

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月29日(29.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/176757 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
C08L 101/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003036

(22) 国際出願日: 2024年1月31日(31.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-024117 2023年2月20日(20.02.2023) 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: 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). 上林 哲(KAMIBAYASHI Satoshi); 〒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). 森谷 俊介(MORIYA Shunsuke); 〒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 IP 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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

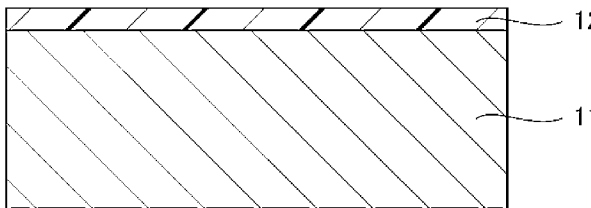
添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROTECTIVE FILM FORMING COMPOSITION, SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 保護膜形成用組成物、半導体基板、及び電子部品

[図1B]



(57) Abstract: Provided is a protective film forming composition containing: a polymer (A) having at least one of a phenolic hydroxy group and a carboxy group; a vinyl ether group-containing crosslinking agent (B); a photoacid generator (C); and a solvent (D).

(57) 要約: フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有するポリマー(A)、ビニルエーテル基含有架橋剤(B)、光酸発生剤(C)及び溶剤(D)を含む、保護膜形成用組成物。



WO 2024/176757 A1

明 細 書

発明の名称： 保護膜形成用組成物、半導体基板、及び電子部品
技術分野

[0001] 本発明は、異物、傷つき、破損などから半導体基板、電子部品などを保護できる保護膜形成用組成物、半導体基板、電子部品、及び加工された半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造において、特にいわゆる後工程において、半導体基板（例えば、ウエハー）を支持基板に貼り付け後、バックグラインド（研削）、配線作成工程等を行い、その後支持基板を剥離して所望の半導体基板を得る工程が検討されている。

[0003] そのような工程においては、異物が発生することがあり、その除去が求められる。そこで、例えば、特許文献1及び特許文献2には、半導体基板の表面に基板処理膜を形成して、この基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面の微小なパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された基板処理膜を基板表面から容易に除去するための基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017／056746号公報

特許文献2：国際公開第2020／008965号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 他方、半導体基板を支持基材に貼り付ける際、その後の工程（例えば、加熱工程、薬液処理工程など）に耐性を有する接着剤層（例えば、ポリマーを含む液状組成物、バックグラインドテープ、ダイシングテープなど）により半導体基板を貼り付ける。または、粘着剤層を有する支持基材を用いる。そ

して、その後、半導体基板を剥離する工程が行われる。その際に接着剤層又は支持基材の粘着剤層が、基板上に異物（残渣）として残ってしまう場合がある。これは、基板上に予め配線等が形成された半導体基板表面に、直接接着剤層を形成する場合、又は直接粘着剤層を有する支持基材を貼り付ける場合、特に顕著に発生する。この異物は、公知の有機溶剤、液状薬品等で洗浄等を行っても、完全に取り除けない場合がある。

[0006] そこで、接着剤層、粘着剤層などから発生する剥離残渣（異物）が半導体基板上に残ることを簡便な方法で防ぐことができる異物除去用コーティング膜形成組成物が求められている。

[0007] ところで、電子部品（半導体チップともいう）がプリント基板等を実装される際には、チップマウントという工程が行われる。チップマウントでは、複数の電子部品が載置されたリール又はトレイから、吸着ノズル等の把持部材によって電子部品を取り、プリント基板の所望の位置にその電子部品を配置する。チップマウントの際には、把持部材によって電子部品が傷ついたり、破損しないことが求められる。

[0008] そこで、本発明は、異物、傷つき、破損などから、半導体基板、電子部品などを保護でき、かつ除去が容易な保護膜を形成可能な保護膜形成用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、当該保護膜形成用組成物から形成される保護膜、当該保護膜を有する半導体基板又は電子部品、及び当該保護膜を用いた加工された半導体基板の製造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

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、上記の課題を解決できることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有するポリマー（A）、ビニルエーテル基含有架橋剤（B）、光酸発生剤（C）及び溶剤（D）を含む、保護膜形成用組成物。

〔２〕 前記ポリマー（Ａ）が、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、〔１〕に記載の保護膜形成用組成物。

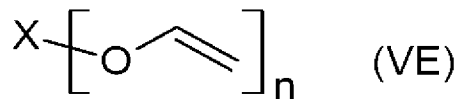
〔３〕 半導体基板を異物から保護する保護膜である異物除去用コーティング膜を形成するための組成物である、〔１〕又は〔２〕に記載の保護膜形成用組成物。

〔４〕 電子部品の傷つき防止又は破損防止のための保護膜を形成するための組成物である、〔１〕又は〔２〕に記載の保護膜形成用組成物。

〔５〕 反射防止膜形成用組成物ではない、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の保護膜形成用組成物。

〔６〕 前記ビニルエーテル基含有架橋剤（Ｂ）が、下記式（ＶＥ）で表される化合物である、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載の保護膜形成用組成物。

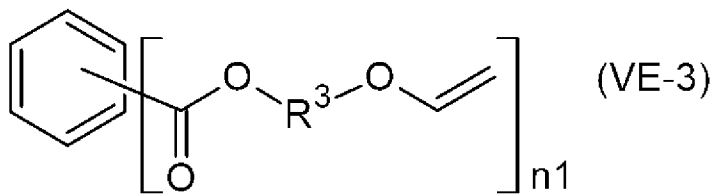
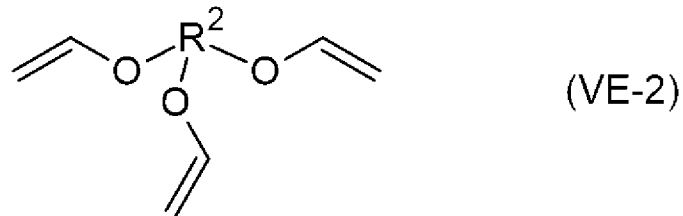
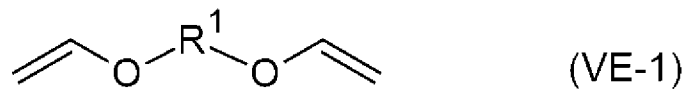
〔化１〕



（式（ＶＥ）中、Ｘは、ｎ価の有機基を表す。ｎは、２～６の整数を表す。）

〔７〕 前記ビニルエーテル基含有架橋剤（Ｂ）が、下記式（ＶＥ－１）で表される化合物、下記式（ＶＥ－２）で表される化合物、及び下記式（ＶＥ－３）で表される化合物の少なくともいずれかである、〔１〕から〔６〕のいずれかに記載の保護膜形成用組成物。

[化2]



(式 (VE-1) 中、 R^1 は、2 価の有機基を表す。)

式 (VE-2) 中、 R^2 は、3 価の有機基を表す。

式 (VE-3) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、2 価の有機基を表す。 $n1$ は、2～6 の整数を表す。)

[8] [1] から [7] のいずれかに記載の保護膜形成用組成物から形成された保護膜。

[9] [8] に記載の保護膜を有する半導体基板。

[10] [8] に記載の保護膜を有する電子部品。

[11] 加工された半導体基板の製造方法であって、

[9] に記載の半導体基板と支持基材とを、前記保護膜である異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する第1工程と、

該積層体を加工する第2工程と、

前記異物除去用コーティング膜に光を照射する第3工程と、

該積層体から前記支持基材を剥離する第4工程と、

前記半導体基板又は前記支持基材を除去液で洗浄して、前記異物除去用コーティング膜を除去する第5工程とを含む、加工された半導体基板の製造方

法。

〔１２〕 前記第５工程で前記異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する、〔１１〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔１３〕 前記第１工程が、前記半導体基板と前記支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である、〔１１〕又は〔１２〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔１４〕 前記第５工程で前記異物除去用コーティング膜と共に、前記接着剤層の剥離残渣である異物を除去する、〔１３〕に記載の半導体基板の製造方法。

〔１５〕 前記加工が、前記半導体基板と第２の半導体基板とを接続することを含む、〔１１〕から〔１４〕のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔１６〕 前記第３工程が、前記第４工程の後かつ前記第５工程の前に行われる、〔１１〕から〔１５〕のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明は、異物、傷つき、破損などから、半導体基板、電子部品などを保護でき、かつ除去が容易な保護膜を形成可能な保護膜形成用組成物を提供することができる。

また、本発明は、当該保護膜形成用組成物から形成される保護膜、当該保護膜を有する半導体基板又は電子部品、及び当該保護膜を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕 〔図１Ａ〕図１Ａは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その１）。

〔図１Ｂ〕図１Ｂは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その２）。

[図1C]図 1 C は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 3）。

[図1D]図 1 D は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 4）。

[図1E]図 1 E は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 5）。

[図1F]図 1 F は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 6）。

[図1G]図 1 G は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 7）。

[図1H]図 1 H は、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その 8）。

[図2A]図 2 A は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 1）。

[図2B]図 2 B は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 2）。

[図2C]図 2 C は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 3）。

[図2D]図 2 D は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 4）。

[図2E]図 2 E は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 5）。

[図2F]図 2 F は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 6）。

[図2G]図 2 G は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 7）。

[図2H]図 2 H は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 8）。

[図2I]図 2 I は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 9）。

[図2J]図 2 J は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 10）。

[図2K]図 2 K は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 11）。

[図2L]図 2 L は、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その 12）。

発明を実施するための形態

[0012] （保護膜形成用組成物）

本発明の保護膜形成用組成物は、ポリマー（A）、架橋剤（B）、光酸発生剤（C）及び溶剤（D）を含む。

ポリマー（A）は、フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

架橋剤（B）は、少なくとも 2 つのビニルエーテル基を有する。以下、架橋剤（B）を、ビニルエーテル基含有架橋剤（B）と称することがある。

保護膜形成用組成物は、その他の成分として、アセタール化触媒（E）を含んでいてもよい。

[0013] 本発明の保護膜形成用組成物から得られる保護膜では、加熱等によって、ポリマー（A）におけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシ基と、ビニルエーテル基含有架橋剤（B）におけるビニルエーテル基との反応（アセタール化反応）によってアセタール構造が形成される。その結果、架橋構造を有する保護膜が形成される。そして、架橋構造を有する保護膜は、溶剤耐性（例えば、有機溶剤やアルカリ性除去液に対する耐性）を有する。

他方、架橋構造を有する保護膜に光を照射すると、光酸発生剤から発生した酸によるアセタール構造の分解により架橋構造が分解される。その結果、光が照射された後の保護膜は、溶剤（例えば、有機溶剤やアルカリ性除去液）に溶解しやすくなる。そのため、保護膜の除去が容易となる。

[0014] 光は、レーザー光であってもよいし、非レーザー光であってもよい。

光の波長としては、特に制限されず、例えば、210nm～440nmが挙げられる。

光源としては、例えば、えは、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）、発光ダイオード（light-emitting diode；LED）などが挙げられる。

照射量としては、特に制限されず、例えば、5mJ/cm²～1,000mJ/cm²が挙げられる。

[0015] 保護膜形成用組成物は、好ましくは、半導体基板を異物から保護する保護膜である異物除去用コーティング膜を形成するための組成物である。

保護膜形成用組成物は、好ましくは、電子部品の傷つき防止又は破損防止のための保護膜を形成するための組成物である。

[0016] 本発明の保護膜形成用組成物は、反射防止膜形成用組成物ではない。反射防止膜形成用組成物は、半導体装置の製造のためのリソグラフィープロセスにおいて使用される反射防止膜形成用組成物である。反射防止膜形成用組成物は、フォトレジストと基板との間に設けられる反射防止膜を形成するための組成物である。

例えば、本発明の保護膜形成用組成物は、WO2005/111724に記載の反射防止膜形成用組成物ではない。

[0017] <ポリマー（A）>

ポリマー（A）は、フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0018] ポリマー（A）に含まれるフェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の数の和は、例えば、2つ以上である。この場合、フェノール性ヒドロキシ基が2つ以上であり、カルボキシ基が含まれていなくてもよいし、カルボキシ基が2つ以上であり、フェノール性ヒドロキシ基が含まれていなくてもよい

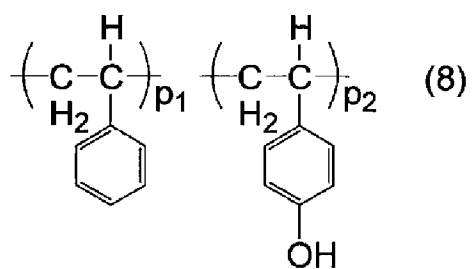
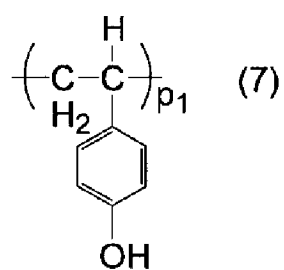
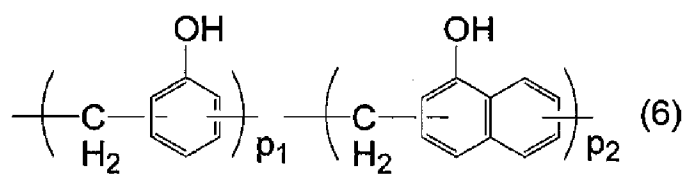
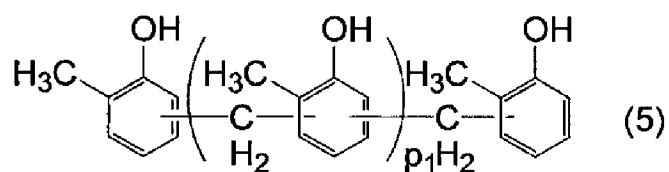
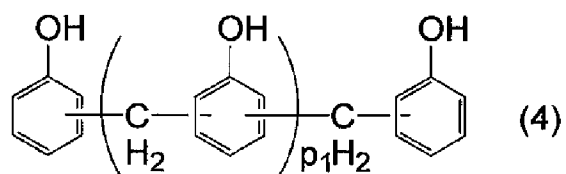
。

[0019] ポリマー（A）としては、フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する限り、特に制限されず、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ポリヒドロキスチレン、ポリアミク酸、ポリアクリル酸などが挙げられる。

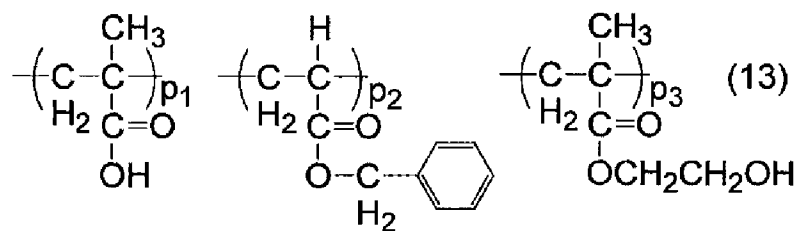
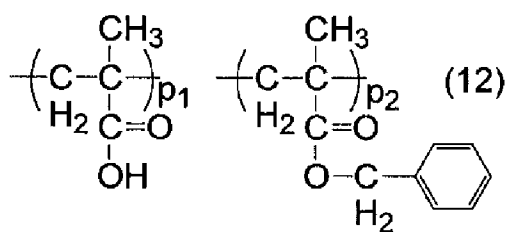
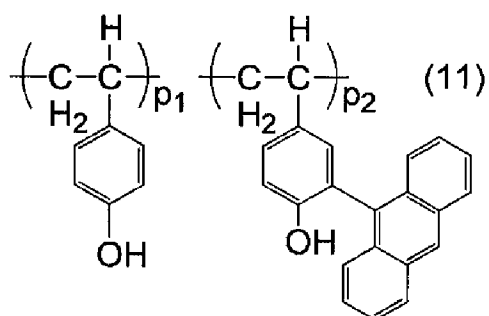
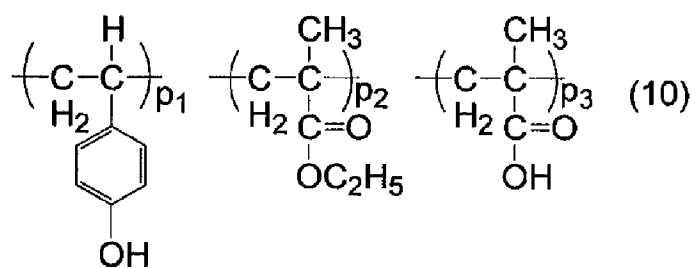
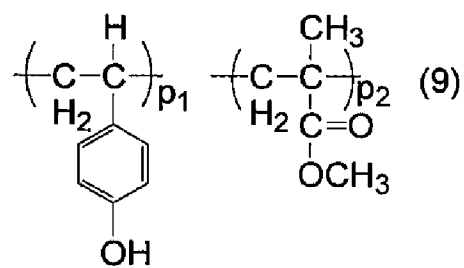
[0020] ポリマー（A）としては、そのポリマーを構成するユニット（繰り返しの単位構造）の全てがフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するものが使用できる。また、フェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するユニットとフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有さないユニットから構成されるポリマーを使用することもできる。そして、このようなフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するユニットとフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有さないユニットとから構成されるポリマーが用いられる場合、そのポリマーにおけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するユニットのモル割合は、ポリマーを構成する全ユニットに対して、1%以上、例えば10%以上、特に20%以上であることが好ましいが、光が照射された後の保護膜のアルカリ性除去液に対する溶解性の観点から、5%～100%、例えば10%～100%、好ましくは20%～100%、より好ましくは30%～100%である。

[0021] ポリマー（A）としては、例えば以下の式（4）～（23）、（26）～（35）で表されるポリマーが挙げられる。式中 p_1 、 p_2 、 p_3 及び p_4 はそれぞれ、ポリマー中の各ユニットのモル割合を表わし、その和は100%となる値を表す。

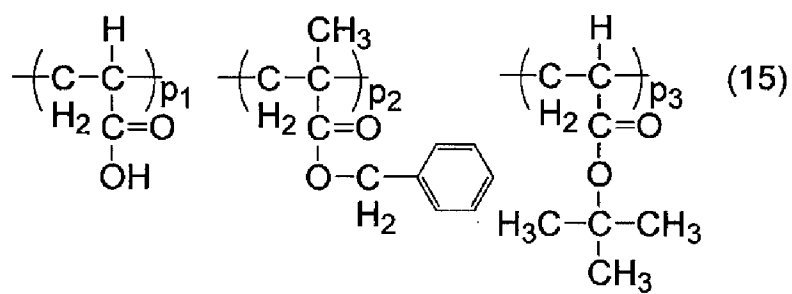
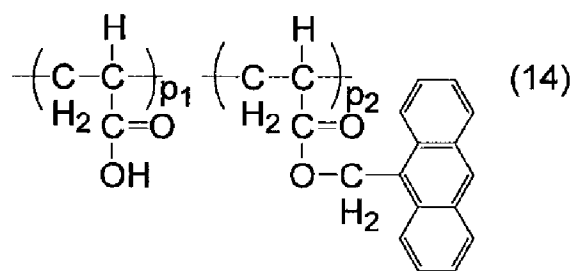
[化3]



