

(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9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189683 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011755

(22) 国際出願日: 2020年3月17日(17.03.2020)

(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 2019-050809 2019年3月19日(19.03.2019) 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: 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). 松本 智裕 (MATSUKI Tomohiro); 〒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).

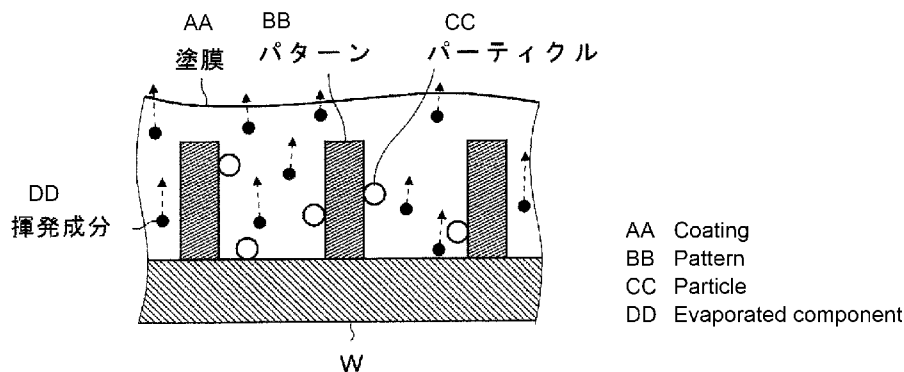
号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 植田 嘉奈子 (UEDA Kanako); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 中津 大貴 (NAKATSU Hiroki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(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).

(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,

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR PROCESSING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 組成物及び基板の処理方法



(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 a substrate processing film on a 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 to easily remove the formed substrate processing film from the surface of the substrate. Provided is a composition for forming a substrate processing film for processing a surface of a semiconductor substrate by forming the substrate processing film on the surface of the semiconductor substrate and then removing the substrate processing film, the composition comprising a polymer compound, a first compound having two or more hydroxyl groups, and a solvent, wherein the first compound has a melting point of 30°C or above and a molecular weight of 100 to 500 inclusive.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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))

(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を提供することを課題とする。半導体基板の表面に形成し、除去することで半導体基板の表面を処理する基板処理膜を形成するための組成物であって、高分子化合物と、2以上の水酸基を有する第1化合物と、溶媒とを含有し、上記第1化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である組成物。

明 細 書

発明の名称：組成物及び基板の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、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、パターンが形成され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きていることにより、例えばパターンサイズよりも微小なパーティクルをパターンが形成された基板から除去することはより困難となり、半導体基板の歩留まり低下の要因となっている。

[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。

[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] 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

る基板処理膜を形成するための組成物及び基板の処理方法を提供することを課題とする。

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、半導体基板の表面に形成し、除去することで半導体基板の表面を処理する基板処理膜を形成するための組成物であって、高分子化合物と、2以上の水酸基を有する第1化合物と、溶媒とを含有し、上記第1化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である基板処理膜形成用組成物である。

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、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、高分子化合物と、2以上の水酸基を有する第1化合物と、溶媒とを含有し、上記第1化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である基板の処理方法である。

発明の効果

[0009] 本発明の組成物及び基板の処理方法によれば、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

[0010] [図1]図1は、塗工工程における塗膜の形成を示す説明図である。

[図2]図2は、塗工工程における基板処理膜の形成を示す説明図である。

[図3]図3は、除去工程を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0011] <基板処理膜形成用組成物>

当該組成物（以下、「基板処理膜形成用組成物」ともいう）は、半導体基板の表面に形成し、除去することで半導体基板の表面を処理する基板処理膜を形成するために用いられる。具体的には、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、高分子化合物（以下、「[A] 高分子化合物」ともいう）と、2以上の水酸基を有する第1化合物（以下、「[B] 化合物」ともいう）と、溶媒（以下、「[C] 溶媒」ともいう）とを含有し、上記[B]化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である。

[0012] 当該基板処理膜形成用組成物によれば、基板表面に基板処理膜を形成し、この基板処理膜を基板から除去することによって、基板表面、特にパターンが形成された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。なお、本明細書において「基板処理」とは、基板に付着したパーティクル等の汚染物質を基板から除去することを意味する。

[0013] 当該基板処理膜形成用組成物は、[A] 高分子化合物、[B] 化合物及び[C] 溶媒以外に、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。

[0014] 以下、当該基板処理膜形成用組成物が含有する各成分について説明する。

[0015] < [A] 高分子化合物 >

本明細書において「高分子化合物」とは、2以上の繰り返し単位を有する化合物のうち、後述する条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の分子量が1,000以上である化合物を意味する。

[0016] [A] 高分子化合物としては、特に制限されず、例えばノボラック樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、芳香環含有ビニル樹脂、カリックスアレーン

