明　細　書

発明の名称 ：

異物除去用コーティング膜形成組成物及び半導体基板

技術分野

[0001]　本発明は、基板上に異物が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、異物除去用コーティング膜、半導体基板、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。

そこで、接着剤層、粘着剤層などから発生する剥離残渣が半導体基板上に残ることを簡便な方法で防ぐことが求められている。

一方で、そのために膜（異物除去コーティング膜）を用いる場合、当該膜は、当該膜は、半導体基板を剥離する工程が行われた後、容易に半導体基板から除去できること（易除去性）が求められる。

[0006] そこで、本発明は、易除去性を有する異物除去用コーティング膜が得られる異物除去用コーティング膜形成組成物、並びに、当該組成物を用いた異物除去用コーティング膜、半導体基板、及び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

[0007] 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。

[0008] すなわち、本発明は以下を包含する。

［１］ 除去液によって除去可能なコーティング膜を形成し得る、異物除去用コーティング膜形成組成物であって、

膜構成成分及び溶剤を含み、

前記膜構成成分が、配位性化合物を含む、組成物。

［２］ 前記配位性化合物が、銅に配位可能な化合物である、［１］に記載の組成物。

［３］ 前記配位性化合物が、

（ｉ）２つ以上のヒドロキシ基を有する化合物、

（ＩＩ）２つ以上のカルボキシ基を有する化合物、

（ＩＩＩ）複素環を有する化合物、及び

（ＩＶ）アセチレングリコール化合物、

の少なくともいずれかである、［１］又は［２］に記載の組成物。

［４］　前記膜構成成分が、前記配位性化合物以外の成分として、化合物又はポリマーを含む、［１］から［３］のいずれかに記載の化合物。

［５］　前記化合物又はポリマーが、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及び複素環の少なくともいずれかを有する、［４］に記載の組成物。

［６］　前記配位性化合物の含有量が、前記膜構成成分に対して、１質量％～１０質量％である、［１］から［５］のいずれかに記載の組成物。

［７］　前記化合物又はポリマーの含有量が、前記膜構成成分に対して、９０質量％～９９質量％である、［４］から［６］のいずれかに記載の組成物。

［８］　前記除去液が、アルカリ性除去液である、［１］から［７］のいずれかに記載の組成物。

［９］　前記コーティング膜が、銅と接している、［１］から［８］のいずれかに記載の組成物。

［１０］　［１］から［９］のいずれかに記載の組成物から形成された異物除去用コーティング膜。

［１１］　［１０］に記載の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板。

［１２］　前記異物除去用コーティング膜が、銅と接している、［１１］に記載の半導体基板。

［１３］　加工された半導体基板の製造方法であって、

［１１］に記載の半導体基板と支持基材とを、前記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、

該積層体から前記支持基材を剥離する第３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４工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

［１４］　前記積層体において、前記異物除去用コーティング膜が、銅と接している、［１３］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［１５］　前記第４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、［１３］又は［１４］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［１６］　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、［１３］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。

［１７］　前記第４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、［１６］に記載の半導体基板の製造方法。

［１８］　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、［１３］から［１７］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

[0009]　また、本発明によれば、易除去性を有する異物除去用コーティング膜が得られる異物除去用コーティング膜形成組成物、並びに、当該組成物を用いた異物除去用コーティング膜、半導体基板、及び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

[0010] [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１Ｃ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１Ｄ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１Ｅ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１Ｆ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１Ｇ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2A]図２Ａ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２Ｂ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２Ｃ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２Ｄ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２Ｅ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２Ｆ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２Ｇ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２Ｈ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２Ｉ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２Ｊ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２Ｋ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）。

発明を実施するための形態

[0011]（異物除去用コーティング膜形成組成物）

本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物は、膜構成成分及び溶剤を含む。

膜構成成分は、配位性化合物を含む。

異物除去用コーティング膜形成組成物は、除去液によって除去可能なコーティング膜を形成し得ることが好ましい。

膜構成成分とは、異物除去用コーティング膜形成組成物における溶剤以外の成分を指す。

[0012] 本発明者らは、異物除去用コーティング膜形成組成物から形成されたコーティング膜を除去液を用いて除去しようとする際に、膜が残存して除去液によって除去しにくい場合があることを知見した。

本発明者らは、検討を行ったところ、除去液によって除去しにくくなるのは、コーティング膜が金属（例えば、銅）と接している場合に生じやすいことを知見した。

そこで、本発明者らは、更に検討を重ねた結果、異物除去用コーティング膜形成組成物に配位性化合物を含有させることで、コーティング膜を除去液によって除去しようとした際に膜が残存するのを防ぐことができ、コーティング膜の易除去性を維持できることを見出した。

本発明者らは以下の様に考察している。

膜と接している金属（例えば、銅）が膜中に拡散（マイグレーション）し、その金属が膜構成成分の主成分と相互作用（例えば、錯体形成）すると、除去液により除去しにくい状態が生じる。一方で、異物除去用コーティング膜形成組成物に配位性化合物を含有させると、膜構成成分の主成分と金属と

の相互作用を防ぐことができる結果、膜の易除去性を維持できる。配位性化合物が、膜構成成分の主成分と金属との相互作用を防ぐことができる理由は定かではない。その理由としては、例えば、膜と金属との界面に配位性化合物が偏在して金属が膜中に拡散するのを防いでいること、膜中に拡散した金属と配位性化合物とが優先的に相互作用していること、などが考えられる。

また、膜と接している金属が膜表面に移行し、薄い酸化膜を形成することでも除去液により除去しにくい状態が生じる。一方で、異物除去用コーティング膜形成組成物に配位性化合物を含有させると、配位性化合物が金属をトラップし酸化膜形成を阻害することができる。そのため、易除去性を維持できる。

[0013] 以上の点を踏まえると、本発明の効果をより好適に得る点から、コーティング膜は、金属に接していることが好ましい。金属としては、例えば、後述する「配位可能な金属」が挙げられる。

コーティング膜が接している金属は、例えば、半導体基板上に存在している金属である。そのような金属としては、例えば、電極としての金属である。電極としては、例えば、バンプなどが挙げられる。

[0014] ＜膜構成成分＞

膜構成成分は、配位性化合物を含む。

膜構成成分は、更に、化合物又はポリマーを含むことが好ましい。

本発明において「化合物又はポリマー」は、配位性化合物、後述する架橋剤、後述する添加剤などとは異なる成分とする。

「化合物又はポリマー」は、例えば、膜構成成分の主成分である。膜構成成分の主成分とは、例えば、膜構成成分の５０質量％以上を占めることを指す。

[0015] ＜＜配位性化合物＞＞

配位性化合物は、金属に配位可能である。配位性化合物は、錯体形成性化合物ともいう。配位性化合物は、金属または金属イオンに配位することにより、錯体を形成する。

配位可能な金属としては、例えば、銅、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、亜鉛、モリブデン、コバルト、マンガン、タンタル、チタン、タングステン、ルテニウム、金、銀、白金などが挙げられ、好適には銅が挙げられる。

[0016] 配位性化合物は、例えば、官能基を有する。官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基などが挙げられる。

[0017] なお、本発明において、＝Ｎ－ＯＨ基中のＯＨは、ヒドロキシ基の一形態とみなす。－ＣＯＯＨ基（カルボキシ基）中のＯＨは、ヒドロキシ基の一形態とはみなさない。

[0018] 配位性化合物がヒドロキシ基を有する場合、その数としては、１つであってもよいし、２つであってもよいし、３つであってもよいし、４つであってもよいし、５つであってもよいし、６つであってもよい。

[0019] 配位性化合物がヒドロキシ基を有する場合、当該ヒドロキシ基は、フェノール性ヒドロキシ基であってもよいし、フェノール性ヒドロキシ基でなくてもよい。

[0020] 配位性化合物がカルボキシ基を有する場合、その数としては、１つであってもよいし、２つであってもよいし、３つであってもよいし、４つであってもよいし、５つであってもよいし、６つであってもよい。

[0021] 配位性化合物は、環構造を有していてもよい。環構造は、例えば、５員環であってもよいし、６員環であってもよいし、７員環であってもよいし、これらの２種以上の縮合環であってもよい。

配位性化合物が環構造を有する場合、環構造の数は、特に制限されず、１つであってもよいし、２つであってもよいし、３つであってもよいし、４つであってもよい。

[0022] 配位性化合物は、芳香族環を有していてもよいし、芳香族環を有してなくてもよい。芳香族環としては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。芳香族複素環としては、フラン環、ピロール環、チオ

フェン環、ピリジン環などが挙げられる。

[0023] 配位性化合物を構成する原子としては、特に制限されない。

配位性化合物は、炭素原子、水素原子、及び酸素原子のみから構成される化合物であってもよいし、炭素原子、水素原子、酸素原子、及び窒素原子のみから構成される化合物であってもよいし、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のみから構成される化合物であってもよい。

[0024] 配位性化合物は、ハロゲン原子を有していてもよいし、ハロゲン原子を有していなくてもよい。

配位性化合物は、カルボニル結合（ＣＯ）を有していてもよいし、カルボニル結合を有していなくてもよい。

[0025] 複素環を有する化合物における複素環としては、例えば、５員環、６員環、７員環などが挙げられる。

複素環が有する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。

複素環としては、例えば、イソシアヌル環、ピラゾロン環、ピリジン環、チアゾール環などが挙げられる。

[0026] 配位性化合物の分子量（例えば、以下の（Ｉ）～（ＩＩＩ）の化合物の分子量）としては、特に制限されず、例えば、１００～５００が挙げられる。

[0027] 配位性化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

（Ｉ）２つ以上のヒドロキシ基を有する化合物、

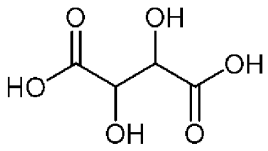
（ＩＩ）２つ以上のカルボキシ基を有する化合物、

（ＩＩＩ）複素環を有する化合物

（ＩＶ）アセチレングリコール化合物

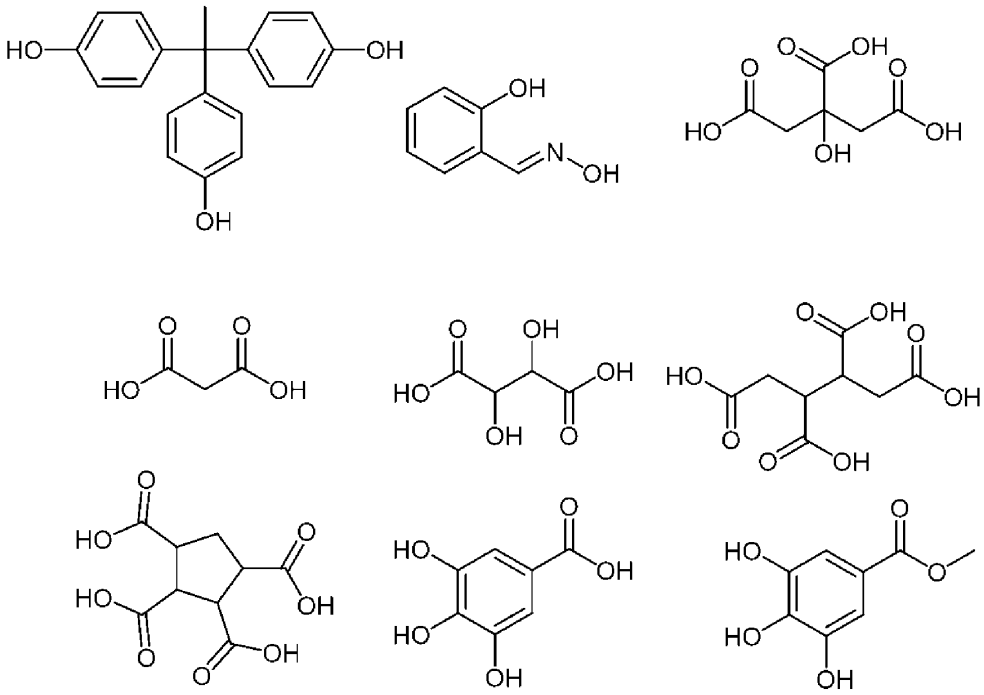
なお、ある化合物は、（Ｉ）にも（ＩＩ）にも当てはまる場合がある。例えば、酒石酸（下記構造）は、（Ｉ）の化合物であり、（ＩＩ）の化合物でもある。

[化1]

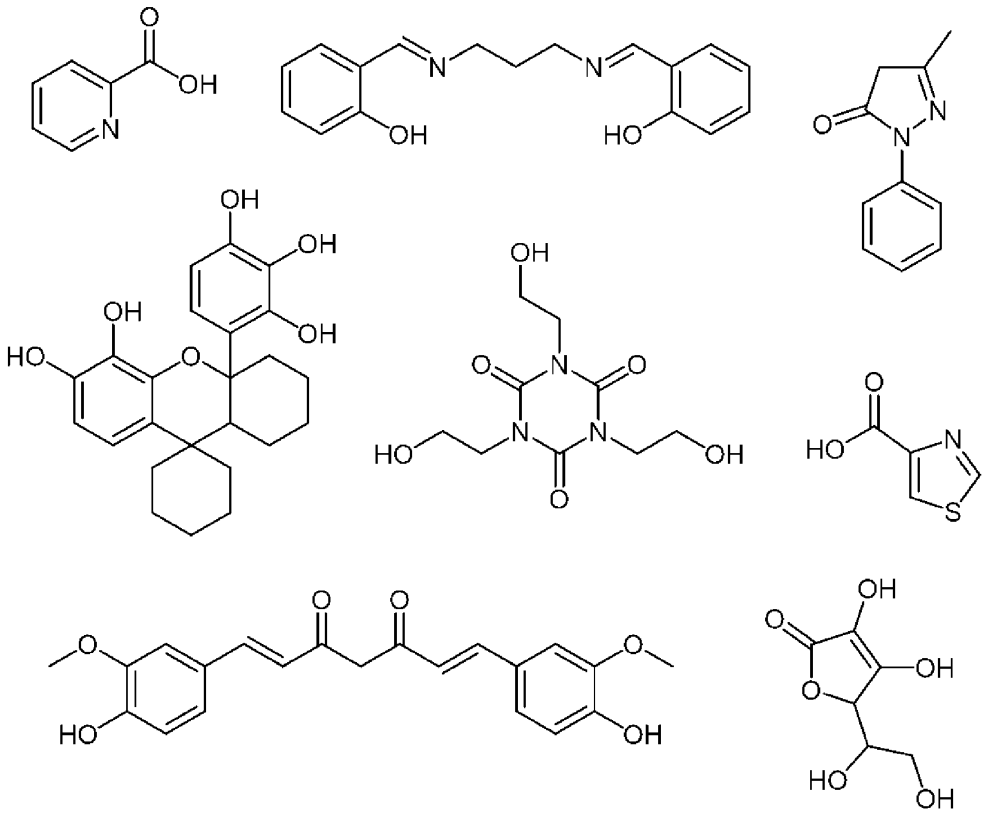


[0028] （Ｉ）～（ＩＩＩ）の化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化2]



[化3]



[0029] （ＩＶ）アセチレングリコール化合物は、アセチレンジオールに炭素原子数２又は３のオキシアルキレンが付加してなるアセチレンジオールのオキシアルキレン付加物である。

[0030] アセチレンジオールとしては、例えば、２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、２，５，８，１１－テトラメチル－６－ドデシン－５，８－ジオール、２－ブチン－１，４－ジオール，３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール、３－ヘキシン－２，５－ジオールなどが挙げられる。

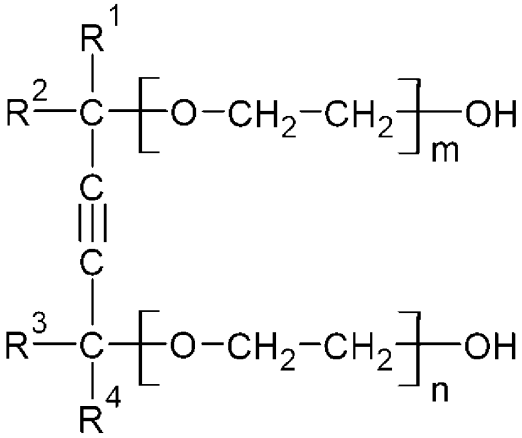
[0031] 炭素原子数２または３のオキシアルキレンは、エチレンオキサイド（オキシエチレン）、プロピレンオキサイド（オキシプロピレン）であり、好ましくは、エチレンオキサイドである。

[0032] アセチレンジオールのオキシアルキレン付加物のオキシアルキレンの平均

付加モル数は、例えば、１～２０であり、２～２０が好ましく、４～１０がより好ましい。

[0033] アセチレングリコール化合物は、例えば、下記式（ＩＶ－１）で表される。

[化4]



(IV-1)

（式（ＩＶ－１）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、及びＲ[4]は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。

ｍ及びｎは、それぞれ、０以上の整数である）。

[0034] ｎとｍの合計は、例えば、１～２０であり、２～２０が好ましく、４～１０がより好ましい。

Ｒ[1]～Ｒ[4]としては、Ｒ[2]及びＲ[3]がメチル基であり、Ｒ[1]及びＲ[4]がイソブチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$）であることが好ましい。

[0035] アセチレングリコール化合物は、市販品であってもよい。アセチレングリコール化合物の市販品としては、例えば、日信化学工業社製のＳｕｒｆｙｎｏｌ（登録商標）又はＯｌｆｉｎｅ（登録商標）、川研ファインケミカル社製のＡｃｅｔｙｌｅｎｏｌ（登録商標）などが挙げられる。

[0036] 配位性化合物の含有量としては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、０．１質量％～２０質量％が好ましく、０．５質量％～１５質量％がより好ましく、１質量％～１０質量％が特に好ましい。

[0037] 異物除去用コーティング膜形成組成物における配位性化合物の含有量とし

ては、特に制限されないが、「化合物又はポリマー」に対して、０．１質量％～２０質量％が好ましく、０．５質量％～１５質量％がより好ましく、１質量％～１０質量％が特に好ましい。

[0038] ＜＜化合物又はポリマー＞＞

膜構成成分の主成分である化合物又はポリマーとしては、特に制限されないが、化合物又はポリマーは、例えば、極性基を有する。極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

[0039] 化合物又はポリマーは、例えば、複素環を有する。複素環としては、例えば、ラクタム環が挙げられる。

[0040] 以下に化合物又はポリマーの一例として、ポリマー（Ａ）～（Ｉ）及び化合物（Ａ）を紹介する。

[0041] ＜＜＜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ポリマーである。

[0042] 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。

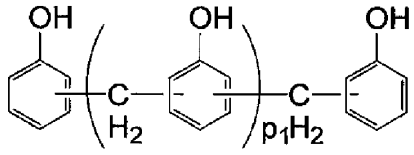
[0043] ポリマー（Ａ）としては、フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する限り、特に制限されず、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリアミック酸、ポリアクリル酸などが挙げられる。

[0044] 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

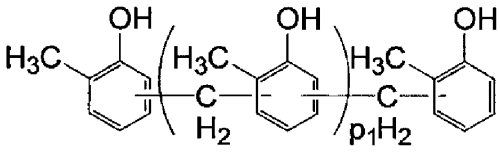
うなフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するユニットとフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有さないユニットとから構成されるポリマーが用いられる場合、そのポリマーにおけるフェノール性ヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するユニットのモル割合は、ポリマーを構成する全ユニットに対して、１％以上、例えば１０％以上、特に２０％以上であることが好ましいが、５％～１００％、例えば１０％～１００％、好ましくは２０％～１００％、より好ましくは３０％～１００％である。

[0045] 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。

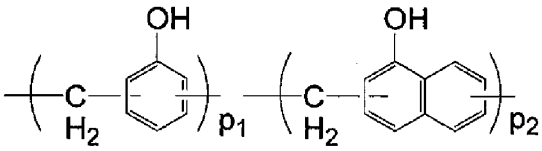
[化5]



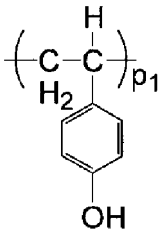
(4)



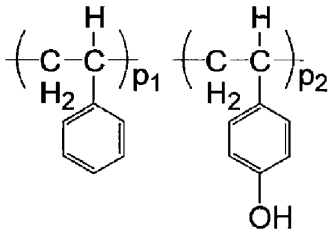
(5)



(6)

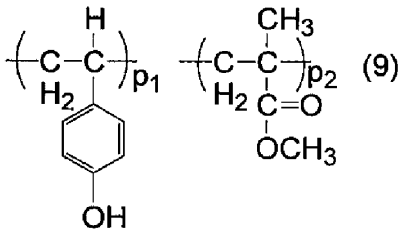


(7)

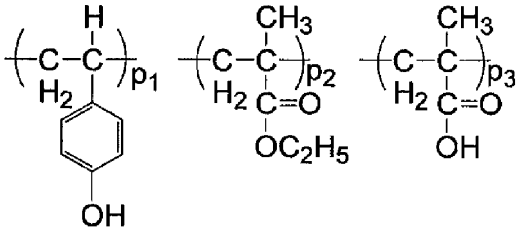


(8)

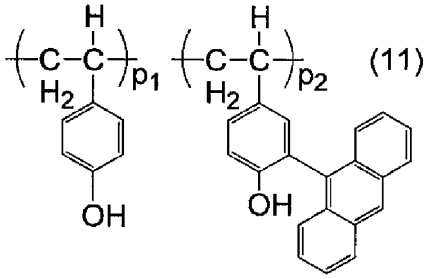
[化6]



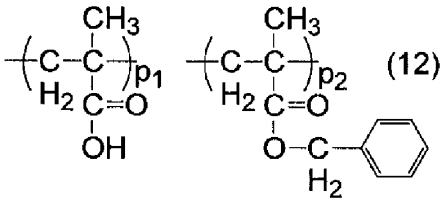
(9)



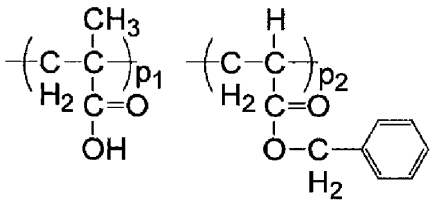
(10)



(11)

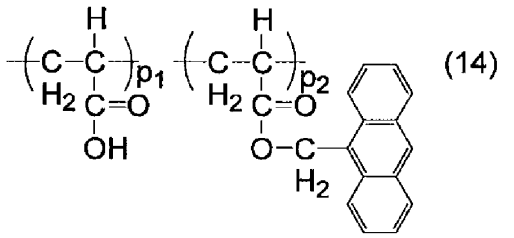


(12)

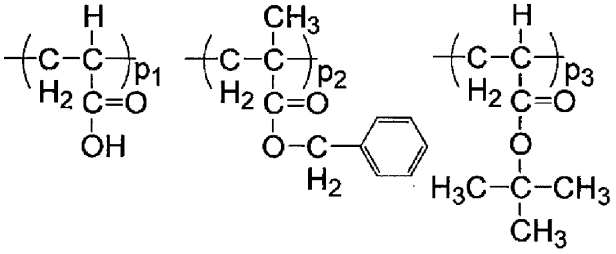


(13)

[化7]

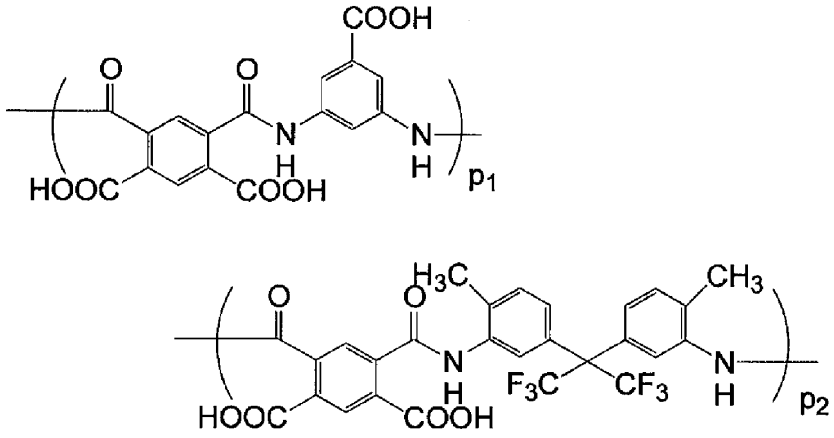


(14)

