。

[0139]

[化39]



式 (1-5)

[0140] <実施例 11>

上記式 (1-5) で示される薬液耐性保護膜形成組成物のアクリル樹脂の溶液 (固形分 30.2 質量%) 3.909 g に、添加剤として上記式 (1-2) に相当する反応生成物の溶液 (固形分 17.3 質量%) 0.681 g、界面活性剤としてメガファック R-30N (DIC (株) 製、商品名) 0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.05 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 10.36 g を加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0141] <比較例 1>

上記式 (1-3) に相当する反応生成物の溶液 (固形分 13.9 質量%) 5.187 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) 0.144 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート 0.036 g、界面活性剤としてメガファック R-30N (DIC (株) 製、商品名) 0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 10.67 g を加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0142] <比較例 2>

上記式 (1-4) で示される保護膜形成用組成物のアクリル樹脂の溶液 (固形分 20.0 質量%) 5.209 g に、架橋剤としてテトラメトキシメチ

ルグリコールウリル（商品名：POWDER LINK [登録商標] 1174、日本サイエンティックインダストリーズ（株）製）0.208 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート0.052 g、界面活性剤としてメガファックR-30N（DIC（株）製、商品名）0.001 g、乳酸エチル8.92 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル5.61 gを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0143] <比較例3>

上記式（1-5）で示される保護膜形成用組成物のアクリル樹脂の溶液（固形分30.2質量%）4.299 gに、界面活性剤としてメガファックR-30N（DIC（株）製、商品名）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル5.61 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10.09 gを加え、保護膜形成用組成物の溶液を調製した。

[0144] （レジスト溶剤耐性試験）

実施例1～実施例11及び比較例1～比較例3で調製された保護膜形成用組成物のそれぞれをスピナ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220℃、1分間加熱し、膜厚150 nm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質量比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。

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。結果を下記表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

と言える。

[0145] [表1]

	膜厚減少率
実施例 1	0.20%
実施例 2	0.10%
実施例 3	0.20%
実施例 4	-0.20%
実施例 5	0.10%
実施例 6	0.10%
実施例 7	0.40%
実施例 8	0.10%
実施例 9	-0.10%
実施例 10	0.10%
実施例 11	-0.20%
比較例 1	0.70%
比較例 2	0.00%
比較例 3	0.10%

[0146] 上記の結果から、実施例 1～実施例 11 及び比較例 1～3 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～実施例 11 の保護膜形成用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。

[0147] (塩基性過酸化水素水溶液への耐性試験)

塩基性過酸化水素水への耐性評価として、実施例 1～実施例 6、実施例 8～実施例 11 及び比較例 2～比較例 3 で調製された保護膜形成組成物のそれぞれを 50 nm 膜厚の窒化チタン (TiN) 蒸着基板に塗布し、220℃、1 分間加熱することで、膜厚 150 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、水をそれぞれ質量比 1 対 4 対 20 となるように混合し、塩基性過酸化水素水を調製した。上記の保護膜形

成用組成物を塗布したT i N蒸着基板を、5 0℃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下記表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エットエッチング液への耐性が高いと言える。

[0148] （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～実施例11及び比較例1で調製された保護膜形成組成物のそれぞれを5 0 n m膜厚のT i N蒸着基板に塗布し、2 2 0℃、1分間加熱することで、膜厚1 5 0 n mとなるように保護膜を成膜した。次に、前記の保護膜形成組成物を塗布したT i N蒸着基板を7 0℃に加温したこの2 0質量%過酸化水素水中に浸漬し、浸漬直後から保護膜にダメージが入るまでの時間を測定した。過酸化水素水への耐性試験の結果を表2に示す。尚、ダメージが入るまでの時間が長くなるほど、過酸化水素水を用いたウエットエッチング液への耐性が高いと言える。

[0149] [表2]

	塩基性過酸化水素水に対する 保護膜の剥離時間	2 0 質量%過酸化水素水に対する 保護膜にダメージ入るまでの時間
実施例 1	8 3 0 秒	2 0 0 秒以上
実施例 2	3 8 5 秒	2 0 0 秒以上
実施例 3	7 0 8 秒	2 0 0 秒以上
実施例 4	1 2 9 7 秒	2 0 0 秒以上
実施例 5	4 9 6 秒	2 0 0 秒以上
実施例 6	9 5 6 秒	2 0 0 秒以上
実施例 7	—	2 0 0 秒以上
実施例 8	3 3 0 秒	2 0 0 秒以上
実施例 9	2 3 2 秒	2 0 0 秒以上
実施例 1 0	8 0 7 秒	2 0 0 秒以上
実施例 1 1	2 8 7 秒	2 0 0 秒以上
比較例 1	—	1 0 0 秒以下
比較例 2	1 1 8 秒	—
比較例 3	2 2 9 秒	—

