

(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
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074535 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) C09D 201/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09D 201/06 (2006.01)
C09D 201/02 (2006.01) C09D 201/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037767

(22) 国際出願日: 2017年10月18日(18.10.2017)

(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 2016-207389 2016年10月21日(21.10.2016) 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). 鄭 康巨(CHUNG Kang-go); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 松村 裕史(MATSUMURA Yuushi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 松木 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). 滝本 嘉夫(TAKIMOTO Yoshio); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 天 野 一 規 (AMANO Kazunori);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁

目1番18号 富士興業西元町ビル6階
天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: TREATMENT AGENT AND METHOD FOR TREATING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 処理剤及び基板の処理方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a treatment agent having exceptional performance in regard to inhibiting collapse of a substrate pattern, and a method for processing a substrate in which said agent is used. This treatment agent inhibits collapse of a pattern formed on the surface of a substrate, the treatment agent being characterized in containing a solvent and a compound that has an aromatic ring and a heteroatom-containing group linked to the aromatic group. The heteroatom-containing group preferably includes a hydroxy group, a carboxy group, a cyano group, an amino group, a sulfo group, a carbonyl group, an oxy group, a halogen atom, or a combination thereof. The solvent is preferably a polar solvent.

(57) 要約: 本発明は、基板パターンの倒壊抑制性に優れる処理剤と、これを用いた基板の処理方法との提供を目的とする。本発明の処理剤は、基板の表面に形成されたパターンの倒壊を抑制する処理剤であって、芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する化合物と、溶媒とを含有することを特徴とする。上記ヘテロ原子含有基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、カルボニル基、オキシ基、ハロゲン原子又はこれらの組み合わせを含むとよい。上記溶媒が極性溶媒であるとよい。

WO 2018/074535 A1

明 細 書

発明の名称： 処理剤及び基板の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、処理剤及び基板の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置や、微小電気機械素子（Micro Electro Mechanical System: MEMS）等の製造工程において、基板（処理物）が液体で処理される。例えば基板、積層膜、レジスト膜等が液体処理などによりパターニング加工され、微細な構造体が基板上に形成される。また、基板に残存する不純物や残渣等が、液体を用いた洗浄により除去される。さらに、これらの工程が組み合わせて実施される。そして、液体処理の後、その液体を除去する際に、液体の表面張力により基板上に形成されている微細な構造体が倒壊することがある。

[0003] 一方で、ネットワークやデジタル家電用の半導体デバイスにおいて、さらなる小型化、高集積化、あるいは高速化が進むに従い、基板の表面に形成されたパターン（以下、「基板パターン」ともいう）の微細化が進行している。基板パターンの微細化の進行に伴ってアスペクト比が高くなると、洗浄又はリンス後、ウェハの乾燥時に気液界面がパターンを通過する時に生じる基板パターンの倒壊が起こり易いという不都合がある。この不都合に対する有効な対応策が見当たらないため、半導体装置やマイクロマシンの小型化、高集積化、あるいは高速度化にあたっては、パターンの倒壊が生じないようなパターンの設計を行うこと等が必要となり、パターン設計の自由度が著しく阻害される状況にある。

[0004] 特許文献1には、基板パターンの倒壊を抑制する手法として気液界面がパターンを通過する前に洗浄液を水から2-プロパノールへ置換する技術が開示されている。しかし、対応できるパターンのアスペクト比が5以下である等の限界があるとされている。

- [0005] また、特許文献2には、シリコンを含む膜により凹凸形状パターンを形成したウェハ表面を酸化等により表面改質し、この表面に水溶性界面活性剤又はシランカップリング剤を用いて撥水性保護膜を形成することで毛細管力を低減し、これによりパターンの倒壊を防止する洗浄方法が開示されている。
- [0006] また、特許文献3及び4には、N，N－ジメチルアミノトリメチルシランを始めとするシリル化剤及び溶剤を含む処理液を用いて疎水化処理を行うことにより、基板パターンの倒壊を防ぐ技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008－198958号公報
特許文献2：特許第4403202号公報
特許文献3：特開2010－129932号公報
特許文献4：国際公開第10／47196号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上記従来の方法では、半導体装置や微小電気機械素子といった微細構造体の分野においては、基板パターンの倒壊を十分に抑制できないという課題がある。
- [0009] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、基板パターンの倒壊抑制性に優れる処理剤と、これを用いた基板の処理方法とを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するためになされた発明は、基板の表面に形成されたパターンの倒壊を抑制する処理剤であって、芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する化合物（以下、〔A〕化合物）と、溶媒（以下、「〔B〕溶媒」ともいう）とを含有することを特徴とする。
- [0011] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、一方の面にパターンが形

成された基板の上記パターン側の面に、上述の処理剤の塗工により基板パターン倒壊抑制膜を形成する工程を備える基板の処理方法である。

[0012] ここで「基板の表面に形成されたパターン」又は「基板パターン」とは、基板上に形成されるレジストパターン以外のパターンを意味する。「ヘテロ原子」とは、炭素原子及び水素原子以外の原子をいう。「ヘテロ原子含有基」とは、ヘテロ原子のみにより形成される基であってもよく、炭素原子及び水素原子のうちの少なくとも1つとヘテロ原子との組み合わせにより形成される基であってもよい。

発明の効果

[0013] 本発明の処理剤及び基板の処理方法は、基板パターンの倒壊抑制性に優れる。また、例えば上記基板パターン倒壊抑制膜を除去する工程（除去工程）で基板パターン倒壊抑制膜の残渣が生じると基板パターンの欠陥の原因となるが、本発明の処理剤及び基板の処理方法は、処理時における基板パターンの欠陥抑制性に優れる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。即ち、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に属することが理解されるべきである。

[0015] <処理剤>

本発明の処理剤は、芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する〔A〕化合物と、〔B〕溶媒とを含有する。当該処理剤は、一方の面にパターンが形成された基板の上記パターン側の面に、処理剤の塗工により基板パターン倒壊抑制膜を形成する工程を備える基板の処理方法に好適に用いられる。

[0016] 当該処理剤は、基板パターンの間隙への埋め込み用に用いるとよい。具体的には、一方の面にパターンが形成された基板を洗浄等した後、上記基板

のパターン側の面に当該処理剤を塗工する。その結果、基板上の洗浄液、リンス液等の液体が当該処理剤で置換され、基板パターンの間隙を埋め込む塗膜（基板パターン倒壊抑制膜）が形成される。この方法によれば、液体を乾燥させる操作を用いることなく上記液体を除去できるため、基板パターンの側面を気液界面が通過することによるパターン倒壊が抑制される。この基板パターン倒壊抑制膜は、必要に応じてドライエッチング等により基板上から除去することができる。

[0017] 当該処理剤は、[A] 化合物及び[B] 溶媒を含有することで、基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性に優れる。当該処理剤が上記構成を有することで上記効果を奏する理由につい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、当該処理剤の処理対象であるパターンが形成された基板は、一般的にケイ素原子や金属元素等を含むため表面の親水性が比較的高い傾向にある。これに対し、当該処理剤は、[A] 化合物が適度な親水性を有することで、上記基板表面との親和性を向上できると考えられる。その結果、当該処理剤は、塗布性と、形成される基板パターン倒壊抑制膜を基板パターンの間隙に確実に埋め込める性能（埋め込み性）とを向上でき、これにより優れた基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性を発揮できると考えられる。また、当該処理剤は、[A] 化合物が芳香環を有することで、上記欠陥抑制性をより向上できると考えられる。

[0018] [[A] 化合物]

[A] 化合物は、芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する。[A] 化合物は、芳香環及びヘテロ原子含有基をそれぞれ1種のみ有してもよく2種以上有してもよい。なお、[A] 化合物は、ヘテロ原子含有基が結合していない芳香環をさらに有していてもよい。[A] 化合物は1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0019] 上記芳香環としては、特に限定されず単環でも縮合環でもよく、炭化水素系芳香環でも複素芳香環であってもよいが、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナ

ントレン環、インデン環、トリアジン環等が挙げられる。

[0020] 上記ヘテロ原子含有基は、1個の芳香環のみに結合する置換基であってもよく、複数の芳香環に結合する連結基であってもよい。

[0021] 上記ヘテロ原子含有基の価数としては、例えば1価以上10価以下であり、1価以上5価以下が好ましく、1価及び2価がより好ましい。

[0022] 上記ヘテロ原子含有基の炭素数としては、例えば0個以上20個以下であり、0個以上10個以下が好ましく、0個以上3個以下がより好ましい。

[0023] 上記ヘテロ原子含有基が有するヘテロ原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。上記ヘテロ原子含有基は、1種のヘテロ原子のみを有しても2種以上のヘテロ原子を有してもよい。

[0024] 上記ヘテロ原子含有基としては、例えば

ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、ハロゲン原子、スルファニル基、ニトロ基等の1価のヘテロ原子含有基 (α)、

カルボニル基、オキシ基、スルホニル基、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、 $-\text{S}-$ 等の2価のヘテロ原子含有基 (β)、

メタンジイルオキシ基、エタンジイルオキシ基、シクロヘキサンジイルオキシ等の鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基のいずれかの炭素-炭素間又は結合手側の末端に上記2価のヘテロ原子含有基 (β) を含む基 (γ)、

ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シアノメチル基、シアノエチル基等の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び基 (γ) のいずれかの有する水素原子の一部又は全部を上記1価のヘテロ原子含有基 (α) で置換した基 (ω)、

フェノキシ基、ベンジルオキシ基、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ ビニルベンジルオキシ基、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ メトキシフェニル基等の芳香族炭化水素基のいずれかの炭素-炭素間又は結合手側の末端に上記2価のヘテロ原子含有基 (β) を含む基 (δ)、

ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、(ヒドロキシフェニル)

メチル基等の芳香族炭化水素基及び基 (δ) のいずれかの有する水素原子の一部又は全部を上記 1 価のヘテロ原子含有基 (α) で置換した基 (ε) などが挙げられる。R' は、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。

[0025] 上記ヘテロ原子含有基としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子又はこれらの組み合わせを含む基が好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、ハロゲン原子、カルボニル基、オキシ基又はこれらの組み合わせを含む基がより好ましく、ヒドロキシ基、スルホ基、フッ素原子、臭素原子、オキシ基又はこれらの組み合わせを含む基がさらに好ましい。

[0026] 上記芳香環には、上記ヘテロ原子含有基以外に、例えば炭素数 1 ~ 20 の炭素水素基等が結合していてもよい。上記炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ~ 20 の鎖状炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0027] ここで、「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。