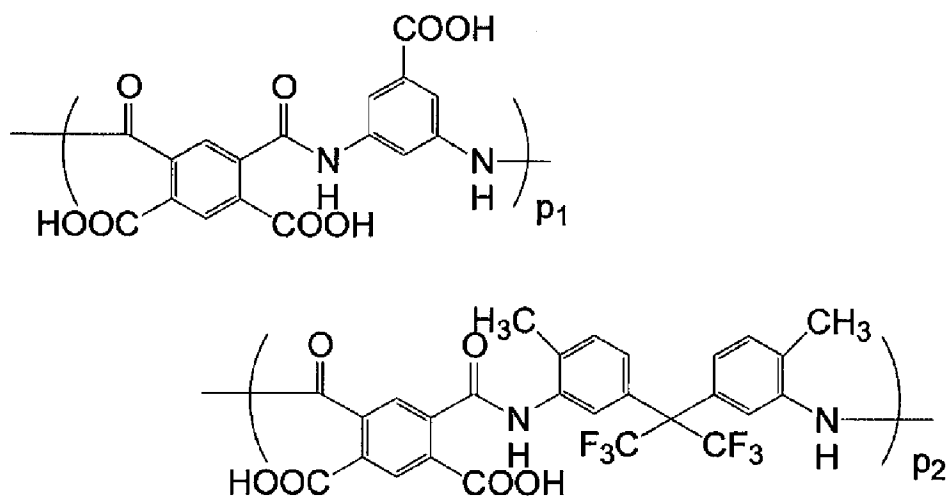
[化4]



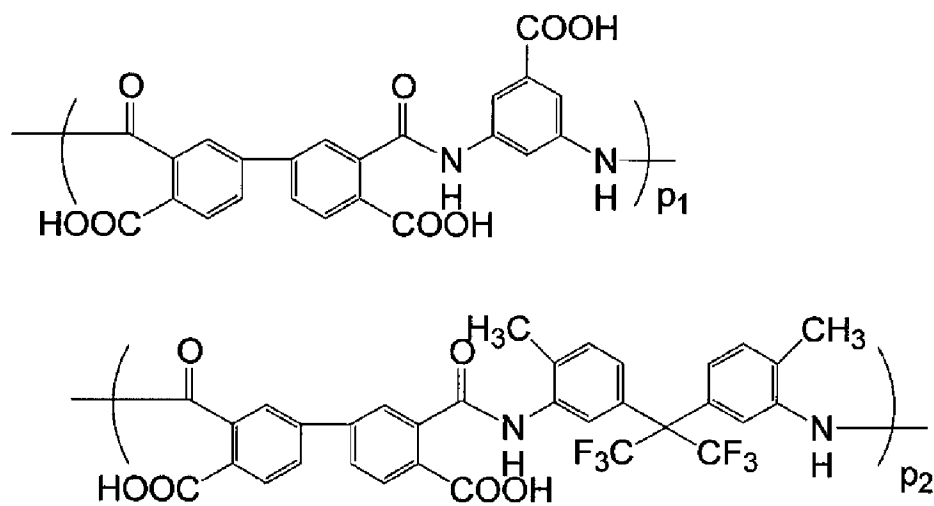
[化5]



[化6]

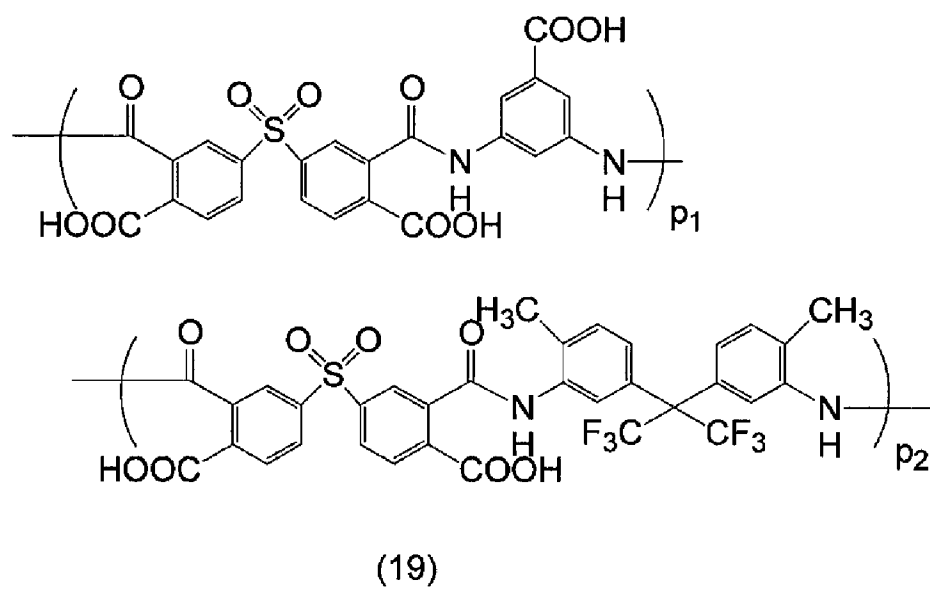
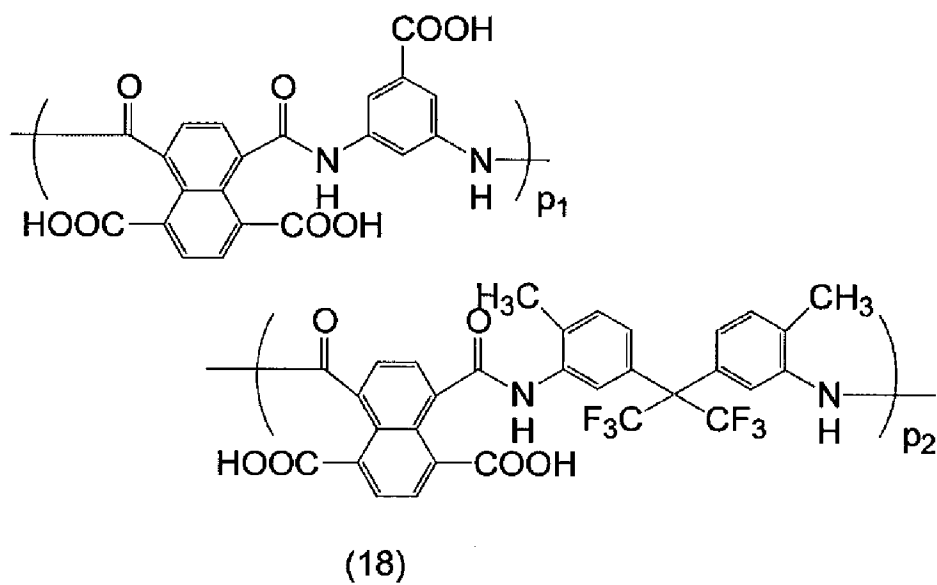


(16)

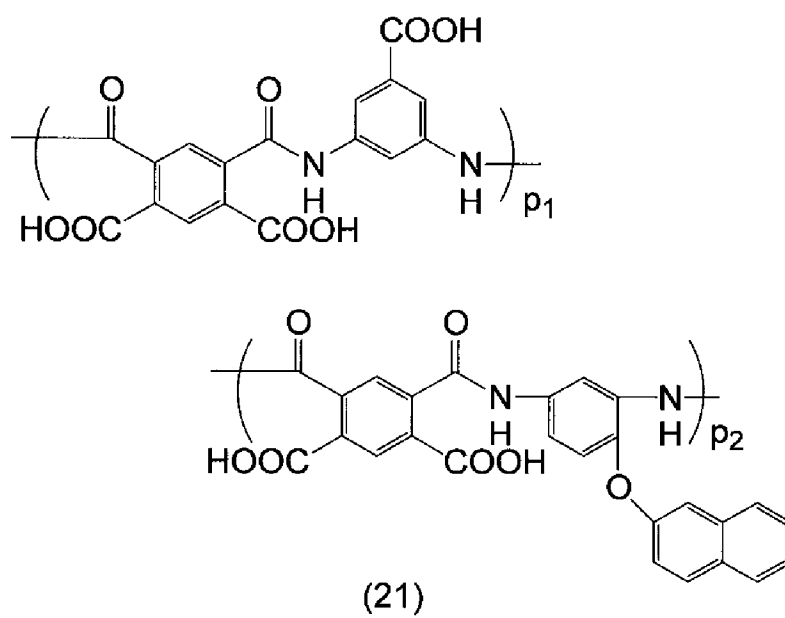
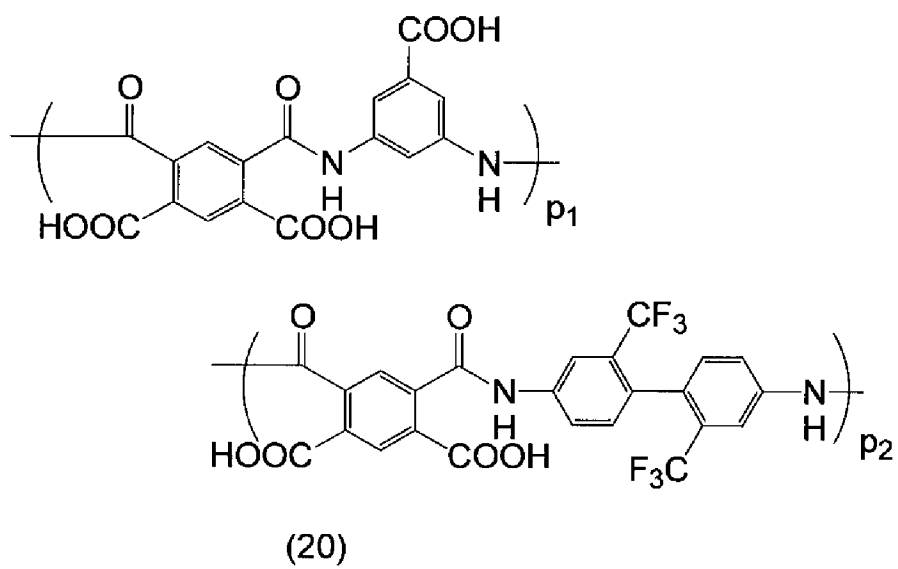


(17)

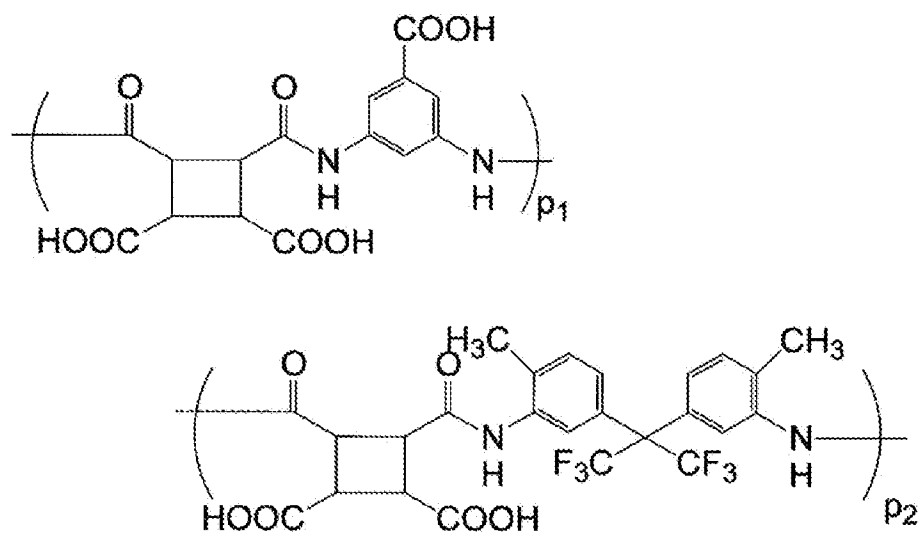
[化7]



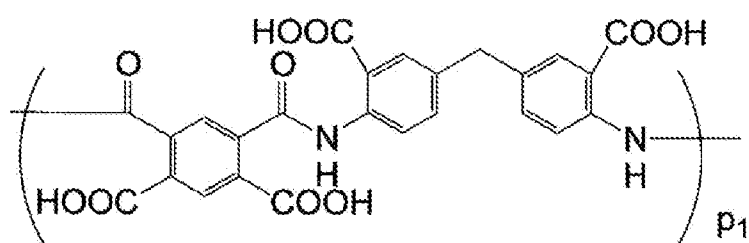
[化8]



[化9]

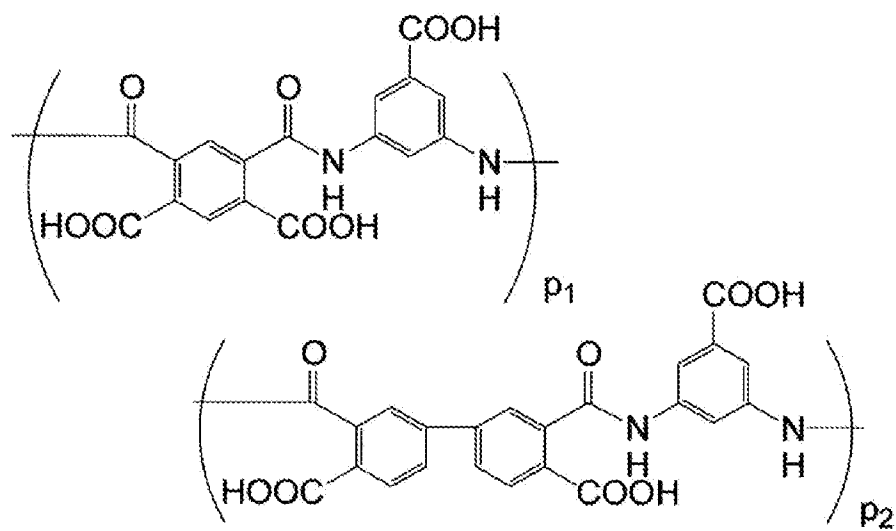


(22)

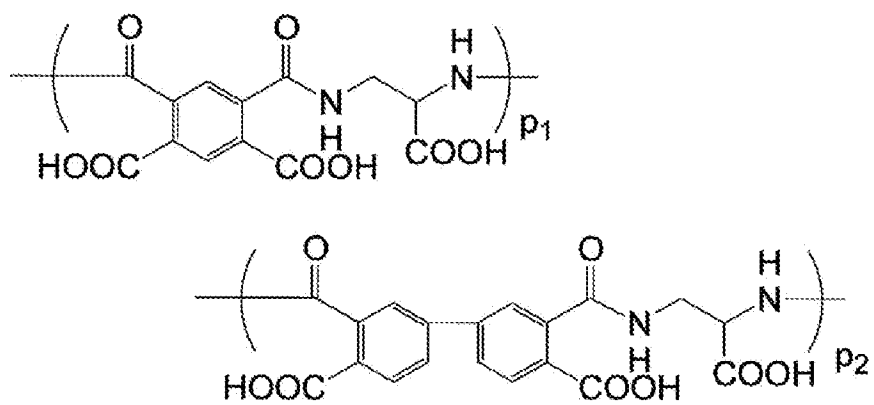


(23)

[化10]

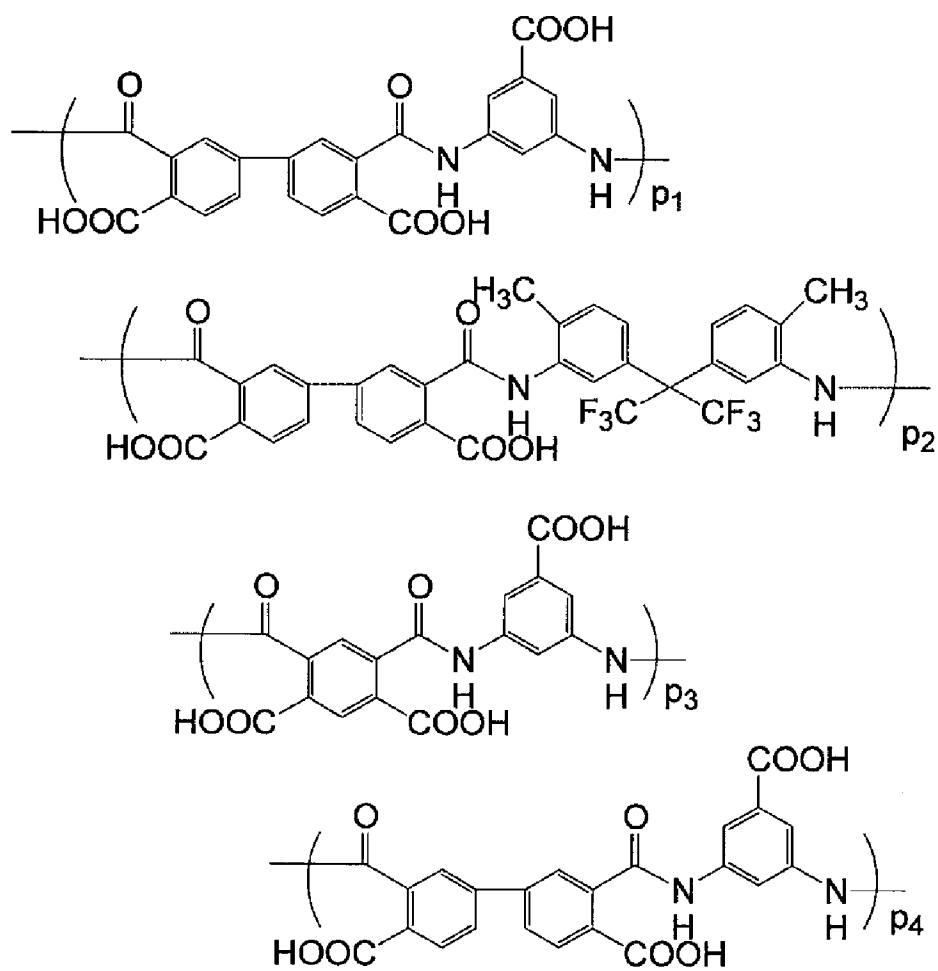


(26)



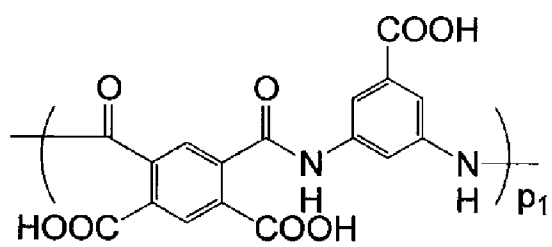
(27)

[化11]

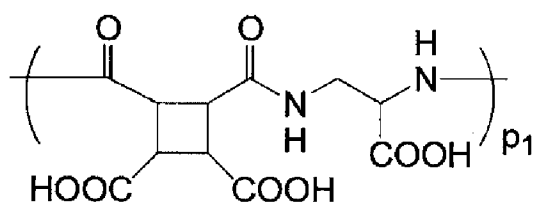


(28)

[化12]

