

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/056746 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C11D 3/43 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) C11D 17/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073501
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 9 日(09.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-195126 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鄭 康巨(CHUNG Kang-go); 〒1058640 東
京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会
社内 Tokyo (JP). 松村 裕史(MATSUMURA
Yuushi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 滝本 嘉夫
(TAKIMOTO Yoshio); 〒1058640 東京都港区東新
橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025
兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 1 8 号

富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内
Hyogo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM-FORMING COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE CLEANING, AND METHOD FOR
CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体基板の洗浄方法

(57) Abstract: The present invention is a film-forming composition for semiconductor substrate cleaning, the composition contain-
ing a solvent and a compound that has a molecular weight of 300 or greater and has a polar group, a group represented by the for-
mula (i), or a combination thereof. In the formula (i), R¹ is a group that is caused to dissociate by the action of an acid or heat. The
polar group is preferably a hydroxy group, a carboxy group, an amide group, an amino group, a sulfonyl group, a sulfo group, or a
combination thereof. Preferably, the compound contains a polymer, and the polymer has a weight-average molecular weight of 300-
50,000. Preferably, the polymer is a cyclic polymer, and the cyclic polymer has a weight-average molecular weight of 300-3,000.
—O—R¹(i)

(57) 要約: 本発明は、極性基、下記式 (i) で表される基又はこれらの組み合わせを有する分子量 300 以
上の化合物と、溶媒とを含有する半導体基板洗浄用膜形成組成物である。下記式 (i) 中、R¹は、加熱又
は酸の作用により解離する基である。上記極性基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ
基、スルホニル基、スルホ基又はこれらの組み合わせが好ましい。上記化合物として重合体を含み、上記
重合体の重量平均分子量が 300 以上 50,000 以下であることが好ましい。上記重合体が環状の重合
体であり、上記環状の重合体の重量平均分子量が 300 以上 3,000 以下であることが好ましい。—O—
R¹ (i)

WO 2017/056746 A1

明 細 書

発明の名称：

半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体基板の洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体基板の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体基板の製造工程では、パターンを形成した基板の表面に付着するパーティクル等の汚染物質を除去するために洗浄が行われている。近年では、形成されるパターンの微細化、高アスペクト比化が進んでいる。液体や気体を用いた洗浄では、基板表面の近傍やパターン間を液体や気体が流れ難いため、微小なパーティクルや上記パターン間に付着するパーティクルを除去することは困難である。

[0003] 特開平 7 - 7 4 1 3 7 号公報には、基板表面に塗布液を供給して薄膜を形成した後、粘着テープ等で剥離することによって基板表面のパーティクルを除去する方法が開示されている。この方法によれば、半導体基板への影響を低減しつつ、微小なパーティクルやパターン間のパーティクルを高い除去率で除去できるとされている。しかし、この方法では基板表面から薄膜を物理的に引き剥がす必要があり、工程が煩雑である、薄膜の一部がパターン内に残った場合に除去が困難であるといった問題がある。

[0004] 特開 2 0 1 4 - 9 9 5 8 3 号公報には、基板表面に膜を形成するための処理液を供給し、固化又は硬化させた後、除去液によって固化又は硬化した処理液の全てを溶解させることにより基板表面のパーティクルを除去するための基板洗浄装置及び基板洗浄方法が開示されている。発明の詳細な説明には処理液の非限定的な例としてトップコート液が記載されているが、どのような処理液が適しているかについては詳細な記載はない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 7－7 4 1 3 7 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 4－9 9 5 8 3 号公報

発明の概要

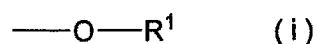
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、半導体基板の表面に膜を形成して基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面のパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された膜を基板表面から容易に除去することができる半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体基板の洗浄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] 上記課題を解決するためになされた発明は、極性基、下記式（i）で表される基（以下、「基（i）」ともいう）又はこれらの組み合わせを有する分子量 3 0 0 以上の化合物（以下、「[A] 化合物」ともいう）と、溶媒（以下、「[B] 溶媒」ともいう）とを含有する半導体基板洗浄用膜形成組成物である。

[化1]



（式（i）中、R¹は、加熱又は酸の作用により解離する基である。）

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、半導体基板表面に、当該半導体基板洗浄用膜形成組成物の塗工により半導体基板洗浄用膜を形成する工程、及び上記半導体基板洗浄用膜を除去する工程を備える半導体基板の洗浄方法である。

[0009] ここで、「極性基」とは、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む基をいい、基（i）に該当する基を除くものとする。

発明の効果

[0010] 本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物によれば、基板表面に膜を形成し

て基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面のパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された膜を基板表面から容易に除去することができる。また、本発明の半導体基板の洗浄方法によれば、形成される膜を基板表面から容易に除去しつつ、基板表面のパーティクルを効率よく除去することができる。従って、本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体基板の洗浄方法は、今後ますます微細化、高アスペクト比化が進行すると予想される半導体素子の製造工程において好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図 1 Aは、本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物を用いる半導体基板の洗浄方法の説明図である。

[図1B]図 1 Bは、本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物を用いる半導体基板の洗浄方法の説明図である。

[図1C]図 1 Cは、本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物を用いる半導体基板の洗浄方法の説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] <半導体基板洗浄用膜形成組成物>

本発明に係る半導体基板洗浄用膜形成組成物（以下、単に「洗浄用膜形成組成物」ともいう）は、半導体基板を洗浄するために用いられる膜形成組成物である。当該洗浄用膜形成組成物を用いて半導体基板の表面に膜を形成し、この膜を除去することによって、基板の表面、特にパターン間等に付着したパーティクル等を効率よく除去することができる。

[0013] 当該洗浄用膜形成組成物は、[A]化合物と、[B]溶媒とを含有する。

[A]化合物が分子量300以上であり、かつ極性基及び／又は基(i)を含むことにより、当該洗浄用膜形成組成物が基板表面に対する適度な濡れ広がり性を示すとともに、形成された膜は除去液に対する親和性と適度な溶解速度とを有しており、基板表面のパーティクルを包み込んだ状態で速やかに除去され、高い除去効率を実現するものと推測される。特に、[A]化合物が基(i)を有する場合、加熱することで式(i)中のR¹が解離して極性基

が生成されるため、膜の除去液に対する親和性と溶解速度とが向上し、更に、解離した基の揮発により、パーティクルの基板からの剥離が促進され、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0014] 当該洗浄用膜形成組成物は、さらに、[C] 熱酸発生剤を含有することができる。当該洗浄用膜形成組成物が[C] 熱酸発生剤を含有することにより、形成される膜の基板表面からの除去がさらに容易となる。これは、例えば形成される膜中の[C] 熱酸発生剤が加熱することで酸を発生し、基(i)中のR¹の解離を促進して、効率的に極性基が生成されるため、膜の除去液に対する親和性と溶解速度とがさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0015] 当該洗浄用膜形成組成物は、さらに、[D] 界面活性剤を含有することができる。当該洗浄用膜形成組成物が[D] 界面活性剤を含有することにより、形成される膜の基板表面からの除去がさらに容易となる。このように[D] 界面活性剤を含有する洗浄用膜形成組成物によれば、特に例えば基板が配線溝(トレンチ)、プラグ溝(ビア)等のパターン化された基板である場合において、当該洗浄用膜形成組成物の基板表面に対する埋め込み性がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0016] さらに、当該洗浄用膜形成組成物は[A]～[D]成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

[0017] <[A] 化合物>

[A] 化合物は、極性基、基(i)又はこれらの組み合わせを有する分子量300以上の化合物である。[A] 化合物は、極性基及び／又は基(i)を1個又は2個以上有していてもよい。[A] 化合物は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。[A] 化合物が重合体の場合、分子量とは例えば重量平均分子量(M_w)である。

[0018] (極性基)

極性基は、少なくとも1個のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子とし

ては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。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、ヨウ素原子等が挙げられる。ヘテロ原子としては、極性基がより高極性となる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子が好ましく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子がより好ましい。

[0019] 極性基としては、例えば

ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基（ $-\text{NH}-$ ）、スルホ基、硫酸基、スルファニル基、リン酸基等の活性水素を有する基；

カルボニル基、チオカルボニル基、エーテル基、チオエーテル基等の1個のヘテロ原子を有する基；

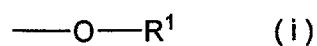
スルホニル基、アミド基（ $-\text{CO}-\text{NH}-$ ）等の2個以上のヘテロ原子を有する基などが挙げられる。

[0020] 極性基としては、当該洗浄用膜形成組成物の除去効率の向上の観点から、活性水素を有する基及び2個以上のヘテロ原子を有する基が好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、スルホニル基及びスルホ基が好ましく、ヒドロキシ基及びカルボキシ基がより好ましく、ヒドロキシ基がさらに好ましい。

[0021] (基 (i))

基 (i) は、下記式 (i) で表される基である。

[化2]



[0022] 上記式 (i) 中、 R^1 は、加熱又は酸の作用により解離する基である。

[0023] 基 (i) の R^1 は、加熱により、又は例えば後述する [C] 熱酸発生剤から生じる等の酸が解離反応の触媒として働くことにより、酸が存在しない場合よりも低い温度若しくは室温で解離する。その結果、基 (i) から極性基であるカルボキシ基、ヒドロキシ基等を生じる。

[0024] R^1 が解離する温度の下限としては、 50°C が好ましく、 80°C がより好ま

しく、110℃がより好ましく、140℃が特に好ましい。上記温度の上限としては、300℃が好ましく、270℃がより好ましく、240℃がさらに好ましく、220℃が特に好ましい。R¹が解離する温度を上記範囲とすることで、加熱処理をした場合において解離した基の揮発をより促進することができ、その結果、除去効率をより向上させることができる。

[0025] R¹としては、例えば2級又は3級の1価の炭化水素基、1価の炭化水素基置換シリル基等が挙げられる。「2級の炭化水素基」とは、結合手となる炭素原子が1つの水素原子と結合している炭化水素基をいう。「3級の炭化水素基」とは、結合手となる炭素原子が水素原子と結合していない炭化水素基をいう。