[0028] 上記鎖状炭化水素基としては、例えば 1 価の鎖状炭化水素基や、この 1 価の鎖状炭化水素基から $q-1$ 個の水素原子を除いた ($q-1+1$) 価の鎖状炭化水素基などが挙げられる。 $q-1$ は、例えば 1 ~ 10 の整数である。

[0029] 上記 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、
エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基
、
エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基
などが挙げられる。

[0030] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば 1 価の脂環式炭化水素基や、この
1 価の脂環式炭化水素基から $q-2$ 個の水素原子を除いた ($q-1$) 価の脂
環式炭化水素基などが挙げられる。 q は、例えば 1～10 の整数である。

[0031] 上記 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
基、シクロオクチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基、
シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘ
キセニル基、シクロオクテニル基等のシクロアルケニル基、
ノルボルニル基、アダマンチル基等の 1 価の橋かけ環式炭化水素基などが
挙げられる。

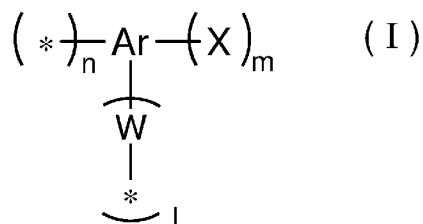
[0032] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば 1 価の芳香族炭化水素基や、この
1 価の芳香族炭化水素基から $q-3$ 個の水素原子を除いた ($q-2$) 価の芳
香族炭化水素基などが挙げられる。 q は、例えば 1～10 の整数である。

[0033] 上記 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば
フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、トリル基、キ
シリル基等のアリール基や、
ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

[0034] [A] 化合物は、下記式 (I) で表される部分構造 (以下、「部分構造 (i)」ともいう) を有することが好ましい。部分構造 (i) において、X 及び W が上記ヘテロ原子含有基であり、Ar が上記芳香環である。

[0035]

[化1]



[0036] 上記式 (I) 中、Ar は、炭素数 6～20 のアレーンから芳香環上の (1 + n + m) 個の水素原子を除いた (1 + n + m) 価の基である。X は、1 価のヘテロ原子含有基である。W は、2 価のヘテロ原子含有基である。* は、[A] 化合物における式 (I) で表される部分構造以外の部分との結合部位を表す。1、n 及び m は、それぞれ独立して、0 又は 1 以上の整数である。但し、(1 + m) ≥ 1、かつ (1 + n) ≥ 1 である。1 が 2 以上の場合、複数の W は同一でも異なってもよい。m が 2 以上の場合、複数の X は同一でも異なってもよい。

[0037] Ar 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、ピレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、インデン、トリアジン等の非置換のアレーンや、これら非置換のアレーンの有する水素原子のうち 1 又は複数がアルキル基で置換されたアレーン等が挙げられる。

[0038] 上記アルキル基としては、例えば炭素数 1～20 のアルキル基等が挙げられ、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0039] 上記アルキル基で置換されたアレーンにおけるアルキル基の数としては、例えば 1 個以上 10 個以下であり、1 個以上 5 個以下が好ましく、1 個以上 3 個以下がより好ましい。

[0040] Ar を与える炭素数 6～20 のアレーンとしては、ベンゼン、アルキル基で置換されたベンゼン、ナフタレン、アルキル基で置換されたナフタレン、ピレン、及びアルキル基で置換されたピレンが好ましく、ベンゼン、キシレン、ナフタレン及びピレンがより好ましい。

[0041] Xで表される1価のヘテロ原子含有基としては、例えば上述の1価のヘテロ原子含有基(α)、基(γ)のうち価数が1価であるもの、基(ω)のうち価数が1価であるもの、基(δ)のうち価数が1価であるもの、基(ε)のうち価数が1価であるもの等が挙げられ、これらの中で、ヒドロキシ基、スルホ基、フッ素原子、臭素原子及びo-、m-又はp-ビニルベンジルオキシ基が好ましい。

[0042] Wで表される2価のヘテロ原子含有基としては、例えば上述の2価のヘテロ原子含有基(β)、基(γ)のうち価数が2価であるもの、基(ω)のうち価数が2価であるもの、基(δ)のうち価数が2価であるもの、基(ε)のうち価数が2価であるもの等が挙げられ、これらの中で、カルボニル基、オキシ基、又はこれらの組み合わせを含む基が好ましく、オキシ基がより好ましい。

[0043] lとしては、例えば0~10の整数とすることができ、0~5の整数が好ましく、0~3の整数がより好ましい。

[0044] nとしては、例えば0~10の整数とすることができ、1~5の整数が好ましく、1~3の整数がより好ましい。

[0045] mとしては、例えば0~10の整数とすることができ、0~5の整数が好ましく、1~3の整数がより好ましい。

[0046] [A]化合物としては、例えば重合体(以下、「[a1]重合体」ともいう)や、重合体ではない化合物であって分子量が300以上3,000以下の芳香環含有化合物(以下、「[a2]芳香環含有化合物」ともいう)等が挙げられる。

[0047] [[a1]重合体]

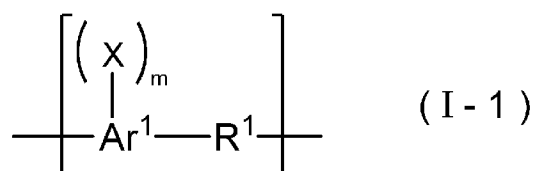
[a1]重合体は、芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する重合体である。[a1]重合体としては、上記芳香環及びヘテロ原子含有基を含む構造単位(以下、「構造単位(1)」ともいう)を有することが好ましい。[a1]重合体は、1種の構造単位(1)を有しても2種以上の構造単位(1)を有してもよい。

[0048] 構造単位 (I) としては、例えば後述する下記式 (I-1) で表される構造単位 (I-1)、下記式 (I-2) で表される構造単位 (I-2)、下記式 (I-3) で表される構造単位 (I-3) 等が挙げられる。以下、各構造単位について説明する。

[0049] (構造単位 (I-1))

構造単位 (I-1) は、下記式 (I-1) で表される構造単位である。

[0050] [化2]



[0051] 上記式 (I-1) 中、X 及び m は、上記式 (I) と同義である。Ar¹ 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。R¹ は、単結合、オキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルホキシド基、スルホニル基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のオキシアルカンジイル基である。但し、R¹ が単結合又は非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基、又は非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である場合、m ≥ 1 である。

[0052] Ar¹ を与える炭素数 6 ~ 20 のアレーンとしては、例えば上記式 (I) の Ar を与えるアレーンとして例示したものと同様のアレーン等が挙げられ、これらの中で非置換のアレーンが好ましく、ベンゼン、キシレン、ナフタレン及びピレンがより好ましい。

[0053] R¹ で表されるアルカンジイル基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、n-プロパンジイル基、i-プロパンジイル基、n-ブタンジイル基、tert-ブタンジイル基等が挙げられる。

[0054] R¹ で表されるアリーレン基としては、例えばフェニレン基、メチルフェニ

レン基、フェニレンメチレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基等が挙げられる。

[0055] R¹で表されるオキシアルカンジイル基としては、例えば上記アルカンジイル基の結合手側の末端にオキシ基を含む基等が挙げられる。

[0056] R¹で表されるアルカンジイル基、アリーレン基又はオキシアルカンジイル基が置換されている場合、その置換基としては、例えば上記1価のヘテロ原子含有基等が挙げられる。R¹に含まれる上記置換基の数としては、例えば0個以上10個以下であり、0個以上5個以下が好ましく、0個以上2個以下がより好ましい。

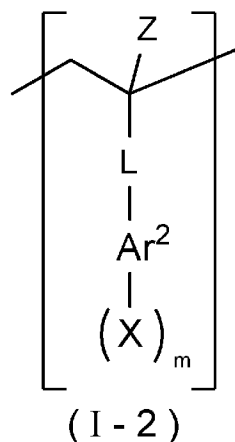
[0057] R¹で表される置換又は非置換のアルカンジイル基、置換又は非置換のアリーレン基及び置換又は非置換のオキシアルカンジイル基の炭素数としては、1個以上10個以下が好ましい。

[0058] R¹としては、単結合、オキシ基、置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基、及び置換又は非置換の炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、単結合、オキシ基、置換又は非置換のメチレン基、及び置換又は非置換のフェニルメチレン基がより好ましく、単結合、オキシ基、メチレン基及びヒドロキシフェニルメチレン基がさらに好ましい。

[0059] (構造単位 (1-2))

構造単位 (1-2) は、下記式 (1-2) で表される構造単位である。

[0060] [化3]



[0061] 上記式 (1-2) 中、X 及び m は、上記式 (1) と同義である。Ar² は、炭素数 6 ~ 20 のアレーンから芳香環上の (m + 1) 個の水素原子を除いた基である。L は、単結合、-O-、-COO- 又は -CONH- である。Z は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。但し、L が単結合である場合、m ≥ 1 である。

[0062] Ar² を与える炭素数 6 ~ 20 のアレーンとしては、例えば上記式 (1) の Ar を与えるアレーンとして例示したものと同様のアレーン等が挙げられ、これらの中で非置換のアレーンが好ましく、ベンゼン、キシレン、ナフタレン及びピレンがより好ましい。

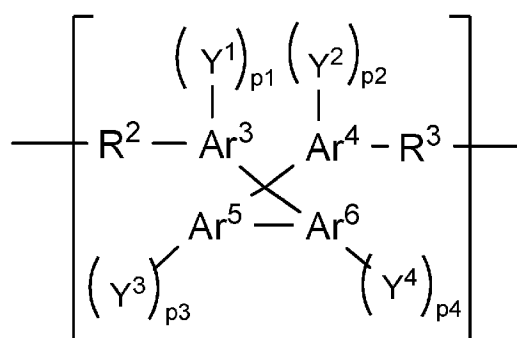
[0063] L としては、単結合、-COO- が好ましい。

[0064] Z としては、構造単位 (1-2) を与える単量体の重合性の観点から、水素原子及びメチル基が好ましい。

[0065] (構造単位 (1-3))

構造単位 (1-3) は、下記式 (1-3) で表される構造単位であり、カルド骨格を有する。

[0066] [化4]



(1-3)

[0067] 上記式 (1-3) 中、Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ独立して、1 価のヘテロ原子含有基である。R² 及び R³ は、それぞれ独立して、単結合、オキシ基、カルボキシ基、スルホニウム基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のオキシアルカンジイル基である。Ar³

