

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7486919号
(P7486919)

(45)発行日 令和6年5月20日(2024.5.20)

(24)登録日 令和6年5月10日(2024.5.10)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/11 (2006.01) G 0 3 F 7/11 5 0 3

G 0 3 F 7/26 (2006.01) G 0 3 F 7/26 5 1 1

G 0 3 F 7/40 (2006.01) G 0 3 F 7/40 5 2 1

請求項の数 7 (全40頁)

(21)出願番号	特願2018-515425(P2018-515425)	(73)特許権者	000003986
(86)(22)出願日	平成29年4月21日(2017.4.21)		日産化学株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/016043		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2017/191767	(74)代理人	110001999
(87)国際公開日	平成29年11月9日(2017.11.9)		弁理士法人はなぶさ特許商標事務所
審査請求日	令和2年4月2日(2020.4.2)	(72)発明者	大橋 智也
審判番号	不服2022-3530(P2022-3530/J1)		富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
審判請求日	令和4年3月8日(2022.3.8)		学株式会社材料科学研究所内
(31)優先権主張番号	特願2016-92727(P2016-92727)	(72)発明者	緒方 裕斗
(32)優先日	平成28年5月2日(2016.5.2)		富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
(33)優先権主張国・地域又は機関			学株式会社材料科学研究所内
	日本国(JP)	(72)発明者	橋本 雄人
(31)優先権主張番号	特願2016-205489(P2016-205489)		富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
(32)優先日	平成28年10月19日(2016.10.19)		学株式会社材料科学研究所内
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	臼井 友輝
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 特定の架橋剤を含む保護膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

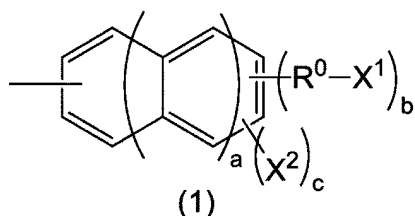
架橋剤と、下記式(1)で表される基又は下記式(1-25)~式(1-33)、式(1-51)~式(1-59)、式(1-70)~式(1-75)、式(1-89)~式(1-92)のいずれかで表される基を側鎖又は末端に有し、エポキシ基を含まない、重量平均分子量が800以上である、単量体又はビニル基含有単量体由来の重合体と、有機溶剤とを含み、

前記架橋剤は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に2つ以上有するがポリマーではない化合物である、又はビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に2つ以上有する化合物であり、

前記架橋剤の添加量は、前記重量平均分子量が800以上である単量体又はビニル基含有単量体由来の重合体中の前記架橋剤と反応する置換基X¹全て又は下記式(1-25)~式(1-33)、式(1-51)~式(1-59)、式(1-70)~式(1-75)、式(1-89)~式(1-92)のいずれか中の前記架橋剤と反応する-OH、-SH、-COOH若しくは-NH₂全てを100モル%としたとき、該置換基X¹又は-OH、-SH、-COOH若しくは-NH₂を40モル%乃至140モル%封止可能な量である、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

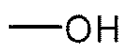
10

【化 1】

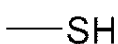


(式中、 X^1 は前記架橋剤と反応する置換基を表し、下記式(3)、式(4)、式(5)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)又は式(11)で表される基であり、 R^0 は直接結合又は炭素原子数1又は2のアルキレン基を表し、 X^2 は炭素原子数1又は2のアルキル基、炭素原子数1又は2のアルコキシ基、又はフルオロ基を表し、 a は0又は2の整数を表し、 b は1乃至3の整数を表し、 b が2又は3を表すとき $-R^0-X^1$ で表される基は互いに異なってもよく、 c は0乃至4の整数を表し、 c が2、3又は4を表すとき X^2 で表される基は互いに異なってもよく、 b と c は1 ($b + c$) 5の関係式を満たす。)

【化 2】



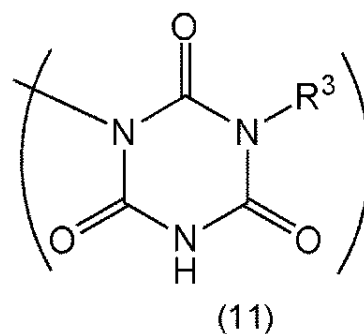
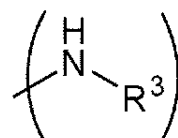
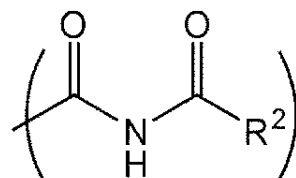
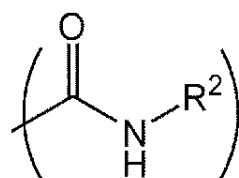
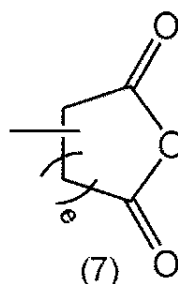
(3)



(4)



(5)



(式中、 R^2 は炭素原子数1乃至8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、 R^3 は炭素原子数1乃至8の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭化水素基を表し、 e は0又は1を表す。)

10

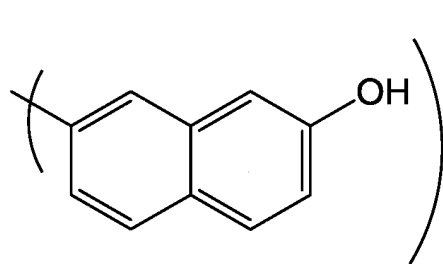
20

30

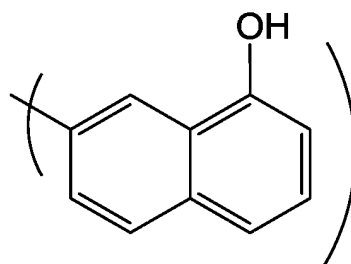
40

50

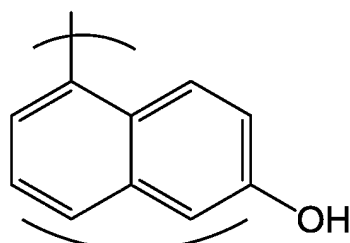
【化 3】



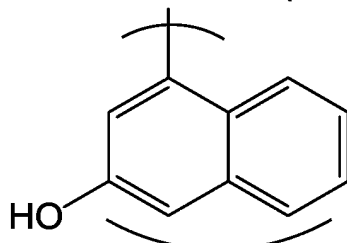
(1-25)



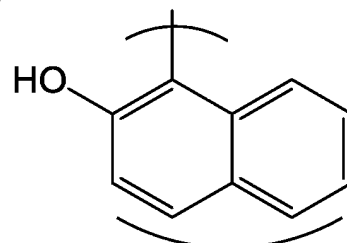
(1-26)



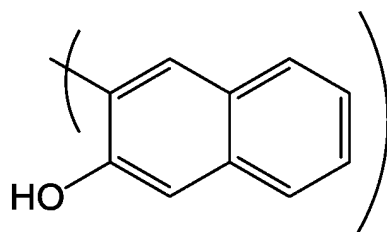
(1-27)



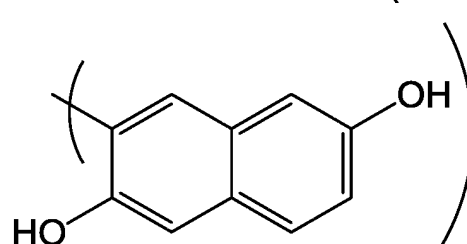
(1-28)



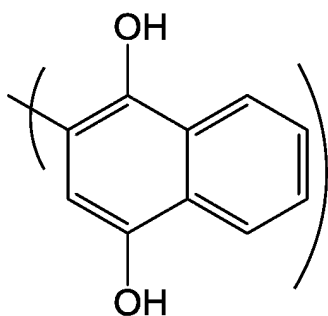
(1-29)



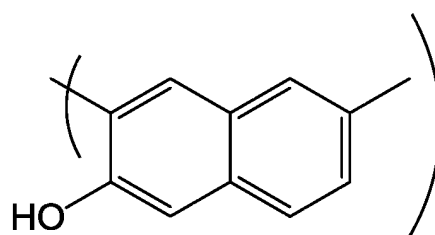
(1-30)



(1-31)



(1-32)



(1-33)

10

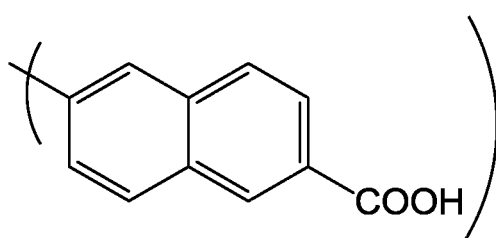
20

30

40

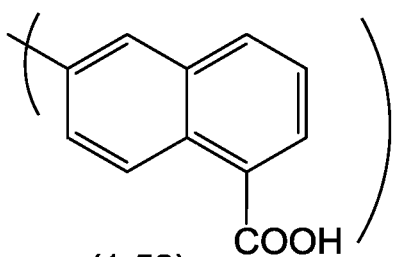
50

【化 4】

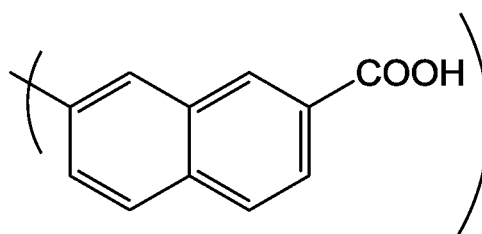


(1-51)

10

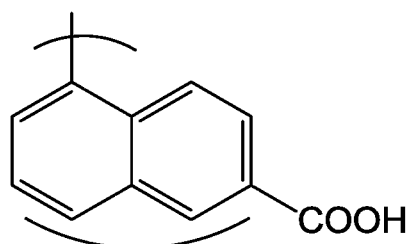


(1-52)

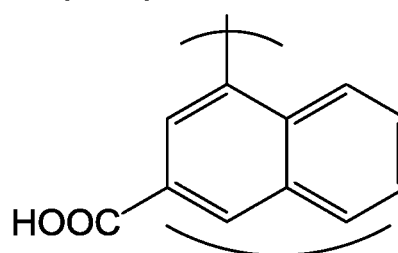


(1-53)

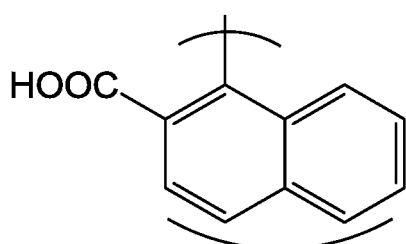
20



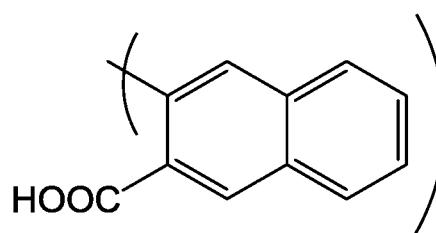
(1-54)



(1-55)



(1-56)



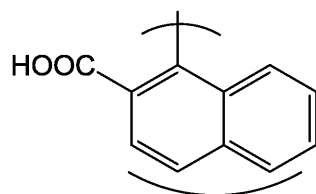
(1-57)