[0026] 2級の炭化水素基としては、例えば

i-プロピル基、sec-ブチル基、sec-ペンチル基等のアルキル基；

エテニル基、1-プロペン-1-イル基、1-ブテン-3-イル基等のアルケニル基；

1-ブチン-3-イル基、1-ペンチン-4-イル基等のアルキニル基などの鎖状炭化水素基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基；

1-シクロペンテン-1-イルエタン-1-イル基等のシクロアルケニル基などの脂環式炭化水素基；

1-フェニルエタン-1-イル基、1-フェニルプロパン-1-イル基、1-ナフチルエタン-1-イル基等のアラルキル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0027] 3級の炭化水素基としては、例えば

t-ブチル基、t-ペンチル基、t-ヘキシル基等のアルキル基；

プロペン-2-イル基、1-ブテン-2-イル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピン-1-イル基、ブチン-1-イル基等のアルキニル

基などの鎖状炭化水素基；

1-メチルシクロプロパン-1-イル基、1-エチルシクロブタン-1-イル基、1-メチルシクロペンタン-1-イル基、1-エチルシクロヘキサ-1-イル基、2-エチルノルボルナン-2-イル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基等のシクロアルキル基；

シクロペンテン-1-イル基、シクロヘキセン-1-イル基、ノルボルネン-2-イル基等のシクロアルケニル基などの脂環式炭化水素基；

フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；

2-フェニルプロパン-2-イル基、2-ナフチルプロパン-2-イル基等のアラルキル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0028] 2級及び3級の1価の炭化水素基の炭素数の下限としては、2が好ましく、3がより好ましく、4がさらに好ましい。上記炭素数の上限としては、20が好ましく、10がより好ましく、8がさらに好ましい。

[0029] 1価の炭化水素基置換シリル基としては、例えば3つの1価の炭化水素基が結合したシリル基等が挙げられる。1価の炭化水素基置換シリル基の炭素数の下限としては、1が好ましく、2がより好ましく、3がさらに好ましい。上記炭素数の上限としては、20が好ましく、10がより好ましく、8がさらに好ましい。

[0030] R¹としては、より適度な温度で解離し、かつ解離した基の揮発性が高くなる観点から、3級の1価の炭化水素基及び1価の炭化水素基置換シリル基が好ましく、3級の鎖状炭化水素基、3級の脂環式炭化水素基及び少なくとも1個のメチル基を有する炭化水素基置換シリル基がより好ましく、3級のアルキル基、3級のシクロアルキル基及び少なくとも2個のメチル基を有する炭化水素基置換シリル基がさらに好ましく、t-ブチル基、t-ペンチル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基及びフェニルジメチルシリル基が特に好ましく、t-ブチル基がさらに特に好ましい。

[0031] 基(i)が結合する[A]化合物の部位としては特に限定されないが、例

例えばメチレン鎖、芳香環、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホ基等が挙げられる。これらの中で、除去効率をより高める観点から、芳香環、カルボニル基及びスルホニル基が好ましく、カルボニル基及びスルホニル基がより好ましく、カルボニル基がさらに好ましい。

[0032] [A] 化合物としては、基 (i) を有する化合物が好ましい。

[0033] [A] 化合物における極性基と基 (i) との合計に対する基 (i) の含有率の下限としては、10モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましく、80モル%が特に好ましく、90モル%がさらに特に好ましく、95モル%が最も好ましい。上記含有率の上限としては、通常100モル%であり、99モル%が好ましい。[A] 化合物における基 (i) の含有率を上記範囲とすることで、当該洗浄用膜形成組成物の除去効率をより向上させることができる。

[0034] [A] 化合物としては、例えば重合体（以下、「[A1] 重合体」ともいう）、低分子化合物（以下、「[A2] 低分子化合物」ともいう）等が挙げられる。「重合体」とは、繰り返し単位を有する化合物をいう。「低分子化合物」とは、重合体でなく、かつ分子量が3,000以下の化合物をいう。

[0035] [[A1] 重合体]

当該洗浄用膜形成組成物は、[A] 化合物として[A1] 重合体を含有することで、膜形成性が向上し、その結果、除去効率をさらに高めることができる。

[0036] [A1] 重合体としては、例えば環状の重合体（以下、「[A1a] 環状重合体」ともいう）、鎖状の重合体（以下、「[A1b] 鎖状重合体」ともいう）等が挙げられる。「環状の重合体」とは、重合体の主鎖の末端同士が互いに結合して環を形成しているものをいう。「鎖状の重合体」とは、重合体の主鎖の末端同士が互いに結合していないものをいう。「主鎖」とは、重合体が有する原子鎖のうち、最も長いものをいう。

[0037] [A1] 重合体のMwの下限としては、300であり、500が好ましく

、800がより好ましく、1,000がさらに好ましい。上記Mwの上限としては、50,000が好ましく、10,000がより好ましく、5,000がさらに好ましい。〔A1〕重合体のMwを上記範囲とすることで、基板が配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板である場合において、基板表面に対する埋め込み性がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0038]（〔A1a〕環状重合体）

〔A1a〕環状重合体としては、例えばカリックスアレーン、シクロデキストリン等が挙げられる。当該洗浄用膜形成組成物は、〔A〕化合物として〔A1a〕環状重合体を用いることで、基板が配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板である場合において、基板表面に対する埋め込み性が向上し、より高い除去効率を実現するものと推測される。

[0039]（カリックスアレーン）

カリックスアレーンは、ヒドロキシ基が結合する芳香環又はヒドロキシ基が結合するヘテロ芳香環が炭化水素基を介して複数個環状に結合した環状の重合体、又はこのヒドロキシ基、芳香環、ヘテロ芳香環及び炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部が置換されたものである。すなわち、カリックスアレーンは、通常、極性基であるヒドロキシ基を有し、また、このヒドロキシ基を用いて、基（i）又は基（i）を含む基を導入することができる。

[0040] 極性基であるヒドロキシ基を有するカリックスアレーンは、例えば下記式（1）で表されるフェノール性ヒドロキシ基含有化合物とアルデヒド類とを縮合反応させることにより得ることができる。アルデヒド類としては、下記式（2）で表される化合物が挙げられる。なお、下記式（2）で表される化合物がホルムアルデヒドである場合はパラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドである場合はパラアルデヒドを用いてもよい。

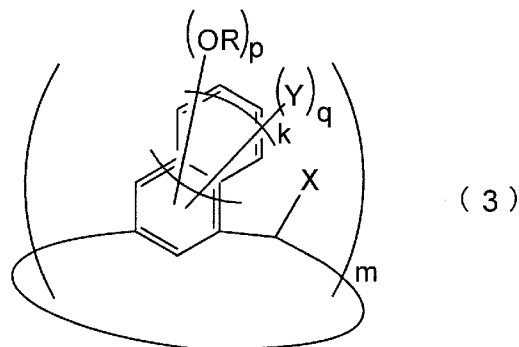
[0041]

エニル基が特に好ましい。

[0047] 上記得られたカリックスアレーンのヒドロキシ基の水素原子を、上記 R^1 として例示した基又は基 (i) を含む基で置換することにより、基 (i) を有するカリックスアレーンを得ることができる。カリックスアレーンのヒドロキシ基の水素原子を置換する基としては、基 (i) を含む基が好ましく、基 (i) が結合したカルボニルアルキル基がより好ましく、基 (i) が結合したカルボニルメチル基がさらに好ましく、 t -ブトキシカルボニルメチル基が特に好ましい。

[0048] カリックスアレーンとしては、例えば下記式 (3) で表される化合物、下記式 (4) で表される化合物、下記式 (5) で表される化合物等が挙げられる。

[0049] [化4]

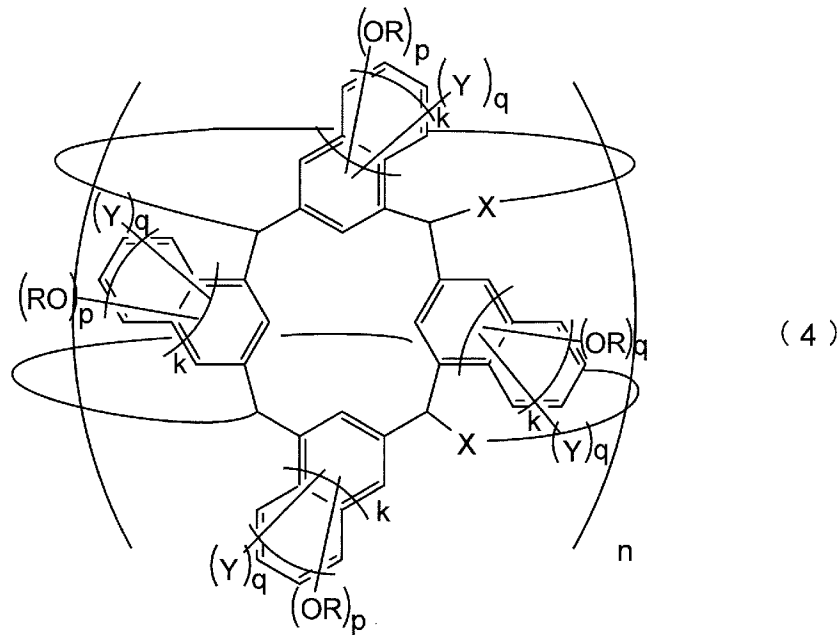


[0050] 上記式 (3) 中、 R は、水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の 1 価の有機基である。 m は、4 ~ 12 の整数である。 Y 、 k 、 p 及び q は、上記式 (1) と同義である。 X は、上記式 (2) における j が 1 の場合と同義である。

[0051] 上記 m の上限としては、当該洗浄用膜形成組成物のパターン化された基板表面に対する埋め込み性をより向上させる観点から、8 が好ましく、6 がより好ましく、4 がさらに好ましい。