は、炭素数6～20のアレーンから芳香環上の $(p_1 + 2)$ 個の水素原子を除いた $(p_1 + 2)$ 価の基である。 Ar^4 は、炭素数6～20のアレーンから芳香環上の $(p_2 + 2)$ 個の水素原子を除いた $(p_2 + 2)$ 価の基である。 Ar^5 は、炭素数6～20のアレーンから芳香環上の $(p_3 + 2)$ 個の水素原子を除いた $(p_3 + 2)$ 価の基である。 Ar^6 は、炭素数6～20のアレーンから芳香環上の $(p_4 + 2)$ 個の水素原子を除いた $(p_4 + 2)$ 価の基である。 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数である。但し、 R^2 及び R^3 がいずれも単結合、非置換の炭素数1～20のアルカンジイル基又は非置換の炭素数6～20のアリーレン基の場合、 $p_1 \sim p_4$ のうち少なくとも1つは1以上の整数である。 p_1 が2以上の場合、複数の Y^1 は同一でも異なってもよい。 p_2 が2以上の場合、複数の Y^2 は同一でも異なってもよい。 p_3 が2以上の場合、複数の Y^3 は同一でも異なってもよい。 p_4 が2以上の場合、複数の Y^4 は同一でも異なってもよい。

[0068] R^2 及び R^3 で表されるアルカンジイル基、アリーレン基、オキシアルカンジイル基、及びこれらの基の置換基としては、例えば上記式(1)における R^1 で例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0069] R^2 及び R^3 で表される置換又は非置換のアルカンジイル基、置換又は非置換のアリーレン基、及び置換又は非置換のオキシアルカンジイル基の炭素数としては、1個以上10個以下が好ましい。

[0070] R^2 としては、単結合が好ましい。

[0071] R^3 としては、置換又は非置換のアルカンジイル基が好ましく、非置換のアルカンジイル基がより好ましく、メタンジイル基がさらに好ましい。

[0072] $Y^1 \sim Y^4$ で表される1価のヘテロ原子含有基としては、上記式(1)における X で表される1価の基と同様のもの等とすることができ、これらの中で、ヒドロキシ基が好ましい。

[0073] $p_1 \sim p_4$ の合計としては、例えば1～10の整数とすることができ、1～5の整数が好ましく、1～3の整数が好ましい。

[0074] $p_1 \sim p_4$ としては、例えば0～10の整数とすることができ、0～3の

整数が好ましい。

[0075] p 1 及び p 2 としては、1 及び 2 が好ましい。

[0076] p 3 及び p 4 としては、0 が好ましい。

[0077] [a 1] 重合体は、構造単位 (I-1) ~ (I-3) のうちの 2 つ以上を組み合わせ有してもよいが、構造単位 (I-1) ~ (I-3) のうちの 1 つのみを有することが好ましい。

[0078] [a 1] 重合体が構造単位 (I-1) ~ (I-3) を有する場合、[a 1] 重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 (I-1) ~ (I-3) の合計含有割合の下限としては、1 モル%が好ましく、20 モル%がより好ましく、50 モル%がさらに好ましく、80 モル%が特に好ましい。上記合計含有割合を上記下限以上とすることで、基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性をより向上できる。

[0079] [a 1] 重合体としては、フェノール樹脂、ナフトール樹脂、フルオレン樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、アリーレン樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ピレン樹脂、カリックスアレーン樹脂等が挙げられる。

[0080] (フェノール樹脂)

上記フェノール樹脂は、フェノール化合物に由来する構造単位を有する重合体である。上記構造単位としては、例えば上記式 (I-1) において、Ar¹を与えるアレーンが非置換又はアルキル基で置換されたベンゼンであり、かつ R¹が置換又は非置換のアルカンジイル基である構造単位 (I-1) 等が挙げられる。上記フェノール樹脂としては、例えばフェノール化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒又はアルカリ性触媒を用いて反応させることで得られるノボラック樹脂やその誘導体等を用いることができる。

[0081] 上記フェノール化合物としては、例えばフェノール、ベンゼンジオール、ベンゼントリオール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノール A、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール等や、これらの化合物の芳香環上の 1 又は複数の水素原子をハロゲン原子、ス

ルホ基等で置換した化合物などが挙げられる。上記ハロゲン原子としては、例えば臭素原子、塩素原子、フッ素原子等が挙げられる。

[0082] 上記アルデヒド化合物としては、例えばホルムアルデヒド等のアルデヒドや、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のアルデヒド源などが挙げられる。

[0083] (ナフトール樹脂)

上記ナフトール樹脂は、ナフトール化合物に由来する構造単位を有する重合体である。上記構造単位としては、例えば上記式(1-1)において、 A 、 R^1 を与えるアレーンが非置換又はアルキル基で置換されたナフタレンであり、かつ R^1 が置換又は非置換のアルカンジイル基である構造単位(1-1)等が挙げられる。ナフトール樹脂としては、例えば上記ナフトール化合物と、上記アルデヒド化合物とを酸性触媒又はアルカリ性触媒を用いて反応させて得られる重合体やその誘導体等を用いることができる。

[0084] 上記ナフトール化合物としては、 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等や、これらの化合物の芳香環上の1又は複数の水素原子をハロゲン原子、スルホ基等で置換した化合物などが挙げられる。上記ハロゲン原子としては、例えば臭素原子、塩素原子、フッ素原子等が挙げられる。

[0085] (フルオレン樹脂)

上記フルオレン樹脂は、フルオレン化合物に由来する構造単位を有する重合体である。上記構造単位としては、例えば上記式(1-3)において、 R^2 が単結合、かつ R^3 が置換又は非置換のアルカンジイル基である構造単位(1-3)等が挙げられる。上記フルオレン樹脂としては、例えばフルオレン化合物と、上記アルデヒド化合物とを酸性触媒又はアルカリ性触媒とを用いて反応させることで得られる重合体やその誘導体等を用いることができる。

[0086] 上記フルオレン化合物としては、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)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)フルオレン等が挙げられる。

[0087] (スチレン樹脂)

上記スチレン樹脂は、芳香環及びエチレン性炭素－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。上記構造単位としては、例えば上記式（１－２）において L が単結合である構造単位（１－２）等が挙げられる。上記スチレン樹脂としては、例えばフェノール性ヒドロキシ基が結合した芳香環及びエチレン性炭素－炭素二重結合を有する化合物を反応させることで得られる重合体や、その誘導体等を用いることができる。ここで「フェノール性ヒドロキシ基」とは、芳香環に結合したヒドロキシ基をいう。

[0088] (アセナフチレン樹脂)

上記アセナフチレン樹脂は、アセナフチレン化合物に由来する構造単位を有する重合体である。アセナフチレン樹脂としては、例えばフェノール性ヒドロキシ基を有するアセナフチレン化合物に由来する構造単位を有する重合体や、その誘導体等を用いることができる。

[0089] (インデン樹脂)

上記インデン樹脂は、インデン化合物に由来する構造単位を有する重合体である。上記インデン樹脂としては、例えばフェノール性ヒドロキシ基を有するインデン化合物に由来する構造単位を有する重合体やその誘導体等を用いることができる。

[0090] (アリーレン樹脂)

上記アリーレン樹脂は、アリーレン骨格を有する構造単位を有する重合体である。上記構造単位としては、例えば上記式（１－１）において R^1 が単結合である構造単位（１－１）等が挙げられる。上記アリーレン樹脂としては、例えばフェノール性ヒドロキシ基を有するアリーレン骨格を有する重合体やその誘導体等を用いることができる。アリーレン骨格としては、例えばフェニレン骨格、ナフチレン骨格、ビフェニレン骨格等が挙げられる。

[0091] (芳香族ポリエーテル系樹脂)

上記芳香族ポリエーテル系樹脂は、芳香環及びこの芳香環に結合するオキ

シ基を含む構造単位を有する重合体である。上記構造単位としては、例えば上記式(1-1)において R^1 がオキシ基である構造単位(1-1)や、上記式(1-3)において R^2 が単結合、かつ R^3 がオキシ基である構造単位(1-3)等が挙げられる。

[0092] 上記芳香族ポリエーテル系樹脂としては、例えば芳香族ポリエーテル（ポリアリーレンエーテル）、ポリ（オキシフルオロアリーレン）、芳香族ポリエーテルニトリル、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルスルホン等が挙げられる。なお、上記芳香族ポリエーテルニトリル、芳香族ポリエーテルケトン及び芳香族ポリエーテルスルホンは、芳香族ポリエーテルエーテルニトリル、芳香族ポリエーテルエーテルエーテルニトリル、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルエーテルエーテルスルホン等を含む概念である。

[0093] 上記芳香族ポリエーテル系樹脂としては、芳香族ポリエーテル及びポリ（オキシフルオロアリーレン）が好ましく、芳香族ポリエーテル及びポリ（オキシテトラフルオロフェニレン）がより好ましい。

[0094] （ピレン樹脂）

上記ピレン樹脂は、ピレン骨格を有する構造単位を有する重合体である。上記ピレン樹脂としては、例えばフェノール性ヒドロキシ基を含むピレン骨格を有する重合体やその誘導体等を用いることができる。上記構造単位としては、例えば上記式(1-1)において、 Ar^1 を与えるアレーンがピレンであり、かつ R^1 が置換又は非置換のアルカンジイル基である構造単位(1-1)等が挙げられる。上記フェノール性ヒドロキシ基を含むピレン骨格を有する重合体は、例えばフェノール性ヒドロキシ基を有するピレン化合物と、上記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。

[0095] [a1] 重合体がフェノール樹脂、ナフトール樹脂、フルオレン樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、アリーレン樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂又はピレン樹脂である場合、[a1] 重合体の M_w の下

限としては、500が好ましく、1,000がより好ましい。また、上記Mwの上限としては、50,000が好ましく、20,000がより好ましく、12,000がさらに好ましく、3,500が特に好ましい。[a1]重合体のMwを上記範囲とすることで、当該処理剤の塗布性をより向上できる。ここで「重量平均分子量」は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として求めることができる。

[0096]（カリックスアレーン樹脂）

上記カリックスアレーン樹脂は、フェノール性ヒドロキシ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。上記カリックスアレーン樹脂は、例えばフェノール構造を用いてフェノール性ヒドロキシ基以外のヘテロ原子含有基を導入してもよい。

[0097] [a1]重合体がかリックスアレーン樹脂の場合、その分子量の下限としては、500が好ましく、700がより好ましく、1,000がさらに好ましい。一方、上記分子量の上限としては、5,000が好ましく、3,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。上記分子量を上記範囲とすることで、当該処理剤の塗布性をより向上できる。

[0098] [[a2]芳香環含有化合物]

