

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054055 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034953
- (22) 国際出願日: 2022年9月20日(20.09.2022)
- (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:
63/250,239 2021年9月30日(30.09.2021) US
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 並木 拓海(NAMIKI Takumi); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 脇屋 和正(WAKIYA Kazumasa); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 幸久(WADA Yukihisa); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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).

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING SUBSTRATE, CHEMICAL SOLUTION, AND METHOD FOR PROVIDING CHEMICAL SOLUTION

(54) 発明の名称: 基板の処理方法、薬液及び薬液の提供方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for method substrates, for processing the surface of a substrate having an uneven pattern formed on the surface, the method having: a rinsing step S101 for rinsing the surface of the substrate with a rinsing liquid that contains water; a chemical solution replacement step S102 for bringing a chemical solution into contact with the rinsed surface of the substrate, and replacing liquid adhering to the surface of the substrate from the rinsing liquid to the chemical solution; a state change step S103 for raising the temperature of the substrate wetted by the chemical solution to the critical temperature of the chemical solution or higher to bring the chemical solution into a supercritical state; and, a removal step S104 for removing the chemical solution in the supercritical state from the surface of the substrate, the chemical solution containing an organic solvent (S1) having a greater specific gravity than water (excluding, however, organic solvents having fluorine atoms).

(57) 要約: 表面に凹凸のパターンが形成された基板の前記表面を処理する、基板の処理方法であって、前記基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程 S 1 0 1 と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程 S 1 0 2 と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程 S 1 0 3 と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程 S 1 0 4 とを有し、前記薬液は、水よりも比重の大きい有機溶媒 (S 1) (但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く) を含有する、基板の処理方法。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：基板の処理方法、薬液及び薬液の提供方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板の処理方法、薬液及び薬液の提供方法に関する。

本願は、2021年9月30日に米国に出願された、US 63/250,239に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に半導体基板のパターンの微細化が進んでいる。半導体基板のパターンの微細化に伴い、半導体基板のパターンのアスペクト比は高くなる傾向にある。

[0003] 一方、半導体製造プロセスでは、パーティクル等の混入により製造歩留まりの低下が引き起こされる。そのため、基板に付着したパーティクル等を除去するために、リンス液による基板の洗浄が行われている。パターンが形成された基板をリンス液で洗浄した後、基板の乾燥によりリンス液は除去されるが、この際に、基板表面のパターンにおいて、パターン内に残留したリンス液の毛細管力によりパターン倒壊が発生することがある。

[0004] このパターン倒壊の問題を解決する方法として、表面張力がほぼゼロとなる超臨界流体を用いた超臨界乾燥法が提案されている。超臨界乾燥法によれば、気液界面が形成されないため、毛細管力を作用させずに基板の表面を乾燥させることができる。

[0005] 例えば、特許文献1では、半導体基板の表面を水系洗浄液で洗浄し、基板面に付着した水系洗浄液を超臨界流体に置換して乾燥する方法において、該流体として、Fe、Ni、Cr、Al、Zn、Cu、Mg、Li、K、Na、Caの各元素の含有量がそれぞれ500質量ppb以下である、炭素数が2～6の含フッ素アルコールを含有する溶剤を用いることを特徴とする半導体基板の処理方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2017-92285号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の半導体基板の処理方法は、溶剤として炭素数が2～6の含フッ素アルコールを用いている。該含フッ素アルコールは、溶媒としての汎用性が高くなく、入手容易性に欠け、また地球温暖化係数が高いことから、量産適用には課題を残している。

[0008] また、超臨界流体として、一般的にイソプロピルアルコール（IPA）も用いられている。しかしながら、IPAは大気中の水分を吸湿しやすく、外部の不純物を巻き込みやすいため、これが起点となってパターンの倒れをもたらすことが懸念される。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、凹凸パターンが形成された基板表面を処理する際に、パターン倒壊抑制効果が良好な基板の処理方法、該基板の処理方法に用いる薬液、及び、該薬液の提供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

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第1の態様は、表面に凹凸のパターンが形成された基板の前記表面を処理する、基板の処理方法であって、前記基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有し、前記薬液は、水よりも比重の大きい有機溶媒（S1）（但し、フッ素原子を有

する有機溶媒は除く)を含有する、基板の処理方法である。

[0011] 本発明の第2の態様は、表面に凹凸のパターンが形成された基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有する、基板の処理方法に用いられる、前記薬液であって、水よりも比重の大きい有機溶媒(S1)(但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く)を含有する、薬液である。