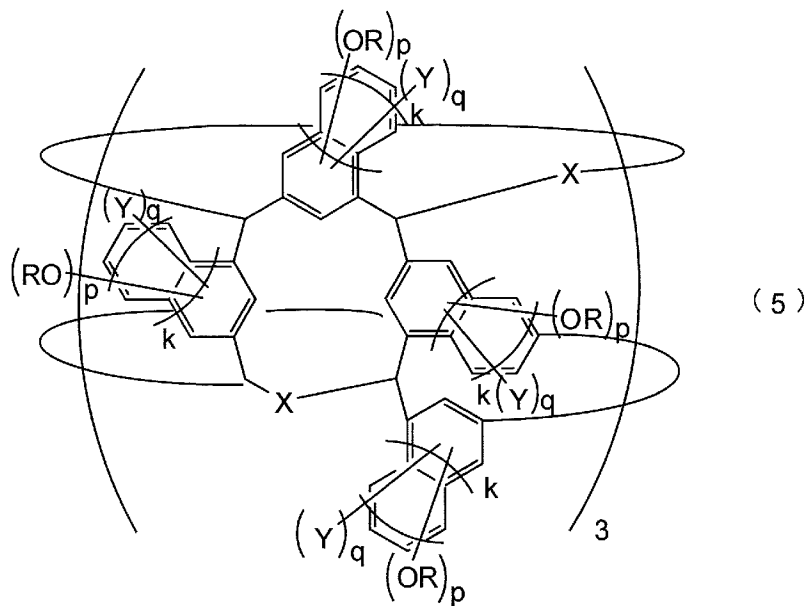
[0052]

[化5]



[0053] 上記式 (4) 中、R は、水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の 1 価の有機基である。n は、2 又は 3 である。Y、k、p 及び q は、上記式 (1) と同義である。X は、上記式 (2) における j が 2 の場合と同義である。

[0054] [化6]



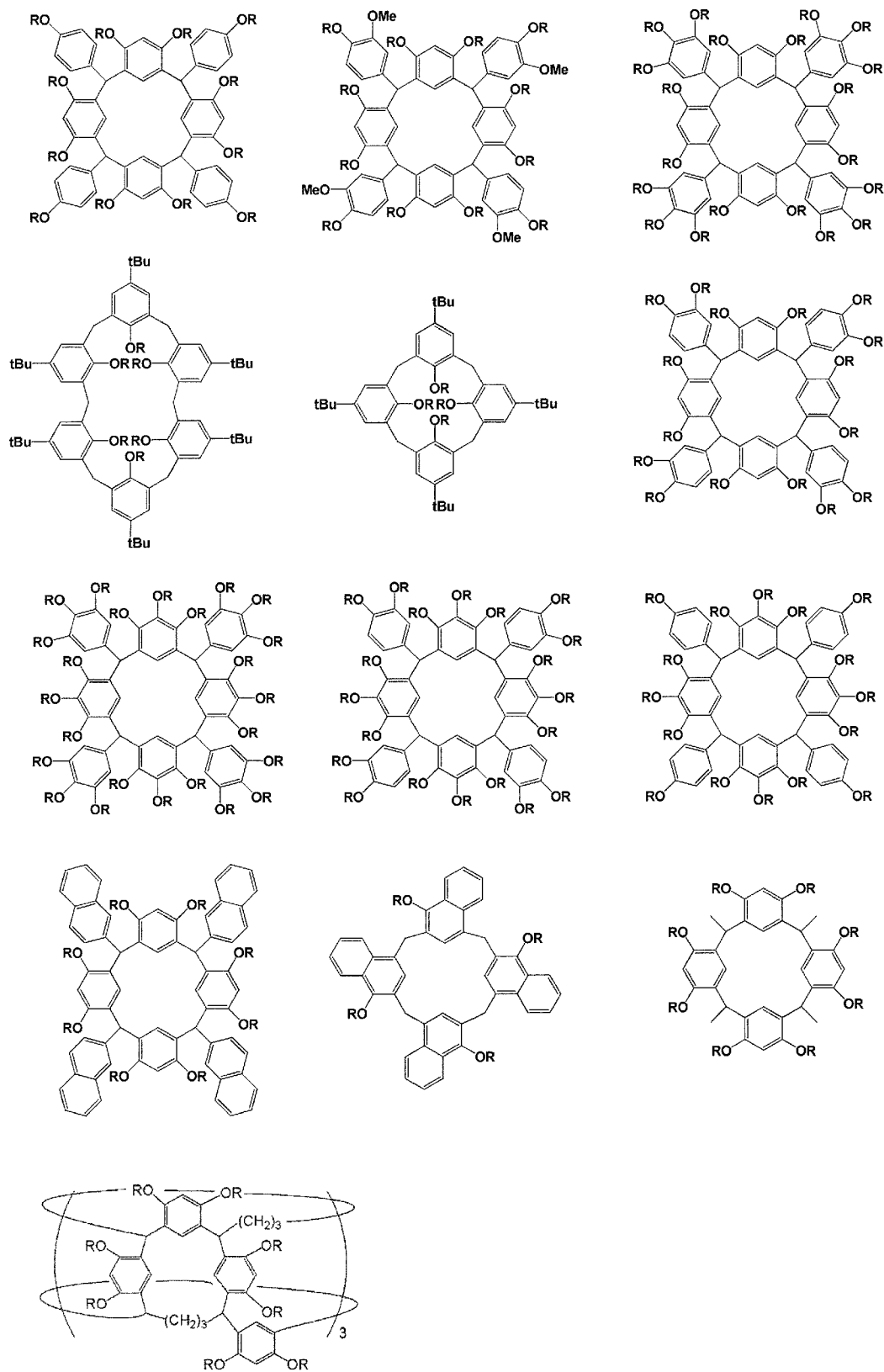
[0055] 上記式 (5) 中、R は、水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の 1 価の有機基である。Y、k、p 及び q は、上記式 (1) と同義である。X は、上記式 (2)

における j が 2 の場合と同義である。

[0056] カリックスアレーンとしては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0057]

[化7]



[0058] 上記式中、Rは、水素原子又は炭素数1～30の1価の有機基である。

[0059] (シクロデキストリン)

シクロデキストリンは、D-グルコースが α 1 $\rightarrow$ 4 結合で環状構造を形成したものをいう。シクロデキストリンは、極性基であるヒドロキシ基を有し、また、このヒドロキシ基を用いて、基 (i) 又は基 (i) を含む基を導入することができる。

[0060] シクロデキストリンとしては、例えば α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン等が挙げられる。これらの中で、パターン化された基板への埋め込み性をより向上させる観点から、 α -シクロデキストリンが好ましい。

[0061] [A 1 a] 環状重合体のMwの下限としては、300であり、350が好ましく、400がより好ましく、500がさらに好ましく、600が特に好ましい。上記Mwの上限としては、3,000が好ましく、2,500がより好ましく、2,000がさらに好ましく、1,500が特に好ましい。[A 1 a] 環状重合体のMwを上記範囲とすることで基板が配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板である場合において、基板表面に対する埋め込み性がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0062] ([A 1 b] 鎖状重合体)

[A 1 b] 鎖状重合体としては、例えばアクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニルアルコール樹脂等の付加重合体、フェノール樹脂等の縮合重合体などが挙げられる。

[0063] (アクリル樹脂)

アクリル樹脂は、アクリル酸、アクリル酸エステル又はこれらの置換体由来する繰り返し単位を有する重合体であり、すなわち、 $-\text{C}(\text{R}^{\text{A}})(\text{R}^{\text{B}})-\text{C}(\text{R}^{\text{C}})(\text{COOR}^{\text{D}})-$ を繰り返し単位として有する重合体である。R^A、R^B及びR^Cは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。R^Dは、水素原子又は炭素数1～30の1価の有機基である。R^Dで表される有機基は、極性基及び／又は基 (i) を含む。

- [0064] アクリル樹脂を形成する極性基を有する単量体としては、例えば
- (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、クロトン酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシ基含有エステル；
 - (メタ) アクリル酸、(イソ) クロトン酸等のカルボキシ基含有エステル；
 - (メタ) アクリルアミド、(イソ) クロトンアミド等のアミド基含有エステル；
 - (メタ) アクリル酸アミノエチル、(イソ) クロトン酸アミノエチル等のアミノ基含有エステル；
 - (メタ) アクリル酸メチルスルホニルエチル、(イソ) クロトン酸メチルスルホニルエチル等のスルホニル基含有エステル；
 - (メタ) アクリル酸スルホエチル、(イソ) クロトン酸スルホエチル等のスルホ基含有エステルなどが挙げられる。

- [0065] アクリル樹脂を形成する基 (i) を有する単量体としては、例えば
- (メタ) アクリル酸 t-ブチル、(メタ) アクリル酸 t-アミル、(イソ) クロトン酸 t-ブチル、(イソ) クロトン酸 t-アミル等の 3 級アルキルエステル；
 - (メタ) アクリル酸トリメチルシリル、(メタ) アクリル酸 t-ブチルジメチルシリル、(メタ) アクリル酸フェニルジメチルシリル等のシリルエステルなどが挙げられる。

[0066] (スチレン樹脂)

スチレン樹脂は、スチレン又は置換スチレンに由来する繰り返し単位を有する重合体であり、すなわち、 $-\left[\text{C}\left(\text{R}^{\text{A}}\right)\left(\text{R}^{\text{B}}\right)-\text{C}\left(\text{R}^{\text{C}}\right)\left(\text{A}^{\text{rD}}-\text{R}^{\text{E}}\right)\right]-$ を繰り返し単位として有する重合体である。 R^{A} 、 R^{B} 及び R^{C} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基である。 A^{rD} は、炭素数 6～20 のアレーンジイル基である。 R^{E} は、水素原子又は炭素数 1～30 の 1 価の有機基である。 R^{E} で表される有機基は、極性基及び／又は基 (i) を含む。