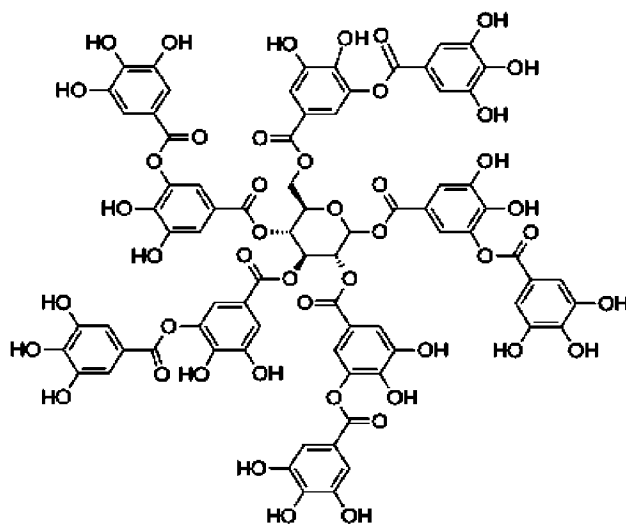
[a2]芳香環含有化合物は、重合体でない化合物であって分子量が300以上3,000以下の芳香環含有化合物である。[a2]芳香環含有化合物の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）として求められる。[a2]芳香環含有化合物としては、タンニン酸等が挙げられる。

[0099]（タンニン酸）

タンニン酸とは、各種植物に含まれ、多数のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族化合物の総称である。タンニン酸は、フラバノール骨格を持つ化合物の重合により形成される縮合型タンニン酸と、没食子酸やエラグ酸等の芳香族化合物とグルコース等の糖とのエステル結合により形成される加水分解性タンニン酸とに大別できるが、本発明ではいずれを用いてもよい。タ

ンニン酸としては、特に限定されないが、例えばハマメリタンニン、カキタンニン、チャタンニン、五倍子タンニン、没食子タンニン、ミロバランタンニン、ジビジビタンニン、アルガロピラタンニン、バロニアタンニン、カテキンタンニン等が挙げられる。加水分解性タンニン酸の具体例としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。タンニン酸は、一種の化合物でも、二種以上の化合物の混合物でもよい。

[0100] [化5]



[0101] タンニン酸の市販品としては、例えば「タンニン酸エキスA」、「Bタンニン酸」、「Nタンニン酸」、「工用タンニン酸」、「精製タンニン酸」、「Hiタンニン酸」、「Fタンニン酸」、「局タンニン酸」（以上、日本製薬社製）、「タンニン酸：AL」（以上、富士化学工業社製）、「Gタンニン酸」、「Fタンニン酸」、「Hiタンニン酸」（以上、DSP五協フード&ケミカル社製）等が挙げられる。

[0102] [a2] 芳香環含有化合物の分子量の下限としては、400が好ましく、500がより好ましく、600がさらに好ましい。一方、上記分子量の上限としては、2,500が好ましく、2,000がより好ましく、1,800がさらに好ましい。[a2] 芳香環含有化合物の分子量を上記範囲とすることで、当該処理剤の塗布性をより向上できる。

[0103] [A] 化合物としては、分子量が300以上3,000以下の芳香環含有

化合物、フェノール樹脂、ナフトール樹脂、フルオレン樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、アリーレン樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ピレン樹脂、カリックスアレーン樹脂及びこれらの組み合わせが好ましく、フェノール樹脂、ナフトール樹脂、フルオレン樹脂、スチレン樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ピレン樹脂及びこれらの組み合わせがより好ましい。

[0104] [A] 化合物におけるヘテロ原子の含有割合の下限としては、1質量%が好ましく、3質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましい。一方、上記含有量の上限としては、90質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましい。[A] 化合物の含有量を上記範囲とすることで、当該処理剤の塗布性及び埋め込み性をより向上できる。ここで「ヘテロ原子の含有割合」は、元素分析等により求めることができる。

[0105] 当該処理剤における[A] 化合物の含有量の下限としては、0.1質量%が好ましく、5質量%がより好ましく、15質量%がさらに好ましい。一方、上記含有量の上限としては、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。[A] 化合物の含有量を上記範囲とすることで、当該処理剤の塗布性及び埋め込み性をより向上できる。

[0106] [[B] 溶媒]

当該処理剤に用いる[B] 溶媒としては、特に限定されないが、例えば水、極性有機溶媒等の極性溶媒を用いることができる。[B] 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。

[0107] 上記極性有機溶媒としては、特に限定されないが、基板パターンへの埋め込み性の観点から、アルコール類、エステル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、ヒドロキシケトン類、カルボン酸類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミド類、アミン類等が挙げられる。

[0108] 上記アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、イソプロパノール等のモノアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、

ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アルコール類などが挙げられる。これらの中で、メタノール及びイソプロパノールが好ましく、イソプロパノールがより好ましい。

[0109] 上記エステル類としては、例えば酢酸 *n*-ブチル、乳酸エチル、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、ヒドロキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酪酸メチル、ヒドロキシ酪酸エチル等のヒドロキシカルボン酸エステル類、酢酸プロピレングリコール等の多価アルコールカルボキシレート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類、シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類などが挙げられる。

[0110] 上記多価アルコールのアルキルエーテル類としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等の多価アルコールのポリアルキルエーテル類などが挙げられる。

[0111] 上記ヒドロキシケトン類としては、例えばヒドロキシアセトン、1-ヒドロキシ-2-ブタノン、1-ヒドロキシ-2-ペンタノン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-3-ペンタノン等の α -ヒドロキシケトン類、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-メチル-4-ヒドロキシ-2-

ブタノン、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-5,5-ジメチル-2-ヘキサノン等の β -ヒドロキシケトン類、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ヘキサノンなどが挙げられる。

[0112] 上記カルボン酸類としては、例えばギ酸、酢酸等が挙げられる。

[0113] 上記エーテル類としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。

[0114] 上記ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0115] 上記ニトリル類としては、例えばアセトニトリル等が挙げられる。

[0116] 上記アミド類としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

[0117] 上記アミン類としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

[0118] [B] 溶媒としては、塗布性及び基板パターンへの埋め込み性の観点から、極性溶媒が好ましく、極性有機溶媒がより好ましく、エステル類及び多価アルコールのアルキルエーテル類がさらに好ましく、ヒドロキシカルボン酸エステル類、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類及び多価アルコールのモノアルキルエーテル類が特に好ましく、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルがさらに特に好ましい。

[0119] 上記極性有機溶媒としては、基板パターンへの埋め込み性の観点から、20℃において、1質量%以上の水溶液を形成できるものが好ましい。

[0120] [B] 溶媒の誘電率の下限としては、基板パターンへの埋め込み性の観点から、6.0が好ましい。ここで[B] 溶媒の誘電率は、液体用誘電率計を用いて測定した値をいう。

[0121] <[C] 酸発生剤>

[C] 酸発生剤は、熱や光の作用により酸を発生し、[A] 化合物の架橋を促進する成分である。当該処理剤が[C] 酸発生剤を含有することで[A]

〕化合物の架橋反応が促進され、形成される膜の硬度をより高めることができる。〔C〕酸発生剤は、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。

[0122] 〔C〕酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシミド化合物等が挙げられる。

[0123] 上記オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0124] 上記スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0125] 上記テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-

ーブトキシナフタレンー1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1- (4-*n*-ブトキシナフタレンー1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (6-*n*-ブトキシナフタレンー2-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (6-*n*-ブトキシナフタレンー2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1- (6-*n*-ブトキシナフタレンー2-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1- (6-*n*-ブトキシナフタレンー2-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0126] 上記ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビ

シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0127] 上記アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリメチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、テトラエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリエチルアンモニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリエチルアンモニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0128] 上記 N -スルホニルオキシイミド化合物としては、例えば N -（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -（ノナフルオロー n -ブタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -（パーフルオロー n -オクタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -（2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0129] これらの中で、[C] 酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩及びアンモニウム塩がより好ましく、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート及びトリエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネートがさらに好ましい。

[0130] 当該処理剤が[C] 熱酸発生剤を含有する場合、[C] 熱酸発生剤の含有量の下限としては、[A] 化合物100質量部に対して、0.01質量部が好ましく、0.1質量部がより好ましく、0.2質量部がさらに好ましい。一方、上記含有量の上限としては、[A] 化合物100質量部に対して、20質量部が好ましく、5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましい。

。〔C〕熱酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性をより向上できる。

[0131] 〔添加剤〕

当該処理剤は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて任意成分である添加剤をさらに含有してもよい。上記添加剤は、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。

[0132] 上記添加剤としては、〔D〕界面活性剤が好ましい。当該処理剤が〔D〕界面活性剤をさらに含有することで、塗布性及び基板パターンへの埋め込み性をより向上できる。〔D〕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。

[0133] 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。また、上記ノニオン界面活性剤の市販品としては、例えば「Newcol 2320」、「Newcol 714-F」、「Newcol 723」、「Newcol 2307」、「Newcol 2303」（以上、日本乳化剤社製）、「パイオニンD-1107-S」、「パイオニンD-1007」、「パイオニンD-1106-DIR」、「ニューカルゲンTG310」（以上、竹本油脂社製）、「ダイナフロー」（以上、JSR社製）等が挙げられる。

[0134] 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。

[0135] 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、 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。

[0136] [D] 界面活性剤としては、当該処理剤の塗布性及び基板への埋め込み性の観点から、ノニオン界面活性剤が好ましい。

[0137] 当該処理剤が[D] 界面活性剤を含有する場合、当該処理剤における[D] 界面活性剤の含有量の下限としては、0.0001質量%が好ましく、0.001質量%がより好ましく、0.01質量%がさらに好ましく、0.05質量%が特に好ましい。一方、上記含有量の上限としては、1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.2質量%がさらに好ましい。

[0138] [金属含有量]

当該処理剤は、基板パターンの汚染を低減する観点から、金属をなるべく含有しないことが好ましい。上記金属としては、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、アルミニウム、鉄、マンガン、スズ、クロム、ニッケル、亜鉛、鉛、チタン、ジルコニウム、銀、白金等が挙げられる。上記金属の形態としては、特に限定されないが、例えば金属カチオン、金属錯体、金属メタル、イオン性化合物等が挙げられる。

[0139] 当該処理剤における金属の合計含有量の上限としては、30質量ppbが好ましく、20質量ppbがより好ましく、10質量ppbがさらに好ましい。上記金属の合計含有量の下限としては、特に限定されず小さい方が好ましいが、例えば1質量ppbである。

[0140] なお、当該処理剤における金属の種類及び含有量は、ICP-MS法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)等によって測定することができる。