[0012] 本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様に係る基板の処理方法を実行するプロセスラインに対して前記薬液を提供する、薬液の提供方法である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、凹凸パターンが形成された基板表面を処理する際に、パターン倒壊抑制効果が良好な基板の処理方法、該基板の処理方法に用いる薬液、及び、該薬液の提供方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]第1実施形態の基板の処理方法のフロー図である。

[図2]第2実施形態の基板の処理方法のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0015] (基板の処理方法)

本発明の第1の態様は、表面に凹凸のパターンが形成された基板の前記表面を処理する、基板の処理方法であって、前記基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有し、前記薬液は、

水よりも比重の大きい有機溶媒（S1）（但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く）を含有する、基板の処理方法である。

[0016] 基板としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、ケイ素（Si）基板、窒化ケイ素（SiN）基板、シリコン酸化膜（Ox）基板、炭化ケイ素（SiC）基板、タングステン（W）基板、炭化タングステン（WC）基板、コバルト（Co）基板、窒化チタン（TiN）基板、窒化タンタル（TaN）基板、ゲルマニウム（Ge）基板、シリコンゲルマニウム（SiGe）基板、アルミニウム（Al）基板、ニッケル（Ni）基板、チタン（Ti）基板、ルテニウム（Ru）基板、銅（Cu）基板等が挙げられる。

ケイ素（Si）基板を例にとって説明すると、自然酸化膜、熱酸化膜及び気相合成膜（CVD膜など）等の酸化ケイ素膜が表面に形成されたものであってもよく、前記酸化ケイ素膜にパターンが形成されたものであってもよい。

[0017] 「表面」とは、基板自体の表面のほか、基板上に設けられた無機パターンの表面、並びにパターン化されていない無機層の表面が挙げられる。

[0018] 基板上に設けられた無機パターンとしては、フォトリソ法により基板に存在する無機層の表面にエッチングマスクを作製し、その後、エッチング処理することにより形成された無機パターンが例示される。無機層としては、基板自体のほか、基板を構成する元素の酸化物からなる層、基板の表面に形成した窒化珪素、窒化チタン、タングステン等の無機物からなる層等が例示される。このような無機層としては、特に限定されないが、半導体デバイスの製造過程において形成される無機層が例示される。

[0019] 前記パターンの形状は、特に限定されず、例えば半導体製造工程で一般的に形成されるパターン形状とすることができる。パターン形状は、ラインパターンであってもよく、ホールパターンであってもよく、複数のピラーを含むパターンであってもよい。パターン形状は、好ましくは、複数のピラーを含むパターンである。ピラーの形状は、特に限定されないが、例えば、円柱

形状、多角柱形状（四角柱形状など）等が挙げられる。

[0020] <第1実施形態>

図1に第1実施形態の基板の処理方法のフロー図を示す。

本実施形態の基板の処理方法は、基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程S101と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程S102と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程S103と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程S104とを有する。

[0021] [リンス工程S101]

リンス工程S101は、基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする工程である。

リンスする方法は、特に限定されず、半導体製造工程において、基板の洗浄に一般的に用いられる方法を採用することができる。そのような方法としては、例えば、後述するスピコート法、浸漬法（ディップ法）、スプレー法、液盛り法（パドル法）等が挙げられる。

[0022] スピコート法は、基板をスピコーター等を用いて回転させ、該回転した基板にリンス液をたらす又は噴霧する方法である。

浸漬法（ディップ法）は、基板をリンス液に浸漬させる方法である。

スプレー法は、基板を所定の方向に搬送させ、その空間にリンス液を噴射する方法である。

液盛り法（パドル法）は、基板にリンス液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法である。

[0023] リンス工程S101は、上記の中でも、スピコート法が好ましい。スピンの回転速度としては、100rpm以上5000rpm以下が例示される。

[0024] ・リンス液

リンス工程S101におけるリンス液は水を含む。水としては、純水、脱イオン水、イオン交換水等を用いることができる。

本実施形態におけるリンス液は水以外に有機溶媒を含んでいてもよい。

[0025] 有機溶媒としては、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、含ハロゲン溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、含窒素化合物溶媒等が挙げられる。

[0026] リンス液は、さらに公知の添加物等を含んでいてもよい。公知の添加剤としては例えば、フッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤が挙げられる。

[0027] フッ素系界面活性剤として、具体例には、BM-1000、BM-1100（いずれもBMケミー社製）、メガファックF142D、メガファックF172、メガファックF173、メガファックF183（いずれもDIC社製）、フロラードFC-135、フロラードFC-170C、フロラードFC-430、フロラードFC-431（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロンS-112、サーフロンS-113、サーフロンS-131、サーフロンS-141、サーフロンS-145（いずれも旭硝子社製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（いずれも東レシリコン社製）等の市販のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0028] シリコン系界面活性剤として、具体例には、未変性シリコン系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤、ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、アルキル変性シリコン系界面活性剤、アラルキル変性シリコン系界面活性剤、及び反応性シリコン系界面活性剤等を好ましく用いることができる。