[0067] スチレン樹脂を形成する極性基を有する単量体としては、例えば

ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン、ヒドロキシメチルスチレン、ヒドロキシメチルビニルナフタレン等のヒドロキシ基含有ビニル芳香族化合物；

カルボキシスチレン、カルボキシビニルナフタレン等のカルボキシ基含有ビニル芳香族化合物；

メチルスルホニルスチレン、メチルスルホニルビニルナフタレン等のスルホニル基含有ビニル芳香族化合物；

スルホスチレン、スルホビニルナフタレン等のスルホ基含有ビニル芳香族化合物などが挙げられる。

[0068] スチレン樹脂を形成する基（i）を有する単量体としては、例えば

t-ブトキシスチレン、t-アミルオキシスチレン、t-ブトキシビニルナフタレン、t-アミルオキシビニルナフタレン等の3級アルキル基含有ビニル芳香族化合物；

トリメチルシリルオキシスチレン、t-ブチルジメチルシリルオキシスチレン、フェニルジメチルシリルオキシスチレン、トリメチルシリルオキシビニルナフタレン、t-ブチルジメチルシリルオキシビニルナフタレン、フェニルジメチルシリルオキシビニルナフタレン等のシリルオキシ基含有ビニル芳香族化合物などが挙げられる。

[0069] （ビニルアルコール樹脂）

ビニルアルコール樹脂は、 $-[C(R^F)(R^G)-C(R^H)(OR^I)]-$ を繰り返し単位として有する重合体である。R^F、R^G及びR^Hは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。R^Iは、水素原子又は炭素数1～30の1価の有機基である。R^Iで表される有機基は、極性基及び／又は基（i）を含む。

[0070] R^Iが水素原子であるビニルアルコール樹脂は、極性基としてヒドロキシ基を有する。このようなビニルアルコール樹脂は、カルボン酸アルケニルエステルを単量体として形成した重合体を加水分解することにより得られる。

[0071] ビニルアルコール樹脂を形成する基 (i) を有する単量体として

ビニルオキシ酢酸 t-ブチル、ビニルオキシ酢酸 t-アミル、1-プロペニルオキシ酢酸 t-ブチル、1-プロペニルオキシ酢酸 t-アミル等のアルケニルオキシカルボン酸3級エステル；

ビニルオキシ酢酸トリメチルシリル、ビニルオキシ酢酸 t-ブチルジメチルシリル、ビニルオキシ酢酸フェニルジメチルシリル、1-プロペニルオキシ酢酸トリメチルシリル、1-プロペニルオキシ酢酸 t-ブチルジメチルシリル、1-プロペニルオキシ酢酸フェニルジメチルシリル等のアルケニルオキシカルボン酸シリルエステルなどが挙げられる。

[0072] (フェノール樹脂)

フェノール樹脂は、フェノール性水酸基を有する化合物と、アルデヒド又はジビニル化合物等とを酸性触媒又はアルカリ性触媒等を用いて反応させて得られる重合体である。フェノール樹脂は、フェノール性水酸基を有する化合物とアルデヒド又はジビニル化合物とに由来する繰り返し単位を有する。フェノール樹脂は、通常、極性基であるヒドロキシ基を有する。また、このヒドロキシ基の水素原子を置換することにより、フェノール樹脂に極性基及び／又は基 (i) を導入することができる。

[0073] フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば

フェノール、クレゾール、キシレノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等のモノフェノール；

レゾルシノール、ビスフェノールA、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、フルオレン-9,9-ジフェノール等のジフェノールなどが挙げられる。

[0074] アルデヒドとしては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。ジビニル化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニル

シクロヘキセン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、リモネン、5-ビニルノルボルナジエン等が挙げられる。

[0075] [A 1 b] 鎖状重合体は、極性基及び／又は基 (i) を含む繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。

[0076] [A 1 b] 鎖状重合体における極性基及び／又は基 (i) を含む繰り返し単位の含有割合の下限としては、[A 1 b] 鎖状重合体を構成する全繰り返し単位に対して、10モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、70モル%がさらに好ましく、90モル%が特に好ましく、100モル%がさらに特に好ましい。[A 1 b] 鎖状重合体における極性基及び／又は基 (i) を含む繰り返し単位の含有割合を上記範囲とすることで、当該洗浄用膜形成組成物の除去効率をより向上させることができる。

[0077] [A 1 b] 鎖状重合体のMwの下限としては、500が好ましく、800がより好ましく、1,000がさらに好ましい。上記Mwの上限としては、50,000が好ましく、10,000がより好ましく、5,000がさらに好ましく、3,000が特に好ましい。[A 1 b] 鎖状重合体のMwを上記範囲とすることで基板が配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板である場合において、基板表面に対する埋め込み性がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0078] [[A 2] 低分子化合物]

[A 2] 低分子化合物は、重合体ではなく、かつ分子量が3,000以下の化合物である。当該洗浄用膜形成組成物は、[A] 化合物として[A 2] 低分子化合物を含有することで、基板が配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板である場合において、基板表面に対する埋め込み性がより向上し、より高い除去効率を実現するものと推測される。

[0079] [A 2] 低分子化合物の分子量の下限としては、350が好ましく、400がより好ましく、500がさらに好ましく、600が特に好ましい。上記分子量の上限としては、2,000が好ましく、1,500がより好ましく、1,200がさらに好ましく、1,000が特に好ましい。当該洗浄用膜

形成組成物は、〔A 2〕低分子化合物の分子量を上記範囲とすることで、膜形成性がより向上し、その結果、より高い除去効率を実現するものと推測される。

[0080] 〔A 2〕低分子化合物中の極性基及び基（i）の数の下限としては、2が好ましく、3がより好ましい。上記数の上限としては、10が好ましく、6がより好ましい。当該洗浄用膜形成組成物は、〔A 2〕低分子化合物中の極性基及び基（i）の数を上記範囲とすることで、膜形成性がさらに向上し、その結果、さらに高い除去効率を実現できるものと推測される。

[0081] 〔A 2〕低分子化合物としては、例えば芳香環、芳香族複素環、脂環、脂肪族複素環等の環に、極性基、基（i）又はこれらの基を含む基が結合した化合物等が挙げられる。

[0082] 極性基を有する〔A 2〕低分子化合物としては、例えば

トリメシン酸トリ（ヒドロキシブチル）、1, 2, 3-トリ（ヒドロキシブトキシ）ベンゼン等の極性基含有芳香族化合物；

リボース、デオキシリボース等の五炭糖；グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース等の六炭糖などの単糖類が挙げられる。

[0083] 基（i）を有する〔A 2〕低分子化合物としては、例えば

トリメシン酸トリ t-ブチル、1, 2, 3-トリ（t-ブトキシカルボニルメトキシ）ベンゼン等の基（i）を有する芳香族化合物；

上記単糖類が有するヒドロキシ基の水素原子の一部又は全部を基（i）を含む基で置換した化合物等が挙げられる。

[0084] 〔A〕化合物の含有量の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、15質量%がさらに好ましい。

[0085] 当該洗浄用膜形成組成物中の全固形分に対する〔A〕化合物の含有量の下限としては、30質量%が好ましく、40質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、100質量%が好ましく

、 98 質量%がより好ましく、 96 質量%がさらに好ましい。「全固形分」とは、[B] 溶媒以外の成分の総和をいう。

[0086] [A] 化合物の含有量を上記範囲とすることで、膜の基板表面からの除去性をさらに高めることができる。

[0087] <[B] 溶媒>

[B] 溶媒は、[A] 化合物を溶解又は分散するものであれば用いることができるが、[A] 化合物を溶解するものが好ましい。また、当該洗浄用膜形成組成物が[C] 熱酸発生剤を含有する場合、[B] 溶媒は[C] 熱酸発生剤を溶解するものが好ましい。また、当該洗浄用膜形成組成物が[D] 界面活性剤を添加する場合、[B] 溶媒は[D] 界面活性剤を溶解するものが好ましい。

[0088] [B] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒等の極性有機溶媒；炭化水素系溶媒；水等が挙げられる。

[0089] アルコール系溶媒の例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、アミルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等の炭素数1～18の1価のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の炭素数2～12の2価のアルコールやこれらの部分エーテルなどが挙げられる。

[0090] エーテル系溶媒の例としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル等のジアルキルエーテル系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒、ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香環含有エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0091] ケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-

i s o ーブチルケトン、2 ーヘプタノン、エチル ー n ーブチルケトン、メチル ー n ーヘキシルケトン、ジ ー i s o ーブチルケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン系溶媒、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒、2, 4 ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0092] アミド系溶媒の例としては、N, N' ージメチルイミダゾリジノン、N ーメチルピロリドン等の環状アミド系溶媒、N ーメチルホルムアミド、N, N ージメチルホルムアミド、N, N ージエチルホルムアミド、アセトアミド、N ーメチルアセトアミド、N, N ージメチルアセトアミド、N ーメチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒等が挙げられる。

[0093] エステル系溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、3 ーメトキシプロピオン酸エチル等の1 価アルコールカルボキシレート系溶媒や、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボキシレート、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボキシレート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、ブチロラクトン等の環状エステル系溶媒、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒、シュウ酸ジエチル、フタル酸ジエチル等の多価カルボン酸アルキルエステル系溶媒が挙げられる。

[0094] 炭化水素系溶媒の例としては、n ーペンタン、i s o ーペンタン、n ーヘキサン、i s o ーヘキサン、n ーヘプタン、i s o ーヘプタン、2, 2, 4 ートリメチルペンタン、n ーオクタン、i s o ーオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n ープロピルベンゼン、i s o ープロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i s o ーブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ ー i s o ープロピルベンゼン、n ーアミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0095] これらの中で、極性有機溶媒及び水が好ましい。極性有機溶媒としては、アルコール、2価アルコールのエーテル、多価アルコールのアルキルエーテル系溶媒、環状ケトン系溶媒、1価アルコールカルボキシレート系溶媒、環状エステル系溶媒、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒及び多価アルコールのアルキルエーテル系溶媒が好ましく、アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテルがより好ましく、4-メチル-2-ペンタノール、ジイソアミルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ブチロラクトン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがさらに好ましい。