樹脂などが挙げられる。〔A〕高分子化合物は、その合成過程等においてオリゴマーを含む場合がある。上記オリゴマーは、〔B〕化合物に該当する場合がある。なお、本明細書において「オリゴマー」とは、2以上の繰り返し単位を有する化合物のうち、後述する条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の分子量が1,000未満である化合物を意味する。〔A〕高分子化合物は、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。

[0017] 〔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。

[0018] 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、 α -ナフトール、 β -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。

[0019] 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。

[0020] 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

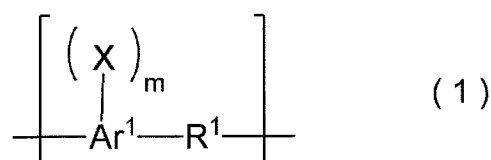
で、有機酸が好ましく、パラトルエンスルホン酸がより好ましい。

[0021] 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）を繰り返し単位として有することが好ましい。

[0022] （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。

[0023] [化1]



[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 「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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

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。

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] R¹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] [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。

[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、 α -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] [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化合物である。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、*tert*-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。

[0043] [A] 高分子化合物の重量平均分子量（Mw）の下限としては、1,000であり、2,000が好ましく、3,000がより好ましく、5,000がさらに好ましい。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。

[0044] 本明細書における[A] 高分子化合物の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：1.0mL／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。

[0045] 当該基板処理膜形成用組成物の[C] 溶媒以外の全成分における[A] 高分子化合物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。

[0046] < [B] 化合物 >

[B] 化合物は、2以上の水酸基を有し、融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である化合物である。本明細書において、「水酸基」とは、アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基を意味する。当該基板処理膜形成用組成物は、[B] 化合物を含有することにより、膜除去性及びパーティクル除去性を向上させることができる。

[0047] [B] 化合物における水酸基の数の下限としては、2であり、3が好ましく、4がより好ましい。上記水酸基の数の上限としては、例えば20である。[B] 化合物における水酸基の数が上記範囲内であることにより、パーティクル除去性を向上させることができる。

[0048] [B] 化合物の融点の下限としては、30℃であり、40℃が好ましく、50℃がより好ましく、90℃がさらに好ましい。上記融点の上限としては、例えば250℃である。[B] 化合物の融点が上記範囲内であることにより、[B] 化合物が25℃で固体となり、当該基板処理膜形成用組成物により形成された基板処理膜中に固体状の[B] 化合物が析出すると考えられ、膜除去性を向上させることができる。

[0049] [B] 化合物の分子量の下限としては、100であり、110が好ましく、120がより好ましい。上記分子量の上限としては、500であり、450が好ましく、400がより好ましい。[B] 化合物の分子量が上記範囲内であることにより、パーティクル除去性を向上させることができる。

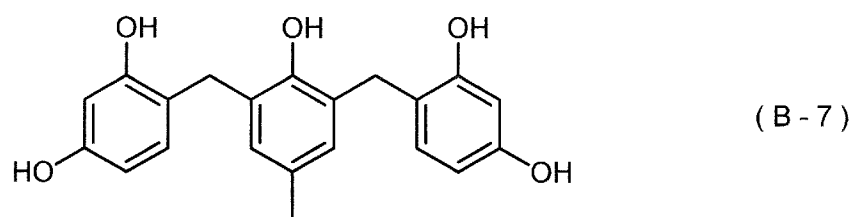
[0050] [B] 化合物としては、多価アルコール化合物、多価フェノール化合物、糖化合物などが挙げられる。また、[B] 化合物としては、上記[A] 高分子化合物中に含まれる分子量が100以上500以下の水酸基を2以上有するオリゴマーであってもよい。

[0051] 多価アルコール化合物としては、例えばエリスリトール、リビトール、トリメチロールプロパン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペ

ンタエリスリトール、マルチトール、ラクチトール、D-トレイトール、D-アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ガラクトール、D-マンニトール、アリトール、高級アルジトール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオール、1,3-ジメチルアダマンタン-5,7-ジオール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0052] 多価フェノール化合物としては、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログルシノール、下記式（B-7）で表される化合物などが挙げられる。

[0053] [化2]



[0054] 糖化合物としては、例えばグルコース、ガラクトース、キシロース、乳糖、マンノース、タロース、ラムノース、アラビノース、グルコシルマンノース、リキソース、アロース、アルトロース、グロース、イドース、リボース、エリトロース、トレオース、プシコース、フルクトース、ソルボース、タガトース、ペンツロース、テトロース、スクロース、マルトース、イソマルトース、セロビオース、ラクトース、トレハロース、コウジビオース、ソホロース、ニゲロース、ラミナリビオース、イソマルトース、ゲンチオビオース、メリビオース、ブランテオビオース、ツラノース、ビシアノース、アガロビオース、シラビオース、ルチノース、プリメプロース、キシロビオース、ロジメナビオース、アルドン酸、グルシトース、マルトトリオースなどが挙げられる。