[0141] 当該処理剤により形成される基板パターン倒壊抑制膜の表面における水接触角(25℃、50%RH)としては、90°未満が好ましく、70°以下がより好ましい。上記水接触角が90°以上である場合には、基板パターンへの埋め込み性が低下するおそれがある。ここで、上記水接触角の測定に用いる基板パターン倒壊抑制膜は、大気下、120℃、1分のベーク条件でシリコン基板上に形成するものとする。

[0142] <処理剤の製造方法>

当該処理剤は、[A] 化合物、[B] 溶媒及び必要に応じて配合される任意成分を混合した後、得られた溶液を例えば孔径 0.02 μm 程度のフィルターで濾過することにより製造することができる。当該処理剤の固形分濃度の下限としては、0.1 質量%が好ましく、1 質量%がより好ましく、3 質量%がさらに好ましく、10 質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50 質量%が好ましく、40 質量%がより好ましく、30 質量%がさらに好ましい。ここで当該処理剤における「固形分」とは、[B] 溶媒以外の成分をいう。

[0143] また、得られた当該処理剤は、ナイロンフィルター（例えばナイロン 66 膜を濾過メディアに用いたフィルター）、イオン交換フィルター、又はゼータ電位による吸着作用を利用したフィルターによりさらに濾過することが好ましい。このように、ナイロンフィルター、イオン交換フィルター、又はゼータ電位による吸着作用を利用したフィルターにより濾過することによって、簡便かつ確実に当該処理剤中の金属の含有量を低減することができ、金属含有量の比較的少ない当該処理剤を低コストで得られる。なお、当該処理剤は、例えば水洗、液々抽出等の化学的精製法や、化学的精製法と限外濾過、遠心分離等の物理的精製法との組合せなどの公知の方法による精製によっても上記金属含有量を低減できる。

[0144] <基板の処理方法>

当該基板の処理方法は、一方の面にパターンが形成された基板の上記パターン側の面に、当該処理剤の塗工により基板パターン倒壊抑制膜を形成する工程（基板パターン倒壊抑制膜形成工程）を備える。当該基板の処理方法は、上述の当該処理剤を用いるため、基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性に優れる。

[0145] 当該基板の処理方法で処理する基板としては、少なくとも一方の面に基板パターンが形成されている限り特に限定されないが、ケイ素原子又は金属原子を含む基板が好ましく、金属、金属窒化物、金属酸化物、シリコン酸化物、シリコン又はこれらの混合物を主成分とする基板がより好ましい。ここで

「主成分」とは、最も含有量の多い成分であり、例えば含有量が50質量%以上の成分を指す。

[0146] 上記基板パターンを構成する材質としては、例えば上記基板の材質として例示したものと同様のもの等が挙げられる。

[0147] 上記基板パターンの形状としては、特に限定されないが、ライン・アンド・スペースパターン、ホールパターン、ピラーパターン等が挙げられる。上記ライン・アンド・スペースパターンの平均間隔の上限としては、300nmが好ましく、150nmがより好ましく、100nmがさらに好ましく、50nmが特に好ましい。上記ホールパターン及びピラーパターンの平均間隔としては、300nmが好ましく、150nmがより好ましく、100nmがさらに好ましい。このような微小間隔のパターンが形成された基板に当該基板の処理方法を適用することで、優れた基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性を最大限に発揮できる。

[0148] 上記基板パターンの平均高さの下限としては、100nmが好ましく、200nmがより好ましく、300nmがさらに好ましい。上記基板パターンの平均幅（例えば高さ方向中央部基準）の上限としては、50nmが好ましく、40nmがより好ましく、30nmがさらに好ましい。上記基板パターンのアスペクト比（パターンの平均高さ／パターンの平均幅）の下限としては、3が好ましく、5がより好ましく、10がさらに好ましい。このような微細かつ高アスペクト比のパターンが形成された基板に当該基板の処理方法を適用することで、優れた基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性を最大限に発揮できる。

[0149] [基板パターン倒壊抑制膜形成工程]

本工程では、一方の面にパターンが形成された基板の上記パターン側の面に、当該処理剤の塗工により基板パターン倒壊抑制膜を形成する。これにより、基板上に洗浄液やリンス液等の液体が保持されていたとしても、これらの液体を乾燥させることなく除去できる。本工程後、後述する除去工程までの間、上記基板パターンは、その少なくとも一部が基板パターン倒壊抑制膜

に埋没し、各パターンが基板パターン倒壊抑制膜に支持された状態となるため、隣接するパターン同士の接触等のパターン倒壊が抑制される。

[0150] 上記基板上には、通常、洗浄液、リンス液等の液体が保持されている。そのため、本工程では、上記洗浄液又はリンス液と置換しながら当該処理剤を塗工する。

[0151] 当該処理剤の塗工方法としては、特に限定されず、例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の方法を採用できる。上記塗工後、必要に応じて当該処理剤を乾燥させてもよい。

[0152] 上記乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば大気雰囲気下で加熱する方法が挙げられる。この場合、加熱温度の下限としては、特に限定されないが、40℃が好ましく、50℃がより好ましく、60℃がさらに好ましい。一方、加熱温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。加熱時間の下限としては、15秒が好ましく、30秒がより好ましく、45秒がさらに好ましい。加熱時間の上限としては、1,200秒が好ましく、600秒がより好ましく、300秒がさらに好ましい。

[0153] 本工程では、形成する基板パターン倒壊抑制膜の平均厚さを基板パターンの最高高さよりも大きくし、基板パターン倒壊抑制膜によって基板パターンを完全に埋没させてもよい。このように、基板パターン倒壊抑制膜によって基板パターンを完全に埋没させることで、基板パターンの倒壊をより抑制し易くなる。この場合、基板パターン倒壊抑制膜の平均厚さと基板パターンの最高高さとの差（基板パターン倒壊抑制膜の平均厚さ－基板パターンの最高高さ）の下限としては、0.01 μm が好ましく、0.02 μm がより好ましく、0.05 μm がさらに好ましい。上記差の上限としては、5 μm が好ましく、3 μm がより好ましく、2 μm がさらに好ましく、0.5 μm が特に好ましい。

[0154] 一方、本工程では、形成する基板パターン倒壊抑制膜の平均厚さを基板パターンの最高高さよりも同じにするか又は小さくし、基板パターンの一部を基板パターン倒壊抑制膜から露出させてもよい。この場合でも、基板パター

ンの底部付近は基板パターン倒壊抑制膜に埋没しているため、基板パターンの倒壊は十分に抑制される。

[0155] [除去工程]

当該基板の処理方法は、通常、基板パターン倒壊抑制膜形成工程後に上記基板パターン倒壊抑制膜を除去する工程（除去工程）をさらに備える。上記基板パターン倒壊抑制膜の除去には、例えば加熱処理、プラズマ処理、ドライエッチング（アッシング）、紫外線照射、電子線照射等を用いることができる。これらの方法によれば、上記基板パターン倒壊抑制膜を固相から直接気相にすることができるため、上記基板パターンの側面を気液界面が通過することによるパターン倒壊を抑制できる。

[0156] ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングで用いるエッチングガスとしては、エッチングされる上記基板パターン倒壊抑制膜の元素組成等により適宜選択することができるが、例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス等を用いることができる。なお、これらのガスは、混合して用いることもできる。

[0157] ドライエッチングにおける基板温度の下限としては、特に限定されないが、 -120°C が好ましく、 -50°C がより好ましく、 20°C がさらに好ましく、 80°C が特に好ましく、 180°C が最も好ましい。一方、上記基板温度の上限としては、 800°C が好ましく、 400°C がより好ましく、 300°C がさらに好ましく、 270°C が特に好ましい。

[0158] 当該基板の処理方法は、基板を洗浄する工程（洗浄工程）と、洗浄後の基板を処理する工程（処理工程）とを備える基板の洗浄方法の上記処理工程に好適に用いることができる。この洗浄方法は、ウェットエッチング後又はドライエッチング後の基板の洗浄に好適に用いることができる。

[0159] 上記洗浄工程では、洗浄液を用いた基板の洗浄と、リンス液を用いた基板のリンスとの少なくとも一方を行う。上記洗浄液としては、硫酸イオン含有剥離液、塩素イオン含有洗浄液、フッ素イオン含有洗浄液、窒素化合物含有アルカリ性洗浄液、リン酸含有洗浄液等が挙げられる。上記基板の洗浄では、2種以上の洗浄液による洗浄を連続して行ってもよい。上記洗浄液は過酸化水素を含有することが好ましい。硫酸イオン含有洗浄液としては、過酸化水素及び硫酸を混合した硫酸過水（SPM）が好ましく、これによりレジスト等の有機物を好適に除去できる。塩素イオン含有洗浄液としては、過酸化水素及び塩酸の混合水溶液（SC-2）が好ましく、これにより金属を好適に除去できる。フッ素イオン含有洗浄液としては、フッ化水素酸及びフッ化アンモニウムの混合水溶液が挙げられる。窒素化合物含有アルカリ性洗浄液としては、過酸化水素及びアンモニアの混合水溶液（SC-1）が好ましく、これによりパーティクルを好適に除去できる。リンス液としては、超純水等が挙げられる。

実施例

[0160] 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。

[0161] [M_w及びM_n]

実施例の各重合体の重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、東ソー社のGPCカラム（「G2000HXL」1本、「G3000HXL」1本、及び「G4000HHR」）を用い、流量：1.00mL/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、ポリスチレン標準試料（アジレント・テクノロジー社の「EasicalPS-1」）を標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー社の「HLC-8220」）を用いて測定した。

[0162] <[A] 化合物の合成>

[合成例1]（化合物（A-1）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000m

Lの3口フラスコに、窒素雰囲気下、フェノール500g、86%パラホルムアルデヒド106g及び37%ホルムアルデヒド13gを仕込み、酢酸亜鉛1.46gを加えて4時間還流反応を行った。次に、反応溶液を静置して有機相及び水層に分離させた後、上層の水層を除いた。その後、残る下層の有機層を150℃で2mmHgまで減圧し、水分及び未反応モノマーを除くことにより、下記式(A-1)で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物(A-1)を得た。得られた化合物(A-1)のMwは1,500であった。

[0163] [合成例2] (化合物(A-2)の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、フェノール150g、37%ホルムアルデヒド129.36g及びメチルイソブチルケトン450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸2.74gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール5,000gに加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液(各300g)を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式(A-2)で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物(A-2)を得た。得られた化合物(A-2)のMwは10,000であった。

[0164] [合成例3] (化合物(A-3)の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、2,7-ジヒドロキシナフタレン150g、37%ホルムアルデヒド76.01g及びメチルイソブチルケトン450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸1.61gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した

。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液（各2，500g）に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び水の混合溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液（各300g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-3）で表される構造単位を有するナフトール樹脂である化合物（A-3）を得た。得られた化合物（A-3）のMwは3，000であった。

