

(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  
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

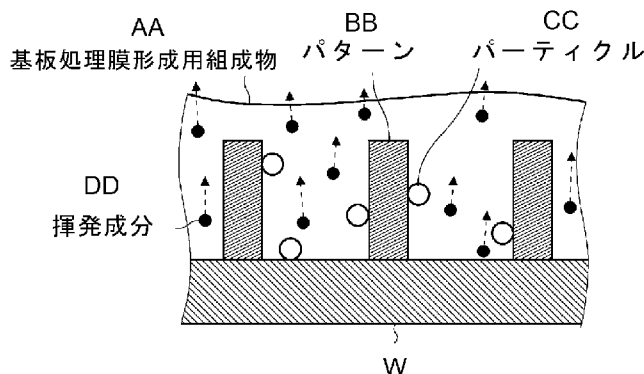
WO 2020/008965 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025256
- (22) 国際出願日: 2019年6月25日(25.06.2019)
- (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 2018-127839 2018年7月4日(04.07.2018) 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: 青木 俊(AOKI Shun); 〒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). 片切 崇(KATAGIRI Takashi); 〒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). 高梨 和憲(TAKANASHI Kazunori); 〒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). 島 基之(SHIMA Motoyuki); 〒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18号 富士興業ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SUBSTRATE PROCESSING FILM, AND METHOD FOR PROCESSING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法

[図1A]



- AA Composition for forming a substrate processing film  
BB Pattern  
CC Particle  
DD Volatile component

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition for forming a substrate processing film and a method for processing a substrate, with which it is possible, in a process of forming the substrate processing film on the surface of a semiconductor substrate and removing foreign matter on the surface of the substrate, to efficiently remove minuscule particles on the surface of the substrate, and easily remove the formed substrate processing film from the surface of the substrate. The present invention is a composition for forming a substrate processing film used in a method for processing a substrate provided with a step for applying the composition for forming a substrate processing film onto a substrate and a step for bringing a substrate processing film removal solution into contact with the substrate processing film formed by the application step, wherein: the composition for forming a substrate processing film contains a resin and a solvent; the solvent contains a first solvent component having an average boiling point of 175°C or above;

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

---

and the amount of the first solvent component contained relative to 100 mass parts of the resin is 1 mass part or above.

(57) 要約: 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の提供を目的とする。本発明は、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程とを備える基板の処理方法に用いられる基板処理膜形成用組成物であって、樹脂と、溶媒とを含有し、上記溶媒が、標準沸点が175℃以上である第1溶媒成分を含み、上記樹脂100質量部に対する上記第1溶媒成分の含有量が1質量部以上である。

## 明 細 書

**発明の名称：** 基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法に関する。

### 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や、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、基板表面に塗工液を供給して薄膜を形成した後、この薄膜を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。

[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基板洗浄装置及び基板洗浄方法が開示されている。

### 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] しかし、特開平 7－7 4 1 3 7 号公報に記載の方法では、基板表面から薄

膜を物理的に引き剥がす必要があり、工程の煩雑さや、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。また、特開 2014-99583 号公報には、発明の詳細な説明に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。

[0007] 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る。すなわち、本発明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

[0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程とを備える基板の処理方法に用いられる基板処理膜形成用組成物であって、樹脂と、溶媒とを含有し、上記溶媒が、標準沸点が 175℃ 以上である第 1 溶媒成分を含み、上記樹脂 100 質量部に対する上記第 1 溶媒成分の含有量が 1 質量部以上である。

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程とを備える基板の処理方法であって、上記基板処理膜形成用組成物が、樹脂と、溶媒とを含有し、上記溶媒が、標準沸点が 175℃ 以上である第 1 溶媒成分を含み、上記樹脂 100 質量部に対する上記第 1 溶媒成分の含有量が 1 質量部以上である基板の処理方法である。

### 発明の効果

[0010] 本発明の基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法によれば、半導体基板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。従って、本発明は

、今後ますます微細化や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]本発明の基板処理膜形成用組成物を用いた基板の処理方法における塗工工程を示す説明図である。

[図1B]本発明の基板の処理方法における基板処理膜の形成を示す説明図である。

[図1C]本発明の基板の処理方法における基板処理膜除去液接触工程を示す説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] <基板処理膜形成用組成物>

当該基板処理膜形成用組成物は、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程とを備える基板の処理方法に用いられる。当該基板処理膜形成用組成物は、樹脂（以下、「[A] 樹脂」ともいう）と、溶媒（以下、「[B] 溶媒」ともいう）とを含有し、上記[B] 溶媒が、標準沸点が175℃以上である第1溶媒成分（以下、「(B1) 溶媒成分」ともいう）を含み、上記[A] 樹脂100質量部に対する上記(B1) 溶媒成分の含有量が1質量部以上である。

[0013] 当該基板処理膜形成用組成物によれば、半導体基板の表面に基板処理膜を形成し、この基板処理膜を除去することによって、半導体基板の表面、特にパターンが形成された半導体基板に付着したパーティクル等を効率よく除去すること（以下、「パーティクル除去性」ともいう）ができ、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（以下、「膜除去性」ともいう）ができる。

[0014] 当該基板処理膜形成用組成物は、[A] 樹脂及び[B] 溶媒以外に、好適成分として、重合体でない有機酸（以下、「[C] 有機酸」ともいう）を含有していてもよく、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。

[0015] < [A] 樹脂 >

「樹脂」とは、重合体を意味する。「重合体」とは、2以上の構造単位を有する化合物をいう。[A] 樹脂は、重合体であればよく、特に限定されない。[A] 樹脂の分子量の下限としては、300が好ましく、500がより好ましい。[A] 樹脂としては、例えばノボラック樹脂、レゾール樹脂、芳香環含有ビニル系樹脂、アクリル樹脂、カリックスアレーン樹脂等が挙げられる。[A] 樹脂は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0016] (ノボラック樹脂)

ノボラック樹脂は、芳香環を有する化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒を用いて反応させて得られる鎖状の重合体である。

[0017] 芳香環を有する化合物としては、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族炭化水素等が挙げられる。置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、3-メチルフェノール、4-メチルフェノール、ピロガロール、クレゾール、ナフタレン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、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、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、1-ヒドロキシピレン、トリフェニレン、フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシナフチル)フルオレン、インデノフルオレン、トルクセン等が挙げられる。

[0018] アルデヒド化合物としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、パラヒドロキシベンズアルデヒド等のアルデヒドなどが挙げられる。これらの中で、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、ホルムアルデヒドの代わりにパラホルムアルデヒドを用いてもよく、アセトアルデヒドの代わりにパラアルデヒドを用いてもよい。