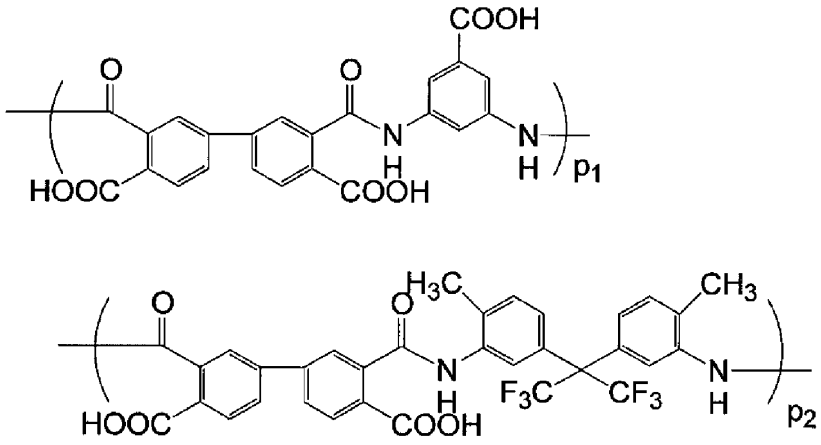


(15)

[化8]

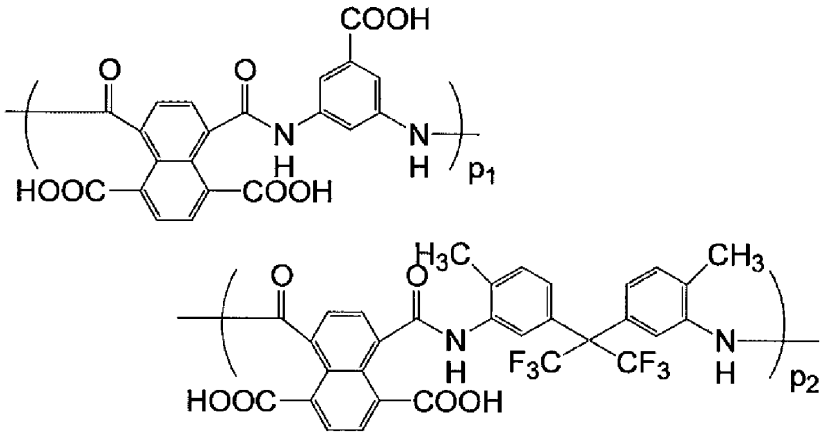


(16)

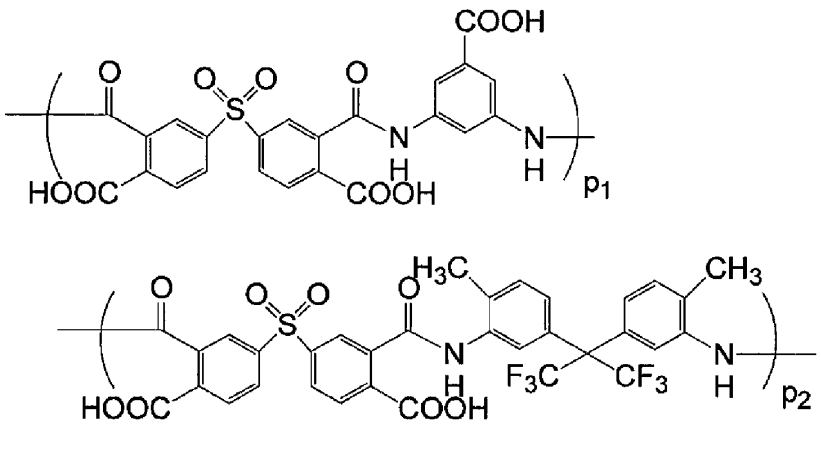


(17)

[化9]

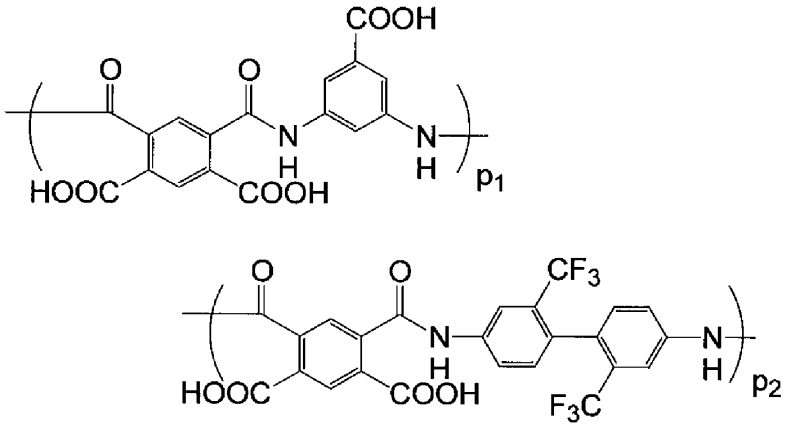


(18)

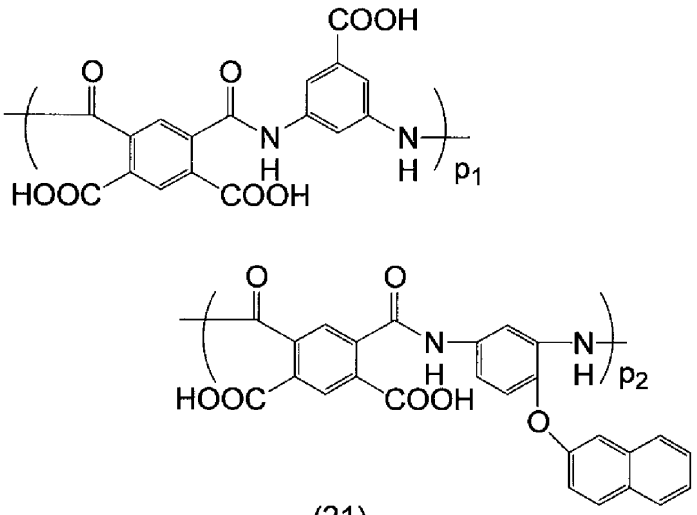


(19)

[化10]

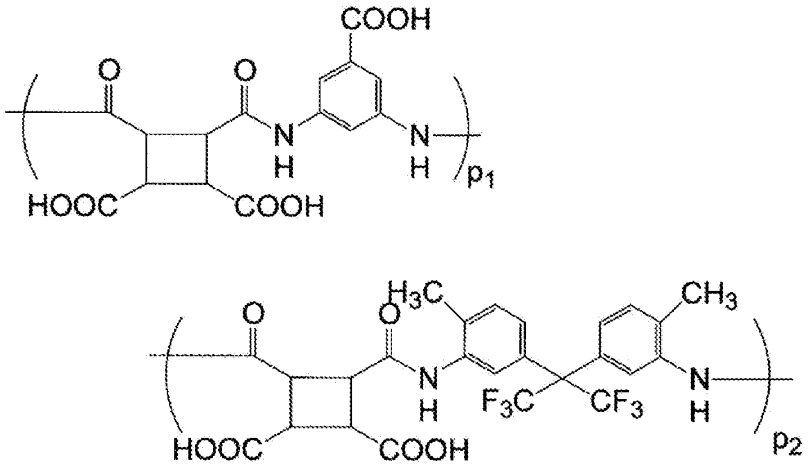


(20)

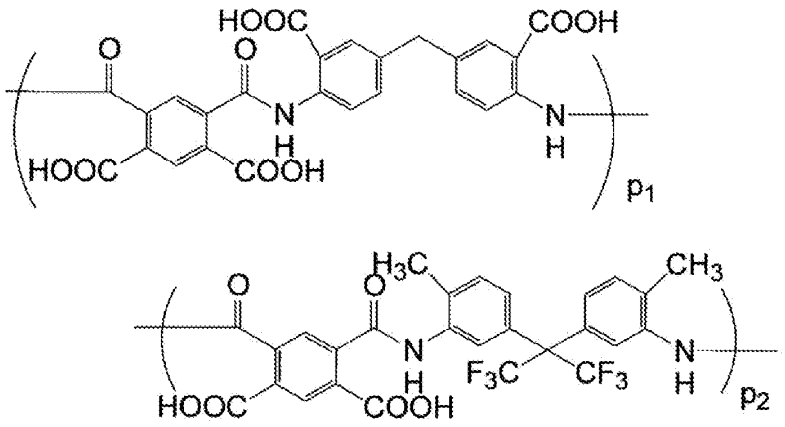


(21)

[化11]

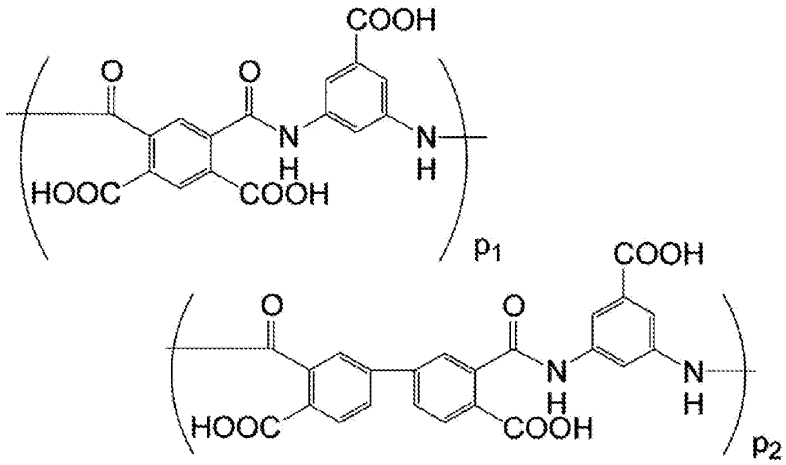

COOH
O
O
N
H
N
H
p1
HOOC
COOH
H3C
CH3
O
O
N
H
F3C
CF3
N
H
HOOC
COOH
p2

(22)

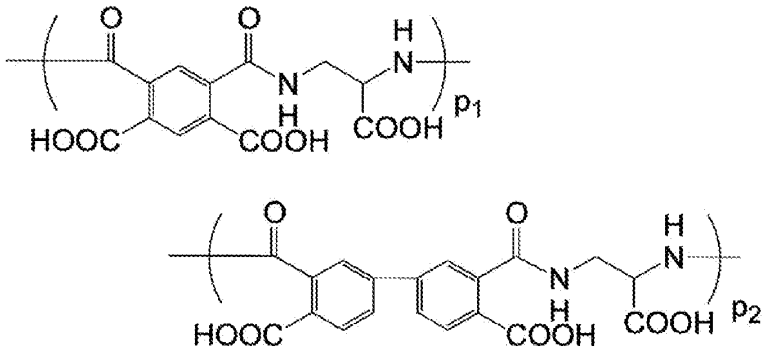

HOOC
COOH
O
O
N
H
N
H
HOOC
COOH
p1
H3C
CH3
O
O
N
H
F3C
CF3
N
H
HOOC
COOH
p2

(23)

[化12]

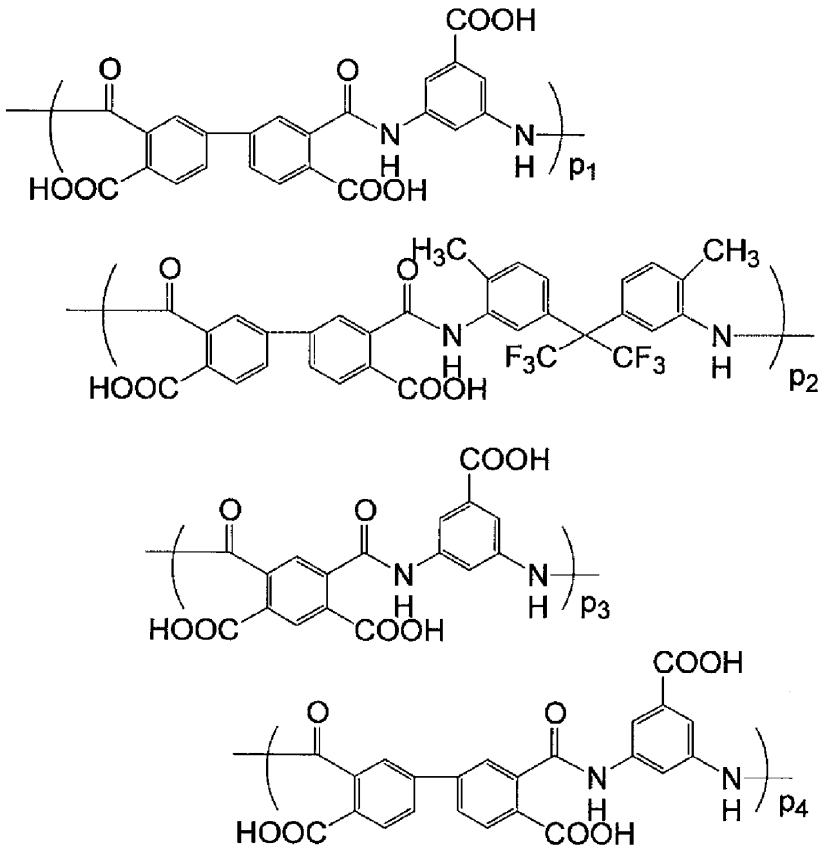

COOH
O
O
N
H
N
H
HOOC
COOH
p1
COOH
O
O
N
H
N
H
HOOC
COOH
p2

(26)


O
O
N
H
H
N
HOOC
COOH
COOH
p1
O
O
N
H
H
N
HOOC
COOH
COOH
p2

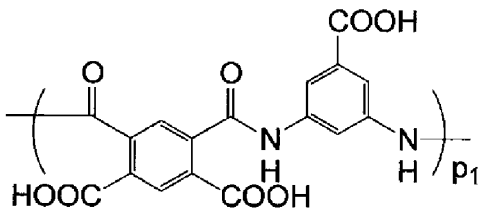
(27)

[化13]

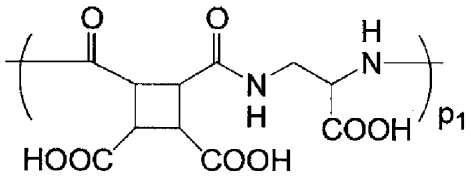


(28)

[化14]

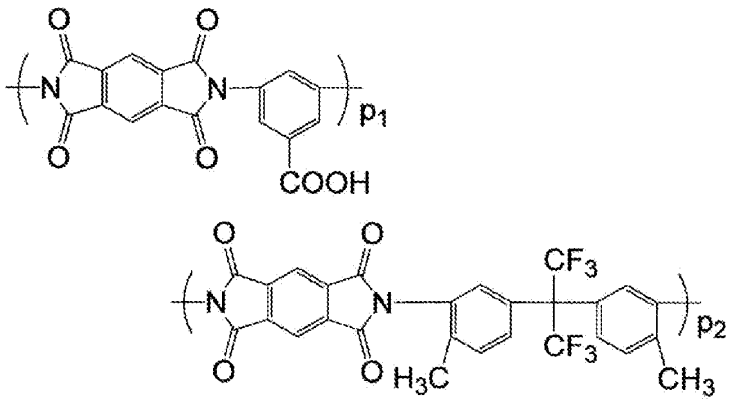


(29)

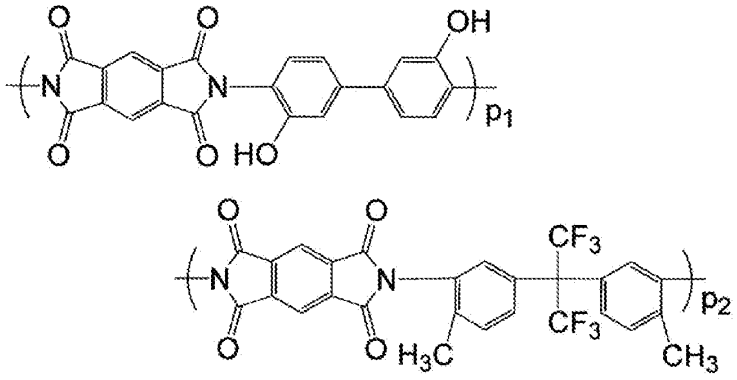


(30)

[化15]

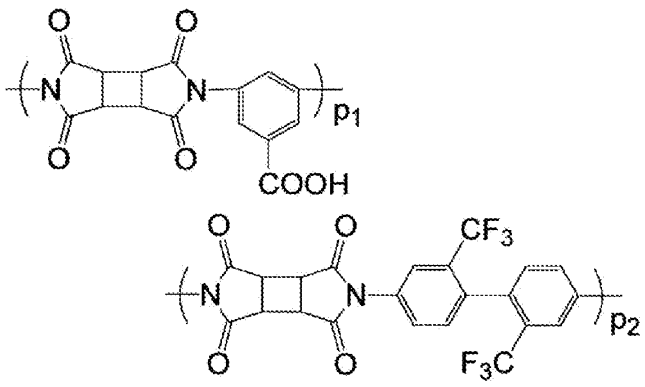


(31)

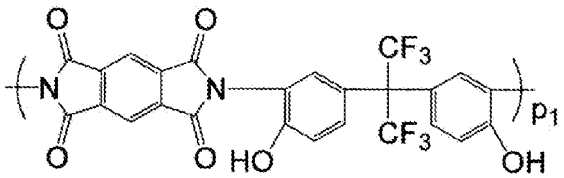


(32)

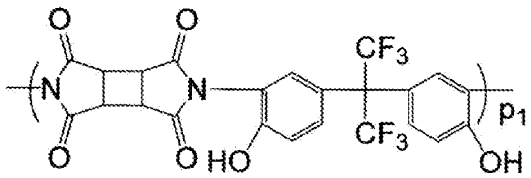
[化16]



(33)



(34)



(35)

[0046] ポリマー（Ａ）としては、ヒドロキシスチレンユニット（ヒドロキシ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シスチレン）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シ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。ヒドロキシ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。

[0047] 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。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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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－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

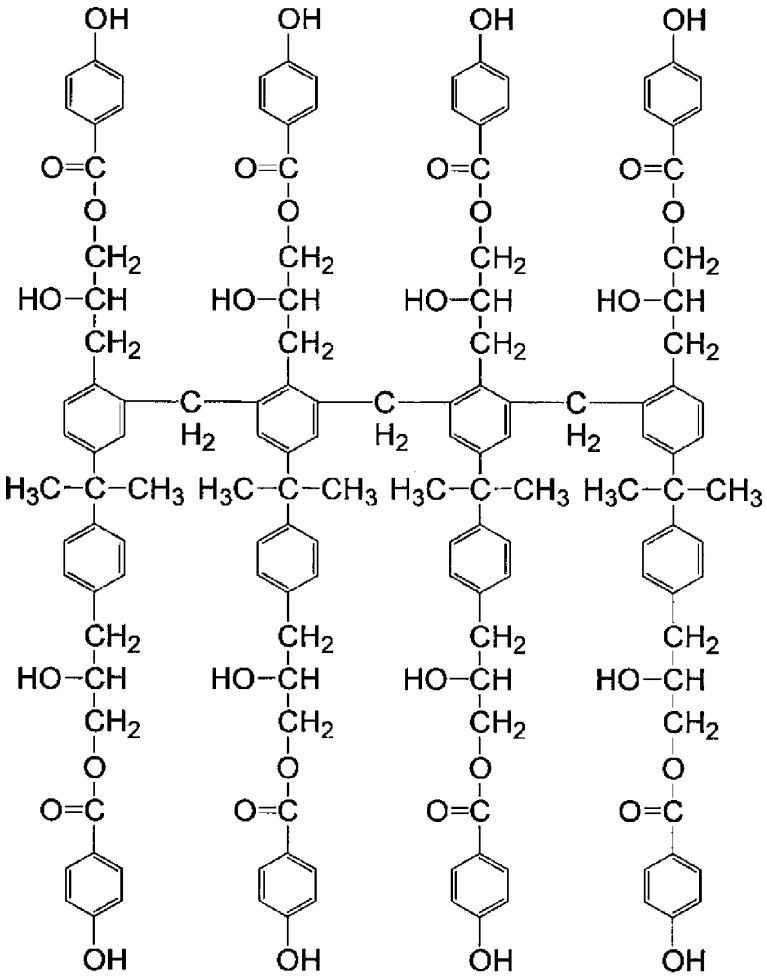
シジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

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－ジブロモ－４－ヒドロキシ安息香酸、３，５－ジブロモ－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－トリブロモ－３－ヒドロキシ安息香酸、及び２－ブロモ－４，６－ジメチル－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。

[0051]

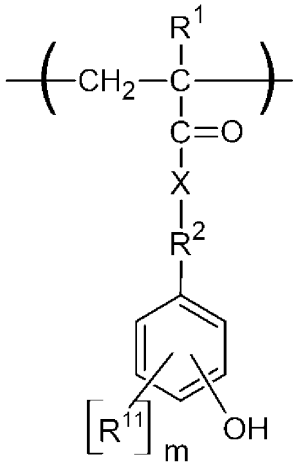
[化17]



(43)

[0052] ポリマー（A）としてはまた、下記式（1）：

[化18]



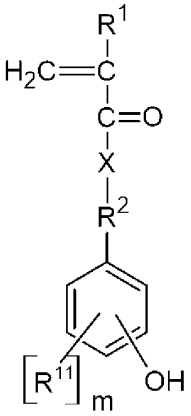
(1)

（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、異なっていてもよい。）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。

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。

[0053] 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19]

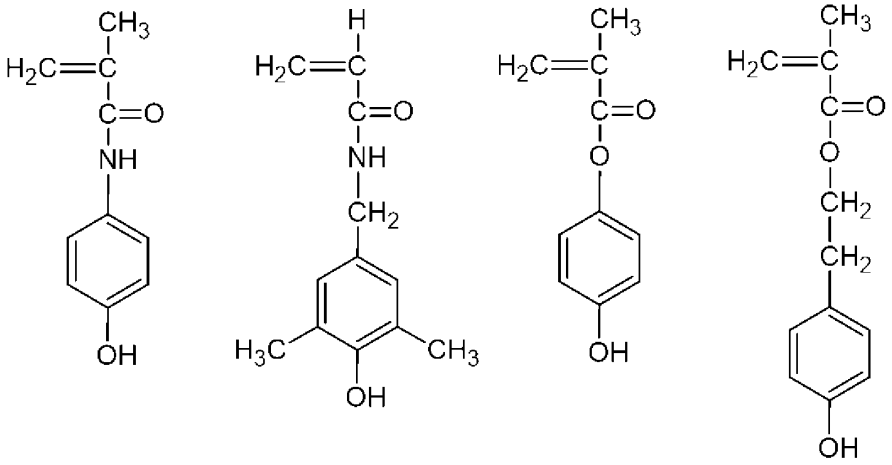


(1-1)

（式（１－１）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、異なっていてもよい。）

[0054] 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20]



[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

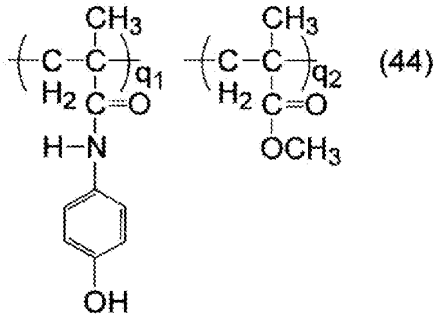
[0060] スチレン化合物としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、及びヒドロキシスチレン等が挙げられる。