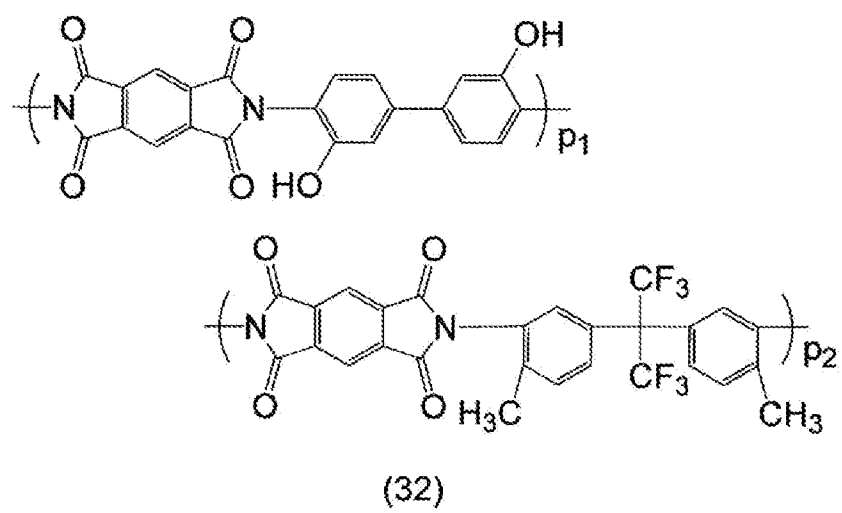
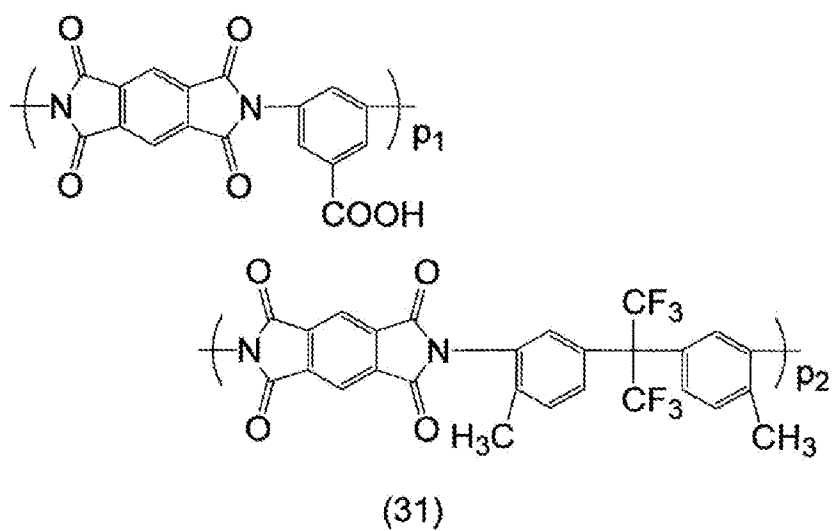


(29)

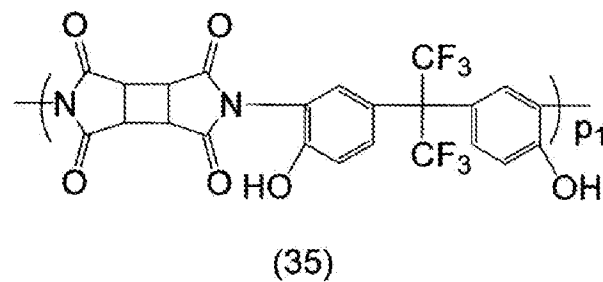
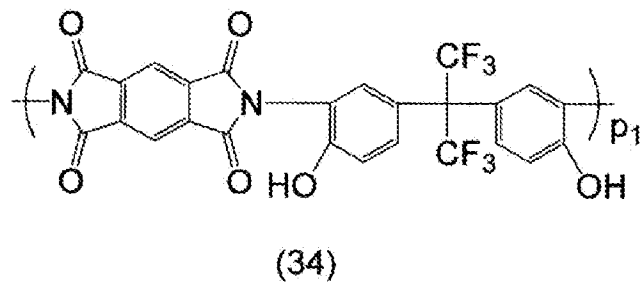
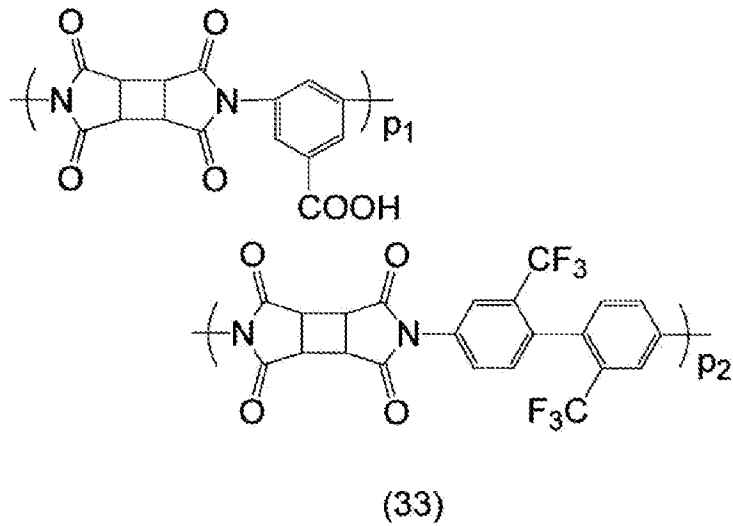


(30)

[化13]



[化14]



[0022] ポリマー（Ａ）としては、ヒドロキスチレンユニット（ヒドロキスチレンに由来する繰り返し単位）を含むポリマー（例えばポリヒドロキスチレン）が挙げられる。ポリマー（Ａ）としてはまた、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド、及びビニルエーテル化合物等の付加重合性二重結合を有する化合物とヒドロキスチレンとの共重合により製造されるポリマー、例えば、式（８）～（１１）のポリマーも挙げられる。光が照射された後の保護膜のアルカリ性除去液に対する溶解性の点から、ヒドロキスチレンユニットはポリマーを構成する全ユニットに対し

て、１０％以上のモル割合で含まれることが好ましい。ポリマーにおけるヒドロキシスチレンユニットのモル割合は、ポリマーを構成する全ユニットに対して、１０％以上、好ましくは２０％以上であり、例えば１０％～１００％、好ましくは２０％～１００％、より好ましくは３０％～１００％である。

[0023] ポリマー（Ａ）としてはまた、アクリル酸ユニット又はメタクリル酸ユニットを含むポリマー（例えばポリアクリル酸又はポリメタクリル酸ポリマー）が挙げられる。更に、ポリマー（Ａ）としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、及びスチレン化合物等の付加重合性二重結合を有する化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸とから製造されるポリマー、例えば、式（１０）、（１２）～（１５）のポリマーも挙げられる。光が照射された後の保護膜のアルカリ性除去液に対する溶解性の点から、アクリル酸ユニット又はメタクリル酸ユニットはポリマーを構成する全ユニットに対して、１０％以上のモル割合で含まれることが好ましい。ポリマーにおけるアクリル酸ユニット又はメタクリル酸ユニットのモル割合は、ポリマーを構成する全ユニットに対して、１０％以上、好ましくは２０％以上であり、例えば１０％～１００％、好ましくは２０％～９０％、より好ましくは３０％～７０％である。

[0024] ポリマー（Ａ）としてはまた、ポリイミドが挙げられる。本発明において用いられるポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物化合物と、フェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物から製造することができる。このようなポリイミドとしては、例えば、式（３１）～（３５）のポリイミドが挙げられる。そして、例えば、式（３１）のポリイミドは、１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物化合物と３，５－ジアミノ安息香酸及び２，２－ビス（３－アミノ－４－トルイル）ヘキサフルオロプロパンとの反応によって得ることができる。

[0025] ポリマー（Ａ）としてはまた、ポリアミック酸が挙げられる。ポリアミック酸は、ジアミン化合物とテトラカルボン酸又はその誘導体であるテトラカ

ルボン酸二無水物化合物やジカルボン酸ジハロゲン化物などとを反応することにより製造することができる。ポリアミック酸はまた、ビスシリル化ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物を用いた重合によりポリアミド酸シリルエステルを合成した後、酸によりシリルエステル部分を分解することによっても製造することができる。本発明において用いられるポリアミック酸としては、例えば、式(16)～(23)、(26)～(30)のポリアミック酸が挙げられる。そして、例えば、式(20)のポリアミック酸は、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物化合物と3, 5-ジアミノ安息香酸及び2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルとの反応によって得ることができる。

[0026] ポリマー(A)としてはまた、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物と少なくとも二つのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する化合物とから製造されるポリマーが挙げられる。このようなポリマーとしては、少なくとも二つ、例えば二つ乃至六つのエポキシ基を有する化合物と、少なくとも二つ、例えば二つ乃至六つのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する化合物とから製造されるものが挙げられる。

このようなポリマーは、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物とエポキシ基に対してほぼ等モル量の少なくとも二つのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する化合物を、四級アンモニウム塩等の触媒存在下において反応させることにより製造することができる。

少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物としては、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、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、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、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシク

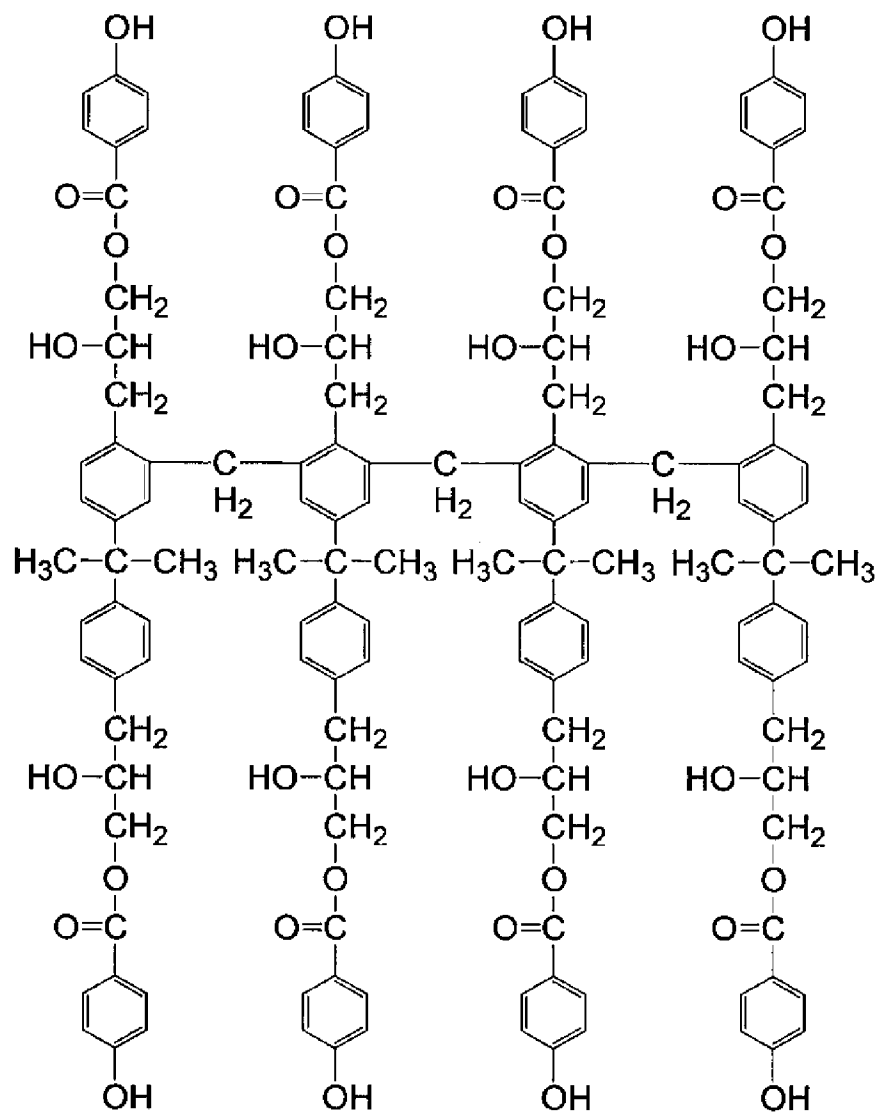
ロヘキシルメチルー 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

少なくとも二つのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、1, 2, 3-アントラセントリオール、2, 7, 9-アントラセントリオール、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2, 6-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-4-フェニル-3-ナフトエ酸、6-エトキシ-2, 3-ナフタレンジオール、4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、2-ニトロテレフタル酸、3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジブromo-2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3-ヨード-5-ニトロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヨード-2-ヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-ヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリブromo-3-ヒドロキシ安息香酸、及び2-bromo-4, 6-ジメチルー3-ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。

少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物と少なくとも二つのフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する化合物とから製造されるポリマーとしては、例えば、式(43)のポリマーが挙げられる。

[0027]

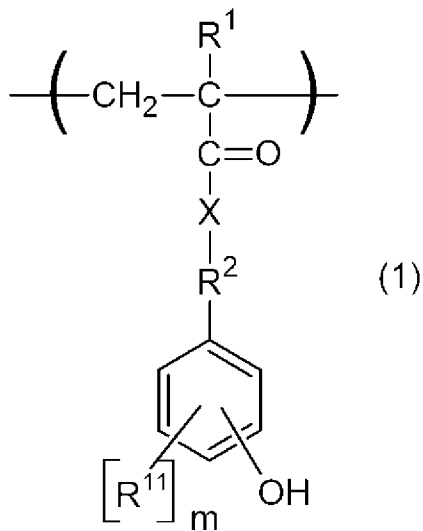
[化15]



(43)

[0028] ポリマー（A）としてはまた、式（1）：

[化16]

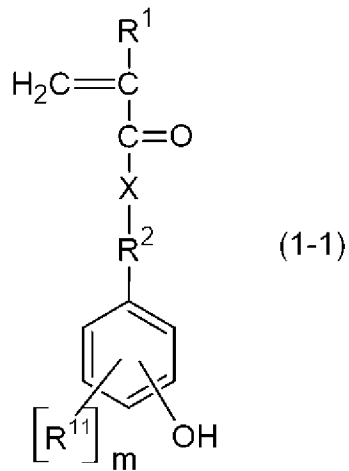


(式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X は、 ---O--- 又は ---N--- (R^3) --- (R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。))を表す。 R^2 は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 R^{11} は、炭素原子数1～6のアルキル基を表す。 m は、0～4の整数を表す。 m が2以上のとき、2つ以上の R^{11} は、同じであってもよいし、異なってもよい。)で表されるユニットを有するポリマーを使用することができる。

光が照射された後の保護膜のアルカリ性除去液に対する溶解性の点から、式(1)のユニットはポリマーを構成する全ユニットに対して、例えば、10%以上のモル割合で含まれる。ポリマーにおける式(1)のユニットのモル割合は10%以上、好ましくは20%以上であり、例えば10%～100%、好ましくは15%～80%、より好ましくは20%～70%、最も好ましくは25%～50%である。

[0029] 式(1)で表されるユニットを与えるモノマーとしては、例えば、下記式(1-1)で表されるモノマーが挙げられる。

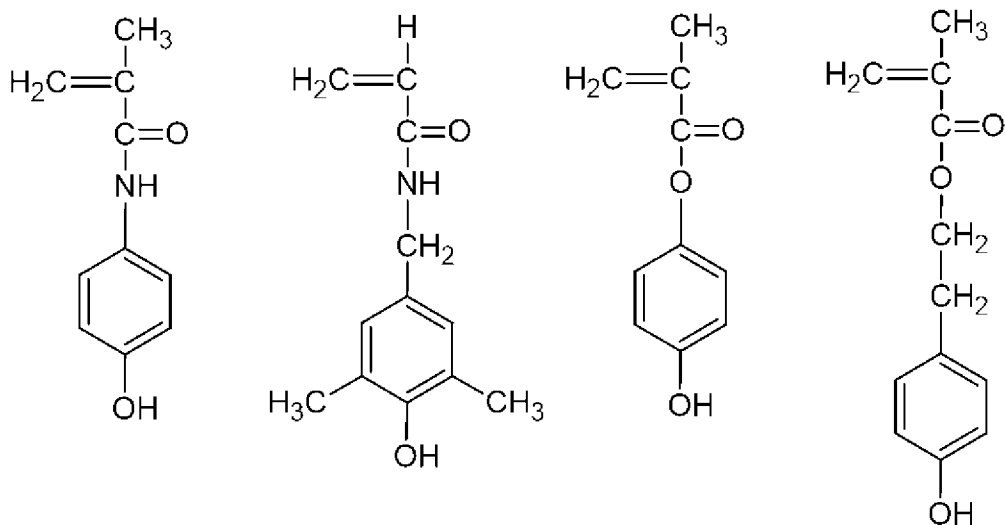
[化17]



(式(1-1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^3)-$ (R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。)を表す。 R^2 は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 R^{11} は、炭素原子数1～6のアルキル基を表す。 m は、0～4の整数を表す。 m が2以上のとき、2つ以上の R^{11} は、同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0030] 式(1-1)で表されるモノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

[化18]



[0031] 式(1)で表されるユニットを有するポリマーは、式(1-1)で表されるモノマーを、 N 、 N' -アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を使

用して重合反応させることによって製造することができる。

[0032] 式(1)で表されるユニットを有するポリマーは、ポリマー中の式(1)の割合が前記の値を満たす範囲において、他のユニットを含むことができる。他のユニットは、ポリマー製造時に、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等の重合可能な化合物を使用することによって、ポリマーに導入することができる。

[0033] アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、モノ-(2-(アクリロイルオキシ)エチル)フタレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン等が挙げられる。

[0034] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘ

キシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、モノ-（2-（メタクリロイルオキシ）エチル）フタレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン等が挙げられる。

[0035] ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及びプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

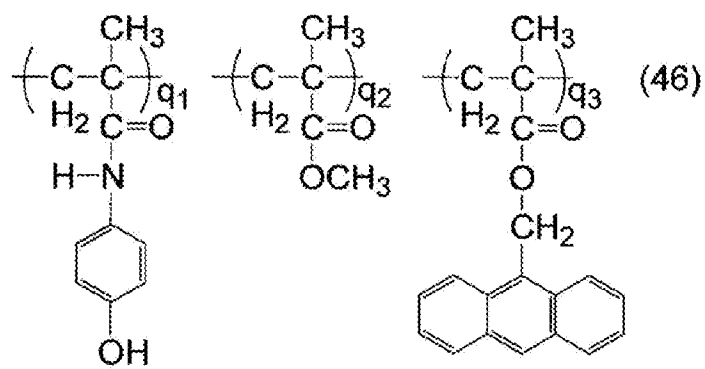
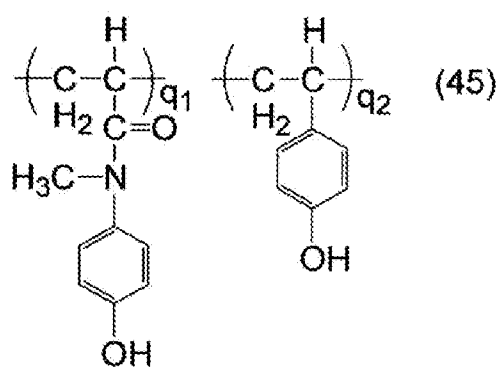
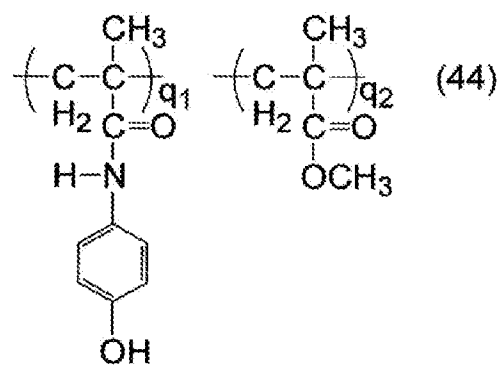
[0036] スチレン化合物としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、及びヒドロキシスチレン等が挙げられる。