[0055] [B] 化合物としては、パーティクル除去性をより向上できる観点から、エリスリトール、リビトール、スクロース、トレハロース、カテコール、ピロガロール又は上記式（B-7）で表される化合物が好ましく、エリスリト

ール、リビトール、スクロース、トレハロース、ピロガロール又は上記式（B-7）で表される化合物がより好ましく、スクロース又は上記式（B-7）で表される化合物がさらに好ましい。

[0056] 当該基板処理膜形成用組成物における[B]化合物の含有量の下限としては、[A]高分子化合物100質量部に対して、0.01質量部が好ましく、0.05質量部がより好ましく、0.1質量部がさらに好ましい。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、5質量部がさらに好ましい。[B]化合物の含有量が上記範囲内であることにより、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。

[0057] <[C]溶媒>

[C]溶媒は、[A]高分子化合物、[B]化合物、及び必要に応じて含有されるその他の任意成分を溶解又は分散するものであれば特に限定されず用いることができる。[C]溶媒は、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。

[0058] [C]溶媒としては、例えば有機溶媒、水等が挙げられる。[C]溶媒が有機溶媒を含む場合、[C]溶媒における有機溶媒の含有割合の下限としては、70質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましく、99質量%が特に好ましい。上記有機溶媒の含有割合は、100質量%であってもよい。[C]溶媒が水を含む場合、[C]溶媒における水の含有割合の上限としては、10質量%が好ましく、2質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。上記水の含有割合の下限としては、例えば0.01質量%である。

[0059] 有機溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒等が挙げられる。

[0060] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等のモノアルコール類、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール等の多価アルコール類、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エ

チルエーテル等の多価アルコール部分エーテル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類などが挙げられる。

[0061] ケトン系溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の鎖状ケトン類、シクロヘキサノン等の環状ケトン類などが挙げられる。

[0062] エーテル系溶媒としては、例えばn-ブチルエーテル等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類などが挙げられる。

[0063] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート等のカーボネート類、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類などが挙げられる。

[0064] 含窒素系溶媒としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド等の鎖状含窒素化合物類、N-メチルピロリドン等の環状含窒素化合物類などが挙げられる。

[0065] 有機溶媒としては、アルコール系溶媒又はエステル系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテル類、乳酸エステル類又は多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類がより好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル又は酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルがさらに好ましい。

[0066] 当該基板処理膜形成用組成物における[C]溶媒の含有量の下限としては、[A]高分子化合物100質量部に対して、100質量部が好ましく、300質量部がより好ましく、500質量部がさらに好ましく、700質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、10,000質量部が好ましく、5,000質量部がより好ましく、3,000質量部がさらに好ましく、2,000質量部が特に好ましい。

[0067] 当該基板処理膜形成用組成物における[C]溶媒の含有割合の下限として

は、50質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、80質量%がさらに好ましく、85質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、99質量%が好ましく、97質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましく、93質量%が特に好ましい。

[0068] <その他の任意成分>

その他の任意成分としては、例えば界面活性剤などが挙げられる。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る用いることができる。

[0069] 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させることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0070] 上記ノニオン性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性界面活性剤、グリセリンエステル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性界面活性剤、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性界面活性剤などが挙げられる。

[0071] 上記カチオン性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。

[0072] 上記アニオン性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、 α -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。

[0073] 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] 高分子化合物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。

[0074] <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〕高分子化合物、〔B〕化合物、〔C〕溶媒、及び必要に応じてその他の任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合溶液を例えば孔径0.1～5 μm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。

[0075] <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（以下、「塗工工程」ともいう）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（以下、「除去工程」ともいう）とを備える。当該基板の処理方法では、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。

[0076] 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、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。

[0077] 以下、当該基板の処理方法が備える各工程について説明する。

[0078] [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。

[0079] 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よいし、パターンが形成された基板であってもよい。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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、この基板に基板処理膜形成用組成物を塗工することで形成される基板処理膜は、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。基板処理膜が、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。

[0084] 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が形成される。

[0085] 本工程の一適用例を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0086] まず、図1に示すように、基板処理膜形成用組成物をウェハ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が形成される。

[0087] 次に、図2に示すように、基板処理膜形成用組成物の塗膜から[C]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、基板処理膜が形成される。なお、本明細書において「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。

[0088] この場合、上記塗膜を加熱及び／又は減圧することにより、上記塗膜の固化又は硬化を促進させることができる。

[0089] 上記固化及び／又は硬化のための加熱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。

[0090] 形成される基板処理膜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。なお、基板処理膜の平均厚みは、分光エリプソメータ（J. A. WOOLAM社の「M2000D」）を用いて測定した値である。