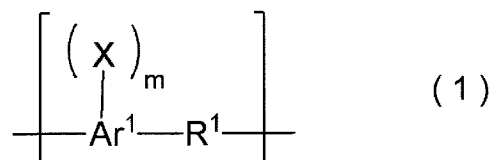
[0019] ノボラック樹脂は、下記式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位

(1) 」ともいう)を有することが好ましい。

[0020] (構造単位 (1) )

構造単位 (1) は、下記式 (1) で表される構造単位である。

[0021] [化1]



[0022] 上記式 (1) 中、 $Ar^1$ は、炭素数6～20のアレーンから芳香環上の(m+2)個の水素原子を除いた(m+2)価の基である。 $R^1$ は、置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基である。 $X$ は、1価のヘテロ原子含有基又は1価の有機基である。 $m$ は、0～10の整数である。 $m$ が2以上の場合、複数の $X$ は互いに同一又は異なる。

[0023]  $Ar^1$ を与える炭素数6～20のアレーンとしては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、トリフェニレン、フルオレン、トルクセン等が挙げられる。これらの中で、ベンゼン又はナフタレンが好ましく、ベンゼンがより好ましい。

[0024]  $X$ で表される1価のヘテロ原子含有基としては、例えばヒドロキシ基、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。 $X$ の1価のヘテロ原子含有基としては、ヒドロキシ基が好ましい。

[0025] 「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。 $X$ で表される1価の有機基としては、例えば炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基、上記炭化水素基又は上記2価のヘテロ原子含有基を含む基が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

[0026] 上記炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

- [0027] 炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン、エテン、プロペン、ブテン等のアルケン、エチン、プロピン、ブチン等のアルキンなどが有する1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0028] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン等の橋かけ環飽和炭化水素などの脂環式飽和炭化水素、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン、ノルボルネン、トリシクロデセン等の橋かけ環不飽和炭化水素などの脂環式不飽和炭化水素などが有する1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。
- [0029] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン等のアレーンが有する芳香環上の水素原子又はアルキル基上の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0030] 2価又は1価のヘテロ原子含有基を構成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、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。
- [0031] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ 、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。 $R'$ は、水素原子又は1価の炭化水素基である。これらの中で、 $-O-$ 及び $-S-$ が好ましい。
- [0032] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルファニル基等が挙げられる。
- [0033]  $X$ の1価の有機基としては、アルキル基又はオキシ炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアルキルオキシ基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基又はプロポキシ基が好ましい。

[0034] mとしては、1～3が好ましく、1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。

[0035] 構造単位(1)は、式(1)中のmが1以上の整数であり、かつXのうち少なくとも1つがヒドロキシ基であることが好ましい。

[0036] R<sup>1</sup>で表される置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基としては、例えばメチレン基、メチルメチレン基、フェニルメチレン基、パラヒドロキシフェニルメチレン基等が挙げられる。これらの中で、メチレン基又はメチルメチレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0037] 酸性触媒としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、酢酸亜鉛等のルイス酸などが挙げられる。これらの中で、有機酸が好ましく、パラトルエンスルホン酸がより好ましい。

[0038] (レゾール樹脂)

レゾール樹脂は、芳香環を有する化合物と、アルデヒド化合物とを塩基性触媒を用いて反応させて得られる重合体である。

[0039] 芳香環を有する化合物及びアルデヒド化合物としては、上記ノボラック樹脂における芳香環を有する化合物及びアルデヒド化合物と同様の化合物等が挙げられる。

[0040] 塩基性触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノエタノールアミン、トリエチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン化合物、炭酸ナトリウム等の塩基性物質などが挙げられる。

[0041] (芳香環含有ビニル系樹脂)

芳香環含有ビニル系樹脂は、芳香環及び重合性炭素－炭素二重結合を有する化合物に由来する構造単位を有する重合体である。芳香環及び重合性炭素－炭素二重結合を有する化合物としては、例えばスチレン、メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、フェニルビニルエーテル等が挙

げられる。

[0042] (アクリル樹脂)

アクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を有する重合体である。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸の脂環式炭化水素基エステル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリール、(メタ)アクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル、(メタ)アクリル酸1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヒドロキシー-2-トリフルオロメチル-4-ペンチル等の(メタ)アクリル酸含フッ素エステルなどが挙げられる。

[0043] (カリックスアレーン樹脂)

カリックスアレーン樹脂は、フェノール性水酸基が結合する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オリゴマーである。フェノール性水酸基が結合する芳香環を与える化合物としては、例えばフェノール、メチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。上記炭化水素基としては、例えばメチレン基、メチルメチレン基等が挙げられる。

[0044] [A] 樹脂の重量平均分子量(Mw)の下限としては、1, 000が好ましく、2, 000がより好ましく、3, 000がさらに好ましく、5, 000が特に好ましい。上記Mwの上限としては、100, 000が好ましく、80, 000がより好ましく、60, 000がさらに好ましい。

[0045] 本明細書におけるMwは、東ソー(株)のGPCカラム(「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本)を使用し、流量: 1.0 mL/分、溶出溶媒: テトラヒドロフラン、カラム温度: 40℃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ー(検出器: 示差屈折計)により測定した値である。

[0046] 当該基板処理膜形成用組成物の[B] 溶媒以外の全成分中の[A] 樹脂の

含有割合の下限としては、70質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、99.99質量%が好ましく、99.9質量%がより好ましく、99.0質量%がさらに好ましい。

[0047] < [B] 溶媒 >

[B] 溶媒は、[A] 樹脂及び必要に応じて含有される任意成分を溶解又は分散する。[B] 溶媒は、標準沸点が175℃以上である(B1) 溶媒成分を含む。[B] 溶媒は、(B1) 溶媒成分以外に、標準沸点が170℃以下である第2溶媒成分(以下、「(B2) 溶媒成分」ともいう)をさらに含んでいてもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、(B1) 溶媒成分及び(B2) 溶媒成分以外のその他の溶媒成分をさらに含んでいてもよい。上記各溶媒成分は、それぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0048] 当該基板処理膜形成用組成物は、[A] 樹脂に加え[B] 溶媒を含有し、この[B] 溶媒が(B1) 溶媒成分を含み、かつ(B1) 溶媒成分の[A] 樹脂100質量部に対する含有量が1質量部以上とすることで、膜除去性及びパーティクル除去性に優れる。当該基板処理膜形成用組成物が上記構成を備えることで、上記効果を発揮する理由としては、必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、当該基板処理膜形成用組成物が、比較的標準沸点が高い(B1) 溶媒成分を一定量以上含有するため、基板に塗工された基板処理膜形成用組成物中の揮発成分が揮発することによって基板処理膜形成用組成物が基板上で固化又は硬化して基板処理膜が形成される際、(B1) 溶媒成分の一部又は全部が基板処理膜中に残存すると考えられる。この残存した(B1) 溶媒成分により、基板処理膜へのパーティクルの取り込みが促進されて、パーティクル除去性が向上し、また、基板処理膜の膜除去性が向上すると考えられる。