[0037] マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

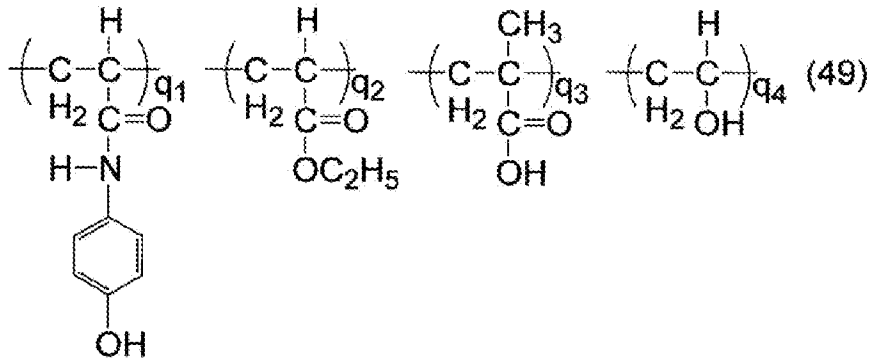
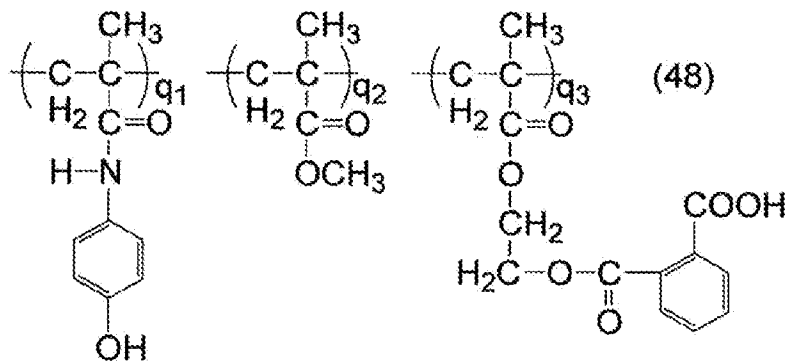
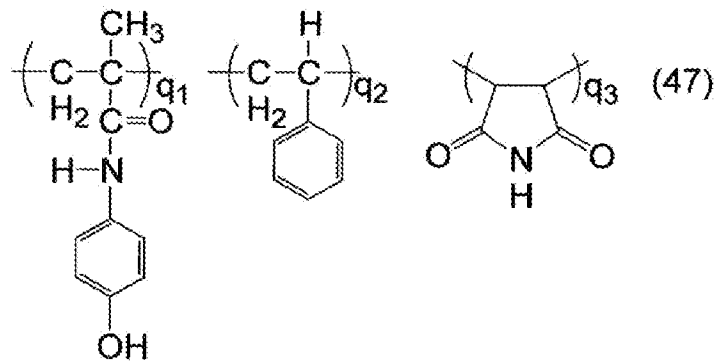
[0038] 本発明の保護膜形成用組成物における式（1）で表されるユニットを有するポリマーとしては、例えば、式（44）～（49）のポリマーが挙げられる。式中 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 はそれぞれ、ポリマー中の各ユニットのモル割合を表わし、 q_1 は10%以上であり、かつ、それらの和は100%となる値を表す。

[0039]

[化19]



[化20]



[0040] ポリマー（A）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、1,000～50,000が好ましく、1,500～30,000がより好ましい。なお、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。

[0041] 保護膜形成用組成物におけるポリマー（A）の含有量としては、特に制限されないが、固形分に対して、40質量%～95質量%が好ましく、50質量%～90質量%がより好ましく、60質量%～85質量%が特に好ましい。

。

ここで固形分とは、保護膜形成用組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0042] <ビニルエーテル基含有架橋剤 (B)>

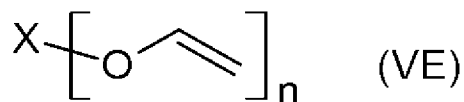
ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) としては、2つ以上のビニルエーテル基を有する化合物であれば、特に制限されない。

ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) が有するビニルエーテル基の数としては、2つ以上であれば特に制限されず、例えば、2つ～8つであってもよいし、2つ～6つであってもよいし、2つ～4つであってもよい。

ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) の分子量としては、特に制限されず、例えば、100～1,000であってもよいし、100～800であってもよいし、100～550であってもよい。

[0043] ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) としては、例えば、下記式 (VE) で表される化合物が挙げられる。

[化21]



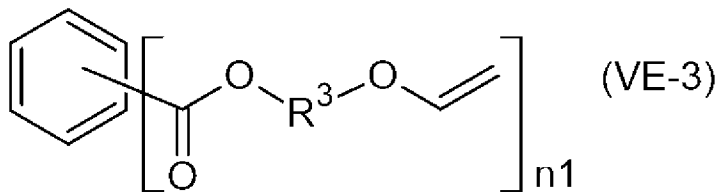
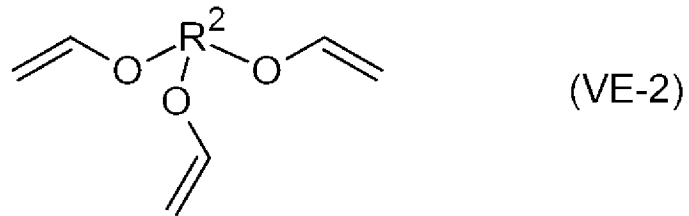
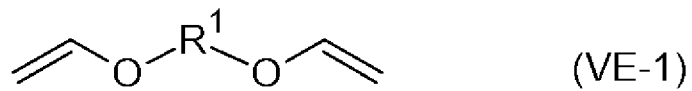
(式 (VE) 中、Xは、n価の有機基を表す。nは、2～6の整数を表す。)

[0044] 式 (VE) 中のXの炭素原子数としては、特に制限されないが、例えば、1～30であってもよいし、1～20であってもよいし、1～10であってもよい。

Xは、ヘテロ原子を有していてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが挙げられる。

[0045] また、ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) としては、例えば、下記式 (VE-1) で表される化合物、下記式 (VE-2) で表される化合物、下記式 (VE-3) で表される化合物などが挙げられる。

[化22]



(式 (VE-1) 中、 R^1 は、2 価の有機基を表す。)

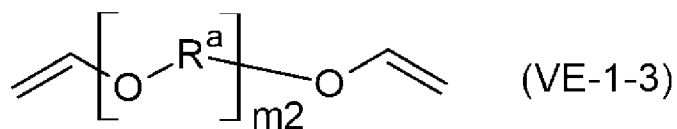
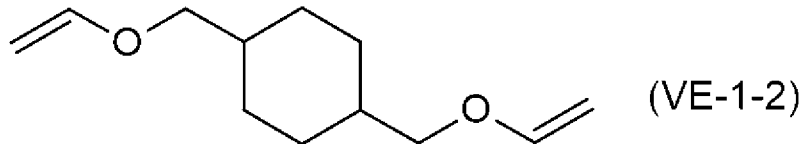
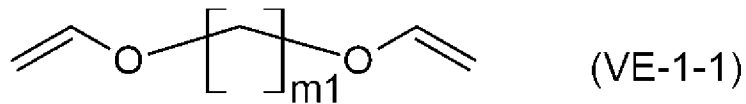
式 (VE-2) 中、 R^2 は、3 価の有機基を表す。

式 (VE-3) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、2 価の有機基を表す。 n_1 は、2～6 の整数を表す。)

[0046] 式 (VE-1) 中の R^1 の炭素原子数としては、特に制限されず、例えば、1～30 であってもよいし、1～20 であってもよいし、1～10 であってもよい。

式 (VE-1) で表される化合物としては、例えば、下記式 (VE-1-1)～式 (VE-1-3) の化合物などが挙げられる。

[化23]



(式 (VE-1-1) 中、 m_1 は、1～6の整数を表す。)

式 (VE-1-3) 中、 R^a は、エチレン基、又はプロピレン基を表す。 m_2 は、2～6の整数を表す。)

[0047] 式 (VE-1-1) 中の m_1 は、1であってもよいし、2であってもよいし、3であってもよいし、4であってもよいし、5であってもよいし、6であってもよい。

式 (VE-1-3) 中の R^a は、1, 2-エチレン基であってもよいし、1, 3-プロピレン基であってもよいし、1, 2-プロピレン基であってもよい。

式 (VE-1-3) 中の m_2 は、2であってもよいし、3であってもよいし、4であってもよいし、5であってもよいし、6であってもよい。

[0048] 式 (VE-2) 中の R^2 の炭素原子数としては、特に制限されず、例えば、1～30であってもよいし、1～20であってもよいし、1～10であってもよいし、1～6であってもよい。

式 (VE-2) 中の R^2 としては、例えば、飽和炭化水素基などが挙げられる。

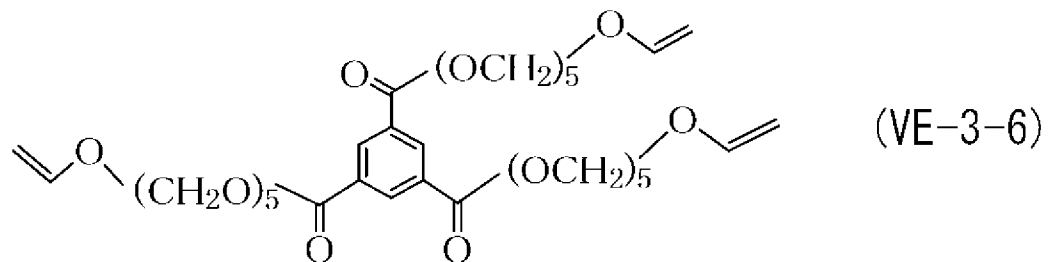
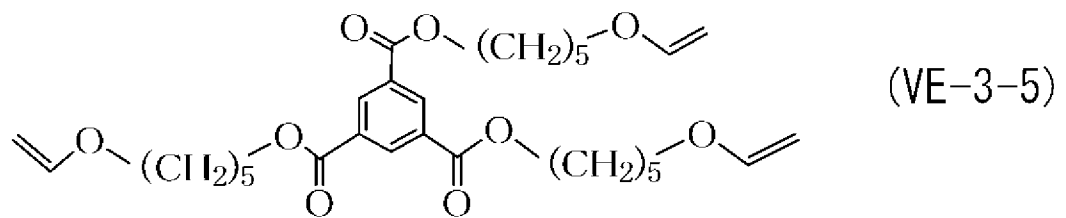
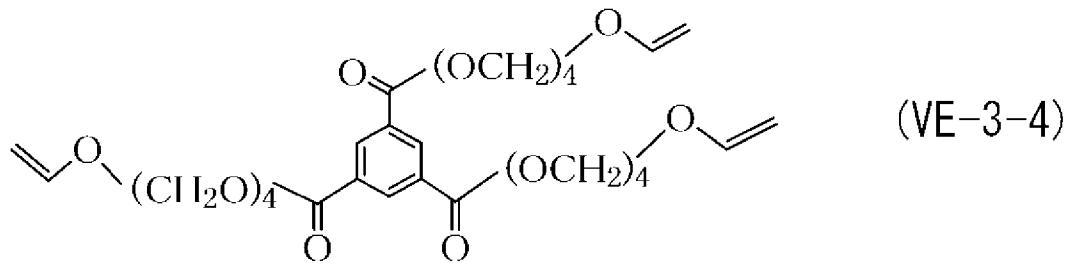
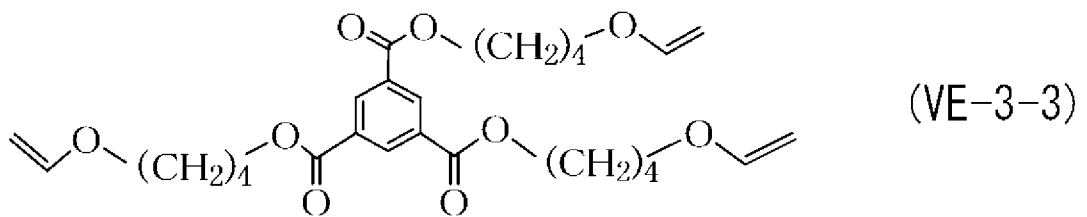
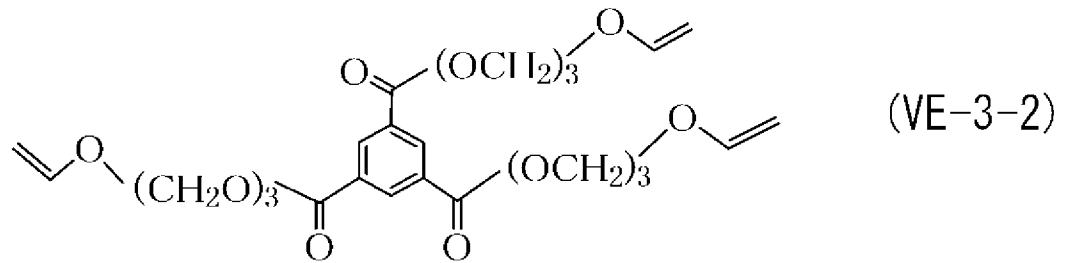
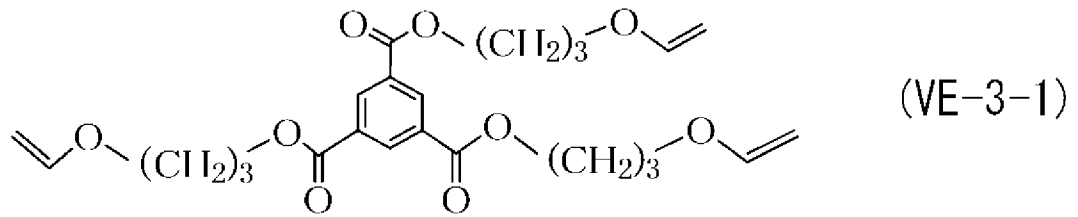
[0049] 式 (VE-3) 中の R^3 の炭素原子数としては、特に制限されず、例えば、1～30であってもよいし、1～20であってもよいし、1～10であっても

もよいし、1～6であってもよいし、2～6であってもよいし、3～5であってもよい。

式 (VE-3) 中の R^3 としては、例えば、 $-(CH_2)_{m1}-$ ($m1$ は 1～10 の整数を表す。)、 $-(CH_2O)_{m2-1}-CH_2-$ ($m2$ は 1～10 の整数を表す。) などが挙げられる。 $m1$ 及び $m2$ は、それぞれ独立して、1～6 の整数であってもよいし、2～6 の整数であってもよいし、3～5 の整数であってもよい。

式 (VE-3) で表される化合物としては、例えば、下記式 (VE-3-1)～式 (VE-3-6) の化合物が挙げられる。

[化24]



[0050] ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) としては、例えば、ビス (4- (ビニロキシメチル) シクロヘキシルメチル) グルタレート、トリエチレングリコ

ールジビニルエーテル、アジピン酸ジビニルエステル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリス（４－ビニロキシ）ブチルトリメリレート、ビス（４－（ビニロキシ）ブチル）テレフタレート、ビス（４－（ビニロキシ）ブチル）イソフタレート、エチレングリコールジビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。

[0051] ビニルエーテル基含有架橋剤（Ｂ）は、単独または２種以上の組合せで使用する事ができる。

[0052] 保護膜形成用組成物におけるビニルエーテル基含有架橋剤（Ｂ）の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー（Ａ）に対して、３質量％～８０質量％が好ましく、５質量％～７５質量％がより好ましく、１０質量％～６５質量％が特に好ましい。

[0053] ＜光酸発生剤（Ｃ）＞

光酸発生剤（Ｃ）としては、露光に使用される光の照射によって酸を発生する化合物が挙げられる。例えば、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ベンゾイントシレート化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、及びシアノ基含有オキシムスルホネート化合物等の光酸発生剤が挙げられる。これらの中でオニウム塩化合物の光酸発生剤が好適である。

[0054] オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物などが挙げられる。

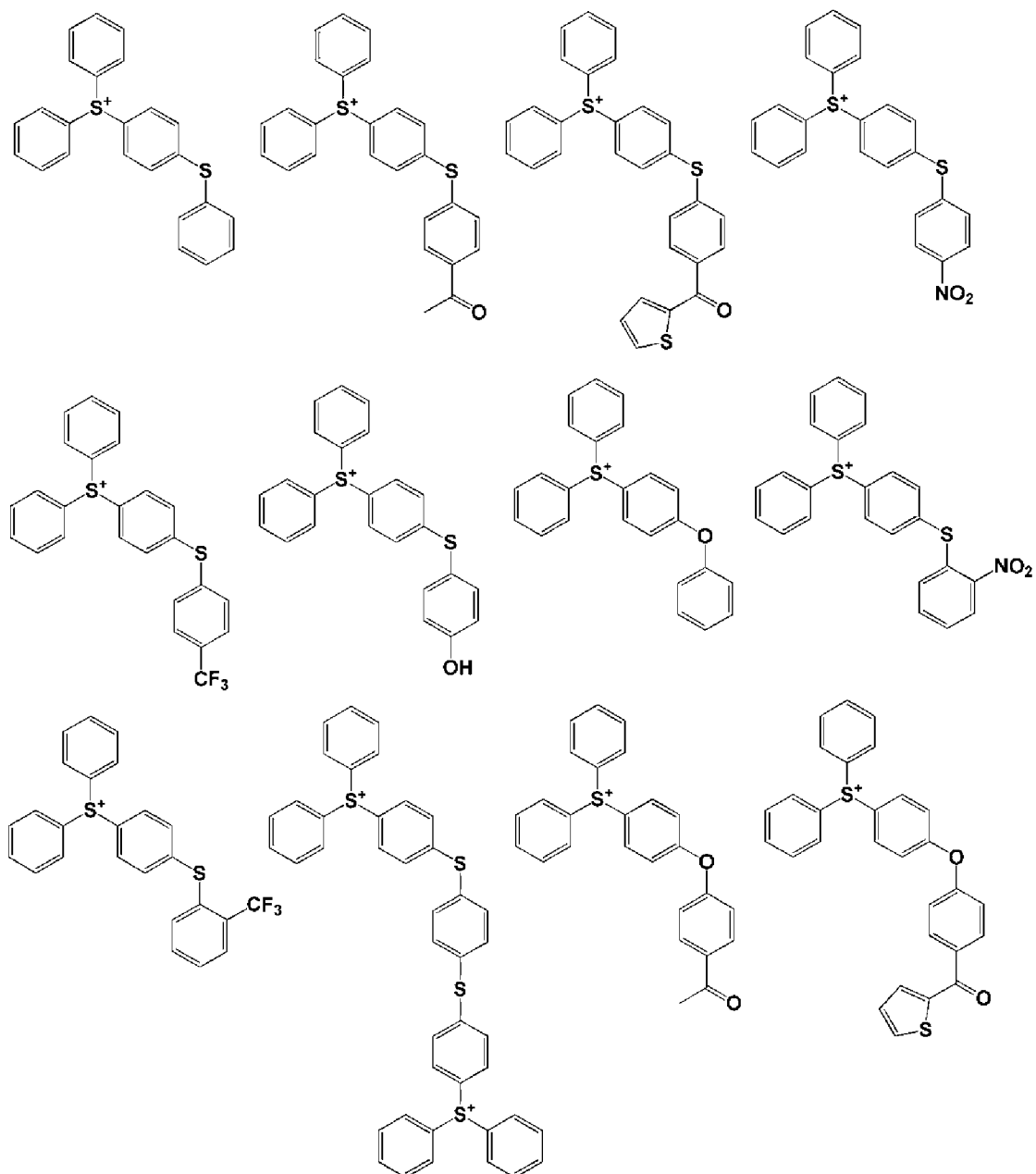
[0055] スルホニウム塩化合物におけるカチオン（スルホニウムイオン）としては