シリコン系界面活性剤としては、市販のシリコン系界面活性剤を用いることができる。市販のシリコン系界面活性剤の具体例としては、ペインタッドM（東レ・ダウコーニング社製）、トピカK1000、トピカK2000、トピカK5000（いずれも高千穂産業社製）、XL-121（ポリ

エーテル変性シリコン系界面活性剤、クラリアント社製)、BYK-310(ポリエステル変性シリコン系界面活性剤、ビッケミー社製)等が挙げられる。

[0029] [薬液置換工程S102]

薬液置換工程S102は、上述したリンス工程S101によってリンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する工程である。

[0030] 本実施形態の基板の処理方法は、少なくとも薬液置換工程S102と後述する状態変化工程S103とは同一のチャンバー内で行う。

該チャンバーは、例えば、ステンレス鋼で形成された所定の耐圧性を確保した高圧容器である。

[0031] 基板の表面に薬液を接触させる方法としては、特に限定されず、例えば上述したスピコート法、浸漬法(ディップ法)、スプレー法、液盛り法(パドル法)等が挙げられる。

[0032] <薬液>

薬液置換工程S102における薬液は、水よりも比重の大きい有機溶媒(S1)を含有する。但し、有機溶媒(S1)において、フッ素原子を有する有機溶媒は除く。

本実施形態における薬液は、コスト及び環境負荷の低減の観点からフッ素原子を有する有機溶媒を含有しないことが好ましい。

[0033] <<有機溶媒(S1)>>

本実施形態における有機溶媒(S1)としては、フッ素原子を有さず、水よりも比重の大きい有機溶媒であれば、特に限定されないが、カーボネート系溶媒、ラクトン系溶媒等の極性溶剤が好ましい。

本明細書において、「比重」は、4℃の水を標準物質として算出した値である。

[0034] 本実施形態における有機溶媒(S1)として、具体的には、プロピレンカーボネート(炭酸プロピレン、比重:1.2047、溶解度:29.3)、

ジメチルカーボネート（炭酸ジメチル、比重：1.0636、溶解度：8.5）、エチレンカーボネート（炭酸エチレン、比重：1.3214、溶解度：29.3）、ジエチルカーボネート（炭酸ジエチル、比重：1.069、溶解度：1.8）、ブチレンカーボネート（炭酸ブチレン、比重：1.107、溶解度：13.5）、フルフリルアルコール（比重：1.1296、溶解度：7.7）、テトラヒドロフルフリルアルコール（比重：1.0544、溶解度：16.9）、ジヒドロレボグルコセノン（シレン、比重：1.261、溶解度：3.2）、 γ -ブチロラクトン（比重：1.1284、溶解度：7.0）、 γ -バレロラクトン（比重：1.05474、溶解度：3.5）、及び、 δ -バレロラクトン（比重：1.113、溶解度：4.3）が好適に挙げられる。

なお、上記各有機溶媒（S1）の溶解度は、25℃において、各有機溶媒（S1）100mLに対し水が何g溶解する性質であることを示す溶解度（g/100mL）である。

[0035] 本実施形態における有機溶媒（S1）の比重は、1.0超であり、1.05以上が好ましく、1.1以上がより好ましい。

[0036] 有機溶媒（S1）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

薬液中の有機溶媒（S1）の割合は、薬液の総質量に対し、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。

[0037] ≪他の有機溶媒（S2）≫

本実施形態における薬液は、上述した有機溶媒（S1）以外の他の有機溶媒（S2）を含有していてもよい。

他の有機溶媒（S2）としては、グリコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、アルコール系溶媒等のプロトン性極性溶媒；エステル系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒等の非プロトン性極性溶媒；炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0038] 有機溶媒（S 2）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 本実施形態における薬液は、有機溶媒（S 1）のみからなるものであっても、有機溶媒（S 1）と有機溶媒（S 2）との混合溶媒であってもよいが、混合溶媒の場合でも比重は、1.0超であることが好ましく、1.05以上がより好ましく、1.1以上がさらに好ましい。すなわち、本実施形態における薬液は、薬液全体としての比重が、1.0超であることが好ましく、1.05以上がより好ましく、1.1以上がさらに好ましい。