[0091] [除去工程]

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。本工程により、上記基板処理膜が基板から除去される。

[0092] 本工程の一適用例を、図面を参照しつつ詳細に説明する。図3に示すように、基板処理膜に基板処理膜除去液を接触させる。これにより、ウエハWから基板処理膜を全て除去する。この結果、パーティクルは、基板処理膜と共にウエハWから除去される。

[0093] 基板処理膜除去液としては、水、有機溶媒、アルカリ性水溶液など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、基板処理膜の除去は、まず、基板処理膜に基板処理膜除去液としての水を接触させ、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。

[0094] 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3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。

[0095] 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法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、従来の物理力を利用したパーティクル除去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であっても容易に除去することができる。

[0096] 基板に接触される基板処理膜除去液は、最終的には基板から全て取り除かれる。したがって、当該基板の処理方法を実施した後の基板は、上記塗工工程前の状態となる。

[0097] 当該基板の処理方法は、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、当該基板処理膜形成用組成物を基板へ供給する第1供給部と、上記第1供給部によって上記基板に供給された当該基板処理膜形成用組成物により形成された基板処理膜を溶解させる処理膜除去液を、基板処理膜上に供給する第2供給部を備える基板処理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、基板処理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、当該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処理装置を制御させる記憶媒体等が挙げられる。

実施例

[0098] 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。

[0099] [重量平均分子量 (Mw)]

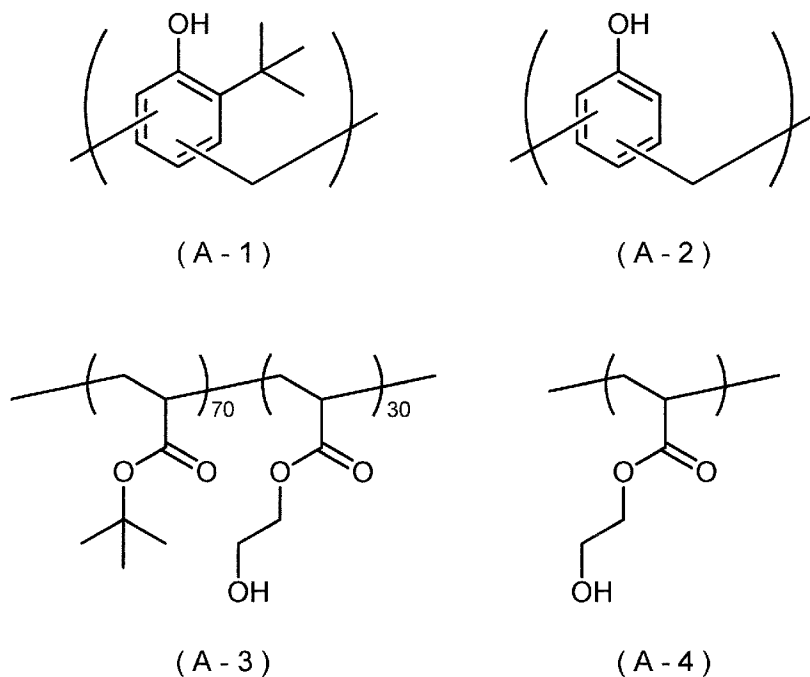
高分子化合物のMwは、GPCカラム（東ソー（株）の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本）を使用し、流量：1.0 mL／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0100] < [A] 高分子化合物の合成 >

下記式 (A-1) ~ (A-4) で表される高分子化合物（以下、「高分子化合物 (A-1) ~ (A-4)」ともいう）を以下の合成例に示す手順により合成した。

[0101]

[化3]



[0102] 上記式（A－3）中、各構造単位に付した数値は、高分子化合物（A－3）を構成する全構造単位に対する各構造単位の含有割合（モル％）を示す。

[0103] [合成例1]（高分子化合物（A－1）の合成）

反応容器に、窒素雰囲気下、2-tert-ブチルフェノール100g、37質量％ホルムアルデヒド66.43g及びメチルイソブチルケトン282.94g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1.59g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、乾燥して上記高分子化合物（A－1）を得た。高分子化合物（A－1）のMwは7,000であった。

[0104] [合成例2]（高分子化合物（A－2）の合成）

原料化合物を適宜選択し、合成例1と同様にして上記高分子化合物（A－2）を合成した。高分子化合物（A－2）のMwは10,000であった。

[0105] [合成例3]（高分子化合物（A－3）の合成）

反応容器に、窒素雰囲気下、メチルエチルケトン 19.44 g を仕込み、液温度を 80℃ に昇温した。別途アクリル酸 t-ブチル 20.00 g、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 7.77 g、ジメチル-2,2-アゾビスイソブチレート 2.64 g 及びメチルエチルケトン 36.10 g から調製した溶液を上記液に対して 80℃ を維持しながら 3 時間かけて滴下した。さらに滴下後 80℃ で 3 時間熟成させることで、上記高分子化合物 (A-3) を得た。高分子化合物 (A-3) の Mw は 8,000 であった。