、例えば、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、トリ-o-トリルスルホニウム、トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム、1-ナフチルジフェニルスルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、トリス（4-フルオロフェニル）スルホニウム、トリ-1-ナフチルスルホニウム、トリ-2-ナフチルスルホニウム、トリス（4-ヒドロキシフェニル）スルホニウム、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、4-（p-トリルチオ）フェニルジ-p-トリルスルホニウム、4-（4-メトキシフェニルチオ）フェニルビス（4-メトキシフェニル）スルホニウム、4-（フェニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウム、4-（フェニルチオ）フェニルビス（4-メトキシフェニル）スルホニウム、4-（フェニルチオ）フェニルジ-p-トリルスルホニウム、[4-（4-ビフェニルチオ）フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウム、[4-（2-チオキサントニルチオ）フェニル]ジフェニルスルホニウム、ビス[4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル]スルフィド、ビス[4-（ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]スルホニオ）フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス（4-フルオロフェニル）スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス（4-メチルフェニル）スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス（4-メトキシフェニル）スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-（4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウム、4-（4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、4-（4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウム、4-（4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-p-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[(ジ-p-トリル)スルホニオ]チオキサントン、2-[(ジフェニル)スルホニオ]チオキサン

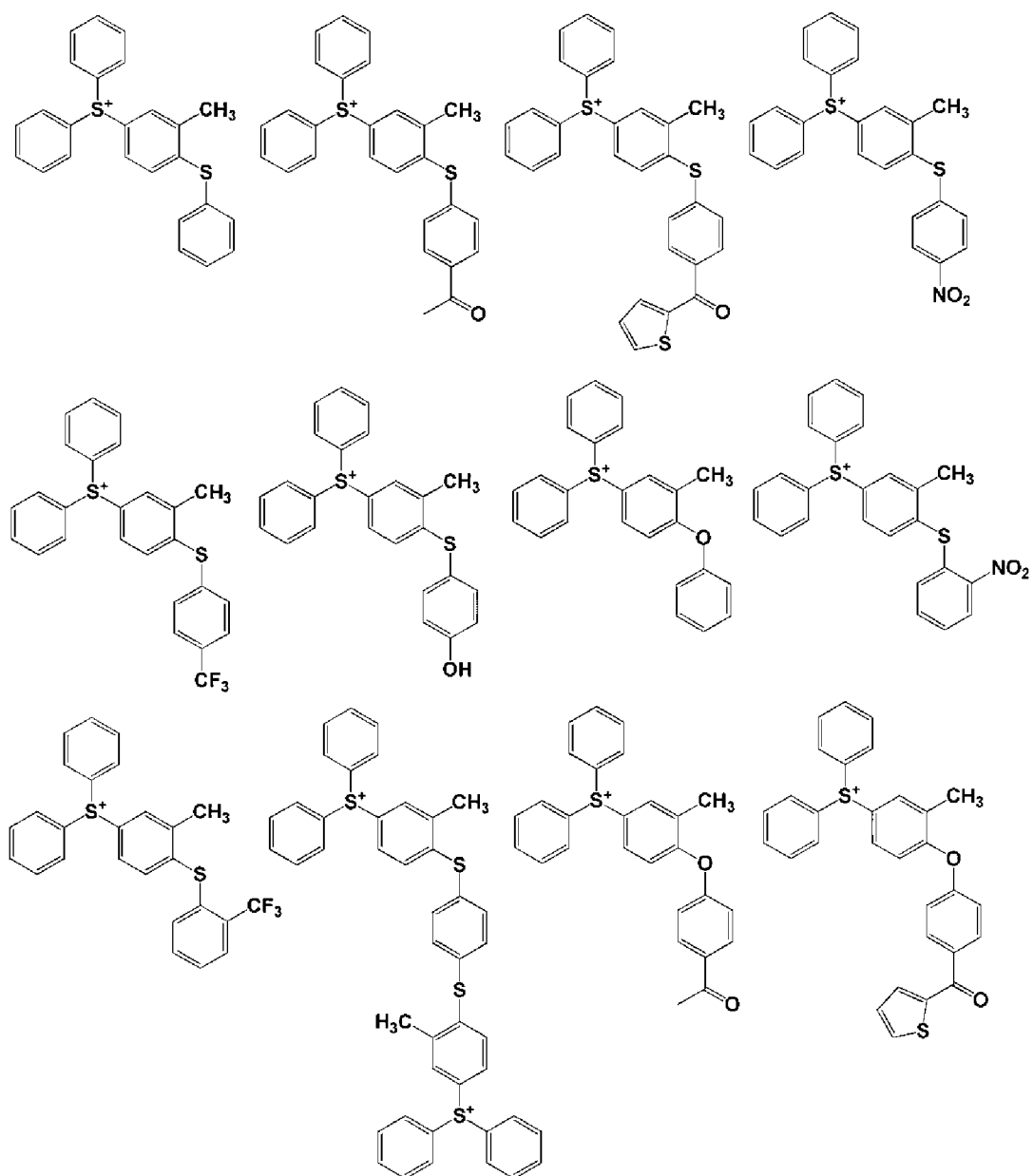
トン、4-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)チオフェニル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルフェニルスルホニウム、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジフェニルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)]フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)]フェニルジフェニルスルホニウム、5-(4-メトキシフェニル)チアアンスレニウム、5-フェニルチアアンスレニウム、5-トリルチアアンスレニウム、5-(4-エトキシフェニル)チアアンスレニウム、及び5-(2,4,6-トリメチルフェニル)チアアンスレニウム等のトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム、ジフェニルベンジルスルホニウム、及びジフェニルメチルスルホニウム等のジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル(2-ナフチルメチル)メチルスルホニウム、2-ナフチルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル(1-エトキシカルボニル)エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルオクタデシルフェナシルスルホニウム、及び9-アントラセニルメチルフェナシルスルホニウム等のモノアリールスルホニウム；ジメチルフェナシルスルホニウム、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ベンジルテトラヒドロチオフェニウム、及びオクタデシルメチルフェナシルスルホニウム等のトリアルキルスルホニウム等が挙げられる。

[0056] 更に、以下に示すスルホニウムイオン；が挙げられる。

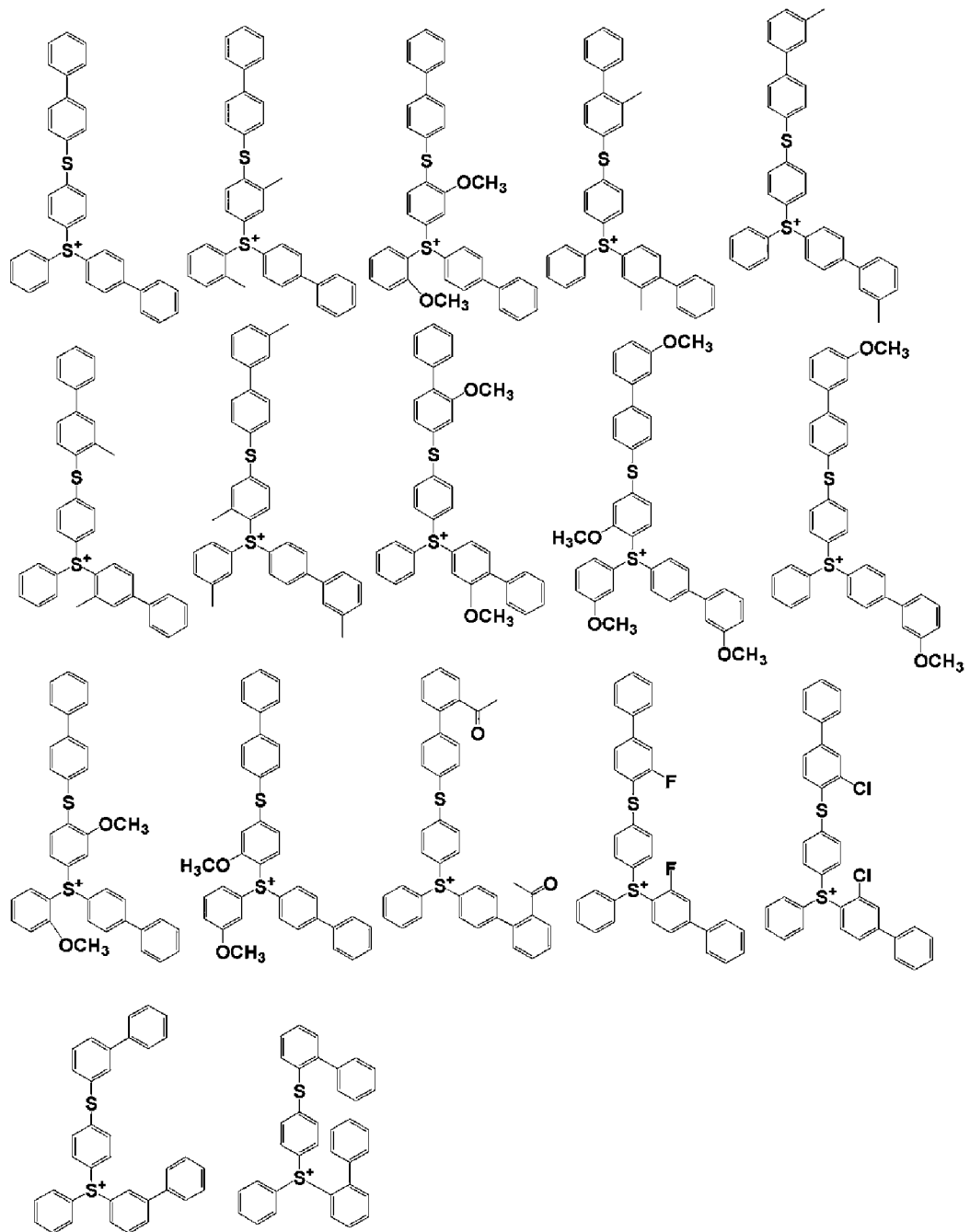
[化25]



[化26]



[化27]



[0057] ヨードニウム塩化合物におけるカチオン（ヨードニウムイオン）としては、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジ-p-トリルヨードニウム、ビス（4-ドデシルフェニル）ヨードニウム、ビス（4-メトキシフェニル）ヨードニウム、（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウム、ビス（4-デシルオキシ）フェニルヨードニウム、4-（2-ヒドロキシテトラ

デシロキシ) フェニルフェニルヨードニウム、4-イソプロピルフェニル (p-トリル) ヨードニウム、及び4-イソブチルフェニル (p-トリル) ヨードニウム等のヨードニウムイオンが挙げられる。

[0058] オニウム塩化合物におけるアニオン (X^-) としては、例えば、以下が挙げられる。

- ・ MY_a^-
- ・ $(R_f)_bPF_{6-b}^-$
- ・ $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$
- ・ $R^{x2}SO_3^-$
- ・ $(R^{x2}SO_2)_3C^-$
- ・ $(R^{x2}SO_2)_2N^-$

[0059] また、 X^- は、ハロゲンアニオンでもよく、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等が挙げられる。

[0060] Mは、リン原子、ホウ素原子、又はアンチモン原子を表す。

Yはハロゲン原子 (フッ素原子が好ましい。) を表す。

[0061] R_f は、水素原子の80モル%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基 (炭素原子数が1以上8以下であるアルキル基が好ましい。) を表す。フッ素置換により R_f とするアルキル基としては、直鎖アルキル基 (メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びオクチル等)、分岐鎖アルキル基 (イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等) 及びシクロアルキル基 (シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等) 等が挙げられる。 R_f においてこれらのアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている割合は、もとのアルキル基が有していた水素原子のモル数に基づいて、80モル%以上が好ましく、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。フッ素原子による置換割合がこれら好ましい範囲にあると、スルホニウム塩 (Q) の光感応性がさらに良好となる。特に好ましい R_f としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CFCF$

CF_2 、 CF_3CF_2 (CF_3) CF -及び (CF_3) C -が挙げられる。b個のRfは、相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

[0062] Pはリン原子、Fはフッ素原子を表す。

[0063] $\text{R}^{\times 1}$ は、水素原子の一部が少なくとも1個の元素又は電子求引基で置換されたフェニル基を表す。そのような1個の元素の例としては、ハロゲン原子が含まれ、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。電子求引基としては、トリフルオロメチル基、ニトロ基及びシアノ基等が挙げられる。これらのうち、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基が好ましい。c個の $\text{R}^{\times 1}$ は相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

[0064] Bはホウ素原子を表す。

[0065] $\text{R}^{\times 2}$ は、炭素原子数が1以上20以下であるアルキル基、炭素原子数が1以上20以下であるフルオロアルキル基、又は炭素原子数が6以上20以下であるアリール基を表し、アルキル基及びフルオロアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよく、アルキル基、フルオロアルキル基、又はアリール基は無置換であっても、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアミノ基（例えば、上記式(c2)～(c6)に関する後述の説明中で例示するものが挙げられる。）、ニトロ基等が挙げられる。

また、 $\text{R}^{\times 2}$ で表されるアルキル基、フルオロアルキル基又はアリール基における炭素鎖は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有していてもよい。特に、 $\text{R}^{\times 2}$ で表されるアルキル基又はフルオロアルキル基における炭素鎖は、2価の官能基（例えば、エーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミノ結合、アミド結合、イミド結合、スルホニル結合、スルホニルアミド結合、スルホニルイミド結合、ウレタン結合等）を有していてもよい。

$\text{R}^{\times 2}$ で表されるアルキル基、フルオロアルキル基又はアリール基が上記置換基、ヘテロ原子、又は官能基を有する場合、上記置換基、ヘテロ原子、又

は官能基の個数は、1個であっても2個以上であってもよい。

[0066] Sは硫黄原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Nは窒素原子を表す。

aは4以上6以下の整数を表す。

bは、1以上5以下の整数が好ましく、さらに好ましくは2以上4以下の整数、特に好ましくは2又は3である。

cは、1以上4以下の整数が好ましく、さらに好ましくは4である。

[0067] MY_a^- で表されるアニオンとしては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 又は BF_4^- で表されるアニオン等が挙げられる。

[0068] $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ で表されるアニオンとしては、 $(CF_3CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 又は $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_3PF_3^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3^-$ 又は $((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4^-$ で表されるアニオンが好ましい。

[0069] $R^{x1}BY_{4-c}^-$ で表されるアニオンとしては、好ましくは



(式中、 R^{x1} は水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子又は電子求引基で置換されたフェニル基を示し、Yはハロゲン原子を示し、cは1以上4以下の整数を示す。)

であり、例えば、 $((C_6F_5)_4B)^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_2BF_2^-$ 、 $(C_6F_5BF_3)^-$ 又は $(C_6H_3F_2)_4B^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、 $(C_6F_5)_4B^-$ 又は $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ で表されるアニオンが好ましい。

[0070] $R^{x2}SO_3^-$ で表されるアニオンとしては、トリフルオロメタンスルホン酸

アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロフェニルスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、エタンスルホン酸アニオン、プロパンスルホン酸アニオン及びブタンスルホン酸アニオン等が挙げられる。これらのうち、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ブタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン又はp-トルエンスルホン酸アニオンが好ましい。

[0071] $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ で表されるアニオンとしては、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 又は $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。

[0072] $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ で表されるアニオンとしては、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 又は $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。

[0073] 一価の多原子アニオンとしては、 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x2}SO_3^-$ 、 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 又は $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ で表されるアニオン以外に、過ハロゲン酸イオン (ClO_4^- 、 BrO_4^- 等)、ハロゲン化スルホン酸イオン (FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等)、硫酸イオン ($CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等)、炭酸イオン (HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等)、アルミン酸イオン ($AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、ヘキサフルオロビスマス酸イオン (BiF_6^-)、カルボン酸イオン (CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等)、アリールホウ酸イオン ($B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等)、チオシアン酸イオン (SCN^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) 等が使用できる。

[0074] スルホンイミド化合物の具体例としては、例えば、N- (トリフルオロメ

タンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオローノルマルブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ナフトアルイミドなどが挙げられる。

[0075] 保護膜形成用組成物における光酸発生剤(C)の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー(A)に対して、0.1質量%~20質量%が好ましく、1質量%~15質量%がより好ましい。

[0076] <溶剤(D)>

溶剤(D)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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、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、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることができる。

これらの溶剤は単独または2種以上の組合せで使用する事ができる。

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

[0077] 保護膜形成用組成物は、例えば、各成分を均一に混合することによって容

易に調製することができ、適当な溶剤に溶解されて溶液状態で用いられる。

このように調製された保護膜形成用組成物は、孔径が $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された保護膜形成用組成物は、室温で長期間の貯蔵安定性にも優れる。

[0078] 保護膜形成用組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば $0.5\sim 50$ 質量%であり、又、例えば $1\sim 30$ 質量%である。

[0079] <アセタール化触媒 (E)>

ポリマー (A) におけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシ基と、ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) におけるビニルエーテル基との反応 (アセタール化反応) のための触媒として、保護膜形成用組成物はアセタール化触媒 (E) を含んでいてもよい。

ポリマー (A) におけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシ基と、ビニルエーテル基含有架橋剤 (B) におけるビニルエーテル基との組み合わせによっては、保護膜形成用組成物はアセタール化触媒 (E) を含んでいなくてもよい。

[0080] アセタール化 (ヘミアセタール化) 触媒としては、特に制限されないが、酸が好ましい。

酸としては、例えば、有機酸、無機酸が挙げられる。

有機酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸またはその塩などが挙げられる。

無機酸としては、例えば、硫酸塩、硫酸水素塩、鉍酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。

[0081] 脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ピルビン酸、グリコール酸などが挙げられる。

脂肪族多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸などが挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、テレフタル酸などが挙げられる。

芳香族スルホン酸またはその塩としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、*p*-トルエンスルホン酸キノリニウム塩などが挙げられる。

[0082] 硫酸塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸ジルコニウムなどが挙げられる。

硫酸水素塩としては、例えば、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムなどが挙げられる。

鉱酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、ポリリン酸などが挙げられる。

ヘテロポリ酸としては、例えば、リンバナドモリブデン酸、リントングストモリブデン酸、ケイトングストモリブデン酸などが挙げられる。

[0083] これらの中でも、有機酸が好ましく、脂肪族多価カルボン酸が好ましい。

[0084] 保護膜形成用組成物におけるアセタール化触媒（E）の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー（A）に対して、0.1質量%～10質量%が好ましく、0.5質量%～5質量%がより好ましい。