30

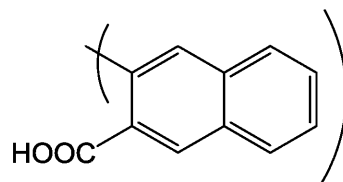
40

50

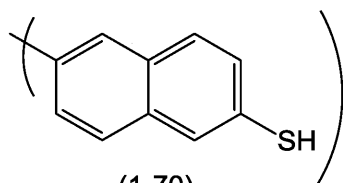
【化 5】



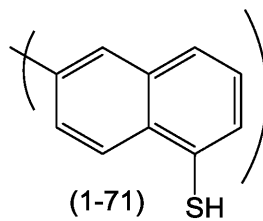
(1-58)



(1-59)



(1-70)



(1-71)

10

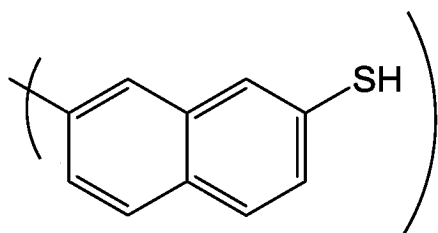
20

30

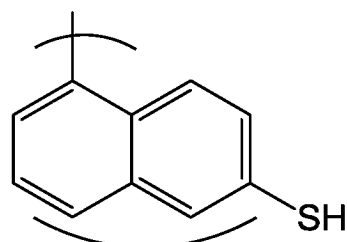
40

50

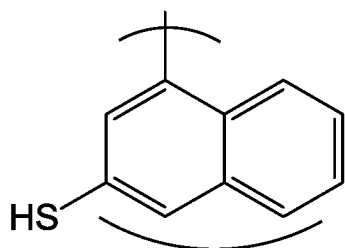
【化 6】



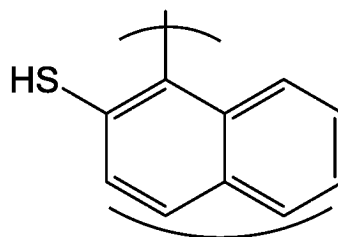
(1-72)



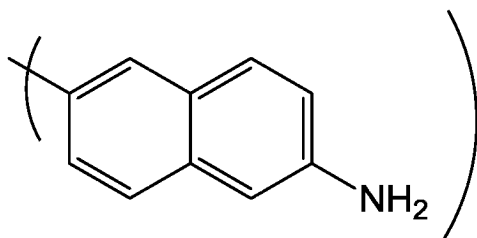
(1-73)



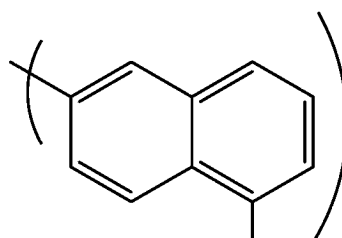
(1-74)



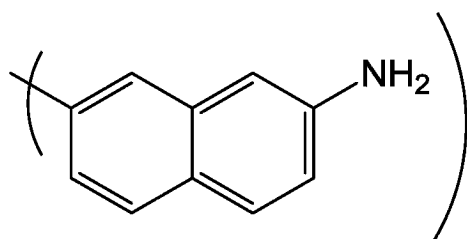
(1-75)



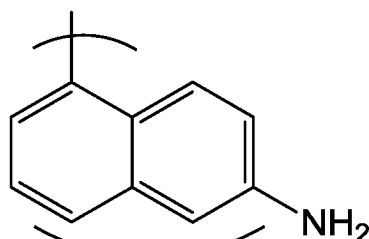
(1-89)



(1-90)



(1-91)



(1-92)

【請求項 2】

前記架橋剤と反応するのは、前記式(3)若しくは式(5)で表される置換基 X^1 、又は式(1-25)～式(1-33)の-OH、若しくは式(1-51)～式(1-59)の-COOHである、請求項1に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

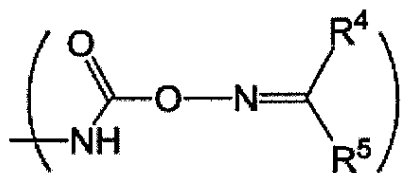
【請求項 3】

前記架橋剤はグリシジル基、末端エポキシ基又はエポキシシクロヘキシル基を1分子中に2つ以上有するがポリマーではない化合物である、請求項1または請求項2に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

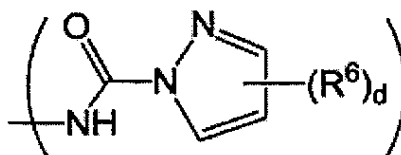
【請求項 4】

前記ブロックイソシアネート基は下記式(12)又は式(13)で表される基である請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

【化 7】



(12)



(13)

(式中、 R^4 及び R^5 それぞれ独立に炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基を表し、 R^6 は炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基を表し、 d は 1 乃至 3 の整数を表し、 d が 2 又は 3 を表すとき R^6 で表される炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基は互いに異なってもよい。)

10

【請求項 5】

架橋触媒をさらに含む請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

【請求項 6】

界面活性剤をさらに含む請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物。

【請求項 7】

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 6 のいずれか一項に記載の塩基性過酸化水素水溶液に対する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、塩基性過酸化水素水溶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、パターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィープロセスにおいて、塩基性過酸化水素水溶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。さらに前記保護膜を適用してパターンを形成する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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が知られている。しかしながら、従来のレジスト下層膜、例えば特許文献 1 に記載されている、アミノプラスト系架橋剤を含む組成物から形成されたレジスト下層膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性に劣る。そのため、このようなレジスト下層膜を、塩基性過酸化水素水溶液を用いたエッチングプロセスにおけるマスクとして使用することができなかった。

【0003】

40

下記特許文献 2 には、保護されたカルボキシル基を有する化合物、カルボキシル基と反応可能な基を有する化合物、及び溶剤を含むリソグラフィー用下層膜形成組成物、又はカルボキシル基と反応可能な基と保護されたカルボキシル基とを有する化合物、及び溶剤を含むリソグラフィー用下層膜形成組成物が記載されており、当該組成物はアミノプラスト系架橋剤を必須成分として含まない。しかしながら特許文献 2 には、当該組成物から形成されたレジスト下層膜の塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性について、何ら記載も示唆もない。

【0004】

下記特許文献 3 には、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を有するレジスト下層膜を用いたパターン形成方法が記載されている。そして、当該レジスト下層膜を形成するための

50

組成物は、重量平均分子量 1000 乃至 100,000 の、エポキシ基を有するポリマー、及び溶剤を含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第 4145972 号公報

【文献】国際公開第 2005/013601 号

【文献】国際公開第 2015/030060 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を、従来よりも更に向上させた保護膜の要求は、近年ますます強まっている。本発明は、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を有する保護膜を形成するための新規な組成物、及び当該保護膜を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

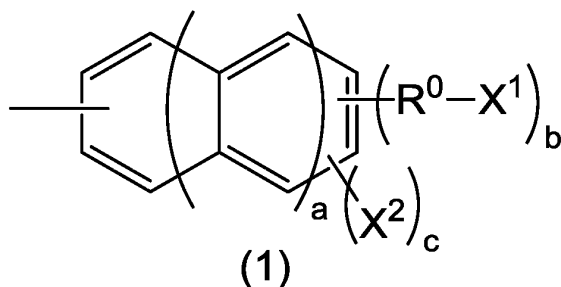
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の発明者は、アミノプラスト系架橋剤を除いた特定の架橋剤と、当該特定の架橋剤と反応する置換基を含む重量平均分子量が 800 以上である化合物との組み合わせを見出し、上記課題を解決することができた。すなわち、本発明の第一態様は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤、下記式 (1) で表される基を側鎖又は末端に有し重量平均分子量が 800 以上である化合物、及び有機溶剤を含む、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜形成組成物である。

20

【化 1】



30

(式中、 X^1 は前記架橋剤と反応する置換基を表し、 R^0 は直接結合又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキレン基を表し、 X^2 は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基、炭素原子数 1 又は 2 のアルコキシ基、又はフルオロ基を表し、 a は 0 乃至 2 の整数を表し、 b は 1 乃至 3 の整数を表し、 b が 2 又は 3 を表すとき - $R^0 - X^1$ で表される基は互いに異なってよく、 c は 0 乃至 4 の整数を表し、 c が 2、3 又は 4 を表すとき X^2 で表される基は互いに異なってよく、 b と c は 1 ($b + c$) 5 の関係式を満たす。)

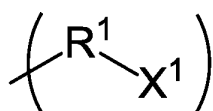
40

【0008】

前記保護膜形成組成物は、前記式 (1) で表される基を側鎖又は末端に有し重量平均分子量が 800 以上である化合物に代えて、下記式 (2) で表される基を側鎖又は末端に有し重量平均分子量が 800 以上である化合物を含むものであってもよい。

50

【化 2】



(2)

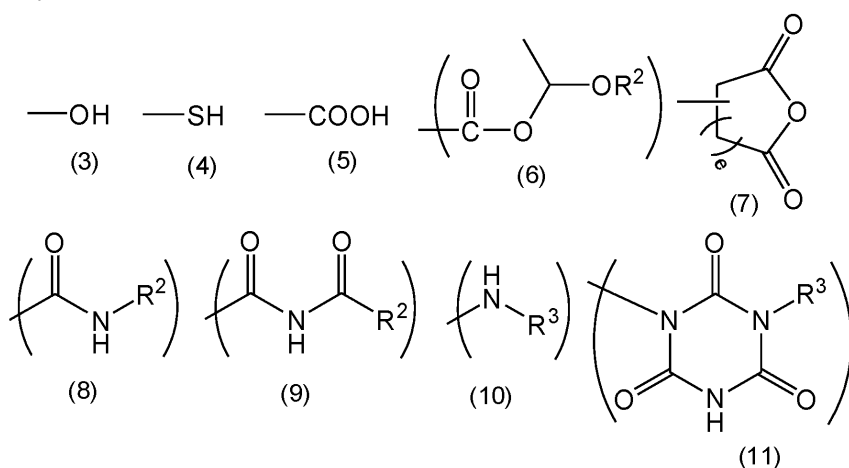
(式中、 R^1 は直接結合又は炭素原子数 1 乃至 8 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表し、 X^1 は前記架橋剤と反応する置換基を表す。)

【0009】

前記架橋剤と反応する置換基 X^1 は、架橋剤と直接反応する基又は架橋剤と直接反応する基を含む基を表す。また、架橋剤と直接反応する基には、保護基を有する基であって、該保護基が外れることにより架橋剤と反応する基も含み得る。

前記架橋剤と反応する置換基 X^1 は、例えば下記式 (3)、式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7)、式 (8)、式 (9)、式 (10) 又は式 (11) で表される基である。

【化 3】



(式中、 R^2 は炭素原子数 1 乃至 8 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素原子数 1 乃至 8 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭化水素基を表し、 e は 0 又は 1 を表す。)