[0165] [合成例4]（化合物（A-4）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1，000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、ピロガロール150g、37%ホルムアルデヒド96.54g及びメチルイソブチルケトン450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸2.05gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をヘキサン5，000gに加え、析出した固形物を、濾過にてヘキサンを除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、ヘキサン600gを用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-4）で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物（A-4）を得た。得られた化合物（A-4）のMwは10，000であった。

[0166] [合成例5]（化合物（A-5）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1，000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、パラフェノールスルホン酸150g、37%ホルムアルデヒド69.90g及びメタノール450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸1.48gを加え、次に溶液温度を60℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却することで下記式（A-5）で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物（A-5）を

得た。得られた化合物（A-5）のMwは10,000であった。

[0167] [合成例6]（化合物（A-6）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、2-ナフトール-6-スルホン酸150g、37%ホルムアルデヒド54.29g及びメタノール450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸1.15gを加え、次に溶液温度を60℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコをすることで下記式（A-6）で表される構造単位を有するナフトール樹脂である化合物（A-6）を得た。得られた化合物（A-6）のMwは2,500であった。

[0168] [合成例7]（化合物（A-7）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、フェノール150g、4-ヒドロキシベンズアルデヒド194.64g及びメチルイソブチルケトン450gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸2.74gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液（各2,500g）に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び水の混合溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形分について、メタノール及び水の混合溶液（各300g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-7）で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物（A-7）を得た。得られた化合物（A-7）のMwは10,000であった。

[0169] [合成例8]（化合物（A-8）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、パラフェノールスルホン酸150g、4-ヒドロキシベンズアルデヒド105.17g及びメタノール450gを

仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度 40℃にてパラトルエンスルホン酸 1.48 g を加え、次に、溶液温度を 60℃にして 7 時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコをすることで下記式 (A-8) で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物 (A-8) を得た。得られた化合物 (A-8) の Mw は 10,000 であった。

[0170] [合成例 9] (化合物 (A-9) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1,000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、1-ヒドロキシピレン 150 g、37%ホルムアルデヒド 55.78 g 及びメチルイソブチルケトン 450 g を仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度 40℃にてパラトルエンスルホン酸 1.18 g を加え、次に、溶液温度を 80℃にして 7 時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液 (各 2,500 g) に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び水の混合溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液 (各 300 g) を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式 (A-9) で表される構造単位を有するピレン樹脂である化合物 (A-9) を得た。得られた化合物 (A-9) の Mw は 3,000 であった。

[0171] [合成例 10] (化合物 (A-10) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1,000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール 150 g、37%ホルムアルデヒド 34.74 g 及びメチルイソブチルケトン 450 g を仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度 40℃にてパラトルエンスルホン酸 0.74 g を加え、次に溶液温度を 80℃にして 7 時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液 (各 2,500 g) に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び

水の混合溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形物をメタノール及び水の混合溶液（各 300 g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-10）で表される構造単位を有するフルオレン樹脂である化合物（A-10）を得た。得られた化合物（A-10）のMwは10,000であった。

[0172] [合成例 11]（化合物（A-11）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000 mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、3,5-ジフルオロフェノール150 g、37%ホルムアルデヒド93.58 g及びメチルイソブチルケトン450 gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸1.99 gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液（各2,500 g）に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び水の混合溶液を除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液（各300 g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-11）で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物（A-11）を得た。得られた化合物（A-11）のMwは10,000であった。

[0173] [合成例 12]（化合物（A-12）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000 mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、3,5-ジブロモフェノール150 g、37%ホルムアルデヒド48.33 g及びメチルイソブチルケトン450 gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に、溶液温度40℃にてパラトルエンスルホン酸1.03 gを加え、次に溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液をメタノール及び水の混合溶液（各2,500 g）に加え、析出した固形物を、濾過にてメタノール及び水の混合溶液を除去することにより

回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液（各300g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-12）で表される構造単位を有するフェノール樹脂である化合物（A-12）を得た。得られた化合物（A-12）のMwは10,000であった。

[0174] [合成例13]（化合物（A-13）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロキシベンゼン80g、1,4-ジフルオロベンゼン69.08g、アルカリ金属化合物としての炭酸カリウム100.41g、ジメチルアセトアミド450g、及びトルエン90gを仕込んだ。得られた混合物を、攪拌しながら溶液温度140℃にて8時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液を濾過後、メタノール5,000gに加え、析出した固形物を、濾過にてメタノールを除去することにより回収した。次いで、回収した固形物について、メタノール及び水の混合溶液（各300g）を用いて掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、下記式（A-13）で表される構造単位を有するポリアリーレンエーテルである化合物（A-13）を得た。得られた化合物（A-13）のMwは10,000であった。

[0175] [合成例14]（化合物（A-14）の合成）

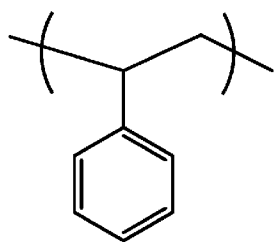
温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、1,2,4,5-テトラフルオロ-3,6-ジヒドロキシベンゼン80g、ヘキサフルオロベンゼン68.13g、アルカリ金属化合物としての炭酸カリウム60.72g、ジメチルアセトアミド450g、トルエン90gを仕込んだ。混合物を攪拌しながら、溶液温度140℃にて8時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。この反応溶液を濾過後、メタノール5,000gに加え、析出した固形物を、濾過にてメタノールを除去することにより回収した。

次いで、メタノール及び水の混合溶液（各 300 g）を用いて、掛け流し洗浄を行い、60℃で一晩減圧乾燥することにより、重合体である下記式（A-14）で表される構造単位を有するポリアリーレンエーテルである化合物（A-14）を得た。得られた化合物（A-14）のMwは10,000であった。

[0176] [合成例15]（化合物（a-1）の合成）

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた1,000mLの3口フラスコに、窒素雰囲気下、スチレン270g、アゾビスイソブチロニトリル21.29g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル630gを仕込み、室温にて溶解させた。次に、溶液温度を70℃にして10時間重合させた。重合後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。得られた重合体に酢酸エチルを加え、水洗を5回繰り返した後に酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去することで下記式（a-1）で表される構造単位を有するポリスチレンである化合物（a-1）を得た。得られた化合物（a-1）のMwは10,000であった。

[0177] [化6]



[0178] [合成例16]（化合物（A-17）の合成）

反応容器に窒素雰囲気下、レゾルシノール15.0g、アセトアルデヒド6g及びエタノール105gを仕込み、室温にて溶解させた。得られた溶液に濃塩酸40.1gを1時間かけて滴下し、その後溶液温度を80℃にして7時間熟成させた。熟成後、溶液温度が室温になるまで冷却した。その後、析出してきた赤茶色の固形物を、濾過にてエタノール溶液を除去することにより回収し、前駆体となる固形物を得た。次に反応容器に窒素雰囲気下、上記得られた前駆体15.0g、4-メチル-2-ペンタノン30.0g、メ

タノール 15.0 g 及び 25 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 81.7 g を仕込み、室温にて溶解させた。その後 50℃ に昇温し、2-クロロメチルスチレン 34.2 g を 30 分かけて滴下し、そのまま 80℃ で 6 時間熟成させることで、上記樹脂 (A-17) を得た。得られた化合物 (A-17) の Mw は 1,300 であった。

[0179] [合成例 17] (化合物 (A-18) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1,000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、スチレン 135 g、p-tert-ブトキシスチレン 228 g、アゾビスイソブチロニトリル 21.29 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 846 g を仕込み、室温にて溶解させた。次に、溶液温度を 70℃ にして 10 時間重合させた。重合後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。反応溶液に硫酸を加えて、90℃ で 10 時間反応させた。得られた重合体に酢酸エチルを加え、水洗を 5 回繰り返した後に酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去することで下記式 (A-18) で表される構造単位を有するビニル樹脂である化合物 (A-18) を得た。得られた化合物 (A-18) の Mw は 10,000 であった。

[0180] [合成例 18] (化合物 (A-19) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1,000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、2-ビニルナフタレン 160 g、p-tert-ブトキシスチレン 274 g、アゾビスイソブチロニトリル 21.29 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 1011 g を仕込み、室温にて溶解させた。次に、溶液温度を 70℃ にして 10 時間重合させた。重合後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。反応溶液に硫酸を加えて、90℃ で 10 時間反応させた。得られた重合体に酢酸エチルを加え、水洗を 5 回繰り返した後に酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去することで下記式 (A-19) で表される構造単位を有するビニル樹脂である化合物 (A-19) を得た。得られた化合物 (A-19) の Mw は 10,000 であった。

[0181] [合成例 19] (化合物 (A-20) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1, 000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、2-ビニルナフタレン 160 g、p-tert-ブトキシスチレン 228 g、アクリル酸ブチル 33 g、アゾビスイソブチロニトリル 21.29 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 980 g を仕込み、室温にて溶解させた。次に、溶液温度を 70℃ にして 10 時間重合させた。重合後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。反応溶液に硫酸を加えて、90℃ で 10 時間反応させた。得られた重合体に酢酸エチルを加え、水洗を 5 回繰り返した後に酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去することで下記式 (A-20) で表される構造単位を有するビニル樹脂である化合物 (A-20) を得た。得られた化合物 (A-20) の Mw は 8, 000 であった。

[0182] [合成例 20] (化合物 (A-21) の合成)

温度計、コンデンサー及びマグネチックスターラーを備えた 1, 000 mL の 3 口フラスコに、窒素雰囲気下、2-ビニルナフタレン 160 g、ビニルベンジルアルコール 174 g、アクリル酸ブチル 33 g、アゾビスイソブチロニトリル 21.29 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 855 g を仕込み、室温にて溶解させた。次に、溶液温度を 70℃ にして 10 時間重合させた。重合後、溶液温度が室温になるまでフラスコを冷却した。得られた重合体に酢酸エチルを加え、水洗を 5 回繰り返した後に酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去することで下記式 (A-21) で表される構造単位を有するビニル樹脂である化合物 (A-21) を得た。得られた化合物 (A-21) の Mw は 6, 000 であった。

[0183] <処理剤の調製>

処理剤の調製に用いた各成分を以下に示す。

[0184] [[A] 化合物]

各 [A] 化合物を以下に示す。なお、各 [A] 化合物のヘテロ原子含有割合は、構造式から算出した値である。

A-1 : フェノール樹脂 (A-1) (Mw 1, 500、ヘテロ原子含有割合

合 15.1 質量%)

A-2: フェノール樹脂 (A-2) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 15.1 質量%)