[0096] [B] 溶媒が水を含む場合、[B] 溶媒中の水の含有率の上限としては、20質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましく、2質量%が特に好ましい。[B] 溶媒中の水の含有率を上記上限以下とすることで、[A] 化合物の溶媒への溶解性と当該洗浄用膜形成組成物が基板表面に対する適度な濡れ広がり性を向上させることができ、その結果当該洗浄用膜形成組成物による洗浄性を向上させることができる。上記水の含有率の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。

[0097] [B] 溶媒の含有量の下限としては、50質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、99.9質量%が好ましく、99.5質量%がより好ましく、99.0質量%がさらに好ましい。[B] 溶媒の含有量を上記下限と上限との間とすることで、当該洗浄用膜形成組成物は、基板に対する洗浄性がより向上する。当該洗浄用膜形成組成物は、[B] 溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0098] < [C] 熱酸発生剤 >

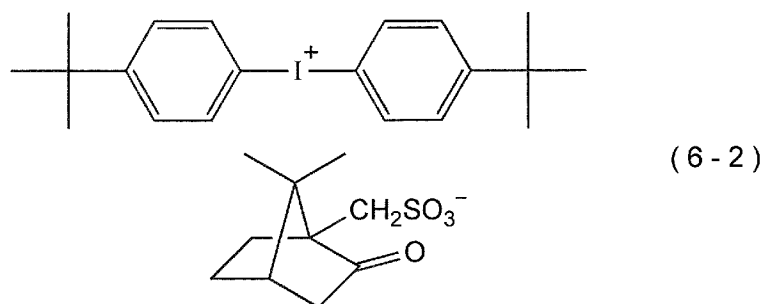
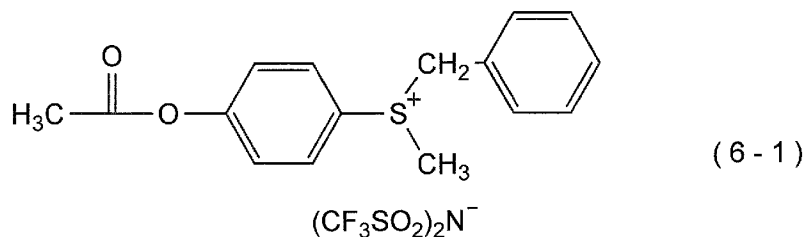
当該洗浄用膜形成組成物は、[C] 熱酸発生剤を含有していてもよい。[C] 熱酸発生剤は、加熱により酸を発生するものであり、この成分を添加することによって、式(i)中のR¹の解離を促進して、効率的に極性基が生成

されるため、当該洗浄用膜形成組成物中の除去液に対する親和性と溶解速度がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。

[0099] [C] 熱酸発生剤としては、例えば 2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他の有機スルホン酸のアルキルエステル等が挙げられる。また、[C] 熱酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等も挙げられる。具体的には、例えば、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート等のフッ化金属化合物の塩；下記式（6-1）で表される化合物等のスルホンイミド化合物；ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリエチルアンモニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、下記式（6-2）で表される化合物等の有機スルホン酸の塩などが挙げられる。

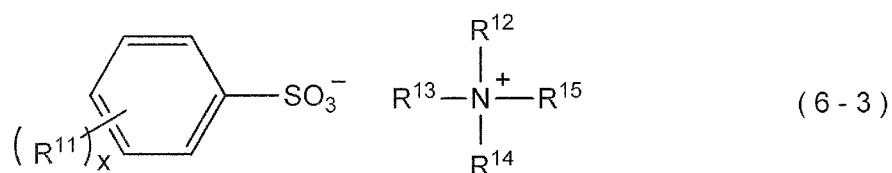
[0100]

[化8]



[0101] [C] 熱酸発生剤としては、これらのオニウム塩の中でも、有機スルホン酸のヨードニウム塩及びアンモニウム塩が好ましく、有機スルホン酸のアンモニウム塩がより好ましく、特に、下記式（6-3）で表される化合物が好ましい。

[0102] [化9]



[0103] 上記式（6-3）中、 R^{11} は、炭素数1～15のアルキル基である。 R^{12} ～ R^{14} は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基である。 R^{15} は、炭素数1～5のヒドロキシアルキル基である。 x は、1～3の整数である。 x が2以上の場合、複数の R^{11} は同一でも異なってもよい。

[0104] 上記 R^{11} で表されるアルキル基の炭素数としては、3～15が好ましく、3～12がより好ましい。また、このアルキル基は、直鎖状でも分岐状であってもよいが、直鎖状が好ましい。このアルキル基としては、ドデシル基が

特に好ましい。上記式（6-3）における x としては1が好ましい。なお、ベンゼン環における R^{11} の結合位置は特に限定されないが、入手の容易さ等を考慮すると、少なくとも、 $-SO_3^-$ の結合位置に対してパラ位に結合していることが好ましい。

[0105] 上記 $R^{12} \sim R^{14}$ で表されるアルキル基の炭素数としては、1～5が好ましい。また、このアルキル基は、直鎖状でも分岐状であってもよい。このアルキル基としては、メチル基が好ましい。上記 R^{15} で表されるヒドロキシアルキル基としては、直鎖状でも分岐状であってもよいが、直鎖状が好ましい。これらの中でも、 $-(CH_2)_mOH$ [式中、 m は1～4の整数である。] で表される基が好ましく、特に、 $-CH_2CH_2OH$ が好ましい。

[0106] 当該洗浄用膜形成組成物が[C] 熱酸発生剤を含有する場合、[C] 熱酸発生剤の含有量の下限としては、[A] 化合物100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましく、3質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、20質量部が好ましく、10質量部がより好ましく、7質量部がさらに好ましく、5質量部が特に好ましい。[C] 熱酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、効率的に式(i)中の R^1 の解離を促進して、効率的に極性基が生成され、除去液に対する親和性と溶解速度がさらに向上し、さらに高い除去効率を実現するものと推測される。[C] 熱酸発生剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] <[D] 界面活性剤>

[D] 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オレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0108] 当該洗浄用膜形成組成物が[D] 界面活性剤を含有する場合、[D] 界面

活性剤の含有量の下限としては、0.001質量%が好ましく、0.01質量%がより好ましい。上記含有量の上限としては、2質量%が好ましく、1質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましい。

[0109] <その他の任意成分>

当該洗浄用膜形成組成物は、上記[A]～[D]成分以外のその他の任意成分を含有していてもよい。その他の任意成分としては、例えば架橋剤、架橋促進剤等が挙げられる。当該洗浄用膜形成組成物は、その他の任意成分をそれぞれ1種又は2種以上含有していてもよい。当該洗浄用膜形成組成物がその他の任意成分を含有する場合、その他の任意成分の含有量の上限としては、[A]成分100質量部に対して、20質量部が好ましく、10質量部がより好ましい。上記含有量の下限としては、例えば0.1質量部である。

[0110] <洗浄用膜形成組成物の調製方法>

当該洗浄用膜形成組成物は、例えば[A]化合物及び[B]溶媒、必要に応じて含有される[C]熱酸発生剤、[D]界面活性剤及びその他の任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合液を、例えば孔径0.1～5 μm 程度のフィルター等で濾過することで調製することができる。当該洗浄用膜形成組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましく、2質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、20質量%がさらに好ましく、15質量%が特に好ましい。

[0111] <半導体基板の洗浄方法>

当該半導体基板の洗浄方法は、半導体基板表面に、当該洗浄用膜形成用組成物の塗工により半導体基板洗浄用膜（以下、「膜（I）」ともいう）を形成する工程（以下、「膜形成工程」ともいう）、及び上記膜（I）を除去する工程（以下、「除去工程」ともいう）を備える。

[0112] 上述の洗浄用膜形成組成物を用いて基板表面に膜（I）を形成することにより、基板表面の異物を効率よく除去することができる。さらに、形成され

る膜（１）は基板表面から容易に除去できる。このため、上述の洗浄用膜形成組成物は様々な材質からなる基板に対し適用することができる。適用可能な基板の例として、シリコン基板、アルミニウム基板、ニッケル基板、クロム基板、モリブデン基板、タングステン基板、銅基板、タンタル基板、チタン基板等の金属又は半金属基板；窒化ケイ素基板、アルミナ基板、二酸化ケイ素基板、窒化タンタル基板、窒化チタン等のセラミック基板等が挙げられる。これらの中で、シリコン基板、窒化ケイ素基板及び窒化チタン基板が好ましく、シリコン基板がより好ましい。

[0113] 本発明に係る洗浄用膜形成組成物を基板洗浄に適用する方法の一例を、図面を参照しながらより詳細に説明する。

[0114] 図１Ａに示すように、本適用例では、ウェハＷ上に膜（１）を形成するための処理液として、上述の洗浄用膜形成組成物を用いる。まず、膜形成工程を行う。すなわち、洗浄用膜形成組成物をウェハＷ上に塗工し、洗浄用膜形成組成物の塗工膜を形成する。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（バーク）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、膜（１）が形成される。この際、パターン等に付着したパーティクルは、膜（１）に取り込まれてパターン等から効率的に引き離される（図１Ｂ参照）。上記固化及び／又は硬化のための加熱の温度の下限としては、５０℃が好ましく、８０℃がより好ましく、１１０℃がさらに好ましく、１４０℃が特に好ましい。上記加熱の温度の上限としては、３００℃が好ましく、２７０℃がより好ましく、２４０℃がさらに好ましく、２２０℃が特に好ましい。上記加熱の時間の下限としては、５秒が好ましく、１０秒がより好ましく、３０秒がさらに好ましい。上記加熱の時間の上限としては、１０分が好ましく、５分がより好ま