[0049] [(B1) 溶媒成分]

(B1) 溶媒成分は、標準沸点が175℃以上である溶媒である。

- [0050] (B 1) 溶媒成分の標準沸点の下限としては、180℃が好ましく、200℃がより好ましく、215℃がさらに好ましく、230℃が特に好ましい。  
(B 1) 溶媒成分の標準沸点の上限としては、320℃が好ましく、300℃がより好ましく、290℃がさらに好ましく、280℃が特に好ましい。  
(B 1) 溶媒成分の標準沸点を上記範囲とすることで、当該基板処理膜形成用組成物の塗工性をより向上させることができる。
- [0051] (B 1) 溶媒成分のClogPの上限としては、0.6が好ましく、0.3がより好ましく、0.0がさらに好ましく、-0.25が特に好ましい。  
上記ClogPの下限としては、-2が好ましく、-1.6がより好ましく、-1.3がさらに好ましく、-1.0が特に好ましい。(B 1) 溶媒成分のClogPを上記範囲とすることで、(B 1) 溶媒成分の極性を適度なものとすることができ、その結果、膜除去性及びパーティクル除去性をより向上させることができる。
- [0052] (B 1) 溶媒成分の「ClogP」は、「ClogPow」ともいい、ClogP法により算出したオクタノール／水分配係数(ClogP)の値であり、数値が大きいほど疎水性(脂溶性)が高いことを意味する。(B 1) 溶媒成分のClogPの値は、CambridgeSoft社の「ChemBioDraw Ultra 12.0.2.1076」を用いて、溶媒の構造式に基づいて算出した。
- [0053] 「アルコール類」とは、少なくとも1個のヒドロキシ基を有する溶媒をいう。
- [0054] (B 1) 溶媒成分としては、例えばアルコール類、エーテル類及びエステル類として、以下に示す化合物(( )内の「温度(℃)」は標準沸点の値を、「数値」はClogPの値をそれぞれ示す)等が挙げられる。
- [0055] アルコール類として、例えば  
ベンジルアルコール(205℃、1.10)、フェニルプロパノール(236℃、1.71)等のモノアルコール類、  
エチレングリコール(197℃、1.37)、1,4-ブタンジオール(

230℃、1.16)、1,3-ブタンジオール(203℃、-0.73)、1,5-ペンタンジオール(240℃、-0.64)、2,5-ヘキサジオール(221℃、-0.55)、1,2-ブタンジオール(193℃、-0.53)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(210℃、-0.24)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール(197℃、-0.02)、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール(214℃、0.25)、テトラエチレングリコール(314℃、-1.58)、トリエチレングリコール(287℃、1.44)、プロピレングリコール(187℃、1.06)、ジプロピレングリコール(231℃、-0.69)、トリプロピレングリコール(267℃、-0.29)、1,2-ヘキサジオール(223℃、0.53)、グリセリン(290℃、-1.54)等の多価アルコール類、

エチレングリコールモノフェニルエーテル(237℃、1.19)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(193℃、-0.74)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(196℃、-0.35)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(248℃、-0.88)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(188℃、0.09)、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(230℃、1.54)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(243℃、0.47)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(230℃、0.71)等の多価アルコール部分エーテル類などが挙げられる。

[0056] エーテル系溶媒として、例えば

ジエチレングリコールメチルエチルエーテル(176℃、0.21)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(188℃、0.60)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(275℃、-0.45)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(216℃、-0.32)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(179℃、0.52)、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル(261℃、1.13)、ジエチレングリコ

ールブチルメチルエーテル（212℃、1.27）等の多価アルコール全エーテル類などが挙げられる。

[0057] エステル類として、例えば

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（219℃、0.54）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（209℃、0.77）等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類、

1,3-ブチレングリコールジアセテート（232℃、1.13）等の多価アルコール全カルボキシレート類、

プロピレンカーボネート（240℃、-0.38）等のカーボネート類などが挙げられる。

[0058] （B1）溶媒成分としては、アルコール類が好ましく、複数のヒドロキシ基を有する溶媒がより好ましい。また、（B1）溶媒成分としては、エーテル結合を有する溶媒が好ましい。複数のヒドロキシ基及びエーテル結合を有する溶媒としては、例えばテトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0059] [（B2）溶媒成分]

（B2）溶媒成分は、標準沸点が170℃以下である溶媒である。

[0060] （B2）溶媒成分としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（146℃）、乳酸エチル（151℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（121℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（133℃）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（149℃）、4-メチル-2-ペンタノール（132℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（162℃）等が挙げられる（（ ）内の「温度（℃）」の値は標準沸点を示す）。

[0061] [その他の溶媒成分]

その他の溶媒成分としては、例えばジプロピレングリコールジメチルエーテル（171℃）等が挙げられる。

[0062] (B 1) 溶媒成分の含有量の下限としては、[A] 樹脂 100 質量部に対して、1 質量部であり、5 質量部が好ましく、15 質量部がより好ましく、50 質量部がさらに好ましく、150 質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、1,000 質量部が好ましく、500 質量部がより好ましい。

[0063] (B 1) 溶媒成分の含有割合の下限としては、[B] 溶媒中、0.01 質量%が好ましく、0.1 質量%がより好ましく、0.5 質量%がさらに好ましく、1 質量%が特に好ましく、3 質量%がさらに特に好ましい。上記含有割合の上限としては、50 質量%が好ましく、30 質量%がより好ましく、20 質量%がさらに好ましい。(B 1) 溶媒成分の含有割合を上記範囲とすることで、膜除去性及びパーティクル除去性をより向上させることができる。

[0064] < [C] 有機酸 >

[C] 有機酸は、重合体でない有機酸である。[C] 有機酸を加えることにより、基板表面に形成された膜の除去が容易となる。[C] 有機酸の分子量の上限としては、例えば 500 であり、400 が好ましく、300 がより好ましい。[C] 有機酸の分子量の下限としては、例えば 50 であり、55 が好ましい。[C] 有機酸は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0065] [C] 有機酸としては、カルボン酸が好ましく、より具体的には、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、安息香酸、フェニル酢酸等の脂肪族飽和炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基とカルボキシ基とからなるカルボン酸、

ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロパン酸、ヘプタフルオロブタン酸、フルオロフェニル酢酸、ジフルオロ安息香酸等のフッ素原子含有モノカルボン酸、