[0150] 上記の結果から、分子内にカテコール基を少なくとも1組含む構造を、末端に有する反応生成物を用いた実施例1～実施例6、実施例8～実施例11とそのような反応生成物を用いていない比較例2～比較例3とを比較した場合、実施例1～実施例6、実施例8～実施例11の方が塩基性過酸化水素水に対する保護膜の剥離時間が長かった。同様に、実施例1～実施例11と比較例1を比較した場合、実施例1～実施例11の方が過酸化水素水に対する保護膜にダメージが入るまでの時間が長かった。すなわち、実施例1～実施例11の結果より、分子内にカテコール基を少なくとも1組含む構造を、末端に有する反応生成物を選択、採用することで、そのような反応生成物を選択、採用しない比較例1～比較例3と比較して、塩基性過酸化水素水もしくは過酸化水素水もしくはその両方を用いたウエットエッチング液に対して良好な耐性を得ることができた。

また、実施例1～実施例6の結果より、架橋剤としてはフェノプラスト架橋剤、架橋触媒としては超強酸を発生するものを選択することで、塩基性過酸化水素水を用いたウエットエッチング液に対して良好な耐性を示すと言える。したがって、実施例1～実施例11は、比較例1～比較例3と比較して、塩基性過酸化水素水もしくは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、半導体用ウエットエッチング液に対する保護膜として有用である。

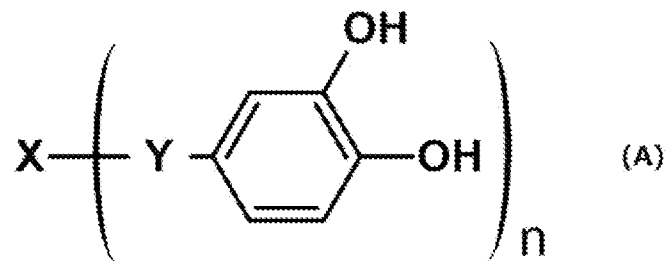
産業上の利用可能性

[0151] 本発明に係る保護膜形成用組成物は、主に有機溶剤であるレジスト溶剤に良好な耐性を示しつつ、基板加工にウエットエッチング液を適用する際に耐性に優れるため、基板加工の際の保護膜へのダメージが低い保護膜を提供するものである。本発明に係るレジスト下層膜形成用組成物は、基板加工にウエットエッチング液を適用する際に耐性に優れる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記式 (A) で表される化合物、及び
(B) 溶剤、
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用組成物
。

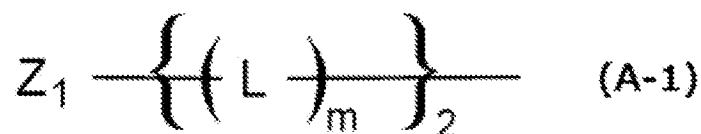
[化1]



(式 (A) 中、 n は 1 ～ 10 の整数を示し、 n が 2 の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価の有機基を示し、 n が 2 以外の整数の場合、 X は炭素原子数 2 ～ 50 の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、1 ～ 6 の整数を示す。)

[請求項2] 前記式 (A) 中、前記 X が炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価の有機基である場合、前記 X は、下記式 (A-1) で表される 2 価の有機基であり、前記 X が炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価以外の n 価の有機基である場合、前記 X は、下記式 (A-2) で表される n 価の有機基である、請求項 1 に記載の保護膜形成用組成物。

[化2]



[化3]



(式(A-1)中、 Z_1 は、炭素原子数1～6のアルキレン基、又は置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む2価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む2価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。

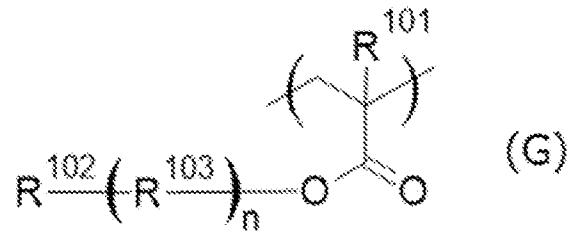
式(A-2)中、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む n 価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む n 価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。)