[0061] 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。

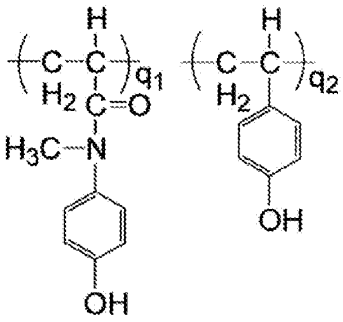
[0062] 式（１）で表されるユニットを有するポリマーとしては、例えば、式（４４）～（４９）のポリマーが挙げられる。式中q_1、q_2、q_3及びq_4はそれぞれ、ポリマー中の各ユニットのモル割合を表わし、ｑ１は１０％以上であり、かつ、それらの和は１００％となる値を表す。

[0063]

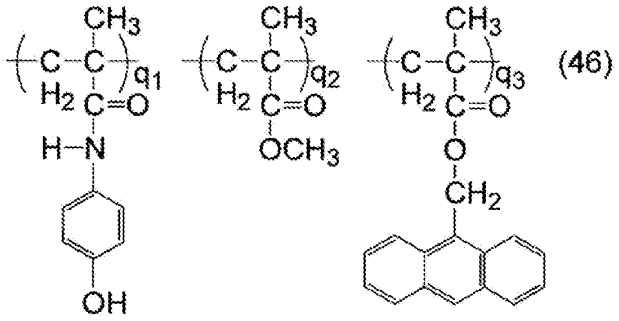
[化21]



(44)

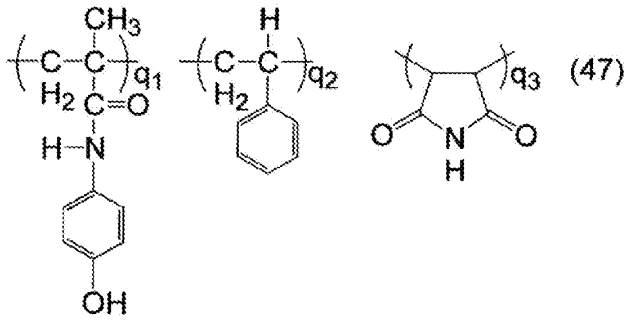


(45)

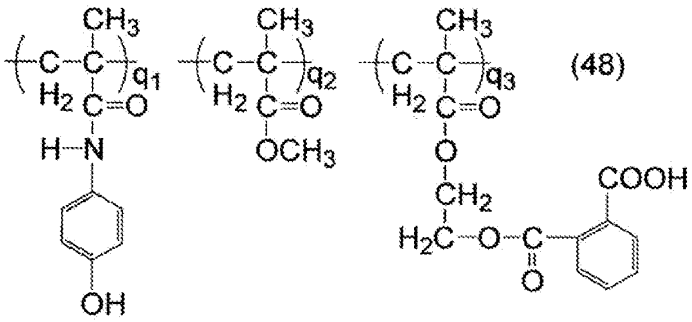


(46)

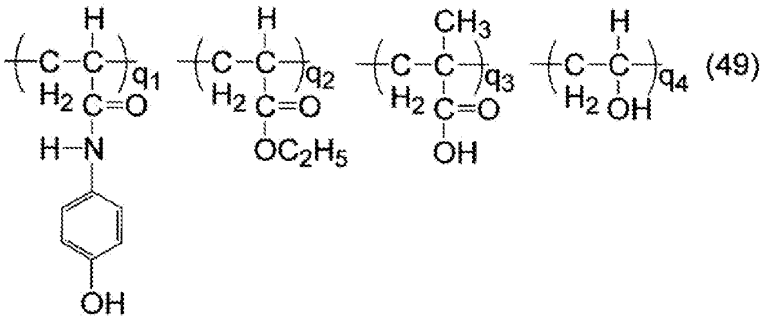
[化22]



(47)



(48)



(49)

[0064] また、ポリマー（Ａ）としては、国際公開２０１８／１５９６６５号公報に記載の、（ａ）テトラカルボン酸二無水物化合物と、（ｂ）少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物とから誘導される構造単位を有するポリアミド酸であってもよい。

また、ポリマー（Ａ）としては、国際公開２０２２／０１９２８７号公報に記載のフェノール性水酸基含有ポリマー、カルボキシ基含有ポリマーであってもよい。

これらの公開公報の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み

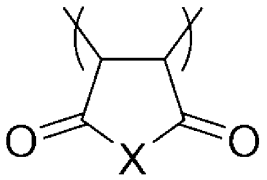
込まれるものである。

[0065] ポリマー（Ａ）は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）が挙げられる。

[0066] ＜＜＜ポリマー（Ｂ）＞＞＞

ポリマー（Ｂ）は、下記式（１）で表される構造単位を含むポリマーである。

[化23]



(1)

［式（１）中、Ｘは、酸素原子又はＮＲを表し、Ｒは、水素原子又はアルカリにより脱保護されるイミド基の保護基を表す。］

[0067] Ｒにおける、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基としては、例えば、メチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基、フェニル基などが挙げられる。

アルカリとしては、例えば、アルカリ性除去液に含まれるアルカリが挙げられる。

[0068] ポリマー（Ｂ）は、式（１）で表される構造単位以外の構造単位を有していてもよい。そのような構造単位としては、特に制限されない。重合性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位が挙げられる。

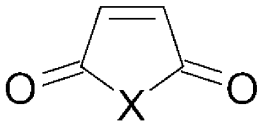
[0069] ポリマー（Ｂ）における式（１）で表される構造単位の割合としては、特に制限されないが、全構造単位の５０モル％以上が好ましく、７０モル％以上がより好ましく、８０モル％以上が更により好ましく、９０モル％以上が特に好ましい。

[0070] ポリマー（Ｂ）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。

[0071] ポリマー（Ｂ）は、例えば、下記式（１Ａ）で表される化合物を含むモノマーを重合することにより得られる。

[化24]



(1A)

［式（１Ａ）中、Ｘは、式（１）中のＸと同義である。］

[0072] 式（１Ａ）で表される化合物としては、例えば、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ヒドロキシエチルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、無水マレイン酸が挙げられる。

[0073] 重合方法としては、特に制限されず、例えば、ラジカル重合が挙げられる。

例えば、マレイミドなどの式（１Ａ）で表される化合物の単独重合、又は他のモノマーとの共重合により、ポリマーが得られる。

[0074] 重合に用いるモノマーは、式（１Ａ）で表される化合物以外のモノマーを含んでいてもよい。そのようなモノマーとしては、例えば、重合性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、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、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] アクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、ｉ－プロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルアクリレート、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、２，２，２－トリクロロエチルアクリレート、２－ブロモエチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－メ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、２－メチル－２－アダマンチルアクリレート、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、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0076] メタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、ｉ－プロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、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、２，２，２－トリクロロエチルメタクリレート、２－ブロモエチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、２－メ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、２－メチル－２－アダマンチルメタクリレート、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、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、２－フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、ブロモフェニルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0077] アクリルアミド化合物の具体例としては、アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－アントリルアクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0078] メタクリルアミド化合物の具体例としては、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルア

ミド、Ｎ－アントリルメタクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0079] ビニル化合物の具体例としては、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、２－クロロエチルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] スチレン化合物の具体例としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレン等が挙げられるが、これらに限定されない。

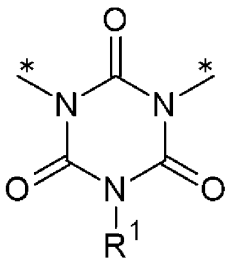
[0081] また、ポリマー（Ｂ）としては、国際公開２０２３／２４８９４６号公報に記載のポリマーであってもよい。

この公開公報の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0082] ＜＜＜ポリマー（Ｃ）＞＞＞

ポリマー（Ｃ）は、下記式（１）で表される構造を含むポリマーである。

[化25]



(1)

［式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基、又は酸により脱保護されるイミド基の保護基を表し、＊は、結合手を表す。］

[0083] Ｒ[1]における、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基としては、例えば、メチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基、フェニル基などが挙げられる。

R^1における、酸により脱保護されるイミド基の保護基としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、トリメチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、アセチル基、ベンジル基、ｐ－メトキシベンジル基などが挙げられる。

アルカリとしては、例えば、アルカリ性除去液に含まれるアルカリが挙げられる。

酸としては、例えば、酸性除去液に含まれる酸が挙げられる。

[0084] アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基の脱保護は、例えば、異物除去用コーティング膜形成組成物から形成されるコーティング膜をアルカリ性除去液に接触させた際に行うことができる。

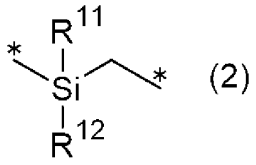
酸により脱保護されるイミド基の保護基の脱保護は、例えば、異物除去用コーティング膜形成組成物から形成されるコーティング膜を酸性除去液に接触させた際に行うことができる。

酸により脱保護されるイミド基の保護基の脱保護は、例えば、酸発生剤を含有させた異物除去用コーティング膜形成組成物からコーティング膜を形成する際に、酸発生剤から発生する酸を用いて行うことができる。

[0085] 式（１）中のR^1としては、水素原子が好ましい。

[0086] ポリマー（Ｃ）は、さらに下記式（２）で表される構造を含むことが好ましい。

[化26]



(2)

［式（２）中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表し、＊は、結合手を表す。］

[0087] 本発明において、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基

における置換としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、炭素原子数１～１０のアルキル基が挙げられる。

[0088] 本発明において、置換されていてもよいフェニル基及び置換されていてもよいフェノキシ基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルコキシ基などが挙げられる。

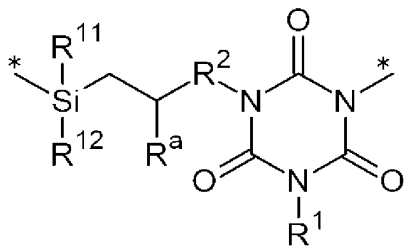
フェニル基及びフェノキシ基における置換基の数は、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

フェニル基及びフェノキシ基における置換基の数が２つ以上の場合、それらは同じ種類の置換基であってもよいし、異なる種類の置換基であってもよい。

[0089] 式（２）中のR^{11}及びR^{12}としては、炭素原子数１～１０のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0090] 例えば、ポリマー（Ｃ）において、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とは、下記式（１１）で表される構造の様に連結している。言い換えれば、例えば、ポリマー（Ｃ）は、下記式（１１）で表される構造を含む。

[化27]



(11)

［式（１１）中、R^{1}は、水素原子、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基、又は酸により脱保護されるイミド基の保護基を表す。

R^{2}は、炭素原子数１～６の２価の基を表す。

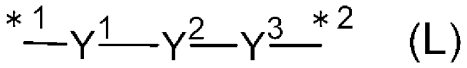
R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表す。

R^{a}は、水素原子、又はメチル基を表す。

＊は、結合手を表す。］

[0091] 式（１１）中のR^{2}としては、例えば、下記式（Ｌ）で表される２価の基が挙げられる。

[化28]



（式（Ｌ）中、Y^{1}は、単結合、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

Y^{2}は、単結合、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、又は－ＯＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）－を表す。

Y^{3}は、単結合、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

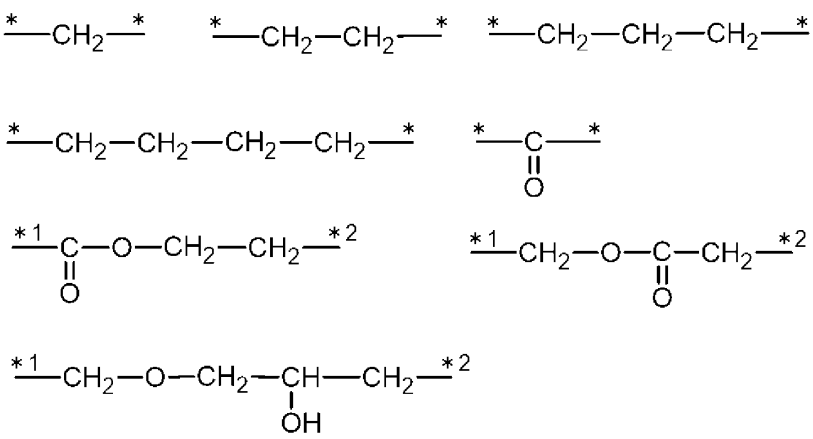
＊１は、炭素原子と結合する結合手を表す。

＊２は、窒素原子と結合する結合手を表す。

ただし、Y^{1}、Y^{2}、及びY^{3}の合計の炭素原子数は１～６である。）

[0092] 式（Ｌ）で表される２価の基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化29]



（式中、＊は、結合手を表す。＊１は、炭素原子と結合する結合手を表す。＊２は、窒素原子と結合する結合手を表す。）

[0093] 本発明において、炭素原子数１～６のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基、１，２－プロピレン基、１，４－ブチレン基、１，５－ペンチレン基、１，６－ヘキシレン基などが挙げられる。

[0094] 式（１１）中のＲ^{2}としては、メチレン基が好ましい。

式（１１）中のＲ^{11}及びＲ^{12}としては、炭素原子数１～１０のアルキル基及び置換されていてもよいフェニル基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基及びフェニル基がより好ましく、メチル基及びフェニル基が特に好ましい。

[0095] ポリマー（Ｃ）は、好ましくは、Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物と、ヒドロシリル化反応が可能な炭素－炭素不飽和結合を有する化合物とのヒドロシリル化反応によって得られるポリマーである。

[0096] ヒドロシリル化反応は、例えば、白金族金属系触媒の存在下で行われる。

このような白金系の金属触媒は、Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物のＳｉ－Ｈ基と、炭素－炭素不飽和結合を有する化合物の炭素－炭素不飽和結合（例えば、炭素－炭素二重結合）とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0097] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と１価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体（例えば、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒）が挙げられるが、これに限定されない。

ヒドロシリル化反応の際の白金族金属系触媒の量は、特に限定されない。

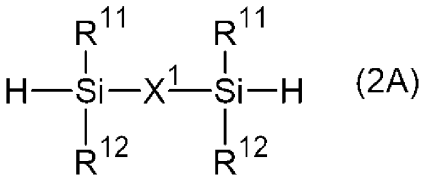
[0098] －Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物－

Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物としては、少なくとも１つのＳｉ－Ｈ基を有する化合物であれば、特に制限されない。

Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物におけるＳｉ－Ｈ基の数は、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物としては、下記式（２Ａ）で表される化合物、下記式（２Ｂ）で表される環状シロキサン化合物、Ｓｉ－Ｈ基を有するシルセスキオキサンが好ましい。

[化30]

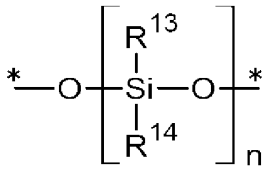


(2A)

［式（２Ａ）中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表す。

X^1は、単結合、炭素原子数１～１０の有機基、又は下記式（２Ａ－１）で表される基を表す。］

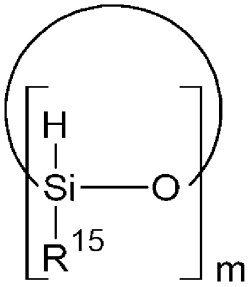
[化31]



(2A-1)

［式（２Ａ－１）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表す。ｎは、０～１０の整数を表す。＊は、結合手を表す。］

[化32]



(2B)

［式（２Ｂ）中、Ｒ^{15}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表す。ｍは、３～６の整数を表す。］

[0099] 式（２Ａ）中のＲ^{11}及びＲ^{12}としては、炭素原子数１～１０のアルキル基及び置換されていてもよいフェニル基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基及びフェニル基がより好ましく、メチル基及びフェニル基が特に好ましい。

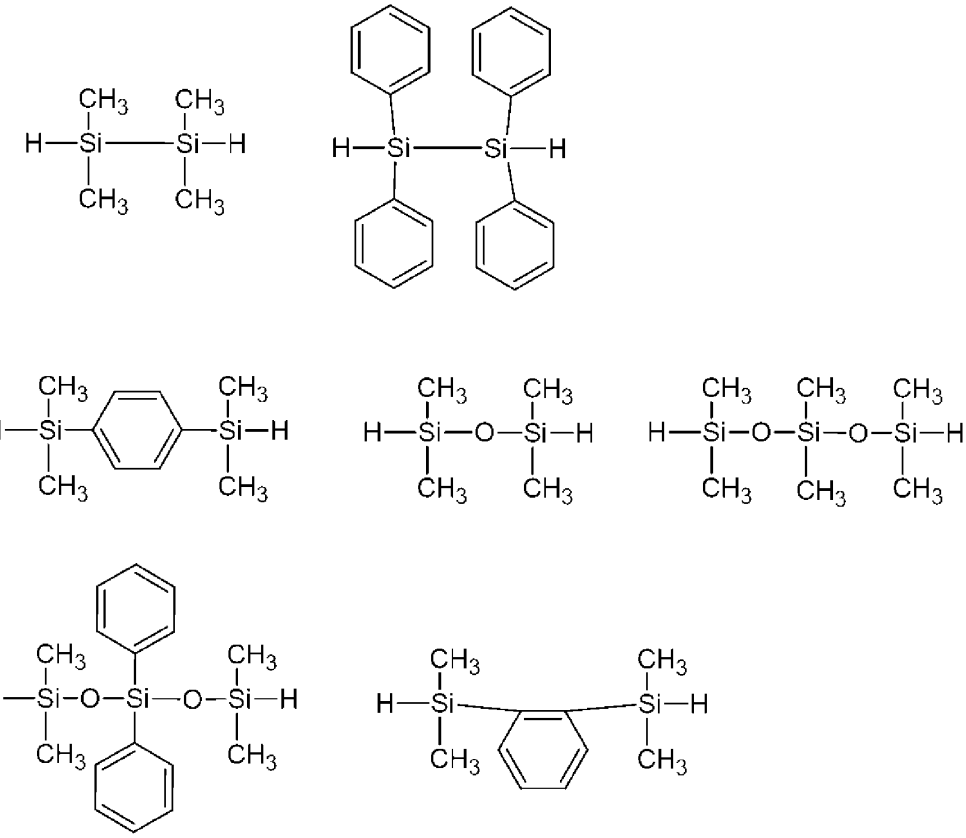
[0100] 式（２Ａ）中のＸ^{1}における炭素原子数１～１０の有機基としては、例えば、炭素原子数１～６のアルキレン基、フェニレン基などが挙げられる。

[0101] 式（２Ａ－１）中のＲ^{13}及びＲ^{14}としては、炭素原子数１～１０のアルキル基及び置換されていてもよいフェニル基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基及びフェニル基がより好ましく、メチル基及びフェニル基が特に好ましい。

[0102] 式（２Ａ－１）中のｎとしては、例えば、０、１、２、３、４などが挙げられる。

[0103] 式（２Ａ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化33]



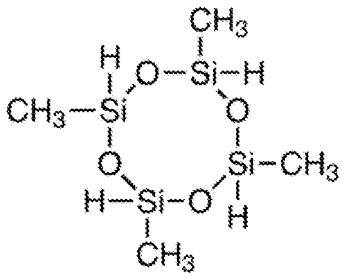
[0104] 式（２Ｂ）中のＲ[15]としては、炭素原子数１～１０のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0105] 式（２Ｂ）で表される環状シロキサン化合物としては、例えば、２，４，６－トリメチルシクロトリシロキサン、２，４，６，８，－テトラメチルシクロテトラシロキサン、２，４，６，８，１０－ペンタメチルシクロペンタシロキサン、２，４，６，８，１０，１２－ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、２，４，６，８，１０，１２，１４－ヘプタメチルシクロヘプタシ

ロキサンなどが挙げられる。

[0106] なお、２，４，６，８，－テトラメチルシクロテトラシロキサンは、以下の式で表される。

[化34]



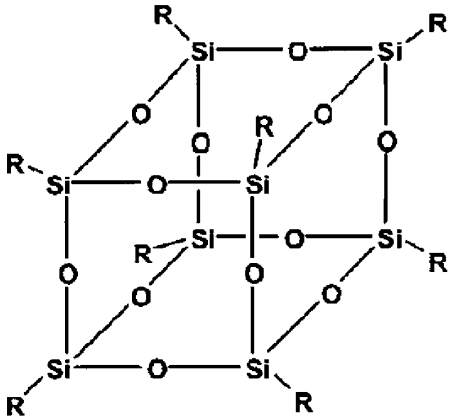
[0107] シルセスキオキサンとは、三官能性シランを加水分解することで得られるネットワーク型ポリマー又は多面体クラスターのことである。シルセスキオキサンとしては、ランダム構造、ラダー構造、かご型構造を有するものが知られている。

かご型構造としては、完全かご型構造、不完全かご型構造が挙げられる。

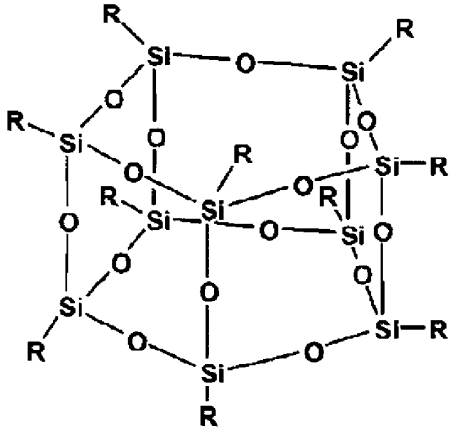
[0108] Ｓｉ－Ｈ基を有するシルセスキオキサンにおけるＳｉ－Ｈ基の数としては、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

[0109] Ｓｉ－Ｈ基を有するシルセスキオキサンとしては、例えば、下記式（ＳＱ１）～（ＳＱ７）で表されるかご型シルセスキオキサンが挙げられる。

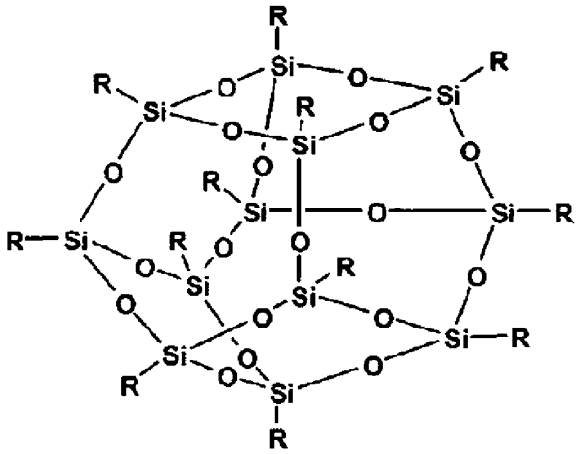
[化35]



(SQ1)

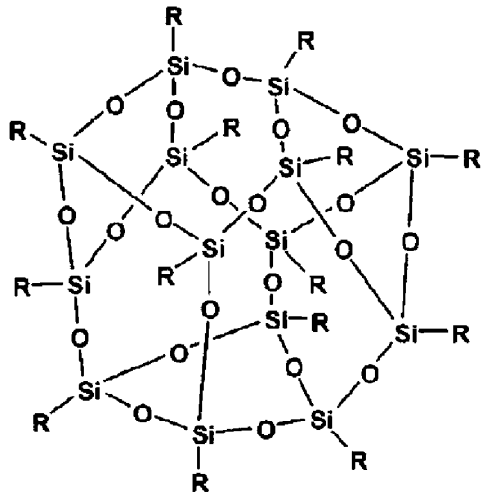


(SQ2)

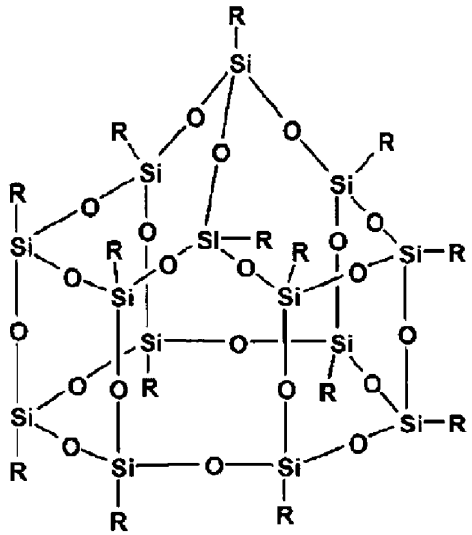


(SQ3)