10-ヒドロキシデカン酸、5-オキソヘキサン酸、3-メトキシシクロ

ヘキサンカルボン酸、カンファーカルボン酸、ジニトロ安息香酸、ニトロフェニル酢酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、サリチル酸、アニス酸、没食子酸、フランカルボン酸等のカルボキシ基以外の部分にフッ素原子以外のヘテロ原子を含むモノカルボン酸、

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、ソルビン酸等の二重結合含有モノカルボン酸などのモノカルボン酸化合物、

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸等の単結合、脂肪族飽和炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基と複数のカルボキシ基とからなるポリカルボン酸、  
上記ポリカルボン酸の部分エステル化物、

ジフルオロマロン酸、テトラフルオロフタル酸、ヘキサフルオログルタル酸等のフッ素原子含有ポリカルボン酸、

酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、タルトロン酸、ジグリコール酸、イミノジ酢酸等のカルボキシ基以外の部分にフッ素原子以外のヘテロ原子を含むポリカルボン酸、

マレイン酸、フマル酸、アコニット酸等の二重結合含有ポリカルボン酸などのポリカルボン酸化合物などが挙げられる。

[0066] [C] 有機酸の25℃における水に対する溶解度の下限としては、5質量%が好ましく、7質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましい。上記溶解度の上限としては、50質量%が好ましく、40質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましい。上記溶解度を上記範囲とすることで、形成される膜の除去をより容易にすることができる。

[0067] [C] 有機酸は、25℃において固体であることが好ましい。[C] 有機酸が25℃において固体であると、当該基板処理膜形成用組成物から形成された膜中に固体状の[C] 有機酸が析出すると考えられ、除去性がより向上

する。

[0068] [C] 有機酸としては、膜の除去をより容易とする観点から、ポリカルボン酸が好ましく、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ヘキサフルオログルタル酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、クエン酸、リンゴ酸、アコニット酸及び1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸がより好ましい。

[0069] 当該基板処理膜形成用組成物が[C] 有機酸を含有する場合、[C] 有機酸の含有量の下限としては、[A] 樹脂100質量部に対して、0.01質量部が好ましく、0.1質量部がより好ましく、0.5質量部がさらに好ましく、1質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量部が好ましく、50質量部がより好ましく、20質量部がさらに好ましく、10質量部が特に好ましい。[C] 有機酸の含有量を上記範囲とすることで、膜除去性及びパーティクル除去性をより向上させることができる。

[0070] <その他の任意成分>

当該基板処理膜形成用組成物は、界面活性剤等のその他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0071] 当該基板処理膜形成用組成物は、界面活性剤をさらに含有することで、塗工性をより向上できる。界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等が挙げられる。

[0072] 上記ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル型ノニオン界面活性剤、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル等のエーテルエステル型ノニオン界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等のエステル型ノニオン界面活性剤などが挙げられる。

[0073] 上記カチオン界面活性剤としては、例えば脂肪族アミン塩、脂肪族アンモ

ニウム塩等が挙げられる。

[0074] 上記アニオン界面活性剤としては、例えば脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル等のリン酸エステル塩などが挙げられる。

[0075] 当該基板処理膜形成用組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量の上限としては、[A]樹脂100質量部に対して、例えば2質量部である。上記含有量の下限としては、例えば0.01質量部である。界面活性剤の含有量を上記範囲とすることで、塗工性をより向上させることができる。

[0076] <基板処理膜形成用組成物の調製方法>

当該基板処理膜形成用組成物は、例えば[A]樹脂、[B]溶媒、必要に応じて[C]有機酸等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 $\mu$ m以下のフィルター等でろ過することで調製することができる。当該基板処理膜形成用組成物における[B]溶媒以外の全成分の含有割合の下限としては、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[B]溶媒以外の全成分の含有割合の上限としては、20質量%であり、15質量%がより好ましく、13質量%がさらに好ましく、10質量%が特に好ましい。[B]溶媒以外の全成分の含有割合を上記範囲とすることで、塗工性をより向上させることができる。

[0077] <基板の処理方法>

当該基板の処理方法は、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程とを備える。当該基板の処理方法においては、上記基板処理膜形成用組成物として、上述の当該基板処理膜形成用組成物を用いる。

[0078] 当該基板の処理方法によれば、上述の当該基板処理膜形成用組成物を用い

るので、半導体基板表面に基板処理膜（以下、「基板処理膜（B）」ともいう）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（B）を基板表面から容易に除去することができる。

[0079] 当該基板の処理方法の一適用例を、図面を参照しつつ詳細に説明する。以下、各工程について説明する。

[0080] [塗工工程]

本工程では、基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する。上記基板処理膜形成用組成物として、上述の当該基板処理膜形成用組成物を用いる。本工程により、基板上に基板処理膜が形成される。

[0081] 基板としては、パターンが形成されていない基板であっても、パターンが形成された基板であってもよい。

[0082] パターンが形成されていない基板としては、例えばシリコン基板、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などが挙げられる。これらの中で、シリコン基板、窒化ケイ素基板又は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。

[0083] パターンが形成された基板のパターンとしては、例えばスペース部の線幅が2,000nm以下、1,000nm以下、500nm以下、さらには50nm以下のラインアンドスペースパターン又はトレンチパターンや、直径が300nm以下、150nm以下、100nm以下、さらには50nm以下のホールパターン等が挙げられる。

[0084] また、基板に形成されたパターンの寸法として、例えば高さが100nm以上、200nm以上、さらには300nm以上、幅が50nm以下、40nm以下、さらには30nm以下、アスペクト比（パターンの高さ／パターン幅）が、3以上、5以上、さらには10以上の微細なパターンなどが挙げられる。

- [0085] なお、基板としてパターンが形成された基板を用いる場合、基板処理膜形成用組成物を基板に塗工することで形成される塗膜（以下、「塗膜（A）」ともいう）はパターンの凹部を埋め込めるものであることが好ましい。塗膜（A）がパターンの凹部を埋め込めることにより、パターンの凹部に付着したパーティクルをより効率的に除去することができ、より優れたパーティクル除去の効果が発揮される。
- [0086] 基板処理膜形成用組成物の基板への塗工方法としては、例えば回転塗工法（スピンコーティング）、流延塗工法、ロール塗工法等が挙げられる。これにより、基板処理膜形成用組成物の塗膜（A）が形成される。
- [0087] 図1Aに示すように、まず、基板処理膜形成用組成物をウエハW上に塗工する。これにより、基板処理膜形成用組成物の塗膜（A）が形成される。
- [0088] 次に、図1Bに示すように、上記形成された塗膜（A）から[B]溶媒等の揮発成分の一部又は全部を揮発させることによって、基板処理膜形成用組成物が基板上で固化又は硬化することにより、基板処理膜（B）が形成される。「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（例えば架橋や重合等すること）を意味する。この際、パターンやウエハW等に付着したパーティクルは、基板処理膜（B）に取り込まれてパターンやウエハW等から引き離される。
- [0089] この場合、上記塗膜（A）を加熱及び／又は減圧することにより、上記塗膜（A）の固化又は硬化を促進させることができる。
- [0090] 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、30℃が好ましく、40℃がより好ましい。上記加熱の温度の上限としては、200℃が好ましく、100℃がより好ましく、90℃がさらに好ましい。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。
- [0091] 形成される基板処理膜（B）の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましく、50nmがさらに好ましい。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。