[請求項3] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(C)架橋剤、(D)架橋触媒、(E)界面活性剤のうち少なくともいずれかを含有する、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。

[請求項4] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(F)(メタ)アクリロイル基、スチレン基、フェノール性ヒドロキシ基、エーテル基、エポキシ基、もしくはオキセタニル基を含む化合物、または重合体を含有する、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。

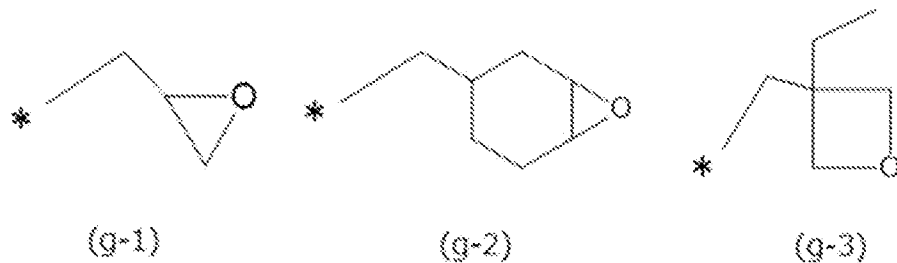
[請求項5] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(G)下記式(G)で示される繰り返し構造単位を有する重合体を含有する、請求項4に記載の保護膜形成用組成物。

[化4]



(式 (G) 中、 R^{101} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{102} は、下記式 (g-1) ~ (g-3) から選択される基、酸素で中断されてもよい炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、置換されてもよいアリール基、またはヒドロキシ基を示し、 R^{103} は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し、 n は 0 または 1 を示し、式 (g-1) ~ (g-3) 中、* は結合手を示す。)

[化5]

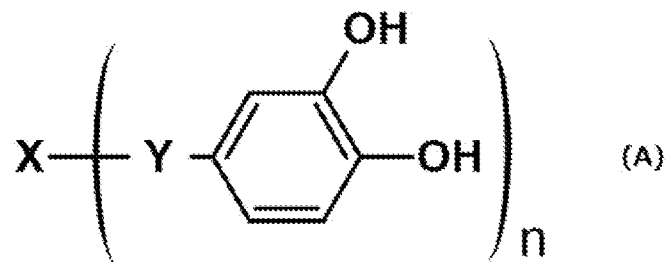


[請求項6] 前記保護膜形成用組成物が、更に、(J) 3員環構造もしくは4員環構造を持つ環状エーテルを含む、化合物(J)又は重合体(J)を含有する、請求項4に記載の保護膜形成用組成物。

[請求項7] 請求項1~6のいずれかに記載の保護膜形成用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半導体用ウエットエッチング液に対する保護膜。

[請求項8] (A) 下記式(A)で表される化合物、及び
(B) 溶剤、
を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[化6]

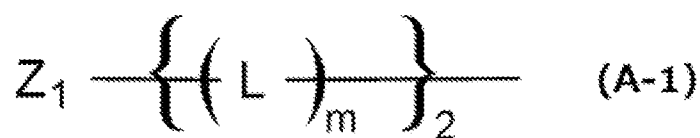


(式 (A) 中、 n は 1 ～ 10 の整数を示し、 n が 2 の場合、 X はスルフィニル基、スルホニル基、エーテル基、又は炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価の有機基を示し、 n が 2 以外の整数の場合、 X は炭素原子数 2 ～ 50 の n 価の有機基を示す。 Y は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CN})(=\text{CH})-$ を示し、 t は、1 ～ 6 の整数を示す。)

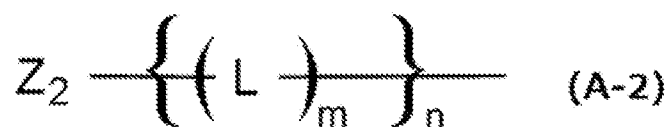
[請求項9]

前記式 (A) 中、前記 X が炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価の有機基である場合、前記 X は、下記式 (A-1) で表される 2 価の有機基であり、前記 X が炭素原子数 2 ～ 50 の 2 価以外の n 価の有機基である場合、前記 X は、下記式 (A-2) で表される n 価の有機基である、請求項 8 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化7]



[化8]