[化36]

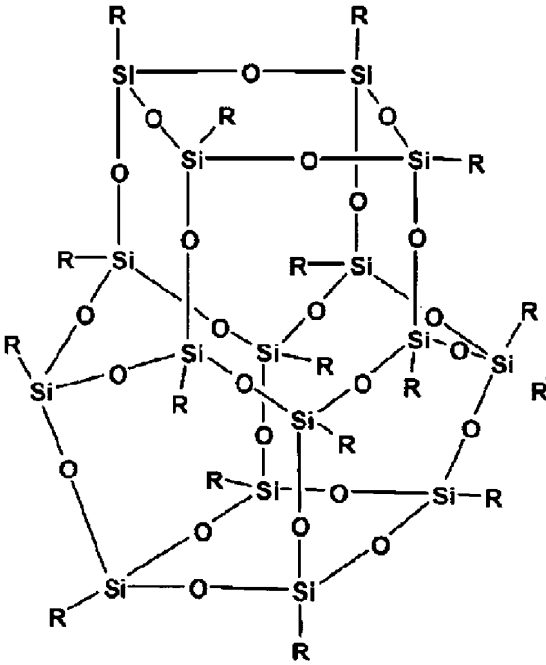


(SQ4)

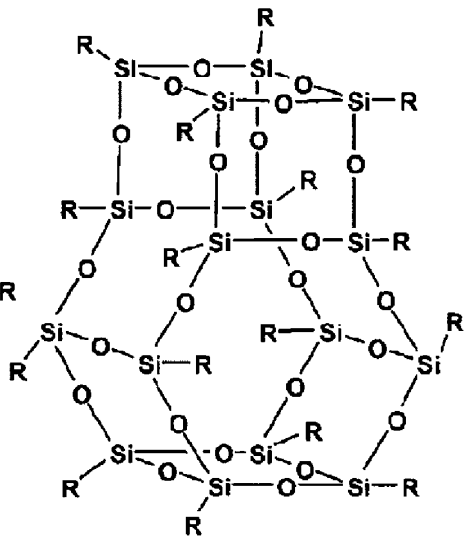


(SQ5)

[化37]



(SQ6)



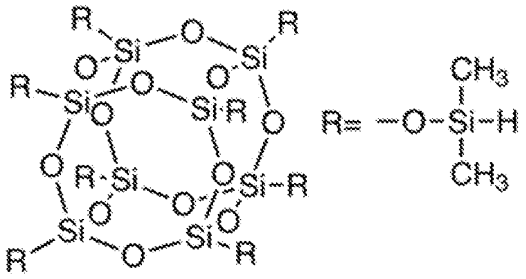
(SQ7)

［式（ＳＱ１）～（ＳＱ７）中、Ｒは、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、フェニル基、又は－Ｏ－Ｓｉ（Ｒ^{101}）（Ｒ^{102}）Ｈ（Ｒ^{101}及びＲ^{102}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６のアルキル基、又はフェニル基を表す。）を表す。

ただし、各式（ＳＱ１）～（ＳＱ７）は、少なくとも１つのＳｉ－Ｈ基を有する。］

[0110] Ｓｉ－Ｈ基を有するシルセスキオキサンとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化38]



[0111] Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物の分子量としては、特に制限されないが、例えば、１００～１５００が挙げられる。

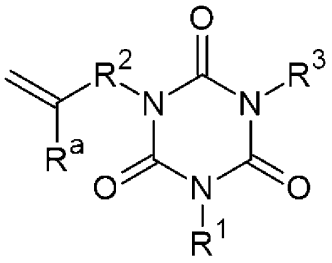
[0112] －炭素－炭素不飽和結合を有する化合物－

炭素－炭素不飽和結合を有する化合物は、ヒドロシリル化反応が可能な炭素－炭素不飽和結合を有する。ヒドロシリル化反応が可能な炭素－炭素不飽和結合としては、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合が挙げられる。

[0113] 炭素－炭素不飽和結合を有する化合物におけるヒドロシリル化反応が可能な炭素－炭素不飽和結合の数としては、特に制限されず、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

[0114] 炭素－炭素不飽和結合を有する化合物は、下記式（１Ａ）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化39]



(1A)

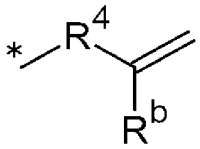
［式（１Ａ）中、Ｒ[1]は、水素原子、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基、又は酸により脱保護されるイミド基の保護基を表す。

Ｒ[2]は、炭素原子数１～６の２価の基を表す。

Ｒ[3]は、水素原子、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基、酸により脱保護されるイミド基の保護基又は下記式（１Ａ－１）で表される基を表す。

Ｒ[a]は、水素原子、又はメチル基を表す。］

[化40]



(1A-1)

［式（１Ａ－１）中、Ｒ[4]は、炭素原子数１～６の２価の基を表す。Ｒ[b]は、水素原子、又はメチル基を表す。＊は、結合手を表す。］

[0115] 式（１Ａ）中のＲ[1]及びＲ[3]におけるアルカリにより脱保護されるイミド基の保護基の具体例としては、式（１）中のＲ[1]におけるアルカリにより脱保護されるイミド基の保護基の具体例が挙げられる。

式（１Ａ）中のＲ[1]及びＲ[3]における酸により脱保護されるイミド基の保護基の具体例としては、式（１）中のＲ[1]における酸により脱保護されるイミド基の保護基の具体例が挙げられる。

[0116] 式（１Ａ）中のＲ[2]としては、例えば、前記式（Ｌ）で表される２価の基が挙げられる。

式（１Ａ）中のＲ[2]の具体例としては、例えば、式（１１）中のＲ[2]の説明

で挙げた具体例が挙げられる。

[0117] 式（１Ａ－１）中のＲ^{4}としては、例えば、前記式（Ｌ）で表される２価の基が挙げられる。

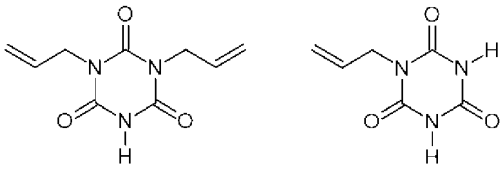
式（１Ａ－１）中のＲ^{4}の具体例としては、例えば、式（１１）中のＲ^{2}の説明で挙げた具体例が挙げられる。

[0118] 式（１Ａ）中のＲ^{2}としては、メチレン基が好ましい。

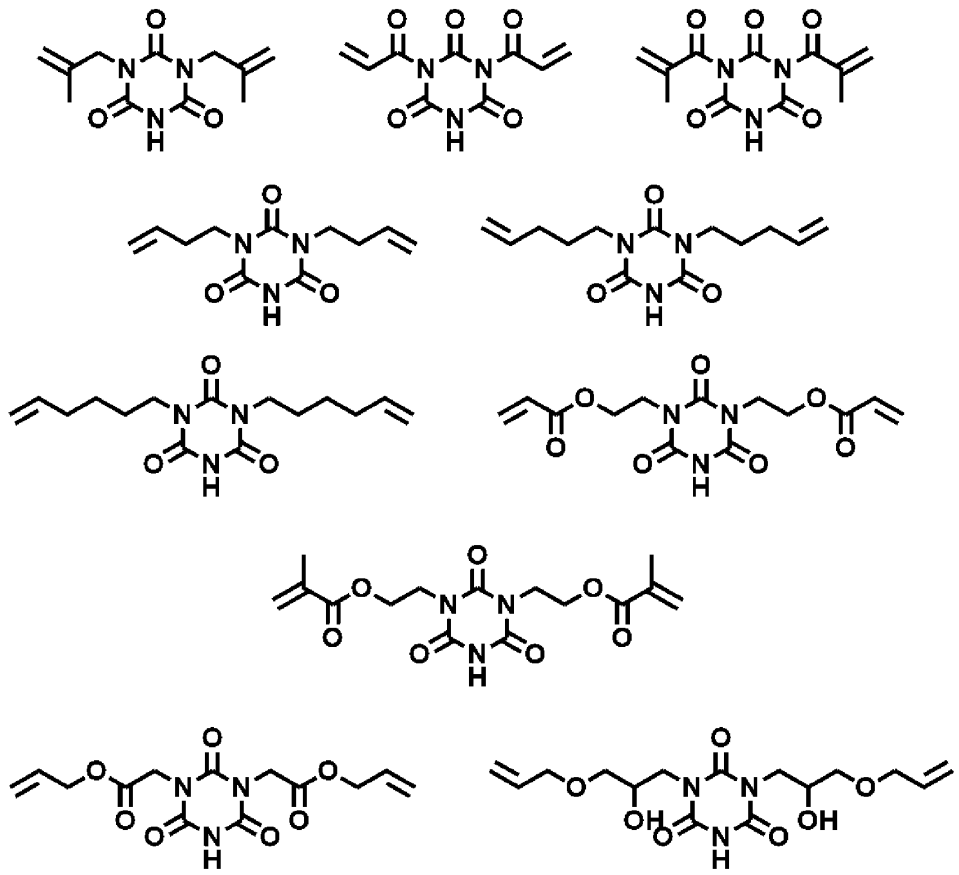
式（１Ａ）中のＲ^{3}が式（１Ａ－１）で表される基を表す場合、式（１Ａ－１）中のＲ^{4}としては、メチレン基が好ましい。

[0119] 式（１Ａ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化41]



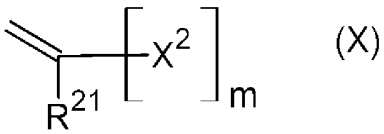
[化42]



[0120] ヒドロシリル化反応を利用してポリマー（Ｃ）を得る際、炭素－炭素不飽和結合を有する化合物は、式（１Ａ）で表される化合物に加えて、式（１Ａ）で表される化合物以外の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物を含んでいてもよい。

式（１Ａ）で表される化合物以外の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｘ）で表される化合物が挙げられる。

[化43]



(X)

［式（Ｘ）中、Ｒ^{21}は、水素原子、又はメチル基を表す。

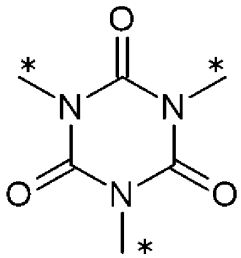
Ｘ^{2}は、ｍ価の有機基を表す。

ｍは、１～３の整数を表す。］

[0121] 式（Ｘ）中のＸ^{2}の分子量としては、特に制限されず、例えば、１００～５００が挙げられる。

[0122] 式（Ｘ）中のＸ^{2}は、例えば、以下のイソシアヌル酸構造を有さない。

[化44]



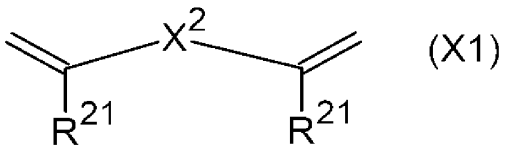
［式中、＊は、結合手を表す。］

[0123] 式（Ｘ）で表される化合物は、ポリマー（Ｃ）の耐熱性の観点から、エステル結合を有さないことが好ましい。

[0124] 式（Ｘ）中のＸ^{2}は、芳香族環を有することが好ましい。芳香族環としては、芳香族炭化水素環であってもよいし、芳香族複素環であってもよい。

[0125] 式（Ｘ）で表される化合物としては、例えば、下記式（Ｘ１）で表される化合物が挙げられる。

[化45]



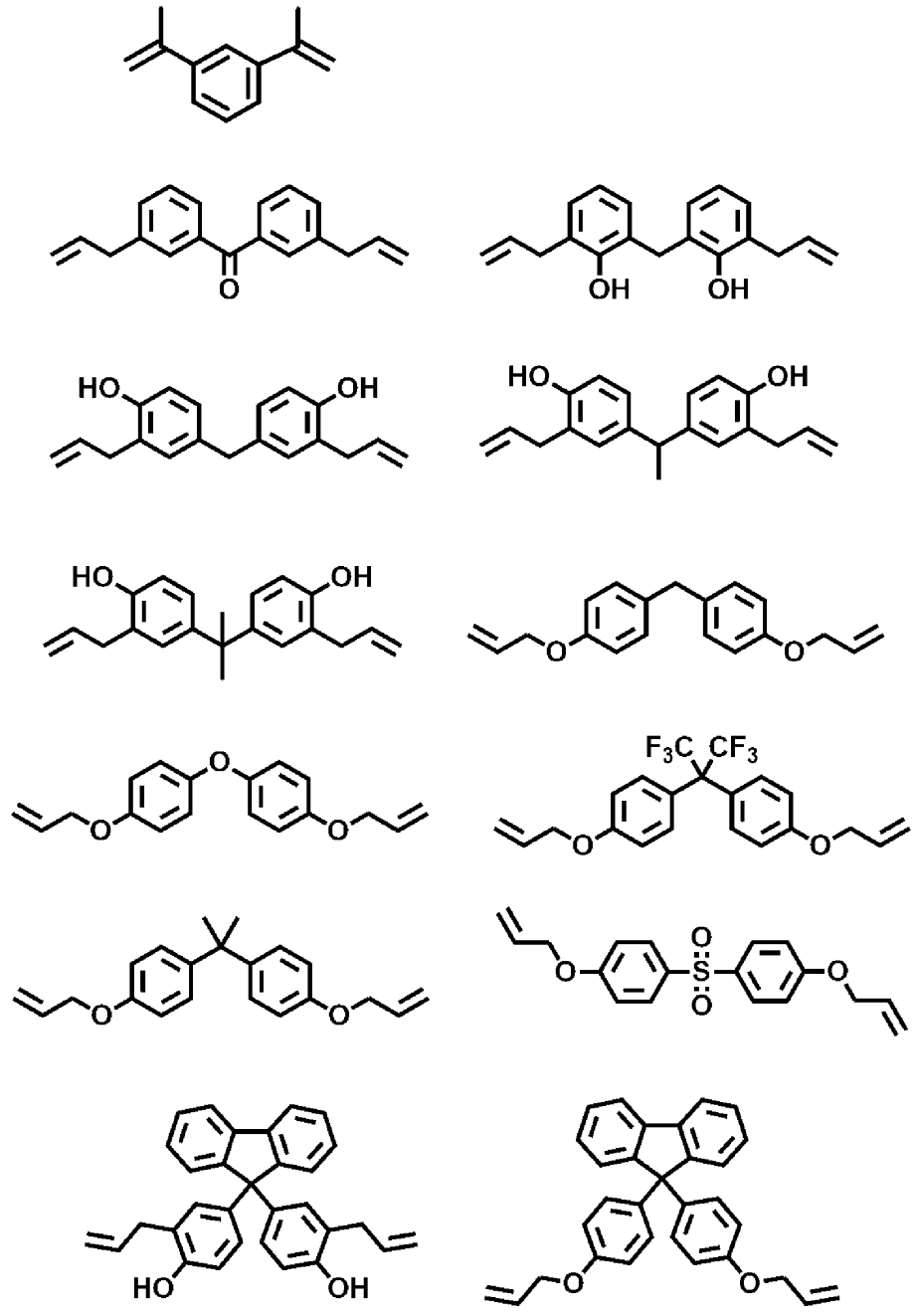
(X1)

［式（Ｘ１）中、Ｒ^{21}は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基を表す。

Ｘ^{2}は、芳香族環を有する２価の有機基を表す。］

[0126] 式（Ｘ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

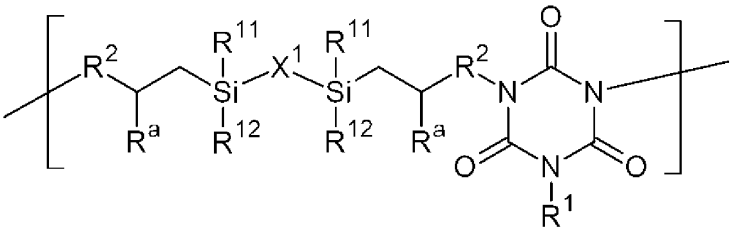
[化46]



[0127] ポリマー（C）は、例えば、下記式（Y）で表される単位構造を有する。式（Y）で表される単位構造を有するポリマーは、例えば、式（２Ａ）で

表される化合物を含むＳｉ－Ｈ基を有する化合物と、式（１Ａ）で表される化合物を含む炭素－炭素不飽和結合を有する化合物とのヒドロシリル化反応により得られる。

[化47]



(Y)

［式（Ｙ）中、Ｒ[1]は、水素原子、アルカリにより脱保護されるイミド基の保護基、又は酸により脱保護されるイミド基の保護基を表す。

Ｒ[2]は、炭素原子数１～６の２価の基を表す。

Ｒ[11]及びＲ[12]は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１０の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいフェノキシ基を表す。

Ｒ[a]は、水素原子、又はメチル基を表す。］

[0128] 式（Ｙ）中のＲ[1]は、式（１）及び式（１１）中のＲ[1]と同義である。

式（Ｙ）中のＲ[2]は、式（１１）中のＲ[2]と同義である。

式（Ｙ）中のＲ[11]、Ｒ[12]、及びＸ[1]は、それぞれ、式（２）及び式（２Ａ）中のＲ[11]、及びＲ[12]、並びに式（２Ａ）中のＸ[1]と同義である。

[0129] ポリマー（Ｃ）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。

[0130] ポリマー（Ｃ）としては、国際公開第２０２４／１１７２３５パンフレット［国際出願（ＰＣＴ／ＪＰ２０２３／４２９９１）］に記載のポリマーであってもよい。

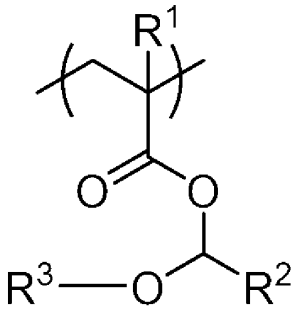
この出願の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれる

ものである。

[0131] ＜＜＜ポリマー（Ｄ）＞＞＞

ポリマー（Ｄ）は、下記式（１）で表される構造単位を含むポリマーである。

[化48]



(1)

［式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基を表し、Ｒ[2]は、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表し、Ｒ[3]は、置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、Ｒ[2]及びＲ[3]は、Ｒ[2]及びＲ[3]の間の炭素原子及び酸素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、該環は、前記酸素原子以外にヘテロ原子を含んでいてもよい。］

[0132] Ｒ[1]における炭素原子数１～３のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

Ｒ[2]における炭素原子数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

Ｒ[3]における置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、芳香族基などが挙げられる。芳香族基としては、例えば、芳香族炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

Ｒ[3]における置換されていてもよい芳香族炭化水素基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１

～６のアルコキシ基などが挙げられる。

本発明において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0133] R^2及びR^3は、R^2及びR^3の間の炭素原子及び酸素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、該環は、前記酸素原子以外にヘテロ原子を含んでいてもよい。

当該環としては、例えば、４員環～７員環が挙げられる。

そのような環としては、例えば、環状エーテル、ラクトン環、環状カーボネートなどが挙げられる。

環が含んで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。

[0134] R^1としては、水素原子、メチル基が好ましい。

R^2としては、メチル基、エチル基が好ましい。

R^3としては、炭素原子数１～６のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～４のアルキル基がより好ましい。

[0135] 式（１）が有するアセタール構造は、カルボキシ基の保護基として作用し、ポリマー（Ｄ）に溶剤への溶解性を付与しつつ、異物除去用コーティング膜形成組成物の塗布性を向上させると、本発明者らは考えている。

一方で、異物除去用コーティング膜形成組成物からコーティング膜を形成する過程においてアセタール構造が脱離（例えば、熱又は触媒により脱離）することで、カルボキシ基を生じる。生成したカルボキシ基は、互いに反応することで、又は架橋剤の存在下においては架橋剤と反応することで、コーティング膜に耐溶剤性を付与する。更に、生成したカルボキシ基は、コーティング膜が除去液によって除去されることを容易にする。

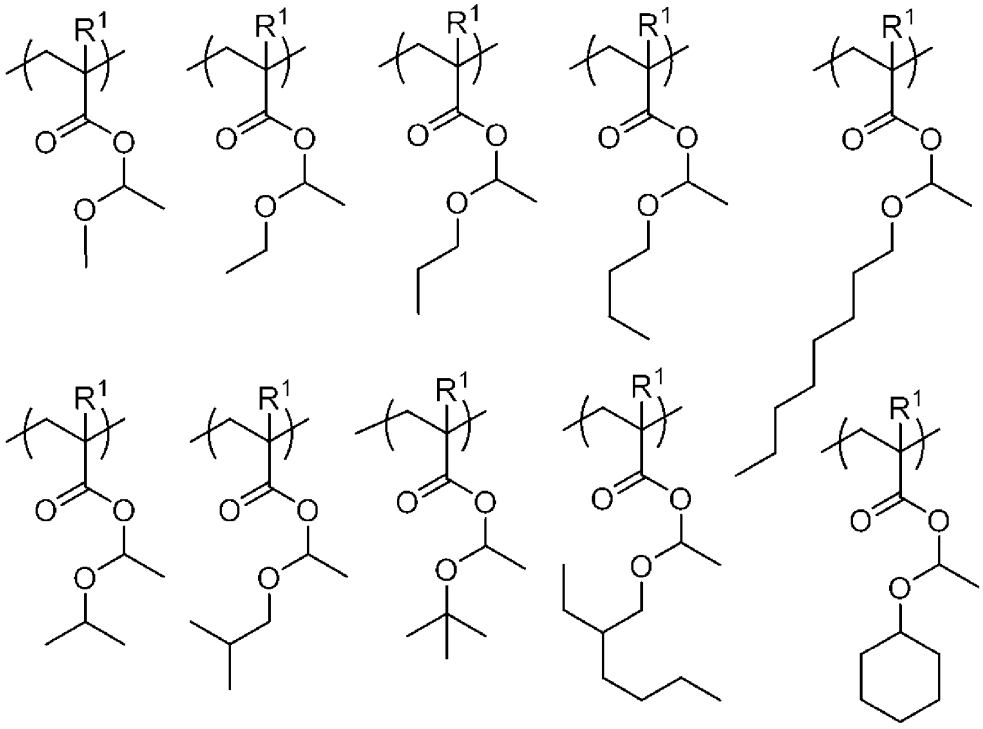
そのため、異物除去用コーティング膜形成組成物から得られるコーティング膜は、良好な耐溶剤性を示す。加えて、異物除去用コーティング膜形成組成物から得られるコーティング膜は、除去液によって除去可能となる。