[0092] 形成される基板処理膜（B）中における含まれる上記〔B〕溶媒の含有割合の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.1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。上記含有割合の上限としては、65質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましく、10質量%が特に好ましい。

[0093] [基板処理膜除去液接触工程]

本工程では、上記揮発成分が揮発することによって上記基板処理膜形成用組成物が上記基板上で固化又は硬化してなる基板処理膜（B）に対してこの基板処理膜（B）を上記基板から剥離させる基板処理膜除去液を接触させる。

[0094] 図1Cに示すように、基板処理膜除去液を基板処理膜（B）に接触させる。これにより、ウエハWから基板処理膜（B）を全て除去する。この結果、パーティクルは、基板処理膜（B）と共にウエハWから除去される。

[0095] 基板処理膜除去液としては、水、有機溶媒、アルカリ性水溶液等を用いることができる。基板処理膜除去液としては、水を含有する液が好ましく、水又はアルカリ性水溶液がより好ましく、アルカリ性水溶液がさらに好ましい。アルカリ性水溶液としては、アルカリ現像液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。具体例としては、例えばアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）及びコリンのうちの少なくとも一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、基板処理膜（B）の除去は、基板処理膜除去液としてまず水を基板処理膜（B）に接触させ、次いでアルカリ現像液を接触させるなど、異なる種類の基板処理膜除去液を順次用いて行ってもよい。異なる種類の基板処理膜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。

[0096] アルカリ現像液等の基板処理膜除去液を接触させることにより、ウエハ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。ウエハW等から引き離されたパーティクルは、ウエハW等と同一極性のゼータ電位に帯電することで、ウエハW等と反発し合うようになる。これにより、パーティクルのウエハW等への再付着をより抑制することができる。

[0097] このように、当該基板の処理方法によれば、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ウエハWやパターン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。

[0098] ウエハWに接触させる基板処理膜形成用組成物は、最終的にはウエハWから全て取り除かれる。したがって、洗浄後のウエハWは、基板処理膜形成用組成物を接触させる前の状態、具体的には、回路形成面が露出した状態となる。

[0099] 上述の基板の処理方法は、公知の様々な装置、記憶媒体等によって行うことができる。好適な装置の例として、例えば特開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。具体的には、基板処理膜形成用組成物を半導体基板へ供給する第1の液供給部と、上記第1の液供給部によって上記基板に供給された基板処理膜形成用組成物により形成された膜を溶解させる除去液を、膜上に供給する第2の液供給部を備える半導体基板洗浄装置等が挙げられる。また、記憶媒体としては、コンピュータ上で動作し、基板洗浄装置を制御するプログラムが記憶されたコンピュータ読取可能な記憶媒体であって、上記プログラムは、実行時に、上記基板の処理方法が行われるように、コンピュータに上記基板洗浄装置を制御させる記憶媒

体等が挙げられる。

## 実施例

[0100] 以下、本発明を実施例によりさらに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。実施例における各物性は、下記方法により測定した。

[0101] [重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) ]

樹脂のM<sub>w</sub>は、GPCカラム (東ソー (株) の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本) を使用し、流量 : 1.0 mL / 分、溶出溶媒 : テトラヒドロフラン、カラム温度 : 40℃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ー (検出器 : 示差屈折計) により測定した。

[0102] [膜の平均厚み]

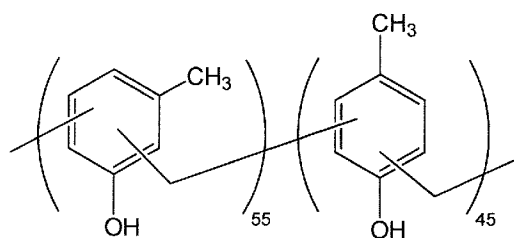
膜の平均厚みは、分光エリプソメータ (J. A. WOOLLAM社の「M2000D」) を用いて測定した。

[0103] < [A] 樹脂の合成 >

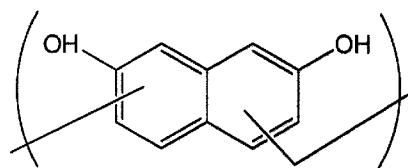
下記式 (A-1) ~ (A-4) で表される樹脂 (以下、「樹脂 (A-1) ~ (A-4)」ともいう) を以下に示す手順により合成した。

[0104]

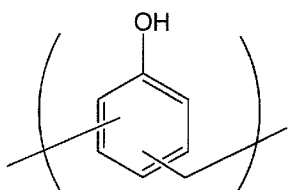
[化2]



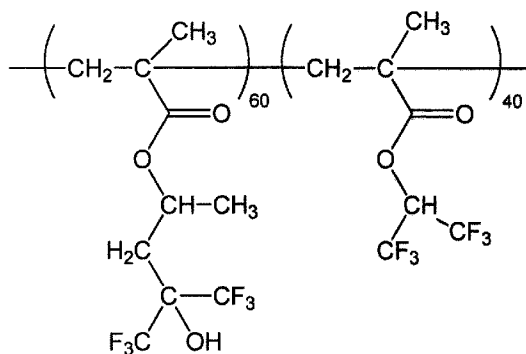
(A-1)



(A-2)



(A-3)



(A-4)

## [0105] [合成例1] (樹脂(A-1)の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、m-クレゾール70g、p-クレゾール57.27g、37質量%ホルムアルデヒド95.52g及びメチルイソブチルケトン381.82gを加えて溶解させた。得られた溶液を40℃に加熱した後、パラトルエンスルホン酸2.03gを加え、85℃で4時間反応させた。反応液を30℃以下に冷却し、この反応液をメタノール/水(50/50(質量比))の混合溶液に投入し再沈殿した。沈殿物をろ紙で回収し、乾燥して上記樹脂(A-1)を得た。樹脂(A-1)のMwは50,000であった。

## [0106] [合成例2] (樹脂(A-2)の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、2,7-ジヒドロキシナフタレン150g、37質量%ホルムアルデヒド76.01g及びメチルイソブチルケトン450gを加えて溶解させた。得られた溶液を40℃に加熱した後、パラトルエ

ンスルホン酸 1.61 g を加え、80℃で7時間反応させた。反応液を30℃以下に冷却し、この反応液をメタノール／水（50／50（質量比））の混合溶液に投入し再沈殿した。沈殿物をろ紙で回収し、乾燥して上記樹脂（A-2）を得た。樹脂（A-2）のMwは3,000であった。