[0106] [合成例 4] (高分子化合物 (A-4) の合成)

原料化合物を適宜選択し、合成例 3 と同様にして上記高分子化合物 (A-4) を合成した。高分子化合物 (A-4) の Mw は 8,000 であった。

[0107] <基板処理膜形成用組成物の調製>

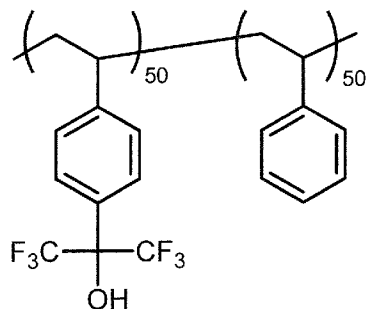
基板処理膜形成用組成物に用いた各成分を以下に示す。なお、以下の実施例及び比較例においては特に断りのない限り、質量部は使用した溶媒の質量を 100 質量部とした場合の値を意味する。

[0108] ([A] 高分子化合物)

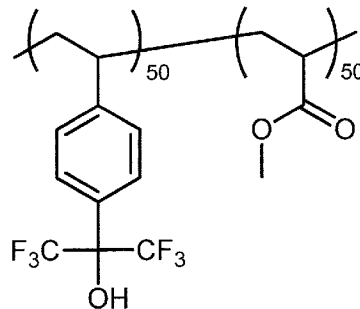
上記合成例で合成した高分子化合物 (A-1) ~ (A-4) 及び下記式 (A-5) ~ (A-10) で表される高分子化合物 (以下、「高分子化合物 (A-5) ~ (A-10) ともいう」) を用いた。高分子化合物 (A-5) の Mw は 7,000 であり、高分子化合物 (A-6) の Mw は 7,000 であり、高分子化合物 (A-7) の Mw は 8,000 であり、高分子化合物 (A-8) の Mw は 7,000 であり、高分子化合物 (A-9) の Mw は 9,000 であり、高分子化合物 (A-10) の Mw は 9,000 であった。

[0109]

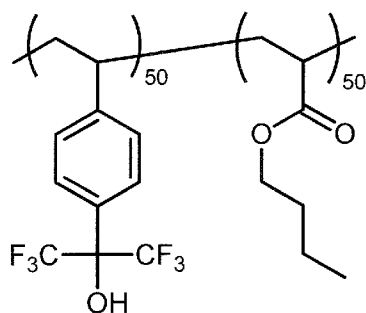
[化4]



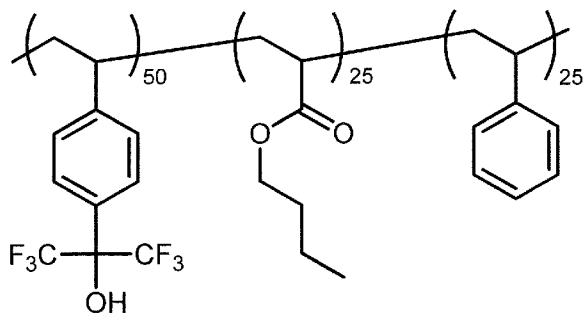
(A-5)



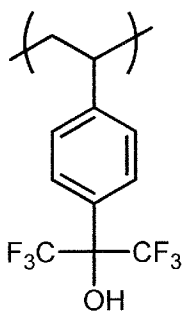
(A-6)



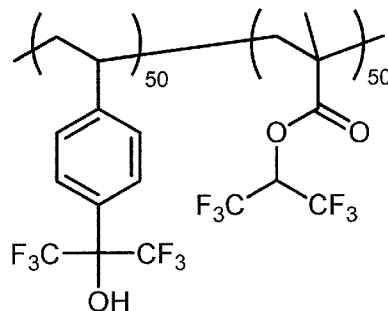
(A-7)



(A-8)



(A-9)



(A-10)

[0110] 上記式 (A-5) ~ (A-8) 及び (A-10) 中、各構造単位に付した数値は、[A] 高分子化合物を構成する全構造単位に対する各構造単位の含有割合 (モル%) を示す。

[0111] ([B] 化合物)

B-1 : エリスリトール (水酸基の数 : 4、分子量 : 122、融点 : 121℃)

B-2 : リビトール (水酸基の数 : 5、分子量 : 152、融点 : 102℃)

)