そのため、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物は、基板上に異

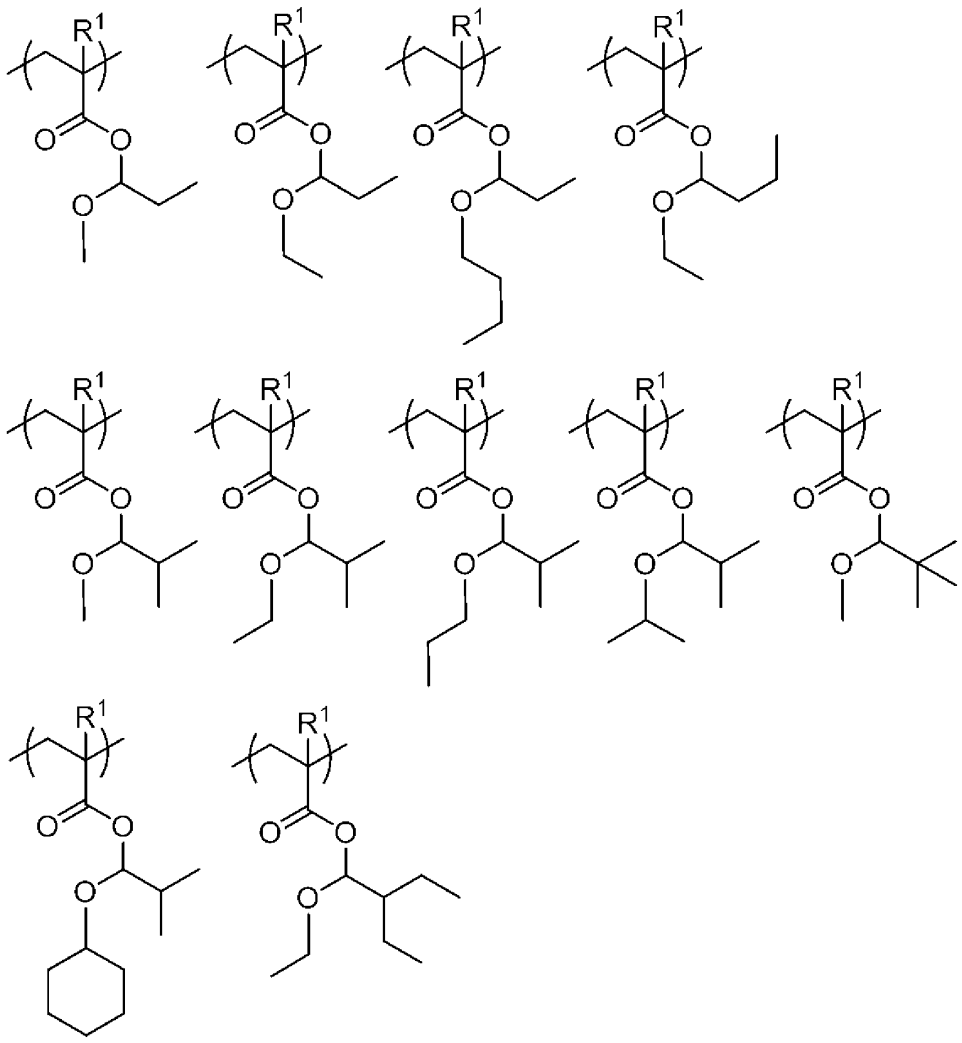
物が残ることを簡便な方法で防ぐことができる組成物であり、かつ良好な耐溶剤性及び易除去性を有するコーティング膜が得られる組成物である。

[0136] 式（１）で表される構造単位としては、例えば、以下の構造単位が挙げられる。下記構造単位中、Ｒ[1]は、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基を表し、好ましくは、水素原子又はメチル基を表す。

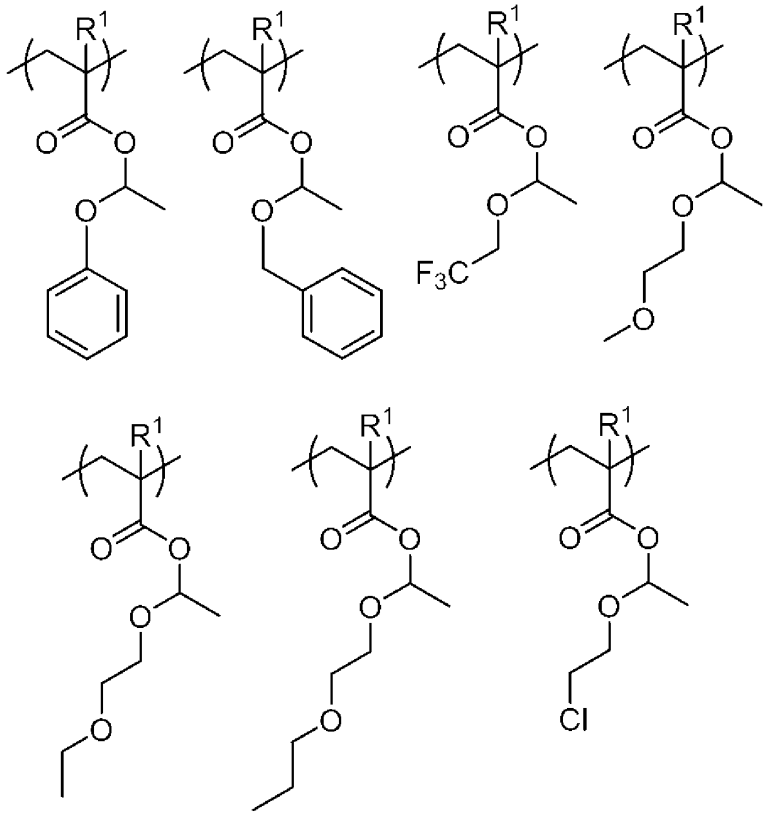
[化49]



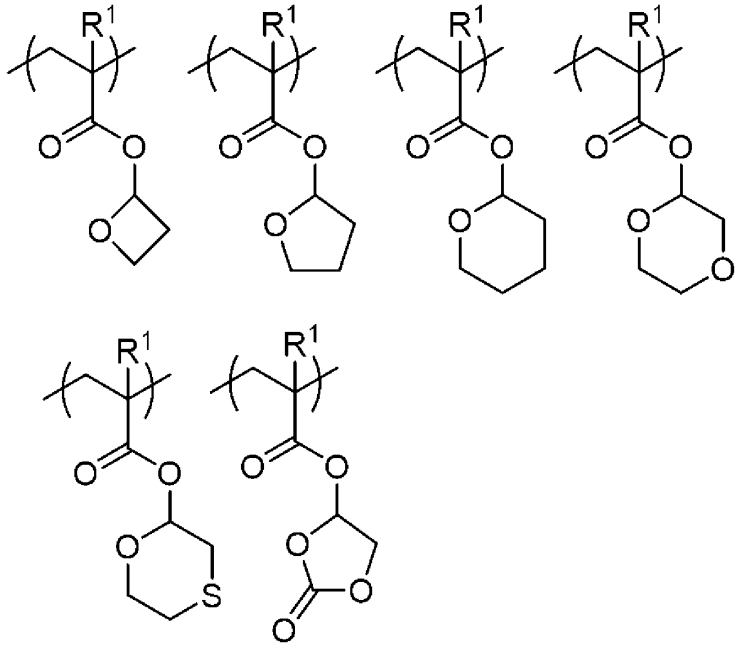
[化50]



[化51]

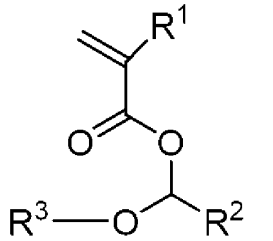


[化52]



[0137] 式（１）で表される構造単位は、例えば、下記式（１Ａ）で表される化合物に由来する。

[化53]



(1A)

［式（１Ａ）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ、式（１）中のR^1、R^2、及びR^3と同義である。］

[0138] ポリマー（Ｄ）は、式（１）で表される構造単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

そのような構造単位としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、又はスチレン化合物に由来する構造単位が挙げられる。

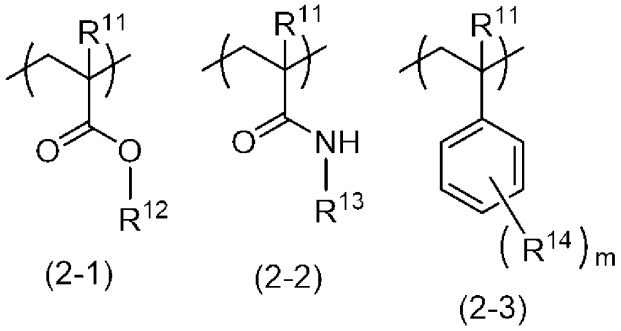
なお、本発明において、（メタ）アクリル酸エステル化合物は、アクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物を意味する。（メタ）アクリルアミド化合物についても同様である。

[0139] （メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構造単位としては、例えば、下記式（２－１）で表される構造単位が挙げられる。

（メタ）アクリルアミド化合物に由来する構造単位としては、例えば、下記式（２－２）で表される構造単位が挙げられる。

スチレン化合物に由来する構造単位としては、例えば、下記式（２－３）で表される構造単位が挙げられる。

[化54]



[式（２－１）～式（２－３）中、R^{11}は、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基を表し、R^{12}は、炭素原子数１～２０の１価の基を表す。R^{13}は、水素原子又は炭素原子数１～２０の１価の基を表す。R^{14}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、又は炭素原子数１～１０の１価の基を表す。ｍは、０～５の整数を表す。]

[0140] R^{12}及びR^{13}における炭素原子数は、１～２０であってもよいし、１～１０であってもよい。

R^{12}及びR^{13}における炭素原子数１～２０の１価の基は、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、窒素原子などが挙げられる。

R^{12}及びR^{13}における炭素原子数１～２０の１価の基は、芳香族環を有し

ていてもよい。芳香族環としては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

Ｒ[12]及びＲ[13]における炭素原子数１～２０の１価の基は、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、エポキシ基などを有していてもよい。

Ｒ[12]及びＲ[13]における炭素原子数１～２０の１価としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよい芳香族基などが挙げられる。

置換されていてもよいアルキル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、エポキシ基、置換されていてもよい芳香族基などが挙げられる。

置換されていてもよい芳香族基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、エポキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルコキシ基などが挙げられる。

炭素原子数１～６のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。

炭素原子数１～６のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

[0141] Ｒ[14]における炭素原子数１～１０の１価の基は、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、窒素原子などが挙げられる。

Ｒ[14]における炭素原子数１～１０の１価の基は、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、エポキシ基などを有していてもよい。

Ｒ[14]における炭素原子数１～１０の１価の基としては、例えば、ハロゲン

原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルコキシ基などが挙げられる。

炭素原子数１～６のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。

炭素原子数１～６のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

[0142] アクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、ｉ－プロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、４－ヒドロキシフェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、２，２，２－トリクロロエチルアクリレート、２－ブロモエチルアクリレート、２－メ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、２－メチル－２－アダマンチルアクリレート、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0143] メタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、ｉ－プロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、４－ヒドロキシフェニルアクリレート、アントリルメチルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、２，２，２－トリクロロエチルメタクリレート、２－ブロモエチルメタクリレート、２－メ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、２－メチル－２－アダマンチルメタクリレート、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、２－フェニルエチルメタクリレート、ブロモフェニルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0144] アクリルアミド化合物の具体例としては、アクリルアミド、Ｎ－メチルア

クリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－アントリルアクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0145] メタクリルアミド化合物の具体例としては、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ－アントリルメタアクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0146] スチレン化合物の具体例としては、スチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0147] ポリマー（Ｄ）は、更に、その他の構造単位を有していてもよい。そのような構造単位を誘導するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0148] ビニル化合物の具体例としては、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、２－クロロエチルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0149] マレイミド化合物としては、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0150] ポリマー（Ｄ）の全構造単位に対する式（１）で表される構造単位のモル割合の下限値としては、特に限定されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、式（１）で表される構造単位のモル割合は、２０モル％以上が好ま

しく、４５モル％以上がより好ましく、６５モル以上が特に好ましい。

ポリマー（Ｄ）の全構造単位に対する式（１）で表される構造単位のモル割合の上限値としては、特に限定されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、式（１）で表される構造単位のモル割合は、１００モル％以下が好ましく、９５モル％以下がより好ましく、９０モル％以下が特に好ましい。

[0151] ポリマー（Ｄ）の全構造単位に対する、（メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構造単位、（メタ）アクリルアミド化合物に由来する構造単位、及びスチレン化合物に由来する構造単位の合計（以下「合計構造単位（２）」と称することがある）のモル割合の下限値としては、特に限定されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、合計構造単位（２）のモル割合は、０モル％超が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。

ポリマーの全構造単位に対する合計構造単位（２）のモル割合の上限値としては、特に限定されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、合計構造単位（２）のモル割合は、６０モル％以下が好ましく、４５モル％以下がより好ましい。

[0152] ポリマー（Ｄ）の全構造単位に対する、式（１）で表される構造単位と合計構造単位（２）との合計のモル割合としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、８０モル％～１００モル％が好ましく、９０モル％～１００モル％がより好ましい。

[0153] ポリマー（Ｄ）はホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。ポリマーがコポリマーである場合、ポリマーは、ランダムコポリマーであってもよいし、ブロックコポリマーであってもよい。

[0154] ポリマー（Ｄ）の製造方法としては、特に限定されない。

ポリマー（Ｄ）は、モノマーを慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、または乳化重合により、重合させることにより製造することができる。溶液重合が特に好ましく、その場合には、例えば、重合開始剤を使用してモノマーを重合することができる。

重合開始剤としては、有機過酸化物、ジアゾ系化合物を使用することがで

きる。

[0155] ポリマー（Ｄ）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、５，０００～７５，０００が好ましく、１０，０００～５０，０００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。

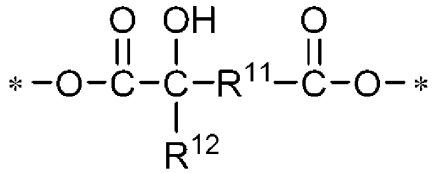
[0156] ポリマー（Ｄ）としては、特願２０２４－３８４０及び国際出願ＰＣＴ／ＪＰ２０２５／２５８に記載のポリマーであってもよい。

この出願の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0157] ＜＜＜ポリマー（Ｅ）＞＞＞

ポリマー（Ｅ）は、下記式（Ａ）で表される部分構造を有する。

[化55]



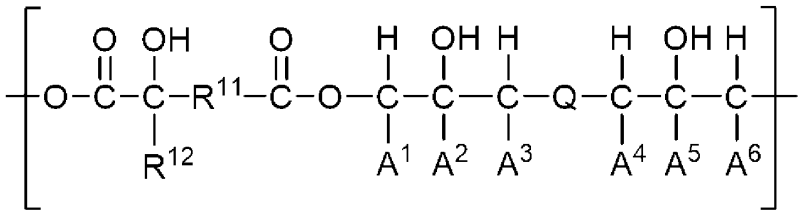
（Ａ）

［式（Ａ）中、R^{11}は、単結合、又は炭素原子数１～４の２価の基を表す。R^{12}は、水素原子、ヒドロキシ基、又はメチル基を表す。＊は、結合手を表す。］

[0158] ポリマー（Ｅ）が、式（Ａ）で表される部分構造を有することにより、異物除去用コーティング膜形成組成物から得られるコーティング膜に耐溶剤性及び易除去性が付与される。

[0159] ポリマー（Ｅ）は、下記式（Ａ－１）で表される構造単位を有することが好ましい。なお、例えば、式（Ａ）で表される部分構造は、下記式（Ａ－１）で表される構造単位の一部である。

[化56]



(A-1)

（式（Ａ－１）中、Ａ[1]、Ａ[2]、Ａ[3]、Ａ[4]、Ａ[5]及びＡ[6]は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Ｑは、２価の有機基を表す。Ｒ[11]は、単結合、又は炭素原子数１～４の２価の基を表す。Ｒ[12]は、水素原子、ヒドロキシ基、又はメチル基を表す。）

[0160] ＜＜Ｒ[11]＞＞

式（Ａ）及び式（Ａ－１）中、Ｒ[11]は、単結合、又は炭素原子数１～４の２価の基を表す。

Ｒ[11]が有する炭素原子の数は、１～４であり、１～３であってもよいし、１又は２であってもよいし、１であってもよい。

Ｒ[11]としては、例えば、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～４の２価の炭化水素基が挙げられる。

Ｒ[11]がヒドロキシ基を有する場合、Ｒ[11]が有するヒドロキシ基の数は、例えば、Ｒ[11]が有する炭素原子の数以下である。

Ｒ[11]としては、本発明の効果を好適に得る観点から、炭素原子数１～４の２価の基を表し、２価の基が、ヒドロキシ基を有することが好ましい。

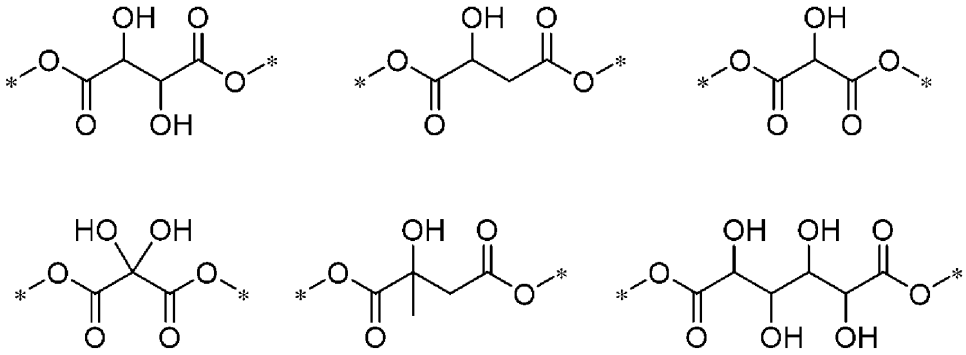
Ｒ[11]としては、本発明の効果を好適に得る観点から、より好ましくは、－ＣＨ（ＯＨ）－を表す。

[0161] ＜＜Ｒ[12]＞＞

式（Ａ）及び式（Ａ－１）中、Ｒ[12]は、水素原子、ヒドロキシ基、又はメチル基を表し、好ましくは水素原子、又はヒドロキシ基を表す。

[0162] 式（Ａ）で表される部分構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる。

[化57]



＊は結合手を表す。

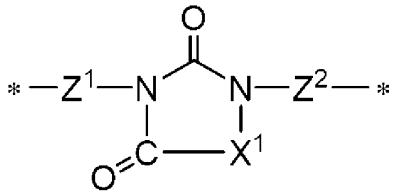
[0163] ＜＜Ｑ＞＞

式（Ａ－１）中、Ｑは、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、特に制限されないが、ヘテロ原子を有する２価の有機基が好ましく、窒素原子及び酸素原子を有する２価の有機基がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。

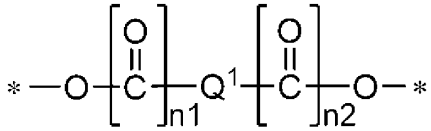
２価の有機基の炭素原子数としては、特に制限されないが、炭素原子数３～３０が好ましく、炭素原子数３～２０がより好ましい。

[0164] Ｑとしては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式（Ａ－１１）及び式（Ａ－１２）のいずれかで表されることが好ましい。

[化58]



(A-11)



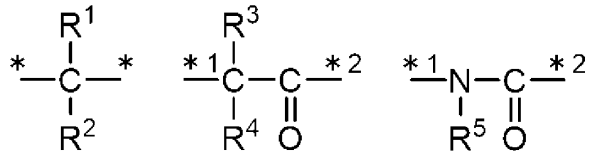
(A-12)

（式（Ａ－１１）中、X^1は、下記式（Ａ－１１－１）、下記式（Ａ－１１－２）又は下記式（Ａ－１１－３）で表される２価の基を表す。Z^1及びZ^2は

、それぞれ独立して、単結合又は下記式（Ａ－１１－４）で表される２価の基を表す。＊は、結合手を表す。

式（Ａ－１２）中、Q^1は、芳香族炭化水素環又は脂肪族炭化水素環を有する２価の基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。）

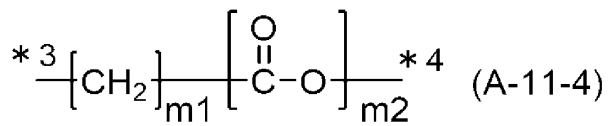
[化59]



(A-11-1)　(A-11-2)　(A-11-3)

（式（Ａ－１１－１）～（Ａ－１１－３）中、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数２～１０のアルケニル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数２～１０のアルキニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、該フェニル基は、炭素原子数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数１～６のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも１つの１価の基で置換されていてもよい。R^1とR^2は、互いに結合して炭素原子数３～６の環を形成していてもよい。R^3とR^4は、互いに結合して炭素原子数３～６の環を形成していてもよい。＊は結合手を表す。＊１は炭素原子に結合する結合手を表す。＊２は窒素原子に結合する結合手を表す。）

[化60]



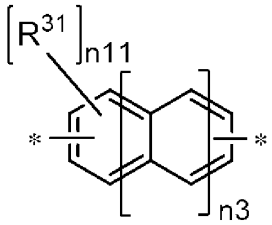
(A-11-4)

（式（Ａ－１１－４）中、ｍ１は１～４の整数であり、ｍ２は０又は１である。＊３は窒素原子に結合する結合手を表す。＊４は炭素原子に結合する結

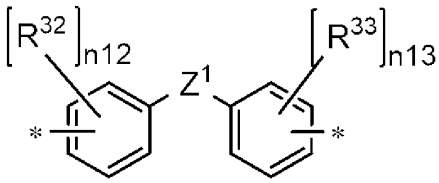
合手を表す。）

[0165] 式（Ａ－１２）中のＱ[1]は、下記式（Ａ－１２－１）～式（Ａ－１２－４）のいずれかで表されることが好ましい。

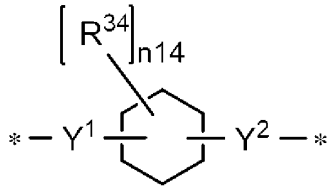
[化61]



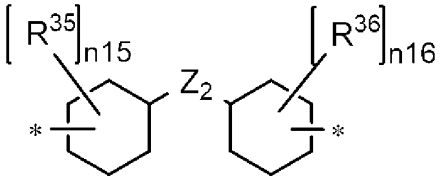
(A-12-1)



(A-12-2)



(A-12-3)



(A-12-4)

（式（Ａ－１２－１）～（Ａ－１２－４）中、Ｒ[31]～Ｒ[36]は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数２～６のアルケニル基、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、又は炭素原子数７～１３のアラルキル基を表す。＊は、結合手を表す。

式（Ａ－１２－１）中、ｎ３は０又は１を表す。ｎ３が０のとき、ｎ１１

は０～４の整数を表す。ｎ３が１のとき、ｎ１１は０～６の整数を表す。R^{31}が２以上のとき、２以上のR^{31}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

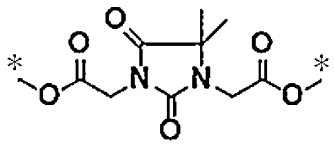
式（Ａ－１２－２）中、Z^{1}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ１２及びｎ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{32}が２以上のとき、２以上のR^{32}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{33}が２以上のとき、２以上のR^{33}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

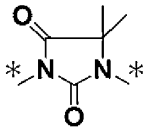
式（Ａ－１２－３）中、Y^{1}及びY^{2}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ１４は０～４の整数を表す。R^{34}が２以上のとき、２以上のR^{34}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

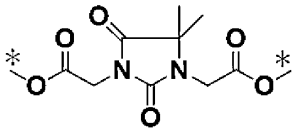
式（Ａ－１２－４）中、Z^{2}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ１５及びｎ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{35}が２以上のとき、２以上のR^{35}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{36}が２以上のとき、２以上のR^{36}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

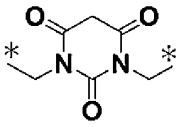
[0166] 式（Ａ－１１）中のＱとしては、例えば、下記構造が挙げられる。

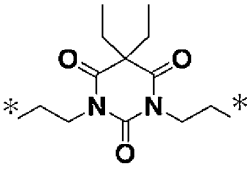
[化62]