【0010】

前記架橋剤と反応する置換基 X^1 は、好ましくは前記式 (3)、式 (5) 又は式 (6) で表される基である。

【0011】

前記架橋剤の添加量は、例えば、前記重量平均分子量が 800 以上である化合物中の前記架橋剤と反応する置換基 X^1 全てを 100 モル%としたとき、該置換基 X^1 を 20 モル%乃至 150 モル%封止可能な量である。また、前記架橋剤は、好ましくは、グリシジル基、末端エポキシ基又はエポキシシクロヘキシル基を 1 分子中に 2 つ以上有する。

【0012】

前記ブロックイソシアネート基は、例えば下記式 (12) 又は式 (13) で表される基である。

10

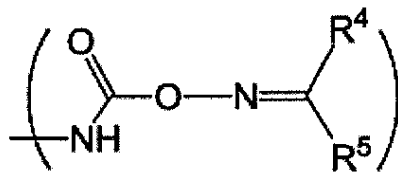
20

30

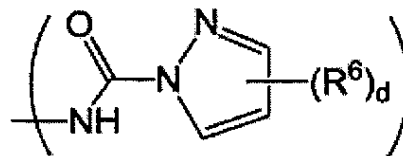
40

50

【化 4】



(12)



(13)

(式中、 R^4 及び R^5 それぞれ独立に炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基を表し、 R^6 は炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基を表し、 d は 1 乃至 3 の整数を表し、 d が 2 又は 3 を表すとき R^6 で表される炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基は互いに異なってもよい。)

【0013】

本発明の保護膜形成組成物は、架橋触媒をさらに含有してもよい。また、本発明の保護膜形成組成物は、界面活性剤をさらに含有してもよい。

【0014】

本発明の第二態様は、表面に無機膜が形成されていてもよい半導体基板上に本発明の第一態様の塩基性過酸化水素水溶液に対する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、塩基性過酸化水素水溶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、パターン形成方法である。

【0015】

前記塩基性過酸化水素水溶液は、例えば、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又は尿素を含む。前記塩基性過酸化水素水溶液がアンモニアを含む場合、当該塩基性過酸化水素水溶液は、例えば、25質量%乃至30質量%のアンモニア水溶液(A)、30質量%乃至36質量%の過酸化水素水溶液(B)及び水(C)の混合物であり、前記アンモニア水溶液(A)に対する前記過酸化水素水溶液(B)の体積比： $(B)/(A)$ は例えば0.1乃至20.0、及び前記アンモニア水溶液(A)に対する前記水(C)の体積比： $(C)/(A)$ は例えば1.0乃至50.0である。

【発明の効果】

【0016】

本発明の保護膜形成組成物から形成される保護膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を有する。特に、グリシジル基、末端エポキシ基、又はエポキシシクロヘキシル基を1分子中に2つ以上有する架橋剤を用いた保護膜形成組成物から形成される保護膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対し優れた耐性を有する。そのため、本発明の保護膜形成組成物から形成される保護膜は、塩基性過酸化水素水溶液を用いたエッチングプロセス及び洗浄プロセスにおけるマスクとして使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の保護膜形成組成物に含まれる成分について、以下に詳細を説明する。

【0018】

[重量平均分子量が800以上である化合物]

本発明の保護膜形成組成物は、前記式(1)で表される基又は前記式(2)で表される基を側鎖又は末端に有し、重量平均分子量が800以上である化合物を含む。前記化合物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(GPC)により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。前記重量平均分子量の上限値は、例えば500,000である。前記重量平均分子量が800以上である化合物は、ポリマーに限定されず、単量体、二量体、三量体及びオリゴマーからなる群から選択される1種、又

10

20

30

40

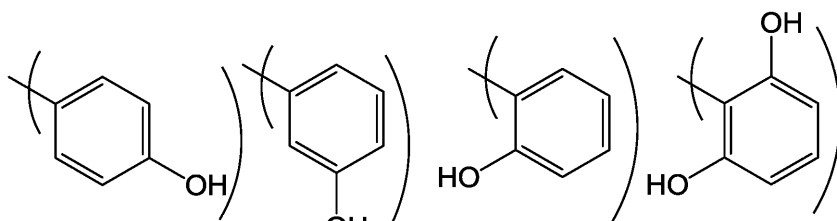
50

は 2 種以上の混合物でもよい。当該ポリマーは、コポリマー（共重合体）、ホモポリマー（単独重合体）いずれでもよい。

【 0 0 1 9 】

前記式（ 1 ）で表される基として、例えば下記式（ 1 - 1 ）乃至式（ 1 - 1 1 1 ）で表される基が挙げられる。

【 化 5 】

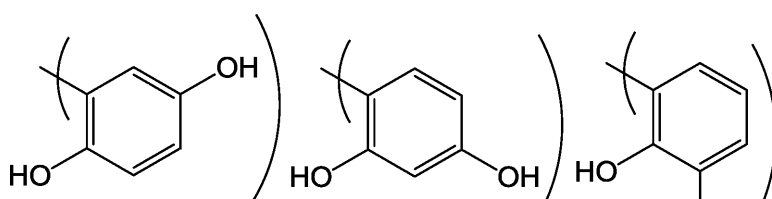


(1-1)

(1-2)

(1-3)

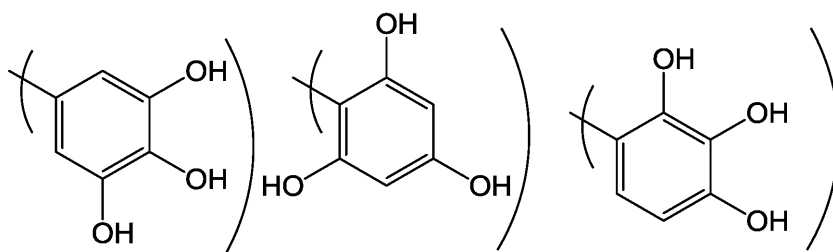
(1-4)



(1-5)

(1-6)

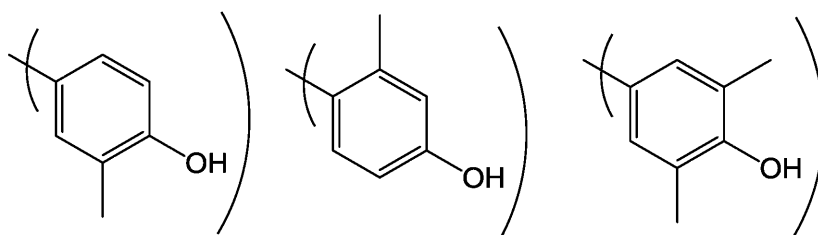
(1-7)



(1-8)

(1-9)

(1-10)



(1-11)

(1-12)

(1-13)

10

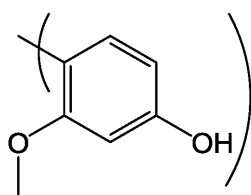
20

30

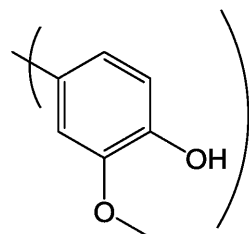
40

50

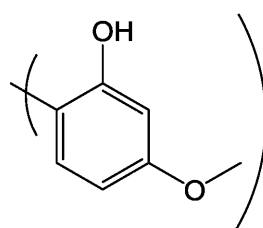
【化 6】



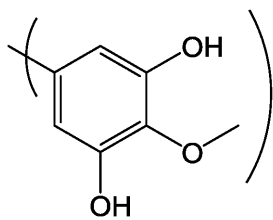
(1-14)



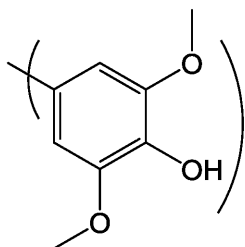
(1-15)



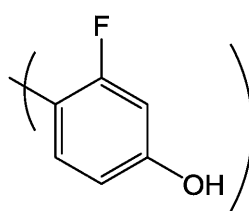
(1-16)



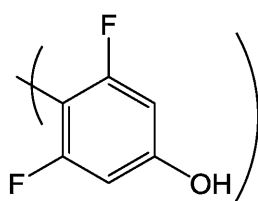
(1-17)



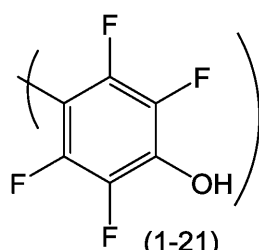
(1-18)



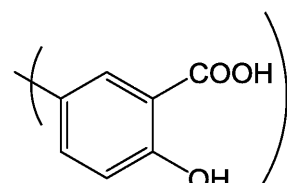
(1-19)



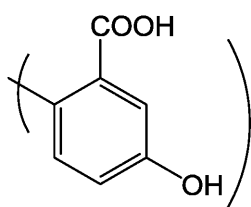
(1-20)



(1-21)



(1-22)



(1-23)

10

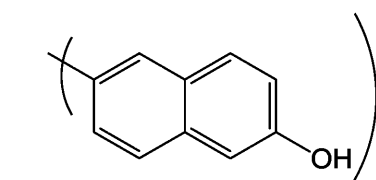
20

30

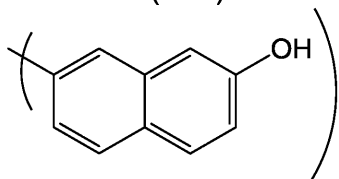
40

50

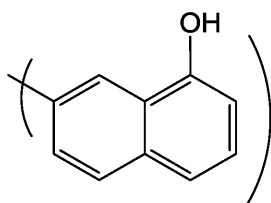
【化 7】



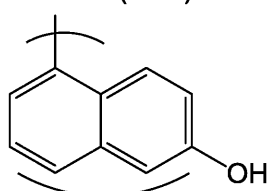
(1-24)



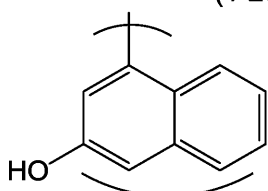
(1-25)



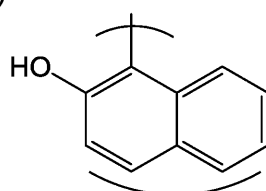
(1-26)



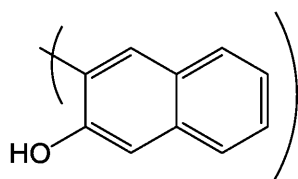
(1-27)



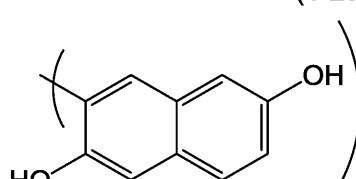
(1-28)



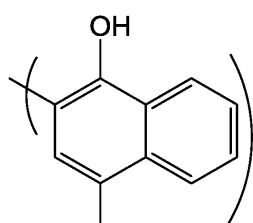
(1-29)



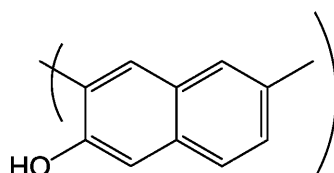
(1-30)



(1-31)



(1-32)



(1-33)