しく、2分がさらに好ましい。加熱の温度及び時間を上記範囲とすることで、加熱処理により解離した基の揮発をより促進することができ、その結果、除去効率をより向上させることができる。形成される膜(1)の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、1,000nmが好ましく、500nmがより好ましい。

[0115] 次に、除去工程を行う。すなわち、膜(1)を溶解させる除去液を膜(1)上に供給することによって、ウェハWから膜(1)を全て除去する。この結果、パーティクルは、膜(1)とともにウェハWから除去される。除去液としては水、有機溶媒、アルカリ性水溶液等を用いることができ、水及びアルカリ性水溶液が好ましく、アルカリ性水溶液がより好ましい。アルカリ性水溶液としては、アルカリ現像液、アンモニア水溶液と過酸化水素水と水との混合物等を用いることができる。アルカリ現像液は公知のものを用いることができる。具体例として、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH: TetraMethyl Ammonium Hydroxide)及びコリンのうちの少なくとも1つを含む水溶液等が挙げられる。有機溶媒としては、例えばシンナー、イソプロピルアルコール(IPA)、4-メチル-2-ペンタノール(MIBC)、トルエン、酢酸エステル類、アルコール類、グリコール類(プロピレングリコールモノメチルエーテル等)などを用いることができる。また、膜(1)の除去は、除去液としてまず水を膜(1)上に供給し、次いでアルカリ現像液を供給するなど、異なる種類の除去液を順次用いて行ってもよい。異なる種類の除去液を順次用いることで、膜除去性をより向上させることができる。

[0116] アルカリ現像液等の除去液を供給することにより、ウェハWやパターンの表面とパーティクルの表面とには、図1Cに示すように、同一極性(ここでは、マイナス)のゼータ電位が生じる。ウェハW等から引き離されたパーティクルは、ウェハW等と同一極性のゼータ電位に帯電することで、ウェハW等と反発し合うようになる。これにより、パーティクルのウェハW等への再

付着が防止される。

[0117] このように、本適用例では、従来の物理力を利用したパーティクル除去と比較して弱い力でパーティクルを除去することができるため、パターン倒れを抑制することができる。また、化学的作用を利用することなくパーティクル除去を行うため、エッチング作用等による下地膜の侵食を抑えることもできる。さらに、物理力を利用した基板洗浄方法では除去が困難であった、粒子径が小さいパーティクルやパターンの隙間に入り込んだパーティクルも容易に除去することができる。

[0118] ウェハWに対して供給される洗浄用膜形成組成物は、最終的にはウェハWから全て取り除かれる。したがって、洗浄後のウェハWは、洗浄用膜形成組成物を塗布する前の状態、具体的には、回路形成面が露出した状態となる。

[0119] 上述の洗浄方法は公知の様々な装置、方法によって行うことができる。好適な装置の例として、特開2014-99583号公報に開示された基板洗浄装置を挙げることができる。

実施例

[0120] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0121] [重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)]

得られた重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、東ソー製GPCカラム (G2000HXL : 2本、G3000HXL : 1本、G4000HXL : 1本) を用い、流量 : 1.0 mL / 分、溶出溶媒 : テトラヒドロフラン、試料濃度 : 1.0 質量%、試料注入量 : 100 μ L、カラム温度 : 40°C、検出器 : 示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。また分散度 (M_w / M_n) は、 M_w 及び M_n の測定結果より算出した。

[0122] < [A] 重合体の合成 >

下記手順に従い、[A] 重合体を合成した。

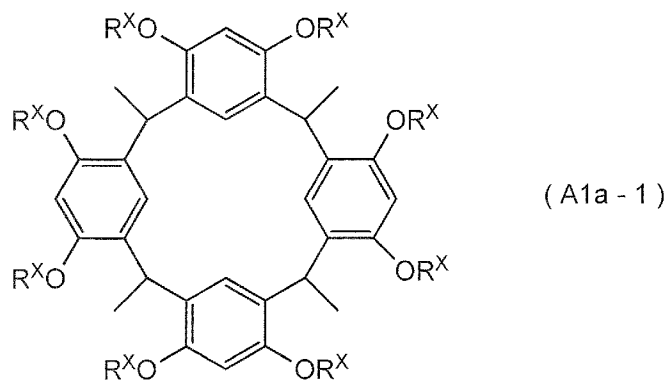
[0123] [製造例 1]

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1, 000 mL 3口フラスコに、窒素雰囲気下、レゾルシノール 125.0 g (1.14 mol)、エタノール 100 g、濃塩酸 42.1 g 及び水 126.6 g を仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液を 90℃ に加温し、パラアルデヒド 50.0 g (0.38 mol) を 15 分かけて滴下した後、6 時間反応させた。反応後、フラスコ釜を溶液温度が室温になるまで冷却した。その後、析出してきた固形物を、ろ過にてエタノール溶液を除去することにより回収した。メタノール／水混合溶液（各 500 g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃ で一晩減圧乾燥し、粉末状の淡黄色固体である重合体 (A1a-1a) を得た（収量：93.3 g、収率：60%）。重合体 (A1a-1a) は、下記式 (A1a-1) において、全ての R^x が水素原子である化合物である。

[0124] 次に、温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 500 mL 3口フラスコに、窒素雰囲気下、N, N-ジメチルアセトアミド 200 mL、炭酸カリウム 27.2 g 及び上記合成した重合体 (A1a-1a) 10.0 g を混合し、マグネチックスターラーにより攪拌しながら溶解させた。得られた溶液を 80℃ に加温し、ブromo酢酸 *tert*-ブチル 39.4 g を 30 分かけて滴下した後、6 時間反応させた。反応終了後、この反応溶液を、酢酸 14 mL を添加した水 2 L に加えた。上澄み液を除去し、残った高粘性物を最少量のアセトンに溶解させ、500 mL の水に投入し再沈殿を行った。得られた高粘性物を 60℃ で一晩減圧乾燥し、下記式 (A1a-1) で表される重合体 (A1a-1) 10.9 g（収率：60%）を得た。得られた重合体 (A1a-1) の Mw は 1, 200 であった。なお、¹H-NMR 分析を行ったところ、重合体 (A1a-1) における保護率（重合体 (A1a-1a) におけるフェノール性水酸基の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニルメチル基で置換された割合、すなわち、下記式 (A1a-1) における R^x の水素原子又は *tert*-ブトキシカルボニルメチル基のうち、*tert*-ブトキシカル

ボニルメチル基である割合)は85%であった。

[0125] [化10]



[0126] 上記式(A1a-1)中、 R^X は、それぞれ独立して、水素原子又はt-ブトキシカルボニルメチル基である。

[0127] [製造例2]

製造例1において、レゾルシノールの代わりにピロガロールを用い、パラアルデヒドの代わりに3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用いた以外は、製造例1と同様にして、重合体(A1a-2a)を得た(収率:45%)。また、この重合体(A1a-2a)から製造例1と同様にして重合体(A1a-2)を得た(収率:30%)。重合体(A1a-2)における保護率は83%であった。

[0128] [製造例3]

製造例1において、レゾルシノールの代わりにピロガロールを用いた以外は、製造例1と同様にして、重合体(A1a-3a)を得た(収率:53%)。また、この重合体(A1a-3a)から製造例1と同様にして重合体(A1a-3)を得た(収率:42%)。重合体(A1a-3)における保護率は86%であった。

[0129] [製造例4]

製造例1において、パラアルデヒドの代わりに4-ヒドロキシベンズアルデヒドを用いた以外は、製造例1と同様にして、重合体(A1a-4)を得た(総収率:32%)。重合体(A1a-4)における保護率は85%であ

った。

[0130] [製造例 5]

製造例 1 において、パラアルデヒドの代わりに 3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用いた以外は製造例 1 と同様にして、重合体 (A 1 a-5) を得た (総収率: 29%)。重合体 (A 1 a-5) における保護率は 83% であった。

[0131] [製造例 6]

アクリル酸 t-ブチル 20 g を 2-ブタノン 40 g に溶解させ、さらにラジカル重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 1.28 g (単量体に対して 5 モル%) を溶解させ、単量体溶液を調製した。次に、2-ブタノン 20 g を入れた 200 mL 三口フラスコを窒素雰囲気下で攪拌しながら 80℃ に加熱し、調製した単量体溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間、80℃ で加熱することにより重合反応を行った。重合反応終了後、重合反応液を室温に冷却し、メタノール 300 g 中に投入して析出した固体を濾別した。濾別した固体をメタノール 60 mL で 2 回洗浄し、濾別した後、減圧下、50℃ で 15 時間乾燥させ、アクリル酸 t-ブチルのホモポリマーである重合体 (A 1 b-1) を得た (収量: 15.7 g、収率: 79%)。重合体 (A 1 b-1) の Mw は 2,460、Mw/Mn は 1.87 であった。

[0132] [製造例 7]

製造例 6 において、アクリル酸 t-ブチルの代わりにクロトン酸 t-ブチルを用いた以外は、製造例 6 と同様にして、クロトン酸 t-ブチルのホモポリマーである重合体 (A 1 b-2) を得た (収率: 68%)。重合体 (A 1 b-2) の Mw は 1,980、Mw/Mn は 1.65 であった。

[0133] [製造例 8]

製造例 6 において、アクリル酸 t-ブチルの代わりにビニルオキシ酢酸 t-ブチルを用いた以外は製造例 6 と同様にして、ビニルオキシ酢酸 t-ブチルのホモポリマーである重合体 (A 1 b-3) を得た (収率: 70%)。重

合体 (A 1 b - 3) のMwは2, 1 1 0、Mw/Mnは1. 7 1であった。

[0134] [製造例 9]

製造例 6 において、アクリル酸 t - ブチルの代わりに 1 - プロペニルオキシ酢酸 t - ブチルを用いた以外は製造例 6 と同様に、1 - プロペニルオキシ酢酸 t - ブチルのホモポリマーである重合体 (A 1 b - 4) を得た (収率 : 5 8 %)。重合体 (A 1 b - 4) のMwは2, 4 7 0、Mw/Mnは1. 8 6であった。