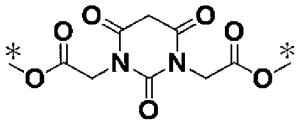


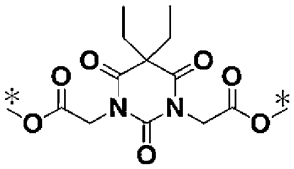




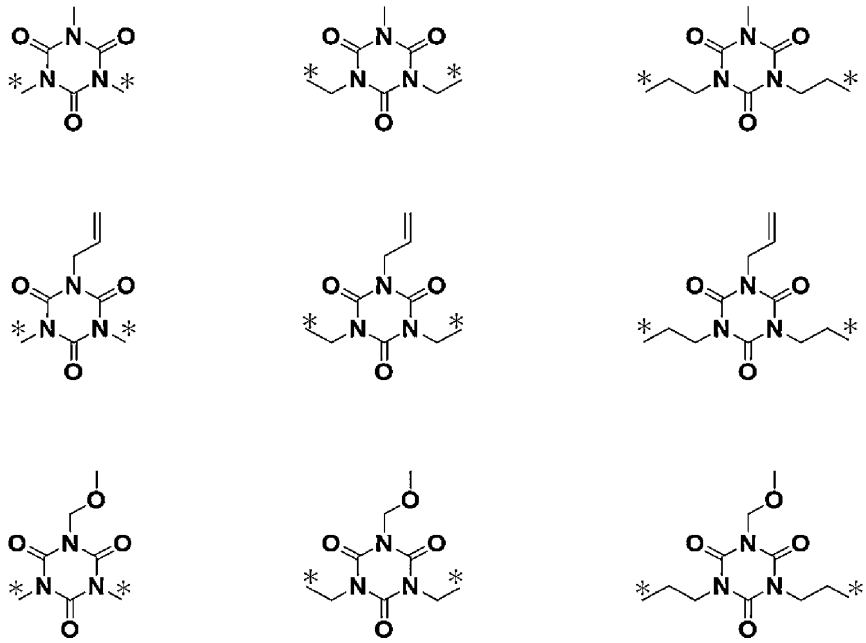




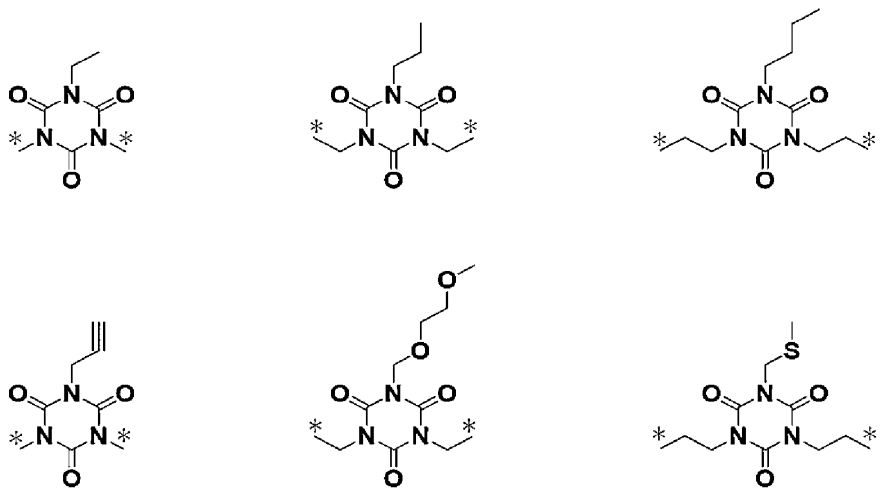




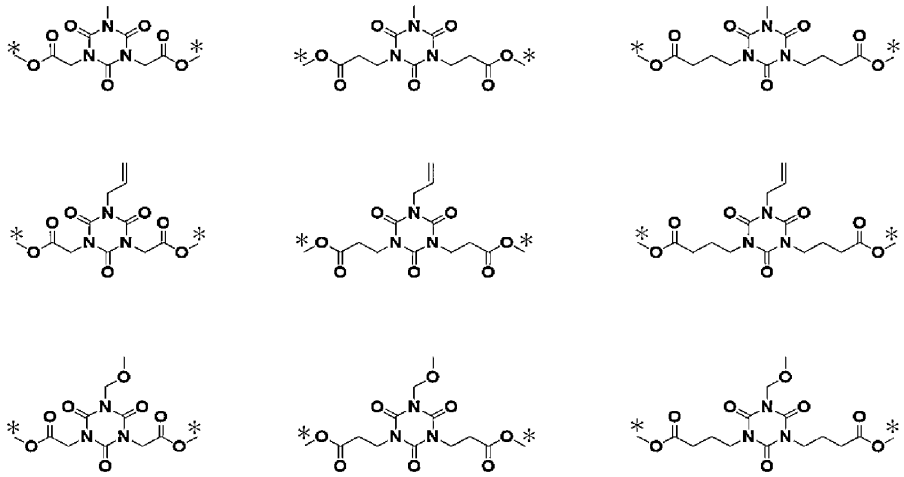
[化63]



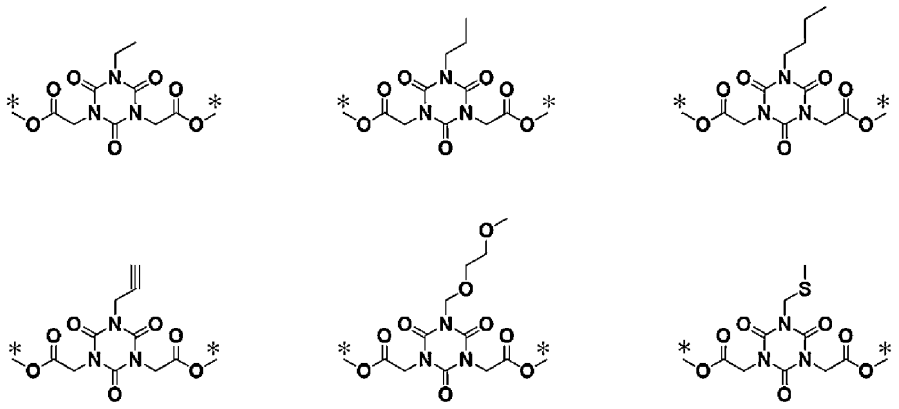
[化64]



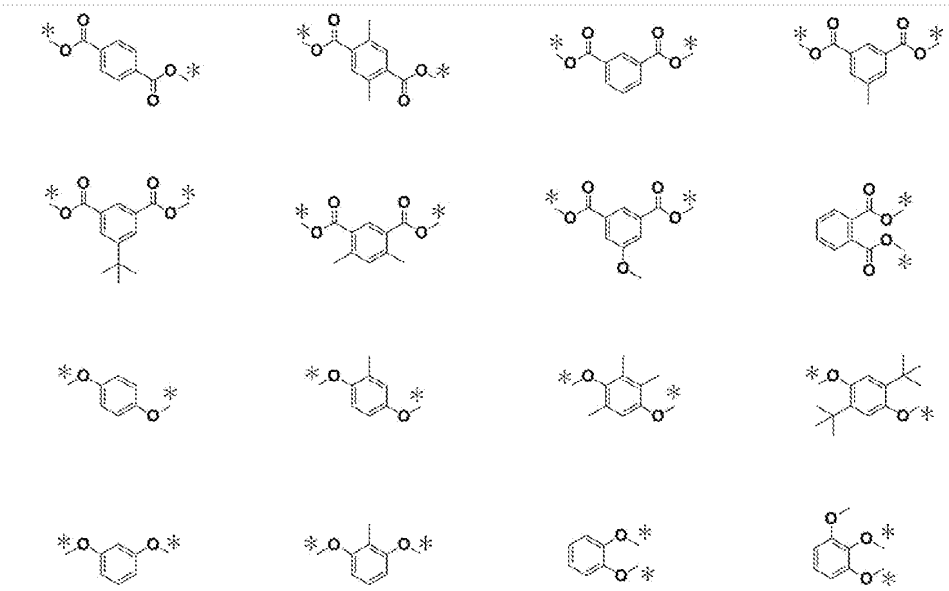
[化65]



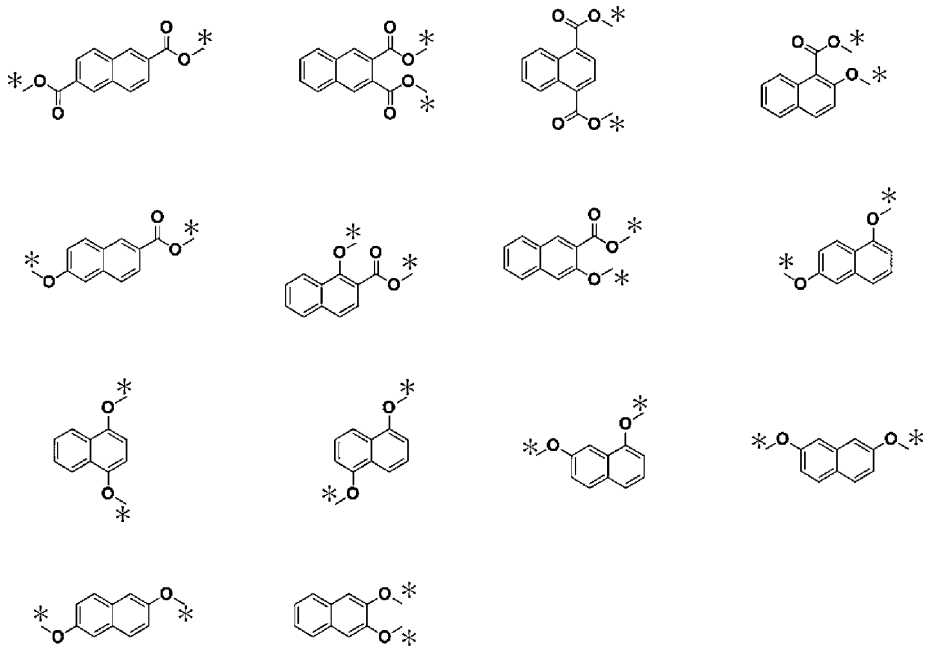
[化66]



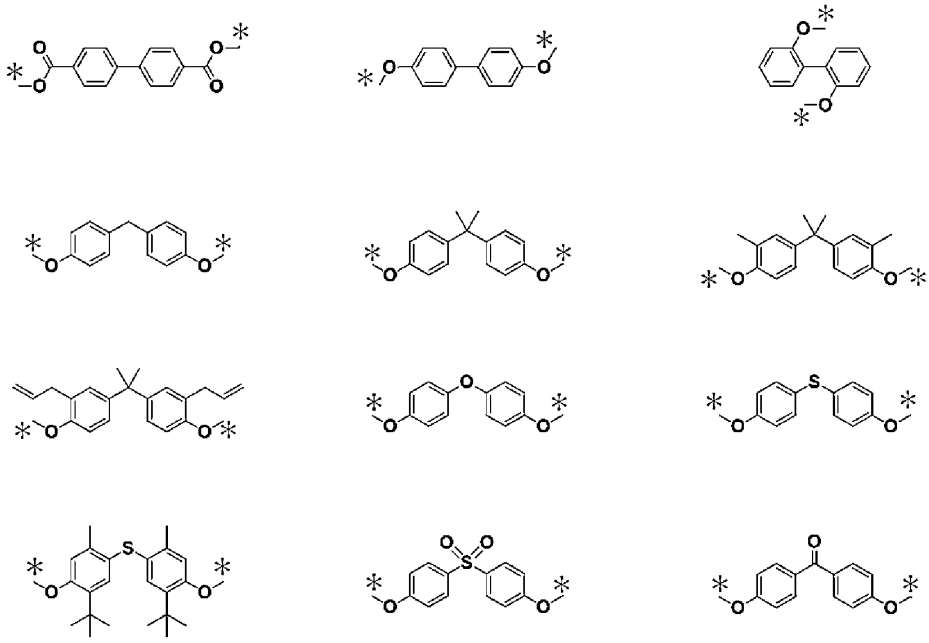
[化67]



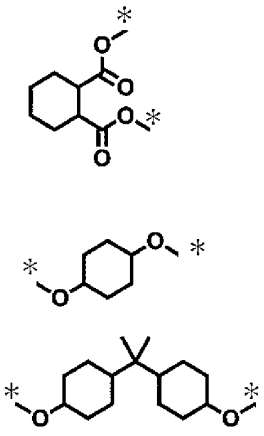
[化68]



[化69]



[化70]



＊は、結合手を表す。

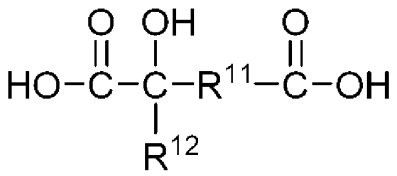
[0167] ポリマー（Ｅ）が式（Ａ－１）で表される構造単位を有する場合、ポリマーにおける式（Ａ－１）で表される構造単位の質量割合としては、特に制限されないが、特に制限されないが、５０質量％～１００質量％が好ましく、

７５質量％～１００質量％がより好ましく、９０質量％～１００質量％が特に好ましい。

[0168] ポリマー（Ｅ）の製造方法としては、特に制限されないが、例えば、下記式（Ａ１）で表されるジカルボン酸と、下記式（Ａ２）で表されるジエポキシ化合物とを反応させる方法が挙げられる。この場合、式（Ａ－１）で表される構造単位を有するポリマーが得られる。

[0169] エポキシ基を活性化させる触媒とは、例えば、テトラブチルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドのような第４級ホスホニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドのような第４級アンモニウム塩である。触媒の使用量としては、反応に使用するポリマー原料の全質量に対して０．１～１０質量％の範囲から適量を選択して用いることができる。重合反応させる温度及び時間は、例えば、８０～１６０℃、２～５０時間の範囲から、最適な条件を選択することができる。

[0170] [化71]



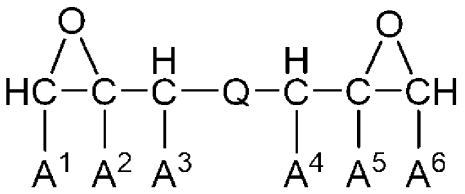
（A1）

（式（Ａ１）中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ、式（Ａ－１）中のR^{11}及びR^{12}と、同義である。）

[0171] 式（Ａ１）で表されるジカルボン酸としては、例えば、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、シトラマル酸、ジオキシマロン酸、ムチン酸などが挙げられる。

[0172]

[化72]



（A2）

（式（Ａ２）中、Ａ[1]、Ａ[2]、Ａ[3]、Ａ[4]、Ａ[5]、Ａ[6]及びＱは、それぞれ、式（Ａ－１）中のＡ[1]、Ａ[2]、Ａ[3]、Ａ[4]、Ａ[5]、Ａ[6]及びＱと同義である。）

[0173] ポリマー（Ｅ）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、７００～１５，０００が好ましく、９００～１０，０００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。

[0174] ポリマー（Ｅ）としては、特願２０２４－３８０８及び国際出願ＰＣＴ／ＪＰ２０２５／２７３に記載のポリマーであってもよい。

この出願の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0175] ＜＜＜ポリマー（Ｆ）＞＞＞

ポリマー（Ｆ）は、セルロース及びその誘導体である。

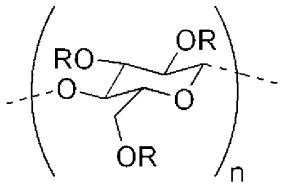
セルロースとは、Ｄ－グルコースがβ－１，４グルコシド結合によって結合した多糖である。

セルロース及びその誘導体としては、例えば、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

これらの中でも、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましい。

[0176] ヒドロキシプロピルセルロースの構造例を以下に示す。

[化73]



R = H or $CH_2CH(OH)CH_3$

[0177] ＜＜＜ポリマー（Ｇ）＞＞＞

ポリマー（Ｇ）は、シクロデキストリン及びその誘導体である。

シクロデキストリンとは、Ｄ－グルコースがα－１，４グルコシド結合によって結合し環状構造をとった環状オリゴ糖であり、例えば６個～１２個のグルコース単位を含むシクロデキストリンが挙げられる。

シクロデキストリンとしては、具体的には６個のＤ－グルコースが環状になったα－シクロデキストリン、７個のＤ－グルコースが環状になったβ－シクロデキストリン、８個のＤ－グルコースが環状になったγ－シクロデキストリン、これらのシクロデキストリンの誘導体、シクロデキストリン構造を部分的または一部に配するポリマー等が挙げられる。

[0178] シクロデキストリンの誘導体としては、上記シクロデキストリンにおけるグルコースの２，３，６位の水酸基の一部または全てを他の官能基で置換した化合物であり、アルキル誘導体、ヒドロキシアルキル誘導体、アルコキシ誘導体、スルホアルキルエーテル誘導体または糖結合誘導体等が挙げられる。

シクロデキストリンの誘導体としては、具体的には、ヒドロキシメチルシクロデキストリン、ヒドロキシエチルシクロデキストリン、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン、ヒドロキシブチルシクロデキストリン、ジメチルシクロデキストリン、トリメチルシクロデキストリン、ジエチルシクロデキストリン、トリエチルシクロデキストリン、カルボキシメチルシクロデキストリン、グルコシルシクロデキストリン、マルトシルシクロデキストリン、ジマルトシルシクロデキストリン、モノクロロトリアジニルシクロデキスト

リン、シクロデキストリンエピクロルヒドリンポリマー等が挙げられる。

[0179] より具体的な化合物としては、例えば、糖結合誘導体、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン、スルホアルキルエーテル誘導体、アルコキシ化シクロデキストリンなどが挙げられる。

糖結合誘導体としては、例えば、グルコシル－α－シクロデキストリン、グルコシル－β－シクロデキストリン、グルコシル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

アルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、２，６－ジ－Ｏ－メチル－α－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－α－シクロデキストリン、２，６－ジ－Ｏ－メチル－β－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－β－シクロデキストリン、２，６－ジ－Ｏ－メチル－γ－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

ヒドロキシアルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル－α－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、３－ヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、２－ヒドロキシエチル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシエチル－γ－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリン、３－ヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

カルボキシアルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、Ｏ－カルボキシメチル－α－シクロデキストリン、Ｏ－カルボキシメチル－β－シクロデキストリン、Ｏ－カルボキシメチル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

スルホアルキルエーテル誘導体としては、例えば、スルホブチルエーテル

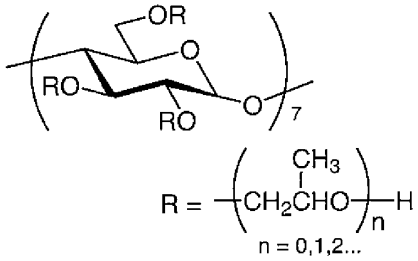
－α－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－β－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

アルコキシ化シクロデキストリンとしては、例えば、メトキシシクロデキストリン、エトキシシクロデキストリンなどが挙げられる。

[0180] これらの中でも、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリンが好ましく、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリンがより好ましい。

[0181] ２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリンの構造例を以下に示す。

[化74]



[0182] ＜＜＜ポリマー（Ｈ）＞＞＞

ポリマー（Ｈ）は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマーである。

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマーとしては、例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの単独重合体、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。

[0183] ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにおけるヒドロキシアルキル基の炭素原子数としては、例えば、１～６が挙げられる。

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレ

ート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを指す。

[0184] 共重合に用いられる他のモノマーとしては、特に制限されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0185] （メタ）アクリル酸エステル化合物の具体例としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ノルマルヘキシル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、アントリルメチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－メチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0186] （メタ）アクリルアミド化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アントリル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0187] ビニル化合物の具体例としては、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、２－クロロエチルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。

[0188] スチレン化合物の具体例としては、例えば、スチレン、ヒドロキシスチレ

ン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレンなどが挙げられる。

[0189] 共重合体である場合の他のモノマーの構成割合としては、特に制限されない。

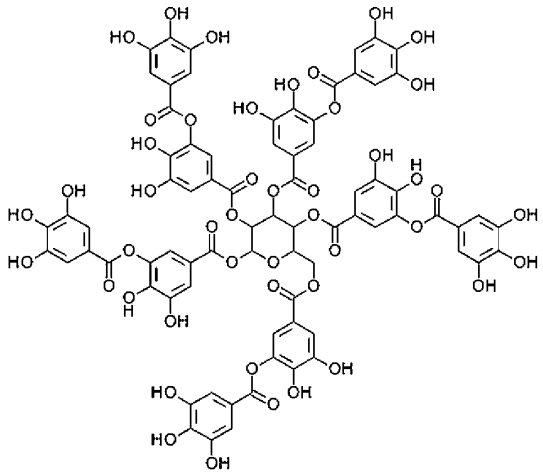
[0190] これらの中でも、２－ヒドロキシエチルアクリレートの単独重合体が好ましい。

[0191] ＜＜＜化合物（Ａ）＞＞＞

化合物（Ａ）は、タンニン酸である。

タンニン酸は、以下の構造で表される。

[化75]



[0192] ＜＜＜ポリマー（Ｉ）＞＞＞

ポリマー（Ｉ）は、ラクタム構造を有するポリマーである。

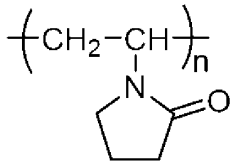
ラクタム構造を有するポリマーとしては、例えば、５員環ラクタムであるγ－ラクタムを側鎖に有するポリマーや、６員環ラクタムであるδ－ラクタムを側鎖に有するポリマーが挙げられる。

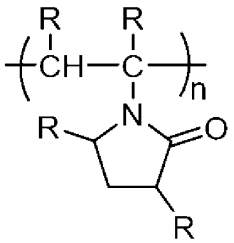
ラクタム構造としては、例えば、ピロリドン環、ピロリドン環の少なくとも一部の水素原子をアルキル基で置換したアルキル化ピロリドン環などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、炭素原子数１～６のアルキル基が挙げられる。

[0193] ラクタム構造を有するポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリマーなどが挙げられる。

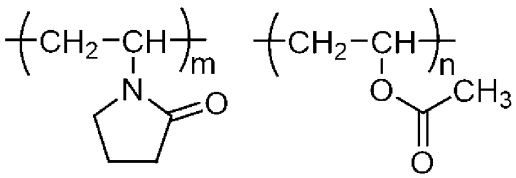
[0194] ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、及びビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリマーの構造例を以下に示す。

[化76]





R: H or alkyl group



[0195] ラクタム構造を有するポリマーは、市販品であってもよい。ポリビニルピロリドンの市販品としては、例えば、Ｋ－３０、Ｋ－９０（日本触媒株式会社）が挙げられる。アルキル化ポリビニルピロリドンの市販品としては、例えば、Ｇａｎｅｘ　Ｐ－９０４　ＬＣ（Ａｓｈｌａｎｄ　Ｉｎｃ．）が挙げられる。ビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリマーの市販品としては、例えば、ＰＶＰ／ＶＡ　Ｓ－６３０（Ａｓｈｌａｎｄ　Ｉｎｃ．）が挙げられる。

[0196] 化合物又はポリマーの重量平均分子量としては、特に制限されないが、７００～５，０００，０００が好ましく、９００～１００，０００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。

[0197] 異物除去用コーティング膜形成組成物における「化合物又はポリマー」の含有量としては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、７０質量％～９９．９質量％が好ましく、８０質量％～９９．５質量％がより好ましく、９０質量％～９９質量％が特に好ましい。

[0198] ＜＜除去液＞＞

除去液としては、異物除去用コーティング膜形成組成物から形成されるコーティング膜を除去可能であれば特に制限されない。

コーティング膜は、例えば、半導体基板上に形成される。その場合の除去としては、半導体基板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。

[0199] 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。

[0200] 除去液は、水であってもよい。水としては、半導体製造において通常使用される水であれば、特に制限されず、例えば、純水、超純水、イオン交換水などが挙げられる。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] 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、例えばヒドラジン一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。

[0204] 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し、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。

[0205] ＜溶剤＞

異物除去用コーティング膜形成組成物に含まれる溶剤としては、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ことができる。

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。

[0206] 異物除去用コーティング膜形成組成物は、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異物除去用コーティング膜形成組成物は、孔径が０．２μｍ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異物除去用コーティング膜形成組成物は、室温で長期間の貯蔵安定性にも優れる。

[0207] 異物除去用コーティング膜形成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０．５～５０質量％であり、又、例えば１～３０質量％である。ここで固形分とは、異物除去用コーティング膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 異物除去用コーティング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、コーティング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。

[0212] 前記組成物が、架橋剤及び添加剤の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0213] ＜＜架橋剤＞＞

膜構成成分は、例えば、架橋剤を含んでいてもよい。

架橋剤としては、特に制限されない。

架橋剤は、配位性化合物、「化合物又はポリマー」とは異なる構造である。

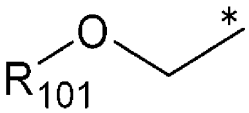
[0214] 架橋剤としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