[0040] 薬液置換工程S 1 0 2における薬液は、25℃において薬液100 mLに対し水が0.5～40 g溶解する性質を有することが好ましく、25℃において薬液100 mLに対し水が1～30 g溶解する性質を有することがより好ましく、25℃において薬液100 mLに対し水が2～20 g溶解する性質を有することがさらに好ましい。

[0041] 薬液が上記のような溶解特性を有することにより、リンス液から薬液への置換性とパターン倒壊抑制効果がバランスよく向上する。

[0042] 上記のような薬液の溶解特性は、上記の範囲を満たす有機溶媒（S 1）を選択してもよいし、有機溶媒（S 1）と有機溶媒（S 2）とを混合し、上記の範囲を満たすように調整してもよい。

[0043] <<その他の成分>>

薬液は、本発明の効果を損なわない範囲において、有機溶媒（S 1）及び有機溶媒（S 2）以外のその他の成分を含有することができる。その他の成分としては、金属キレート剤（アミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、アセチレンアルコール等）、pH調整剤、界面活性剤、上述した溶媒に該当しない公知の有機溶媒等が挙げられる。

[0044] [状態変化工程S 1 0 3]

状態変化工程S 1 0 3は、上述した薬液置換工程S 1 0 2によって薬液で濡れた基板を、薬液の臨界温度以上に昇温して、薬液を超臨界状態にする工程である。

薬液を臨界点以上の温度及び圧力にすることにより、薬液を超臨界状態にすることができる。ここで、超臨界状態とは、臨界点以上の温度及び圧力下においた物質の状態であり、超臨界状態の薬液は、気体の拡散性と液体の溶解性（高密度性）を兼ね備える。

状態変化工程 S 1 0 3 としては、臨界点以上に上記薬液を加熱/加圧する。

[0045] [除去工程 S 1 0 4]

除去工程 S 1 0 4 は、上述した状態変化工程 S 1 0 3 によって超臨界状態の薬液を基板の表面から除去する工程である。

本実施形態の基板の処理方法は、薬液を超臨界状態にして除去するため、液体と気体との界面が形成されず、パターンに対して表面張力が作用しない状態で乾燥を行うことが可能となる。

除去工程 S 1 0 4 として、具体的には、上記基板を傾けて、上記超臨界状態の薬液を流動させることにより、上記薬液を基板の表面から除去する操作や圧力を低下させて超臨界状態の薬液を気化させる操作等が挙げられる。

本実施形態における除去工程 S 1 0 4 としては、上記基板を傾けて、上記超臨界状態の薬液を流動させることにより、上記薬液を基板の表面から除去する操作を含むことが好ましい。

[0046] [任意工程]

本実施形態の基板の処理方法は、上述したリンス工程 S 1 0 1、薬液置換工程 S 1 0 2、状態変化工程 S 1 0 3、及び除去工程 S 1 0 4 以外の任意工程を有してもよい。該任意工程としては、洗浄工程が挙げられる。

[0047] <洗浄工程>

洗浄工程は、上述したリンス工程 S 1 0 1 の前に、基板の表面を予め洗浄する工程である。

洗浄方法は、特に限定されず、例えば、基板の洗浄方法として、公知の R C A 洗浄法等が挙げられる。この R C A 洗浄法では、まず、基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムとの S C - 1 溶液に浸漬して、基板から微粒子及び有機物を除去する。

次いで、基板をフッ酸水溶液に浸漬して、基板表面の自然酸化膜を除去する。その後、基板を、過酸化水素と希塩酸とのSC-2溶液の酸性溶液に浸漬して、SC-1溶液で不溶のアルカリイオンや金属不純物を除去する。

[0048] 以上説明した本実施形態の基板の処理方法は、水よりも比重の大きい有機溶媒（S1）を含有する薬液を用い、該薬液を超臨界状態にして基板の処理を行うため、水を含むリンス液から薬液へ置換する際に、リンス液の下部に薬液が入り込み、基板上のリンス液を効果的に除去することができる。そのため、本実施形態の基板の処理方法は、基板上に残留するごく微量のリンス液も除去することができ、パターン倒壊抑制効果が良好となる。

また、該薬液として、水との溶解性を適度に低いものを選択した場合、大気中の水分を吸湿しにくく、外部の不純物を巻き込みにくいため、パターン倒壊抑制効果がより良好となる。