[0135] [製造例 1 0]

m - クレゾール、2, 3 - キシレノール、3, 4 - キシレノールを6 0 : 3 0 : 1 0の質量比で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いてプロピレングリコールモノメチルエーテルを反応溶媒として使用して、1 0 0℃で6時間加熱後、反応生成物を乳酸エチルに溶解させ、水を混合し、有機層を回収することで重合体 (A 1 b - 5 a) を得た (収率 : 6 1 %)。重合体 (A 1 b - 5 a) のMwは8, 0 0 0であった。この重合体 (A 1 b - 5 a) から製造例 1 と同様にして重合体 (A 1 b - 5) を得た。重合体 (A 1 b - 5) における保護率は7 9 %であった。

[0136] [製造例 1 1]

製造例 1 0 において、m - クレゾール、2, 3 - キシレノール及び3, 4 - キシレノールの代わりに、2, 7 - ナフタレンジオールを用いた以外は製造例 1 0 と同様に、重合体 (A 1 b - 6) を得た (収率 : 5 4 %)。重合体 (A 1 b - 6) のMwは6, 7 0 0であった。重合体 (A 1 b - 6) における保護率は8 2 %であった。

[0137] [製造例 1 2]

製造例 1 0 において、m - クレゾール、2, 3 - キシレノール及び3, 4 - キシレノールの代わりに、2 - ナフトール及び9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレンを4 0 : 6 0の質量比で用いた以外は製造例 1 0 と同様に、重合体 (A 1 b - 7) を得た (収率 : 5 1 %)。重合体 (A 1 b - 7) のMwは5, 2 0 0であった。重合体 (A 1 b - 7) における保

護率は84%であった。

[0138] [製造例13]

製造例1において、重合体(A1a-1)の代わりに α -シクロデキストリン(和光純薬工業社)を用いた以外は製造例1と同様にして、 α -シクロデキストリンのヒドロキシ基の一部をt-ブトキシカルボニルメチル基に置換した重合体(A1a-6)を得た(収率:38%)。重合体(A1a-6)における保護率(α -シクロデキストリン中のヒドロキシ基の水素原子がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された割合)は59%であった。

[0139] [製造例14]

製造例1において、重合体(A1a-1a)のヒドロキシ基の水素原子の置換反応を、ブromo酢酸tert-ブチルの代わりに、36.5gのp-クロロメチルスチレンを用いた以外は、製造例1と同様にして、重合体(CA1-1)を得た(収率:57%)。なお、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行ったところ重合体(CA1-1)における保護率(重合体(A1a-1a)におけるフェノール性水酸基の水素原子がp-ビニルフェニルメチル基で置換された割合)は100%であった。

[0140] <洗浄用膜形成組成物の調製>

洗浄用膜形成組成物の調製に用いた[A]成分以外の成分について以下に示す。

[0141] ([B] 溶媒)

B-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-2: イソプロパノール

B-3: γ -ブチロラクトン

B-4: 乳酸エチル

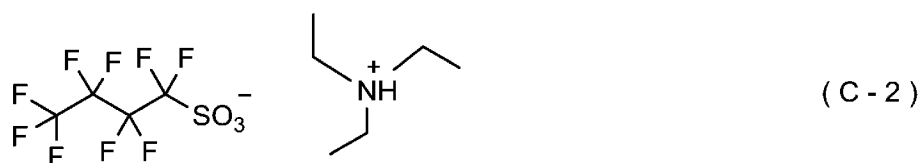
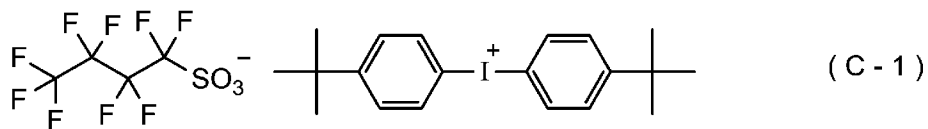
[0142] ([C] 熱酸発生剤)

C-1: ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート(下記式(C-1)で表される化合物)

C-2: トリエチルアンモニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

(下記式 (C-2) で表される化合物)

[0143] [化11]



[0144] ([D] 界面活性剤)

D-1 : ポリフローN o. 75 (共栄社化学社)

D-2 : メガファックF171 (DIC社)

[0145] [実施例1]

[A] 重合体としての (A1a-1) 100質量部及び [B] 溶媒としての (B-1) 2,000質量部を混合し、均一溶液とした。この溶液を孔径 0.1 μm のメンブランフィルターで濾過して、洗浄用膜形成組成物 (J-1) を調製した。

[0146] [実施例2～16及び比較例1]

下記表1に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は、実施例1と同様にして、洗浄用膜形成組成物 (J-2) ～ (J-16) 及び (CJ-1) を調製した。表1中の「-」は、該当する成分を用いなかったことを示す。

[0147]

[表1]

	洗浄用 膜形成 組成物	[A]化合物		[B]溶媒		[C]熱酸発生剤		[D]界面活性剤	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	J-1	A1a-1	100	B-1	2,000	—	—	—	—
実施例2	J-2	A1a-2	100	B-2	1,250	—	—	—	—
実施例3	J-3	A1a-3	100	B-2	1,250	—	—	—	—
実施例4	J-4	A1a-4	100	B-2	2,000	—	—	D-1	0.1
実施例5	J-5	A1a-5	100	B-2	2,000	C-1	3	—	—
実施例6	J-6	A1b-1	100	B-2	1,250	C-1	5	—	—
実施例7	J-7	A1b-2	100	B-1	2,000	C-2	5	D-2	0.1
実施例8	J-8	A1b-3	100	B-1	1,250	—	—	—	—
実施例9	J-9	A1b-4	100	B-1	1,250	—	—	—	—
実施例10	J-10	A1b-5	100	B-1/B-4	1,500/500	—	—	—	—
実施例11	J-11	A1b-6	100	B-1	2,000	—	—	—	—
実施例12	J-12	A1b-7	100	B-1	1,250	C-2	3	—	—
実施例13	J-13	A1a-6	100	B-1	1,250	—	—	D-2	0.1
実施例14	J-14	A1a-1a	100	B-1/B-3	1,500/500	—	—	—	—
実施例15	J-15	A1a-2a	100	B-2	2,000	—	—	D-1	0.1
実施例16	J-16	A1a-3a	100	B-1	2,000	—	—	—	—
比較例1	CJ-1	CA1-1	100	B-1	1,250	—	—	—	—

[0148] (粒子除去性及び膜除去性の評価)

予め粒径40nmのシリカ粒子を付着させたシリコンウェハ上に、スピンコート法により各組成物の樹脂膜(膜(1))を形成した。樹脂膜が形成されたウェハを除去液中に浸し、樹脂膜を除去した。加熱処理を行う場合には

、下記表 2 に示す加熱温度及び加熱時間で、樹脂膜が形成されたウェハを除去液中に浸す前に実施した。膜除去性は、除去液への浸漬開始から 20 秒以内に全ての樹脂膜の除去が完了したものを「A」と、20 秒を超えて 1 分以内に完了したものを「B」と、1 分以内に除去が完了しなかったものを「C」と判定した。また、除去工程後にウェハ上に残存したシリカ粒子数を暗視野欠陥装置（KLA-TENCOR 社の「KLA 2800」）を用いて分析した。粒子除去性は、シリカ粒子の除去率が 90% 以上のものを「S」と、60% 以上 90% 未満のものを「A」と、30% 以上 60% 未満のものを「B」と、30% 未満のものを「C」と判定した。

[0149] （評価例 1 ～ 20 及び比較評価例 1 ～ 3）

ウェハとしてシリコンウェハを用い、下記表 2 に示すように、洗浄用膜形成組成物として組成物（J-1）～（J-16）又は比較用組成物（CJ-1）を、除去液として、除去液 A（28 質量%アンモニア水溶液／30 質量%過酸化水素水／水を 1／8／60 の質量比で混合した液）又は除去液 B（2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）をそれぞれ用い、上述の評価方法に従って粒子除去性及び膜除去性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0150]

[表2]

	洗浄用 膜形成 組成物	加熱条件	除去液	粒子除去性	膜除去性
評価例1	J-1	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例2	J-2	200℃, 60秒	除去液A	S	A
評価例3	J-3	200℃, 60秒	除去液A	S	A
評価例4	J-3	なし	除去液A	A	B
評価例5	J-4	200℃, 60秒	除去液B	A	A
評価例6	J-5	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例7	J-6	200℃, 60秒	除去液A	S	A
評価例8	J-6	なし	除去液A	A	B
評価例9	J-7	170℃, 60秒	除去液A	S	A
評価例10	J-7	なし	除去液A	A	B
評価例11	J-8	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例12	J-9	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例13	J-10	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例14	J-11	200℃, 60秒	除去液B	A	A
評価例15	J-11	なし	除去液A	B	B
評価例16	J-12	170℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例17	J-13	200℃, 60秒	除去液A	A	A
評価例18	J-14	200℃, 60秒	除去液B	B	B
評価例19	J-15	200℃, 60秒	除去液A	B	B
評価例20	J-16	200℃, 60秒	除去液A	B	B
比較評価例1	CJ-1	なし	除去液A	C	C
比較評価例2	CJ-1	なし	除去液B	C	C
比較評価例3	CJ-1	200℃, 60秒	除去液A	C	C

[0151] 各評価例と各比較評価例との比較より、本発明に係る洗浄用膜形成組成物は、基板表面に膜を形成してこれを除去する半導体基板の洗浄方法において、粒子除去性及び膜除去性にともに優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物によれば、基板表面に膜を形成して基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面のパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された膜を基板表面から容易に除去することができる。また、本発明の半導体基板の洗浄方法によれば、形成される膜を基板表面から容易に除去しつつ、基板表面のパーティクルを効率よく除去することができる。従って、本発明の半導体基板洗浄用膜形成組成物及び半導体