アミノプラスト架橋剤は、メラミンやグアナミン等のアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

フェノプラスト架橋剤とは、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

[0215] 架橋剤としては、例えば、下記構造を２以上有する化合物が挙げられる。

[化77]

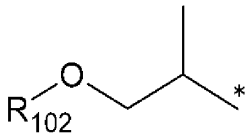


（構造中、R_{101}は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルコキシアルキル基を表す。＊は、結合手を表す。）

結合手は、例えば、窒素原子、芳香族炭化水素環を構成する炭素原子などに結合している。

[0216] R_{101}としては、水素原子、メチル基、エチル基又は下記構造で表される基が好ましい。

[化78]



（構造中、R_{102}は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。＊は、結合手を表す。）

[0217] 架橋剤としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

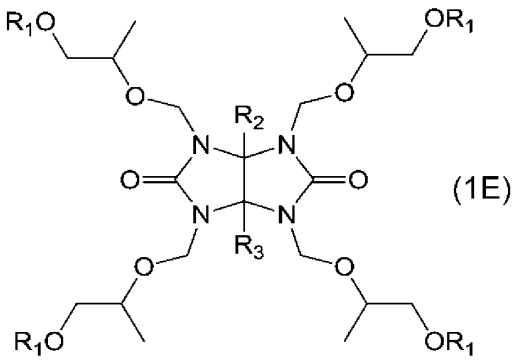
[0218] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの１乃至６個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の１乃至６個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0219] グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの１乃至４個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの１乃至４個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0220] グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0221] また、グリコールウリル化合物としては、例えば、下記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体であってもよい。

[化79]

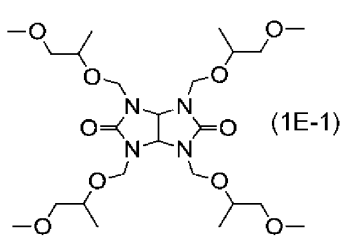


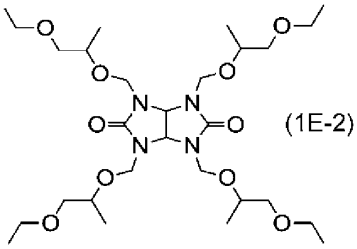
(1E)

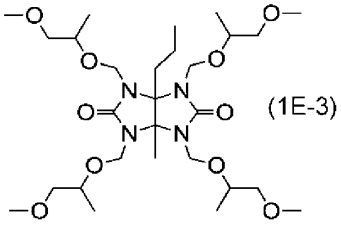
（式（１Ｅ）中、４つのR_1はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R_2及びR_3はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表す。）

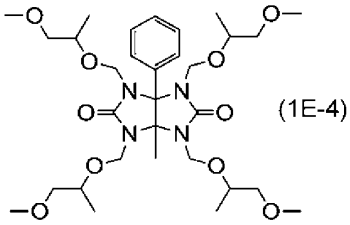
[0222] 前記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（１Ｅ－１）～式（１Ｅ－６）で表される化合物が挙げられる。

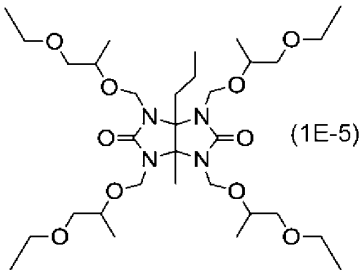
[化80]

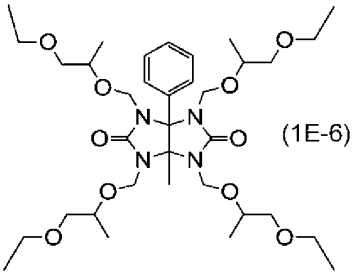

(1E-1)


(1E-2)


(1E-3)

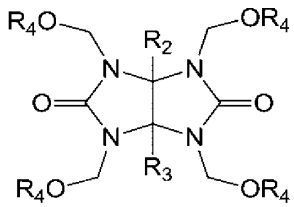

(1E-4)


(1E-5)


(1E-6)

[0223] 式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体は、例えば、下記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体と、下記式（３ｄ）で表される少なくとも１種の化合物とを反応させることで得られる。

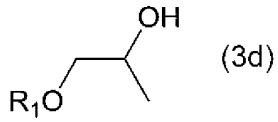
[0224] [化81]


(2E)

（式（２Ｅ）中、R_2及びR_3はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表し、R_4はそれぞれ独立に炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

[0225]

[化82]

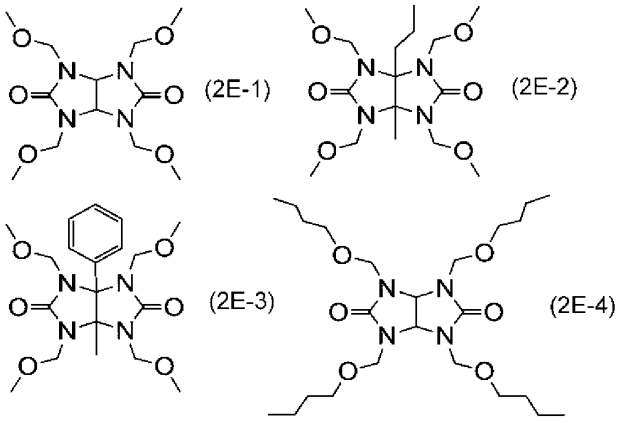


(3d)

（式（３ｄ）中、R_1はメチル基又はエチル基を表す。）

[0226] 前記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（２Ｅ－１）～式（２Ｅ－４）で表される化合物が挙げられる。さらに前記式（３ｄ）で表される化合物として、例えば下記式（３ｄ－１）及び式（３ｄ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化83]



(2E-1) (2E-2) (2E-3) (2E-4)

[化84]



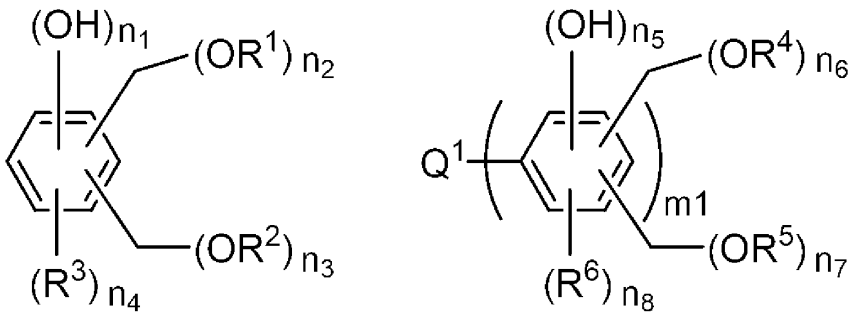
(3d-1) (3d-2)

[0227] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの１乃至４個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0228] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（G

－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化85]



(G-1) (G-2)

（式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）中、Ｑ^{1}は単結合又はｍ１価の有機基を示す。

Ｒ^{1}及びＲ^{4}はそれぞれ炭素原子数２乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基を有する炭素原子数２乃至１０のアルキル基を示す。

Ｒ^{2}及びＲ^{5}はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

Ｒ^{3}及びＲ^{6}はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_1は１≦n_1≦３の整数、n_2は２≦n_2≦５の整数、n_3は０≦n_3≦３の整数、n_4は０≦n_4≦３の整数、３≦（n_1＋n_2＋n_3＋n_4）≦６の整数を示す。

n_5は１≦n_5≦３の整数、n_6は１≦n_6≦４の整数、n_7は０≦n_7≦３の整数、n_8は０≦n_8≦３の整数、２≦（n_5＋n_6＋n_7＋n_8）≦５の整数を示す。

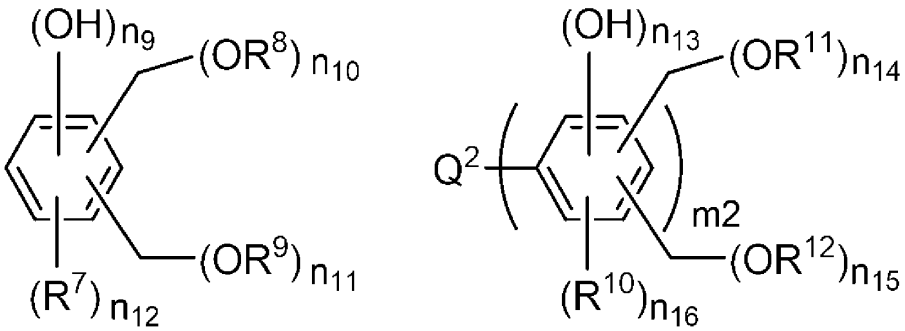
ｍ１は２乃至１０の整数を示す。）

[0229] また、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物が挙げられる。

式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される化合物は、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又

は炭素原子数２乃至１０のアルコールとの反応によって得られるものであってよい。

[化86]



(G-3)　　(G-4)

（式（Ｇ－３）及び式（Ｇ－４）中、Q^2は単結合又はｍ２価の有機基を示す。

R^8、R^9、R^{11}及びR^{12}はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^7及びR^{10}はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_9は$1 \leqq n_9 \leqq 3$の整数、n_{10}は$2 \leqq n_{10} \leqq 5$の整数、n_{11}は$0 \leqq n_{11} \leqq 3$の整数、n_{12}は$0 \leqq n_{12} \leqq 3$の整数、$3 \leqq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leqq 6$の整数を示す。

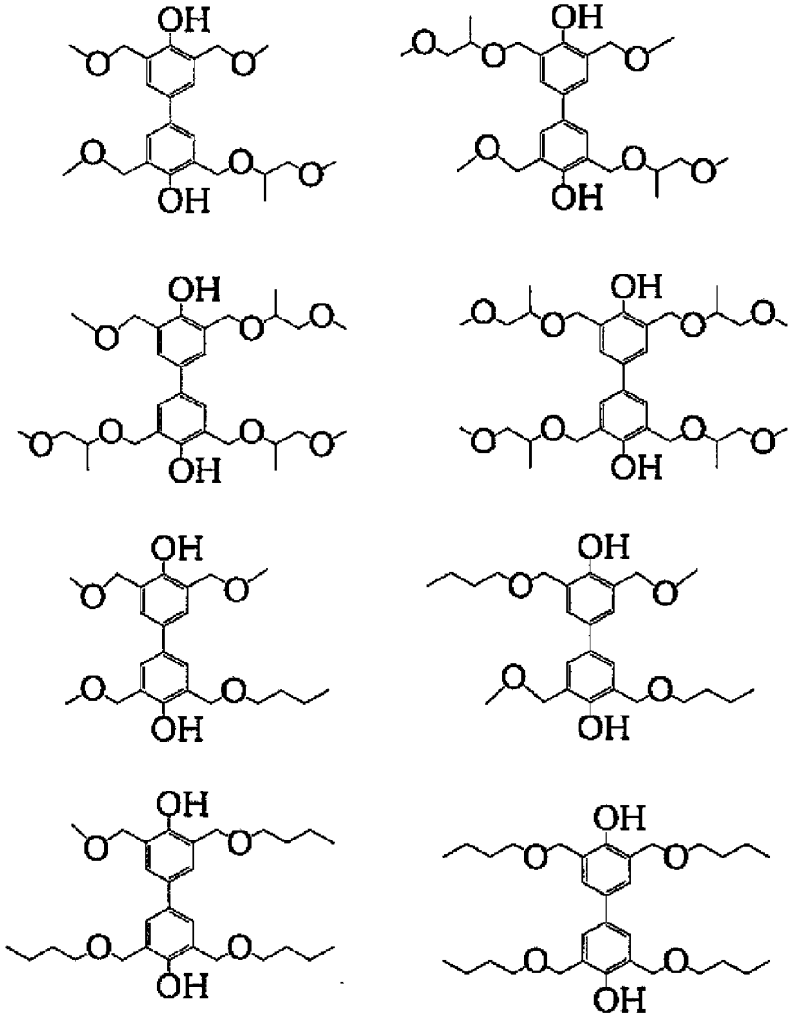
n_{13}は$1 \leqq n_{13} \leqq 3$の整数、n_{14}は$1 \leqq n_{14} \leqq 4$の整数、n_{15}は$0 \leqq n_{15} \leqq 3$の整数、n_{16}は$0 \leqq n_{16} \leqq 3$の整数、$2 \leqq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leqq 5$の整数を示す。

ｍ２は２乃至１０の整数を示す。）

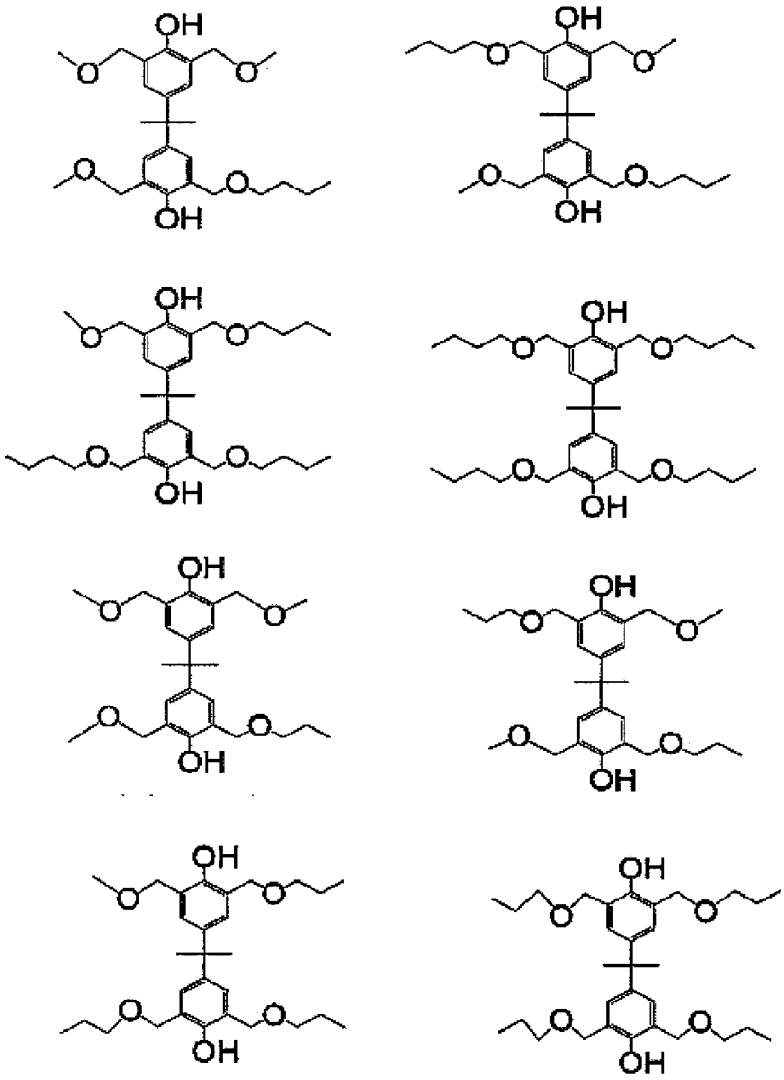
Q^2におけるｍ２価の有機基としては、例えば、炭素原子数１～４のｍ２価の有機基が挙げられる。

[0230]　式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

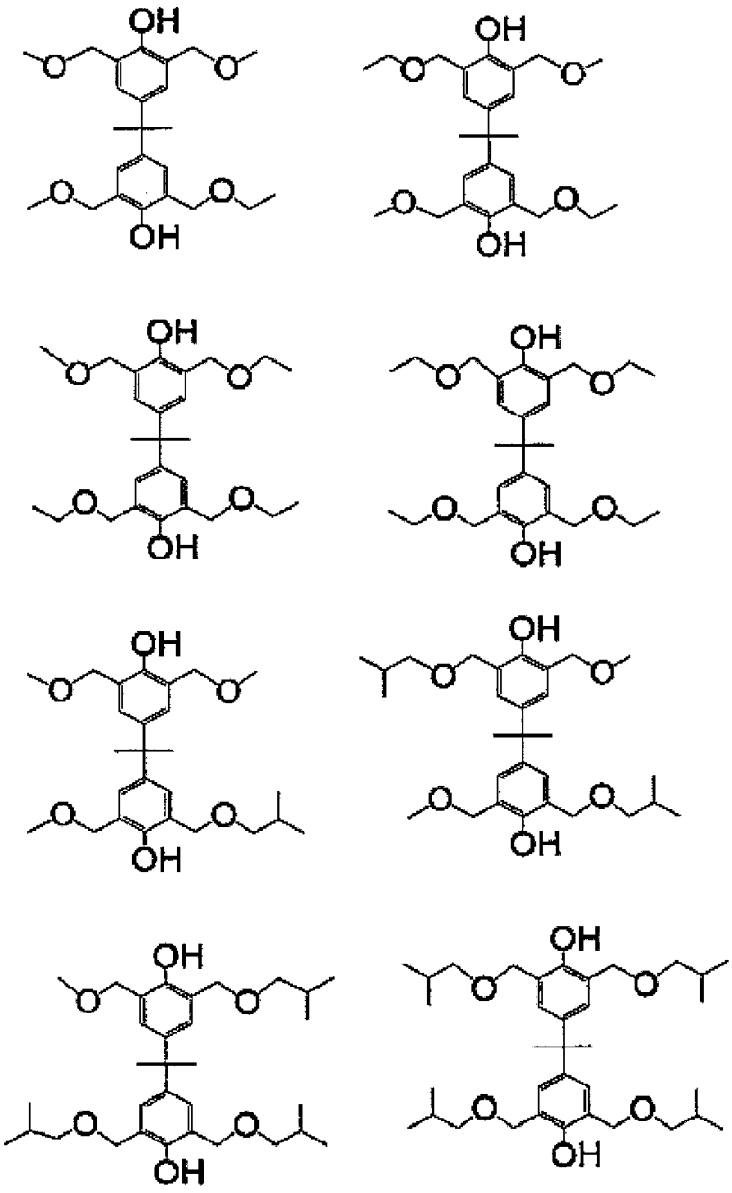
[化87]



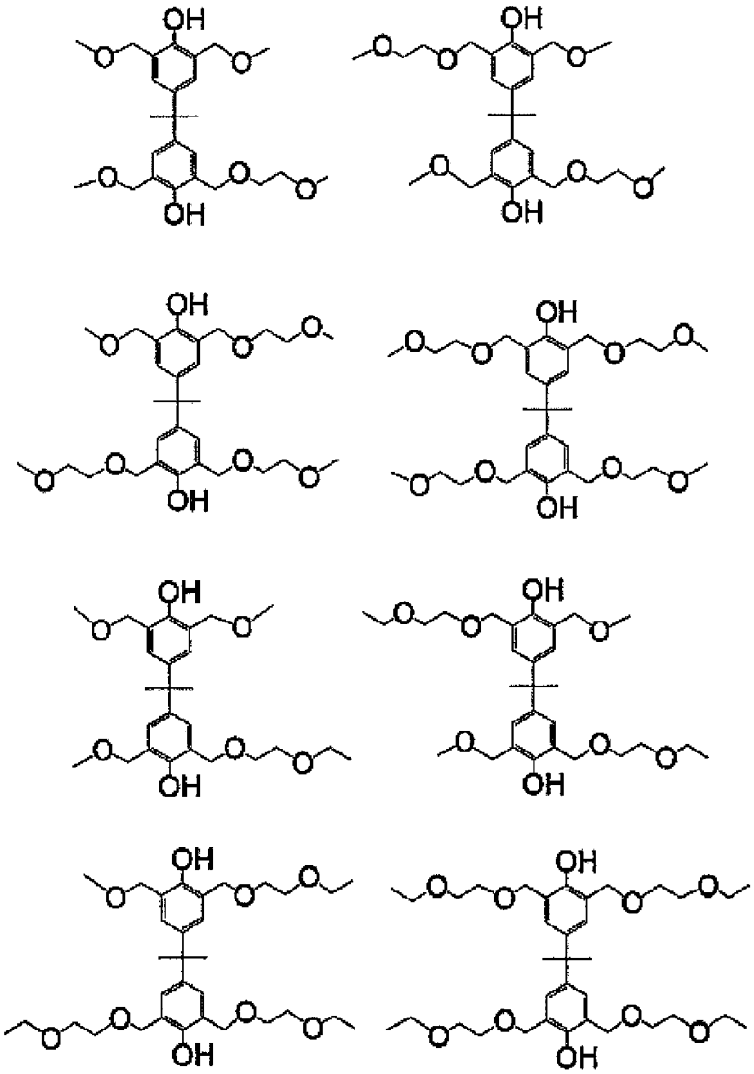
[化88]



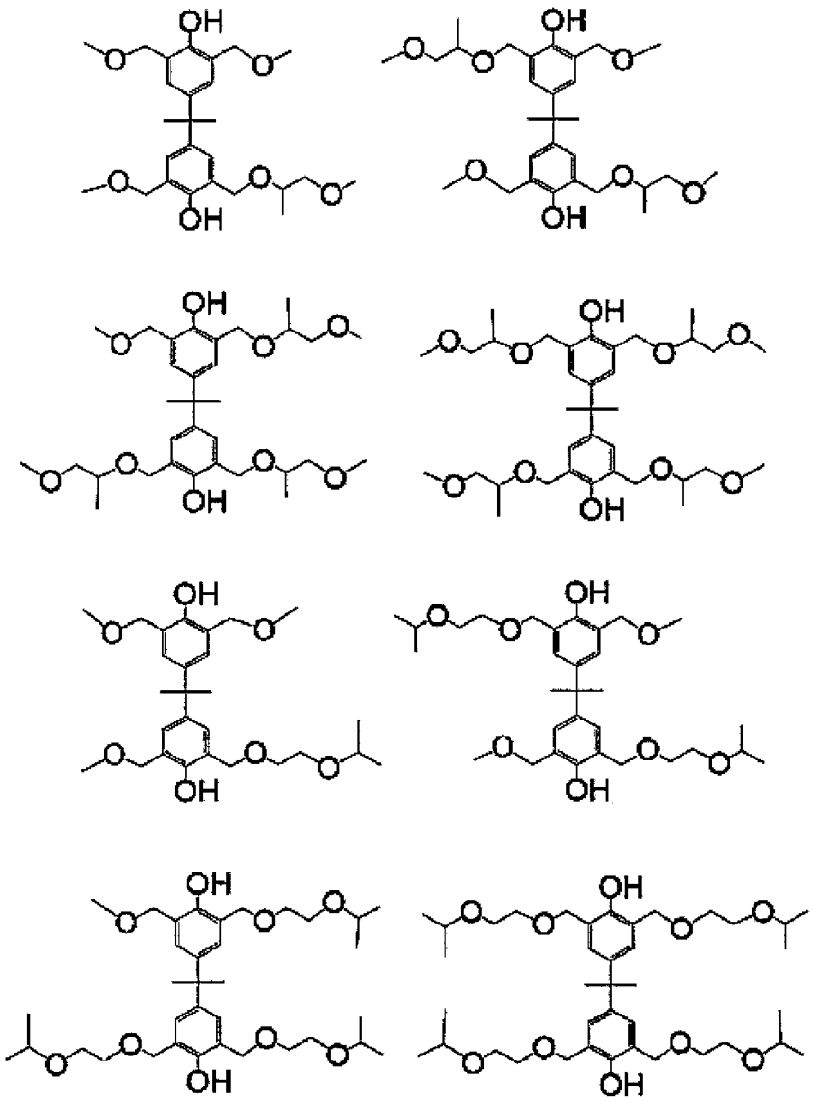
[化89]



[化90]