また、該薬液がフッ素原子を含む有機溶媒を含まない場合、コスト及び環境負荷をより低減させることができる。

[0049] <第2実施形態>

図2に第2実施形態の基板の処理方法のフロー図を示す。

本実施形態の基板の処理方法は、基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程S201と、第一のチャンバー内で前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程S202と、薬液置換工程S202を行った第一のチャンバーから、第二のチャンバーへ前記基板を搬送する搬送工程と、第二のチャンバー内に搬送された前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程S204と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程S205とを有し、前記薬液が上述した有機溶媒（S1）を含有する基板の処理方法である。

[0050] [リンス工程S201]

本実施形態におけるリンス工程S201は上述したリンス工程S101と

同様の工程である。

[0051] [薬液置換工程 S 2 0 2]

本実施形態における薬液置換工程 S 2 0 2 は上述したリンス工程 S 2 0 1 と同様の工程である。ただし、本実施形態においては、少なくとも薬液置換工程 S 2 0 2 と状態変化工程 S 2 0 4 とは異なるチャンバーで行われる。

薬液置換工程 S 2 0 2 を行う第一のチャンバーとしては、特に限定されず、例えば、ステンレス鋼で形成された容器が挙げられる。

[0052] [搬送工程 S 2 0 3]

搬送工程 S 2 0 3 は、薬液置換工程 S 2 0 2 を行う第一のチャンバーから、状態変化工程 S 2 0 4 を行う第二のチャンバーへ基板を搬送する工程である。

基板を搬送する方法として、具体的には、基板を搬送ローラーによって搬送させる方法や空気で基板を浮上させて搬送する方法が挙げられる。

本実施形態における薬液は、大気中の水分を吸湿しやすくなる搬送工程 S 2 0 3 を有する基板の処理方法であっても、後の除去工程 S 2 0 5 で、微量のリンス液も除去することができるため、パターン倒壊抑制効果が良好である。

[0053] [状態変化工程 S 2 0 4]

状態変化工程 S 2 0 4 は、上述した状態変化工程 S 1 0 4 と同様の工程である。

状態変化工程 S 2 0 4 を行う第一のチャンバーとしては、例えば、ステンレス鋼で形成された所定の耐圧性を確保した高圧容器が挙げられる。

[0054] [除去工程 S 2 0 5]

除去工程 S 2 0 5 は、上述した除去工程 S 1 0 5 と同様の工程である。

[0055] 第 2 実施形態の基板の処理方法においても上述した洗浄工程のような任意工程を有していてもよい。

[0056] 以上説明した本実施形態の基板の処理方法は、上述した有機溶媒 (S 1) を含有する薬液を用いているため、搬送工程 S 2 0 3 を有する基板の処理方

法であっても、効果的にリンス液を除去することができ、パターン倒壊抑制効果が良好である。

また、該薬液として、水との溶解性が適度に低いものを選択した場合、搬送工程S203において大気中の水分を吸湿しにくく、外部の不純物を巻き込みにくいため、パターン倒壊抑制効果がより良好となる。

[0057] (薬液)

本発明の第2の態様は、表面に凹凸のパターンが形成された基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有する、基板の処理方法に用いられる、前記薬液であって、水よりも比重の大きい有機溶媒(S1)(但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く)を含有する、薬液である。

[0058] 本実施形態の薬液は、上述した本発明の第1の態様に係る基板の処理方法で説明した薬液と同様のものが挙げられる。

[0059] 本実施形態の薬液は、上述した本発明の第1の態様に係る基板の処理方法のような超臨界乾燥法において用いるのに有用な薬液である。

[0060] 本実施形態の薬液は、上述した有機溶媒(S1)を含有するため、水を含むリンス液から薬液へ置換する際に、リンス液の下部に薬液が入り込み、基板上のリンス液を効果的に除去することができる。そのため、本実施形態の薬液によれば、基板上に残留するごく微量のリンス液も除去することができ、パターン倒壊抑制効果を向上させることができる。

また、該薬液が、水との溶解性が適度に低い場合、大気中の水分を吸湿しにくく、外部の不純物を巻き込みにくいため、パターン倒壊抑制効果をより向上させることができる。

また、該薬液が、フッ素原子を含む有機溶媒を含まない場合、コスト及び

環境負荷がより低減する。

[0061] (薬液の提供方法)

本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様に係る基板の処理方法を実行するプロセスラインに対して前記薬液を提供する、薬液の提供方法である。

[0062] ここでの薬液は、上述した材料（有機溶媒（S1）等）の中から適宜選択して調製したものであればよく、プロセスラインの大きさ、稼働スピードに応じて薬液の調製タイミングを図ればよい。

[0063] また、基板の処理方法を実行する事業主体と、本提供方法を実行する事業主体は必ずしも同一である必要はない。

例えば、本実施形態の薬液の提供方法は、上述した基板の処理方法を実行する事業主体が、基板の処理方法を実行するプロセスラインに対して、他の事業主体が前記薬液を提供する、薬液の提供方法である。