A-3: ナフトール樹脂 (A-3) (Mw 3,000、ヘテロ原子含有割合 18.6 質量%)

A-4: フェノール樹脂 (A-4) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 34.8 質量%)

A-5: フェノール樹脂 (A-5) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 51.6 質量%)

A-6: ナフトール樹脂 (A-6) (Mw 2,500、ヘテロ原子含有割合 33.9 質量%)

A-7: フェノール樹脂 (A-7) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 16.1 質量%)

A-8: フェノール樹脂 (A-8) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 40.3 質量%)

A-9: ピレン樹脂 (A-9) (Mw 3,000、ヘテロ原子含有割合 6.1 質量%)

A-10: フルオレン樹脂 (A-10) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 8.1 質量%)

A-11: フェノール樹脂 (A-11) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 38 質量%)

A-12: フェノール樹脂 (A-12) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 66.6 質量%)

A-13: ポリアリーレンエーテル (A-13) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 17.4 質量%)

A-14: ポリアリーレンエーテル (A-14) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 56.1 質量%)

A-15: パラヒドロキシスチレン樹脂 (A-15) (Mw 10,000

、ヘテロ原子含有割合 13.3 質量%) (Aldrich 社製)

A-16: 下記式 (A-16) で表される化合物 (タンニン酸) (Mw 1,701.2、ヘテロ原子含有割合 43.3 質量%)

A-17: カリックスアレーン樹脂 (A-17) (Mw 1,300、ヘテロ原子含有割合 10.3 質量%)

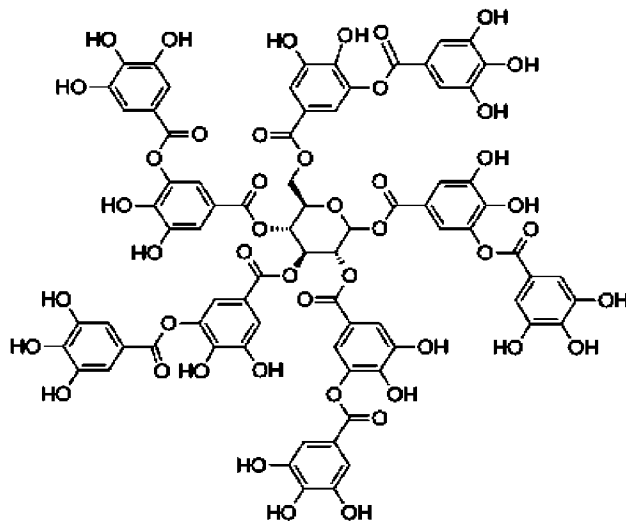
A-18: スチレン樹脂 (A-18) で表される化合物 (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 7.1 質量%)

A-19: スチレン樹脂 (A-19) (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 7.2 質量%)

A-20: スチレン樹脂 (A-20) (Mw 8,000、ヘテロ原子含有割合 8.3 質量%)

A-21: スチレン樹脂 (A-21) (Mw 6,000、ヘテロ原子含有割合 7.9 質量%)

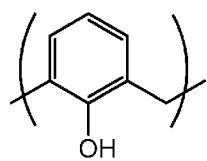
[0185] [化7]



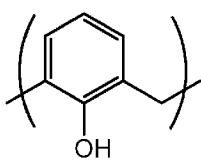
(A-16)

[0186]

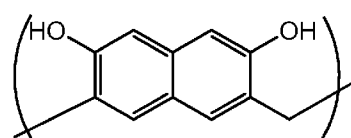
[化8]



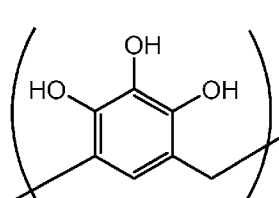
(A - 1)



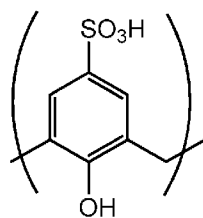
(A - 2)



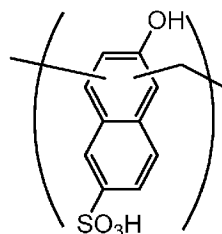
(A - 3)



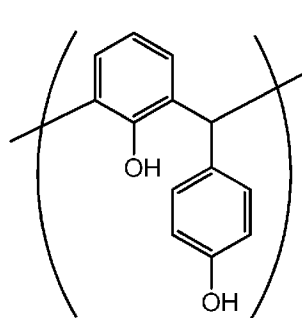
(A - 4)



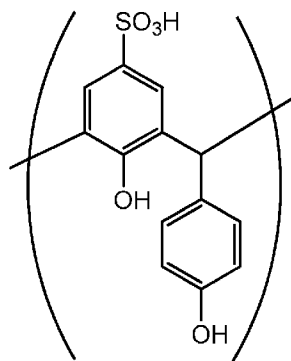
(A - 5)



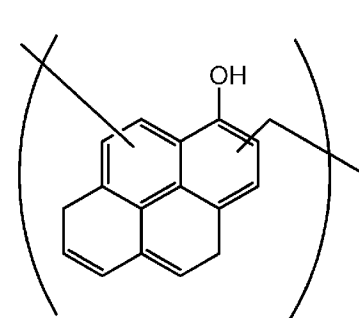
(A - 6)



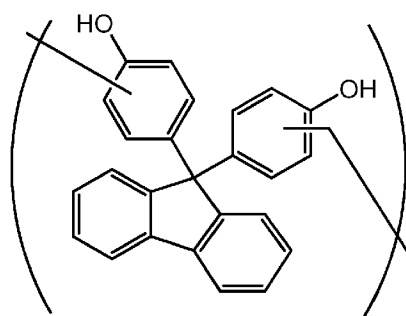
(A - 7)



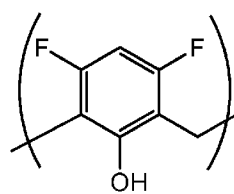
(A - 8)



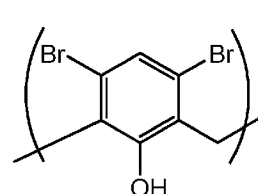
(A - 9)



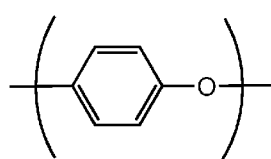
(A - 10)



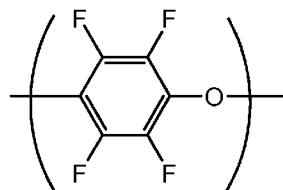
(A - 11)



(A - 12)

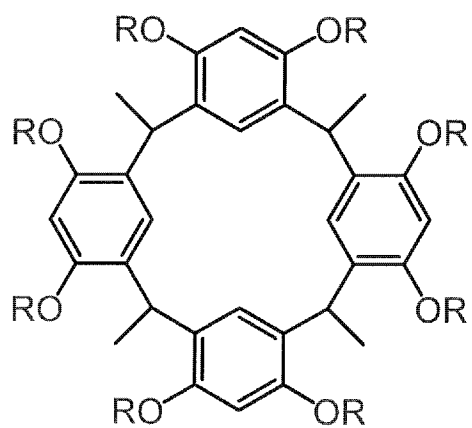


(A - 13)

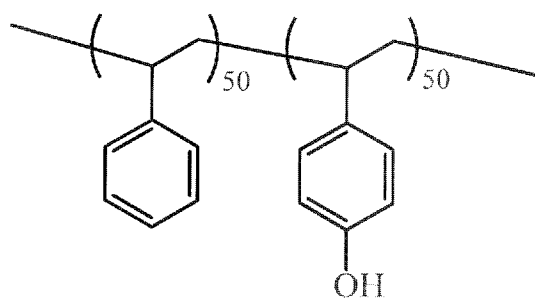
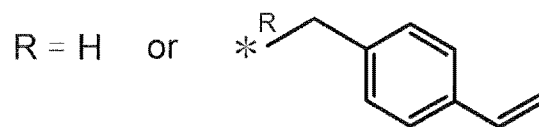


(A - 14)

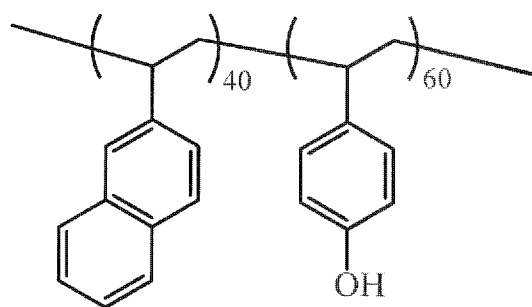
[0187] [化9]



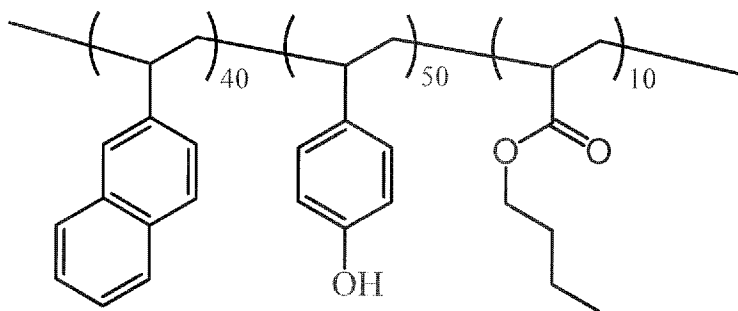
(A - 17)



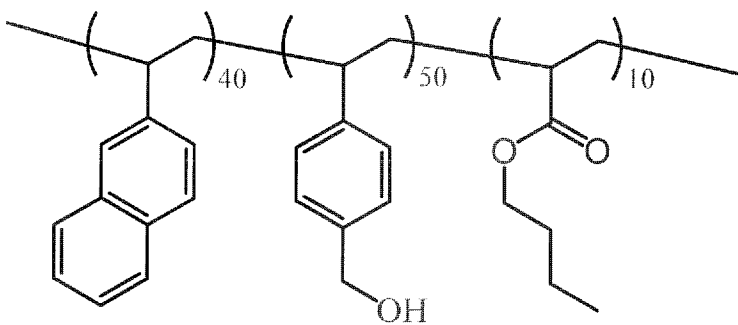
(A - 18)



(A - 19)



(A - 20)



(A - 21)

[0188] 比較例 3 及び 4 では、以下の重合体を [A] 化合物の替わりに用いた。なお、以下の重合体のヘテロ原子含有割合は、構造式から算出した値である。

a-1 : ポリスチレン (Mw 10,000、ヘテロ原子含有割合 0 質量%)

a-2 : ポリビニルアルコール (重合度 500、ヘテロ原子含有割合 36.3 質量%) (和光純薬工業社製)