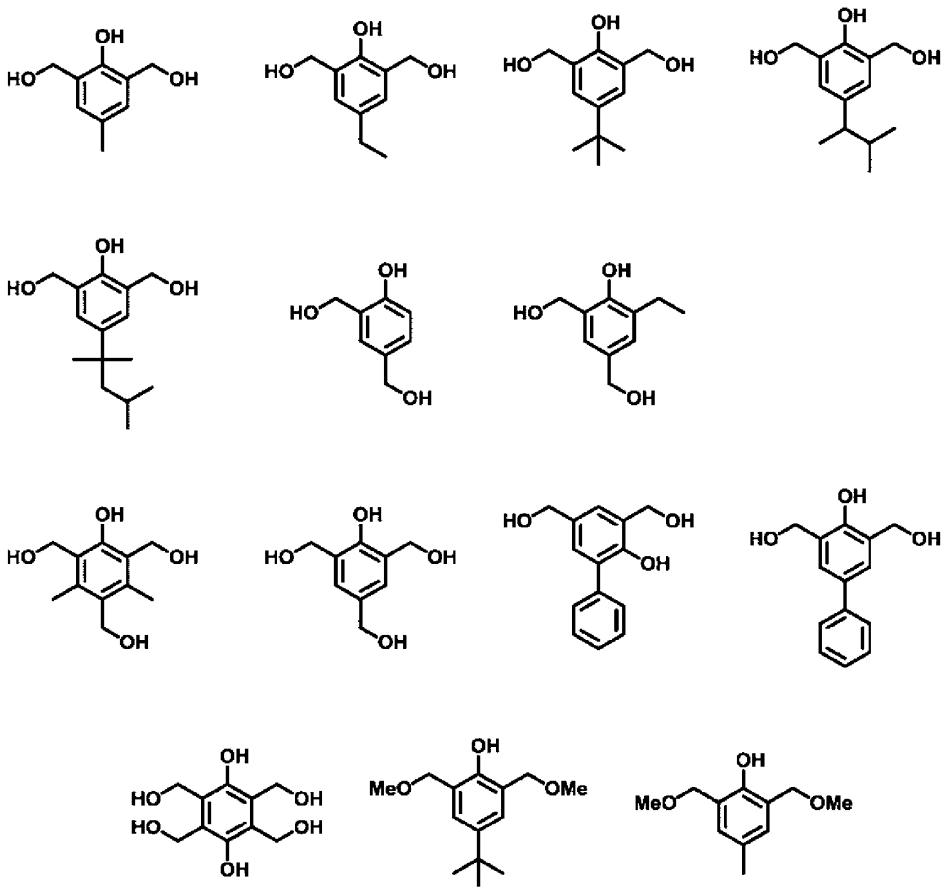


[化91]

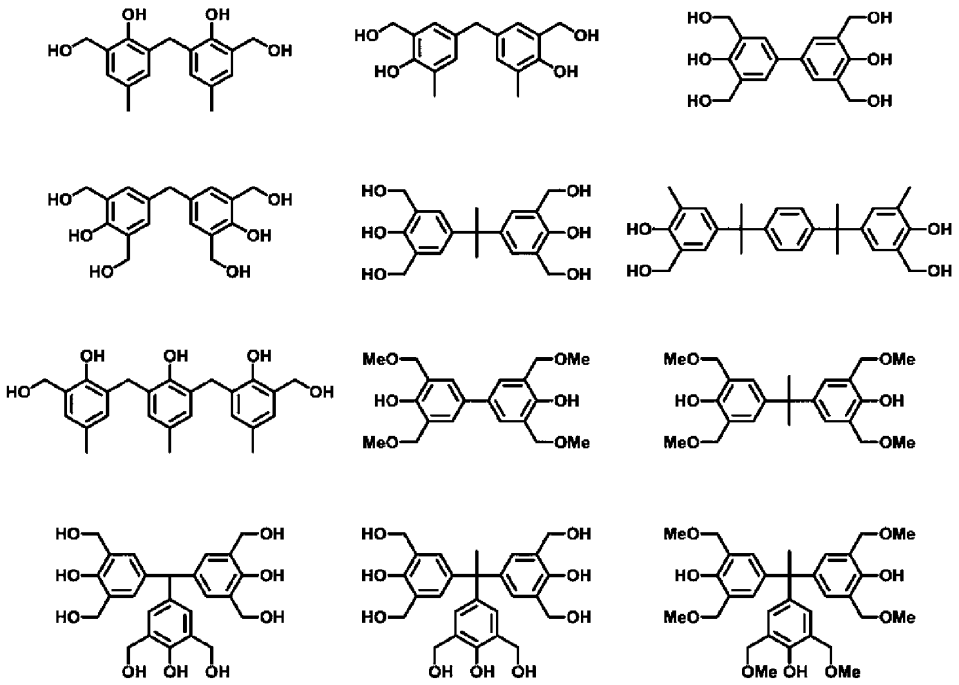


[0231] 式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化92]



[化93]



上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）の製品として入手することができる。製品としては、例えば、旭有機材工業（株）の商品名ＴＭＯＭ－ＢＰが挙げられる。

[0232] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルがより好ましい。

[0233] 架橋剤の分子量としては、特に制限されないが、１，０００以下が好ましい。

[0234] 上記架橋剤の含有量は、前記「化合物又はポリマー」１００質量部に対して例えば５～７０質量部であり、または、５～６０質量部であり、好ましく

は５～４５質量部である。架橋剤の含有量は、コーティング膜の硬化度、及び接着剤層とのインターミキシング防止の観点から、「化合物又はポリマー」１００質量部に対して５質量部以上が好ましく、除去液に対する溶解性の観点から、「化合物又はポリマー」１００質量部に対して７０質量部以下が好ましい。

[0235] ＜＜添加剤＞＞

膜構成成分は、添加剤として、硬化触媒、界面活性剤、接着補助剤、レオロジー調整剤、シリカ粒子を含有することができる。

[0236] 硬化触媒は、熱酸発生剤、光酸発生剤何れも使用することができるが、熱酸発生剤を使用することが好ましい。

熱酸発生剤としては、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（ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸）、ピリジニウムフェノールスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸（ｐ－フェノールスルホン酸ピリジニウム塩）、ピリジニウム－トリフルオロメタンスルホン酸、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、ベンゼンジスルホン酸、１－ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、Ｎ－メチルモルホリン－ｐ－トルエンスルホン酸、Ｎ－メチルモルホリン－ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸、Ｎ－メチルモルホリン－５－スルホサリチル酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物が挙げられる。

[0237] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0238] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフ

ェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0239] スルホンイミド化合物としては、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）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0240] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－ｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0241] 硬化触媒は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0242] 硬化触媒が使用される場合、当該硬化触媒の含有割合は、架橋剤に対し、例えば０．１質量％～５０質量％であり、好ましくは、１質量％～３０質量％である。

[0243] 異物除去用コーティング膜形成組成物は界面活性剤を含むことができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレ

ンノニルフェノー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、エフトツプＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３（ＤＩＣ（株）製、商品名）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（ＡＧＣ（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製、商品名）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、異物除去用コーティング膜形成組成物の全成分中、通常０．２質量％以下、好ましくは０．１質量％以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また２種以上の組合せで添加することもできる。

[0244] 異物除去用コーティング膜形成組成物はシリカ粒子を含むことができる。シリカ粒子としては、例えば、所定の平均粒子径の値を有するシリコーンパウダーや、所定の平均粒子径の値を有するシリカを含むシリカゾル等を挙げることができる。

[0245] シリコーンパウダーの具体例としては、信越化学工業（株）製　シリコーンパウダー　ＫＭＰシリーズ　ＫＭＰ－６００、ＫＭＰ－６０１、ＫＭＰ－６０２、ＫＭＰ－６０５、Ｘ－５２－７０３０等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0246] コロイダルシリカ（シリカゾル）の具体例としては、日産化学（株）製ＭＡ－ＳＴ－Ｓ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＴ－ＳＴ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－ＵＰ（メタノール分散シリカゾル）、商品名ＭＡ－ＳＴ－Ｍ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－Ｌ（メタノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－Ｓ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＵＰ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－Ｌ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＺＬ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＮＰＣ－ＳＴ－３０（ｎ－プロピルセロソルブ分散シリカゾル）、ＰＧＭ－ＳＴ（１－メトキシ－２－プロパノール分散シリカゾル）、ＤＭＡＣ－ＳＴ（ジメチルアセトアミド分散シリカゾル）、ＸＢＡ－ＳＴ（キシレン・ｎ－ブタノール混合溶媒分散シリカゾル）、商品名ＥＡＣ－ＳＴ（酢酸エチル分散シリカゾル）、ＰＭＡ－ＳＴ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－ＵＰ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＩＢＫ－ＳＴ（メチルイソブチルケトン分散シリカゾル）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0247]（異物除去用コーティング膜）

本発明の異物除去用コーティング膜は、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成される。

[0248] 本発明の異物除去用コーティング膜は、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。

[0249] 本発明の効果をより好適に得る点から、異物除去用コーティング膜は、金属に接していることが好ましい。金属としては、例えば、前述の「配位可能な金属」が挙げられる。

異物除去用コーティング膜が接している金属は、例えば、半導体基板上に存在している金属である。そのような金属としては、例えば、電極としての金属である。電極としては、例えば、バンプなどが挙げられる。

[0250] 異物除去用コーティング膜の膜厚は、通常５ｎｍ～３μｍであり、好ましくは１０ｎｍ～５００ｎｍであり、最も好ましくは１５ｎｍ～３００ｎｍである。

[0251] 形成される異物除去用コーティング膜の除去液に対する溶解速度としては、膜厚の減少速度として、例えば、毎秒０．１ｎｍ～５０ｎｍであり、好ましくは毎秒０．２ｎｍ～４０ｎｍであり、より好ましくは０．３～２０ｎｍである。溶解速度がこれより小さい場合には、異物除去用コーティング膜の除去に必要な時間が長くなり、生産性の低下をもたらすこととなる。

[0252] 本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成される異物除去用コーティング膜は、形成時の焼成条件を変えることによって、異物除去用コーティング膜の除去液に対する溶解速度をコントロールすることができるものである。一定の焼成時間の場合、焼成温度を高くするほど、除去液に対する溶解速度の小さな異物除去用コーティング膜を形成することができるものである。

[0253] 異物除去用コーティング膜に対しては、該膜形成後、露光を行ってもよい。露光は、ウエハーに対して全面露光でもよいし、所定パターンを有するマスクを通じてでもよい。露光には、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）及びＦ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を行なうこともできる。

[0254] （半導体基板）

本発明の半導体基板は、その上に本発明の異物除去用コーティング膜を有する。

[0255] 本発明の効果をより好適に得る点から、異物除去用コーティング膜は、金属に接していることが好ましい。金属としては、例えば、前述の「配位可能な金属」が挙げられる。

異物除去用コーティング膜が接している金属は、例えば、半導体基板上に存在している金属である。そのような金属としては、例えば、電極としての金属である。電極としては、例えば、バンプなどが挙げられる。

[0256] 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、５００～１，０００μｍ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、１００～１，０００ｍｍである。

[0257] 半導体基板は、電極を有していてもよい。電極は、例えば、バンプである。バンプとは、突起状の端子である。

半導体基板が電極を有する場合、半導体基板は、支持基材側に電極を有する。

半導体基板において、電極は、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、電極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電極の材質、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１～２００μｍ程度、バンプ半径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍ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。

[0258] 半導体基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウエハーである。

[0259] （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工程とを含む。

第１工程は、本発明の半導体基板（本発明の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、積層体から支持基材を剥離する工程である。

第４工程は、半導体基板又は支持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異物除去用コーティング膜を用いる。

[0260] ＜第１工程＞

第１工程は、本発明の半導体基板（本発明の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。

[0261] 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。

[0262] 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、５００～１，０００μｍ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、１００～１，０００ｍｍである。

[0263] 支持基材の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７００μｍ程度のガラスウエハーである。

[0264] 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。

[0265] 接着剤層としては、第３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、ＷａｆｅｒＢＯＮＤ（登録商標）ＣＲ－２００、ＨＴ－１０．１０（ブリュー

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。

[0266] 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。

[0267] 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。

[0268] 接着剤層の厚みとしては、特に制限されないが、例えば、５μｍ～５００μｍであり、１０μｍ～３００μｍが好ましく、２０μｍ～２００μｍが更に好ましく、３０μｍ～１５０μｍが特に好ましい。

[0269] 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。

[0270] 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。

[0271] 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℃）以上であれば、特に限定されないが、通常５０℃以上であり、過度の加熱を回避する観点から、通常２２０℃以下であり、ある態様においては、１７０℃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、０．５～５０ｋＮである。

また、貼り合せ時の圧力としては、例えば、０．１～２０Ｎ／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、１０～１０，０００Ｐａである。

[0272] 接着剤層を用いる場合、第４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４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。

[0273] 第１工程で製造される積層体は、半導体基板と支持基材との間にレーザー剥離層を有していてもよい。積層体がレーザー剥離層を有する場合、第３工程では、例えば、レーザー剥離層にレーザーを照射することにより、積層体から支持基材を剥離してもよい。レーザーは、例えば、レーザー光の透過性を有する支持基材側からレーザー剥離層に照射される。

積層体がレーザー剥離層を有する場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共にレーザー剥離層及び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、例えば、半導体基板／異物除去用コーティング膜／レーザー剥離層／接着剤層／支持基材であってもよい。

積層体がレーザー剥離層を有する場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共にレーザー剥離層及び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、例えば、半導体基板／接着剤層／レーザー剥離層／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、レーザー剥離層にレーザーを照射することにより、積層体から支持基材を剥離した後に、接着剤層の上にレーザー剥離層の剥離残渣が残っていると、半導体基板又は支持基材にレーザー剥離層に由来する異物が再付着したり、接着剤層の洗浄時間が長くなる場合がある。これらを防ぐため、接着剤層上のレーザー剥離層の残渣除去を目的として、第１工程で製造され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／レーザー剥離層／支持基材、又は、半導体基板／レーザー剥離層／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。

[0274] ＜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。

[0275] ＜＜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、３０～３００μｍであってもよいし、３０～１００μｍであってもよい。

[0276] ＜＜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。

[0277] ＜＜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。

[0278] 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気的に接続される。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。

[0279] ＜第３工程＞

第３工程は、積層体から支持基材を剥離する工程である。第３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、光照射による剥離（レーザー光、非レーザー光）、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。

特に、積層体が接着剤層を含む場合であって、接着剤層が光を吸収して剥離能向上に必要な変質が生じる有機樹脂を用いて形成された接着剤層である場合には、例えば、支持基材側からレーザーを照射することにより接着剤層を剥がすことができる。

レーザー光の照射は、例えば、１９０ｎｍ～４００ｎｍ、又は１９０ｎｍ～６００ｎｍの波長（例えば、３０８ｎｍ、３５５ｎｍ、５３２ｎｍ）の紫外光を用いて行われる。

剥離は、パルスレーザーの加工エネルギー密度を５０～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度とすることで行うことができる。

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。

[0280] ＜第４工程＞

第４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４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４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。

[0281] 除去液としては、例えば、本発明の異物除去用コーティング膜形成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。

[0282] 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。

[0283] 以下に、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、異物除去用コーティング膜１２を形成する（図１Ｂ）。

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１１と、可撓性支持体１４Ａ及び粘着剤層１４Ｂを有する支持基材１４とを、異物除去用コーティング膜１２と粘着剤層１４Ｂとが向かい合うように配置して、貼り合せる（図１Ｃ）。

次に、半導体基板１１の異物除去用コーティング膜１２側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板１１を薄くする（図１Ｄ）。

次に、支持基材１４を半導体基板１１から分離する（図１Ｅ及び図１Ｆ）。

分離後の異物除去コーティング膜１２上には、粘着剤層１４Ｂの剥離残渣１４Ｃが残っている（図１Ｆ）。そこで、異物除去用コーティング膜１２を除去液により除去する（図１Ｇ）。そうすることにより、半導体基板１１上に異物である剥離残渣１４Ｃが残るのを防ぐことができる。

[0284] 以下に、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１Ａを有する半導体基板１を用意する（図２Ａ）。

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２Ｂ）。

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２Ｃ）。

そして、図２Ｂ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２Ｃ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、貼り合せる（図２Ｄ、及び図２Ｅ）。

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２Ｆ）。そして、配線１Ａを露出させる。

次に、図２Ｆに示す積層体と、配線５Ａ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５Ａが露出している面とが向かい合うように配置して、貼り合せる（図２Ｇ、及び図２Ｈ）。

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２Ｉ）。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３Ａが残っている（図２Ｉ及び図２Ｊ）。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２Ｋ）。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３Ａが残るのを防ぐことができる。

[0285] 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。

[0286] ＜他の実施形態＞

本発明の一実施形態は、半導体製造用基板上に既に存在する異物を除去する方法であってよい。例えば、国際公開２０１７／０５６７４６号公報、国際公開２０２０／００８９６５号公報に記載のように、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ことができる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。本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物も、上記と同様な方法・用途で用いることができる。

[0287] 上記の一例について具体的に以下に説明する。本適用例では、半導体基板上にコーティング膜を形成するための組成物として、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物を用いる。まず、コーティング膜形成工程を行う。すなわち、異物除去用コーティング膜形成組成物を半導体基板上に塗工し、コーティング膜を形成する。半導体基板は、未加工状態や、各種膜が形成された状態である、いわゆるベタ基板（平面状）であってもよく、半導体装置製造のために、配線等の形状が加工されたものであってよい。塗工方法としては、例えば、回転塗工（スピンコーティング）、流延塗工、ロール塗工等が挙げられる。次に塗工膜を加熱（ベーク）及び／又は減圧することにより、塗工膜に含まれる溶媒の一部又は全部を効率的に除去することで、塗工膜に含まれる固形分の固化及び／又は硬化を促進させることができる。ここでいう「固化」とは、固体化することを意味し、「硬化」とは、分子同士が連結して分子量が増大すること（たとえば架橋や重合等）を意味する。このようにして、コーティング膜が形成される。この際、例えば、半導体基板の回路に付着したパーティクルは、コーティング膜に取り込まれて回路等から効率的に引き離される。次に、コーティング膜除去工程を行う。すなわち、コーティング膜を溶解させる除去液をコーティング膜上に供給することによって、半導体基板からコーティング膜を全て除去する。この結果、パーティクルは、コーティング膜とともに半導体基板から除去される。

実施例

[0288] 次に合成例、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。

[0289] ＜実施例１＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３６ｇに、１，１，１－トリス(４－ヒドロキシフェニル)エタン（東京化成工業株式会社）０．０４ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0290] ＜実施例２＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３１ｇに、サリチルアルドキシム（東京化成工業株式会社）０．０９ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0291] ＜実施例３＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、酒石酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0292] ＜実施例４＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、クエン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0293] ＜実施例５＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．

３３ｇに、３－メチル－１－フェニル－５－ピラゾロン（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

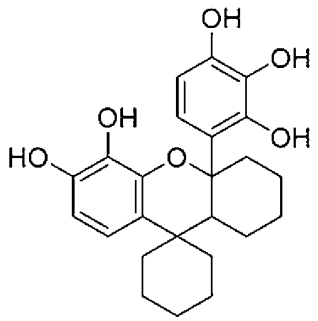
[0294] ＜実施例６＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、Ｌ－アスコルビン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0295] ＜実施例７＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、ピロガロールＦＺ（本州化学工業株式会社、下記構造）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[化94]



[0296] ＜実施例８＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、クルクミン（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレ

ングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0297] ＜実施例９＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、マロン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0298] ＜実施例１０＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、ｍｅｓｏ－ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0299] ＜実施例１１＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0300] ＜実施例１２＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、チアゾール－４－カルボン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0301] ＜実施例１３＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、没食子酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0302] ＜実施例１４＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、没食子酸メチル（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0303] ＜実施例１５＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、ピコリン酸（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0304] ＜実施例１６＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、Ｎ，Ｎ’－ビス（サリチリデン）－１，３－プロパンジアミン（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0305] ＜実施例１７＞

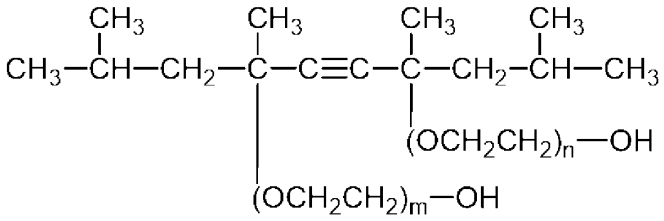
ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、イソシアヌル酸トリス（２－ヒドロキシエチル）（東京化成工業株式会社）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８

．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0306] ＜実施例１８＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．３３ｇに、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式会社、下記構造）０．０６ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[化95]



ｎ，ｍ：平均付加モル数１０

[0307] ＜比較例１＞

ポリパラヒドロキシスチレン（ＶＰ－８０００、日本曹達株式会社）１．４０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９８．６０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0308] ［アルカリ溶解性試験］

アルカリ溶液への溶解性評価として、実施例１乃至実施例１８及び比較例１で調製された異物除去用コーティング膜形成組成物のそれぞれを１５０ｎｍ膜厚の銅蒸着基板に塗布し、１６０℃、１分間加熱することで、膜厚４０ｎｍとなるように塗膜を成膜した。前記の異物除去用コーティング膜形成組成物を塗布した銅基板を、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（ＮＭＤ－３、東京応化工業株式会社製）中に３０秒間浸漬し、純水で洗浄した後に目視で塗膜の有無を評価した。アルカリ溶液への溶解性試験の結果を表１に示す。尚、評価基準「〇」は、良好なアルカリ溶解性を示

すといえ、アルカリ溶液での除去性に優れる。評価基準「△」は、アルカリ溶解性を示すといえ、合格レベルである。

（評価基準）

○：塗膜が残存していない

△：塗膜が一部だけ残存している

×：塗膜が残存している

[0309] [表1]

	アルカリ溶解性 評価結果
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	○
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1	×

符号の説明

[0310]

1 半導体基板

1A 配線

2 異物除去用コーティング膜

3 接着剤層

４　　ガラス基板

５　　第２の半導体基板

５Ａ　　配線

１１　　半導体基板

１２　　異物除去用コーティング膜

１４　　支持基材

１４Ａ　可撓性支持体

１４Ｂ　粘着剤層

１４Ｃ　剥離残渣

請求の範囲

[請求項1] 除去液によって除去可能なコーティング膜を形成し得る、異物除去用コーティング膜形成組成物であって、

膜構成成分及び溶剤を含み、

前記膜構成成分が、配位性化合物を含む、組成物。

[請求項2] 前記配位性化合物が、銅に配位可能な化合物である、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記配位性化合物が、

（Ｉ）２つ以上のヒドロキシ基を有する化合物、

（ＩＩ）２つ以上のカルボキシ基を有する化合物、

（ＩＩＩ）複素環を有する化合物、及び

（ＩＶ）アセチレングリコール化合物、

の少なくともいずれかである、請求項１に記載の組成物。

[請求項4] 前記膜構成成分が、前記配位性化合物以外の成分として、化合物又はポリマーを含む、請求項１に記載の化合物。

[請求項5] 前記化合物又はポリマーが、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及び複素環の少なくともいずれかを有する、請求項４に記載の組成物。

[請求項6] 前記配位性化合物の含有量が、前記膜構成成分に対して、１質量％～１０質量％である、請求項１に記載の組成物。

[請求項7] 前記化合物又はポリマーの含有量が、前記膜構成成分に対して、９０質量％～９９質量％である、請求項４に記載の組成物。

[請求項8] 前記除去液が、アルカリ性除去液である、請求項１に記載の組成物。

[請求項9] 前記コーティング膜が、銅と接している、請求項１に記載の組成物。

[請求項10] 請求項１から９のいずれかに記載の組成物から形成された異物除去用コーティング膜。

[請求項11] 請求項１０に記載の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板

。

[請求項12] 前記異物除去用コーティング膜が、銅と接している、請求項１１に記載の半導体基板。

[請求項13] 加工された半導体基板の製造方法であって、

請求項１１に記載の半導体基板と支持基材とを、前記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、

該積層体から前記支持基材を剥離する第３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４工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項14] 前記積層体において、前記異物除去用コーティング膜が、銅と接している、請求項１３に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項15] 前記第４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１３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１３に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項17] 前記第４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１６に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項18] 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１３に記載の加工された半導体基板の製造方法。