[0064] 以上説明した通り、本発明によれば、凹凸パターンが形成された基板表面を処理する際に、パターン倒壊抑制効果が良好な基板の処理方法等を提供することができる。

実施例

[0065] 以下、参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0066] 基板の表面に付着したリンス液を薬液に置換する効果を確認するため、以下の試験を行った。

シリコンウエハの試験片を用意し、純水に室温で30秒間浸漬させた。その後、純水から引き上げた試験片を乾燥させずに表1に記載の薬液にそれぞれ室温で30秒間浸漬させた。浸漬時の基板表面にウォーターバブルが現れているかどうかを目視で確認した。その結果を表1に示す。

また、試験片を薬液に浸漬させて30秒間経過した後、各薬液から引き上げた直後（乾燥前）の試験片に水滴又はウォーターバブルが残っているかどうかを目視で確認した。その結果を表1に示す。

[0067]

[表1]

	薬液の組成 (いずれも100質量%)	比重	薬液浸漬時の ウォーターバブル の有無	薬液から引き上げた 直後の水滴又は ウォーターバブルの 有無
参考比較例 1	イソプロピルアルコール	0.786	なし	なし
参考例 1	プロピレンカーボネート	1.2047	あり	なし
参考例 2	ジメチルカーボネート	1.0636	あり	なし
参考比較例 2	アセチルアセトン	0.975	あり	あり
参考比較例 3	PGMEA	0.97	あり	あり
参考比較例 4	デカン	0.73	あり	あり

[0068] 表1に示す通り、試験片を有機溶媒（S1）からなる参考例1及び2の薬液に浸漬させた場合、試験片を有機溶媒（S1）以外の有機溶媒からなる参考比較例1の薬液に浸漬した場合とは異なり、いずれも基板表面にウォーターバブルが観察された。したがって、有機溶媒（S1）からなる参考例1及び2の薬液は、水との溶解性が低いことが確認でき、吸湿性も低いと考えられる。

また、参考例 1 及び 2 の薬液から引き上げた直後の試験片は、参考比較例 2～4 の薬液から引き上げた直後の試験片とは異なり、試験片の表面に水滴やウォーターバブルが残っていなかった。したがって、有機溶媒（S 1）からなる参考例 1 及び 2 の薬液は、試験片表面の水を該薬液に置換する効果が高く、試験片表面の水の除去性が良好であることが分かった。

[0069] 以上より、基板の処理方法において、有機溶媒（S 1）を含有する薬液を用いた場合、該薬液は、水分の吸湿性は低いが、基板上の水分の除去性高いことから、水分が残存していない状態で、薬液を超臨界状態にする状態変化工程を行うことができると推測される。したがって、本実施形態の基板の処理方法は、基板表面に水分を残存させずに乾燥させることができるため、パターン倒壊抑制効果が良好であると推測される。

[0070] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に凹凸のパターンが形成された基板の前記表面を処理する、基板の処理方法であって、
- 前記基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、
- 前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、
- 前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、
- 前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有し、
- 前記薬液は、水よりも比重の大きい有機溶媒（S1）（但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く）を含有する、基板の処理方法。
- [請求項2] 前記有機溶媒（S1）の比重は1.1以上である、請求項1に記載の基板の処理方法。
- [請求項3] 前記薬液の比重は1.1以上である、請求項1又は2に記載の基板の処理方法。
- [請求項4] 前記薬液は、25℃において前記薬液100mLに対して水が0.5～40g溶解する性質を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の基板の処理方法。
- [請求項5] 前記薬液置換工程と、前記状態変化工程とは、異なるチャンバー内で行われ、前記薬液置換工程と、前記状態変化工程との間に、前記薬液置換工程を行う第一のチャンバーから、前記状態変化工程を行う第二のチャンバーへ前記基板を搬送する搬送工程を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の基板の処理方法。
- [請求項6] 前記除去工程は、前記基板を傾けて、前記超臨界状態の薬液を流動させることにより、前記薬液を前記基板の表面から除去する操作を含

む、請求項1～5のいずれか一項に記載の基板の処理方法。

[請求項7]