B-3 : スクロース (水酸基の数 : 8、分子量 : 342、融点 : 186℃

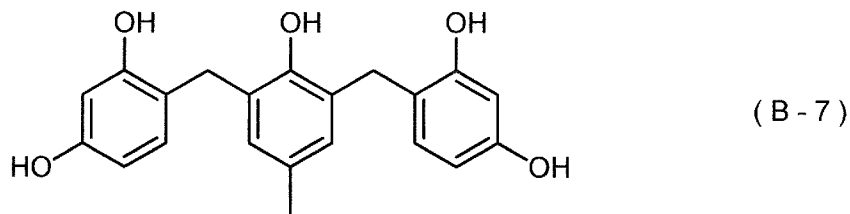
)

B-4 : トレハロース (水酸基の数 : 8、分子量 : 342、融点 : 97℃
(二水和物))B-5 : カテコール (水酸基の数 : 2、分子量 : 110、融点 : 105℃
)

B-6 : ピロガロール (水酸基の数 : 3、分子量 : 126、融点 : 131℃)

B-7 : 下記式 (B-7) で表される化合物 (水酸基の数 : 5、分子量 :
352、融点 : 175℃~185℃)

[0112] [化5]



[0113] ([C] 溶媒)

C-1 : プロピレングリコールモノエチルエーテル

C-2 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0114] [実施例1]

[A] 高分子化合物としての (A-1) 10質量部及び [B] 化合物としての (B-1) 0.5質量部を、[C] 溶媒としての (C-1) 100質量部に溶解した。得られた溶液を孔径0.1 μm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2~27及び比較例1~2]

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-27) 及び (j-1) ~ (j-2) 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 処理膜 形成用 組成物	[A]高分子化合物		[B]化合物		[C]溶媒	
		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	A-1	10	B-1	0.5	C-1	100
実施例2	J-2	A-1	10	B-2	0.5	C-1	100
実施例3	J-3	A-1	10	B-3	0.5	C-1	100
実施例4	J-4	A-1	10	B-4	0.5	C-1	100
実施例5	J-5	A-1	10	B-5	0.5	C-1	100
実施例6	J-6	A-1	10	B-6	0.5	C-1	100
実施例7	J-7	A-1	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例8	J-8	A-1	10	B-3	0.1	C-1	100
実施例9	J-9	A-1	10	B-3	1.5	C-1	100
実施例10	J-10	A-1	10	B-7	0.1	C-1	100
実施例11	J-11	A-1	10	B-7	1.5	C-1	100
実施例12	J-12	A-1	10	B-1	0.5	C-2	100
実施例13	J-13	A-2	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例14	J-14	A-3	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例15	J-15	A-4	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例16	J-16	A-5	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例17	J-17	A-6	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例18	J-18	A-7	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例19	J-19	A-8	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例20	J-20	A-9	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例21	J-21	A-10	10	B-7	0.5	C-1	100
実施例22	J-22	A-3	10	B-1	0.5	C-1	100
実施例23	J-23	A-3	10	B-2	0.5	C-1	100
実施例24	J-24	A-3	10	B-3	0.5	C-1	100
実施例25	J-25	A-3	10	B-4	0.5	C-1	100
実施例26	J-26	A-3	10	B-5	0.5	C-1	100
実施例27	J-27	A-3	10	B-6	0.5	C-1	100
比較例1	j-1	A-1	10	—	—	C-1	100
比較例2	j-2	A-3	10	—	—	C-1	100

[0117] <基板の処理>

実施例1～27及び比較例1～2の基板処理膜形成用組成物を用い、以下の方法により基板の処理を行った。

[0118] 基板として、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（1 L 1 S、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を用い、この基板上に粒径80 nmのシリカ粒子を付着させた。この基板上に、1,500 rpm、30秒の条件のスピンコート法により各基板処理膜形成用組成物を塗工し、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後、パドル現像装置を用いて、基板処理膜上に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、基板の処理を行った。

[0119] <評価>

上記処理した基板について、暗視野欠陥装置（KLA-TENCOR社の「KLA2800」）を用いて、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に示す。

[0120] （膜除去性）

膜除去性は、シリカ粒子以外の残渣欠陥が10個/cm²未満の場合は「A」（極めて良好）と、10個/cm²以上50個/cm²未満の場合は「B」（良好）と、50個/cm²以上の場合は「C」（不良）と評価した。

[0121] （パーティクル除去性）

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。

[0122]

[表2]

	基板 処理膜 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	A	A
実施例4	J-4	A	A
実施例5	J-5	A	B
実施例6	J-6	A	A
実施例7	J-7	A	A
実施例8	J-8	A	A
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
実施例26	J-26	A	B
実施例27	J-27	A	A
比較例1	j-1	C	C
比較例2	j-2	C	C

[0123] 表2に示すように、実施例の基板処理膜形成用組成物は、膜除去性及びパーティクル除去性が共に極めて良好又は良好であった。一方、比較例の基板処理膜形成用組成物は、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