[0085] <その他の成分>

保護膜形成用組成物は、添加剤として、吸光性化合物、界面活性剤、接着補助剤、レオロジー調整剤、シリカ粒子などを含むことができる。

[0086] 保護膜形成用組成物は、好ましくは、半導体基板を異物から保護する保護膜である異物除去用コーティング膜を形成するための組成物である。

異物除去用コーティング膜は、光照射された後に除去液によって除去可能な膜である。

[0087] 本発明で異物とは、基板上に付着した目的物以外の物質のことである。半導体装置製造においては、異物は不要な物質である。異物としては、例えば、ウエハー上に付着したパーティクル、金属不純物、エッチング後残渣、接

着剤層の剥離残渣等が挙げられる。

[0088] 異物除去用コーティング膜は、ウエハー同士を接着剤によって接着し、その後接着剤を剥離する工程において、接着剤塗布前に本発明のコーティング膜を形成させておき、その後ウエハーの接着、剥離工程を行った後の異物（接着剤層の残渣）を剥離するために、特に好ましく用いられる。

[0089] 異物除去用コーティング膜は、半導体基板上に既に存在する異物を除去するために用いることもできる。

[0090] 除去液としては、保護膜形成用組成物から形成される保護膜を光照射後に除去可能であれば特に制限されない。

保護膜は、例えば、半導体基板上又は電子部品上に形成される。その場合の除去としては、半導体基板上又は電子部品上から除去されることを指す。

ここで、除去の態様としては、溶解除去、剥離除去などが挙げられる。剥離除去としては、例えば、膨潤によって被着物から剥離することが挙げられる。

[0091] 除去液は、水を含んでいてもよいし、有機溶剤を含んでいてもよい。

除去液は、有機溶剤を50質量%以上含む除去液であってもよい。

[0092] 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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、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、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドンなどが挙げられる。

[0093] 除去液としては、例えば、アルカリ性除去液、酸性除去液が挙げられる。

[0094] アルカリ性除去液は、アルカリを含む。アルカリとしては、例えば、アンモニア、無機アルカリ化合物、水酸化四級アンモニウム、アミン、ヒドラジンなどが挙げられる。

アルカリ性除去液は、半導体製造プロセスで用いられる現像液又は洗浄液であり、かつアルカリ性を示すものでもよい。例えば、現像液として、NMD-3（2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、東京応化工業株式会社製）が挙げられる。

無機アルカリ化合物としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等などが挙げられる。

水酸化四級アンモニウムとしては、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、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどが挙げられる。

アミンとしては、例えば、エタノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n－プロピルアミン、ジ－n－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。

ヒドラジンとしては、例えばヒドラジン－水和物などが挙げられる。

また、アルカリ性除去液は、SC-1（アンモニア－過酸化水素溶液）であってもよい。

[0095] 酸性除去液は、酸を含む。酸としては、例えば、無機酸、有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、フッ酸などが

挙げられる。

酸性除去液は、例えば、希フッ酸を含む水溶液である。

また、酸性除去液は、例えば、硫酸及び過酸化水素を含む水溶液であってもよい、酢酸又はキレート剤を含む水溶液であってもよい。キレート剤としては、例えば、有機酸、有機酸の塩、アミノ酸、アミノ酸の誘導体などが挙げられる。

[0096] 保護膜が除去液に溶解するとは、除去液にて浸漬、洗浄等を行うと、保護膜が除去液に溶解して、基板などの被着物上から存在しなくなることを言う。本発明でいう溶解とは、基板上に形成された該膜が、当初形成された膜厚から、例えば、少なくとも90%以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の10%以下）、又は少なくとも95%以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の5%以下）、又は少なくとも99%以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の1%以下）、最も好ましくは100%除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の0%（残膜無し））ことを意味する。

[0097] （保護膜）

本発明の保護膜は、本発明の保護膜形成用組成物から形成される。

[0098] 本発明の保護膜は、例えば、以下の様にして形成することができる。

半導体基板の上に、スピナー、コーター、浸漬等の適当な塗布方法により本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより異物除去用コーティング膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80℃～300℃、焼成時間0.3～60分間の中から適宜、選択される。

この際に、ポリマー（A）におけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシ基と、ビニルエーテル基含有架橋剤（B）におけるビニルエーテル基との反応（アセタール化反応）によってアセタール構造が形成される。その結果、架橋構造を有する保護膜が形成される。

[0099] 保護膜の膜厚は、特に制限されず、例えば、1nm～200μmであり、

好ましくは $5\text{ nm}\sim 150\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最も好ましくは $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0100] 保護膜が半導体基板を異物から保護する異物除去用コーティング膜である場合の保護膜の膜厚は、例えば、 $5\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ であり、好ましくは $10\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最も好ましくは $15\text{ nm}\sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0101] 保護膜が電子部品の傷つき防止又は破損防止のための保護膜である場合の保護膜の膜厚は、例えば、 $1\text{ nm}\sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ であり、好ましくは $5\text{ nm}\sim 150\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最も好ましくは $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0102] (半導体基板)

本発明の半導体基板は、その上に本発明の保護膜を有する。

ここでの保護膜は、通常、架橋構造を有する保護膜であって、光照射前の保護膜である。

[0103] 半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さとしては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $500\sim 1,000\text{ }\mu\text{ m}$ である。

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $100\sim 1,000\text{ mm}$ である。

[0104] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

半導体基板がバンプを有する場合、半導体基板は、支持基材側にバンプを

有する。

半導体基板において、バンプは、通常、回路が形成された面上に形成されている。回路は、単層であってもよし、多層であってもよい。回路の形状としては特に制限されない。

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

バンプとしては、例えば、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプなどが挙げられる。

通常、バンプ高さ $1\sim 200\mu\text{m}$ 程度、バンプ半径 $1\sim 200\mu\text{m}$ 、バンプピッチ $1\sim 500\mu\text{m}$ という条件からバンプの高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

バンプの材質としては、例えば、低融点はんだ、高融点はんだ、スズ、インジウム、金、銀、銅などが挙げられる。バンプは、単一の成分のみで構成されていてもよいし、複数の成分から構成されていてもよい。より具体的には、 SnAg バンプ、 SnBi バンプ、 Sn バンプ、 AuSn バンプ等の Sn を主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含む積層構造を有してもよい。

[0105] 半導体基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $770\mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

[0106] (電子部品)

本発明の電子部品は、その上に本発明の保護膜を有する。

ここでの保護膜は、通常、架橋構造を有する保護膜であって、光照射前の保護膜である。

[0107] 電子部品としては、 IC (Integrated Circuit) チップ、 IC チップを備える半導体素子などが挙げられる。

ICチップを備える半導体素子としては、例えば、BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip-Scale Package)、PGA (Pin Grid Array)、LGA (Line Grid Array) などが挙げられる。

[0108] 保護膜は、電子部品が把持部材（例えば、吸着ノズル）によって把持される際の接触面に備えられる。

[0109] 把持部材によって所定の位置に電子部品が置かれた後に、保護膜に光が照射される。光が照射された保護膜は、架橋構造が分解し、除去液によって除去されるようになる。

[0110] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第1工程と、第2工程と、第3工程と、第4工程と、第5工程とを含む。

第1工程は、本発明の半導体基板（本発明の保護膜の一実施形態である異物除去用コーティング膜を有する半導体基板）と支持基材とを、異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

第2工程は、積層体を加工する工程である。

第3工程は、異物除去用コーティング膜に光を照射する工程である。

第4工程は、積層体から支持基材を剥離する工程である。

第5工程は、半導体基板又は支持基材を除去液で洗浄して、異物除去用コーティング膜を除去する工程である。

第一の実施形態では、異物除去用コーティング膜として耐熱性を有する本発明の保護膜である異物除去用コーティング膜を用いる。

[0111] <<第1工程>>

第1工程は、本発明の半導体基板（本発明の保護膜の一実施形態である異物除去用コーティング膜を有する半導体基板）と支持基材とを、異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

[0112] 支持基材としては、積層体（例えば、半導体基板）が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、可撓性

支持基材、ガラス製支持基材などが挙げられる。

[0113] 支持基材は、光透過性基材であることが好ましい。

支持基材は、第3工程において用いられる光に対して十分な透過性を有する基材であることが好ましい。

[0114] 支持基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。

円盤状の支持基材の厚さとしては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μm である。

円盤状の支持基材の直径としては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000 mmである。

[0115] 支持基材の一例は、直径300 mm、厚さ700 μm 程度のガラスウエハーである。

[0116] 第1工程は、好ましくは、半導体基板と支持基材とを、異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

[0117] 接着剤層としては、第4工程において積層体から支持基材を剥離することができる限り、特に制限されない。

接着剤層は、公知の接着剤と方法によって形成することができる。接着剤としては例えば国際公開第2015/190438号等に記載の塗布タイプのウエハー仮接着剤、Thin Materials社の仮貼り合わせ材料（日産化学株式会社）、東レ株式会社製の半導体用ウエハー仮貼り材料、Wafer BOND（登録商標）CR-200、HT-10.10（ブリュワーサイエンス社製）を用いてもよいし、テープ状接着剤（例えば、バックグラインド用テープ（例えば、3MTM仮固定用粘着テープ ATT-4025（スリーエム ジャパン株式会社製）、Eシリーズ、Pシリーズ、Sシリーズ（リンテック株式会社製、商品名）、イクロステープ（登録商標）（三井化学東セロ株式会社製））、ダイシング用テープ（例えば、耐溶剤ダイ

シングテープ（日東電工株式会社製、商品名）、感温性粘着シート インテリマー（登録商標）テープ（ニッタ株式会社製）、インテリマー（登録商標）テープ（アンカーテクノ株式会社製）等）を用いてもよい。

特定のウエハーハンドリングシステム（例えば、Zero Newton（登録商標）（東京応化工業株式会社製）中に適用されるウエハー用接着剤でもよい。

また、接着剤層としては、粘着剤層、粘着テープ、仮固定材と称されるものを用いてもよい。そのようなものとしては、例えば、国際公開第2021/225163号パンフレットに記載の粘着剤層、国際公開第2022/065376号パンフレットに記載の接着剤層、国際公開第2022/065388号パンフレットに記載の光硬化型接着剤層などが挙げられる。

[0118] 例えば、バックグラインドテープは、基材フィルム、粘着剤層、および剥離フィルムから構成される。基材フィルムはエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）のような軟質な熱可塑性フィルムが以前から用いられてきたが、ウエハーのサポート性を向上させる目的でポリエチレンテレフタレート（PET）のような剛直な延伸フィルムの使用も試みられている。その後は、更に改良が進み、弾性率の異なる二種類のフィルムの積層設計、例えばPETとエチレン系共重合体の積層設計や、ポリプロピレン（PP）とエチレン系共重合体の積層設計が報告されている。

[0119] 粘着剤はアクリル系が一般的である。アクリル系粘着剤は、アクリル酸ブチルのようなガラス転移温度の低いモノマーを主原料としたアクリル共重合体と硬化剤とを反応させて架橋させるような設計が知られている。バックグラインドテープはウエハー回路面に貼り付けて使われるので、テープ剥離後の粘着剤由来の汚染が懸念される。そのため、粘着剤が残留しても水で洗浄して除去することを想定して、エマルション系の粘着剤を用いる設計も報告されているが、完全な除去が難しい。このため本願の異物除去用コーティング膜を回路面に形成後、接着層を形成することで、その後の剥離工程時の異物（接着剤層の残渣）を除去液による洗浄にて完全に除去でき、回路等の配

線部にも損傷も起こらない。

[0120] 接着剤層の厚みとしては、特に制限されないが、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であり、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0121] 第1工程を行う前、接着剤層は、異物除去用コーティング膜上に形成されていてもよいし、支持基材上に形成されていてもよいし、半導体基板上に形成されていてもよい。

[0122] 接着剤層を用いない場合、支持基材は粘着剤層を有することが好ましい。支持基材は、例えば、可撓性支持体と粘着剤層とを有する。可撓性支持体としては、例えば、ポリイミドフィルムなどが挙げられる。粘着剤層としては、特に制限されず、前述の粘着剤から形成される層などが挙げられる。

[0123] 貼り合せは、例えば、加熱及び加圧下で行われる。

加熱の温度としては、常温（ 25°C ）以上であれば、特に限定されないが、通常 50°C 以上であり、過度の加熱を回避する観点から、通常 220°C 以下であり、ある態様においては、 170°C 以下である。

荷重は、基板や層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $0.5\sim 50\ \text{kN}$ である。

また、貼り合せ時の圧力としては、例えば、 $0.1\sim 20\ \text{N}/\text{mm}^2$ が挙げられる。なお、圧力は、荷重を掛ける治具に接する基板の単位面積（ mm^2 ）当たりの力（荷重）を指す。

減圧度は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $10\sim 10,000\ \text{Pa}$ である。

[0124] 接着剤層を用いる場合、第5工程で異物除去用コーティング膜と共に接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、半導体基板に異物が存在しないようにすることを目的として、第1工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／異物除去用コーティング膜／接着剤層／支持基材であってもよい。

また、接着剤層を用いる場合、第5工程で異物除去用コーティング膜と共

に接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、支持基材に異物が存在しないようにすることを目的として、第1工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／接着剤層／異物除去用コーティング膜／支持基材であってもよい。この場合、支持基材の再利用が容易になる。

また、半導体基板及び支持基材に異物が存在しないようにすることなどを目的として、第1工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／異物除去用コーティング膜／接着剤層／異物除去用コーティング膜／支持基材であってもよい。

[0125] <<第2工程>>

第2工程は、積層体を加工する工程である。

第2工程における加工としては、特に制限されないが、例えば、半導体基板の研磨処理、半導体基板の貫通電極形成処理、半導体基板と第2の半導体基板との接続処理などが挙げられる。第2工程における加工は、これらの処理の1つを含んでいてもよいし、2つ以上を含んでいてもよい。

[0126] <<研磨処理>>

半導体基板の研磨処理としては、例えば、半導体基板の異物除去用コーティング膜側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板を薄くする処理であれば、特に限定されないが、例えば、研磨剤や砥石を用いた物理的研磨などが挙げられる。

研磨処理は、半導体基板（例えば、シリコンウエハー）の研磨に使用されている一般的な研磨装置を用いて行うことができる。

研磨処理によって、半導体基板の厚さが減り、所望の厚さに薄化した半導体基板が得られる。薄化した半導体基板の厚みとしては、特に限定されないが、例えば、 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ であってもよいし、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ であってもよい。

[0127] <<貫通電極形成処理>>

例えば、研磨された半導体基板には、複数の薄化された半導体基板を積層した際に薄化された半導体基板間の導通を実現するための貫通電極が形成さ

れる場合がある。

そのため、研磨処理の後であって剥離工程の前に、研磨された半導体基板に貫通電極が形成される貫通電極形成処理を含んでいてもよい。

半導体基板に貫通電極を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、貫通孔を形成し、形成された貫通孔に導電性材料を充填することなどが挙げられる。

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィーによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

なお、第2工程では、研磨処理を行わず、貫通電極形成処理が行われてもよい。

[0128] <<接続処理>>

接続処理は、例えば、半導体基板と第2の半導体基板とを接続する処理である。

第2の半導体基板としては、特に制限されず、例えば、前述の半導体基板の説明で挙げたものなどが挙げられる。

接続処理は、例えば、加熱下で行われる。また、接続処理は、例えば、加圧下で行われる。

加熱温度としては、特に制限されないが、例えば、100℃～350℃が挙げられる。

[0129] 接続処理では、例えば、半導体基板の配線と、第2の半導体基板の配線とが電氣的に接続される。そのような接続は、例えば、配線の端部同士を接続することで行われる。

半導体基板における配線の材質、形状、構造としては、特に制限されない。

第2の半導体基板における配線の材質、形状、構造としては、特に制限されない。

[0130] <第3工程>

第3工程は、異物除去用コーティング膜に光を照射する工程である。

異物除去用コーティング膜に照射される光としては、通常、光酸発生剤から酸を発生させることができる限り、特に制限されない。

光は、レーザー光であってもよいし、非レーザー光であってもよい。

光の波長としては、特に制限されず、例えば、 $210\text{ nm} \sim 440\text{ nm}$ が挙げられる。

光源としては、例えば、えは、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）、発光ダイオード（light-emitting diode; LED）などが挙げられる。

照射量としては、特に制限されず、例えば、 $5\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ が挙げられる。

[0131] 第3工程は、第4工程の後かつ第5工程の前に行われてもよい。即ち、積層体から支持基材が剥離された後に、異物除去用コーティング膜に光が照射されてもよい。

[0132] <第4工程>

第4工程は、積層体から支持基材を剥離する工程である。第4工程は半導体基板と支持基材とが分離される工程ということができる。

剥離の方法としては、例えば、溶剤剥離、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）による機械的な剥離、半導体基板と支持基材との間でマニュアルで引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

積層体が接着剤層を含

む場合、通常、接着剤層内部又は接着剤層と隣接する基板若しくは層（例えば異物除去用コーティング膜）との界面で剥離が起こる。接着剤層内部で剥離が起こるとは、接着剤層が開裂することを意味する。

また、第3工程の後に第4工程が行われる場合、異物除去用コーティング膜への光照射によって、異物除去用コーティング膜が分解し、積層体から支持基材を剥離することが容易になる場合がある。

[0133] ＜第5工程＞

第5工程は、半導体基板又は支持基材を除去液で洗浄して、異物除去用コーティング膜を除去する工程である。

支持基材から剥離された半導体基板上には、例えば、異物除去用コーティング膜が残っている。そこで、その異物除去用コーティング膜を除去液で除去する。

第5工程では、例えば、異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する。

第5工程では、例えば、異物除去用コーティング膜と共に、接着剤層の剥離残渣である異物を除去する。

[0134] 除去液としては、例えば、本発明の保護膜形成用組成物の説明で挙げた除去液が挙げられる。

洗浄方法としては、特に制限されないが、異物除去用コーティング膜が残っている半導体基板を除去液に浸漬する方法、異物除去用コーティング膜が残っている半導体基板に除去液を吹き付ける方法などが挙げられる。

洗浄の条件としては、特に制限されないが、例えば、洗浄液の温度は5℃～50℃である。また、洗浄時間は2～500秒、あるいは3～400秒から適宜選択される。

[0135] 例えば、異物除去用コーティング膜は、汎用されている2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温（例えば25℃）で容易に剥離を行なうことができることが好ましい。

[0136] 以下に、本発明の加工された半導体基板の製造方法の一例を図を用いて説明する。

まず、半導体基板11を用意する（図1A）。

次に、半導体基板11上に、本発明の保護膜である異物除去用コーティング膜12を形成する（図1B）。このとき、異物除去用コーティング膜12は、アセタール構造によって架橋構造を有している。

次に、図1Bに示す、異物除去用コーティング膜12を備える半導体基板

1 1 と、可撓性支持体 1 4 A 及び粘着剤層 1 4 B を有する支持基材 1 4 とを、異物除去用コーティング膜 1 2 と粘着剤層 1 4 B とが向かい合うように配置して、貼り合わせる（図 1 C）。なお、支持基材 1 4 は、光透過性を有する。