基板の洗浄方法は、今後ますます微細化、高アスペクト比化が進行すると予想される半導体素子の製造工程において好適に用いることができる。

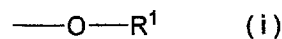
符号の説明

[0153] W ウェハ

請求の範囲

- [請求項1] 極性基、下記式 (i) で表される基又はこれらの組み合わせを有する分子量 300 以上の化合物と、
溶媒と
を含有する半導体基板洗浄用膜形成組成物。

[化1]

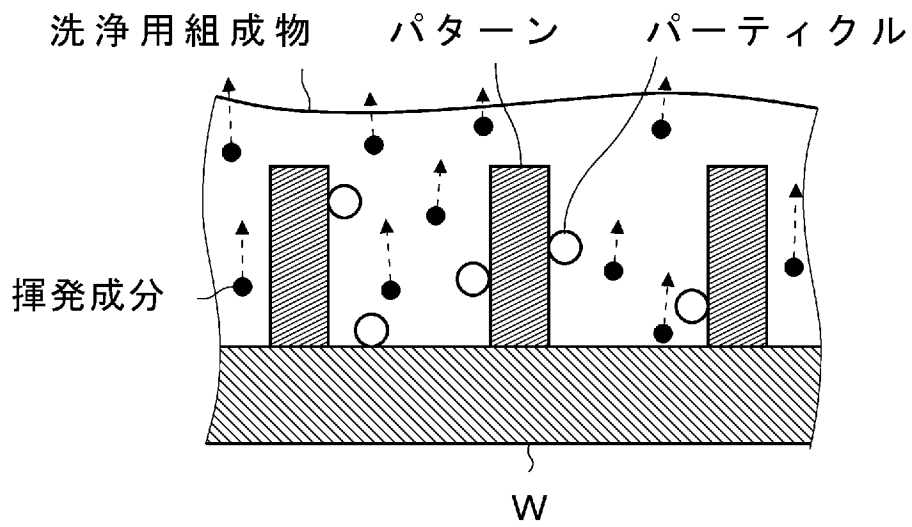


(式 (i) 中、 R^1 は、加熱又は酸の作用により解離する基である。
)

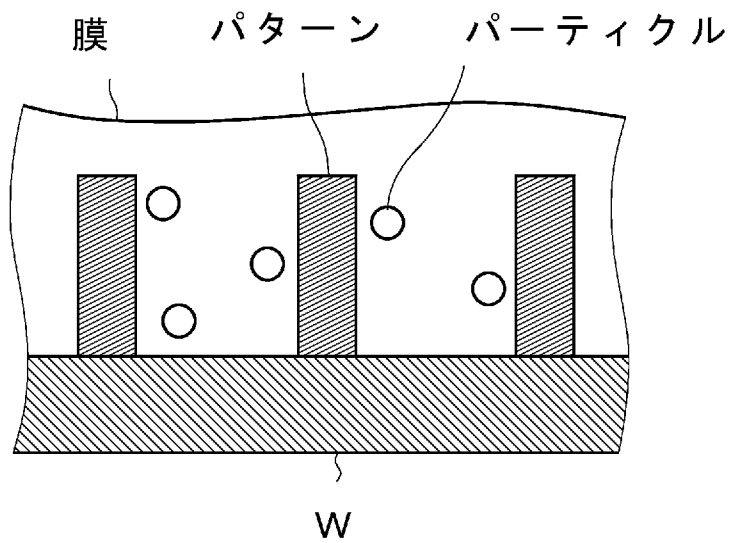
- [請求項2] 上記化合物が、上記式 (i) で表される基を有する請求項 1 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項3] 上記極性基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、スルホニル基、スルホ基又はこれらの組み合わせである請求項 1 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項4] 上記化合物として重合体を含み、上記重合体の重量平均分子量が 300 以上 50,000 以下である請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項5] 上記重合体が環状の重合体であり、上記環状の重合体の重量平均分子量が 300 以上 3,000 以下である請求項 4 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項6] 上記溶媒が、水、極性有機溶媒又はこれらの組み合わせである請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項7] 上記極性有機溶媒が、アルコール、多価アルコールのアルキルエーテル又はこれらの組み合わせである請求項 6 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項8] 上記溶媒中の水の含有量が 20 質量%以下である請求項 6 又は請求項 7 に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。

- [請求項9] 熱酸発生剤をさらに含有する請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項10] 上記化合物の含有量が0.1質量%以上50質量%以下である請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物。
- [請求項11] 半導体基板表面に、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の半導体基板洗浄用膜形成組成物の塗工により半導体基板洗浄用膜を形成する工程、及び
上記半導体基板洗浄用膜を除去する工程
を備える半導体基板の洗浄方法。

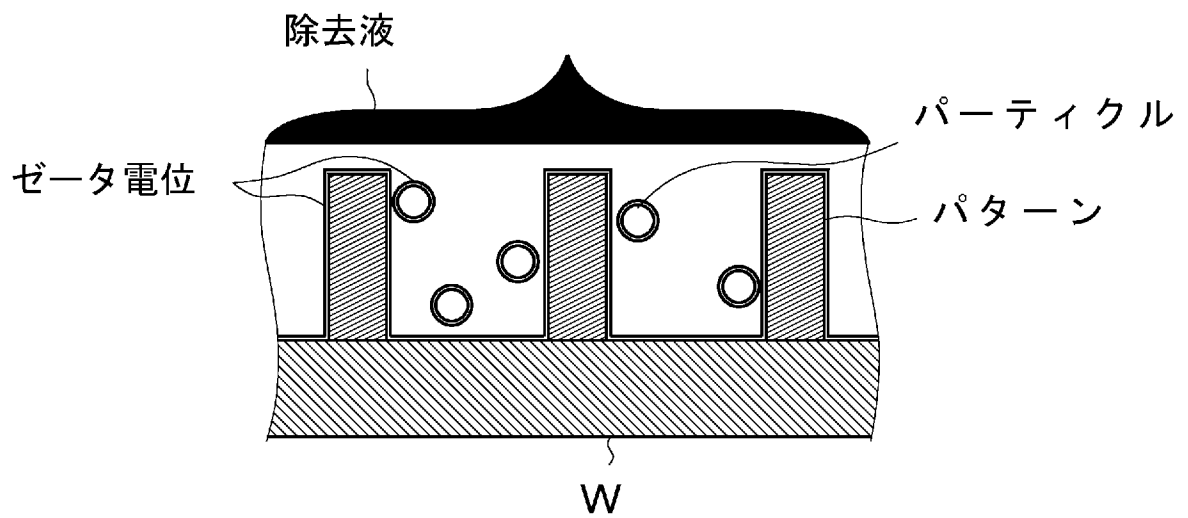
[図1A]



[図1B]



[図1C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i, C11D3/43(2006.01)i, C11D17/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, C11D3/37, C11D3/43, C11D17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-237563 A (JSR Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0016] to [0092], [0101] to [0114] (Family: none)	1-10 11
X Y	WO 2014/038680 A1 (JSR Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), paragraphs [0011] to [0084] & US 2015/0185613 A1 paragraphs [0022] to [0126] & EP 2899593 A1 & CN 104603691 A & KR 10-2015-0054791 A & TW 201418893 A	1-10 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August 2016 (26.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004/012012 A1 (Hitachi, Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), page 19, line 14 to page 31, line 26 & US 2006/0105273 A1 paragraphs [0059] to [0096]	1-10 11
Y	JP 2014-123704 A (Tokyo Electron Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraphs [0027] to [0040], [0178] to [0182] & US 2014/0144465 A1 paragraphs [0057] to [0070], [0209] to [0213] & KR 10-2014-0067892 A & TW 201428837 A	11
A	JP 07-074137 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 17 March 1995 (17.03.1995), paragraph [0013] (Family: none)	1-11
A	JP 09-326380 A (Toagosei Co., Ltd.), 16 December 1997 (16.12.1997), paragraphs [0009] to [0021] (Family: none)	1-11
A	JP 11-101970 A (Advanced Display Inc.), 13 April 1999 (13.04.1999), paragraphs [0011], [0015] (Family: none)	1-11
A	JP 2012-174775 A (Fujitsu Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), paragraph [0020] & US 2012/0214294 A1 paragraph [0026] & CN 102646587 A & TW 201241896 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i, C11D3/43(2006.01)i, C11D17/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304, C11D3/37, C11D3/43, C11D17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-237563 A (J S R株式会社) 2010. 10. 21, 第 16-92, 101-114 段落 (ファミリーなし)	1-10 11
X Y	WO 2014/038680 A1 (J S R株式会社) 2014. 03. 13, 第 11-84 段落 & US 2015/0185613 A1, 第 22-126 段落 & EP 2899593 A1 & CN 104603691 A & KR 10-2015-0054791 A & TW 201418893 A	1-10 11
X Y	WO 2004/012012 A1 (株式会社日立製作所) 2004. 02. 05, 第 19 頁第 14 行-第 31 頁第 26 行 & US 2006/0105273 A1, 第 59-96 段落	1-10 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

26. 08. 2016

国際調査報告の発送日

06. 09. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲高▼須 甲斐

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

50

4539

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-123704 A (東京エレクトロン株式会社) 2014.07.03, 第27-40, 178-182 段落 & US 2014/0144465 A1, 第 57-70, 209-213 段落 & KR 10-2014-0067892 A & TW 201428837 A	11
A	JP 07-074137 A (大日本スクリーン製造株式会社) 1995.03.17, 第13 段落 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 09-326380 A (東亜合成株式会社) 1997.12.16, 第 9-21 段落 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 11-101970 A (株式会社アドバンスト・ディスプレイ) 1999.04.13, 第 11, 15 段落 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-174775 A (富士通株式会社) 2012.09.10, 第 20 段落 & US 2012/0214294 A1, 第 26 段落 & CN 102646587 A & TW 201241896 A	1-11