10

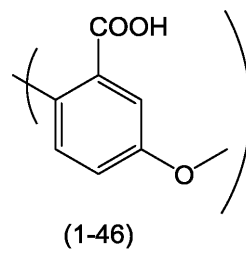
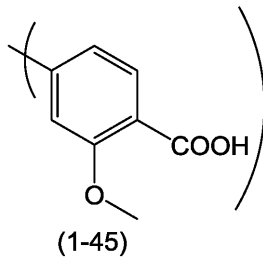
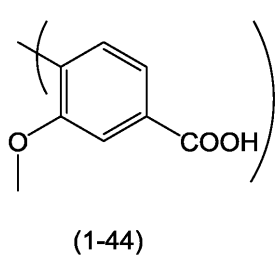
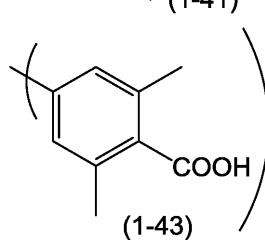
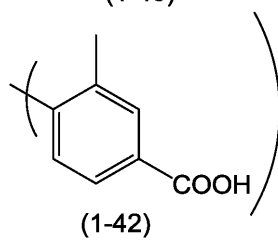
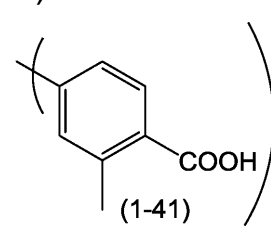
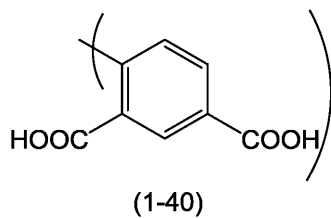
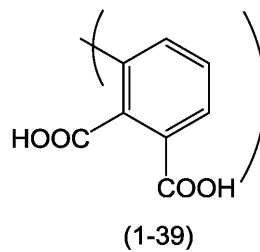
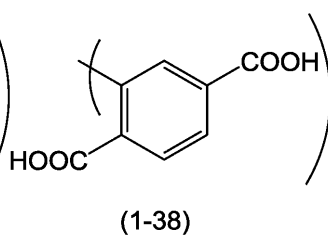
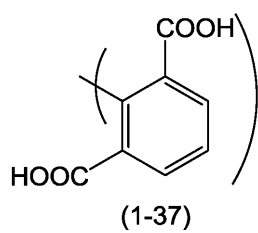
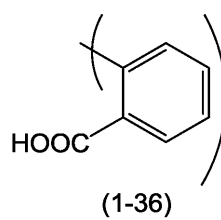
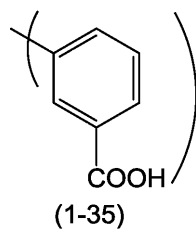
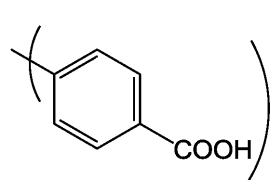
20

30

40

50

【化 8】



10

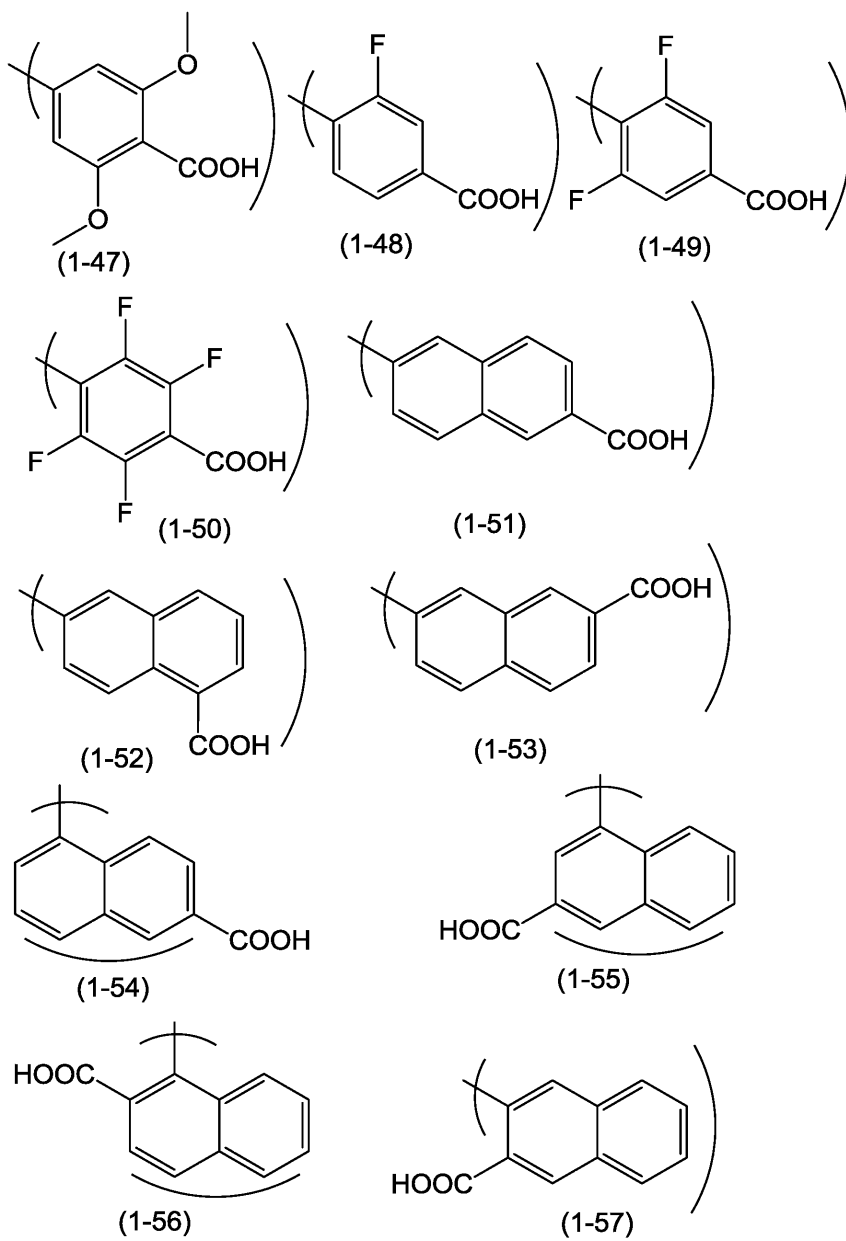
20

30

40

50

【化 9】



10

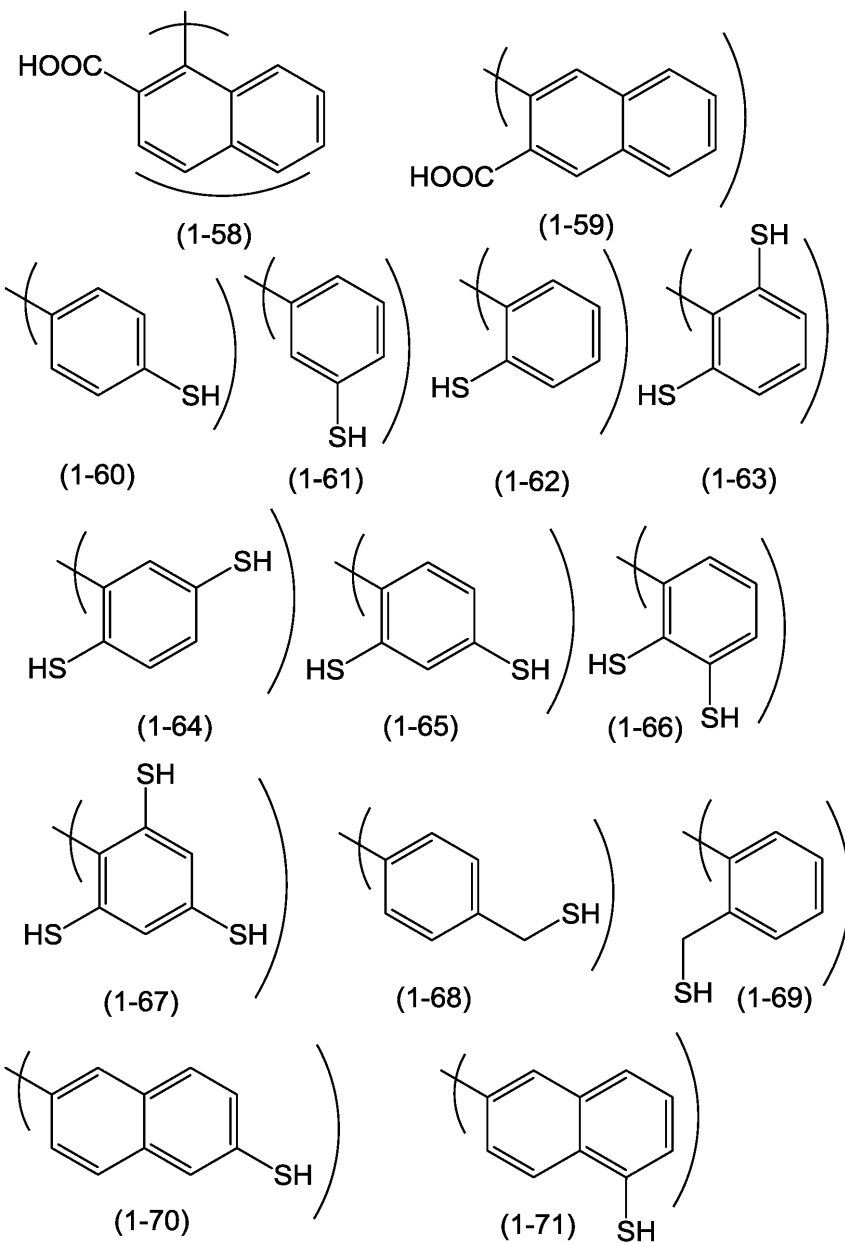
20

30

40

50

【化 1 0】



10

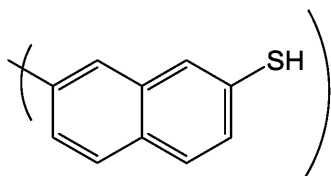
20

30

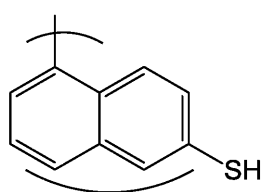
40

50

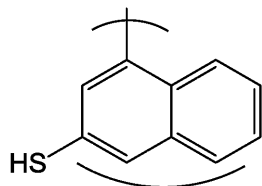
【化 1 1】



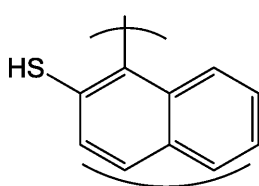
(1-72)



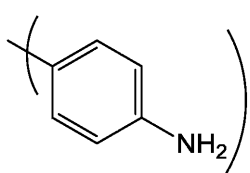
(1-73)



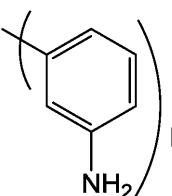
(1-74)



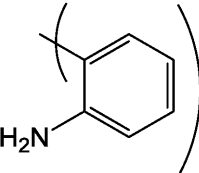
(1-75)