(式 (A-1) 中、 Z_1 は、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基、又は

置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む2価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む2価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。

式(A-2)中、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香族環、置換基を有してもよい脂肪族環、及び置換基を有してもよい複素環からなる群から選択される環を含む n 価の有機基、又は前記環と炭素原子数1～6のアルキレン基とを含む n 価の有機基を表し、 m は0または1を表し、 L は、 $-O-$ 、または $-C(=O)-O-$ を表す。)

[請求項10] 請求項8に記載のレジスト下層膜形成用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レジスト下層膜。

[請求項11] 請求項1～6のいずれかに記載の保護膜形成用組成物を、段差を有する半導体基板上に塗布し焼成して保護膜を形成する工程を含む、半導体の製造に用いることを特徴とする保護膜付き基板の製造方法。

[請求項12] 請求項1～6のいずれかに記載の保護膜形成用組成物、又は請求項8または9に記載のレジスト下層膜形成用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。

[請求項13] 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1～6のいずれかに記載の保護膜形成用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。

- [請求項14] 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8または9に記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、前記レジスト下層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レジスト下層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レジスト下層膜をマスクとして、前記無機膜又は前記半導体基板をエッチングする工程を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 20/28**(2006.01)i; **C08G 59/02**(2006.01)i; **G03F 7/11**(2006.01)i; **C07D 251/34**(2006.01)i

FI: G03F7/11 502; C07D251/34 G; C08F20/28; C08G59/02; G03F7/11 503

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)

C08F20/28; C08G59/02; G03F7/11; C07D251/34

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-173521 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 08 November 2018 (2018-11-08) claims, paragraphs [0071], [0139], [0140], [0144], [0171], [0173], [0174], [0201], [0214], table 5	1-14
A	WO 2018/052130 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 March 2018 (2018-03-22) entire text	1-14
P, A	JP 2022-083466 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 06 June 2022 (2022-06-06) entire text	1-14
P, A	WO 2022/186231 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 09 September 2022 (2022-09-09) entire text	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2022/037533

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-173521	A	08 November 2018	US 2018/0284614 A1 claims, paragraphs [0096], [0168]-[0170], [0220]-[0222], [0250], [0260] EP 3382453 A1 CN 108693713 A KR 10-2018-0111587 A TW 201842421 A	
WO	2018/052130	A1	22 March 2018	US 2020/0183282 A1 entire text KR 10-2019-0057281 A CN 109952631 A TW 201827480 A	
JP	2022-083466	A	06 June 2022	US 2022/0163890 A1 entire text EP 4012500 A1 KR 10-2022-0072776 A	
WO	2022/186231	A1	09 September 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/28(2006.01)i; C08G 59/02(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; C07D 251/34(2006.01)i FI: G03F7/11 502; C07D251/34 G; C08F20/28; C08G59/02; G03F7/11 503										
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）） C08F20/28; C08G59/02; G03F7/11; C07D251/34										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2018-173521 A (信越化学工業株式会社) 08.11.2018 (2018 - 11 - 08) 特許請求の範囲、[0071]、[0139] - [0140]、[0144]、 [0171]、[0173] - [0174]、[0201]、[0214]、表 5	1-14								
A	WO 2018/052130 A1 (日産化学工業株式会社) 22.03.2018 (2018 - 03 - 22) 全文	1-14								
P, A	JP 2022-083466 A (信越化学工業株式会社) 06.06.2022 (2022 - 06 - 06) 全文	1-14								
P, A	WO 2022/186231 A1 (日産化学株式会社) 09.09.2022 (2022 - 09 - 09) 全文	1-14								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 06.12.2022	国際調査報告の発送日 20.12.2022									
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） 倉本 勝利 2C 4463 電話番号 03-3581-1101 内線 3221									

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/JP2022/037533

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-173521	A	08.11.2018	US 2018/0284614 A1 Claims, [0096], [0168]- [0170], [0220]-[0222], [0250], [0260] EP 3382453 A1 CN 108693713 A KR 10-2018-0111587 A TW 201842421 A	
WO	2018/052130	A1	22.03.2018	US 2020/0183282 A1 全文 KR 10-2019-0057281 A CN 109952631 A TW 201827480 A	
JP	2022-083466	A	06.06.2022	US 2022/0163890 A1 全文 EP 4012500 A1 KR 10-2022-0072776 A	
WO	2022/186231	A1	09.09.2022	(ファミリーなし)	