[0124] 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に付着した微小なパーティクルを除去するプロセスにおいて、上記パーティクル及び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] 半導体基板の表面に形成し、除去することで半導体基板の表面を処理する基板処理膜を形成するための組成物であって、
 高分子化合物と、
 2以上の水酸基を有する第1化合物と、
 溶媒と
 を含有し、
 上記第1化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500以下である組成物。
- [請求項2] 上記第1化合物が3以上の水酸基を有する請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 上記高分子化合物が、ノボラック樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、芳香環含有ビニル樹脂及びカリックスアレーン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 上記溶媒が有機溶媒を含み、上記溶媒における上記有機溶媒の含有割合が70質量%以上である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] 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、
 高分子化合物と、
 2以上の水酸基を有する第1化合物と、
 溶媒と
 を含有し、
 上記第1化合物の融点が30℃以上、かつ分子量が100以上500

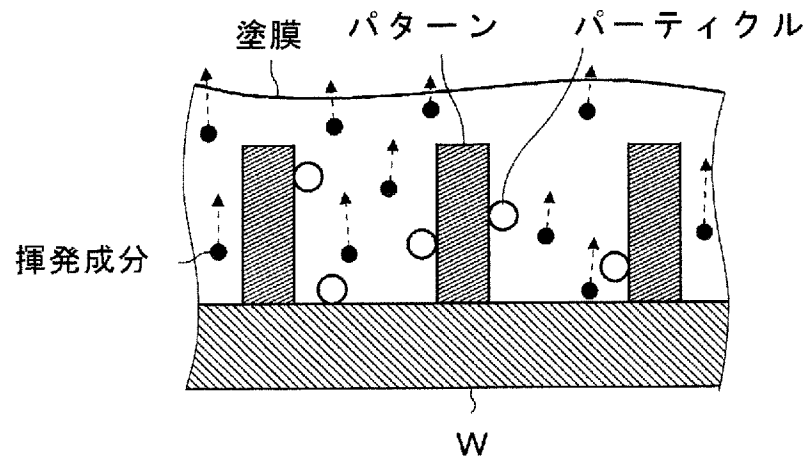
0 以下である基板の処理方法。

[請求項6] 上記第 1 化合物が 3 以上の水酸基を有する請求項 5 に記載の基板の処理方法。

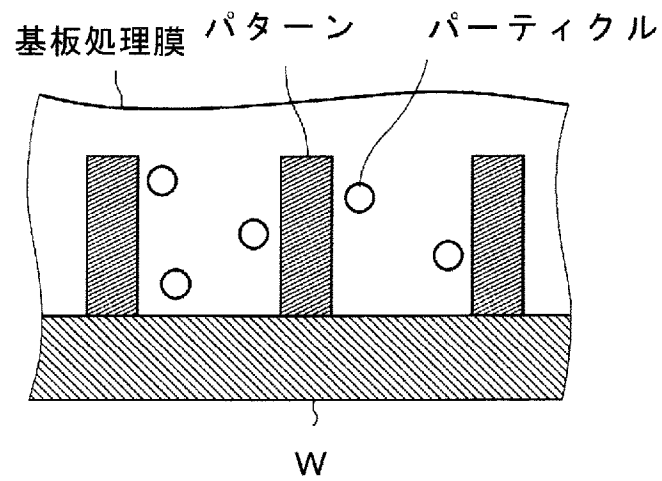
[請求項7] 上記高分子化合物がノボラック樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、芳香環含有ビニル樹脂及びカリックスアレーン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 5 又は請求項 6 に記載の基板の処理方法。

[請求項8] 上記溶媒が有機溶媒を含み、上記溶媒における上記有機溶媒の含有割合が 70 質量%以上である請求項 5、請求項 6 又は請求項 7 に記載の基板の処理方法。

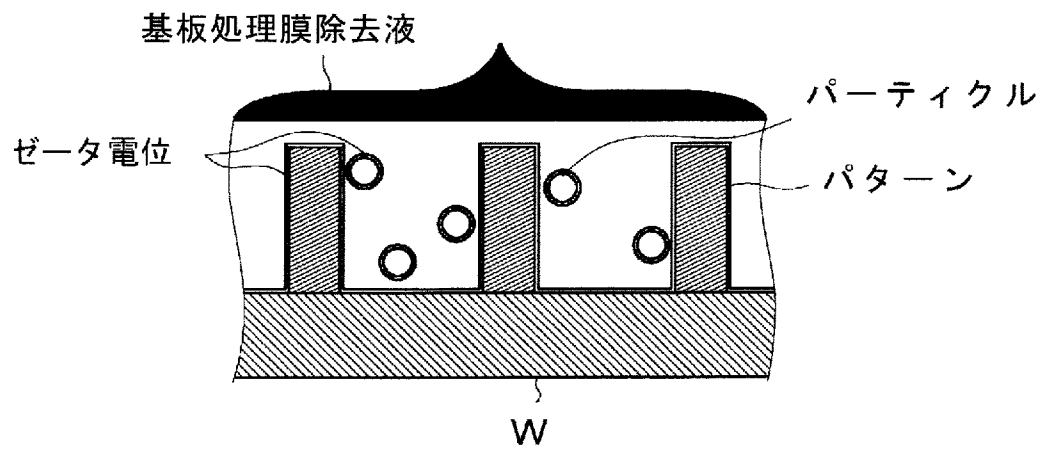
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i