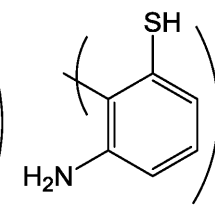
(1-76)



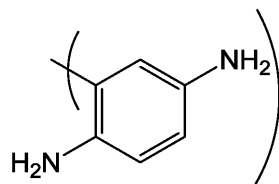
(1-77)



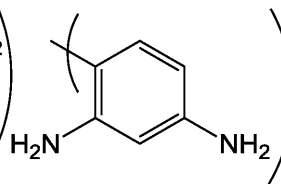
(1-78)



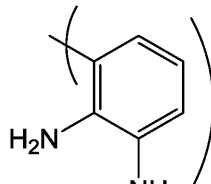
(1-79)



(1-80)



(1-81)



(1-82)

10

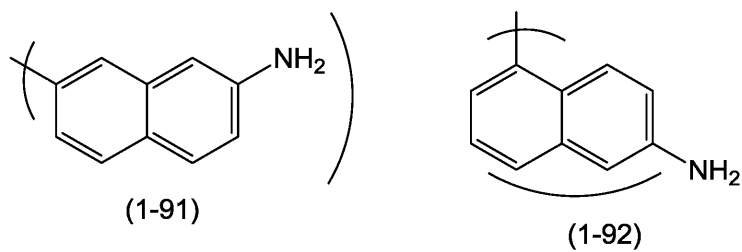
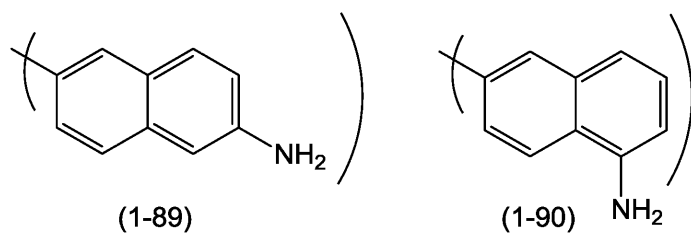
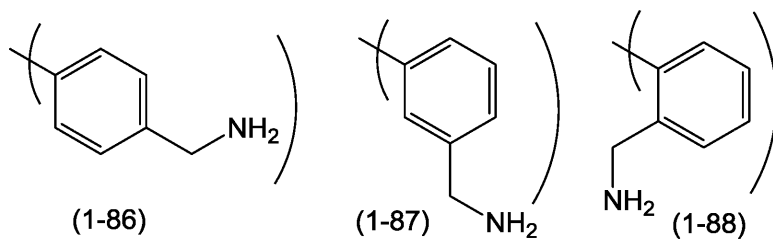
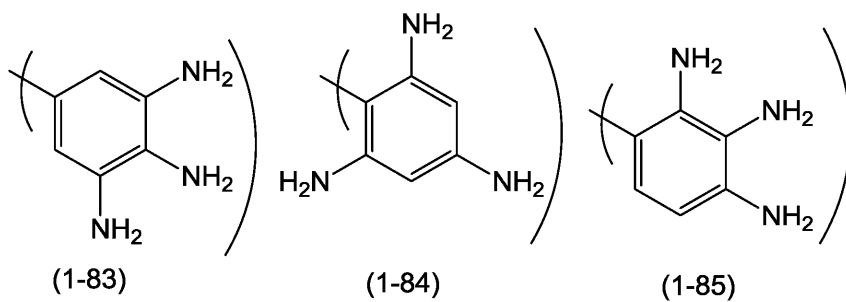
20

30

40

50

【化 1 2】



10

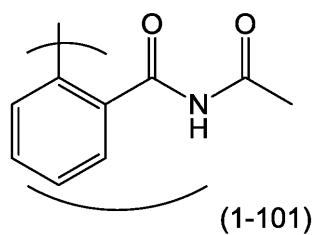
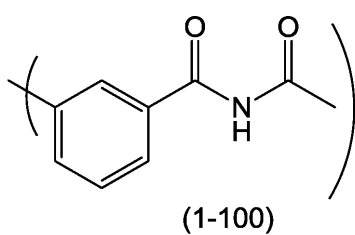
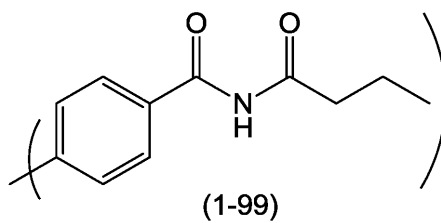
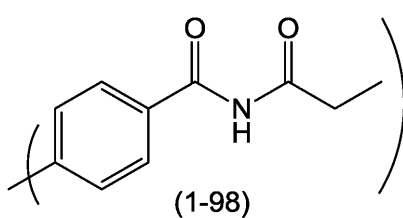
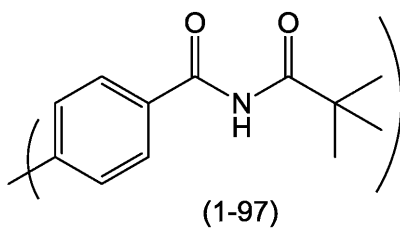
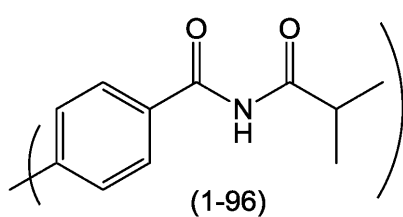
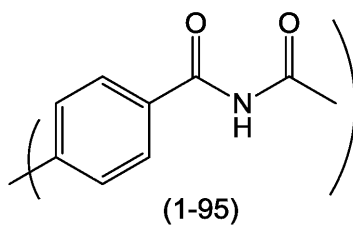
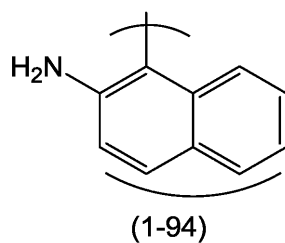
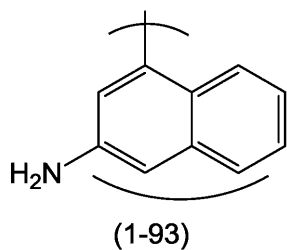
20

30

40

50

【化 1 3】



10

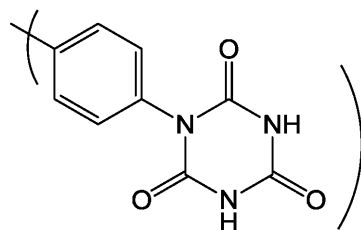
20

30

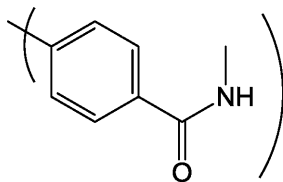
40

50

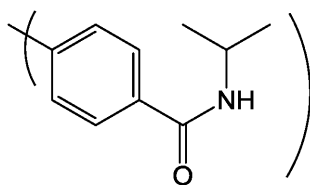
【化 1 4】



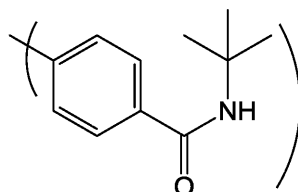
(1-102)



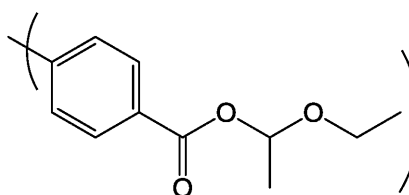
(1-103)



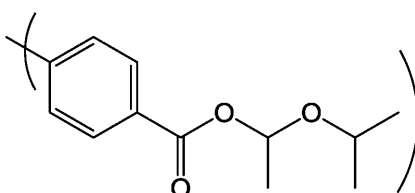
(1-104)



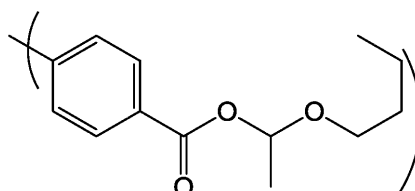
(1-105)



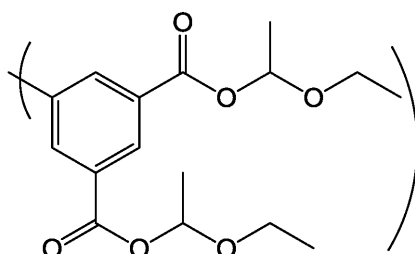
(1-106)



(1-107)

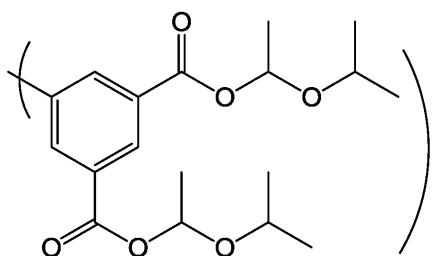


(1-108)

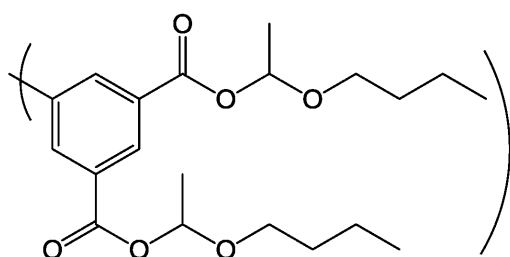


(1-109)

【化 1 5】



(1-110)

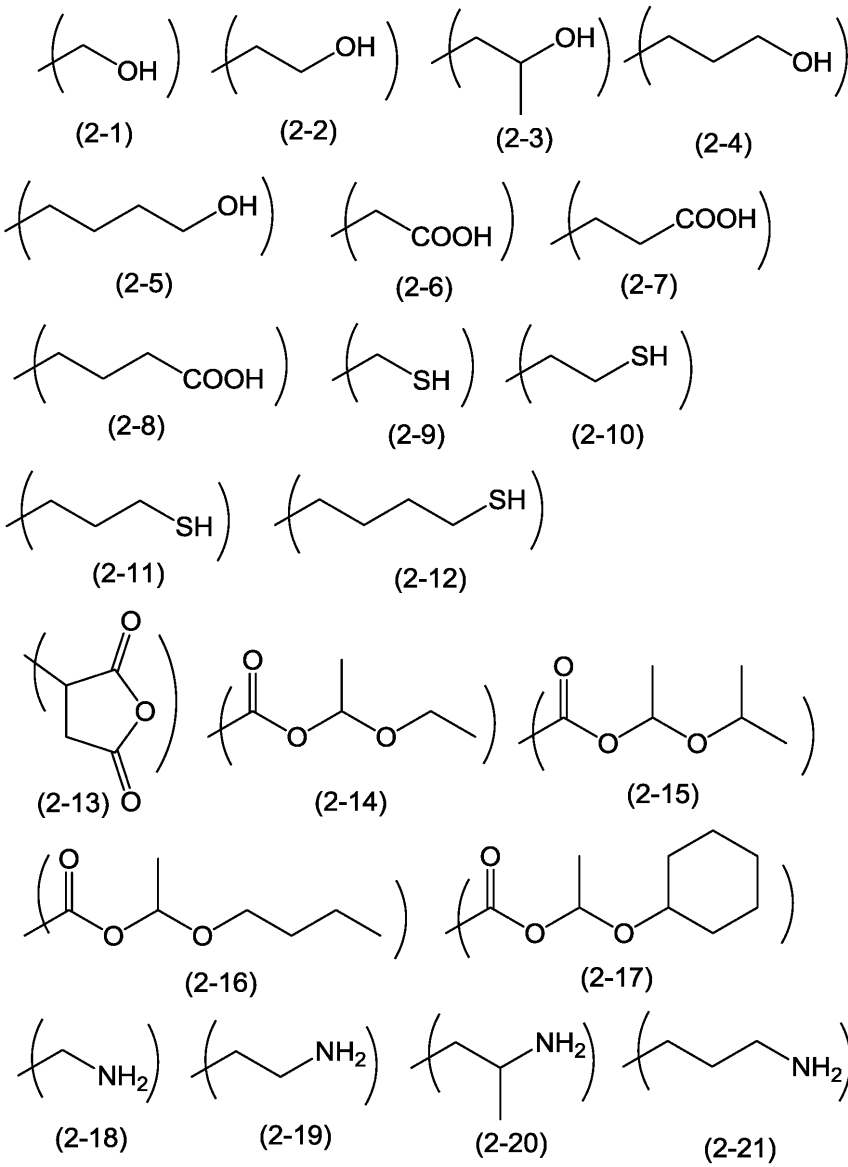


(1-111)