[0107] [合成例3]（樹脂（A-3）の合成）

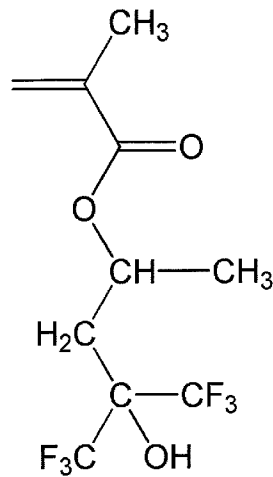
反応容器に、窒素雰囲気下、フェノール120 g、37質量%ホルムアルデヒド103.49 g 及びメチルイソブチルケトン360.00 g を加えて溶解させた。得られた溶液を40℃に加熱した後、パラトルエンスルホン酸2.20 g を加え、79℃で4時間反応させた。反応液を30℃以下に冷却し、この反応液をメタノール／水（50／50（質量比））の混合溶液に投入し再沈殿した。沈殿物をろ紙で回収し、乾燥して上記樹脂（A-3）を得た。樹脂（A-3）のMwは10,000であった。

[0108] [合成例4]（樹脂（A-4）の合成）

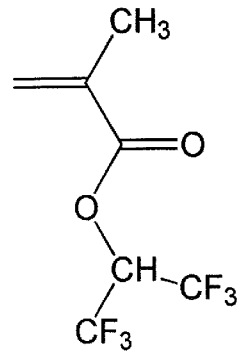
下記式（M-1）で表される化合物（M-1）64.49 g、下記式（M-2）で表される化合物（M-2）34.51 g 及びアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）4.20 g を2-ブタノン100 g に溶解させた単量体溶液を調製した。100 g の2-ブタノンを投入した1,000 mL の三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、80℃に加熱し、撹拌しながら上記調製した単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、6時間重合させた。重合終了後、反応溶液を30℃以下に冷却した。反応溶液を質量が150 g になるまで減圧濃縮した。得られた濃縮物に、メタノール150 g 及びn-ヘキサン750 g を投入し、上層液と下層液に分離させた。分離後、下層液を回収した。回収した下層液にn-ヘキサン750 g を投入し、再度分離させ、下層液を回収した。回収した下層液から溶媒を除去し、4-メチル-2-ペンタノールを加えて、上記樹脂（A-4）を含む溶液を得た。樹脂（A-4）のMwは10,000であった。

[0109]

[化3]



(M-1)



(M-2)

[0110] &lt;基板処理膜形成用組成物の調製&gt;

基板処理膜形成用組成物の調製に用いた各成分を以下に示す。

[0111] ([A] 樹脂)

上記合成例で合成した樹脂 (A-1) ~ (A-4) を用いた。

[0112] ([B] 溶媒)

( (B1) 溶媒成分)

B1-1 : テトラエチレングリコール (沸点 : 314℃)

B1-2 : トリエチレングリコール (沸点 : 287℃)

B1-3 : プロピレングリコール (沸点 : 187℃)

B1-4 : ジプロピレングリコール (沸点 : 231℃)

B1-5 : ジエチレングリコールモノエチルエーテル (沸点 : 196℃)

B1-6 : トリプロピレングリコール (沸点 : 267℃)

B1-7 : ジエチレングリコールメチルエチルエーテル (沸点 : 176℃)

)

B1-8 : 1, 2-ヘキサンジオール (沸点 : 223℃)

( (B2) 溶媒成分)

B2-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点 : 146℃)

℃)

B 2 - 2 : 乳酸エチル (沸点 : 1 5 1 °C)

B 2 - 3 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点 : 1 2 1 °C)

B 2 - 4 : プロピレングリコールモノエチルエーテル (沸点 : 1 3 3 °C)

B 2 - 5 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール (沸点 : 1 3 2 °C)

[0113] ([C] 有機酸)

C - 1 : リンゴ酸

C - 2 : 酢酸

[0114] [実施例 1]

[A] 樹脂としての (A - 1) 5 質量部及び [C] 有機酸としての (C - 1) 0. 1 5 質量部を、[B] 溶媒の (B 1) 溶媒成分としての (B 1 - 1) 1 質量部及び (B 2) 溶媒成分としての (B 2 - 4) 9 9 質量部に溶解した。得られた溶液を孔径 0. 1  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過して、基板処理膜形成用組成物 (J - 1) を調製した。

[0115] [実施例 2 ~ 2 5 及び比較例 1 ~ 5]

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、基板処理膜形成用組成物 (J - 2) ~ (J - 3 0) を調製した。表 1 中の「-」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0116]

[表1]

|       | 基板<br>处理膜<br>形成用<br>組成物 | [A]樹脂 |              | [B] 溶媒   |              |          |              | [C]有機酸 |              |
|-------|-------------------------|-------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|--------|--------------|
|       |                         |       |              | (B1)溶媒成分 |              | (B2)溶媒成分 |              |        |              |
|       |                         | 種類    | 含有量<br>(質量部) | 種類       | 含有量<br>(質量部) | 種類       | 含有量<br>(質量部) | 種類     | 含有量<br>(質量部) |
| 実施例1  | J-1                     | A-1   | 5            | B1-1     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例2  | J-2                     | A-1   | 5            | B1-2     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例3  | J-3                     | A-1   | 5            | B1-3     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例4  | J-4                     | A-1   | 5            | B1-4     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例5  | J-5                     | A-1   | 5            | B1-5     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例6  | J-6                     | A-1   | 5            | B1-6     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例7  | J-7                     | A-1   | 5            | B1-7     | 1            | B2-4     | 99           | C-1    | 0.15         |
| 実施例8  | J-8                     | A-1   | 5            | B1-2     | 1            | B2-4     | 99           | —      | —            |
| 実施例9  | J-9                     | A-1   | 5            | B1-1     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例10 | J-10                    | A-1   | 5            | B1-2     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例11 | J-11                    | A-1   | 5            | B1-3     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例12 | J-12                    | A-1   | 5            | B1-4     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例13 | J-13                    | A-1   | 5            | B1-5     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例14 | J-14                    | A-1   | 5            | B1-6     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例15 | J-15                    | A-1   | 5            | B1-7     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例16 | J-16                    | A-2   | 5            | B1-2     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例17 | J-17                    | A-3   | 5            | B1-2     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例18 | J-18                    | A-4   | 5            | B1-2     | 5            | B2-4     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例19 | J-19                    | A-1   | 5            | B1-3     | 10           | B2-4     | 90           | C-1    | 0.15         |
| 実施例20 | J-20                    | A-1   | 5            | B1-4     | 10           | B2-4     | 90           | C-1    | 0.15         |
| 実施例21 | J-21                    | A-1   | 5            | B1-5     | 10           | B2-4     | 90           | C-1    | 0.15         |
| 実施例22 | J-22                    | A-1   | 5            | B1-2     | 5            | B2-1     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例23 | J-23                    | A-1   | 5            | B1-2     | 5            | B2-2     | 95           | C-2    | 0.15         |
| 実施例24 | J-24                    | A-1   | 5            | B1-2     | 5            | B2-3     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 実施例25 | J-25                    | A-1   | 5            | B1-2     | 5            | B2-5     | 95           | C-1    | 0.15         |
| 比較例1  | J-26                    | A-1   | 5            | —        | —            | B2-2     | 100          | C-1    | 0.15         |
| 比較例2  | J-27                    | A-1   | 5            | —        | —            | B2-3     | 100          | C-1    | 0.15         |
| 比較例3  | J-28                    | A-1   | 5            | —        | —            | B2-4     | 100          | C-1    | 0.15         |
| 比較例4  | J-29                    | A-4   | 5            | —        | —            | B2-4     | 100          | C-1    | 0.15         |
| 比較例5  | J-30                    | A-4   | 5            | —        | —            | B2-5     | 100          | —      | —            |