表面に凹凸のパターンが形成された基板の表面を、水を含むリンス液でリンスする、リンス工程と、

前記リンスされた基板の表面に薬液を接触させ、前記基板の表面に付着した液体を前記リンス液から前記薬液に置換する、薬液置換工程と、

前記薬液で濡れた前記基板を、前記薬液の臨界温度以上に昇温して、前記薬液を超臨界状態にする状態変化工程と、

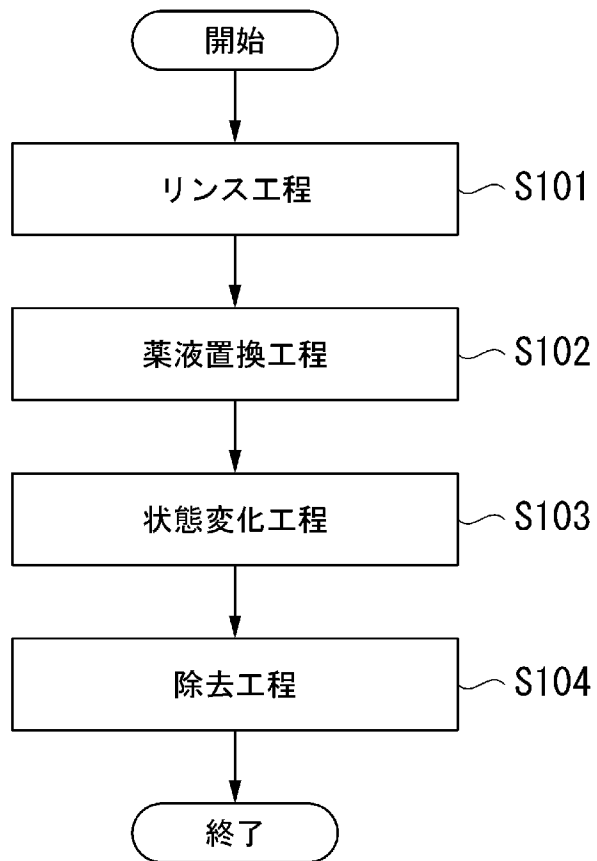
前記超臨界状態の薬液を前記基板の表面から除去する除去工程とを有する、基板の処理方法に用いられる、前記薬液であって、

水よりも比重の大きい有機溶媒（S1）（但し、フッ素原子を有する有機溶媒は除く）を含有する、薬液。

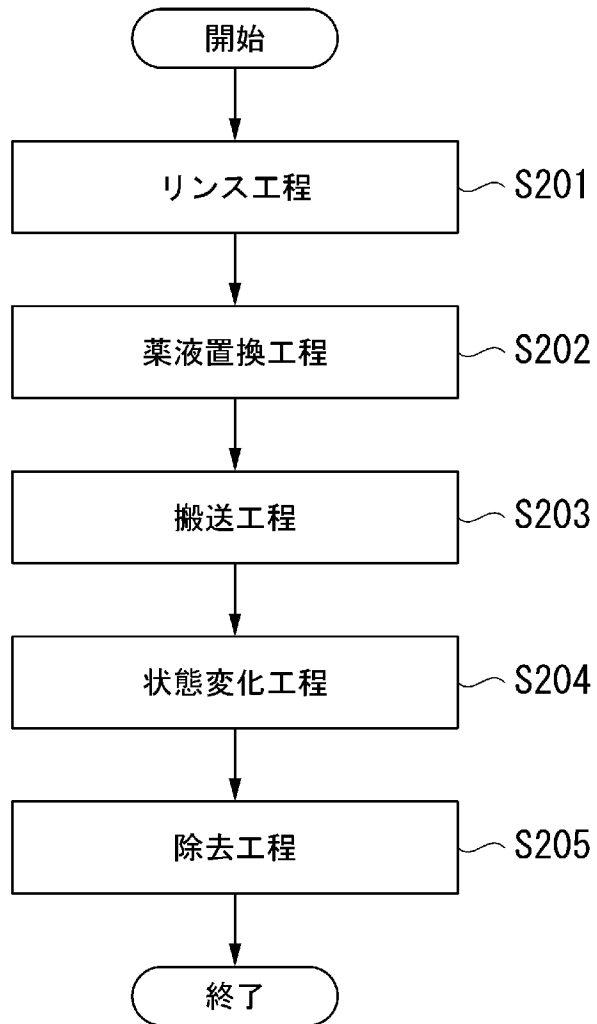
[請求項8]