【 0 0 2 0 】

前記式 (2) で表される基として、例えば下記式 (2 - 1) 乃至式 (2 - 2 8) で表される基が挙げられる。

【 化 1 6 】



10

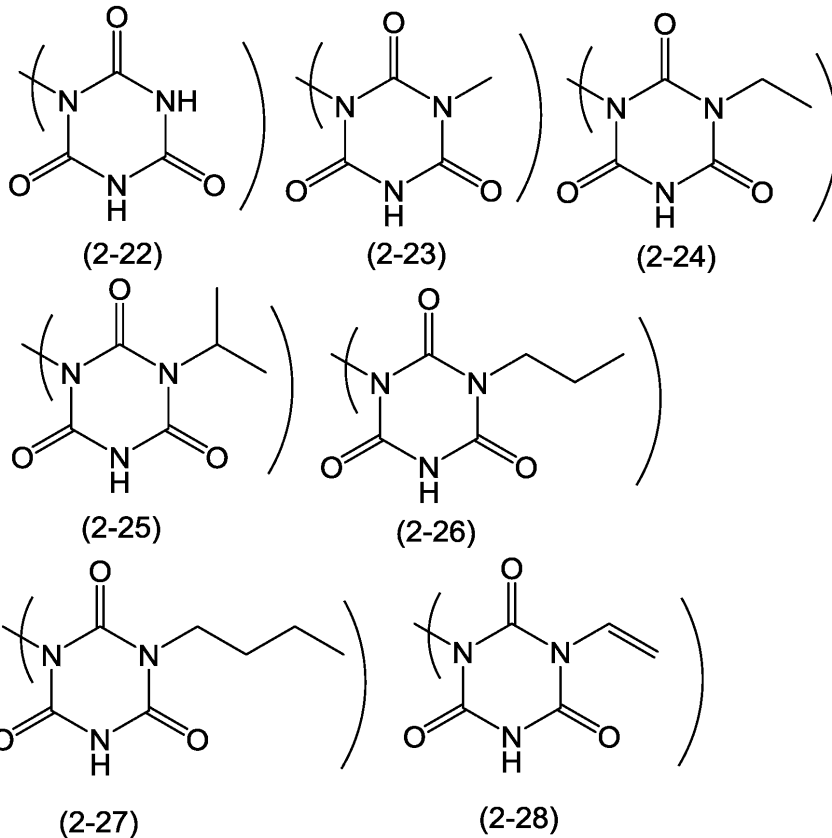
20

30

40

50

【化 17】



10

20

【0021】

前記重量平均分子量が800以上である化合物は、193nmの波長に吸収を持つ吸光部位又は248nmの波長に吸収を持つ吸光部位をさらに有することができる。193nmの波長に吸収を持つ吸光部位として、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、トリアジン環、イソシアヌル環が挙げられ、248nmの波長に吸収を持つ吸光部位として、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環が挙げられる。

30

【0022】

〔架橋剤〕

本発明の保護膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキシタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を、1分子中に2つ以上有する架橋剤を含む。当該架橋剤は、上記基のうち1種を1分子中に2つ以上有してもよいし、上記基のうち例えば2種を1分子中に1つずつ（合計2つ）有してもよい。

【0023】

グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基及びエポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を、1分子中に2つ以上有する化合物として、例えば、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1，2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジル、1，2-エポキシ-4-（エポキシエチル）シクロヘキサン、4，4'-メチレンビス〔N，N-ビス（オキシラニルメチル）アニリン〕、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、日産化学工業（株）製のTEPIC〔登録商標〕-L、TEPIC-SS、TEPIC-PAS B26L、TEPIC-PAS B22、TEPIC-VL、TEPIC-UC、（株）ダイセル製のエポフレンドAT501、同CT301、セロキサイド〔登録商標〕2021、同2081、同8000、エ

40

50

ポリード〔登録商標〕GT-401、同PB3600、同PB4700、EHPE3150、EHPE3150CE、三菱化学（株）製の152、154、157S70、168V70、604、630、801N、801PN、802、806、807、811、813、816A、816C、819、825、827、828、828EL、828US、828XA、834X90、871、872、1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、1031S、1032H60、1256、4004P、4005P、4007P、4010P、4250、4275、5046B80、YL980、YL983U、YL6810、YL6121L、YX4000、YX4000H、YX8000、YX8034、YX8800、日本化薬（株）製のNC-3000、NC-3000L、NC-3000H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN201、BREN-S、BREN-105、GAN、GOT、RE-3035-L、RE-310S、ナガセケムテックス（株）製のデナコール〔登録商標〕EX-211、同EX-212、同EX-252、同EX-810、同EX-811、同EX-850、同EX-851、同EX-821、同EX-830、同EX-832、同EX-841、同EX-861、同EX-911、同EX-941、同EX-920、同EX-931、同EX-313、同EX-314、同EX-321、同EX-411、同EX-421、同EX-512、同EX-612、同EX-614、BASFジャパン（株）製のCY175、CY177、CY179、CY182、CY184、CY192、DIC（株）製のエピクロン840、同804-S、同850、同850-S、同850-CRP、同850-LC、同860、同1050、同1055、同3050、同4050、同7050、同AM-020-P、同AM-040-P、同HM-091、同HM-101、同830、同830-S、同EXA-830LVP、同835、同EXA-835LV、同1051-75M、同7070-40K、同HM-091-40AX、同152、同153、同153-60T、同153-60M、同1121N-80M、同1123P-75M、同N-660、同N-665、同N-670、同N-673、同N-680、同N-695、同N-655-EXP-S、同N-662-EXP-S、同N-665-EXP、同N-672-EXP、同N-670-EXP-S、同N-685-EXP-S、同N-673-80M、同N-680-75M、同N-690-75M、同N-740、同N-770、同N-775、同N-865、同HP-4032、同HP-4032D、同HP-4700、同HP-4710、同HP-4770、同HP-5000、同HP-7200、同HP-7200H、同HP-820、同5500、同5800、四国化成（株）製のMA-DGIC、DAG-G、TG-G、新日鉄住金化学（株）製のエポトート〔登録商標〕YD-127、同YD-128、同YDF-170、同YD-8125、同YDF-8170C、同ZX-1059、同YD-825GS、同YD-825GSH、同YDF-870GS、同YDPN-138、同YDCN-700、同YDC-1312、同YSLV-80XY、同YSLV-120TE、同ST-3000、同ST-4000D、同YD-171、同YH-434、同YH-434L、同FX-289BEK75、同FX-305EK70、同ERF-001M30を挙げることができる。

【0024】

加えて、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基及びエポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を、1分子中に2つ以上有する化合物として、ポリマーを使用することもできる。前記ポリマーとしては、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基及びエポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を、1分子中に2つ以上有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。このようなポリマーは、エポキシ基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができ、又は水酸基を有する高分子化合物と

10

20

30

40

50

、エピクロルヒドリン、グリシジルトシレート等のエポキシ基を有する化合物との反応により製造することができる。例えば、ポリグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びエチルメタクリレートの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等の付加重合ポリマー、エポキシノボラック等の縮重合ポリマーを挙げることができる。当該ポリマーの重量平均分子量としては、例えば、1000乃至200,000である。

【0025】

1分子中に2つ以上のオキセタニル基を有する化合物として、例えば、7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボン酸(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン)-3-イルメチル、東亜合成(株)製のアロンオキセタン〔登録商標〕OXT-121、同OXT-221を挙げることができる。

10

【0026】

加えて、1分子中に2つ以上のオキセタニル基を有する化合物として、ポリマーを使用することもできる。前記ポリマーとしては、1分子中に2つ以上のオキセタニル基を有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。このようなポリマーは、オキセタニル基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。当該ポリマーの重量平均分子量としては、例えば、1000乃至200,000である。

【0027】

1分子中に2つ以上のビニルエーテル基を有する化合物として、例えば、1,3,5-トリス(4-ビニルオキシブチル)トリメリテート、ビス(4-ビニルオキシブチル)イソフタレートを挙げることができる。

20

【0028】

加えて、1分子中に2つ以上のビニルエーテル基を有する化合物として、ポリマーを使用することもできる。前記ポリマーとしては、1分子中に2つ以上のビニルエーテル基を有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。このようなポリマーは、ビニルエーテル基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。当該ポリマーの重量平均分子量としては、例えば、1000乃至200,000である。

【0029】

1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物として、例えば、DIC(株)製のバーノック〔登録商標〕D-750、同D-800、同DN-920、同DN-950、同DN-955、同DN-980、同DN-981、三井化学(株)製タケネート〔登録商標〕500、同600、同D-110N、同D-120N、同D-140N、同D-165N、同D-170N、同D-177Nが挙げられる。

30

【0030】

加えて、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物として、ポリマーを使用することもできる。前記ポリマーとしては、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。このようなポリマーは、イソシアネート基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。当該ポリマーの重量平均分子量としては、例えば、1000乃至200,000である。

40

【0031】

1分子中に2つ以上のブロックイソシアネート基を有する化合物として、例えば、三井化学(株)製タケネート〔登録商標〕B-815N、同B-830、同B-842N、同B-870N、同B-874N、同B-882N、同B-7005、同B-7030、同B-7075、同B-5010、エポニック社製VESTAGON〔登録商標〕B1065、同B1400、同B1530、エポニック社製VESTANAT〔登録商標〕B1358/100、同B1370、同EP-DS1076、同EP-DS1205が挙げられる。