## [0117] &lt;半導体基板の洗浄&gt;

実施例1～25及び比較例1～5の基板処理膜形成用組成物を用い、以下の方法により、半導体基板の洗浄を行った。

[0118] スペース部の線幅が1,000nmのラインアンドスペースパターン(1L1S、アスペクト比が1)が形成された8インチのシリコンウエハ上に粒

径80nmのシリカ粒子を付着させた。このシリコンウエハ上に、各基板処理膜形成用組成物を塗工し、1,500rpm、30秒の条件のスピンコート法により、基板処理膜が形成された基板を得た。上記基板処理膜を形成した直後から3時間経過後、パドル現像装置を用いて、基板処理膜上に基板処理膜除去液としての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の液膜を形成することで、基板処理膜除去液への浸漬を開始した。浸漬開始から30秒後に、水で洗浄し、スピンドライ法により乾燥させることにより、半導体基板の洗浄を行った。

[0119] <評価>

上記洗浄した半導体基板について、暗視野欠陥装置（KLA-TENCOR社の「KLA2800」）を用いて、半導体基板の表面全体を分析することで、膜除去性及びパーティクル除去性を評価した。評価結果を下記表2に合わせて示す。

[0120] 膜除去性は、シリカ粒子以外の残渣欠陥が10個/cm<sup>2</sup>未満の場合は「A」（極めて良好）と、10個/cm<sup>2</sup>以上50個/cm<sup>2</sup>未満の場合は「B」（良好）と、50個/cm<sup>2</sup>以上の場合は「C」（不良）と評価した。パーティクル除去性は、シリカ粒子の除去率が90%以上の場合は「A」（極めて良好）と、50%以上90%未満の場合は「B」（良好）と、50%未満の場合は「C」（不良）と評価した。

[0121]

[表2]

|       | 基板処理膜<br>形成用組成物 | 膜除去性 | パーティクル除去性 |
|-------|-----------------|------|-----------|
| 実施例1  | J-1             | A    | A         |
| 実施例2  | J-2             | A    | A         |
| 実施例3  | J-3             | B    | B         |
| 実施例4  | J-4             | A    | A         |
| 実施例5  | J-5             | B    | B         |
| 実施例6  | J-6             | A    | A         |
| 実施例7  | J-7             | B    | B         |
| 実施例8  | J-8             | A    | B         |
| 実施例9  | J-9             | A    | A         |
| 実施例10 | J-10            | A    | A         |
| 実施例11 | J-11            | A    | A         |
| 実施例12 | J-12            | A    | A         |
| 実施例13 | J-13            | A    | A         |
| 実施例14 | J-14            | A    | A         |
| 実施例15 | J-15            | A    | A         |
| 実施例16 | J-16            | A    | A         |
| 実施例17 | J-17            | A    | A         |
| 実施例18 | J-18            | A    | A         |
| 実施例19 | J-19            | A    | A         |
| 実施例20 | J-20            | A    | A         |
| 実施例21 | J-21            | A    | A         |
| 実施例22 | J-22            | A    | A         |
| 実施例23 | J-23            | A    | A         |
| 実施例24 | J-24            | A    | A         |
| 実施例25 | J-25            | A    | A         |
| 比較例1  | J-26            | C    | C         |
| 比較例2  | J-27            | C    | C         |
| 比較例3  | J-28            | C    | C         |
| 比較例4  | J-29            | C    | C         |
| 比較例5  | J-30            | C    | C         |

[0122] 表2に示すように、実施例の基板処理膜形成用組成物によれば、膜除去性及びパーティクル除去性が共に良好又は極めて良好であった。一方、比較例の基板処理膜形成用組成物では、膜除去性及びパーティクル除去性が共に不良であった。

### 産業上の利用可能性

[0123] 本発明の基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法によれば、半導体基

板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。従って、本発明は、今後ますます微細化や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。

## 請求の範囲

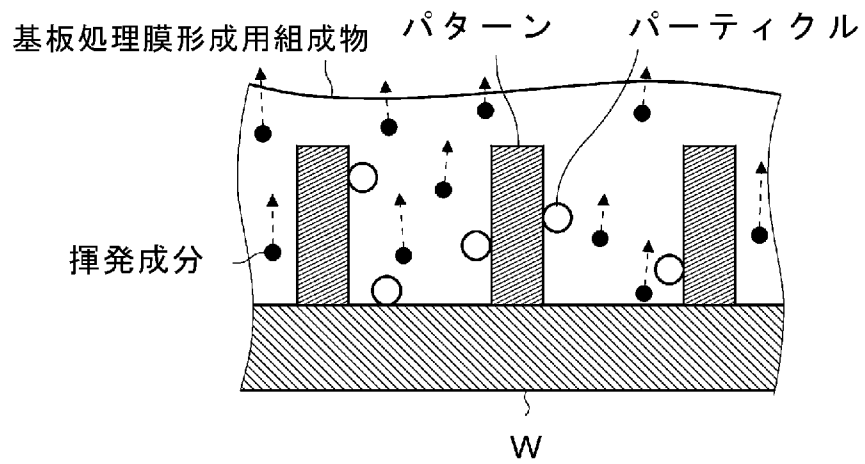
- [請求項1]           基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、  
                  上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程と  
                  を備える基板の処理方法に用いられる基板処理膜形成用組成物であって、  
                  樹脂と、  
                  溶媒と  
                  を含有し、  
                  上記溶媒が、標準沸点が175℃以上である第1溶媒成分を含み、  
                  上記樹脂100質量部に対する上記第1溶媒成分の含有量が1質量部以上である基板処理膜形成用組成物。
- [請求項2]           上記第1溶媒成分がヒドロキシ基を有する請求項1に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項3]           上記第1溶媒成分が複数のヒドロキシ基を有する請求項2に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項4]           上記第1溶媒成分のClogPが0.6以下である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項5]           上記第1溶媒成分がエーテル結合を有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項6]           上記第1溶媒成分の標準沸点が230℃以上である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項7]           上記溶媒が、標準沸点が170℃以下である第2溶媒成分をさらに含む請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項8]           重合体でない有機酸をさらに含有する請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の基板処理膜形成用組成物。
- [請求項9]           上記基板処理膜除去液が水を含有する請求項1から請求項8のいずれ