次に、半導体基板 1 1 の異物除去用コーティング膜 1 2 側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板 1 1 を薄くする（図 1 D）。

次に、支持基材 1 4 側から、異物除去用コーティング膜 1 2 に光 L を照射する（図 1 E）。光照射によって異物除去用コーティング膜 1 2 の架橋構造は分解される。

次に、支持基材 1 4 を半導体基板 1 1 から分離する（図 1 F 及び図 1 G）。

分離後の異物除去コーティング膜 1 2 上には、粘着剤層 1 4 B の剥離残渣 1 4 C が残っている（図 1 G）。そこで、異物除去用コーティング膜 1 2 を除去液により除去する（図 1 H）。そうすることにより、半導体基板 1 1 上に異物である剥離残渣 1 4 C が残るのを防ぐことができる。

[0137] 以下に、本発明の加工された半導体基板の製造方法の他の一例を図を用いて説明する。

まず、配線 1 A を有する半導体基板 1 を用意する（図 2 A）。

次に、半導体基板 1 上に、異物除去用コーティング膜 2 を形成する（図 2 B）。このとき、異物除去用コーティング膜 2 は、アセタール構造によって架橋構造を有している。

他方で、表面に接着剤層 3 が形成されたガラス基板 4 を用意する（図 2 C）。なお、接着剤層 3 及びガラス基板 4 は、光透過性を有する。

そして、図 2 B に示す、異物除去用コーティング膜 2 を備える半導体基板 1 と、図 2 C に示す、接着剤層 3 を備えるガラス基板 4 とを、異物除去用コーティング膜 2 と接着剤層 3 とが向かい合うように配置して、貼り合わせる（図 2 D、及び図 2 E）。

次に、半導体基板 1 の異物除去用コーティング膜 2 側の面と反対側の面を

研磨し、半導体基板 1 を薄くする（図 2 F）。そして、配線 1 A を露出させる。

次に、図 2 F に示す積層体と、配線 5 A を有する第 2 の半導体基板 5 とを、半導体基板 1 の異物除去用コーティング膜 2 側の面と反対側の面と、第 2 の半導体基板 5 の配線 5 A が露出している面とが向かい合うように配置して、貼り合わせる（図 2 G、及び図 2 H）。

次に、ガラス基板 4 側から、異物除去用コーティング膜 2 に光 L を照射する（図 2 I）。光照射によって異物除去用コーティング膜 2 の架橋構造は分解される。

次に、接着剤層 3 及びガラス基板 4 を半導体基板 1 から分離する（図 2 J）。分離は、例えば、接着剤層 3 にレーザーを照射して接着剤層 3 の接着力を低下させることによって、容易に行うことができる。

分離後の異物除去コーティング膜 2 上には、接着剤層 3 の剥離残渣 3 A が残っている（図 2 J 及び図 2 K）。そこで、異物除去用コーティング膜 2 を除去液により除去する（図 2 L）。そうすることにより、半導体基板 1 上に異物である剥離残渣 3 A が残るのを防ぐことができる。

[0138] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、半導体基板同士を接続するハイブリッドボンディングに好適に用いることができる。

実施例

[0139] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0140] （実施例 1）

<保護膜形成用組成物の調製>

ポリヒドロキシスチレン（商品名 VP-8000）0.51 g、トリエングリコールジビニルエーテル 0.25 g、シュウ酸 0.01 g、及び光酸発生剤 CPI-110TF（サンアプロ製）0.04 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 9.6 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 9.6 g に添加し、室温で 30 分間攪拌して保護膜形成

用組成物〔１〕を調製した。

[0141] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔１〕を半導体基板（シリコンウェハー）上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度１９０℃で９０秒間焼成して膜厚１１３ｎｍの保護膜を形成した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であった。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名ＮＭＤ－３）に不溶であった。

[0142] <<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔１〕をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度１９０℃で６０秒間焼成して膜厚１１３ｎｍの保護膜を形成した。得られた保護膜上に、キャノン（株）製紫外線照射装置ＰＬＡ－５０１により波長３６５ｎｍの紫外線を５００ｍＪ／ｃｍ^２露光した。アルカリ性除去液として２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名ＮＭＤ－３）を用いて６０秒間パドル現像を行い、純水で洗浄した。保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

[0143] （実施例２）

<<保護膜形成用組成物の調製>>

ポリヒドロキシスチレン（商品名ＶＰ－８０００）０．６３ｇ、１，４－シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル０．１３ｇ、及び光酸発生剤ＣＰＩ－１１０ＴＦ（サンアプロ製）０．０４ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテル９．６ｇ及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート９．６ｇに添加し、室温で３０分間攪拌して保護膜形成用組成物

[2] を調製した。

[0144] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解性>>

保護膜形成用組成物 [2] を半導体基板（シリコンウェハー）上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度 190℃で90秒間焼成して膜厚 123 nm の保護膜を形成した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であった。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）に不溶であった。

[0145] <<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>

保護膜形成組成物 [2] をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度 190℃で60秒間焼成して膜厚 123 nm の保護膜を形成した。得られた保護膜上に、キャノン（株）製紫外線照射装置PLA-501により波長365 nmの紫外線を500 mJ/cm²露光した。アルカリ性除去液として2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）を用いて60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄した。保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

[0146] （実施例3）

<保護膜形成用組成物の調製>

ポリヒドロキシスチレン（商品名VP-8000）0.63 g、トリメチロールプロパントリビニルエーテル0.13 g、及び光酸発生剤CPI-110TF（サンアプロ製）0.04 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル9.6 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.6 gに添加し、室温で30分間攪拌して保護膜形成用組成物 [3] を調

製した。

[0147] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔3〕を半導体基板（シリコンウェハー）上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度190℃で90秒間焼成して膜厚123nmの保護膜を形成した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であった。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）に不溶であった。

[0148] <<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔3〕をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度190℃で60秒間焼成して膜厚123nmの保護膜を形成した。得られた保護膜上に、キャノン（株）製紫外線照射装置PLA-501により波長365nmの紫外線を500mJ/cm²露光した。アルカリ性除去液として2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）を用いて60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄した。保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

[0149] （実施例4）

<保護膜形成用組成物の調製>

実施例1において、光酸発生剤CPI-110TF（サンアプロ製）0.04gを、光酸発生剤CPI-210S（サンアプロ製）0.04gに変更した以外は、実施例1と同様にして、保護膜形成用組成物〔4〕を調製した。

[0150] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔４〕を半導体基板（シリコンウェハー）上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度１９０℃で９０秒間焼成して膜厚１１１ｎｍの保護膜を形成した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であった。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名ＮＭＤ－３）に不溶であった。

[0151] <<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>

保護膜形成用組成物〔４〕をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートを用い温度１９０℃で６０秒間焼成して膜厚１１１ｎｍの保護膜を形成した。得られた保護膜上に、キャノン（株）製紫外線照射装置ＰＬＡ－５０１により波長３６５ｎｍの紫外線を５００ｍＪ／ｃｍ^２露光した。アルカリ性除去液として２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名ＮＭＤ－３）を用いて６０秒間パドル現像を行い、純水で洗浄した。保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

[0152] （実施例５）

<保護膜形成用組成物の調製>

実施例１において、光酸発生剤ＣＰＩ－１１０ＴＦ（サンアプロ製）０．０４ｇを、光酸発生剤ＣＰＩ－３１０ＭＳ（サンアプロ製）０．０４ｇに変更した以外は、実施例１と同様にして、保護膜形成用組成物〔５〕を調製した。

[0153] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解性>>

実施例４における<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への光照射前の溶解

性>>の評価と同様にして、保護膜形成用組成物〔5〕から形成される膜厚111nmの保護膜について、<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への照射前の溶解性>>を評価した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であった。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）に不溶であった。

[0154] <<アルカリ性除去液への照射後の溶解性>>

実施例4における<<アルカリ性除去液への照射後の溶解性>>の評価と同様にして、保護膜形成用組成物〔5〕から形成される膜厚111nmの保護膜について、<<アルカリ性除去液への照射後の溶解性>>を評価した。

その結果、保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

[0155] （実施例6）

<保護膜形成用組成物の調製>

実施例1において、光酸発生剤CPI-110TF（サンアプロ製）0.04gを、光酸発生剤CPI-310CS（サンアプロ製）0.04gに変更した以外は、実施例1と同様にして、保護膜形成用組成物〔6〕を調製した。

[0156] <保護膜の評価>

<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への照射前の溶解性>>

実施例4における<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への照射前の溶解性>>の評価と同様にして、保護膜形成用組成物〔6〕から形成される膜厚111nmの保護膜について、<<有機溶剤及びアルカリ性除去液への照射前の溶解性>>を評価した。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに不溶であ

った。

得られた保護膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに不溶であった。

得られた保護膜は、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）に不溶であった。

[0157] <<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>

実施例4における<<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>の評価と同様にして、保護膜形成用組成物〔6〕から形成される膜厚111nmの保護膜について、<<アルカリ性除去液への光照射後の溶解性>>を評価した。

その結果、保護膜は溶解し、残膜は見られなかった。

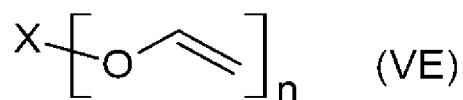
符号の説明

- [0158]
- | | |
|-------|--------------|
| 1 | 半導体基板 |
| 1 A | 配線 |
| 2 | 異物除去用コーティング膜 |
| 3 | 接着剤層 |
| 3 A | 剥離残渣 |
| 4 | ガラス基板 |
| 5 | 第2の半導体基板 |
| 5 A | 配線 |
| 1 1 | 半導体基板 |
| 1 2 | 異物除去用コーティング膜 |
| 1 4 | 支持基材 |
| 1 4 A | 可撓性支持体 |
| 1 4 B | 粘着剤層 |
| 1 4 C | 剥離残渣 |
| L | 光 |

請求の範囲

- [請求項1] フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有するポリマー（A）、ビニルエーテル基含有架橋剤（B）、光酸発生剤（C）及び溶剤（D）を含む、保護膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記ポリマー（A）が、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。
- [請求項3] 半導体基板を異物から保護する保護膜である異物除去用コーティング膜を形成するための組成物である、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。
- [請求項4] 電子部品の傷つき防止又は破損防止のための保護膜を形成するための組成物である、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。
- [請求項5] 反射防止膜形成用組成物ではない、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記ビニルエーテル基含有架橋剤（B）が、下記式（VE）で表される化合物である、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。

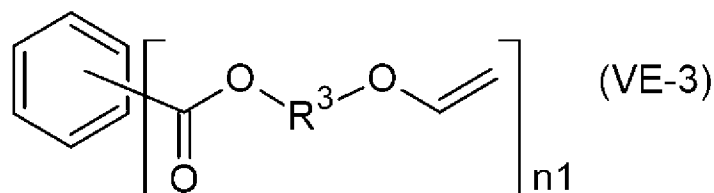
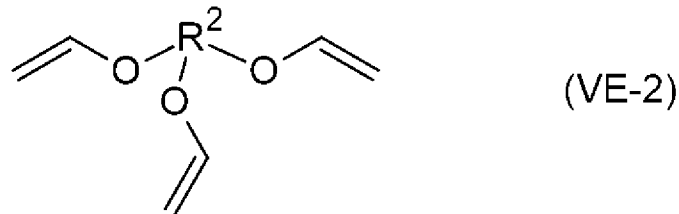
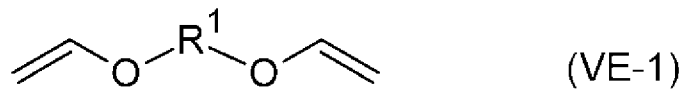
[化1]



（式（VE）中、Xは、n価の有機基を表す。nは、2～6の整数を表す。）

- [請求項7] 前記ビニルエーテル基含有架橋剤（B）が、下記式（VE-1）で表される化合物、下記式（VE-2）で表される化合物、及び下記式（VE-3）で表される化合物の少なくともいずれかである、請求項1に記載の保護膜形成用組成物。

[化2]



(式 (VE-1) 中、 R^1 は、2 価の有機基を表す。)

式 (VE-2) 中、 R^2 は、3 価の有機基を表す。

式 (VE-3) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、2 価の有機基を表す。 $n1$ は、2～6 の整数を表す。)

[請求項8] 請求項1から7のいずれかに記載の保護膜形成用組成物から形成された保護膜。

[請求項9] 請求項8に記載の保護膜を有する半導体基板。

[請求項10] 請求項8に記載の保護膜を有する電子部品。

[請求項11] 加工された半導体基板の製造方法であって、

請求項9に記載の半導体基板と支持基材とを、前記保護膜である異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する第1工程と、

該積層体を加工する第2工程と、

前記異物除去用コーティング膜に光を照射する第3工程と、

該積層体から前記支持基材を剥離する第4工程と、

前記半導体基板又は前記支持基材を除去液で洗浄して、前記異物除

去用コーティング膜を除去する第5工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項12] 前記第5工程で前記異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する、請求項11に記載の加工された半導体基板の製造方法。

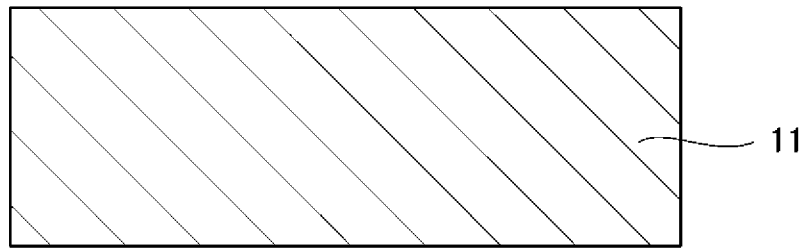
[請求項13] 前記第1工程が、前記半導体基板と前記支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である、請求項11に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項14] 前記第5工程で前記異物除去用コーティング膜と共に、前記接着剤層の剥離残渣である異物を除去する、請求項13に記載の半導体基板の製造方法。

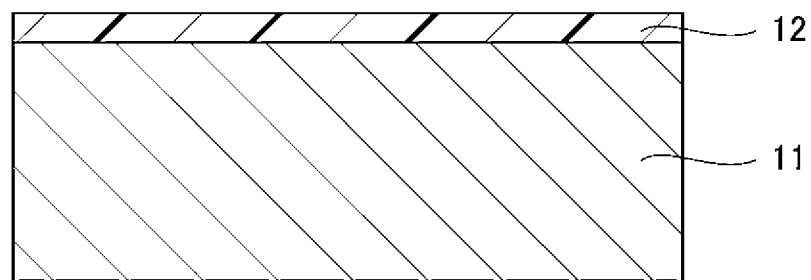
[請求項15] 前記加工が、前記半導体基板と第2の半導体基板とを接続することを含む、請求項11に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項16] 前記第3工程が、前記第4工程の後かつ前記第5工程の前に行われる、請求項11に記載の加工された半導体基板の製造方法。

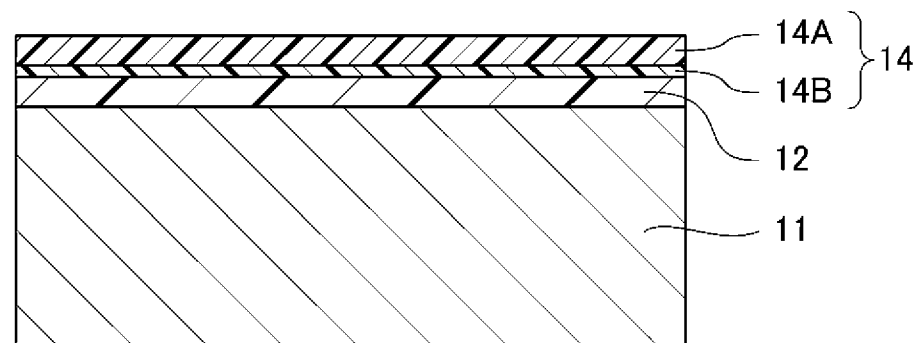
[図1A]



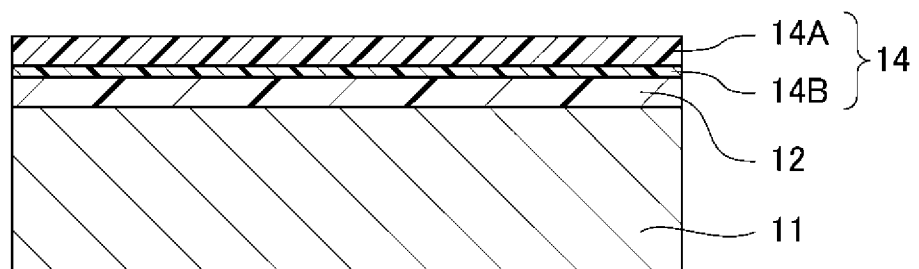
[図1B]



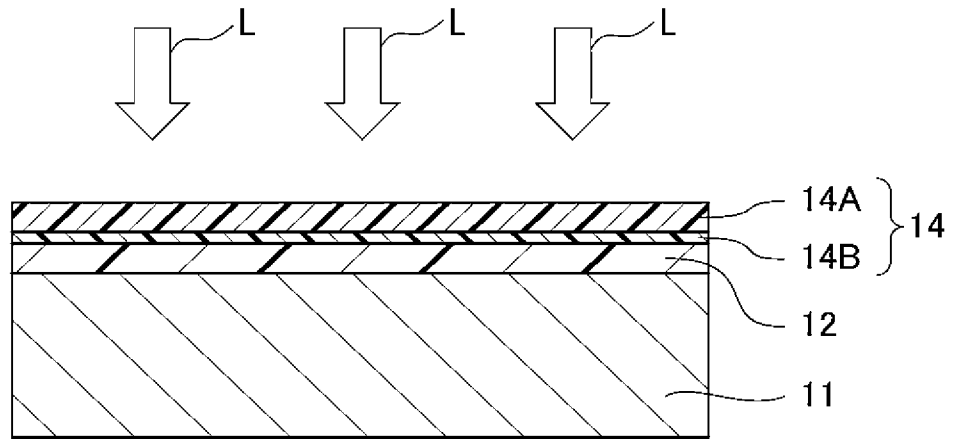
[図1C]



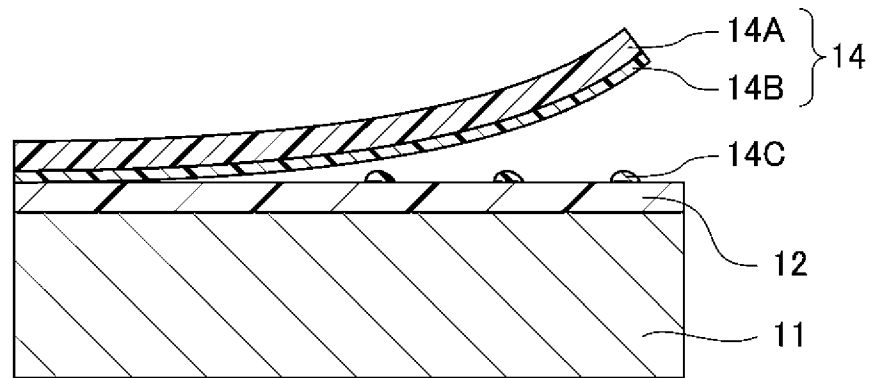
[図1D]