【0032】

加えて、1分子中に2つ以上のブロックイソシアネート基を有する化合物として、ポリマ

50

ーを使用することもできる。前記ポリマーとしては、1分子中に2つ以上のブロックイソシアネート基を有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。このようなポリマーは、ブロックイソシアネート基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。当該ポリマーの重量平均分子量としては、例えば、1000乃至200,000である。

【0033】

前記架橋剤の添加量は、例えば、前記重量平均分子量が800以上である化合物中の前記架橋剤と反応する置換基 X^1 全てを100モル%としたとき、当該置換基 X^1 を、20モル%乃至150モル%、好ましくは40モル%乃至140モル%、より好ましくは60モル%乃至120モル%封止可能な量である。本発明の保護膜形成組成物中の前記架橋剤の含有量が過少である場合及び過剰である場合には、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。

10

【0034】

[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、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。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。

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-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。

20

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）製）が挙げられる。

30

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。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、トリエチルプロピルアミン、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、トリエチルパノールアミン、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、及びジアザピ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用いることができる。

40

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

50

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。

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、当該保護膜形成組成物に含まれる重量平均分子量が800以上である化合物の含有量に対し、例えば0.2質量%乃至20質量%である。

【0035】

[その他の成分]

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）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）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）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）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K341（信越化学工業（株）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。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、当該保護膜形成組成物に含まれる重量平均分子量が800以上である化合物の含有量に対し、例えば、0.01質量%乃至10質量%である。

【0036】

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。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、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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、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る用いることができる。

【0037】

調製した保護膜形成組成物は、孔径が例えば0.2 μm 又は0.1 μm のフィルター及び

10

20

30

40

50

／又は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

【0038】

本発明の保護膜形成組成物を用いたパターン形成方法について、以下に説明する。

【0039】

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。

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、スピンドーティング法（スピンドーティング法：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、窒化酸化チタン膜、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。

【0040】

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 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.002\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0041】

次いで前記保護膜の上に、レジストパターンを形成する。レジストパターンの形成は一般的な方法、すなわち、フォトリソ溶液を前記保護膜上へ塗布し、プリベーク、露光、PEBと略称される露光後ベーク（必要な場合）、現像、及びリンスによって行なうことができる。前記レジストパターンの形成に使用するフォトリソ溶液としては、露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はなく、ポジ型フォトリソが使用できる。酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソ、酸により分解してフォトリソのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトリソ、酸により分解してフォトリソのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソ、露光部と未露光部のアルカリ溶解速度の差を利用したDNQ-ノボラック型の非化学増幅型フォトリソが挙げられる。例えば、住友化学（株）製、商品名：PAR710、東京応化工業（株）製、商品名：TDUR-P3435LP、THMR-iP1800及び信越化学工業（株）製、商品名：SEPR430が挙げられる。ポジ型フォトリソに代えて、ネガ型フォトリソを使用することもできる。

【0042】

前記露光は、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。前記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。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、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、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミ

10

20

30

40

50

ンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。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。

【0043】

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。

【0044】

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、塩基性過酸化水素水溶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。ウエットエッチングの薬液としては、塩基性を示す物質、例えば、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。その他、pHを塩基性にすることができるもの、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、ウエットエッチングの薬液として使用できる。塩基性過酸化水素水溶液の使用温度は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】

【0045】

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）製HLC-8220GPC

GPCカラム：Shodex〔登録商標〕KF-803L、同KF-802、同KF-801

カラム温度：40

流量：0.2mL/分

溶離液：THF

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株））

【0046】

以下、本発明について実施例によってさらに具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例の記載に限定されるものではない。また、塩基性過酸化水素水溶液として、以下の表1又は表3に示す組成の薬液を用いたが、本発明に適用される塩基性過酸化水素水溶液は当該組成に限定されない。

【0047】

<合成例1>

プロピレングリコール中にp-ビニルフェノールモノマーが溶解した固形分濃度10質量%の溶液（LANCASTER社製）100gにプロピレングリコールを40.60g加え、その溶液にメチルメタクリレート（純正化学（株）製）25gを溶解させた後、反応液中に窒素を30分間流した。反応液を70に保ちながら、プロピレングリコール40gに溶解させたアゾビスイソブチロニトリル（純正化学（株）製）1.32gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより得られた沈降物を濾過し、乾燥することにより下記式（1A）で表される構造単位を有するポリマーの粉体を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約5000であった。また、得られたポリマーの構造は、p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートとがモル比で25：75の割合で共重合したものであった。

10

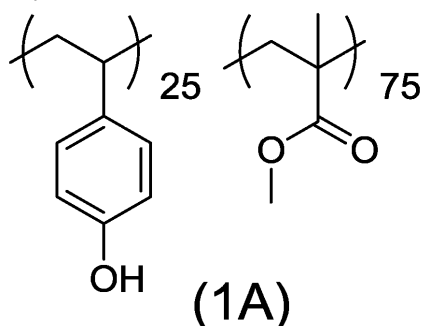
20

30

40

50

【化 18】



10

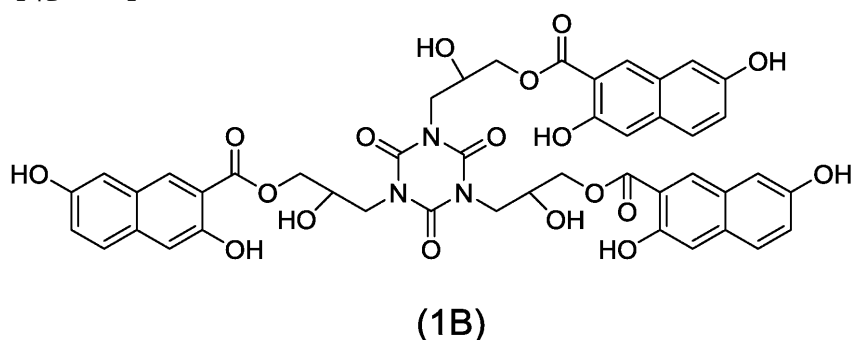
【0048】

< 合成例 2 >

トリス - (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート (日産化学工業 (株) 製、製品名 : T E P I C - S S) 10 g、3 , 7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 (東京化成工業 (株) 製) 20 . 50 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (A C R O S S 社製) 0 . 90 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 73 . 27 g を混合した溶液を 120 に加温し、窒素雰囲気化で 24 時間反応させ、下記式 (1 B) で表される化合物を含む溶液を得た。得られた化合物を含む溶液の G P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約 1000 であった。

20

【化 19】



30

【0049】

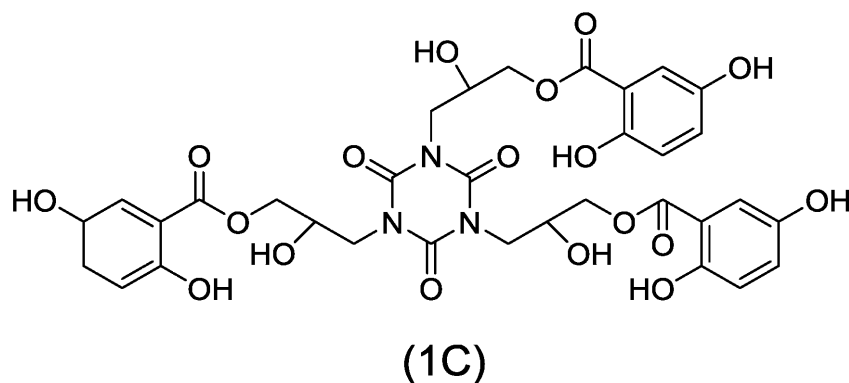
< 合成例 3 >

トリス - (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート (日産化学工業 (株) 製、製品名 : T E P I C - S S) 10 g、2 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸 (東京化成工業 (株) 製) 15 . 63 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (A C R O S S 社製) 0 . 902 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 61 . 90 g を混合した溶液を 120 に加温し、窒素雰囲気化で 24 時間反応させ、下記式 (1 C) で表される化合物を含む溶液を得た。得られた化合物を含む溶液の G P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約 1000 であった。

40

50

【化 2 0】



10

【 0 0 5 0】

< 実施例 1 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP - 8000）0.50 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、及びブロックイソシアネート樹脂（エポニックジャパン（株）製，商品名：VESTANAT〔登録商標〕B1358 / 100）0.30 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。前記ポリパラヒドロキシスチレンの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約 11,000 であった。

20

【 0 0 5 1】

< 実施例 2 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP - 8000）0.50 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、及び 1,3,5 - トリス（4 - ビニルオキシブチル）トリメリテート 0.30 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【 0 0 5 2】

< 実施例 3 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP - 8000）0.49 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、ブタンテトラカルボン酸テトラ（3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル）修飾 - カプロラクトン（（株）ダイセル製，商品名：エポリード〔登録商標〕GT - 401）0.29 g、及びピリジニウム p - トルエンスルホナート 0.01 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【 0 0 5 3】

< 実施例 4 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP - 8000）0.60 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、トリス（4,5 - エポキシペンチル）イソシアヌレート（日産化学工業（株）製，商品名：TEPIC〔登録商標〕 - VL）0.18 g、及びピリジニウム p - トルエンスルホナート 0.02 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【 0 0 5 4】

< 実施例 5 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP - 8000）0.33 g

30

40

50

に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、及び 1, 3, 5 - トリス (4 - ビニルオキシブチル) トリメリテート 0.47 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0055】

< 実施例 6 >

ポリパラヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製, 商品名: VP - 8000) 0.43 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、及び新日鉄住金化学 (株) 製エポトート〔登録商標〕YH - 434L を 0.37 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

10

【0056】

< 実施例 7 >

ポリパラヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製, 商品名: VP - 8000) 0.45 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、及び四国化成 (株) 製 TG - G を 0.35 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0057】

< 実施例 8 >

20

ポリパラヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製, 商品名: VP - 8000) 0.40 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.76 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 13.44 g、及び新日鉄住金化学 (株) 製エポトート〔登録商標〕YH - 434L を 0.40 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0058】

< 実施例 9 >

ポリパラヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製, 商品名: VP - 8000) 0.36 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.76 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 13.44 g、及び新日鉄住金化学 (株) 製エポトート〔登録商標〕YH - 434L を 0.44 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

30

【0059】

< 実施例 10 >

合成例 1 で得たポリマー 0.64 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 3.20 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.20 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 13.44 g、及び新日鉄住金化学 (株) 製エポトート〔登録商標〕YH - 434L を 0.16 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

40

【0060】

< 実施例 11 >

合成例 1 で得たポリマー 0.62 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 3.08 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.30 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 13.44 g、及び新日鉄住金化学 (株) 製エポトート〔登録商標〕YH - 434L を 0.18 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0061】

< 実施例 12 >

50

合成例 1 で得たポリマー 0.64 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 3.20 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.20 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.16 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0062】

<実施例 13>

合成例 2 で得た化合物 0.44 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.22 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.99 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 13.44 g、及び新日鉄住金化学（株）製エポトート〔登録商標〕YH-434L を 0.36 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

10

【0063】

<実施例 14>

合成例 2 で得た化合物 0.62 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 3.08 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.30 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.18 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

20

【0064】

<実施例 15>

合成例 2 で得た化合物 0.50 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.50 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.76 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.30 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0065】