れか 1 項に記載の基板処理膜形成用組成物。

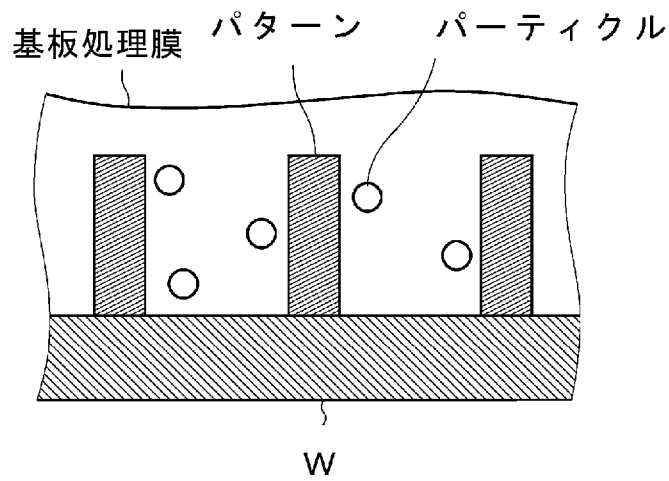
[請求項10]

基板に基板処理膜形成用組成物を塗工する工程と、  
上記塗工工程により形成された基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる工程と  
を備える基板の処理方法であって、  
上記基板処理膜形成用組成物が、  
樹脂と、  
溶媒と  
を含有し、  
上記溶媒が、標準沸点が 175℃以上である第 1 溶媒成分を含み、  
上記樹脂 100 質量部に対する上記第 1 溶媒成分の含有量が 1 質量部以上である基板の処理方法。

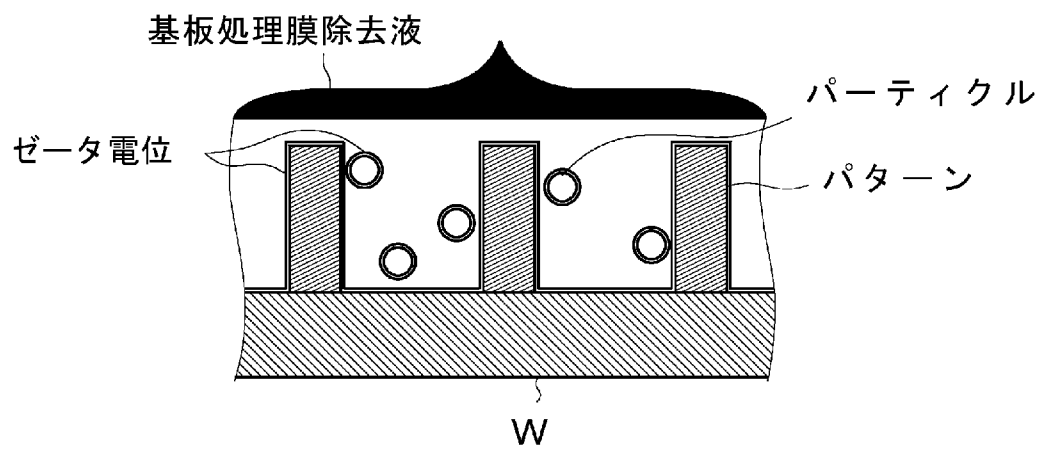
[図1A]



[図1B]



[図1C]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl. H01L21/304(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)  
Int.Cl. H01L21/304

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2014-99583 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 29 May 2014, paragraphs [0025]-[0030], fig. 2A-2C & US 2014/0041685 A1, paragraphs [0049]-[0054], fig. 2A-2C & CN 103567169 A & KR 10-2014-0019741 A & TW 201419374 A | 1-10                  |



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  
05 September 2019 (05.09.2019)

Date of mailing of the international search report  
17 September 2019 (17.09.2019)

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/JP2019/025256

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2011/034099 A1 (JSR CORPORATION) 24 March 2011, abstract, paragraphs [0001], [0029], [0071]-[0078], [0085]-[0087], [0129]-[0130], [0161]-[0162] & US 2012/0171613 A1, abstract, paragraphs [0003], [0018], [0055]-[0062], [0069]-[0071], [0108]-[0109], [0134] & KR 10-2012-0037991 A & TW 201118505 A | 1-10                  |
| A         | JP 2016-34006 A (TOKYO ELECTRON LTD., JSR CORPORATION) 10 March 2016, paragraphs [0010]-[0015], [0024], [0030]-[0044], fig. 1A-1E & US 2016/0035564 A1, paragraphs [0020]-[0025], [0034], [0040]-[0056], fig. 1A-1E & CN 105321804 A & KR 10-2016-0016671 A & TW 201617145 A                              | 1-10                  |

## 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

## 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

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2014-99583 A（東京エレクトロン株式会社）2014.05.29, 段落<br>[0025]-[0030]、図 2A-2C & US 2014/0041685 A1 段落[0049]-[0054]、<br>図 2A-2C & CN 103567169 A & KR 10-2014-0019741 A & TW 201419374<br>A | 1-10           |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

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）

堀江 義隆

5 F

9172

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2011/034099 A1 (J S R株式会社) 2011.03.24, 要約、段落<br>[0001], [0029], [0071]-[0078], [0085]-[0087], [0129]-[0130], [016<br>1]-[0162] & US 2012/0171613 A1 要約、段落<br>[0003], [0018], [0055]-[0062], [0069]-[0071], [0108]-[0109], [013<br>4] & KR 10-2012-0037991 A & TW 201118505 A | 1-10           |
| A                     | JP 2016-34006 A (東京エレクトロン株式会社、J S R株式会社)<br>2016.03.10, 段落[0010]-[0015], [0024], [0030]-[0044]、図 1A-1E &<br>US 2016/0035564 A1, 段落[0020]-[0025], [0034], [0040]-[0056]、<br>図 1A-1E & CN 105321804 A & KR 10-2016-0016671 A & TW 201617145<br>A                                  | 1-10           |