[0189] ([B] 溶媒)

B-1 : 水

B-2 : イソプロパノール (IPA)

B-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

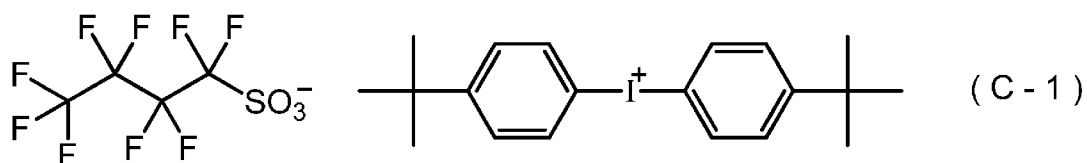
B-4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-5 : 乳酸メチル

[0190] ([C] 熱酸発生剤)

C-1 : 下記式 (C-1) で表されるジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート。

[0191] [化10]



[0192] ([D] 界面活性剤)

D-1 : ノニオン界面活性剤 (JSR社の「ダイナフロー」)

[0193] [実施例 1]

[A] 化合物としての (A-1) 25 質量部を [B] 溶媒としての (B-3) 100 質量部に溶解させた。得られた溶液を孔径 0.1 μm のメンブランフィルターで濾過することで実施例 1 の処理剤を調製した。

[0194] [実施例 2 ~ 25 及び比較例 1 ~ 4]

各成分の種類及び含有量を表 1 に示す通りとした以外は実施例 1 と同様に操作し、各処理剤を調製した。なお、表 1 中、「—」は該当する成分を使用

しなかったことを示す。

[0195] <基板の処理>

[塗布膜の形成]

一方の面にパターンが形成された基板の上記パターン側の面に、実施例 1～25 及び比較例 1～4 で調製した各処理剤に簡易スピコート（ミカサ社の「1H-DX2」）で塗工した。塗工条件は、大気下、回転数 500 rpm の条件とした。上記基板としては、密なピラーパターンが形成されたシリコンウエハを用いた。このピラーパターンは、ピラーの平均高さが 380 nm、ピラーの上面（頂部）の平均幅が 35 nm、ピラーの高さ方向中央部における平均断面幅が 20 nm、各ピラー間の平均ピッチが 100 nm（ピラー幅方向中央部基準）である。その後、上記塗工後のシリコンウエハをホットプレートにて 120℃で 60 秒間ベークすることで、パターン倒壊防止抑制用処理膜が形成された基板を得た。

[0196] <評価>

実施例 1～25 及び比較例 1～4 の各処理剤について、以下の方法により塗布性、埋め込み性、並びに基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0197] [塗布性]

上記パターン倒壊防止抑制膜が形成された各シリコンウエハ基板について、中心から円周方向に向かう筋状の欠陥（ストリエーション）の有無を目視にて観察した。塗布性は、筋状の欠陥（ストリエーション）がない場合には「A」（極めて良好）、欠陥が部分的にあった場合には「B」（良好）、欠陥が全面にあった場合には「C」（不良）と評価した。比較例 1～2 においては、パターン倒壊防止抑制膜が形成されなかったため、塗布性の評価は行わなかった。

[0198] [埋め込み性]

上記基板パターン倒壊防止抑制膜が形成された各シリコンウエハ基板の断面を切出し、FE-SEM（日立ハイテクノロジーズ社の「S4800」）

を用いて各パターン倒壊抑制膜の埋め込み性を評価した。埋め込み性は、パターン倒壊抑制膜がパターン底部まで埋め込まれ、かつパターン頂部の露出が無い場合を「A」（極めて良好）、パターン倒壊抑制膜がパターン底部まで埋め込まれているが、ボイド等が観察される場合を「B」（良好）、パターン倒壊抑制膜がパターン底部まで埋め込まれておらず、頂部の露出がある場合を「C」（不良）と評価した。比較例 1～2 においては、パターン倒壊防止抑制膜が形成されなかったため、埋め込み性の評価を行わなかった。

[0199] [基板パターンの倒壊抑制性]

上記パターン倒壊抑制膜が形成された各シリコンウエハ基板に対し、アッシング装置（ULVAC社の「Luminous NA-1300」）を用いて N_2/H_2 （=97/3（体積％））混合ガスにてドライエッチング（アッシング）処理し、パターン倒壊抑制膜を除去した。ドライエッチング時の基板温度は250℃とした。除去後の各基板における倒壊せずに残存しているピラー数を上記FE-SEMの観察画面上で求めた。基板パターンの倒壊抑制性は、倒壊せずに残存しているピラーの割合が90％超の場合を「A」（極めて良好）、倒壊せずに残存しているピラーの割合が70％超90％以下の場合を「B」（良好）、倒壊せずに残存しているピラーの割合が70％以下の場合を「C」（不良）と評価した。

[0200] [基板パターンの欠陥抑制性]

上記基板パターン倒壊抑制膜を除去した基板を上記FE-SEMで観察し、観察画面の視野（2,500nm×2,500nm）中のピラー上面（頂部）に付着する残渣の有無を測定した。基板パターンの欠陥抑制性は、残渣が残っていなかった場合を「A」（良好）、残渣が1箇所以上に残っていた場合を「B」（不良）と評価した。

[0201]

[表1]

	[A]化合物		[B]溶媒		[C]熱酸発生剤		[D]界面活性剤		塗布性	埋め込み性	倒壊抑制性	欠陥抑制性
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)				
実施例1	A-1	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例2	A-1	25	B-3/B-4	50/50	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例3	A-1	25	B-5	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例4	A-1	25	B-3	100	C-1	0.1	—	—	A	A	A	A
実施例5	A-2	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例6	A-2	25	B-3	100	—	—	D-1	0.1	A	A	A	A
実施例7	A-3	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例8	A-4	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例9	A-5	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例10	A-6	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例11	A-7	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例12	A-8	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例13	A-9	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例14	A-10	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例15	A-11	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例16	A-12	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例17	A-13	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例18	A-14	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例19	A-15	25	B-3	100	—	—	—	—	B	B	A	A
実施例20	A-16	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例21	A-17	25	B-3	100	—	—	—	—	A	A	A	A
実施例22	A-18	25	B-3	100	—	—	—	—	A	B	A	A
実施例23	A-19	25	B-3	100	—	—	—	—	A	B	A	A
実施例24	A-20	25	B-3	100	—	—	—	—	A	B	A	A
実施例25	A-21	25	B-3	100	—	—	—	—	A	B	A	A
比較例1	—	—	B-1	100	—	—	—	—	—	—	C	—
比較例2	—	—	B-2	100	—	—	—	—	—	—	C	—
比較例3	a-1	25	B-3	100	—	—	—	—	A	B	B	B
比較例4	a-2	25	B-1	100	—	—	—	—	A	B	B	B

[0202] 表1の結果から分かるように、実施例の処理剤は、塗布性、埋め込み性、並びに基板パターンの倒壊抑制性及び欠陥抑制性がいずれも良好又は極めて良好であった。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明の処理剤及び基板の処理方法は、基板パターンの倒壊抑制性に優れる。また、本発明の処理剤及び基板の処理方法は、処理時における基板パターンの欠陥抑制性に優れる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板の表面に形成されたパターンの倒壊を抑制する処理剤であって、
- 、
- 芳香環、及びこの芳香環に結合するヘテロ原子含有基を有する化合物と、
- 溶媒と
- を含有することを特徴とする処理剤。
- [請求項2] 上記ヘテロ原子含有基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、カルボニル基、オキシ基、ハロゲン原子又はこれらの組み合わせを含む請求項1に記載の処理剤。
- [請求項3] 上記化合物が、分子量が300以上3,000以下の芳香環含有化合物、フェノール樹脂、ナフトール樹脂、フルオレン樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、アリーレン樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、ピレン樹脂、カリックスアレーン樹脂又はこれらの組み合わせである請求項1又は請求項2に記載の処理剤。
- [請求項4] 上記溶媒が、極性溶媒である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の処理剤。
- [請求項5] 上記極性溶媒が、エステル類、多価アルコールのアルキルエーテル類又はこれらの組み合わせである請求項4に記載の処理剤。
- [請求項6] 上記化合物の含有割合が0.1質量%以上50質量%以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の処理剤。
- [請求項7] 界面活性剤をさらに含有する請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の処理剤。
- [請求項8] 基板パターンの間隙への埋め込み用である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の処理剤。
- [請求項9] 一方の面にパターンが形成された基板の上記パターン側の面に、請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の処理剤の塗工により基板パターン倒壊抑制膜を形成する工程

を備える基板の処理方法。

[請求項10] 上記基板が、ケイ素原子又は金属原子を含む請求項9に記載の基板の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, C09D7/12 (2006.01) i, C09D201/02 (2006.01) i, C09D201/04 (2006.01) i, C09D201/06 (2006.01) i, C09D201/08 (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, C09D7/12, C09D201/02, C09D201/04, C09D201/06, C09D201/08

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-106645 A (TOSHIBA CORPORATION) 08 June 2015, claims 1, 4, 6, paragraphs [0004], [0018], [0034], [0037], [0038], [0040], [0041], [0065], [0070], [0082], fig. 4 & US 2015/0155159 A1, claims 1, 3, 13, paragraphs [0003], [0016], [0032], [0036], [0037], [0039], [0040], [0057], [0063], [0076], fig. 4A-4D, 15	1-6, 8-10 7



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
22 November 2017

Date of mailing of the international search report
05 December 2017

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/JP2017/037767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-149410 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 20 August 2015, paragraphs [0195], [0196], [0232] & US 2015/0064911 A1, paragraphs [0225], [0226], [0262] & CN 104425318 A & KR 10-2015-0024795 A & TW 201523727 A	7

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, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/02(2006.01)i, C09D201/04(2006.01)i, C09D201/06(2006.01)i, C09D201/08(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, C09D7/12, C09D201/02, C09D201/04, C09D201/06, C09D201/08

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-106645 A (株式会社東芝) 2015.06.08, 請求項1, 4, 6, 第4, 18, 34, 37, 38, 40, 41, 65, 70, 82段落、図4 & US 2015/0155159 A1, 請求項1, 3, 13、第3, 16, 32, 36, 37, 39, 40, 57, 63, 76段落、図4A~4D, 15	1-6, 8-10
Y		7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

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)

鈴木 和樹

50

3252

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-149410 A (東京エレクトロン株式会社) 2015.08.20, 第 1 9 5, 1 9 6, 2 3 2 段落 & US 2015/0064911 A1, 第 2 2 5, 2 2 6, 2 6 2 段落, & CN 104425318 A & KR 10-2015-0024795 A & TW 201523727 A	7