FI: H01L21/304647A

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2018/190278 A1 (JSR CORPORATION) 18.10.2018 (2018-10-18), paragraphs [0012]-[0106], fig. 1A-1C	1-8
X	WO 2019/009054 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.) 10.01.2019 (2019-01-10), paragraphs [0010]-[0172], fig. 1A-10	1-8
X	JP 2016-34006 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 10.03.2016 (2016-03-10), paragraphs [0010]-[0137], fig. 1A-5	1-8
X	WO 2017/056746 A1 (JSR CORPORATION) 06.04.2017 (2017-04-06), paragraphs [0012]-[0152], fig. 1A-1C	1-8
A	WO 2017/208749 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07.12.2017 (2017-12-07), entire text, all drawings	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒ See patent family annex.
--	--

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12.05.2020	Date of mailing of the international search report 26.05.2020
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/JP2020/011755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-9513 A (FUJIFILM CORPORATION) 12.01.2012 (2012-01-12), entire text, all drawings	1-8
A	JP 2014-49521 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 17.03.2014 (2014-03-17), entire text, all drawings	1-8
P, X	WO 2020/008965 A1 (JSR CORPORATION) 09.01.2020 (2020-01-09), paragraphs [0012]-[0123], fig. 1A-1C	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011755

WO 2018/190278 A1	18.10.2018	KR 10-2019-0130594 A TW 201843253 A
WO 2019/009054 A1	10.01.2019	TW 201919783 A
JP 2016-34006 A	10.03.2016	US 2016/0035564 A1 paragraphs [0020]-[0163], fig. 1A-5 CN 105321804 A KR 10-2016-0016671 A TW 201617145 A
WO 2017/056746 A1	06.04.2017	US 2018/0211828 A1 paragraphs [0018]-[0202], fig. 1A-1C KR 10-2018-0059442 A TW 201712112 A
WO 2017/208749 A1	07.12.2017	US 2019/0071623 A1 entire text, all drawings KR 10-2018-0135472 A TW 201809248 A
JP 2012-9513 A	12.01.2012	(Family: none)
JP 2014-49521 A	17.03.2014	(Family: none)
WO 2020/008965 A1	09.01.2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/304		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	WO 2018/190278 A1（J S R株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 段落[0012]-[0106]，図1A-1C	1-8
X	WO 2019/009054 A1（東京エレクトロン株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 段落[0010]-[0172]，図1A-10	1-8
X	JP 2016-34006 A（東京エレクトロン株式会社）10.03.2016（2016-03-10） 段落[0010]-[0137]，図1A-5	1-8
X	WO 2017/056746 A1（J S R株式会社）06.04.2017（2017-04-06） 段落[0012]-[0152]，図1A-1C	1-8
A	WO 2017/208749 A1（富士フイルム株式会社）07.12.2017（2017-12-07） 全文全図	1-8
A	JP 2012-9513 A（富士フイルム株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 全文全図	1-8
A	JP 2014-49521 A（アドバンスト テクノロジー マテリアルズ，インコーポレイテッド）17.03.2014（2014-03-17） 全文全図	1-8
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 今井 聖和 5F 4666 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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
P, X	W0 2020/008965 A1 (J S R株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 段落[0012]-[0123], 図1A-1C	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011755

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2018/190278	A1	18.10.2018	KR 10-2019-0130594	A	
				TW 201843253	A	
WO	2019/009054	A1	10.01.2019	TW 201919783	A	
JP	2016-34006	A	10.03.2016	US 2016/0035564	A1	
				段落[0020]-[0163], 図1A-5		
				CN 105321804	A	
				KR 10-2016-0016671	A	
				TW 201617145	A	
WO	2017/056746	A1	06.04.2017	US 2018/0211828	A1	
				段落[0018]-[0202], 図1A-1C		
				KR 10-2018-0059442	A	
				TW 201712112	A	
WO	2017/208749	A1	07.12.2017	US 2019/0071623	A1	
				全文全図		
				KR 10-2018-0135472	A	
				TW 201809248	A	
JP	2012-9513	A	12.01.2012	(ファミリーなし)		
JP	2014-49521	A	17.03.2014	(ファミリーなし)		
WO	2020/008965	A1	09.01.2020	(ファミリーなし)		