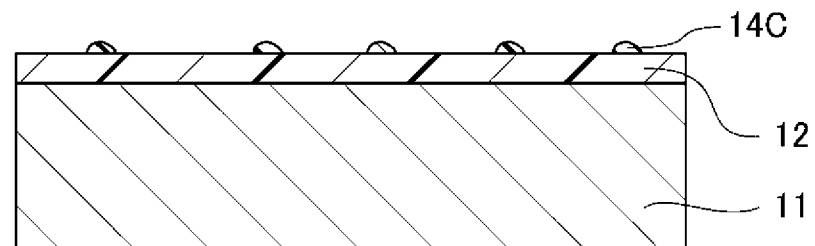
[図1E]



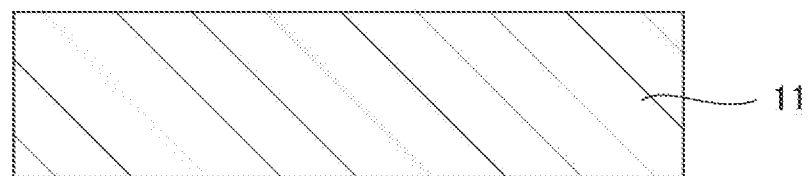
[図1F]



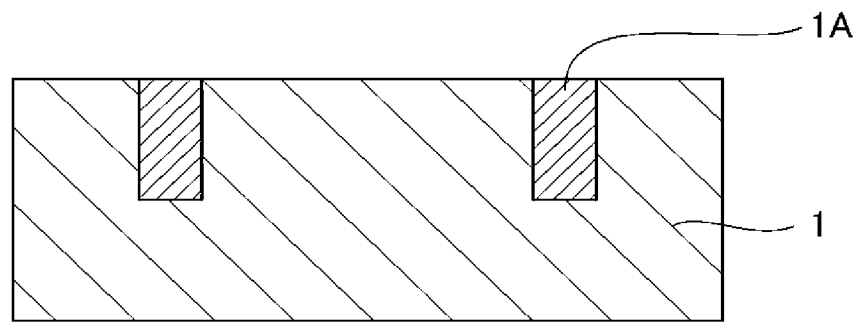
[図1G]



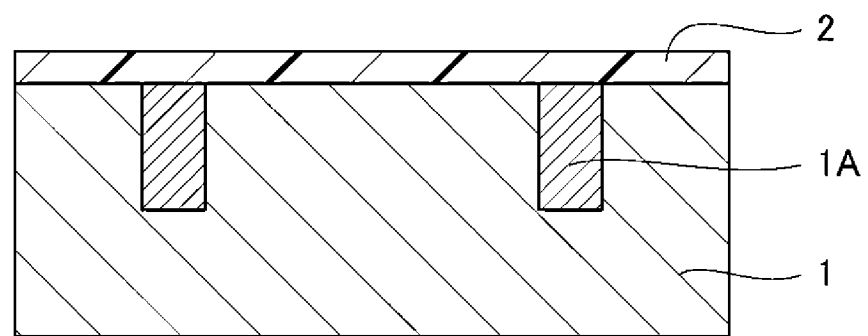
[図1H]



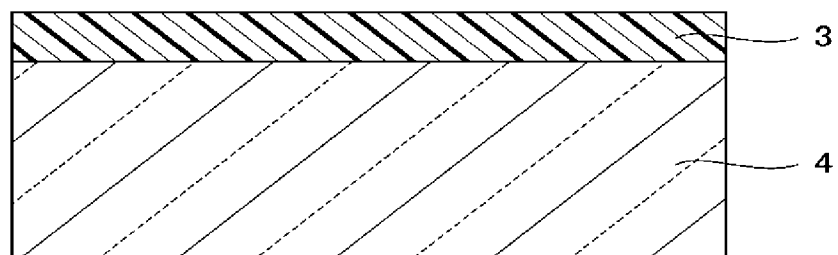
[図2A]



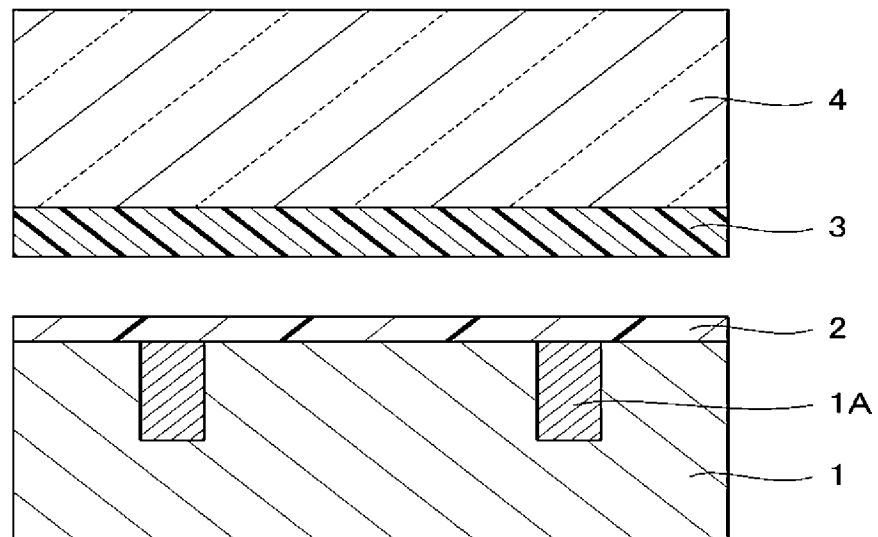
[図2B]



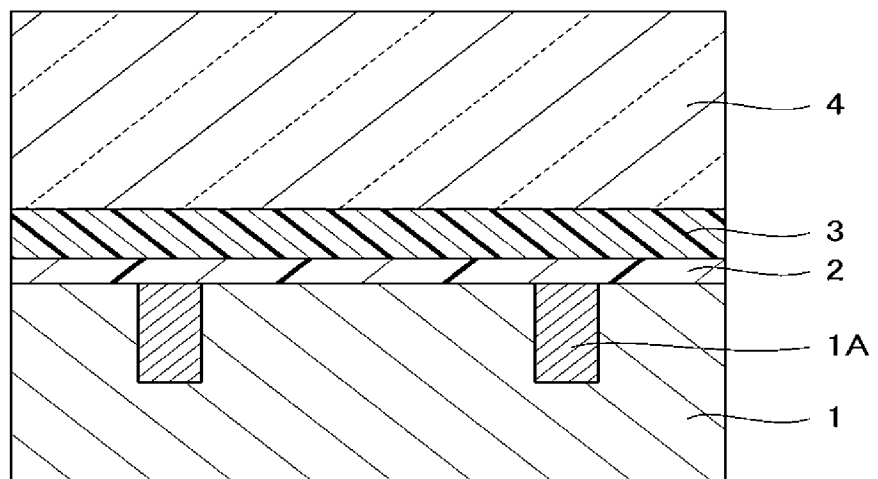
[図2C]



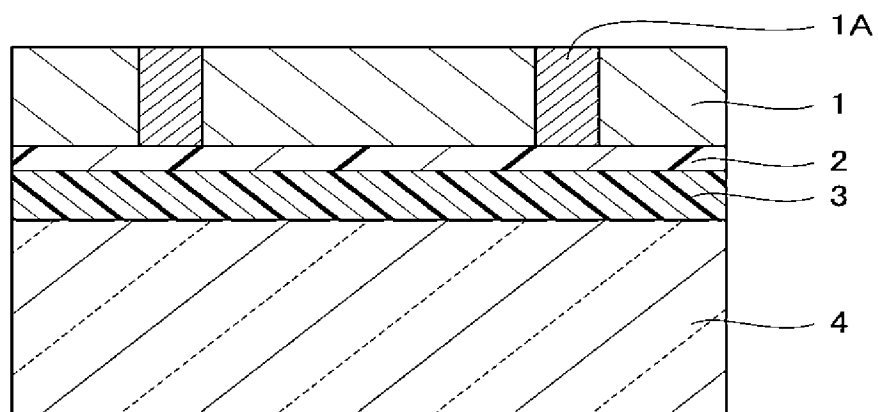
[図2D]



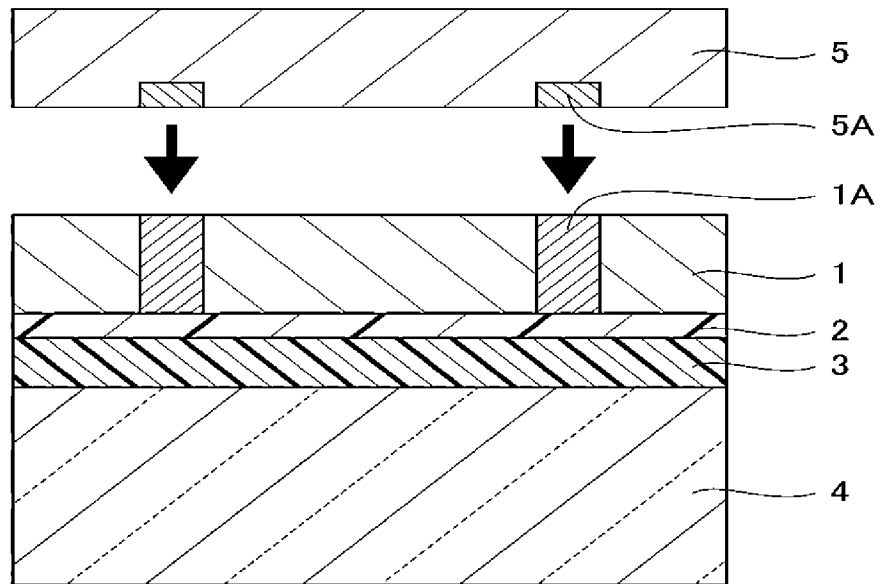
[図2E]



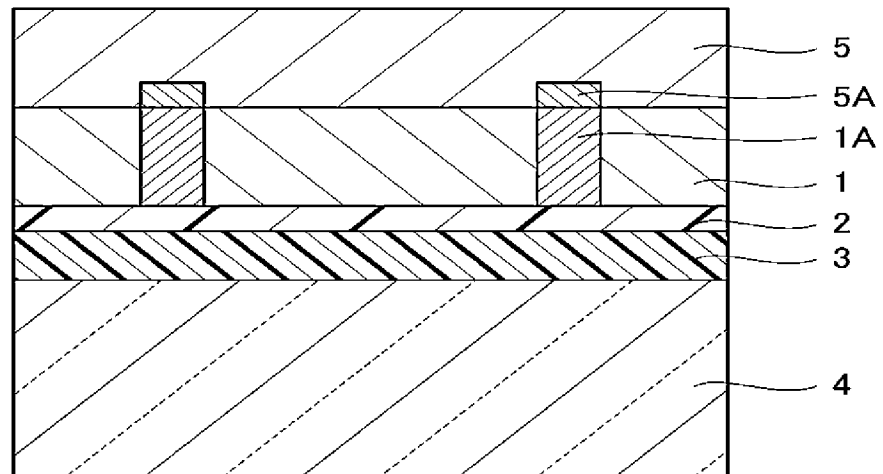
[図2F]



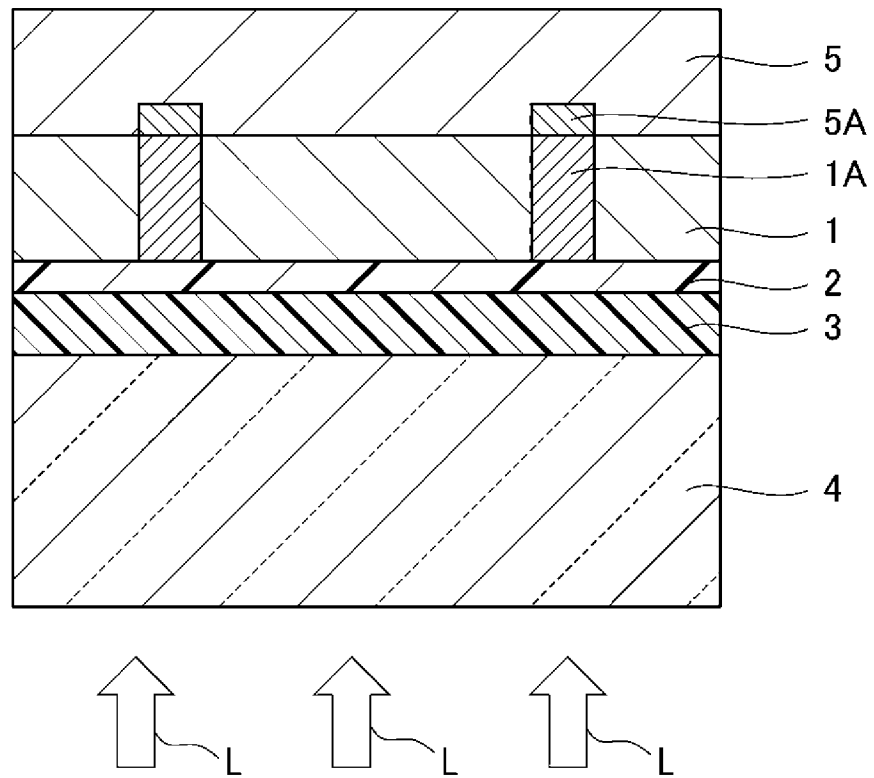
[図2G]



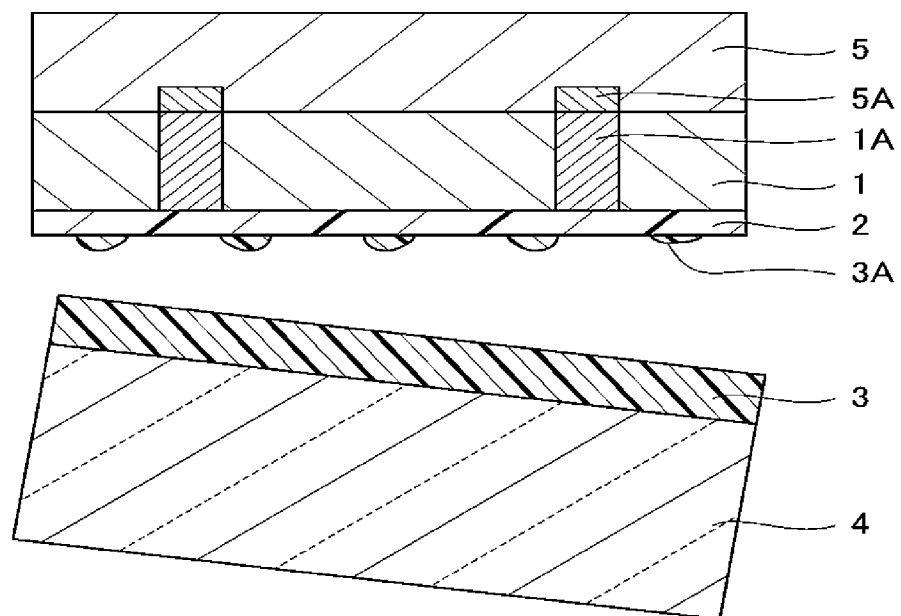
[図2H]



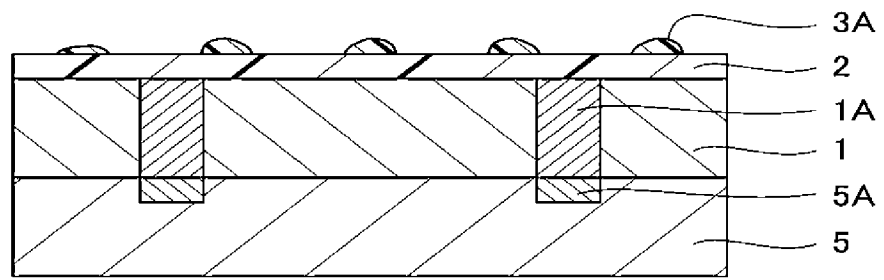
[図2I]



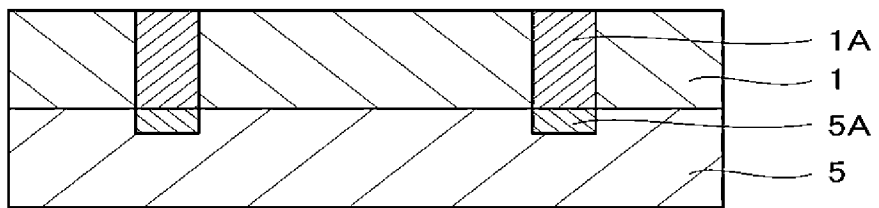
[図2J]



[図2K]



[図2L]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/304 (2006.01)i; C08K 5/06 (2006.01)i; C08L 101/06 (2006.01)i; G03F 7/039 (2006.01)i; H01L 21/02 (2006.01)i FI: H01L21/304 622J; C08K5/06; G03F7/039 601; C08L101/06; H01L21/02 C According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/304; C08K5/06; C08L101/06; G03F7/039; H01L21/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-110796 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 August 2021 (2021-08-02) paragraphs [0011]-[0012], [0015]-[0018], [0047], [0053], [0055], [0137]	1-10
A		11-16
X	JP 2016-219459 A (FUJIFILM CORPORATION) 22 December 2016 (2016-12-22) paragraphs [0011], [0090], [0093], [0097], [0108], [0112], drawings	1-5, 8-10
A		6-7, 11-16
A	WO 1999/15935 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 01 April 1999 (1999-04-01) p. 6, line 2 to p. 9, line 25	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 April 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
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/JP2024/003036

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-110796	A	02 August 2021	(Family: none)	
JP	2016-219459	A	22 December 2016	(Family: none)	
WO	1999/15935	A1	01 April 1999	US 2001/0024765 A1	
				paragraphs [0014]-[0037]	
				EP 942329 A1	
				KR 10-0607384 B1	
				CN 1239556 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 21/304(2006.01)i; C08K 5/06(2006.01)i; C08L 101/06(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i;
H01L 21/02(2006.01)i
FI: H01L21/304 622J; C08K5/06; G03F7/039 601; C08L101/06; H01L21/02 C

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01L21/304; C08K5/06; C08L101/06; G03F7/039; H01L21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2021-110796 A（富士フイルム株式会社）02.08.2021（2021-08-02） 段落[0011]-[0012], [0015]-[0018], [0047], [0053], [0055], [0137]	1-10
A		11-16
X	JP 2016-219459 A（富士フイルム株式会社）22.12.2016（2016-12-22） 段落[0011], [0090], [0093], [0097], [0108], [0112], [図]	1-5, 8-10
A		6-7, 11-16
A	WO 1999/15935 A1（クラリアント インターナショナル リミテッド）01.04.1999 （1999-04-01） 第6ページ第2行-第9ページ第25行	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09.04.2024

国際調査報告の発送日 16.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

内田 正和 50 9065

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/003036

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-110796	A	02.08.2021	(ファミリーなし)			
JP	2016-219459	A	22.12.2016	(ファミリーなし)			
WO	1999/15935	A1	01.04.1999	US	2001/0024765	A1	
				段落[0014]-[0037]			
				EP	942329	A1	
				KR	10-0607384	B1	
				CN	1239556	A	