請求項1～6のいずれか一項に記載の基板の処理方法を実行するプロセスラインに対して前記薬液を提供する、薬液の提供方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: H01L21/304 651B; H01L21/304 647A; H01L21/304 648A		
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		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-327894 A (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>) 18 November 2004 (2004-11-18) paragraphs [0022]-[0084], fig. 1-4	1-4, 7-8
Y		4-6
Y	JP 2008-130685 A (SONY CORP) 05 June 2008 (2008-06-05) paragraphs [0018]-[0072], fig. 1-4	4-6
Y	JP 2013-55230 A (TOSHIBA CORP) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0013]-[0050], fig. 1-5	5-6
Y	JP 2013-179244 A (TOSHIBA CORP) 09 September 2013 (2013-09-09) paragraphs [0013]-[0045], fig. 1-13	5-6
Y	JP 2007-88257 A (DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD) 05 April 2007 (2007-04-05) paragraphs [0024]-[0055], fig. 1-8	6
A	JP 2003-206497 A (SONY CORP) 22 July 2003 (2003-07-22) entire text, all drawings	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 November 2022		Date of mailing of the international search report 13 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034953

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-40969 A (NIPPON TELEG & TELEPH CORP <NTT>) 09 February 2006 (2006-02-09) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2017-195312 A (DAIKIN IND LTD) 26 October 2017 (2017-10-26) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2000-223467 A (NIPPON TELEG & TELEPH CORP <NTT>) 11 August 2000 (2000-08-11) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2003-347261 A (TOKYO ELECTRON LTD) 05 December 2003 (2003-12-05) entire text, all drawings	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/034953

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2004-327894 A	18 November 2004	(Family: none)	
JP 2008-130685 A	05 June 2008	(Family: none)	
JP 2013-55230 A	21 March 2013	US 2013/0055584 A1 paragraphs [0016]-[0053], fig. 1-5C	
JP 2013-179244 A	09 September 2013	US 2012/0304485 A1 paragraphs [0071]-[0108], fig. 1-13 WO 2012/165377 A1 TW 201312639 A KR 10-2014-0030218 A	
JP 2007-88257 A	05 April 2007	(Family: none)	
JP 2003-206497 A	22 July 2003	(Family: none)	
JP 2006-40969 A	09 February 2006	(Family: none)	
JP 2017-195312 A	26 October 2017	(Family: none)	
JP 2000-223467 A	11 August 2000	US 2002/0132192 A1 entire text, all drawings EP 992852 A2 KR 10-2000-0023033 A	
JP 2003-347261 A	05 December 2003	(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 651B; H01L21/304 647A; H01L21/304 648A		
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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-327894 A（日本電信電話株式会社）18.11.2004（2004 - 11 - 18） 段落[0022]-[0084]，図1-4	1-4, 7-8
Y		4-6
Y	JP 2008-130685 A（ソニー株式会社）05.06.2008（2008 - 06 - 05） 段落[0018]-[0072]，図1-4	4-6
Y	JP 2013-55230 A（株式会社東芝）21.03.2013（2013 - 03 - 21） 段落[0013]-[0050]，図1-5	5-6
Y	JP 2013-179244 A（株式会社東芝）09.09.2013（2013 - 09 - 09） 段落[0013]-[0045]，図1-13	5-6
Y	JP 2007-88257 A（大日本スクリーン製造株式会社）05.04.2007（2007 - 04 - 05） 段落[0024]-[0055]，図1-8	6
A	JP 2003-206497 A（ソニー株式会社）22.07.2003（2003 - 07 - 22） 全文全図	1-8
A	JP 2006-40969 A（日本電信電話株式会社）09.02.2006（2006 - 02 - 09） 全文全図	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 24. 11. 2022	国際調査報告の発送日 13. 12. 2022	
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
A	JP 2017-195312 A (ダイキン工業株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 全文全図	1-8
A	JP 2000-223467 A (日本電信電話株式会社) 11.08.2000 (2000 - 08 - 11) 全文全図	1-8
A	JP 2003-347261 A (東京エレクトロン株式会社) 05.12.2003 (2003 - 12 - 05) 全文全図	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/JP2022/034953

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-327894 A	18.11.2004	(ファミリーなし)	
JP 2008-130685 A	05.06.2008	(ファミリーなし)	
JP 2013-55230 A	21.03.2013	US 2013/0055584 A1 段落[0016]-[0053], 図1-5C	
JP 2013-179244 A	09.09.2013	US 2012/0304485 A1 段落[0071]-[0108], 図1-13 WO 2012/165377 A1 TW 201312639 A KR 10-2014-0030218 A	
JP 2007-88257 A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
JP 2003-206497 A	22.07.2003	(ファミリーなし)	
JP 2006-40969 A	09.02.2006	(ファミリーなし)	
JP 2017-195312 A	26.10.2017	(ファミリーなし)	
JP 2000-223467 A	11.08.2000	US 2002/0132192 A1 全文全図 EP 992852 A2 KR 10-2000-0023033 A	
JP 2003-347261 A	05.12.2003	(ファミリーなし)	