<実施例 16>

合成例 2 で得た化合物 0.47 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.35 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.88 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.33 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

30

【0066】

<実施例 17>

合成例 2 で得た化合物 0.44 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.22 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.98 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.36 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

40

【0067】

<実施例 18>

合成例 3 で得た化合物 0.47 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.33 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.90 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 13.44 g、及び四国化成（株）製 TG-G を 0.33 g 添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、保護膜形成組成物を調製した。

【0068】

<比較例 1>

50

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP-8000）0.60 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル 0.18 g、及びピリジニウム p-トルエンスルホナート 0.02 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

【0069】

< 比較例 2 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP-8000）0.49 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル 0.29 g、及びピリジニウム p-トルエンスルホナート 0.01 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

【0070】

< 比較例 3 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP-8000）0.60 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、3, 3', 5, 5'-テトラキス（メトキシメチル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール（本州化学工業（株）製，商品名：T MOM-BP）0.18 g、及びピリジニウム p-トルエンスルホナート 0.02 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

【0071】

< 比較例 4 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP-8000）0.49 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、3, 3', 5, 5'-テトラキス（メトキシメチル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール（本州化学工業（株）製，商品名：T MOM-BP）0.29 g、及びピリジニウム p-トルエンスルホナート 0.01 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

【0072】

< 比較例 5 >

ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製，商品名：VP-8000）0.34 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 11.52 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 7.68 g、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル 0.45 g、及びピリジニウム p-トルエンスルホナート 0.01 g を

10

20

30

40

50

添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

【0073】

< 比較例 6 >

合成例 1 で得たポリマー 0.57 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.84 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.49 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 13.44 g、1, 3, 4, 6 - テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.22 g、及びピリジニウム p - トルエンサルホナート 0.02 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

10

【0074】

< 比較例 7 >

合成例 2 で得た化合物 0.56 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.81 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.51 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 13.44 g、1, 3, 4, 6 - テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.22 g、及びピリジニウム p - トルエンサルホナート 0.02 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

20

【0075】

< 比較例 8 >

合成例 2 で得た化合物 0.44 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.20 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.00 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 13.44 g、1, 3, 4, 6 - テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.35 g、及びピリジニウム p - トルエンサルホナート 0.01 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 2 つ以上有する架橋剤を含有しない。

30

40

【0076】

< 比較例 9 >

合成例 3 で得た化合物 0.41 g を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 2.03 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.14 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 13.44 g、1, 3, 4, 6 - テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.38 g、及びピリジニウム p - トルエンサルホナート 0.01 g を添加し、溶液とした。その溶液を、孔径 0.02 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過することで、膜形成組成物を調製した。本比較例の膜形成組成物は、グリシジル基、末端エポキシ基、エポキシシクロペンチル基、エポキシシクロヘキシル

50

基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソシアネート基及びブロックイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基を１分子中に２つ以上有する架橋剤を含有しない。

【００７７】

（シリコン基板上への塗膜の形成）

シリコン基板上に、実施例１乃至実施例７で調製した保護膜形成組成物及び比較例１乃至比較例５で調製した膜形成組成物をスピコートにて塗布し、２２０℃で６０秒ベークすることで、１００ｎｍの膜厚の塗膜を作製した。

【００７８】

（シリコン基板上に成膜された窒化チタン膜上への塗膜の形成）

シリコン基板の表面に形成された５０ｎｍの厚さの窒化チタン膜上に、実施例８乃至実施例１８で調製した保護膜形成組成物及び比較例５乃至比較例９で調製した膜形成組成物をスピコートにて塗布し、２６０℃で６０秒ベークすることで、１００ｎｍの膜厚の塗膜を作製した。

【００７９】

（フォトリソスト溶剤への溶出試験）

実施例１乃至実施例７で調製した保護膜形成組成物を用いて、２２０℃で６０秒ベークすることでシリコン基板上に作製した塗膜、及び実施例８乃至実施例１８で調製した保護膜形成組成物を用いて、２６０℃で６０秒ベークすることで窒化チタン膜上に作製した塗膜を、フォトリソスト塗布時に使用する溶剤であるＯＫ７３シンナー（東京応化工業（株）製、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートの混合物）に１分間浸漬し、浸漬の前後での塗膜の膜厚の変化が５％以下であることを確認した。この結果は、実施例１乃至実施例１８で調製した塗膜は、上層にレジストを積層することが可能であることを示している。

【００８０】

（レジスト現像液への溶出試験）

実施例１乃至実施例７で調製した保護膜形成組成物を用いて、２２０℃で６０秒ベークすることでシリコン基板上に作製した塗膜、及び実施例８乃至実施例１８で調製した保護膜形成組成物を用いて、２６０℃で６０秒ベークすることで窒化チタン膜上に作製した塗膜を、フォトリソスト現像時に使用される現像液であるＮＭＤ－３（東京応化工業（株）製）に１分間浸漬し、浸漬の前後での塗膜の膜厚の変化が５％以下であることを確認した。

【００８１】

（シリコン基板上での塗膜の塩基性過酸化水素水溶液への耐性試験）

実施例１乃至実施例７で調製した保護膜形成組成物及び比較例１乃至比較例５で調製した膜形成組成物を用いて作製した塗膜を、下記表１で示した組成の塩基性過酸化水素水溶液に、同表に示す温度で規定の時間（４分間、８分間、１２分間）浸し、その後水洗、乾燥後の塗膜の状態を目視で観察した。その結果を下記表２に示す。表２中の“ ”は４分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“ ”は８分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“ ”は１２分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“×”は４分処理後に塗膜の一部又は全てにおいて剥がれが観察された状態を示している。

【表１】

表１ 塩基性過酸化水素水溶液の組成及び処理温度

28 質量% アンモニア 水溶液	33 質量% 過酸化水素 水溶液	水	温度
25mL	100mL	500mL	65℃

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 塩基性過酸化水素水溶液への耐性

	耐性試験の結果
実施例 1	□
実施例 2	○
実施例 3	◎
実施例 4	◎
実施例 5	◎
実施例 6	◎
実施例 7	◎
比較例 1	×
比較例 2	×
比較例 3	×
比較例 4	×
比較例 5	×

10

20

【0082】

上記表 2 の結果より、実施例 1 乃至実施例 7 で調製した保護膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対して十分な耐性を有することが示された。すなわち、これらの塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜となり得ることがわかった。特に、実施例 3 乃至実施例 7 で調製した保護膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対して優れた耐性を有する。一方、比較例 1 乃至比較例 5 で調製した膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を有さないことが示され、これらの塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜となり得ないことが明らかとなった。

30

【0083】

(窒化チタン膜上での塗膜の塩基性過酸化水素水溶液への耐性試験)

実施例 8 乃至実施例 18 で調製した保護膜形成組成物及び比較例 5 乃至比較例 9 で調製した膜形成組成物を用いて作製した塗膜を、下記表 3 で示した組成の塩基性過酸化水素水溶液に、同表に示す温度で規定の時間(1 分間、1 . 5 分間、2 分間)浸し、その後水洗、乾燥後の塗膜の状態を目視で観察した。その結果を下記表 4 に示す。表 4 中の“ ”は 1 分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“ ”は 1 . 5 分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“ ”は 2 分処理後も塗膜に剥がれが見られない状態を、“×”は 1 分処理後に塗膜の一部又は全てにおいて剥がれが観察された状態を示している。

40

50

【表 3】

表 3 塩基性過酸化水素水溶液の組成及び処理温度

28 質量% アンモニア 水溶液	33 質量% 過酸化水素 水溶液	水	温度
25mL	100mL	500mL	70℃

10

【表 4】

表 4 塩基性過酸化水素水溶液への耐性

	耐性試験の結果
実施例 8	□
実施例 9	□
実施例 10	○
実施例 11	○
実施例 12	○
実施例 13	◎
実施例 14	□
実施例 15	○
実施例 16	◎
実施例 17	○
実施例 18	○
比較例 5	×
比較例 6	×
比較例 7	×
比較例 8	×
比較例 9	×

20

30

40

【0084】

上記表 4 の結果より、実施例 8 乃至実施例 18 で調製した保護膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対して十分な耐性を有することが示された。すなわち、これらの塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜となり得ることがわかった。特に、実施例 13 及び実施例 16 で調製した保護膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対して優れた耐性を有する。一方、比較例 5 乃至比較例 9 で調製した膜形成組成物を用いて作製した塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する耐性を有さないことが示され、これらの塗膜は、塩基性過酸化水素水溶液に対する保護膜とな

50

り得ないことが明らかとなった。

【 0 0 8 5 】

(架橋剤による、重量平均分子量が 8 0 0 以上である化合物中の当該架橋剤と反応する置換基の封止量)

実施例 1 乃至実施例 1 8 で調製した保護膜形成組成物を用いて作製した塗膜において、架橋剤が、重量平均分子量が 8 0 0 以上である化合物中の当該架橋剤と反応する置換基 (以下、置換基と称する。) を封止する量を、化学構造が既知の架橋剤については下記式 (A) に基づいて、化学構造が未知の架橋剤については下記式 (B) に基づいて計算した結果を下記表 5 に示した。

式 (A) : $100 \times (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物に対する架橋剤の添加量「質量\%」}) /$

10

$[\{ 100 / (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物の } 1 \text{ 単位構造の分子量}) \times (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物の } 1 \text{ 単位構造の置換基数}) \} / (\text{架橋剤 } 1 \text{ 分子の架橋点数}) \times (\text{架橋剤の分子量})]$

式 (B) : $100 \times (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物に対する架橋剤の添加量「質量\%」}) /$

$[\{ 100 / (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物の } 1 \text{ 単位構造の分子量}) \times (\text{重量平均分子量が } 800 \text{ 以上である化合物の } 1 \text{ 単位構造の置換基数}) \} \times (\text{架橋剤の架橋点 } 1 \text{ つ当たりの当該架橋剤の分子量})]$

20

30

40

50

【表 5】

表 5

	重量平均分子量が 8 0 0 以上で ある化合物中の置換基の封止量 「モル %」
実施例 1	2 1
実施例 2	4 3
実施例 3	3 6
実施例 4	2 8
実施例 5	1 0 0
実施例 6	1 0 0
実施例 7	1 0 0
実施例 8	1 1 4
実施例 9	1 3 7
実施例 1 0	1 0 0
実施例 1 1	1 1 9
実施例 1 2	1 1 5
実施例 1 3	1 1 6
実施例 1 4	5 0
実施例 1 5	1 0 0
実施例 1 6	1 1 6
実施例 1 7	1 3 2
実施例 1 8	1 0 0

10

20

30

40

50

フロントページの続き

日本国(JP)
富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内
(72)発明者 境田 康志
富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内
(72)発明者 岸岡 高広
富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内
合議体
審判長 神谷 健一
審判官 河原 正
審判官 本田 博幸
(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 7 1 8 9 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 3 0 0 6 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 7 7 7 4 8 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 0 7 0 7 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 1 0 7 1 8 5 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/00-7/42
H01L 21/30
H01L 21/46